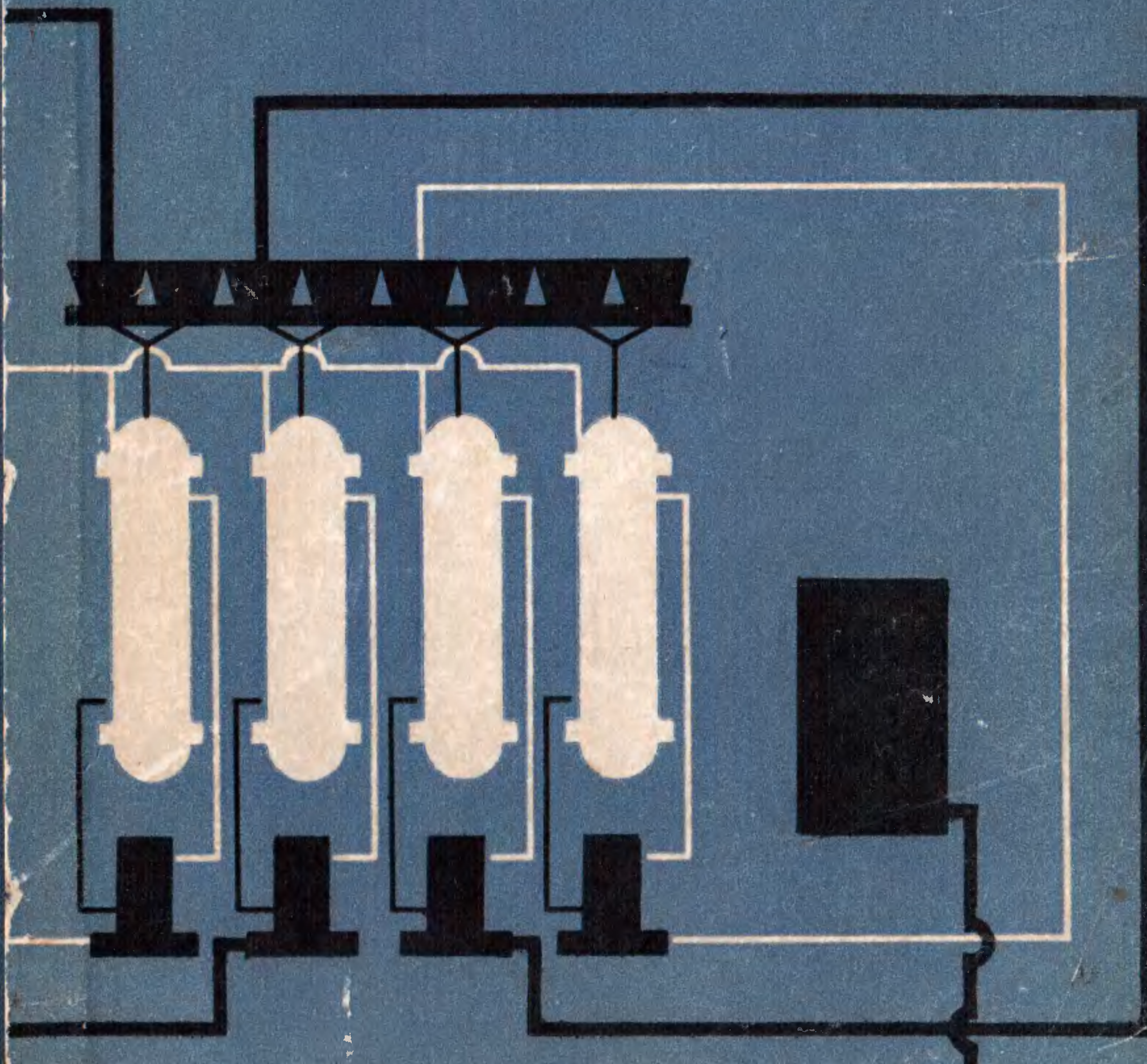
РАСЧЕТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



РАСЧЕТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Под общей редакцией
доктора технических наук
профессора П. В. Дыбиной

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических специальностей вузов

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
МОСКВА — 1967

УДК 661.2/661.5+666.8 (075.8)

П. В. Дыбина, А. С. Соловьева, Ю. И. Вишняк

Рецензенты:

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева (проф. И. Н. Шокин и др.), кафедра технологии неорганических веществ Горьковского политехнического института им. А. А. Жданова (зав. кафедрой канд. техн. наук Г. М. Стронгин), проф. Ивановского химико-технологического института И. П. Кириллов, чл.-корр. АН УССР В. И. Атрощенко.

Расчеты по технологии неорганических веществ. Под редакцией докт. техн. наук проф. П. В. Дыбиной.

В книге изложены расчеты наиболее важных современных технологических процессов производства неорганических веществ — связанного азота, серной и соляной кислот, соды, щелочей и глинозема, минеральных удобрений и солей. Особое внимание уделено подбору методов расчета, определению размеров аппаратуры и выбору материалов, стойких в данной среде.

Освещены вопросы перспективных видов сырья для главных отраслей химической промышленности. Кроме того, в книге приводится краткое изложение теоретических основ производств, в тех случаях, когда это недостаточно отражено в учебной литературе.

Таблиц 20, иллюстраций 32.

$\frac{2-5-7}{64-67}$

От авторов

В объем учебной работы студентов специальности «Технология неорганических веществ» (ТНВ) входит изучение расчетов технологических процессов и оборудования. Отсутствие учебного пособия по основным разделам расчетной части курса технологии неорганических веществ создает особые трудности при выполнении студентами курсовых и дипломиых проектов, контрольных работ, а также других расчетных заданий.

Данное учебное пособие преследует цель помочь студентам преодолеть эти затруднения. Пособие может быть использовано также при выполнении расчетных заданий курса «Общая химическая технология».

Методика изложения материала исключает возможность механического применения расчетов без самостоятельной творческой работы.

Расчетные данные в книге приведены в Международной системе единиц СИ.

Студенты, проводя расчеты, кроме справочных данных, приведенных в приложениях к настоящему пособию, должны пользоваться следующей справочной литературой:

Справочник химика, т. I. Госхимиздат, 1962.

Справочник химика, т. II. Госхимиздат, 1963.

Справочник химика, т. III. «Химия», 1964.

Справочник химика, т. III. Госхимиздат, 1952.

Справочник физических, химических и технологических величин, т. I—X, ОНТИ, 1929—1936.

Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко. «Химия», 1965.

Приведенные в справочниках данные нужно пересчитывать в единицы системы СИ. О системе СИ см.: Г. Д. Бурдун и др. Международная система единиц. «Высшая школа», 1964.

Объем учебного пособия не позволяет привести полные расчеты всех производств, предусмотренных программой курса. В качестве примеров нами выбраны наиболее типовые технологические процессы, на основе которых студенты могут рассчитать аналогичные технологические схемы. Кроме того, для развития творческой мысли студентов в некоторых расчетах даны указания, необходимые для самостоятельной работы.

Глава I — раздел А, главы II, IV, V составлены Н. В. Дыбиной и Ю. И. Вишняком, глава I — разделы Б, В, Г — П. В. Дыбиной при участии Л. З. Арсеньевой, глава III — А. С. Соловьевой.

Авторы приносят глубокую благодарность чл.-корр. АН УССР В. И. Атрощенко, докт. техн. наук проф. И. П. Кириллову, докт. техн. наук проф. И. Н. Шокину, канд. техн. наук доц. И. М. Стронгину, канд. техн. наук доц. О. А. Иошпа за ценные указания, сделанные при просмотре рукописи.

Все замечания читателей будут приняты с благодарностью.

Глава I

Технология связанного азота

А. Производство азото-водородной смеси и синтетического аммиака

Синтетический аммиак и продукты, получаемые на его основе, имеют исключительно важное значение в развитии многих отраслей промышленности и особенно в поднятии урожайности сельскохозяйственных культур. Аммиак применяется для получения азотной кислоты, аммиачной селитры, мочевины, сульфата аммония, жидких удобрений, используется в холодильной технике, медицине и других отраслях народного хозяйства.

Основным сырьем для получения синтетического аммиака являются азот и водород, получаемые разными методами из различного сырья. Экономически наиболее выгодно получение смеси азота и водорода (синтез-газ) из природного газа или из попутных газов нефтяной промышленности.

Природный газ представляет собой смесь, состав которой колеблется в довольно широких пределах в зависимости от месторождения газа. Однако вне зависимости от месторождения основным компонентом является метан, содержание которого изменяется от 75 до 98%. Поэтому при изучении путей использования природного газа будем рассматривать его как метан.

Получить водород из метана можно тремя способами:

конверсией с водяным паром

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 206{,}2 \text{ кдж}, \qquad (1)$$

конверсией с углекислым газом

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 - 247,4 \text{ кдж}, \qquad (2)$$

неполным окислением кислородом

$$CH_4 + 0,5O_2 = CO + 2H_2 + 35,7 \text{ кдж}. \qquad (3)$$

По какой бы из указанных схем ни получали водород, образующуюся при этом окись углерода CO конвертируют с водяным паром

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 41,2 \text{ кдж}. \qquad (4)$$

В том случае когда конверсия метана проводится по реакции (1), нужно компенсировать расход тепла на реакцию, а азот, необходимый для синтеза аммиака, вводить извне. При конверсии по реакции (2) расход тепла еще больше, а азот также надо вводить извне. При неполном окислении метана по реакции (3) тепло выделяется, а азот можно подавать в составе воздуха. Тепла выделяется столько, что возникает необходимость отвода его избытка.

Можно было бы одновременно проводить конверсию части метана по реакции (1) и неполное окисление его по реакции (3) таким образом, чтобы избыток тепла покрывал потери в окружающую среду. Однако, как показывают теоретические расчеты, при подаче кислорода в сложную смесь практически реакция (3) не идет, а весь кислород взаимодействует с выделившимся по реакциям (1) и (4) водородом, образуя пары воды. Тепло этой реакции используется для поддержания теплового режима процесса.

Сумма объемов образовавшегося водорода и окиси углерода должна быть в 3,2—3,3 раза больше объема азота, поступившего с воздухом. Тогда после конверсии окиси углерода по реакции (4) образуется смесь, содержащая 3 объема водорода на 1 объем азота; часть окиси углерода остается неконвертированной.

Одна из возможных схем переработки природного газа на азото-водородную смесь показана на рис. 1. Природный газ в сатурационной башне *1* увлажняется и поступает в теплообменник *2*, на входе в который к газу добавляется пар. Нагретая паро-газовая смесь поступает в смеситель *3*, в котором к ней добавляется воздух и технический кислород. Затем смесь идет в конвертор метана *4*. Горячий конвертированный газ поступает в увлажнитель *5*, а оттуда в теплообменник *2*. Газ, отдавший в теплообменнике избыток тепла, поступает в конвертор окиси углерода *6*; на входе в конвертор к газу добавляется недостающее количество пара. После конвертора газ проходит котел-утилизатор *7* и водонагревательный теплообменник *8*. Охладившись в конденсаторной башне *9*, газ поступает на очистку.

Очистка газа производится по разным технологическим схемам. По одной из них раньше всего освобождаются от соединений серы, причем основную часть этих соединений удаляют до конверсии метана, так как сернистые соединения отравляют применяемый катализатор. Затем удаляют двуокись углерода, для чего промывают газ водой под давлением.

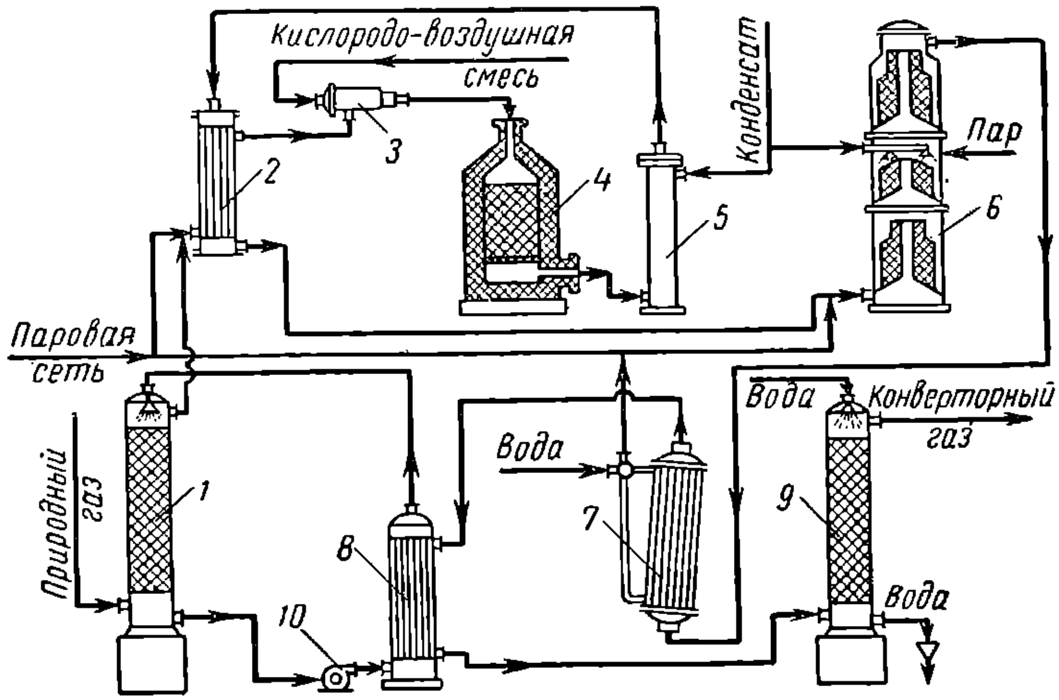


Рис. 1. Схема получения азото-водородной смеси из природного газа:

1 — сатурационная башня; *2* — теплообменник; *3* — смеситель; *4* — конвертор метана; *5* — увлажнитель; *6* — конвертор окиси углерода; *7* — котел-утилизатор; *8* — водонагревательный теплообменник; *9* — конденсаторная башня; *10* — насос

Кислород, попавший в газ при промывке, и кислород, содержавшийся в азоте, добавляемом для точного соответствия стехиометрическому соотношению 3 : 1, удаляют вместе с остатками СО путем поглощения медно-аммиачным раствором или моноэтаноламином. Часто применяется тонкая очистка газа промывкой жидким азотом.

Получается аммиак по реакции

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92,38 \text{ кдж}. \qquad (5)$$

Промышленные системы синтеза аммиака разделяются на следующие группы:

а) системы высокого давления (500—1000 *ат*) — 21% мирового производства;

б) системы среднего давления (280—320 *ат*) — 74% мирового производства;

в) системы низкого давления (75—160 *ат*) — 5% мирового производства.

Наиболее экономичны системы среднего давления с использованием тепла синтеза аммиака для получения пара.

Одна из схем синтеза аммиака показана на рис. 2. Свежий газ поступает во ввод *9*, затем вместе с циркулирующим газом идет в межтрубное пространство теплообменника *1* конденсационной колонны. Частично охладившаяся смесь поступает в змеевик испарителя жидкого аммиака *4*, где окончательно охлаждается и конденсируется. Образовавшаяся смесь поступает в сепаратор конденсационной колонны *2*, откуда газовая смесь по трубному пространству теплообменника *1* уходит в центробежный циркуляционный компрессор *5*. Сжатая до рабочего давления смесь поступает в колонну синтеза аммиака *6*, а из нее в водяной холодильник *7*. В сепараторе продувки *8* от смеси отделяется жидкий аммиак и выводится из цикла часть газов, что необходимо для сохранения постоянного состава циркулирующего газа. Газ, возвращаемый в цикл, смешивается со свежим газом. Выделившийся в сепараторе *2* конденсационной колонны жидкий аммиак поступает в испаритель аммиака *4* и, охладив циркулирующий газ, выводится частично в виде жидкого аммиака, а частично из сепаратора испарителя *3* в виде газа. Пары воды, которые могли присутствовать в свежей газовой смеси, растворяются в жидком аммиаке и таким образом выводятся из цикла до вступления в контакт с катализатором.

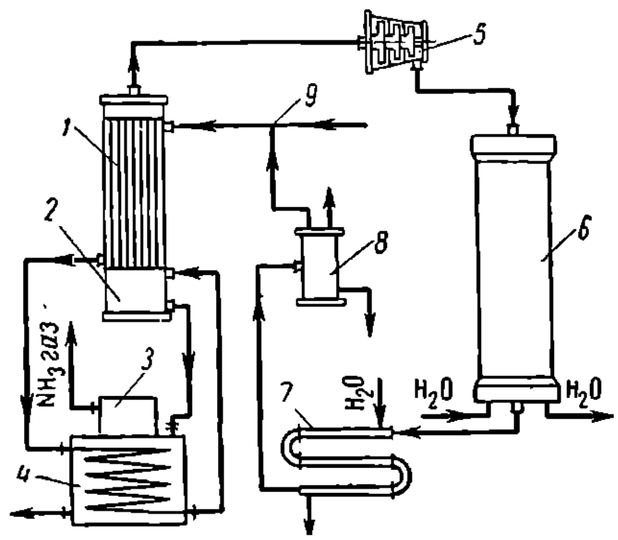


Рис. 2. Схема агрегата синтеза аммиака:

1 — теплообменник конденсационной колонны; *2* — сепаратор конденсационной колонны; *3* — сепаратор испарителя; *4* — испаритель жидкого аммиака; *5* — циркуляционный компрессор; *6* — колонна синтеза; *7* — водяной холодильник; *8* — сепаратор продувки; *9* — ввод свежего газа

Как видно из схемы, получающийся аммиак выводится из системы в жидком и газообразном виде. Жидкий аммиак выводится из сепаратора продувки и из испарителя жидкого аммиака, а газообразный — из сепаратора продувки и сепаратора испарителя. По отношению к циклу в агрегате товарным является аммиак, выводимый из сепаратора конденсационной колонны и сепаратора продувки.

Ниже приведены материальный и тепловой расчеты агрегата для получения азото-водородной смеси из природного газа, материальный расчет агрегата синтеза аммиака и тепловой расчет колонны синтеза.

1. Получение азото-водородной смеси из природного газа

Схема рассчитываемого агрегата приведена на рис. 1.

В дальнейшем изложении реакции взаимодействия метана с водяным паром и кислородом названы конверсией, хотя, строго говоря, только первая из них является конверсией, а вторая — неполным окислением метана.

Исходные даные

Производительность агрегата (в $нм^3/ч$ природиого газа)	5250
Состав используемого природного газа мелитопольского месторождения (в объемн. %):	
двуокись углерода	0,2
метан	97,9
этан	0,1
азот	1,8
Объемное отношение пара и газа на входе в конвертор метана	1 : 1
Температура паро-газовой смеси на входе в конвертор метана (в °С) . .	600
Температура технического кислорода (в °С)	40
Температура виешнего воздуха (в °С)	20
Влажность внешнего воздуха φ (в %)	70
Температура на выходе из конвертора метана (в °С)	850
Состав технического кислорода (в объемн. %):	
кислород	98,0
азот	1,0
аргон	1,0
Степень конверсии метана по углероду (в %)	98
Состав воздуха (в объеми. %):	
кислород	20,99
азот	78,05
аргон	0,93
двуокись углерода	0,03
Соотношение метана и кислорода иа входе в конвертор метана (по объему)	1 :0,60
Состав конвертированного газа после коиверсии метаиа соответствует равновесному составу конверсии окиси углерода с водяным паром при 850°С.	
Температура паро-газовой смеси иа входе в конвертор окиси углерода (в °С)	400
Температура паро-газовой смеси на входе во вторую ступень конвертора окиси углерода (в °С)	385
Степень конверсии окиси углерода по отношению к равиовесной:	
в первой ступени конвертора	0,94
во второй ступени конвертора	0,90
Температура конденсатора (в °С)	70
Давление используемого насыщенного водяиого пара (в $н/м^2$)	$4 \cdot 10^5$
Соотношение пара и газа на входе в конвертор окиси углерода	0,42:1

Буквенные обозначения параметров (масс, объемов, теплоемкостей и т. д.) отдельных газов и газовых смесей снабжены индексами. Левый верхний иидекс озиачает:

1 — природный газ на входе в конвертор метаиа,
2 — пар на входе в коивертор метана,
3 — воздух на входе в конвертор метана,

4 — кислород на входе в конвертор метана,
5 — процессы в конверторе метана,
6 — выход из конвертора метана,
7 — потери в окружающую среду конвертором метана,
8 — паро-газовая смесь на входе в конвертор окиси углерода,
9 — процессы в первой ступени конвертора окиси углерода,
10 — паро-газовая смесь на выходе из первой ступени конвертора окиси углерода,
11 — конденсат на входе в испаритель,
12 — паро-газовая смесь на входе во вторую ступень конвертора окиси углерода,
13 — процессы во второй ступени конвертора окиси углерода,
14 — газ на выходе из конвертора окиси углерода.

Нижний правый индекс показывает, какая из составных частей рассматривается. Отсутствие такого индекса означает, что данные относятся ко всей совокупности, определяемой левым верхним индексом.

Конвертор природного газа

Расчет производим на указанную в исходных данных производительность конвертора, т. е. на 5250 $нм^3/ч$ природного газа.

Материальный расчет.

Приближенный расчет производим в объемных единицах.

Приход.

1) Поступает природного газа ${}^1v = 5250$ $нм^3/ч$, в том числе:
метана

$$ {}^1v_{CH_4} = {}^1c_{CH_4} \cdot {}^1v = 0,979 \cdot 5250 = 5140 \ нм^3/ч $$

(здесь и дальше ${}^1c_{CH_4}$ — содержание компонента в природном газе — в объемных долях),

этана

$$ {}^1v_{C_2H_6} = {}^1c_{C_2H_6} \cdot {}^1v = 0,001 \cdot 5250 = 5 \ нм^3/ч, $$

двуокиси углерода

$$ {}^1v_{CO_2} = {}^1c_{CO_2} \cdot {}^1v = 0,002 \cdot 5250 = 10 \ нм^3/ч, $$

азота

$$ {}^1v_{N_2} = {}^1c_{N_2} \cdot {}^1v = 0,018 \cdot 5250 = 95 \ нм^3/ч. $$

2) В конвертор метана подается паров воды

$$ {}^2v = {}^1v = 5250 \ нм^3/ч. $$

3) Поступает сухого воздуха ${}^3v$ $нм^3/ч$, в том числе:
кислорода

$$ {}^3v_{O_2} = {}^3c_{O_2} \cdot {}^3v = 0,2099 \cdot {}^3v, $$

азота

$$ {}^3v_{N_2} = {}^3c_{N_2} \cdot {}^3v = 0{,}7805 \cdot {}^3v, $$

аргона

$$ {}^3v_{Ar} = {}^3c_{Ar} \cdot {}^3v = 0{,}00093 \cdot {}^3v, $$

двуокиси углерода

$$ {}^3v_{CO_2} = {}^3c_{CO_2} \cdot {}^3v = 0{,}0003 \cdot {}^3v. $$

Плотность сухого воздуха при нормальных условиях 1,293 *кг/м*^{3} (приложение, табл. XVIII). Масса воздуха $1{,}293 \cdot {}^3v$ *кг/ч*. В этом количестве воздуха при ${}^3t = 20°C$, $\varphi = 70\%$ и влагосодержании ${}^3d =$ 0,01042 *кг/кг* сухого воздуха (приложение, табл. XIX) содержится паров воды

$$ 0{,}01042 \cdot 1{,}293 \cdot {}^3v = 0{,}01347 \cdot {}^3v \text{ кг/ч, или } \frac{0{,}01347 \cdot {}^3v}{0{,}8043} = 0{,}0167 \cdot {}^3v \text{ нм}^3/\text{ч}. $$

4) Поступает технического кислорода ${}^4v$ *нм*^{3}*/ч*, в том числе: кислорода

$$ {}^4v_{O_2} = {}^4c_{O_2} \cdot {}^4v = 0{,}98 \cdot {}^4v, $$

азота

$$ {}^4v_{N_2} = {}^4c_{N_2} \cdot {}^4v = 0{,}01 \cdot {}^4v, $$

аргона

$$ {}^4v_{Ar} = {}^4c_{Ar} \cdot {}^4v = 0{,}01 \cdot {}^4v. $$

Расход.

1) Метан превращается в CO и H_2 не полностью. По условию степень конверсии метана 98%, т. е. 2% поступившего метана переходит в отходящие газы. Таким образом, в отходящих газах метана содержится

$$ {}^6v_{CH_4} = 0{,}02 \cdot {}^1v_{CH_4} = 0{,}02 \cdot 5140 = 103 \text{ нм}^3/\text{ч}. $$

2) Азот, поступивший с природным газом, воздухом и техническим кислородом, полностью переходит в конвертированный газ, т. е.

$$ {}^6v_{N_2} = {}^1v_{N_2} + {}^3v_{N_2} + {}^4v_{N_2} = 95 + 0{,}7805 \cdot {}^3v + 0{,}01 \cdot {}^4v \text{ нм}^3/\text{ч}. $$

3) Аргон из воздуха и технического кислорода также переходит в конвертированный газ

$$^{6}v_{Ar} = {}^{3}v_{Ar} + {}^{4}v_{Ar} = 0{,}0093 \cdot {}^{3}v + 0{,}01 \cdot {}^{4}v \ нм^3/ч.$$

4) Кроме метана, азота и аргона; в конвертированном газе содержится водорода $^{6}v_{H_2}$ $нм^3/ч$, окиси углерода $^{6}v_{CO}$ $нм^3/ч$, двуокиси углерода $^{6}v_{CO_2}$ $нм^3/ч$, паров воды $^{6}v_{H_2O}$ $нм^3/ч$.

При расчете необходимо найти шесть неизвестных

$$^{3}v, \quad ^{4}v, \quad ^{6}v_{H_2}, \quad ^{6}v_{CO}, \quad ^{6}v_{CO_2}, \quad ^{6}v_{H_2O}.$$

Составляем систему из шести уравнений.

По материальному балансу углерода имеем

$$^{1}v_{CH_4} + 2 \cdot {}^{1}v_{C_2H_6} + {}^{1}v_{CO_2} + {}^{3}v_{CO_2} = {}^{6}v_{CH_4} + {}^{6}v_{CO} + {}^{6}v_{CO_2},$$

где $2 \cdot {}^{1}v_{C_2H_6}$ означает, что из 1 *моль* этана образуется 2 *моль* CO или CO_2.

Отсюда

$$5140 + 2 \cdot 5 + 10 + 0{,}0003 \cdot {}^{3}v = 103 + {}^{6}v_{CO} + {}^{6}v_{CO_2},$$

$$5057 + 0{,}0003 \cdot {}^{3}v - {}^{6}v_{CO} - {}^{6}v_{CO_2} = 0.$$

По материальному балансу водорода имеем

$$2 \cdot {}^{1}v_{CH_4} + 3 \cdot {}^{1}v_{C_2H_6} + {}^{2}v + {}^{3}v_{H_2O} = 2 \cdot {}^{6}v_{CH_4} + {}^{6}v_{H_2} + {}^{6}v_{H_2O},$$

где $2 \cdot {}^{1}v_{CH_4}$ и $2 \cdot {}^{6}v_{CH_4}$ означает, что из 1 *моль* метана образуются 2 *моль* водорода; $3 \cdot {}^{1}v_{C_2H_6}$ — из 1 *моль* этана 3 *моль* водорода.

Отсюда

$$2 \cdot 5140 + 3 \cdot 5 + 5250 + 0{,}0167 \cdot {}^{3}v = 2 \cdot 103 + {}^{6}v_{H_2} + {}^{6}v_{H_2O},$$

$$15339 + 0{,}0167 \cdot {}^{3}v - {}^{6}v_{H_2} - {}^{6}v_{H_2O} = 0.$$

По материальному балансу кислорода имеем

$$^{1}v_{CO_2} + 0{,}5 \cdot {}^{2}v + {}^{3}v_{O_2} + {}^{3}v_{CO_2} + 0{,}5 \cdot {}^{3}v_{H_2O} + {}^{4}v_{O_2} = 0{,}5 \cdot {}^{6}v_{CO} + {}^{6}v_{CO_2} + 0{,}5 \cdot {}^{6}v_{H_2O},$$

где $0{,}5 \cdot {}^{2}v$; $0{,}5 \cdot {}^{3}v_{H_2O}$ и $0{,}5 \cdot {}^{6}v_{H_2O}$ озиачают, что в 1 *моль* паров воды содержится 0,5 *моль* кислорода; $0{,}5 \cdot {}^{6}v_{CO}$ — в 1 *моль* окиси углерода 0,5 *моль* кислорода.

Отсюда

$$10 + 0,5 \cdot 5250 + 0,2099 \cdot {}^3v + 0,0003 \cdot {}^3v + 0,5 \cdot 0,0167 \cdot {}^3v + 0,98 \cdot {}^4v =$$
$$= 0,5 \cdot {}^6v_{CO} + {}^6v_{CO_2} + 0,5 \cdot {}^6v_{H_2O},$$
$$2635 + 0,2186 \cdot {}^3v + 0,98 \cdot {}^4v - 0,5 \cdot {}^6v_{CO} - {}^6v_{CO_2} - 0,5 \cdot {}^6v_{H_2O} = 0.$$

Кроме этого, по условию общий объем кислорода составляет 0,6 объема метана, поступающего в конвертор

$${}^3v_{O_2} + {}^4v_{O_2} = 0,6 \cdot {}^1v_{CH_4}.$$

Отсюда

$$0,2099 \cdot {}^3v + 0,98 \cdot {}^4v = 0,6 \cdot 5140,$$

$$0,2099 \cdot {}^3v + 0,98 \cdot {}^4v - 3084 = 0.$$

Суммарный объем окиси углерода и водорода по условию должен быть в 3,3 раза больше, чем объем азота. Отсюда

$${}^6v_{CO} + {}^6v_{H_2} = 3,3 \cdot {}^1v_{N_2} = 3,3\,(95 + 0,7805 \cdot {}^3v + 0,01 \cdot {}^4v) = 313,5 + 2,5756 \cdot {}^3v + 0,033 \cdot {}^4v.$$

Отсюда

$${}^6v_{CO} + {}^6v_{H_2} - 313,5 - 2,5756 \cdot {}^3v - 0,033 \cdot {}^4v = 0.$$

Кроме этого, объемы газов связаны выражением для константы равновесия реакции конверсии окиси углерода. Для этой реакции константа может быть выражена так:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = K_c.$$

Так как для любого газа в смеси справедливо уравнение

$$P_i = P_{общ} \frac{v_i}{v_{общ}},$$

то заменяем в выражении для константы P_i через v_i

$$K = \frac{P_{общ} \cdot \dfrac{v_{CO_2}}{v_{общ}} \cdot P_{общ} \cdot \dfrac{v_{H_2}}{v_{общ}}}{P_{общ} \cdot \dfrac{v_{CO}}{v_{общ}} \cdot P_{общ} \cdot \dfrac{v_{H_2O}}{v_{общ}}} = \frac{v_{CO_2} \cdot v_{H_2}}{v_{CO} \cdot v_{H_2O}}.$$

Константой равновесия, выраженной через объемы газов, мы и будем пользоваться в дальнейших расчетах.

Для определения значения K можно взять следующее уравнение:

$$\lg K = \frac{2486}{T} + 1{,}565 \lg T - 0{,}066 \cdot 10^{-3}\, T - \frac{0{,}21 \cdot 10^5}{T^2} - 6{,}93\,.$$

Отсюда для температуры 850°C, или $850 + 273 = 1123$°K, находим:

$$\lg K = \frac{2486}{1123} + 1{,}565 \lg 1123 - 0{,}066 \cdot 10^{-3} \cdot 1123 - \frac{0{,}21 \cdot 10^5}{1123^2} - 6{,}93 = -0{,}0332 =$$

$$= \bar{1}{,}9668;\; K = 0{,}9264.$$

Таким образом,

$$\frac{{}^6v_{CO_2} \cdot {}^6v_{H_2}}{{}^6v_{CO} \cdot {}^6v_{H_2O}} = 0{,}9264.$$

Отсюда

$${}^6v_{CO_2} \cdot {}^6v_{H_2} = 0{,}9264 \cdot {}^6v_{CO} \cdot {}^6v_{H_2O},$$

$${}^6v_{CO_2} \cdot {}^6v_{H_2} - 0{,}9264 \cdot {}^6v_{CO} \cdot {}^6v_{H_2O} = 0.$$

Получена система из 6 уравнений:

1) $5057 + 0{,}0003 \cdot {}^3v - {}^6v_{CO} - {}^6v_{CO_2} = 0,$

2) $15\,339 + 0{,}0167 \cdot {}^3v - {}^6v_{H_2} - {}^6v_{H_2O} = 0,$

3) $2635 + 0{,}2186 \cdot {}^3v + 0{,}98 \cdot {}^4v - 0{,}5 \cdot {}^6v_{CO} - {}^6v_{CO_2} - 0{,}5 \cdot {}^6v_{H_2O} = 0,$

4) ${}^6v_{CO} + {}^6v_{H_2} - 313{,}5 - 2{,}5756 \cdot {}^3v - 0{,}033 \cdot {}^4v = 0,$

5) $0{,}2099 \cdot {}^3v + 0{,}98 \cdot {}^4v - 3084 = 0,$

6) ${}^6v_{CO_2} \cdot {}^6v_{H_2} - 0{,}9264 \cdot {}^6v_{CO} \cdot {}^6v_{H_2O} = 0.$

Из 1-го уравнения находим ${}^6v_{CO_2} = 5057 + 0{,}0003 \cdot {}^3v - {}^6v_{CO}$. Подставим это выражение в последующие уравнения

2) $15\,339 + 0{,}0167 \cdot {}^3v - {}^6v_{H_2} - {}^6v_{H_2O} = 0,$

3) $-2422 + 0{,}2183 \cdot {}^3v + 0{,}98 \cdot {}^4v + 0{,}5 \cdot {}^6v_{CO} - 0{,}5 \cdot {}^6v_{H_2O} = 0,$

4) ${}^6v_{CO} + {}^6v_{H_2} - 313{,}5 - 2{,}5756 \cdot {}^3v - 0{,}033 \cdot {}^4v = 0,$

5) $0{,}2099 \cdot {}^3v + 0{,}98 \cdot {}^4v - 3084 = 0,$

6) $(5057 + 0{,}0003 \cdot {}^3v - {}^6v_{CO}) \cdot {}^6v_{H_2} - 0{,}9264 \cdot {}^6v_{CO} \cdot {}^6v_{H_2O} = 0.$

Из 2-го уравнения находим ${}^6v_{H_2} = 15\,339 + 0{,}0167 \cdot {}^3v - {}^6v_{H_2O}$. Подставляем полученное выражение в последующие уравнения. Умножив 3-е уравнение на 2 (для сокращения лишних дробей), имеем

$$3)\ -4844 + 0{,}4366 \cdot {}^3v + 1{,}96 \cdot {}^4v + {}^6v_{CO} - {}^6v_{H_2O} = 0,$$

$$4)\ {}^6v_{CO} + 15\,025{,}5 - 2{,}5589 \cdot {}^3v - 0{,}033 \cdot {}^4v - {}^6v_{H_2O} = 0,$$

$$5)\ 0{,}2099 \cdot {}^3v + 0{,}98 \cdot {}^4v - 3084 = 0,$$

$$6)\ (5057 + 0{,}0003 \cdot {}^3v - {}^6v_{CO})(15\,339 + 0{,}0167 \cdot {}^3v - {}^6v_{H_2O}) -$$

$$- 0{,}9264 \cdot {}^6v_{CO} \cdot {}^6v_{H_2O} = 0.$$

Из 3-го уравнения находим

$${}^6v_{H_2O} = {}^6v_{CO} + 1{,}96 \cdot {}^4v + 0{,}4366 \cdot {}^3v - 4844.$$

Подставим полученное выражение в последующие уравнения

$$4)\ 19\,869{,}5 - 2{,}9955 \cdot {}^3v - 1{,}9930 \cdot {}^4v = 0,$$

$$5)\ 0{,}2099 \cdot {}^3v + 0{,}98 \cdot {}^4v - 3084 = 0,$$

$$6)\ (5057 + 0{,}0003 \cdot {}^3v - {}^6v_{CO})(20\,183 - 0{,}4199 \cdot {}^3v - 1{,}96 \cdot {}^4v - {}^6v_{CO}) -$$

$$- 0{,}9264\,({}^6v_{CO} + 1{,}96 \cdot {}^4v + 0{,}4366 \cdot {}^3v - 4844) \cdot {}^6v_{CO} = 0.$$

При решении системы произошло сокращение одного неизвестного ${}^6v_{CO}$ в 4-м уравнении, в результате 4-е и 5-е уравнения содержат всего по два неизвестных ${}^3v$ и ${}^4v$. Решая систему из двух уравнений — 4 и 5, находим значения неизвестных.

Если же при других исходных условиях такого сокращения неизвестных не произойдет, то следует расчет продолжить, т. е. из 4-го уравнения найти неизвестное ${}^6v_{CO}$ и подставить его значение в 5-е и 6-е уравнения. Затем из 5-го уравнения найти значение неизвестного ${}^4v$ и подставить в 6-е уравнение. В результате получится квадратное уравнение 6, из решения которого найдем два значения неизвестного ${}^3v$. Подставляя найденные значения в выражения для ${}^4v$, ${}^6v_{CO}$ и т. д., определим, который из двух ответов правилен и чему равны ${}^6v_{CO}$, ${}^4v$ и т. д.

В нашем упрощенном случае определяем ${}^4v$ из 5-го уравнения

$${}^4v = \frac{3084 - 0{,}2099 \cdot {}^3v}{0{,}98} = 3146{,}9 - 0{,}2142 \cdot {}^3v.$$

Подставляем найденное значение ${}^4v$ в 4-е уравнение

$$13597{,}7 - 2{,}5686 \cdot {}^3v = 0; \quad {}^3v = 5294\ нм^3/ч,$$

$${}^4v = 3146{,}9 - 0{,}2142 \cdot 5294 = 2013\ нм^3/ч.$$

Далее значения ${}^3v$ и ${}^4v$ подставляем в 6-е уравнение:

$$(5057 + 0{,}0003 \cdot 5294 - {}^6v_{CO})(20183 - 0{,}4199 \cdot 5294 - 1{,}96 \cdot 2013 - {}^6v_{CO}) -$$

$$- 0{,}9264\,({}^6v_{CO} + 1{,}96 \cdot 2013 + 0{,}4366 \cdot 5294 - 4844) \cdot {}^6v_{CO} = 0.$$

Отсюда

$$(5058{,}6 - {}^6v_{CO})(14014{,}7 - {}^6v_{CO}) - 0{,}9264 \cdot {}^6v_{CO}\,({}^6v_{CO} + 1412{,}8) = 0;$$

$$70\,894\,761 - 19073{,}3 \cdot {}^6v_{CO} + {}^6v_{CO}^2 - 0{,}9264 \cdot {}^6v_{CO}^2 - 1308{,}8 \cdot {}^6v_{CO} = 0.$$

После приведения подобных членов имеем:

$$70\,894\,761 - 90\,382{,}1 \cdot {}^6v_{CO} + 0{,}0736 \cdot {}^6v_{CO}^2 = 0.$$

Делим на коэффициент при ${}^6v_{CO}^2$, т. е. на 0,0736:

$${}^6v_{CO}^2 - 276\,930{,}71 \cdot {}^6v_{CO} + 963\,244\,035 = 0.$$

Отсюда

$${}^6v_{CO} = + \frac{276\,930{,}71}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{276\,930{,}71}{2}\right)^2 - 963\,244\,035} =$$

$$= 138\,465{,}4 \pm \sqrt{138\,465{,}4^2 - 963\,244\,035} = 138\,465{,}4 \pm \sqrt{18\,209\,422\,962} =$$

$$= 138\,465{,}4 \pm 134\,942{,}3.$$

Таким образом получаем два ответа:

а) ${}^6v_{CO} = 138\,465{,}4 - 134\,942{,}3 = 3523{,}1$ *нм³/ч*,

б) $138\,465{,}4 + 134\,942{,}3 = 273\,407{,}7$ *нм³/ч*.

Второй ответ явно нереальный, так как получающийся объем CO больше суммарного объема всех поступающих газов в 15 раз. Следовательно, объем окиси углерода в конвертированном газе 3523 *нм³/ч*.

Подставляем полученные значения в выражение для объема паров воды:

$${}^6v_{H_2O} = {}^6v_{CO} + 1{,}96 \cdot {}^4v + 0{,}4366 \cdot {}^3v - 4844 = 3523 + 1{,}96 \cdot 2013 + 0{,}4366 \cdot 5294 -$$

$$- 4844 = 4936 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Находим объем водорода:

$${}^6v_{H_2} = 15\,339 + 0{,}0167 \cdot {}^3v - {}^6v_{H_2O} = 15\,339 + 0{,}0167 \cdot 5294 - 4936 = 10\,491 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Для определения объема двуокиси углерода подставляем полученные данные в выражение, выведенное из 1-го уравнения:

$$^{6}v_{CO_2} = 5057 + 0,0003 \cdot {}^{3}v - {}^{6}v_{CO} = 5057 + 0,0003 \cdot 5294 - 3523 = 1536 \ нм^3/ч.$$

Полученные числа необходимо проверить, т. е. ввести их в первоначальные выражения. Баланс углерода принимает следующий вид:

приход

$$5140 + 2 \cdot 5 + 10 + 0,0003 \cdot 5294 = 5162 \ нм^3/ч,$$

расход

$103 + 3523 + 1536 = 5162$ $нм^3/ч$, т. е. приход равен расходу.

Баланс водорода:

приход

$$2 \cdot 5140 + 3 \cdot 5 + 5250 + 0,0167 \cdot 5294 = 15\,633 \ нм^3/ч,$$

расход

$2 \cdot 103 + 10\,491 + 4936 = 15\,633$ $нм^3/ч$, т. е. снова баланс соблюден.

Баланс кислорода:

приход

$$10 + 0,5 \cdot 5250 + 0,2099 \cdot 5294 + 0,0003 \cdot 5294 + 0,5 \cdot 0,0167 \cdot 5294 + \\ + 0,98 \cdot 2013 = 5765 \ нм^3/ч,$$

расход

$0,5 \cdot 3523 + 1536 + 0,5 \cdot 4936 = 5765,5$ $нм^3/ч$, т. е. баланс сохранен.

Объем свободного кислорода:

$$0,2099 \cdot 5294 + 0,98 \cdot 2013 = 3084 \ нм^3/ч.$$

Это составляет $\frac{3084}{5140} = 0,6$ от объема поступившего метана, что соответствует условиям.

Суммарный объем окиси углерода и водорода

$$3523 + 10\,491 = 14\,014 \ нм^3/ч.$$

Объем азота в отходящих газах находим по равенству

$$^{6}v_{N_2} = 95 + 0,7805 \cdot 5294 + 0,01 \cdot 2013 = 4247 \ нм^3/ч.$$

Сумма объемов окиси углерода и водорода в $\frac{14\,014}{4247} = 3,3$ раза больше, чем объем азота, что соответствует условию.

Наконец, для константы равновесия имеем

$$\frac{1536 \cdot 10\,491}{3523 \cdot 4936} = 0{,}9266,$$

т. е. и в этом случае условие выполнено.

Из результатов проверки следует, что математические вычисления проведены правильно.

Для составления материального баланса необходимо пересчитать объемы газов на массы. Если для такого расчета использовать фактические значения плотностей газов при нормальных условиях, то материальные балансы, выраженные в килограммах, свести нельзя. Это объясняется тем, что весь вышеприведенный расчет основан на применении законов идеальных газов. Чтобы соблюсти равенство масс, необходимо пользоваться не фактической, а расчетной плотностью газов, вычисляемой по уравнению

$$\rho_{\text{выч}} = \frac{M}{22{,}4},$$

где $\rho_{\text{выч}}$ — вычисленная плотность, *кг/нм³*; M — масса 1 *кмоль* газа, *кг/кмоль*; 22,4 — объем 1 *кмоль* идеального газа при нормальных условиях, *нм³/кмоль*.

Получаем следующие вычисленные плотности газов (в *кг/нм³*):

$$\rho_{H_2} = \frac{2{,}016}{22{,}4} = 0{,}0900, \qquad \rho_{C_2H_6} = \frac{30{,}070}{22{,}4} = 1{,}3424,$$

$$\rho_{O_2} = \frac{32{,}0000}{22{,}4} = 1{,}4286, \qquad \rho_{CO} = \frac{28{,}011}{22{,}4} = 1{,}2505,$$

$$\rho_{Ar} = \frac{39{,}944}{22{,}4} = 1{,}7832, \qquad \rho_{CO_2} = \frac{44{,}011}{22{,}4} = 1{,}9648,$$

$$\rho_{N_2} = \frac{28{,}016}{22{,}4} = 1{,}2507, \qquad \rho_{H_2O} = \frac{18{,}016}{22{,}4} = 0{,}8043,$$

$$\rho_{CH_4} = \frac{16{,}043}{22{,}4} = 0{,}7162.$$

Пользуясь полученными плотностями, пересчитываем объемы на массы и составляем таблицу материального баланса.

Если при составлении материального баланса использовать фактические плотности, то разница, например, для двуокиси углерода составит

$$1536\,(1{,}9769 - 1{,}9648) = 1536 \cdot 0{,}0121 = 19 \text{ кг/ч},$$

Сводный материальный баланс конверсии природного газа
(приближенный расчет)

Приход			Расход		
статья	*кг/ч*	*нм³/ч*	статья	*кг/ч*	*нм³/ч*
Природный газ:			Конвертированный газ:		
метан	3 681	5 140	метан	74	103
этан	7	5	окись углерода	4 406	3 523
двуокись углерода	20	10	водород	944	10 491
азот	119	95	двуокись углерода	3 018	1 536
Итого природного газа	3 827	5 250	азот	5 312	4 247
Водяной пар	4 223	5 250	аргон	123	69
Воздух:			пары воды	3 970	4 936
кислород	1 587	1 111	Всего	17 847	24 905
азот	5 168	4 132			
двуокись углерода	4	2			
аргон	87	49			
Итого сухого воздуха	6 846	5 294			
Пары воды	71	88			
Итого влажного воздуха	6 917	5 382			
Технический кислород:					
кислород	2 819	1 973			
азот	25	20			
аргон	36	20			
Итого технического кислорода	2 880	2 013			
Всего	17 847	17 895			

где 1,9769 *кг/нм³* — фактическая плотность двуокиси углерода при нормальных условиях.

Для более точного расчета с учетом фактических, а не расчетных плотностей газов поступаем следующим образом. Находим, как указано выше, значения ^3v, ^4v, $^6v_{CO}$. По полученным результатам рассчитываем материальный баланс в килограммах, исходя из фактических плотностей (кроме паров воды, для которых во всех случаях принимаем расчетную плотность).

Приход.

Природный газ:

метан

$$^1m_{CH_4} = {^1v_{CH_4}} \cdot \rho_{CH_4} = 5140 \cdot 0{,}7168 = 3684 \text{ кг/ч},$$

где ρ_{CH_4} — плотность метана при нормальных условиях, $кг/нм^3$ (приложение, табл. XVIII);

этан

$$^1m_{C_2H_6} = {^1v_{C_2H_6}} \cdot \rho_{C_2H_6} = 5 \cdot 1{,}356 = 7 \text{ кг/ч},$$

двуокись углерода

$$^1m_{CO_2} = {^1v_{CO_2}} \cdot \rho_{CO_2} = 10 \cdot 1{,}9769 = 20 \text{ кг/ч},$$

азот

$$^1m_{N_2} = {^1v_{N_2}} \cdot \rho_{N_2} = 95 \cdot 1{,}25055 = 119 \text{ кг/ч}.$$

Общая масса природного газа

$$^1m = 3684 + 7 + 20 + 119 = 3830 \text{ кг/ч}.$$

Водяной пар

$$^2m = {^2v} \cdot \rho_{H_2O} = 5250 \cdot 0{,}8043 = 4283 \text{ кг/ч}.$$

Воздух:

кислород

$$^3m_{O_2} = {^3v_{O_2}} \cdot \rho_{O_2} = 0{,}2099 \cdot {^3v} \cdot \rho_{O_2} = 0{,}2099 \cdot 5294 \cdot \rho_{O_2} = 1111 \cdot 1{,}42895 = 1588 \text{ кг/ч},$$

азот

$$^3m_{N_2} = 0{,}7805 \cdot 5294 \cdot 1{,}25055 = 4132 \cdot 1{,}25055 = 5167 \text{ кг/ч},$$

аргон

$$^3m_{Ar} = 0{,}0093 \cdot 5294 \cdot 1{,}7837 = 49 \cdot 1{,}7837 = 87 \text{ кг/ч},$$

двуокись углерода

$$^3m_{CO_2} = 0{,}0003 \cdot 5294 \cdot 1{,}9769 = 2 \cdot 1{,}9769 = 4 \text{ кг/ч}.$$

Общая масса сухого воздуха

$$^3m_{сух} = 1588 + 5167 + 87 + 4 = 6846 \text{ кг/ч}.$$

Влага воздуха. Влагосодержание воздуха, как указано выше, равно 0,01042 *кг/кг* сухого воздуха:

$$^3m_{H_2O} = {^3m_{сух}} \cdot {^3d} = 6846 \cdot 0,01042 = 71 \text{ кг/ч}.$$

Масса влажного воздуха $^3m_{вл} = 6846 + 71 = 6917$ *кг/ч*.

Технический кислород:

кислород

$$^4m_{O_2} = {^4v_{O_2}} \cdot \rho_{O_2} = 0,98 \cdot {^4v} \cdot \rho_{O_2} = 0,98 \cdot 2013 \cdot 1,42895 = 1973 \cdot 1,42895 = 2819 \text{ кг/ч},$$

азот

$$^4m_{N_2} = {^4v_{N_2}} \cdot \rho_{N_2} = 0,01 \cdot 2013 \cdot 1,25055 = 25 \text{ кг/ч},$$

аргон

$$^4m_{Ar} = {^4v_{Ar}} \cdot \rho_{Ar} = 0,01 \cdot 2013 \cdot 1,7837 = 36 \text{ кг/ч}.$$

Масса технического кислорода

$$^4m = 2819 + 25 + 36 = 2880 \text{ кг/ч}.$$

Расход.

Метан

$$^6m_{CH_4} = {^6v_{CH_4}} \cdot \rho_{CH_4} = 103 \cdot 0,7168 = 74 \text{ кг/ч},$$

Азот

$$^6m_{N_2} = {^1m_{N_2}} + {^3m_{N_2}} + {^4m_{N_2}} = 119 + 5167 + 25 = 5311 \text{ кг/ч},$$

Аргон

$$^6m_{Ar} = {^3m_{Ar}} + {^4m_{Ar}} = 87 + 36 = 123 \text{ кг/ч},$$

Окись углерода

$$^6m_{CO} = {^6v_{CO}} \cdot \rho_{CO} = 3523 \cdot 1,2504 = 4405 \text{ кг/ч}.$$

Кроме метана, азота, аргона и окиси углерода, из аппарата выводятся двуокись углерода, водород и пары воды. Для определения количеств этих газов необходимо составить уравнение материального баланса по каждому элементу в отдельности.

Для упрощения дальнейших расчетов составляем таблицу содержания отдельных элементов в их соединениях (в долях единицы).

Соединение	Элементы		
	углерод	водород	кислород
Метан	$\frac{12,011}{16,043} = 0,7487$	$\frac{4 \cdot 1,008}{16,043} = 0,2513$	—
Этан	$\frac{2 \cdot 12,011}{30,070} = 0,7989$	$\frac{6 \cdot 1,008}{30,070} = 0,2011$	—
Двуокись углерода . .	$\frac{12,011}{44,011} = 0,2729$	—	$\frac{2 \cdot 16,0000}{44,011} = 0,7271$
Окись углерода . . .	$\frac{12,011}{28,011} = 0,4288$	—	$\frac{16,0000}{28,011} = 0,5712$
Вода	—	$\frac{2 \cdot 1,008}{18,016} = 0,1119$	$\frac{16,0000}{18,016} = 0,8881$

Материальный баланс углерода

$$
{}^1m_{CH_4} \cdot 0,7487 + {}^1m_{C_2H_6} \cdot 0,7989 + {}^1m_{CO_2} \cdot 0,2729 + {}^3m_{CO_2} \cdot 0,2729 =
$$
$$
= {}^6m_{CH_4} \cdot 0,7487 + {}^6m_{CO} \cdot 0,4288 + {}^6m_{CO_2} \cdot 0,2729,
$$

$$
3684 \cdot 0,7487 + 7 \cdot 0,7989 + 20 \cdot 0,2729 + 4 \cdot 0,2729 = 74 \cdot 0,7487 + 4405 \cdot 0,4288 +
$$
$$
+ {}^6m_{CO_2} \cdot 0,2729,
$$

$$
826,1 = 0,2729\, {}^6m_{CO_2}, \text{ или } {}^6m_{CO_2} = 3027 \text{ кг/ч}.
$$

Материальный баланс кислорода

$$
{}^1m_{CO_2} \cdot 0,7271 + {}^2m \cdot 0,8881 + {}^3m_{O_2} + {}^3m_{CO_2} \cdot 0,7271 + {}^3m_{H_2O} \cdot 0,8881 + {}^4m_{O_2} =
$$
$$
= {}^6m_{CO} \cdot 0,5712 + {}^6m_{CO_2} \cdot 0,7271 + {}^6m_{H_2O} \cdot 0,8881,
$$

$$
20 \cdot 0,7271 + 4223 \cdot 0,8881 + 1588 + 4 \cdot 0,7271 + 71 \cdot 0,8881 + 2819 =
$$
$$
= 4405 \cdot 0,5712 + 3027 \cdot 0,7271 + {}^6m_{H_2O} \cdot 0,8881,
$$

$$
3520,9 = {}^6m_{H_2O} \cdot 0,8881, \text{ или } {}^6m_{H_2O} = 3965 \text{ кг/ч}.
$$

Материальный баланс водорода

$$^1m_{CH_4}\cdot 0,2513+{}^1m_{C_2H_6}\cdot 0,2011+{}^2m\cdot 0,1119+{}^3m_{H_2O}\cdot 0,1119=$$

$$={}^6m_{CH_4}\cdot 0,2513+{}^6m_{H_2O}\cdot 0,1119+{}^6m_{H_2},$$

$$3684\cdot 0,2513+7\cdot 0,2011+4223\cdot 0,1119+71\cdot 0,1119=74\cdot 0,2513+$$

$$+3965\cdot 0,1119+{}^6m_{H_2},$$

$$^6m_{H_2}=945\ кг/ч.$$

Соответственно объемы составляют (в $нм^3/ч$)

$$^6v_{CO_2}=\frac{3027}{1,9769}=1531,\qquad {}^6v_{H_2O}=\frac{3965}{0,8043}=4930,$$

$$^6v_{H_2}=\frac{945}{0,08988}=10\,514.$$

Проверка правильности расчета производится составлением сводной таблицы материального баланса (стр. 24) и подстановкой объемов газов в выражение константы равновесия

$$\frac{1531\cdot 10514}{3523\cdot 4930}=\frac{16\,096\,934}{17\,368\,390}=0,9268.$$

Полученная величина практически соответствует заданной.

Тепловой расчет.

Приход тепла.

С природным газом

$$^1Q=({}^1m_{CH_4}\cdot{}^1c_{CH_4}+{}^1m_{C_2H_6}\cdot{}^1c_{C_2H_6}+{}^1m_{CO_2}\cdot{}^1c_{CO_2}+{}^1m_{N_2}\cdot{}^1c_{N_2})\cdot{}^1t,$$

$$^1Q=(3684\cdot 3,159+7\cdot 2,786+20\cdot 1,042+119\cdot 1,078)\,600=7\,084\,000\ кдж/ч.$$

Здесь ^1c — теплоемкость компонента при 600°C, $кдж/кг\cdot град$. Теплоемкость см. в приложении, табл. I.

С паром

$$^2Q={}^2m\cdot{}^2i=4223\cdot 3706=15\,650\,000\ кдж/ч.$$

Здесь ^2i — энтальпия паров воды при 600°C и $0,8\cdot 10^5\ н/м^2$ (в $кдж/кг$). Общее давление паро-газовой смеси около $1,6\cdot 10^5\ н/м^2$, содержание паров воды в ней 50 % по объему. Технический кислород и воздух поступают отдельно. Данные об энтальпии воды и паров воды при разных условиях см. в приложении, табл. XX и XXI.

С воздухом

$$^3Q={}^3m_{сух}\cdot{}^3i=6846\cdot 46,47=318\,000\ кдж/ч.$$

Здесь ^{э}i — энтальпия влажного воздуха (в *кдж/кг*), вычисленная на 1 *кг* сухого воздуха при 20°С и относительной влажности 70% (приложение, табл. XIX).

Сводный материальный баланс конверсии природного газа

Приход			Расход		
статья	*кг/ч*	*нм³/ч*	статья	*кг/ч*	*нм³/ч*
Природный газ:			Конвертированный газ:		
метан	3 684	5 140	метан	74	103
этан	7	5	окись углерода .	4 405	3 523
двуокись углерода	20	10	двуокись углерода	3 027	1 531
азот	119	95	водород	945	10 514
Итого природного газа	3 830	5 250	азот	5 311	4 247
Водяной пар	4 223	5 250	аргон	123	69
Воздух:			пары воды	3 965	4 930
кислород	1 588	1 111	Всего конвертированного газа . .	17 850	24 917
азот	5 167	4 132			
аргон	87	49			
двуокись углерода	4	2			
Итого сухого воздуха	6 846	5 294			
Пары воды	71	88			
Итого влажного воздуха	6 917	5 382			
Технический кислород:					
кислород	2 819	1 973			
азот	25	20			
аргон	36	20			
Итого технического кислорода	2 880	2 013			
Всего	17 850	17 895			

С техническим кислородом

$$^4Q = ({}^4m_{O_2} \cdot {}^4c_{O_2} + {}^4m_{N_2} \cdot {}^4c_{N_2} + {}^4m_{Ar} \cdot {}^4c_{Ar}) \cdot {}^4t,$$

$$^4Q = (2819 \cdot 0,920 + 25 \cdot 1,027 + 36 \cdot 0,519)\ 40 = 106\,000\ кдж/ч.$$

Здесь ${}^4c_{Ar} = 0{,}519$ *кдж/кг·град* — теплоемкость аргона (не зависит от температуры).

Тепло реакций.

Тепло реакций, происходящих в конверторе метана, рассчитываем, исходя из следующих соображений. Принимаем, что реакция в основном протекает при температуре на 50 *град* ниже, чем температура отходящих газов, т. е. при 800°C (850—50). Так как в процессе конверсии происходят параллельные реакции, учесть которые затруднительно, а тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояний системы, то расчет ведем по количеству прореагировавших веществ. Для этого рассчитываем энтальпию образования из элементов одного килограмма каждого вещества, участвующего в реакциях. Расчет производим по формуле

$$\Delta h_{298} = \frac{\Delta H^\circ_{298} \cdot 1000}{M}\ кдж/кг,$$

где Δh_{298} — энтальпия вещества при стандартных условиях, *кдж/кг*; ΔH°_{298} — энтальпия вещества по таблицам, *кдж/моль* (Краткий справочник физико-химических величин, изд. 4. «Химия», 1965); 1000 — коэффициент пересчета килограммов в граммы, *г/кг*; M — мольная масса вещества, *г/моль*.

Энтальпии равны (в *кдж/кг*):

для метана

$$\frac{-74{,}85 \cdot 1000}{16{,}043} = -4666,$$

для этана

$$\frac{-84{,}67 \cdot 1000}{30{,}070} = -2816,$$

для окиси углерода

$$\frac{-110{,}5 \cdot 1000}{28{,}011} = -3945,$$

для двуокиси углерода

$$\frac{-393{,}51 \cdot 1000}{44{,}011} = -8941,$$

для паров воды

$$\frac{-285{,}84\cdot 1000}{18{,}016} = -15\,866.$$

Согласно материальному балансу в процессе реакции расходуется (в *кг/ч*): метана 3684—74 = 3610, этана 7, кислорода 1588+2819=4407, паров воды 4223+71—3965=329.

При этом образуется (в *кг/ч*): окиси углерода 4405, двуокиси углерода 3027—20—4=3003, водорода 945.

Для теплового эффекта при 25°C имеем

$$Q_{298} = -\Delta H_{298} = -(\Sigma\,\Delta H_{\text{кон}} - \Sigma\,\Delta H_{\text{нач}}) = \Sigma\,\Delta H_{\text{нач}} - \Sigma\,\Delta H_{\text{кон}},$$

или

$$q_{298} = \Sigma\,\Delta h_{\text{нач}}\cdot m_{\text{нач}} - \Sigma\,\Delta h_{\text{кон}}\cdot m_{\text{кон}},$$

$$q_{298} = -3610\cdot 4666 - 7\cdot 2816 - 4407\cdot 0 - 329\cdot 15\,866 + 4405\cdot 3945 +$$

$$+ 945\cdot 0 + 3003\cdot 8941 = 22\,144\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Как известно из курса физической химии, тепловой эффект реакции при $T_2 > T_1$ определяется уравнением

$$Q_{T_2} = Q_{T_1} + \Delta C_p (T_1 - T_2) = Q_{T_1} + (\Sigma C_{\text{кон}} - \Sigma C_{\text{нач}})(T_1 - T_2) =$$

$$= Q_{T_1} - (\Sigma C_{\text{кон}} - \Sigma C_{\text{нач}})(T_2 - T_1),$$

или

$$q_{t_2} = q_{t_1} - [\Sigma (cm)_{\text{кон}} - \Sigma (cm)_{\text{нач}}](t_2 - t_1).$$

В приведенном расчете теплоемкости необходимо выразить в *кдж/кг·град* и взять средние в диапазоне 298—1073°K. Для расчета пользуемся интерполяцией табличных данных, которые приведены в «Кратком справочнике физико-химических величин» (в *дж/моль·град*). Пересчет производим по формуле

$$c = \frac{C\cdot 1000}{M\cdot 1000} = \frac{C}{M} \text{ кдж/кг·град},$$

где c — теплоемкость, *кдж/кг·град*; C — теплоемкость, *дж/моль·град*; 1000 в числителе — коэффициент пересчета граммов в килограммы, *г/кг*; 1000 в знаменателе — коэффициент пересчета джоулей в килоджоули, *дж/кдж*; M — мольная масса, *г/моль*.

Тогда (в *кдж/кг·град*)

для метана

$$c = \frac{56{,}36}{16{,}043} = 3{,}513,$$

для этана

$$c = \frac{94,92}{30,070} = 3,157,$$

для кислорода

$$c = \frac{32,63}{32,0000} = 1,020,$$

для паров воды

$$c = \frac{37,45}{18,016} = 2,079,$$

для окиси углерода

$$c = \frac{31,08}{28,011} = 1,110,$$

для двуокиси углерода

$$c = \frac{47,65}{44,011} = 1,083,$$

для водорода

$$c = \frac{28,92}{2,016} = 14,345.$$

Отсюда

$$\Delta cm = 4405 \cdot 1,110 + 945 \cdot 14,345 + 2003 \cdot 1,083 - 3610 \cdot 3,513 - 7 \cdot 3,157 -$$

$$- 4407 \cdot 1,020 - 329 \cdot 2,079 = 3814,664 \text{ кдж/град},$$

$$^{5}Q = q_{298} - \Delta cm\,(t_2 - t_1) = 22\,144\,000 - 3814,664 \cdot (800 - 25) =$$

$$= 22\,144\,000 - 2\,956\,000 = 19\,188\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Общий приход тепла

$$Q_{\text{пр}} = 7\,084\,000 + 15\,650\,000 + 318\,000 + 106\,000 + 19\,188\,000 = 42\,346\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

С конвертированным газом

$$^{6}Q = (^{6}m_{CH_4} \cdot {}^{6}c_{CH_4} + {}^{6}m_{N_2} \cdot {}^{6}c_{N_2} + {}^{6}m_{Ar} \cdot {}^{6}c_{Ar} + {}^{6}m_{CO} \cdot {}^{6}c_{CO} +$$

$$+ {}^{6}m_{CO_2} \cdot {}^{6}c_{CO_2} + {}^{6}m_{H_2} \cdot {}^{6}c_{H_2}) \cdot {}^{6}t + {}^{6}m_{H_2O} \cdot {}^{6}i_{H_2O},$$

$$^{6}Q = (74 \cdot 3,561 + 5311 \cdot 1,105 + 123 \cdot 0,519 + 4405 \cdot 1,116 + 3027 \cdot 1,099 +$$

$$+ 945 \cdot 14,690)\,850 + 3965 \cdot 4276 = 41\,023\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Потери в окружающую среду (по разности)

$$^{7}Q = Q_{пр} - {}^{6}Q = 42\,346\,000 - 41\,023\,000 = 1\,323\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Таким образом, потери в окружающую среду составляют

$$\frac{1\,323\,000 \cdot 100}{42\,346\,000} = 3{,}1\% \text{ от прихода тепла}$$

Сводный тепловой баланс конверсии природного газа

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С природным газом	7 084 000	С конвертированным газом	41 023 000
С паром	15 650 000	В окружающую среду	1 323 000
С воздухом	318 000		
С техническим кислородом	106 000		
Тепло реакций	19 188 000	Всего	42 346 000
Всего	42 346 000		

Двухступенчатый конвертор окиси углерода (рис. 3)

Расчет первой ступени.

Расчет производим методом последовательных приближений. Исходные данные см. стр. 9.

Первое приближение: принимаем, что в первой ступени конвертирует 55 % общего количества окиси углерода.

Материальный расчет.

Приход.

1) Состав и количество сухих газов из материального баланса конвертора природного газа

	кг/ч	нм³/ч
Метан	74	103
Окись углерода	4405	3523
Двуокись углерода	3027	1531
Водород	945	10 514
Азот	5311	4247
Аргон	123	69
Итого	13 885	19 987

2) Количество водяного пара по условию равно 0,42 объема сухих газов, т. е. 8395 $нм^3/ч$, или 6752 $кг/ч$.

Расход.

1) По принятому условию в первой ступени конвертора реагирует 55 % поступившей СО, т. е.

$$4405 \cdot 0,55 = 2423 \ кг/ч, \text{ или } 1938 \ нм^3/ч.$$

При этом по реакции (4) (стр. 6) расходуется

$$\frac{2423 \cdot 18,016}{28,011} = 1558 \ кг/ч \text{ паров воды.}$$

Образуется

$$\frac{2423 \cdot 2,016}{28,011} = 174 \ кг/ч \text{ водорода,}$$

$$\frac{2423 \cdot 44,011}{28,011} = 3807 \ кг/ч \text{ двуокиси углерода.}$$

2) В прореагировавшей смеси содержится окиси углерода 1982 $кг/ч$, или 1585 $нм^3/ч$, паров воды 5194 $кг/ч$ или 6458 $нм^3/ч$, двуокиси углерода 6834 $кг/ч$, или 3457 $нм^3/ч$, водорода 1119 $кг/ч$ или 12 450 $нм^3/ч$.

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) Физическое тепло поступающей паро-газовой смеси

$$^8Q = (^8m_{CH_4} \cdot {}^8c_{CH_4} + {}^8m_{CO} \cdot {}^8c_{CO} + {}^8m_{CO_2} \cdot {}^8c_{CO_2} + {}^8m_{H_2} \cdot {}^8c_{H_2} + {}^8m_{N_2} \cdot {}^8c_{N_2} + {}^8m_{Ar} \cdot {}^8c_{Ar}) \cdot {}^8t + {}^8m_{H_2O} \cdot {}^8i_{H_2O},$$

$$^8Q = (75 \cdot 2,816 + 4405 \cdot 1,066 + 3027 \cdot 0,984 + 945 \cdot 14,490 + 5311 \cdot 1,059 + 123 \cdot 0,519) \cdot 400 + 6752 \cdot 3280 = 33\,052\,000 \ кдж/ч.$$

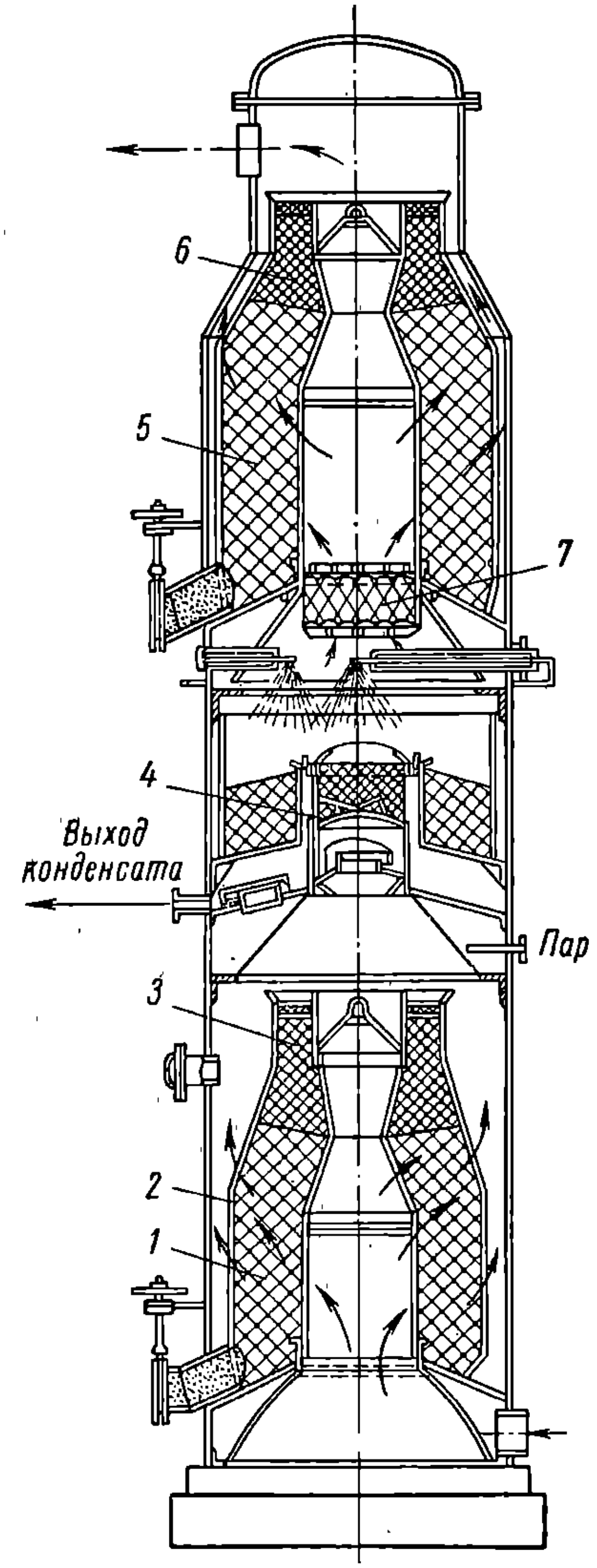


Рис. 3. Конвертор окиси углерода:

1 — катализатор первой ступени; 2 — перфорированный цилиндр; 3 — катализатор для усадки; 4 — испаритель; 5 — катализатор второй ступени; 6 — катализатор для усадки; 7 — брызгоотбойное устройство

Теплоемкость газов см. в приложении табл. I. Энтальпию воды и паров воды см. в приложении, табл. XX и XXI.

2) Тепло реакции. Тепло реакции зависит от средней температуры в слое катализатора первой ступени. Принимаем температуру на выходе из ступени 550°С и соответственно среднюю температуру 475°С (748°К). Тогда для нахождения уравнения изменения теплового эффекта от температуры имеем

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{CO_2} + \Delta H_{H_2} - \Delta H_{CO} - \Delta H_{H_2O\,(г)} = -393{,}51 - 0 +$$
$$+ 110{,}5 + 241{,}84 = -41{,}17\ кдж/моль,\ или\ 41\,170\ дж/моль;$$
$$\Delta C_p = C_{CO_2} + C_{H_2} - C_{CO} - C_{H_2O},$$

где (в *дж/моль·град*)

$$C_{CO_2} = 44{,}14 + 9{,}04\cdot10^{-3}T - 8{,}53\cdot10^5T^{-2},$$
$$C_{H_2} = 27{,}28 + 3{,}26\cdot10^{-3}T + 0{,}502\cdot10^5T^{-2},$$
$$C_{CO} = 28{,}41 + 4{,}10\cdot10^{-3}T - 0{,}46\cdot10^5T^{-2},$$
$$C_{H_2O\,(г)} = 30{,}00 + 10{,}71\cdot10^{-3}T + 0{,}33\cdot10^5T^{-2}.$$

Отсюда

$$\Delta C_p = 13{,}01 - 2{,}51\cdot10^{-3}T - 7{,}90\cdot10^5T^{-2}\ дж/моль\cdot град,$$
$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT = \Delta H_0 + 13{,}01\cdot T - 1{,}255\cdot10^{-3}T^2 +$$
$$+ 7{,}90\cdot10^5T^{-1}.$$

Величину ΔH_0 находят по найденному выше значению ΔH_{298}.

$$-41\,170 = \Delta H_0 + 13{,}01\cdot298{,}15 - 1{,}255\cdot10^{-3}\cdot298{,}15^2 + 7{,}90\cdot10^5\cdot298{,}15^{-1},$$
$$\Delta H_0 = -47\,587\ дж/моль,$$
$$\Delta H_T = -47\,587 + 13{,}01\cdot T - 1{,}255\cdot10^{-3}T^2 + 7{,}90\cdot10^5T^{-1}\ дж/моль.$$

Так как $\Delta Q = -\Delta H$, то

$$\Delta Q_T = 47\,587 - 13{,}01\cdot T + 1{,}255\cdot10^{-3}T^2 - 7{,}90\cdot10^5T^{-1}\ дж/моль.$$

Отсюда для температуры 748°К имеем:

$$\Delta Q_{748} = 47\,587 - 13{,}01\cdot748 + 1{,}255\cdot10^{-3}\cdot748^2 - 7{,}90\cdot10^5\cdot748^{-1} =$$
$$= 37\,502\ дж/моль\ (1339\ кдж/кг)\ CO,$$
$${}^{8}Q = 2423\cdot1339 = 3\,244\,000\ кдж/ч.$$

Общий приход тепла

$$33\,052\,000 + 3\,244\,000 = 36\,296\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Физическое тепло отходящей паро-газовой смеси при принятой температуре 550°C

$$^{10}Q = (^{10}m_{CH_4} \cdot {}^{10}c_{CH_4} + {}^{10}m_{CO} \cdot {}^{10}c_{CO} + {}^{10}m_{CO_2} \cdot {}^{10}c_{CO_2} + {}^{10}m_{H_2} \cdot {}^{10}c_{H_2} +$$

$$+ {}^{10}m_{N_2} \cdot {}^{10}c_{N_2} + {}^{10}m_{Ar} \cdot {}^{10}c_{Ar}) \cdot {}^{10}t + {}^{10}m_{H_2O} \cdot {}^{10}i_{H_2O},$$

$$^{10}Q = (74 \cdot 3{,}075 + 1982 \cdot 1{,}083 + 6834 \cdot 1{,}028 + 1119 \cdot 14{,}539 + 5311 \cdot 1{,}073 +$$

$$+ 123 \cdot 0{,}519)\,550 + 5194 \cdot 3598 = 35\,973\,000 \text{ кдж/ч}.$$

2) Потери тепла в окружающую среду по разности

$$36\,296\,000 - 35\,973\,000 = 323\,000 \text{ кдж/ч},$$

или 10% от тепла реакции, что превышает обычно наблюдаемую величину (5—8%).

Так как потери тепла вышли из указанного предела, то необходимо принять другую температуру отходящих газов и расчет повторить. Принимаем, что температура газов на выходе 552°C. Тогда температура в слое катализатора будет 476° С (749°К). Изменение теплового эффекта за счет изменения температуры в слое совершенно ничтожно, поэтому им пренебрегаем. Следовательно, приход тепла не изменился; он равен 36 296 000 *кдж/ч*.

Физическое тепло отходящих газов при 552°C равно 36 058 000 *кдж/ч* (расчет производят студенты самостоятельно). Потери тепла в окружающую среду

$$36\,296\,000 - 36\,058\,000 = 238\,000 \text{ кдж/ч},$$

или 7,3 % от тепла реакции.

Определяем фактическую степень конверсии CO в процентах от равновесной. Константа конверсии окиси углерода при 552°C (825°K) рассчитывается по уравнению

$$\lg K = \frac{2486}{T} + 1{,}565 \lg T - 0{,}066 \cdot 10^{-3} T - \frac{0{,}21 \cdot 10^5}{T^2} -$$

$$- 6{,}93 = \frac{2486}{825} + 1{,}565 \lg 825 - 0{,}066 \cdot 10^{-3} \cdot 825 - \frac{0{,}21 \cdot 10^5}{825^2} -$$

$$- 6{,}93 = 0{,}5623 \cdot K = 3{,}651.$$

Известно, что в конверторе не достигается равновесная концентрация CO, поэтому необходимо определить расхождение фактически достигнутой конверсии и равновесной. При достижении равновесной концентрации объем CO уменьшился бы на x $нм^3/ч$; на этот же объем уменьшился бы и объем паров воды, а объемы водорода и CO_2 увеличились бы. Это дает возможность рассчитать x. Для принятых условий получаем (стр. 13)

$$K = \frac{(3457 + x)(12\,450 + x)}{(1541 - x)(6458 - x)} = 3{,}751.$$

Решая квадратное уравнение, получим два ответа: $x_1 = 16812$, $x_2 = -124$. Оба ответа не удовлетворяют условию, так как x_1 требует, чтобы из оставшихся 1541 $нм^3/ч$ CO конвертировало 16 812 $нм^3/ч$. Это является абсурдом. Ответ же — 124 означает, что состояние равновесия уже пройдено. Это противоречит физическим закономерностям. Полученные ответы (в особенности — 124) показывают, что принятое превращение 55% CO завышено и что в самом деле в реакции участвовало меньше окиси углерода. Поэтому производим расчет второго приближения.

Второе приближение: принимаем, что в первой ступени конвертирует 50% окиси углерода.

Материальный расчет.

1) Приход соответствует данным, приведенным в первом приближении.

Расход.

В первой ступени конвертирует

$$4405 \cdot 0{,}50 = 2202 \text{ кг/ч } (1761 \text{ нм}^3/\text{ч CO}).$$

При этом расходуется

$$\frac{2202 \cdot 18{,}016}{28{,}011} = 1416 \text{ кг/ч паров воды}$$

и образуется

$$\frac{2202 \cdot 2{,}016}{28{,}011} = 158 \text{ кг/ч водорода},$$

$$\frac{2202 \cdot 44{,}011}{28{,}011} = 3460 \text{ кг/ч } CO_2.$$

2) В прореагировавшей смеси содержится окиси углерода 2203 $кг/ч$, или 1762 $нм^3/ч$, паров воды 5336 $кг/ч$, или 6634 $нм^3/ч$, двуокиси углерода 6487 $кг/ч$, или 3281 $нм^3/ч$, водорода 1103 $кг/ч$, или 12272 $нм^3/ч$.

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) Физическое тепло поступающей смеси по первому приближению 33 052 000 $кдж/ч$.

2) Тепло реакции. Принимаем температуру отходящих газов 540°C.

Тогда средняя температура в слое катализатора первой ступени 470° С (743°К). Отсюда

$$q_{743} = 47\,587 - 13{,}01 \cdot 743 + 1{,}255 \cdot 10^{-3} \cdot 743^2 - 7{,}90 \cdot 10^5 \cdot 743^{-1} =$$
$$= 37\,550 \text{ дж/моль, или } 1341 \text{ кдж/кг } CO.$$
$$^{9}Q = 2202 \cdot 1341 = 2\,953\,000 \text{ кдж/ч.}$$

Общий приход тепла

$$33\,052\,000 + 2\,953\,000 = 36\,005\,000 \text{ кдж/ч.}$$

Расход тепла.

1) Физическое тепло отходящей паро-газовой смеси при 540°С

$$^{10}Q = (74 \cdot 3{,}058 + 2203 \cdot 1{,}082 + 6487 \cdot 1{,}025 + 1103 \cdot 14{,}535 +$$
$$+ 5311 \cdot 1{,}072 + 123 \cdot 0{,}519) \cdot 540 + 5336 \cdot 3576 = 35\,848\,000 \text{ кдж/ч.}$$

2) Потери тепла в окружающую среду по разности

$$36\,005\,000 - 35\,848\,000 = 157\,000 \text{ кдж/ч,}$$

т. е. 5,3% от тепла реакции, что допустимо.

Определение фактической степени конверсии в процентах от равновесной. При температуре отходящих газов 540°С (813°К) имеем

$$\lg K = \frac{2486}{813} + 1{,}565 \cdot \lg 813 - 0{,}066 \cdot 10^{-3} \cdot 813 - \frac{0{,}21 \cdot 10^5}{813^2} - 6{,}93 = 0{,}5966;$$
$$K = 3{,}950.$$

Тогда

$$K = \frac{(3281 + x)\,(12\,272 + x)}{(1762 - x)\,(6634 - x)} = 3{,}950.$$

Решив квадратное уравнение, находим два ответа (в $нм^3/ч$): $x_1 = 122$, $x_2 = 16\,393$. Второй ответ посторонний, так как требует, чтобы из 1762 $нм^3/ч$ конвертировало 16 393. Это абсурдно.

Таким образом, при равновесии должно конвертировать $1761 + 122 = 1883$ $нм^3/ч$. Степень конверсии

$$\frac{1761 \cdot 100}{1883} = 94\% \text{ от равновесной,}$$

что совпадает с заданным ее значением.

Сводные материальный и тепловой балансы первой ступени см. стр. 34.

Расчет испарителя.

Исходные данные см. стр. 9.

Материальный расчет.

Приход: 1) паро-газовая смесь из первой ступени конвертора — состав приведен в сводной таблице материального баланса первой ступени; 2) конденсат $^{11}m_{H_2O}$ — количество подлежит расчету.

Сводный материальный баланс первой ступени

Приход			Расход		
статья	кг/ч	нм³/ч	статья	кг/ч	нм³/ч
Паро-газовая смесь:			Газ в испаритель:		
метан	74	103	метан	74	103
окись углерода	4 405	3 523	окись углерода	2 203	1 762
двуокись углерода	3 027	1 531	двуокись углерода	6 487	3 281
водород	945	10 514	водород	1 103	12 272
азот	5 311	4 247	азот	5 311	4 247
аргон	123	69	аргон	123	69
пары воды	6 752	8 395	пары воды	5 336	1 634
Всего	20 637	28 382	Всего	20 637	28 368

Сводный тепловой баланс первой ступени

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
Паро-газовая смесь	33 052 000	Паро-газовая смесь	35 848 000
Тепло реакции	2 953 000	Потери в окружающую среду	157 000
Итого	36 005 000	Итого	36 005 000

Расход: паро-газовая смесь, в которой количество пара определяется суммой паров воды в поступающем газе и количеством конденсата.

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) Физическое тепло паро-газовой смеси по тепловому балансу первой ступени 35 848 000 *кдж/ч*.

2) Физическое тепло конденсата

$$^{11}Q = {}^{11}m_{H_2O} \cdot {}^{11}i_{H_2O} = {}^{11}m_{H_2O} \cdot 293{,}0 \text{ кдж/ч}.$$

Энтальпию воды и паров воды см. в приложении, табл. XX и XXI.

Общий приход тепла

$$35\,848\,000 + {}^{11}m_{H_2O} \cdot 293{,}0 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Физическое тепло паро-газовой смеси при 385°С

$$^{12}Q = (^{12}m_{CH_4} \cdot {}^{12}c_{CH_4} + {}^{12}m_{CO} \cdot {}^{12}c_{CO} + {}^{12}m_{CO_2} \cdot {}^{12}c_{CO_2} + {}^{12}m_{H_2} \cdot {}^{12}c_{H_2} +$$

$$+ {}^{12}m_{N_2} \cdot {}^{12}c_{N_2} + {}^{12}m_{Ar} \cdot {}^{12}c_{Ar}) \cdot {}^{12}t + {}^{12}m_{H_2O} \cdot {}^{12}i_{H_2O},$$

$$^{12}Q = (74 \cdot 2{,}789 + 2203 \cdot 1{,}064 + 6487 \cdot 0{,}979 + 1103 \cdot 14{,}386 +$$

$$+ 5311 \cdot 1{,}058 + 123 \cdot 0{,}519)\ 385 + (5336 + {}^{11}m_{H_2O})\ 3249 = 11\,724\,000 +$$

$$+ 17\,337\,000 + {}^{11}m_{H_2O} \cdot 3249 = 29\,061\,000 + {}^{11}m_{H_2O} \cdot 3249 \ \text{кдж/ч}.$$

Теплоемкость газов см. в приложении, табл. I.

2) Потери тепла во внешнюю среду испарителем равны приблизительно 50% от потерь первой ступени, т. е. 80 000 *кдж/ч*.

Общий расход тепла

$$29\,061\,000 + {}^{11}m_{H_2O} \cdot 3249 + 80\,000 = 29\,141\,000 + {}^{11}m_{H_2O} \cdot 3249 \ \text{кдж/ч}.$$

Из уравнения теплового баланса находим количество поступающего конденсата:

$$35\,248\,000 + {}^{11}m_{H_2O} \cdot 293{,}0 = 29\,141\,000 + {}^{11}m_{H_2O} \cdot 3249; \quad {}^{11}m_{H_2O} = 2269 \ \text{кг/ч}.$$

Количество тепла, поступающее с конденсатом,

$$2269 \cdot 293{,}0 = 665\,000 \ \text{кдж/ч}.$$

Общий приход тепла

$$35\,848\,000 + 665\,000 = 36\,513\,000 \ \text{кдж/ч}.$$

Расход тепла с паро-газовой смесью

$$11\,724\,000 + (5336 + 2269)\ 3249 = 36\,433\,000 \ \text{кдж/ч}.$$

Потери тепла в окружающую среду

$$36\,513\,000 - 36\,433\,000 = 80\,000 \ \text{кдж/ч}.$$

Сводные таблицы материального и теплового балансов испарителя студенты составляют самостоятельно.

Расчет второй ступени.

Исходные данные см. стр. 9.

Расчет производим методом последовательных приближеиий.

Первое приближение: допускаем, что во второй ступени конвертирует 50% поступающей окиси углерода.

Материальный расчет.

Приход.

Состав и количество паро-газовой смеси определяется данными материального баланса испарителя.

Расход.

1) Конвертирует $2203 \cdot 0,50 = 1102$ *кг/ч*, или 881 *нм³/ч* окиси углерода. При этом расходуется 709 *кг/ч* паров воды. Образуется 79 *кг/ч* водорода и 1732 *кг/ч* двуокиси углерода.

2) После конверсии в газе содержится: окиси углерода 1101 *кг/ч*, или 881 *нм³/ч*; двуокиси углерода 8219 *кг/ч*, или 4158 *нм³/ч*, водорода 1182 *кг ч*, или 13151 *нм³/ч*, паров воды 6896 *кг/ч*, или 8574 *нм³/ч*.

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) С паро-газовой смесью, по расчету испарителя, поступает 36 433 000 *кдж/ч*.

2) При реакции выделяется тепло, количество которого зависит от средней температуры в слое катализатора. Допускаем, что температура на выходе из слоя 450°С, т. е. средняя температура 417°С (690° К). Тогда

$$q_{690} = 47\,587 - 13,01 \cdot 690 + 1,255 \cdot 10^{-3} \cdot 690^2 - 7,90 \cdot 10^5 \cdot 690^{-1} =$$

$$= 36\,063 \text{ дж/моль } (1359 \text{ кдж/кг}) \text{ CO}.$$

Отсюда

$$^{13}Q = 1102 \cdot 1359 = 1\,498\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Общий приход тепла

$$38\,433\,000 + 1\,498\,000 = 37\,931\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Физическое тепло паро-газовой смеси при 450°С:

$$^{14}Q = (74 \cdot 2,903 + 1101 \cdot 1,072 + 8219 \cdot 0,999 + 1182 \cdot 14,505 +$$

$$+ 5311 \cdot 1,064 + 123 \cdot 0,519)\, 450 + 68\,6 \cdot 3384 = 37\,946\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Теплоемкость газов см. в приложении, табл. I, энтальпию паров воды — приложения, табл. XXI.

Из расчета следует, что расход тепла превышает приход. А это значит, что температура на выходе из ступени завышена; принимаем ее 446°С. Тогда средняя температура в ступени будет 416° С (687° К). Производим расчет тепла реакции заново. Находим

$$q_{687} = 1359 \text{ кдж/кг CO, откуда } ^{13}Q = 1102 \cdot 1359 = 1\,498\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Общий приход тепла

$$36\,433\,000 + 1\,498\,000 = 37\,931\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Для тепла, уносимого с паро-газовой смесью, имеем

$$^{14}Q = (74 \cdot 2,886 + 1101 \cdot 1,071 + 8219 \cdot 0,997 + 1182 \cdot 14,504 + 5311 \cdot 1,063 +$$

$$+ 123 \cdot 0,519)\, 446 + 6896 \cdot 3376 = 37\,749\,000 \text{ кдж/ч}.$$

2) Потери в окружающую среду по разности

$$37\,931\,000 - 37\,749\,000 = 182\,000\ кдж/ч,$$ или 12,1% от тепла реакции.

Это соответствует обычным значениям для второй ступени. Определяем фактическую степень конверсии в процентах от равновесной. Для нахождения константы равновесия решаем уравнение

$$\lg K = \frac{2486}{719} + 1{,}565 \lg 719 - 0{,}066 \cdot 10^{-3} \cdot 719 -$$

$$- \frac{0{,}21 \cdot 10^5}{719^2} - 6{,}93 = 0{,}9102;\ K = 8{,}132.$$

Отсюда

$$K = \frac{(4158 + x)(13\,151 + x)}{(881 - x)(8574 - x)} = 8{,}132.$$

Решаем квадратное уравнение и находим два значения корня (в $нм^3/ч$): $x_1 = 72$, $x_2 = 13\,136$. Второй корень посторонний, так как из 881 $нм^3/ч$ CO не может конвертировать 13136 $нм^3/ч$.

Таким образом, при равновесии должно конвертировать $881 + 72 = 953$ $нм^3/ч$, и степень конверсии составляет $\frac{881 \cdot 100}{953} = 92{,}4\%$ от равновесной, что слишком велико. Поэтому надо произвести расчет второго приближения.

Второе приближение (расчет студенты проводят самостоятельно).

Допускаем, что во второй ступени конвертирует 48% поступающей окиси углерода. Фактическая степень конверсии будет 87,8% от равновесной, т. е. значительно меньше заданной (90%). Поэтому производим расчет третьего приближения.

Третье приближение.

При превращении 50% поступающей окиси углерода степень конверсии ее составляет 92,4% от равновесной, а при 48% конвертируемой окиси углерода — 87,8% от равновесной. Допуская линейную интерполяцию, находим, что при конверсии 90% от равновесной во второй ступени должно конвертировать 49% поступающей окиси углерода. Интерполяция производится следующим образом:

$$48 + \frac{(90 - 87{,}8)(50 - 48)}{(92{,}4 - 87{,}8)} = 48 + \frac{2{,}2 \cdot 2}{4{,}6} = 49\%.$$

М а т е р и а л ь н ы й р а с ч е т.

Приход.

Состав и количество паро-газовой смеси соответствуют первому приближению.

Расход.

Конвентирует

1) $2203 \cdot 0{,}49 = 1079$ *кг/ч*, или 863 *нм³/ч*, окиси углерода.

При этом расходуется 694 *кг/ч* паров воды, образуется 78 *кг/ч* водорода и 1695 *кг/ч* двуокиси углерода.

2) После конверсии в газе содержится: окиси углерода 1124 *кг/ч*, или 899 *нм³/ч*; двуокиси углерода 8182 *кг/ч*, или 4139 *нм³/ч*, водорода 1181 *кг/ч*, или 13 140 *нм³/ч*, паров воды 6911 *кг/ч*, или 8593 *нм³/ч*.

Тепловой расчет.

Приход тепла.

С паро-газовой смесью 36 433 000 *кдж/ч*.

Принимаем, что температура на выходе 445° С, в слое катализатора 415° С. Тепло реакции при средней температуре в ступени 415° С равно 1360 *кдж/кг* СО, откуда

$$^{13}Q = 1079 \cdot 1360 = 1\,467\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Общий приход тепла

$$36\,433\,000 + 1\,467\,000 = 37\,900\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

С паро-газовой смесью при 445° С

$$^{14}Q = (74 \cdot 2{,}895 + 1124 \cdot 1{,}071 + 8182 \cdot 0{,}997 + 1181 \cdot 14{,}504 + 5311 \cdot 1{,}063 + \\ + 123 \cdot 0{,}519)\,445 + 6911 \cdot 3373 = 37\,735\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Потери тепла в окружающую среду по разности

37 900 000 — 37 735 000 = 165 000 *кдж/ч*, или 11,3% от тепла реакции.

Определяем фактическую степень конверсии в процентах от равновесной.

Константа равновесия для 445° С (718° К) составит 8,206, откуда

$$K = \frac{(4139 + x)\,(13\,140 + x)}{(899 - x)\,(8593 - x)} = 8{,}206.$$

Решая квадратное уравнение, находим (в *нм³/ч*):

$x_1 = 95$, $x_2 = 13\,112$. Второй ответ посторонний, так как из 899 *нм³/ч* не может конвертировать 13 112 *нм³/ч*.

Таким образом, при равновесии должно конвертировать $863 + 95 = 958$ *нм³/ч*, и степень конверсии составляет $\frac{863 \cdot 100}{958} = 90{,}1\,\%$, что совпадает с заданной.

Определяем число конверторов окиси углерода.

Примерные размеры конвертора окиси углерода находим, исходя из следующих данных. В конвертор поступает 19 987 *нм³/ч* сухого газа. Учитывая, что объемная скорость газа в конверторе окиси углерода в среднем равна 350 *нм³/ч* газа на 1 *м³* катализатора, вычисляем объем катализатора:

$$\frac{19\,987}{350} = 57,1 \text{ м}^3.$$

Типовой аппарат содержит 62 *м³* катализатора, т. е. имеется некоторый запас. В каждой ступени аппарата содержится 31 *м³* катализатора. В испаритель конвертора загружено около 12 *м³* лепестковой насадки.

Общий вид типового конвертора показан на рис. 3.

При внутреннем диаметре аппарата 4 *м* площадь сечения составляет 12,57 *м²*. Однако катализатор занимает не все поперечное сечение аппарата, а только около половины. Тогда высота слоя катализатора в каждой ступени составит около 5 *м*. Высота слоя лепестковой насадки или насадки из колец 1—1,5 *м*. Общая габаритная высота аппарата 18 *м*.

Сводный материальный баланс второй ступени конвертора

Приход			Расход		
статья	*кг/ч*	*нм³/ч*	статья	*кг/ч*	*нм³/ч*
Газ из испарителя:			Конвертированный газ:		
метан	74	103	метан	74	103
окись углерода	2 203	1 762	окись углерода	1 124	899
двуокись углерода	6 487	3 281	двуокись углерода	8 182	4 139
водород	1 103	12 272	водород	1 181	13 140
азот	5 311	4 247	азот	5 311	4 247
аргон	123	69	аргон	123	69
пары воды	7 605	9 455	пары воды	6 911	8 593
Всего	22 906	31 189	Всего	22 906	31 190

Сводный тепловой баланс второй ступени конвертора

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С газом из испарителя	36 433 000	С конвертированным газом	37 735 000
Тепло реакции	1 467 000	Потери в окружающую среду	165 000
Всего	37 900 000	Всего	37 900 000

Сводный материальный баланс конвертора окиси углерода

Приход			Расход		
статья	кг/ч	нм^3/ч	статья	кг/ч	нм/ч^3
Паро-газовая смесь:			Конвертированный газ:		
метан	74	103	метан	74	103
окись углерода . .	4 405	3 523	окись углерода . .	1 124	899
двуокись углерода	3 027	1 531	двуокись углерода	8 182	4 139
водород	945	10 514	водород	1 181	13 140
азот	5 311	4 247	азот	5 311	4 247
аргон	123	69	аргон	123	69
пары воды	6 752	8 395	пары воды	6 911	8 593
Итого паро-газовой смеси	20 637	28 382	Всего	22 906	31 190
Конденсат	2 269	—			
Всего	22 906	28 382			

Сводный тепловой баланс конвертора окиси углерода

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С паро-газовой смесью . . .	33 052 000	С конвертированным газом .	37 735 000
Тепло реакции первой ступени	2 953 000	Потери в окружающую среду:	
С конденсатом	665 000	первой ступенью	157 000
Тепло реакции второй ступени	1 467 000	испарителем	80 000
		второй ступенью	165 000
Всего	38 137 000	Всего	38 137 000

Из приведенных данных следует, что при принятых начальных условиях в схеме можно использовать один типовой аппарат.

Корректирование состава газа.

В процессе очистки газ освобождается от двуокиси углерода, а затем и от окиси углерода. После этого газ (в пересчете на сухой) будет иметь состав

Компонент	$кг/ч$	$нм^3/ч$	% по массе	% по объему
Метан	74	103	1,11	0,59
Водород	1181	13 140	17,66	74,83
Азот	5311	4 247	79,39	24,19
Аргон	123	69	1,84	0,39
Всего	6689	17 559	100,00	100,00

Требуемое для синтеза аммиака соотношение объемов водорода и азота регулируется подачей необходимого количества азота из установки разделения воздуха. Эта установка требуется для получения технического кислорода, используемого при конверсии природного газа.

Сводный материальный баланс корректирования состава синтеза-газа

Приход			Расход				
статья	$кг/ч$	$нм^3/ч$	статья	$кг/ч$	$нм^3/ч$	% по массе	% по объему
Поступающий газ:			Синтез-газ:				
метан	74	103	метан	74	103	1,08	0,58
водород . . .	1181	13 140	водород . . .	1181	13 140	17,23	74,29
азот	5311	4 247	азот	5476	4 379	79,90	24,75
аргон	123	69	аргон	123	69	1,79	0,38
Итого поступающего газа	6689	17 559	Всего	6854	17 691	100,00	100,00
Азот	165	132					
Всего	6854	17 691					

Кроме указанных компонентов, в каждых 8000 $нм^3$ сухого синтез-газа содержится 1 $кг$ паров воды.

Сатурационная башня

В сатурационную башню *1* (см. рис. 1, стр. 7) подаются противотоком 5250 $нм^3/ч$ (3830 $кг/ч$) природного газа (см. расчет конвертора метана) и вода. Температура газа 20° С, воды 85° С. Газ выходит с температурой 80° С при относительной влажности 95%. Объем орошающей воды 2% от объема газа. Отсюда количество воды, подаваемой на орошение,

$$5250 \cdot 0{,}02 = 105 \ \text{м}^3/\text{ч}, \ \text{или} \ 105\,000 \ \text{кг/ч}.$$

Давление паров воды в газе при 100% влажности и 80° С равно давлению насыщенного пара при этой температуре и составляет $0{,}47 \cdot 10^5$ *н/м²* (давление паров воды см. в приложении, табл. XX). При относительной влажности 95% давление водяного пара в газе составит

$$0{,}47 \cdot 10^5 \cdot 0{,}95 = 0{,}45 \cdot 10^5 \ \text{н/м}^2.$$

Общее давление паро-газовой смеси в сатурационной башне принимаем $1{,}6 \cdot 10^5$ *н/м²*. Тогда в газе содержится паров воды

$$\frac{5250 \cdot 0{,}45 \cdot 10^5}{1{,}6 \cdot 10^5 - 0{,}45 \cdot 10^5} = 2054 \ \text{нм}^3/\text{ч}, \ \text{или} \ 1652 \ \text{кг/ч}.$$

Из башни выводится

$$5250 + 2054 = 7304 \ \text{нм}^3/\text{ч}, \quad \text{или}$$

$$3830 + 1652 = 5482 \ \text{кг/ч}, \quad \text{влажного газа},$$

$$105\,000 - 1652 = 103\,348 \ \text{кг/ч} \ \text{воды}.$$

Сводный материальный баланс сатурационной башни

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Природный газ	3 830	Влажный газ	5 482
Вода	105 000	Вода	103 348
Итого	108 830	Итого	108 830

Приход тепла.

1) Физическое тепло природного газа при 20° С

$$(3684 \cdot 2{,}192 + 7 \cdot 1{,}672 + 20 \cdot 0{,}831 + 119 \cdot 1{,}022)\ 20 = 164\,500 \ \text{кдж/ч}$$

(теплоемкость газов см. в приложении, табл. I).

2) Тепло орошающей воды

$$105\,000 \cdot 356 = 37\,380\,000 \ \text{кдж/ч},$$

где 356 — энтальпия воды при 85° С, *кдж/кг* (энтальпию воды и паров воды см. в приложении, табл. XX).

Общий приход тепла

$$164\,500 + 37\,380\,000 = 37\,544\,500 \text{ кдж/кг}.$$

Расход тепла.

1) Тепло влажного газа

$$(3684 \cdot 2{,}270 + 7 \cdot 1{,}798 + 20 \cdot 0{,}861 + 119 \cdot 1{,}037)\,80 + 1652 \cdot 2643 = 5\,048\,000 \text{ кдж/ч}.$$

2) Потери в окружающую среду, которые можно принять равными 2% от тепла влажного газа, т. е.

$$5\,048\,000 \cdot 0{,}02 = 101\,000 \text{ кдж/ч}.$$

3) Тепло вытекающей воды, составляет по уравнению теплового баланса

$$37\,544\,500 - (5\,048\,000 + 101\,000) = 32\,395\,500 \text{ кдж/ч}.$$

Отсюда энтальпия вытекающей воды

$$\frac{32\,395\,500}{103\,348} = 313{,}5 \text{ кдж/кг},$$

что соответствует воде с температурой 75° С.

Сводный тепловой баланс сатурационной башни

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С природным газом	164 500	С влажным газом	5 048 000
С орошающей водой	37 380 000	С отводимой водой	32 395 500
		Потери в окружающую среду	101 000
Итого	37 544 500	Итого	37 544 500

Увлажнитель

В увлажнитель *5* (см. рис. 1, стр. 7) поступает газ из конвертора метана и конденсат с температурой 70° С. Выходящий из увлажнителя газ направляется в качестве теплоносителя в теплообменник 2, а затем, смешиваясь с подаваемым дополнительно паром, в конвертор окиси углерода.

Если обозначить количество поступающего конденсата через x, то его тепло составит $x \cdot 293{,}0$ *кдж/ч*, где 293,0 — энтальпия воды при 70° С, *кдж/кг*. Тепло конвертированного газа равно, по данным теплового расчета конвертора метана, 41 023 000 *кдж/ч*. Тогда общий приход тепла будет

$$41\,023\,000 + x \cdot 293{,}0 \text{ кдж/ч}.$$

Потери в окружающую среду условно принимаем 125 000 *кдж/ч*. Остальное тепло в количестве

$$41\,023\,000 + x \cdot 293{,}0 - 125\,000 = 40\,898\,000 + x \cdot 293{,}0 \text{ кдж/ч}$$

уходит с увлажненным газом. В увлажненном газе содержится 3965 *кг/ч* паров воды, поступивших из конвертора метана, и x *кг/ч* конденсата, а всего $3965 + x$ *кг/ч*. Количество конденсата x определим в ходе дальнейшего расчета.

Теплообменник

В теплообменник *2* (см. рис. 1, стр. 7) поступает в межтрубное пространство нагреваемый влажный газ из сатурационной башни *1* и пар в количестве, необходимом для создания правильного соотношения газ — пар на входе в конвертор метана. С влажным газом приходит 1652 *кг/ч* паров воды (см. расчет сатурационной башни), а в конвертор метана должно поступать 4223 *кг/ч* паров воды (см. расчет конвертора метана). Таким образом, $4223 - 1652 = 2571$ *кг/ч* паров воды нужно ввести в виде пара в газ перед теплообменником. Смесь газа и пара в теплообменнике нагревается за счет охлаждения проходящего по трубкам горячего газа из увлажнителя *5*.

Приход тепла со стороны нагреваемого газа.

1) Тепло газа, поступившего из сатурационной башни, 5 048 000 *кдж/ч*.

2) Тепло пара $2571 \cdot 2738 = 7\,039\,000$ *кдж/ч*.

Общий приход тепла 12 087 000 *кдж/ч*.

Паро-газовая смесь на входе в конвертор метана содержит

$$7\,084\,000 + 15\,650\,000 = 22\,734\,000 \text{ кдж/ч тепла}$$

(см. тепловой баланс конвертора метана).

Таким образом, к паро-газовой смеси в теплообменнике нужно подвести

$$22\,734\,000 - 12\,087\,000 = 10\,647\,000 \text{ кдж/ч тепла}.$$

Это же количество тепла отдает горячий газ, поступающий из увлажнителя. Кроме того, за счет охлаждения горячего газа должны быть компенсированы потери в окружающую среду. Принимаем условно потери 220 000 *кдж/ч*. Отсюда отвод тепла от горячего газа составит

$$10\,647\,000 + 220\,000 = 10\,867\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Газ из увлажнителя содержит $40\,898\,000 + 293x$ *кдж/ч* тепла, а отдает 10 867 000 *кдж/ч*. Следовательно, охладившийся газ уносит с собой

$$40\,898\,000 - 10\,867\,000 + 293x = 30\,031\,000 + 293x \text{ кдж/ч тепла.}$$

Для определения значения x исходим из следующих положений. Газ из увлажнителя содержит $3965 + x$ *кг/ч* паров воды. При прохождении газа через теплообменник количество паров не изменяется. Далее газ поступает в конвертор окиси углерода, на входе в который к газу добавляется y *кг/ч* пара. Суммарное количество водяных паров на входе в конвертор окиси углерода должно составлять, как это видно из расчета конвертора, 6752 *кг/ч*. Следовательно,

$$3965 + x + y = 6752, \quad \text{или} \quad x + y = 2787 \text{ кг/ч}.$$

Тепло, приносимое газом из теплообменника, равно $30\,031\,000 + 293x$ *кдж/ч*; пар в количестве y *кг/ч* при давлении $4 \cdot 10^5$ *н/м²* приносит с собой $2738\,y$ *кдж/ч* тепла. Общий приход тепла

$$30\,031\,000 + 293x + 2738\,y \text{ кдж/ч}.$$

По данным теплового баланса конвертора окиси углерода, тепло паро-газовой смеси на входе в конвертор равно 33 052 000 *кдж/ч*. Отсюда

$$30\,031\,000 + 293x + 2738y = 33\,052\,000, \quad \text{или} \quad 293x + 2738y = 3\,021\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Получена система из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$x + y = 2787,$$

$$293x + 2738\,y = 3\,021\,000.$$

Решая систему, находим (в *кг/ч*):

$$x = 1885, \quad y = 902.$$

Таким образом, найдены все данные, необходимые для составления материальных и тепловых балансов увлажнителя и теплообменника. Указанные балансы студенты составляют самостоятельно.

2. Синтез аммиака

Материальный расчет агрегата синтеза аммиака

Исходные данные

1 Производительность агрегата (в *т/сутки*) 200
2 Рабочее давление (в *ат*) 300
3 Средняя температура контактирования (в °С) 500
4 Объем катализатора в колонне (в $м^3$) 3,50
5 Температура вторичной конденсации (в °С) . . . . —2
6 Температура первичной конденсации (в °С) 28
7 Суммарная концентрация аргона и метана в колонне (в объемн. %) . 7
8 Состав свежей газовой смеси (в объемн. %):
9 азот 24,75
10 водород 74,29
11 аргон 0,38
12 метан 0,58
13 Кроме того, в газе содержится 1 *кг* H_2O на 8000 $нм^3$.
14 Объемная скорость газа на входе в колонну (в $нм^3/ч$ на 1 $м^3$ катализатора) 24 000.

Буквенные обозначения в расчете снабжены индексами. Левый верхний индекс означает:

1 — свежая газовая смесь,
2 — газы на входе в конденсационную колонну,
3 — аммиак, поступающий в испаритель,
4 — газовая смесь на входе в колонну синтеза,
5 — процессы в колонне синтеза,
6 — газовая смесь на выходе из колонны синтеза,
7 — жидкий аммиак после водяного холодильника,
8 — газовая смесь после водяного холодильника,
9 — продувочные газы,
10 — газы, остающиеся в цикле.

Правый нижний индекс показывает, какая из составных частей рассматривается. Отсутствие такого индекса означает, что рассматривается вся совокупность газов, жидкостей или процессов, определяемая левым верхним индексом.

Схему процесса синтеза аммиака см. на рис. 2.

Ввиду того что формула для определения концентрации аммиака в азотно-водородной смеси (Ларсона и Блека) и табличные данные о растворимости газов в жидком аммиаке предусматривают измерение давления в технических атмосферах (*ат*), дальнейший материальный расчет производим не в $н/м^2$, а в *ат*.

1) Производительность агрегата в час

$$\frac{200\,000}{24} = 8333 \text{ кг/ч}.$$

Дальнейший расчет производим на часовую производительность.

2) Полезная производительность 1 $м^3$ катализатора в час

$$\frac{8333}{3,50} = 23,81 \text{ кг/ч на 1 } м^3 \text{ катализатора.}$$

3) При объемной скорости на входе 24 000 $нм^3/ч$ на 1 $м^3$ катализатора объемная скорость на выходе составит около 21 000 $нм^3/ч$ на 1 $м^3$ катализатора. При 500° С и 300 *ат* содержание аммиака в газе в лабораторных условиях 21,5% (рис. 4).

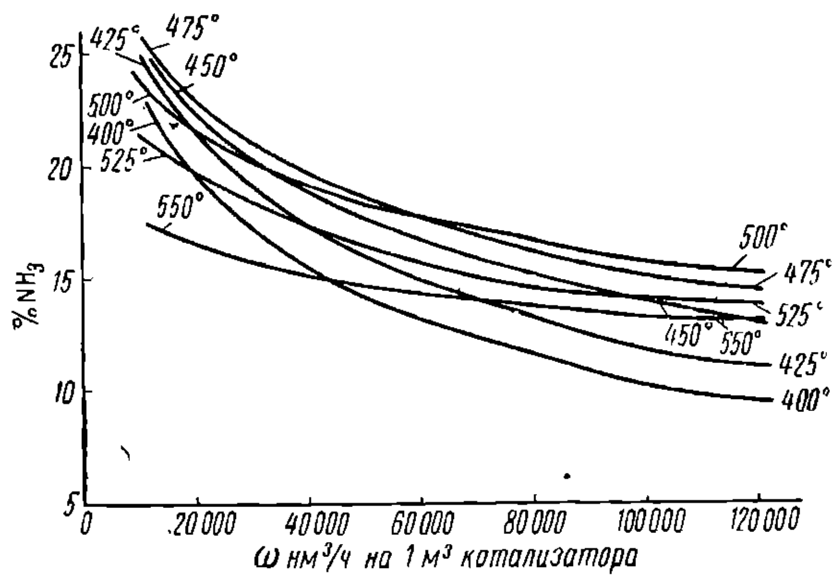


Рис. 4. Зависимость содержания аммиака в газе от объемной скорости и температуры (°С) при 300 *ат* (в лабораторных условиях на газе, не содержащем аргона и метана)

4) Содержание аммиака в газе, поступающем в колонну синтеза, определяется условиями вторичной конденсации. При температуре вторичной конденсации — 2° С и давлении 280 *ат* концентрация аммиака определится по формуле Ларсона и Блека:

$$\lg {}^4c_{NH_3} = 4,1856 + \frac{5,987879}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T} =$$

$$= 4,1856 + \frac{5,987879}{\sqrt{280}} - \frac{1099,544}{273,15 - 2} = 0,4884;$$

$${}^4c_{NH_3} = 3,08\%.$$

Снижение давления против 300 *ат* происходит за счет сопротивления, оказываемого системой, так как циркуляционный компрессор *5* установлен после конденсационной колонны.

5) Эффективное давление в колонне находим по уравнению

$$P_{эф} = {}^{4}P\,(1 - {}^{4}c_{ин})^2\,(1 - {}^{4}c_{NH}\ ) = 300\,(1 - 0{,}070)^2\,(1 - 0{,}0308) = 252\ ат,$$

где ${}^{4}c_{ин}$ — суммарное содержание аргона и метана в газе — в объемных долях.

6) При 300 *ат* и 500° С равновесная концентрация аммиака 26,44% а при 252 *ат* она равна 22,64% (приложение, рис. I).

7) Поправочный коэффициент на снижение эффективного давления

$$\frac{22{,}64}{26{,}44} = 0{,}856.$$

8) Концентрация аммиака на выходе из колонны с учетом поправочного коэффициента

$${}^{6}c_{NH_3} = 21{,}5 \cdot 0{,}856 = 18{,}40\%.$$

9) Производительность 1 $м^3$ катализатора. На каждый кубический метр катализатора поступает ${}^{4}W$ $нм^3/ч$ газовой смеси. Расчет производим на 1 $нм^3$ газовой смеси, т. е. определяем количество аммиака (в *кг*), образующееся в колонне синтеза из 1 $нм^3$ поступающей газовой смеси. Полученный результат пересчитываем на ${}^{4}W$ $нм^3/ч$.

Если в поступающих газах содержится ${}^{4}c_{NH_3}$ объемн. % аммиака, ${}^{4}c_{H_2}$ % водорода, ${}^{4}c_{N_2}$ % азота, то при образовании *x моль* аммиака, согласно реакции (5) (стр. 7), объем азота уменьшится на

$$\frac{x}{2} \cdot \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}} \cdot 10^{-3} = \frac{x}{2} \cdot \frac{28{,}016}{1{,}25055} \cdot 10^{-3}\ нм^3.$$

Объем водорода соответственно уменьшится на

$$\frac{3x}{2} \cdot \frac{2{,}016}{0{,}08988} \cdot 10^{-3}\ нм^3.$$

Объем аммиака увеличится на

$$x \cdot \frac{17{,}032}{0{,}7710} \cdot 10^{-3}\ нм^3.$$

Общий объем смеси после реакции

$$1 - \frac{x}{2} \cdot \frac{28{,}016}{1{,}25055} \cdot 10^{-3} - \frac{3 \cdot x}{2} \cdot \frac{2{,}016}{0{,}08988} \cdot 10^{-3} + x \cdot \frac{17{,}032}{0{,}7710} \cdot 10^{-3} =$$

$$= 1 - x \cdot 11{,}202 \cdot 10^{-3} - x \cdot 33{,}645 \cdot 10^{-3} + x \cdot 22{,}091 \cdot 10^{-3} = 1 - 22{,}756 \cdot 10^{-3}\ x\ нм^3.$$

В этом объеме содержится

$$\frac{{}^{4}c_{NH_3}}{100} + x \cdot 22{,}091 \cdot 10^{-3}\ нм^3\ \text{аммиака.}$$

Тогда общая концентрация аммиака в выходящем газе

$$\frac{\left(\frac{{}^4c_{NH_3}}{100}+x\cdot 22,091\cdot 10^{-3}\right)\cdot 100}{1-22,756\cdot 10^{-3}x}={}^6c_{NH_3}\ \%.$$

Отсюда находим x:

$${}^4c_{NH_3}+x\cdot 22,091\cdot 0,1={}^6c_{NH_3}-22,756\cdot 10^{-3}\cdot {}^6c_{NH_3}\cdot x,$$

$$x\cdot 22,091\cdot 0,1+22,756\cdot 10^{-3}\cdot {}^6c_{NH_3}\cdot x={}^6c_{NH_3}-{}^4c_{NH_3},$$

$$(22,091\cdot 0,1+22,756\cdot 10^{-3}\cdot {}^6c_{NH_3})\,x={}^6c_{NH_3}-{}^4c_{NH_3},$$

$$x=\frac{{}^6c_{NH_3}-{}^4c_{NH_3}}{2,2091+0,022756\cdot {}^6c_{NH_3}}\ \textit{моль}\ NH_3\ \text{или}$$

$$\frac{({}^6c_{NH_3}-{}^4c_{NH_3})\cdot 0,017032}{2,2091+0,022756\cdot {}^6c_{NH_3}}\ \textit{кг}\ NH_3 \text{ на 1 } \textit{нм}^3 \text{ поступающей газовой смеси.}$$

Для упрощения умножаем числитель и знаменатель на 45,268.

Формула для определения количества образовавшегося в колонне аммиака имеет вид

$$\frac{({}^6c_{NH_3}-{}^4c_{NH_3})\,0,7710}{100+1,03\cdot {}^6c_{NH_3}}\ \textit{кг}\ NH_3 \text{ на 1 } \textit{нм}^3 \text{ поступающей газовой смеси.}$$

Отсюда при поступлении ${}^4W$ *нм*³/*ч* газовой смеси производительность катализатора (в расчете на 1 *м*³) составит

$$\frac{(18,40-3,08)\,24\,000\cdot 0,7710}{100+1,03\cdot 18,40}=2383\ \textit{кг/ч},$$

т. е. имеется некоторый запас производительности против необходимого по расчету согласно п. 2.

10) Для получения 8333 *кг* аммиака в колонну должно поступать газовой смеси

$${}^4v=\frac{8333\,(100+1,03\cdot 18,40)}{(18,40-3,08)\,0,7710}=83\,919\ \textit{нм}^3.$$

11) Состав поступающей газовой смеси. По условию, в газовой смеси, поступающей в колонну синтеза, содержится 7% аргона и метана. Допускаем, что

$${}^4c_{Ar}=3,07\% \quad \text{и} \quad {}^4c_{CH_4}=3,93\%.$$

Концентрация аммиака 3,08%. Тогда сумма водорода и азота будет

$$100 - (3,07 + 3,93 + 3,08) = 89,92\%.$$

Допускаем, что на входе в колонну соотношение водорода и азота соответствует стехиометрическому, а с учетом несколько больших потерь водорода по сравнению с азотом — 3,007 : 1. Таким образом, концентрация азота

$$^4c_{N_2} = \frac{89,92}{3,007 + 1} = 22,44\%,$$

водорода

$$^4c_{H_2} = 89,92 - 22,44 = 67,48\%$$

Эти концентрации должны быть проверены после расчета всего агрегата.

В поступающем газе содержится:

аммиака

$$^4v_{NH_3} = {}^4v \cdot {}^4c_{NH_3} = 83\,919 \cdot 0,0308 = 2585 \text{ нм}^3, \text{ или } 1993 \text{ кг},$$

водорода

$$^4v_{H_2} = {}^4v \cdot {}^4c_{H_2} = 83\,919 \cdot 0,6748 = 56\,629 \text{ нм}^3, \text{ или } 5090 \text{ кг},$$

азота

$$^4v_{N_2} = {}^4v \cdot {}^4c_{N_2} = 83\,919 \cdot 0,2244 = 18\,831 \text{ нм}^3, \text{ или } 23\,549 \text{ кг},$$

аргона

$$^4v_{Ar} = {}^4v \cdot {}^1c_{Ar} = 83\,919 \cdot 0,0307 = 2576 \text{ нм}^3, \text{ или } 4595 \text{ кг},$$

метана

$$^4v_{CH_4} = {}^4v \cdot {}^4c_{CH_4} = 83\,919 \cdot 0,0393 = 3298 \text{ нм}^3, \text{ или } 2364 \text{ кг}.$$

Общая масса газов 37 591 *кг*.

12) Состав газовой смеси после колонны синтеза. По условию, в колонне синтеза образуется 8333 *кг*, или 10 808 *нм*³, аммиака, соответственно расходуется по реакции (5), стр. 7, 6853 *кг*, или 5480 *нм*³, азота и 1480 *кг*, или 16 461 *нм*³, водорода. В газовой смеси на выходе из колонны содержится:

аммиака

$$1993 + 8333 = 10\,326 \text{ кг}, \text{ или } 2585 + 10\,808 = 13\,393 \text{ нм}^3,$$

водорода

$$5090 - 1480 = 3610 \text{ кг}, \text{ или } 56\,629 - 16\,461 = 40\,168 \text{ нм}^3,$$

азота

$$23\,549 - 6853 = 16\,696 \text{ кг, или } 18\,831 - 5480 = 13\,351 \text{ нм}^3,$$

аргона

$$4595 \text{ кг, или } 2576 \text{ нм}^3,$$

метана

$$2364 \text{ кг, или } 3298 \text{ нм}^3$$

Общий объем газовой смеси 72 786 *нм*³.

13) Количество аммиака, конденсирующегося в водяном холодильнике, и количество растворенных в нем газов. Температура паро-жидкостной смеси на выходе из водяного холодильника 28°С, а давление с учетом потерь в колонне синтеза 290 *ат*. Отсюда в газовой смеси, согласно расчету по формуле Ларсона и Блека, должно содержаться 7,66% аммиака. Допускаем для первоначального определения количества конденсирующегося аммиака, что газы в аммиаке не растворимы. Тогда объем газов, кроме аммиака, равен

$$72\,786 - 13\,393 = 59\,393 \text{ нм}^3.$$

Отсюда объем газообразного аммиака будет

$$\frac{59\,393 \cdot 7{,}66}{100 - 7{,}66} = 4927 \text{ нм}^3.$$

Конденсируется $13\,393 - 4927 = 8466$ *нм*³, или 6527 *кг* аммиака. Общий объем несконденсировавшихся газов

$$59\,393 + 4927 = 64\,320 \text{ нм}^3.$$

Парциальные давления газов (в *ат*):

водород

$$290 \cdot \frac{40\,168}{64\,320} = 181{,}1,$$

азот

$$290 \cdot \frac{13\,351}{64\,320} = 60{,}2,$$

аргон

$$290 \cdot \frac{2576}{64\,320} = 11{,}6;$$

метан

$$290 \cdot \frac{3298}{64\,320} = 14{,}9$$

При 28°C и найденных парциальных давлениях в 1000 *кг* жидкого аммиака растворяется 19,08 *нм*³ водорода, 6,70 *нм*³ азота, 1,86 *нм*³ аргона и 5,70 *нм*³ метана (приложение, табл, IV, V, VI и VII). Тогда в 6527 *кг* жидкого аммиака растворится $\frac{6527 \cdot 19,08}{1000} = 125$ *нм*³ водорода, $6527 \cdot 10^{-3} \cdot 6,70 = 44$ *нм*³ азота, 12 *нм*³ аргона и 37 *нм*³ метана. Остается в газообразном виде $40\,168 - 125 = 40\,043$ *нм*³ водорода, $13\,351 - 44 = 13\,307$ *нм*³ азота, 2564 *нм*³ аргона и 3261 *нм*³ метана. Общий объем этих газов 59 175 *нм*³. Отсюда объем аммиака, присутствующего в газообразном виде

$$\frac{59\,175 \cdot 7,66}{100 - 7,66} = 4909 \text{ нм}^3 \text{ или } 3785 \text{ кг.}$$

Конденсируется

$$13\,393 - 4909 = 8484 \text{ нм}^3\text{, или } 6541 \text{ кг, аммиака.}$$

Общий объем газов

$$59\,175 + 4909 = 64\,084 \text{ нм}^3$$

Парциальные давления газов (в *ат*):
водород

$$290 \cdot \frac{40\,043}{64\,084} = 181,2,$$

азот

$$290 \cdot \frac{13\,307}{64\,084} = 60,2,$$

аргон

$$290 \cdot \frac{2564}{64\,084} = 11,6,$$

метан

$$290 \cdot \frac{3261}{64\,084} = 14,8.$$

Растворимость газов (в *нм*³ на 1000 *кг* NH_3) не изменилась, так как парциальные давления остались прежними. Увеличение количества жидкого аммиака на 14 *кг* означает, например, изменение объема растворившегося водорода всего на $19,08 \cdot 0,014 = 0,27$ *нм*³. Другие газы имеют меньшую растворимость, поэтому изменением количества растворившихся газов, происходящим за счет увеличения массы жидкого аммиака, можем преиебречь.

Таким образом после водяного холодильника паро-жидкостная смесь имеет следующий состав:

Компонент	Жидкость		Газ		
	кг	*нм*^{3}	*кг*	*нм*^{3}	% по объему
Аммиак	6541	8484	3 785	4 909	7,66
Водород	11	125	3 599	40 043	62,49
Азот	55	44	16 641	13 307	20,76
Аргон	21	12	4 574	2 564	4,00
Метан	27	37	2 337	3 261	5,09
Всего	6655	8702	30 936	64 084	100,00

Паро-жидкостная смесь после водяного холодильника поступает в сепаратор продувки *8* (см. рис. 2). В сепараторе отделяется жидкий аммиак с растворившимися в нем газами от остальной массы газов. На выходе из сепаратора газы делятся на два потока: один, больший по объему, поступает на смещение со свежим газом, другой меньший, выводится в качестве газов продувки.

14) Количество газов, растворенных в жидком аммиаке вторичной конденсации (предварительное определение). Принимаем, что из 8333 — — 6541 = 1792 *кг* аммиака, которые еще должны быть выделены, 92,5% выводятся из системы в испаритель в жидком виде. При этом допущении в виде жидкости выводится 1792·0,925 = 1658 *кг* аммиака. Ориентировочно можно принять, что в таком количестве аммиака растворится 20 *нм*^{3} водорода, 8 *нм*^{3} азота, 2 *нм*^{3} аргоиа, 4 *нм*^{3} метана.

15) Количество продувочных газов. Как указано выше, для получения 8333 *кг* аммиака необходимо 16 461 *нм*^{3} водорода и 5480 *нм*^{3} азота. Всего иадо 21 941 *нм*^{3} смеси водорода и азота или

$$\frac{21\,941\cdot 100}{24{,}75+74{,}29}=22\,154\ \textit{нм}^3 \text{ свежей азото-водородиой смеси.}$$

Однако нужно вводить некоторое дополнительиое количество азотоводородной смеси для компенсации растворения газов в жидком аммиаке и газов продувки. Обозначим этот резервный объем через x. Тогда общий объем свежей газовой смеси будет $22\,154 + x$. В этом объеме содержится:

водорода

$$16\,458 + x \cdot 0{,}7429 \text{ нм}^3,$$

азота

$$5483 + x \cdot 0{,}2475 \text{ нм}^3,$$

аргона

$$84 + x \cdot 0{,}0038 \text{ нм}^3,$$

метана

$$129 + x \cdot 0{,}0058 \text{ нм}^3,$$

$$\text{всего } 22\,154 + x.$$

Из этого количества расходуется на синтез аммиака и удаляется с растворенными газами $16\,461 + 125 + 20 = 16\,606$ $нм^3$ водорода, $5480 + 44 + 8 = 5532$ $нм^3$ азота, $12 + 2 = 14$ $нм^3$ аргона и $37 + 4 = 41$ $нм^3$ метана. Другими словами, при продувке должно быть удалено:

$$16\,458 + x \cdot 0{,}7429 - 16\,606 = x \cdot 0{,}7429 - 148 \text{ нм}^3 \text{ водорода},$$

$$5480 + x \cdot 0{,}2475 - 5532 = x \cdot 0{,}2475 - 49 \text{ нм}^3 \text{ азота},$$

$$84 + x \cdot 0{,}0038 - 14 = 70 + x \cdot 0{,}0038 \text{ нм}^3 \text{ аргона},$$

$$129 + x \cdot 0{,}0058 - 41 = 88 + x \cdot 0{,}0058 \text{ нм}^3 \text{ метана}.$$

Обозначаем общий объем продувочных газов через y. Учитывая состав газов, вычисленный в п. 13, получим количество удаляющихся газов: аммиака $y \cdot 0{,}0766$ $нм^3$, водорода $y \cdot 0{,}6249$ $нм^3$, азота $y \cdot 0{,}2076$ $нм^3$; аргона $y \cdot 0{,}0400$ $нм^3$ и метана $y \cdot 0{,}0509$ $нм^3$. Приравниваем количества продувочных газов, выраженные через x и y. Получим:

для водорода

$$0{,}7429x - 148 = 0{,}6249y,$$

для азота

$$0{,}2475x - 49 = 0{,}2076y,$$

для аргона

$$70 + 0{,}0038x = 0{,}0400y,$$

для метана

$$88 + 0{,}0058x = 0{,}0509y.$$

Имеем четыре уравнения с двумя неизвестными. Для решения разбиваем их на две пары:

$$\begin{cases} 0{,}7429x - 148 = 0{,}6249y, \\ 70 + 0{,}0038x = 0{,}0400y \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} 0{,}2475x - 49 = 0{,}2076y, \\ 88 + 0{,}0058x = 0{,}0509y. \end{cases}$$

В одну пару включаем уравнения, относящиеся к водороду и аргону, в другую — к азоту и метану. Решение этих уравнений дает (в *нм*^{3}): $x_1 = 1816$, $x_2 = 1822$, $y_1 = 1922$, $y_2 = 1936$. Это значит, что разные примеси требуют разного, хотя и близкого, объема продувки. Принимаем, что продувка определяется средним из полученных результатов, т. е. объем ее $y = 1929$ *нм*^{3}. Среднее значение $x = 1819$ *нм*^{3}.

В объеме 1929 *нм*^{3} содержится: 148 *нм*^{3}, или 114 *кг*, аммиака; 1206 *нм*^{3}, или 108 *кг*, водорода; 400 *нм*^{3}, или 500 *кг*, азота; 77 *нм*^{3}, или 138 *кг*, аргона; 98 *нм*^{3}, или 70 *кг*, метана.

16) Количество циркулирующего газа. Количество циркулирующего газа получаем как разность между количеством имеющихся после водяного холодильника газов (п. 13) и количеством газов продувки (п.15):

аммиак

$$3785 - 114 = 3671 \text{ кг, или } 4909 - 148 = 4761 \text{ нм}^3,$$

водород

$$3599 - 108 = 3491 \text{ кг, или } 40\,043 - 1206 = 38\,837 \text{ нм}^3,$$

азот

$$16\,641 - 500 = 16\,141 \text{ кг, или } 13\,307 - 400 = 12\,907 \text{ нм}^3,$$

аргон

$$4574 - 138 = 4436 \text{ кг, или } 2564 - 77 = 2487 \text{ нм}^3,$$

метан

$$2337 - 70 = 2267 \text{ кг, или } 3261 - 98 = 3163 \text{ нм}^3.$$

17) Количество свежей азото-водородной смеси, подающейся на синтез. По расчету, согласно п. 15, общий объем свежей азото-водородной смеси составляет

$$22\,154 + 1819 = 23\,973 \text{ нм}^3.$$

В этом объеме содержится:

водорода

$$17\,810 \text{ нм}^3, \text{ или } 1601 \text{ кг},$$

азота

$$5933 \text{ нм}^3, \text{ или } 7420 \text{ кг},$$

аргона

$$91 \text{ нм}^3, \text{ или } 162 \text{ кг},$$

метана

$$139 \text{ нм}^3, \text{ или } 100 \text{ кг}.$$

Кроме этого, по условию, в каждых 8000 *нм³* сухих газов содержится 1 *кг* паров воды. Следовательно, в 23 973 *нм³* будет 3 *кг*, или 4 *нм³*, паров воды.

18) Количество азото-водородной смеси после смещения циркулирующего и свежего газов:

аммиака

$$3671 \text{ кг, или } 4761 \text{ нм}^3,$$

водорода

$$3491 + 1601 = 5092 \text{ кг, или } 38\,837 + 17\,810 = 56\,647 \text{ нм}^3,$$

азота

$$16\,141 + 7420 = 23\,561 \text{ кг, или } 12\,907 + 5933 = 18\,840 \text{ нм}^3,$$

аргона

$$4436 + 162 = 4598 \text{ кг, или } 2487 + 91 = 2578 \text{ нм}^3,$$

метана

$$2267 + 100 = 2367 \text{ кг, или } 3163 + 139 = 3302 \text{ нм}^3.$$

Общий объем газов 86 128 *нм³*. Кроме этого, в газе содержится 3 *кг*, или 4 *нм³*, паров воды.

19) Количество аммиака, конденсирующегося в колонне. По расчету согласно п. 4 содержание аммиака после вторичной конденсации 3,08% по объему. Для первоначального определения количества жидкого аммиака, сконденсировавшегося в колонне, допускаем, что в жидком аммиаке газы не растворяются. Учитывая, что объем газов, за исключением аммиака, составляет 86 128 — 4761 = 81 367 *нм³*, находим объем оставшегося газообразного аммиака:

$$\frac{81\,367 \cdot 3{,}08}{100 - 3{,}08} = 2586 \text{ нм}^3$$

Конденсируется в жидкость

$$4761 - 2586 = 2175 \text{ нм}^3, \text{ или } 1677 \text{ кг, аммиака}$$

Объем оставшихся газов

$$86\,128 - 2175 = 83\,953 \text{ нм}^3$$

Парциальные давления газов (в *ат*):

водород

$$280 \cdot \frac{56\,647}{83\,953} = 188{,}9,$$

азот

$$280 \cdot \frac{18\,840}{83\,953} = 62{,}8,$$

аргон

$$280 \cdot \frac{2578}{83\,953} = 8{,}6,$$

метан

$$280 \cdot \frac{3302}{83\,953} = 11{,}0.$$

При этих условиях растворимость (в *нм*^{3} на 1000 *кг* жидкого аммиака) водорода 11,99, азота 4,96, аргона 1,27, метана 2,60 (см. приложение, табл. IV, V, VI и VII). В 1677 *кг* жидкого аммиака растворится 20 *нм*^{3} водорода, 8 *нм*^{3} азота, 2 *нм*^{3} аргона, 4 *нм*^{3} метана. Это совпадает с принятым по п. 14.

Объем газов за вычетом аммиака и растворившихся в жидком аммиаке газов

$$81\,367 - (20 + 8 + 2 + 4) = 81\,333 \text{ нм}^3.$$

Объем газообразного аммиака

$$\frac{81\,333 \cdot 3{,}08}{100 - 3{,}08} = 2585 \text{ нм}^3.$$

Конденсируется

$$4761 - 2585 = 2176 \text{ нм}^3, \text{ или } 1678 \text{ кг}, NH_3.$$

Очевидно, что парциальные давления газов не изменились. Количество жидкого аммиака изменилось незначительно и не оказывает существенного влияния на объем растворенных газов.

Таким образом, выделяется в жидком виде: а) 1678 *кг* аммиака, в котором растворено 2 *кг* водорода; б) 10 *кг* азота; в) 3 *кг* аргона; г) 3 *кг* метана. Кроме этого, в жидком аммиаке растворяется весь поступивший водяной пар.

20) Количество газовой смеси, поступающей в колонну синтеза: аммиака

$$3671 - 1678 = 1993 \text{ кг/ч}, \text{ или } 2585 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

водорода

$$5092 - 2 = 5090 \text{ кг/ч}, \text{ или } 56\,647 - 20 = 56\,627 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

азота

$$23\,561 - 10 = 23\,551 \text{ кг/ч, или } 18\,840 - 8 = 18\,832 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

аргона

$$4598 - 3 = 4595 \text{ кг/ч, или } 2578 - 2 = 2576 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

метана

$$2367 - 3 = 2364 \text{ кг/ч, или } 3302 - 4 = 3298 \text{ нм}^3/\text{ч}$$

Сравнивая полученные данные с результатами расчета согласно п. 11, видим, что по аммиаку, аргону и метану совпадение полное. По водороду имеется незначительное расхождение (на 2 *нм*³), которое даже не отразилось на массе водорода. Расхождение по азоту 1 *нм*³, что должно соответствовать 1 *кг*, однако в связи с округлением цифр до целых чисел расхождение увеличилось до 2 *кг*. Всеми этими очень малыми расхождениями пренебрегаем.

21) Общее количество товарного аммиака. Из водяного холодильника выводится 6541 *кг* NH_3, из газов продувки 114 *кг* и из испарителя 1678 *кг*; итого 8333 *кг* в час.

22) Фактически в час в колонну поступает согласно п. 11 газовой смеси 83 919 *нм*³/*ч*, или 23 977 *нм*³/*ч* на 1 *м*³ катализатора.

23) Уходит из колонны (п. 12) газовой смеси 72 786 *нм*³/*ч*, или 20 796 *нм*³/*ч* на 1 *м*³ катализатора. Это весьма близко к исходным данным.

Сводный материальный баланс агрегата синтеза аммиака за 1 *ч*

Компонент	Поступает в колонну синтеза		Образуется (+) или расходуется (—) в колонне синтеза		Поступает в водяной холодильник	
	кг	*нм*³	*кг*	*нм*³	*кг*	*нм*³
1	2	3	4	5	6	7
Аммиак	1 993	2 585	+8333	+10 808	10 326	13 393
Водород	5 090	56 629	—1480	—16 461	3 610	40 168
Азот	23 549	18 831	—6853	— 5 480	16 696	13 351
Аргон	4 595	2 576	—	—	4 595	2 576
Метан	2 364	3 298	—	—	2 364	3 298
Всего	37 591	83 919	0	—11 133	37 591	72 786

Компонент	Удаляется из холодильника				Жидкий аммиак в сборник		Газы на продувку и смешение	
	жидкости		газа					
	кг	нм³	кг	нм³	кг	нм³	кг	нм³
	8	9	10	11	12	13	14	15
Аммиак	6541	8484	3 785	4 909	6541	8484	3 785	4 909
Водород	11	125	3 599	40 043	11	125	3 599	40 043
Азот	55	44	16 641	13 307	55	44	16 641	13 307
Аргон	21	12	4 574	2 564	21	12	4 574	2 564
Метан	27	37	2 337	3 261	27	37	2 337	3 261
Всего	6655	8702	30 936	64 084	6655	8702	30 936	64 084

Компонент	Выводится при продувке		Поступает на смешение		Вводится свежей смеси		Поступает в конденсационную колонну	
	кг	нм³	кг	нм³	кг	нм³	кг	нм³
	16	17	18	19	20	21	22	23
Аммиак	114	148	3 671	4 761	—	—	3 671	4 761
Водород	108	1206	3 491	38 837	1601	17 810	5 092	56 647
Азот	500	400	16 141	12 907	7420	5 933	23 561	18 840
Аргон	138	77	4 436	2 487	162	91	4 598	2 578
Метан	70	98	2 267	3 163	100	139	2 367	3 302
Пары воды	—	—	—	—	3	4	3	4
Всего	930	1929	30 006	62 155	9286	23 977	39 292	86 132

Продолжение таблицы см. стр. 60.

Компонент	Разделяется в конденсационной колонне				Поступает в испаритель		Поступает в колонну синтеза	
	жидкости		газа					
	кг	нм³	кг	нм³	кг	нм³	кг	нм³
	24	25	26	27	28	29	30	31
Аммиак	1678	2176	1 993	2 585	1678	2176	1 993	2 585
Водород	2	20	5 090	56 627	2	20	5 090	56 627
Азот	10	8	23 551	18 832	10	8	23 551	18 832
Аргон	3	2	4 595	2 576	3	2	4 595	2 576
Метан	3	4	2 364	3 298	3	4	2 364	3 298
Вода	3	4	—	—	3	4	—	—
Всего	1699	2214	37 593	83 918	1699	2214	37 593	83 918

Тепловой расчет колонны синтеза аммиака

Исходные данные

Состав и количество поступающих, образующихся и выходящих газов по материальному расчету агрегата синтеза см. сводный материальный баланс агрегата синтеза аммиака, стр. 58.

Температура газа на входе в колонну (в °С)	36
Температура газа на входе в слой катализатора (в °С)	440
Температура газа на выходе из катализаторной коробки (в °С)	480
Температура газа на выходе из колонны (в °С)	90
Температура воды, поступающей в колонну (в °С)	220
Температура воды, выходящей из колонны (в °С)	280
Давление воды (в $н/м^2$)	$100 \cdot 10^5$

Схема колонны синтеза показана на рис. 5.

В дальнейшем расчете буквенные обозначения величин снабжены индексами. Правый нижний индекс означает, что величина относится к состоянию вещества в следующих точках колонны синтеза или к реакции образования аммиака: $3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$:

1 — вход в колонну синтеза,

2 — точка щели между стенками колонны и насадкой на уровне перехода из катализаторной коробки в теплообменник,

3 — вход в трубное пространство теплообменника,

4 — выход из трубного пространства теплообменника и вход в центральную трубу катализаторной коробки,

5 — выход из центральной трубы и вход во внутренние трубки Фильда,

6 — выход из внутренних трубок Фильда и вход в наружные трубки Фильда,

7 — выход из наружных трубок Фильда и вход в слой катализатора,

8 — реакция образования аммиака в колоние,

9 — выход из катализаторной коробки и вход в межтрубное пространство теплоотводящего устройства,

10 — выход из межтрубного пространства теплоотводящего устройства и вход в межтрубное пространство теплообменника,

11 — выход из межтрубного пространства теплообменника или, что то же, из колонны,

12 — вход воды в трубное пространство теплоотводящего устройства,

13 — выход воды из трубного пространства теплоотводящего устройства.

Целью расчета является определение количества тепла, которое может быть полезно использовано.

Энтальпия поступающего газа i_1, содержащего 3,08% аммиака при температуре на входе в колонну 36°C, составляет по диаграмме $i - t$ (приложение, рис. II) 4160 *кдж/кг*.

Опускаясь по щели между стенкой колонны и катализаторной коробкой, газ нагревается за счет тепла катализаторной коробки. Температура газа при этом увеличивается на 8—10 *град*. Принимаем, что газ нагрелся на 9 *град* и его температура в щели на уровне перехода катализаторной коробки в теплообменник (точка *2*, см. цифровые индексы) 45°C. Тогда по диаграмме $i - t$ находим, что $i_2 = 4190$ *кдж/кг*. Таким образом, энтальпия каждого килограмма газовой смеси увеличилась на $i_2 - i_1 = 4190 - 4160 = 30$ *кдж*. Это же количество тепла на килограмм смеси отдала катализаторная коробка.

Опускаясь ниже по щели между стенками колонны и теплообменником, газ продолжает нагреваться — теперь за счет горячего газа, охлаждающегося в теплообменнике. Температура газа за время прохождения по щели от точки *2* до входа в теплообменник *3* увеличивается примерно на 6—8 *град*. Принимаем увеличение равным 7 *град*. Тогда температура газа в точке *3* равна 52°C, а энтальпия $i_3 = 4210$ *кдж/кг*.

Тепло, выделившееся из 1 *кг* смеси в катализаторной коробке за счет тепла реакции,

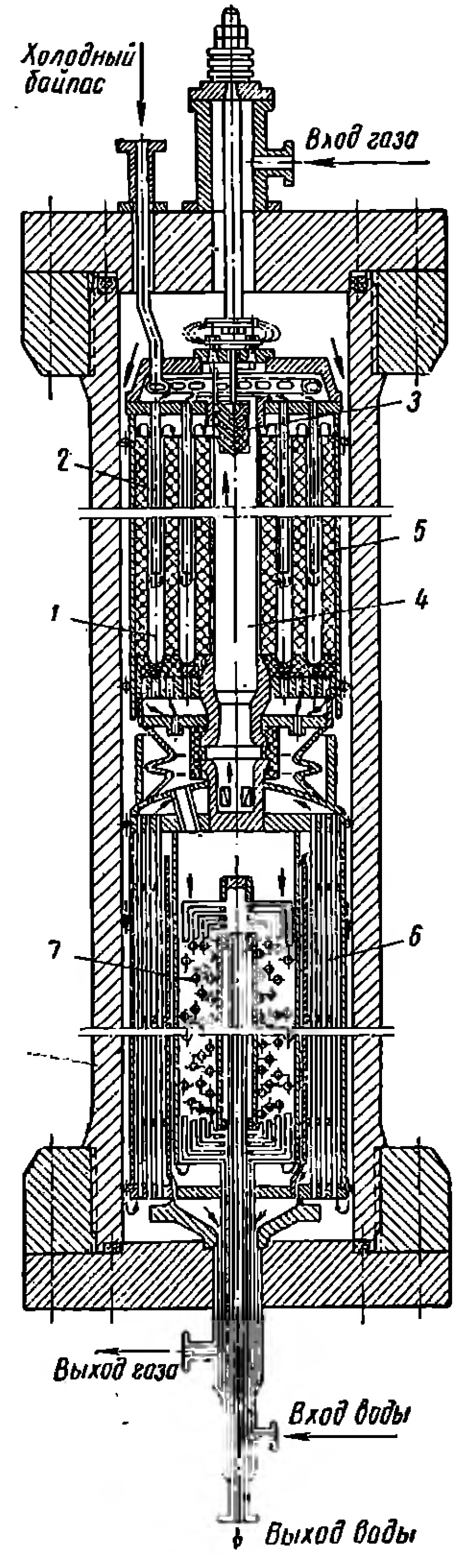


Рис. 5. Схема колонны синтеза аммиака с использованием тепла:

1 — наружные трубки Фильда; *2* — внутренние трубки Фильда; *3* — пусковой нагреватель; *4* — центральная труба; *5* — катализатор; *6* — теплообменник; *7* — теплоотводящее устройство можно выразить как разность энтальпий газа, поступившего в слой катализатора, и газа, ушедшего из слоя. Это тепло составляет $i_7 - i_9$ *кдж/кг*. С другой стороны, все выделившееся тепло должно быть поглощено нагреваемыми газами (потерями в окружающую среду пренебрегаем, так как при температуре газа в щели порядка 40°C они ничтожны).

Газы нагреваются за счет отдачи тепла катализаторным слоем дважды: один раз в щели у коробки и второй раз — при прохождении через центральную трубку, внутренние и наружные трубки Фильда. В первом случае тепло, воспринимаемое газами, составляет $i_2 - i_1$, а во втором случае $i_7 - i_4$. Таким образом, уравнение теплового баланса катализаторной коробки приобретает вид

$$i_7 - i_9 = (i_2 - i_1) + (i_7 - i_4).$$

Отсюда после сокращения i_7 находим

$$i_4 = i_9 + i_2 - i_1.$$

Энтальпию i_9 можем найти по диаграмме $i - t$, так как знаем, что температура газа на выходе из слоя катализатора 480°C, а содержание аммиака 18,4%. Энтальпия $i_9 = 5000$ *кдж/кг*. Энтальпия

$$i_4 = 5000 + 4190 - 4160 = 5030 \text{ кдж/кг}.$$

Отсюда температура газа на выходе из теплообменника, или на входе в центральную трубку катализаторной коробки, по диаграмме $i - t$ равна 284°C. Энтальпия газа на входе в слой катализатора при 440°C и 3,08% аммиака равна $i_7 = 5580$ *кдж/кг*. Таким образом, газ при реакции в слое катализатора выделит

$$i_7 - i_9 = 5580 - 5000 = 580 \text{ кдж/кг},$$

при нагревании в щели получает 30 *кдж/кг* и при прохождении по центральной трубке и трубкам Фильда $5580 - 5030 = 550$ *кдж/кг*.

Как указано выше, газ поступает в теплообменник с температурой 52°C и энтальпией $i_3 = 4210$, а выходит из теплообменника с температурой 284° и энтальпией 5030 *кдж/кг*. Следовательно, газ в теплообменнике получил

$$i_4 - i_3 = 5030 - 4210 = 820 \text{ кдж/кг}.$$

Кроме этого, в щели у теплообменника к газу подведено

$$i_3 - i_2 = 4210 - 4190 = 20 \text{ кдж/кг тепла}.$$

Всего при охлаждении горячего газа в теплообменнике холодный газ поглотил

$$i_4 - i_2 = 5030 - 4190 = 840 \text{ кдж/кг}.$$

Это же количество тепла отдал горячий газ (потерями в окружающую среду пренебрегаем), т. е.

$$i_4 - i_2 = i_{10} - i_{11} = 840 \text{ кдж/кг}.$$

Зная температуру и состав газа, выходящего из колонны, находим, что $i_{11} = 3680$ *кдж/кг*. Тогда для горячего газа, поступающего в теплообменник

$$i_{10} = i_{11} + 840 = 3680 + 840 = 4520 \text{ кдж/кг}.$$

Газ, выходящий из катализаторной коробки, содержит $i_9 = 5000$ *кдж/кг* тепла, а поступающий в теплообменник 4520 *кдж/кг*. Разница в количестве тепла

$$i_9 - i_{10} = 5000 - 4520 = 480 \text{ кдж/кг}$$

расходуется на нагрев воды в теплоотводящем устройстве. Общее количество тепла, которое может быть использовано на нагрев воды найдем по уравнению

$$Q_{13} - Q_{12} = m_{12}(i_{13} - i_{12}) = Q_9 - Q_{10} = m_0(i_9 - i_{10}) = 37\,591 \cdot 480 = 18\,000\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Энтальпия воды при 280°C равна $i_{13} = 1234{,}5$ *кдж/кг*, а при 220°C $i_{12} = 945{,}8$ *кдж/кг* (приложение, табл. XXI). Отсюда, при нагревании воды от 220 до 280°C энтальпия увеличится на

$$i_{13} - i_{12} = 1234{,}5 - 945{,}8 = 288{,}7 \text{ кдж/кг}.$$

Таким образом, масса нагреваемой воды равна

$$m_{12} = \frac{Q_{13} - Q_{12}}{i_{13} - i_{12}} = \frac{18\,000\,000}{288{,}7} = 62\,350 \text{ кг/ч}$$

Тепло газа Q в любой точке определяется произведением массы газа на энтальпию его, например

$$Q_2 = m_2 i_2 = 37\,591 \cdot 4190 = 157\,500\,000 \text{ кдж/ч} = 157\,500 \text{ Мдж/ч}.$$

При расчете нужно помнить, что масса газа в любой точке есть величина постоянная.

Тепловой баланс колонны синтеза

Приход		Расход	
статья	*Мдж/ч*	статья	*Мдж/ч*
Катализаторная коробка			
С газом в колонну (Q_1) . . .	156 400	С газом в щели на уровне перехода катализаторной коробки в теплообменник (Q_2)	157 500
С газом в катализаторную коробку (Q_4)	189 100	С газом в теплоотводящее устройство	188 000
Всего	345 500	Всего	345 500
Теплообменный аппарат			
С газом в щели на уровне перехода катализаторной коробки в теплообменник (Q_2) . .	157 500	С газом на входе в теплообменник (Q_3)	158 300
С газом на входе в теплообменник (Q_3)	158 300	С газом на входе в катализаторную коробку (Q_4)	189 100
С газом из теплоотводящего устройства (Q_{10})	170 000	С газом на выходе из колоны (Q_{11})	138 400
Всего	485 800	Всего	485 800
Теплоотводящее устройство			
С газом из катализаторной коробкн (Q_0)	188 000	С газом в теплообменник (Q_{10}) .	170 000
С водой в колонну (Q_{12}) . . .	59 000	С водой из колонны (Q_{13}) . . .	77 000
Всего	247 000	Всего	247 000
Сводный тепловой баланс колонны			
С газом в колонну (Q_1) . . .	156 400	С газом из колонны (Q_{11}) . . .	138 400
С водой в колонну (Q_{12}) . . .	59 000	С водой из колонны (Q_{13}) . . .	77 000
Всего	215 400	Всего	215 400

Б. Производство азотной кислоты

Азотная кислота и ее соли имеют большое значение в народном хозяйстве. Основное количество производимой азотной кислоты используется для получения аммиачной селитры, потребляемой в качестве удобрения. В промышленности азотная кислота идет на изготовление взрывчатых веществ, синтетических красителей, лекарственных препаратов, пластических масс, искусственных волокон. Применяется она также в цветной металлургии.

Основной метод производства разбавленной азотной кислоты — окисление аммиака в окись азота в присутствии катализатора с последующим поглощением окислов азота водой. В промышленных условиях разбавленная азотная кислота производится тремя способами. По первому способу обе стадии — окисление аммиака и поглощение окислов азота водой — проводятся при атмосферном давлении. Этот способ отличается низкими энергетическими расходами, простотой оборудования и удобством его эксплуатации. Недостаток способа — большие капитальные затраты и наличие большого количества оборудования.

По второму способу обе стадии — окисление аммиака и поглощение окислов азота — проводятся под давлением $(8 \div 9) \cdot 10^5$ *н/м*^{2}. Этот способ характеризуется высоким уносом платины, большими энергетическими затратами и сравнительно малыми капитальными расходами.

Третий способ — комбинированный: окисление аммиака производится под атмосферным давлением, а поглощение окислов азота — под повышенным давлением. Этот способ сочетает в себе преимущества первого (низкий расход платины) и второго (низкий расход нержавеющей стали). В результате уменьшаются эксплуатационные расходы, а следовательно, и себестоимость кислоты. Это делает комбинированный способ наиболее выгодным.

Схема производства по третьему способу показана на рис. 6. Воздух, необходимый для окисления аммиака, забирается из атмосферы. Вначале он проходит аппарат *1*, предназначенный для очистки воздуха от механических и химических загрязнений, затем газодувкой *3* вместе с аммиаком подается в подогреватель аммиачно-воздушной смеси *4*. Газообразный аммиак из газгольдера под избыточным давлением 1500—2000 *н/м*^{2} проходит матерчатый фильтр *2* и поступает в газодувку. В подогревателе аммиачно-воздушная смесь подогревается до 65—75°С за счет тепла нитрозных газов и направляется в контактный аппарат *5*, в котором она вначале проходит тонкую очистку в картонном фильтре, расположенном в верхней части контактного аппарата, а затем идет в зону катализатора. В качестве катализатора применяются платинородиевые сетки, на которых при 800—850°С окисляется аммиак в NO

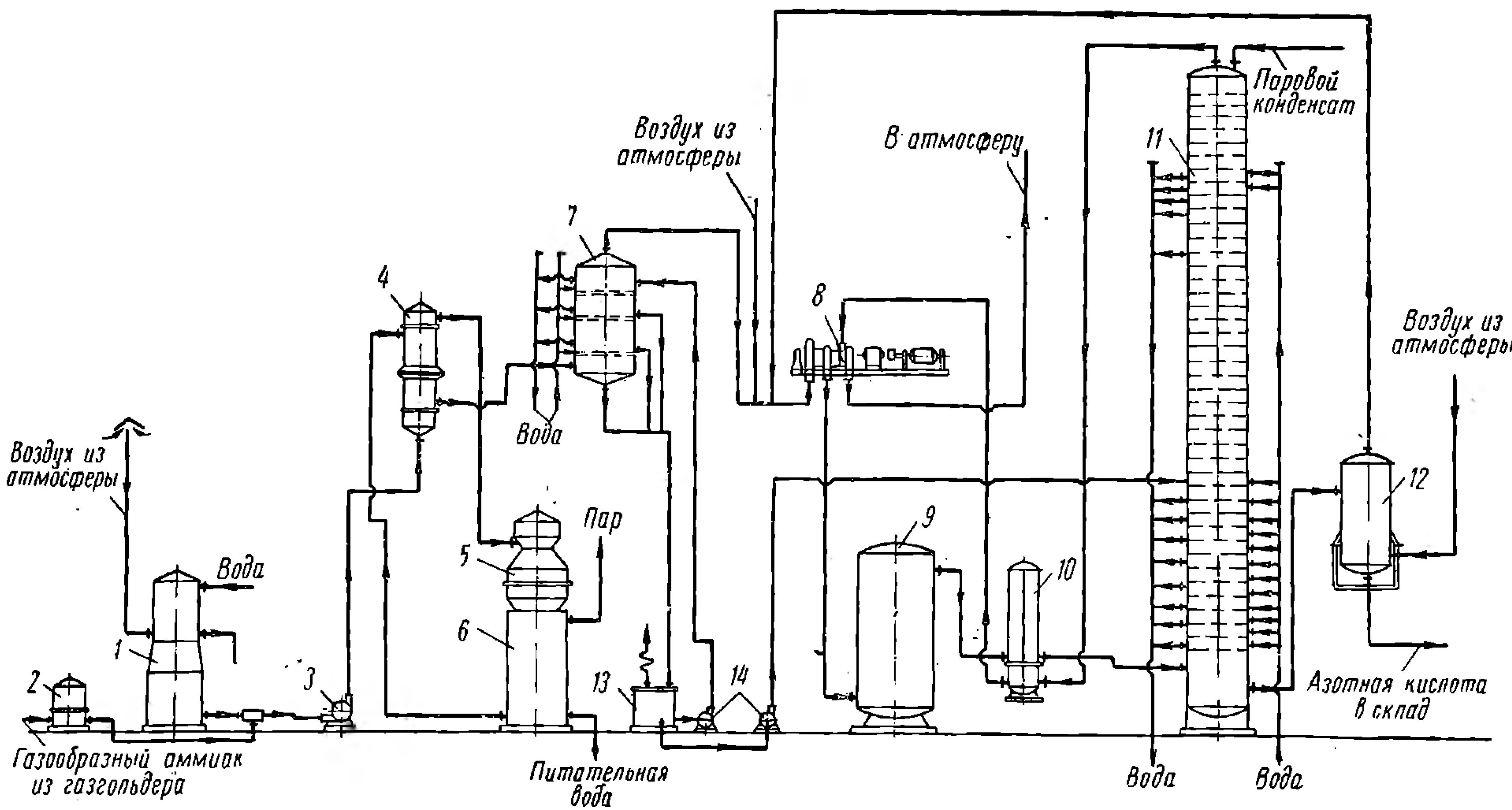


Рис. 6. Схема производства разбавленной азотной кислоты комбинированным способом:

1 — аппарат для очистки воздуха; *2* — матерчатый фильтр для аммиака; *3* — газодувка; *4* — подогреватель аммиачно-воздушной смеси; *5* — контактный аппарат с картонным фильтром; *6* — котел-утилизатор; *7* — газовый холодильник-промыватель; *8* — турбокомпрессор для нитрозных газов с рекуперационной турбиной; *9* — окислитель; *10* — подогреватель хвостовых газов; *11* — тарельчатая абсорбционная колонна; *12* — отдувочная колонна; *13* — сборник для кислого конденсата; *14* — центробежный насос

$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftarrows 4NO + 6H_2O + 904{,}80\ \textit{кдж}, \qquad (1)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightleftarrows 2N_2 + 6H_2O + 1266{,}28\ \textit{кдж}. \qquad (2)$$

По первой реакции окисляется 97—98% NH_3, по второй реакции превращение претерпевает 2—3% NH_3. Образование N_2O в промышленных условиях практически не наблюдается.

Полученные нитрозные газы из контактного аппарата вначале направляются в котел-утилизатор *6*, в котором за счет охлаждения нитрозных газов с 800—850 до 150—170°С образуется перегретый пар давлением $(25 \div 40) \cdot 10^5$ *н/м²*. Этот пар расходуется ТЭЦ как энергетический пар, а также на различные технологические нужды. Из котла-утилизатора нитрозные газы проходят через подогреватель *4*, в котором охлаждаются до 100—110°С, а потом направляются в газовые холодильники-промыватели *7*. Здесь происходит дальнейшее охлаждение до 45—50°С. При охлаждении газов конденсируется часть водяных паров, образовавшихся при окислении аммиака. Одновременно с конденсацией водяных паров в холодильнике частично окисляется окись азота в двуокись:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 112{,}96\ \textit{кдж}, \qquad (3)$$

а также образуется азотная кислота концентрацией около 12%. Эта кислота для дальнейшего повышения концентрации подается в абсорбционную колонну *11* через сборник *13*.

Нитрозные газы из холодильников-промывателей поступают в турбокомпрессор *8*, где сжимаются до требуемого давления (от $3{,}5 \cdot 10^5$ до $7 \cdot 10^5$ *н/м²*). Компрессор снабжен газоохладителем для промежуточного охлаждения газа. Сжатые нитрозные газы после турбокомпрессора при 120—130°С идут в окислитель *9*. В окислителе окисляется окись азота в двуокись и газ нагревается до 200—220°С за счет тепла окисления. Далее нитрозные газы поступают в подогреватель хвостовых газов *10*, в котором охлаждаются до 90—110°С, нагревая хвостовые газы от 35 до 170—180°С. Хвостовые газы подогреваются перед подачей их в газовую турбину для рекуперации энергии сжатых газов. Из подогревателя нитрозные газы идут в тарельчатую абсорбционную колонну *11*, в которой образуется азотная кислота:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO + 71{,}46\ \textit{кдж}. \qquad (4)$$

Нитрозные газы поступают под первую нижнюю тарелку и поднимаются вверх, проходя последовательно 40 тарелок. На 27 тарелках уложены змеевики с охлаждающей водой для отвода реакционного тепла. На верхнюю тарелку абсорбционной колонны подается паровой конденсат, который стекает на нижележащие тарелки и поглощает идущие навстречу окислы азота. При этом образуется азотная кислота, которая при выходе из колонны достигает концентрации 47—49%. Выход по абсорбции 97,5—98,5%. Кислота из абсорбционной колонны подается в продувочную колонну *12*, где из кислоты отдуваются окислы азота. Затем готовая кислота направляется на склад.

Хвостовые газы, выходящие из абсорбционной колонны *11*, проходят подогреватель *10* и поступают в газовую турбину расширения, где за счет снижения давления газов до 2000 $н/м^2$ рекуперируется часть энергии. После рекуперационных турбин хвостовые газы через щелочной скруббер выбрасываются в атмосферу.

1. Окисление аммиака

Материальный расчет контактного аппарата

Исходные данные

Производительность агрегата (в $кг/ч$) моногидрата HNO_3 5600
Выход по окислению аммиака $\eta_к$ (в долях единицы) 0,975
Выход по абсорбции $\eta_а$ (в долях едиинцы) 0,985
Общий выход $\eta = \eta_к\,\eta_а$ . . . . $0{,}975 \cdot 0{,}985 = 0{,}96$
Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси (в объемн. %) 11,0
Воздух насыщен водяными парами при 31°С в результате прохождения через пенный промыватель воздуха.
Разрежение в промывателе воздуха (в $н/м^2$) 2500
Остаточное давление

$$101\,325 - 2500 = 98\,825 \ н/м^2,$$

где 101 325 — нормальное барометрнческое давление, $н/м^2$.
Упругость водяных паров в воздухе при 31°С и 100%-ном насыщении (в $н/м^2$) 4520.
Следовательно,

$$c_{H_2O} = \frac{100 \cdot 4520}{98\,825} = 4{,}57\% \text{ (по объему)}.$$

1) Расход аммиака

$$m_{NH_3} = \frac{M_{NH_3} \cdot 5600}{M_{HNO_3} \cdot \eta} = \frac{17 \cdot 5600}{63 \cdot 0{,}96} = 1573{,}6 \ кг/ч,$$

$$v_{NH_3} = \frac{m_{NH_3} \cdot 22{,}4}{M_{NH_3}} = \frac{1573{,}6 \cdot 22{,}4}{17} = 2073{,}1 \ нм^3/ч.$$

2) Количество аммиачно-воздушной смеси, поступающей на окисление,

$$c_{NH_3+в} = \frac{v_{NH_3} \cdot 100}{c_{NH_3}} = \frac{2073{,}1 \cdot 100}{11} = 18\,847{,}4 \ нм^3/ч.$$

В этом количестве аммиачно-воздушной смеси содержится воздуха

$$v_в = v_{NH_3+в} - v_{NH_3} = 18847{,}4 - 2073{,}1 = 16\,774{,}3 \text{ нм}^3/ч.$$

3) Состав воздуха, поступающего на окисление аммиака:

а) количество водяных паров

$$v_{H_2O} = \frac{v_в \cdot c_{H_2O}}{100} = \frac{16\,774{,}3 \cdot 4{,}57}{100} = 766{,}6 \text{ нм}^3/ч;$$

б) количество кислорода

$$v_{O_2} = (v_в - v_{H_2O})\, c_{O_2} = (16774{,}3 - 766{,}6)\ 0{,}209 = 3345{,}4 \text{ нм}^3/ч,$$

где a_{O_2} — содержание кислорода в атмосферном воздухе, равное 0,209 объемной доли;

в) количество азота

$$v_{N_2} = v_в - (v_{H_2O} + v_{O_2}) = 16774{,}3 - (766{,}6 + 3345{,}4) = 12662{,}3 \text{ нм}^3/ч.$$

4) Состав нитрозных газов, образующихся в результате окисления аммиака. Основные реакции, протекающие в контактном аппарате:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 904{,}80 \text{ кдж.}$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 1266{,}28 \text{ кдж}$$

По условию, по первой реакции окисляется 97,5% NH_3, по второй 2,5%. Состав нитрозных газов определяется стехиометрическими соотношениями в этих реакциях:

а) количество образующейся окиси азота (по первой реакции)

$$v_{NO} = v_{NH_3}\, \eta_к = 2073{,}1 \cdot 0{,}975 = 2021{,}6 \text{ нм}^3/ч;$$

б) количество образующегося азота (по второй реакции)

$$v_{N_2} = 0{,}5 \cdot v_{NH_3}\,(1 - \eta_к) = 0{,}5 \cdot 2073{,}1\ (1 - 0{,}975) = 25{,}8 \text{ нм}^3/ч.$$

Всего азота в нитрозных газах

$$12662{,}3 + 25{,}8 = 12\,688{,}1 \text{ нм}^3/ч;$$

в) количество образующихся водяных паров (по первой и второй реакциям)

$$v_{H_2O} = \frac{6}{4}\, v_{NH_3} = 1{,}5 \cdot 2073{,}1 = 3109{,}7 \text{ нм}^3/ч.$$

Всего получится водяных паров в нитрозных газах

$$766{,}6 + 3109{,}7 = 3876{,}3 \ \text{нм}^3/\text{ч};$$

г) количество расходуемого кислорода:
по первой реакции

$$v'_{O_2} = \frac{5}{4} v_{NH_3} \eta_к = 1{,}25 \cdot 2073{,}1 \cdot 0{,}975 = 2526{,}7 \ \text{нм}^3/\text{ч}$$

по второй реакции

$$v''_{O_2} = \frac{3}{4} v_{NH_3} (1 - \eta_к) = 0{,}75 \cdot 2073{,}1 \cdot 0{,}025 = 39{,}2 \ \text{нм}^3/\text{ч}.$$

Всего остается кислорода в нитрозных газах

$$3345{,}4 - (2526{,}7 + 39{,}2) = 779{,}5 \ \text{нм}^3/\text{ч}.$$

Сводный материальный баланс окисления аммиака

Приход			Расход		
статья	кг/ч	нм³/ч	статья	кг/ч	нм³/ч
Аммиак . . .	1 573,6	2 073,1	Окись азота . .	2 708,7	2 021,6
Воздух					
кислород	4 780,7	3 345,4	Кислород . . .	1 113,8	779,5
азот . . .	15 827,3	12 662,3	Азот	15 859,8	12 688,1
пары воды	616,0	766,6	Пары воды . .	3 115,3	3 876,3
Итого влажного воздуха	21 224,0	16 774,3	Всего	22 797,6	19 365,5
Всего . . .	22 797,6	18 847,4			

Тепловой расчет контактного аппарата.

Исходные данные

Количество сжигаемого аммиака m_{NH_3} (в *кг/ч*) 1573,6
Количество воздуха $m_в$ (в *кг/ч*) 21 224,0
Теплоемкость аммиака c_{NH_3} (в *кдж/кг·град*) 2,160
Теплоемкость воздуха $c_в$ (в *кдж/кг·град*) 1,008
Расчетная температура поступающей в контактный аппарат аммиачно-воздушной смеси $t_{см}$ (в °С) 70

Тепло, выделяющееся при окислении аммиака по первой реакции,

$$Q_1 = \frac{904\,800\ \eta_к\ m_{NH_3}}{4 \cdot 17{,}032} = \frac{904\,800 \cdot 0{,}975 \cdot 1573{,}6}{4 \cdot 17{,}032} = 20\,380\,000\ кдж/ч,$$

где 904 800 *кдж/кмоль* — теплота первой реакции.

Тепло, выделяющееся при окислении аммиака по второй реакции

$$Q_2 = \frac{1\,266\,280\ (1 - \eta_к)\ m_{NH_3}}{4 \cdot 17{,}032} = \frac{1\,266\,280\ (1 - 0{,}975) \cdot 1573{,}6}{4 \cdot 17{,}032} = 731\,000\ кдж/ч,$$

где 1 266 280 *кдж/кмоль* — теплота второй реакции.

Общее количество выделившегося тепла

$$\Sigma\, Q = 20\,380\,000 + 731\,000 = 21\,111\,000\ кдж/ч.$$

Теоретическая температура на сетке

$$t = \frac{\Sigma\, Q + \Sigma\, q}{m_{н.г.}\ c_{н.г.}},$$

где $\Sigma\, q$ — тепло, приносимое с аммиачно-воздушной смесью, *кдж/ч*; $m_{н.г.}$ — количество нитрозных газов, равное 22 797,6 *кг/ч*; $c_{н.г.}$ — средняя теплоемкость нитрозных газов в интервале 0 — 800°С, рассчитанная по теплоемкости отдельных компонентов; она равна 1,223 *кдж/кг·град*.

$$q_{NH_3} = m_{NH_3} \cdot c_{NH_3} \cdot t_{см} = 1573{,}6 \cdot 2{,}160 \cdot 70 = 238\,000\ кдж/ч,$$

$$q_в = m_в \cdot c_в \cdot t_{см} = 21\,224 \cdot 1{,}008 \cdot 70 = 1\,490\,000\ кдж/ч,$$

$$\Sigma\, q = q_{NH_3} + q_в = 238\,000 + 1\,490\,000 = 1\,728\,000\ кдж/ч.$$

Теоретическая температура на сетке при начальной температуре аммиачно-воздушной смеси 70°С составит

$$t = \frac{21\,111\,000 + 1\,728\,000}{22\,797{,}6 \cdot 1{,}223} = 819°С.$$

Температура газа на выходе из контактного аппарата

$$\frac{(21\,111\,000 + 1\,728\,000)\ (1{,}00 - 0{,}03)}{22\,797{,}6 \cdot 1{,}223} = 794°С.$$

Принимается, что 3% тепла теряется в окружающую среду.

Количество пара, получаемого в котле-утилизаторе. Нитрозные газы из контактного аппарата с температурой 794°С поступают в котел-утилизатор, в котором за счет тепла нитрозных газов образуется пар давлением $25\cdot10^5$ *н/м²*. Нитрозные газы при этом охлаждаются до 250°C.

Количество тепла, поступающего в котел-утилизатор с нитрозными газами,

$$Q_1 = m_{н.г.} \cdot c_{н.г.}\, t,$$

где $m_{н.г.}$ — количество нитрозных газов, равное 22797,6 *кг/ч*; $c_{н.г.}$ — средняя теплоемкость нитрозных газов, рассчитанная в интервале 0—800°C по теплоемкости отдельных компонентов:

$$c_{н.г.} = \frac{m_{NO}\, c_{NO} + m_{O_2}\, c_{O_2} + m_{N_2}\, c_{N_2} + m_{H_2O}\, c_{H_2O}}{m_{н.г.}},$$

$$c_{н.г.} = \frac{2708{,}7\cdot1{,}062 + 1113{,}8\cdot1{,}017 + 15\,859{,}8\cdot1{,}100 + 3115{,}3\cdot2{,}064}{22\,797{,}6} =$$

$$= 1{,}223 \text{ кдж/кг·град};$$

$$Q_1 = 22\,797{,}6\cdot1{,}223\cdot794 = 22\,140\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Количество тепла, уходящее с нитрозными газами,

$$Q_2 = m_{н.г.}\, c_{н.г.}\, t.$$

Средняя теплоемкость нитрозных газов, уходящих из котла-утилизатора, подсчитывается для температуры 250°C:

$$c_{н.г.} = \frac{2708{,}7\cdot1{,}004 + 1113{,}8\cdot0{,}944 + 15\,859{,}8\cdot1{,}049 + 3115{,}3\cdot1{,}900}{22\,797{,}6} =$$

$$= 1{,}154 \text{ кдж/кг·град}.$$

$$Q_2 = 22\,797{,}6\cdot1{,}154\cdot250 = 6\,580\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Количество тепла, расходуемого на образование пара,

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 = 22\,140\,000 - 6\,580\,000 = 15\,560\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Образуется перегретого пара давлением $25\cdot10^5$ *н/м²* при 250°C

$$m_{пар} = \frac{15\,560\,000}{2880 - 86} = 5\,570 \text{ кг/ч},$$

где 2880 — энтальпия пара, *кдж/кг*; 86 — энтальпия питающей воды, *кдж/кг* (приложение, табл. XXI).

Количество пара, получаемого на 1000 *кг* моногидрата HNO_3,

$$\frac{5570\cdot1000}{5600} = 995 \text{ кг}.$$

Сводный материальный баланс котла-утилизатора и сводные тепловые балансы окисления аммиака и котла-утилизатора студенты составляют самостоятельно.

Размеры контактного аппарата.

Площадь сечения контактного аппарата определяется по уравнению

$$S = \frac{10^5 \tau v_0 T_к}{1,1\ md\ P_к \cdot 273\ (1 - 1,57\ d\ \sqrt{n})},$$

где τ — время контактирования (в *сек*), которое может быть определено по уравнению

$$\lg \tau = -0,107\ \eta_к + 7,02 \cdot 10^{-6}\ \eta_к^3$$

($\eta_к$ — выход, в %, по окислению аммиака); при выходе окисления аммиака 97,5% время контактирования равно

$$\lg \tau = -0,107 \cdot 97,5 + 7,02 \cdot 10^{-6} \cdot 97,5^3 = -3,9260 = \bar{4},0740,$$

отсюда

$$\tau = 1,186 \cdot 10^{-4}\ сек;$$

v_0 — объем аммиачно-воздушной смеси, $нм^3/сек$:

$$v_0 = \frac{18847,4}{3600 \cdot 2} = 2,62\ нм^3/сек$$

(2 — количество контактных аппаратов, устанавливаемых в одном агрегате); $T_к$ — принятая температура контактирования ($794 + 273 = 1067°К$); m — количество катализаторных сеток (3 штуки): d — диаметр проволоки сетки $9 \cdot 10^{-5}$ *м*; $P_к$ — давление в контактном аппарате $1 \cdot 10^5$ $н/м^2$; n — число плетений сетки на 1 $м^2$ составляющее $1024 \cdot 10^4$.

Подставляя в формулу числовые значения, получим необходимую площадь сечения контактного аппарата

$$S = \frac{10^5 \cdot 1,186 \cdot 10^{-4} \cdot 2,62 \cdot 1067}{1,1 \cdot 3 \cdot 9 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot 273\,(1 - 1,57 \cdot 9 \cdot 10^{-5}\sqrt{1024 \cdot 10^4})} = 7,5\ м^2.$$

Диаметр контактного аппарата определится из уравнения

$$S = \frac{\pi d^2}{4},$$

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 7,5}{3,14}} = 3,1\ м.$$

Активная поверхность 1 $м^2$ площади сетки при толщине нити $9 \cdot 10^{-6}$ *м* составляет 1,809 $м^2$. Общая активная поверхность трех сеток

$$F_{акт} = 1,809 \cdot 3 \cdot 7,5 = 40,7 \ м^2.$$

Количество аммиака, сжигаемого в сутки в одном контактном аппарате,

$$\frac{1573,6 \cdot 24}{2} = 18\,900 \ кг/сутки.$$

Напряженность катализатора

$$\frac{18\,900}{40,7} = 464 \ кг/м^2 \cdot сутки.$$

2. Абсорбционная колонна

Исходные данные

Производительность ситчатой колонны при степени абсорбции 0,985 (в *кг/ч* моногидрата HNO_3) 5600

Состав газов, поступающих в колонну после холодильников-промывателей и окислителя:

	кг/ч	*нм³/ч*	% по объему
окись азота	232,2	173,3	0,83
двуокись азота	3369,2	1640,3	7,85
кислород	1528,0	1069,3	5,12
азот	21 846,7	17 477,3	83,62
пары воды	434,2	540,2	2,58
Итого . . .	27 410,3	20 900,4	100,00

Конструктивные размеры колонны (в *м*):
- наружный диаметр 3,0
- высота свободного пространства между тарелками
- до первой 1,3
- от первой до сороковой 1,0

Температура нитрозных газов на входе в колонну (в °С) 88
Концентрация продукционной кислоты (в % HNO_3) 47
Температура продукционной кислоты (в °С) 55
Температура кислоты на второй тарелке (в °С) 42
Давление в системе после турбокомпрессора (в $н/м^2$) . . . . $3,78 \cdot 10^5$
Потери напора в окислителе (в $н/м^2$) 1000
Потери напора в подогревателях хвостовых газов (в $н/м^2$) 7500
Потери напора в коммуникациях до колонны (в $н/м^2$) 3500
Сопротивление каждой тарелки (в $н/м^2$) 800

Формулы и константы, применяемые при расчете.

Степень окисления NO в NO_2 определяется из уравнения

$$Ka^2\tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{2,303}{(\gamma-1)^2} \lg \frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-\alpha},$$

где K — константа скорости реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$, соответствующая концентрациям (в объемн. %) и времени (в *сек*); она определяется в зависимости от давления по формуле

$$K = K_t P^2;$$

Здесь P — давление в системе, *н/м²*; K_t берется из следующей таблицы:

t, °C	0	30	60	100	140	200	240	300	340	390
$K_t \cdot 10^{14}$	72,1	44,5	30,4	20,3	14,0	9,06	7,10	5,33	4,51	3,81

a — половина начальной концентрации окиси азота (NO), объемн. %; τ — время пребывания газа в окислительном объеме, *сек*; γ — отношение начальной концентрации кислорода (в объемн. %) к половине начальной концентрации окиси азота (тоже в объемн. %); α — степень окисления окиси азота (в долях единицы).

Парциальное давление двуокиси азота в газе после абсорбции определяется из уравнения

$$3K_1 P^3_{NO_2} + \frac{2}{K_2} P^2_{NO_2} + P_{NO_2} = 3P'_{NO} + P'_{NO_2} + 2P'_{N_2O_4},$$

где P_{NO_2} — парциальное давление NO_2 в газе после абсорбции; $K_1 = \dfrac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}}$ — константа равновесия реакции

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Для данной концентрации кислоты и температуры $\lg K_1$ берется из следующей таблицы:

°C	Концентрация HNO_3 (%)					
	5	20	30	40	50	60
10	$\bar{2},47$	$\bar{4},52$	$\bar{5},64$	$\bar{6},70$	$\bar{7},57$	$\bar{8},22$
25	$\bar{3},92$	$\bar{5},77$	$\bar{6},77$	$\bar{7},75$	$\bar{8},68$	$\bar{9},44$
50	$\bar{4},92$	$\bar{6},66$	$\bar{7},57$	$\bar{8},62$	$\bar{9},62$	$\overline{10},57$
75	$\bar{5},95$	$\bar{7},57$	$\bar{8},57$	$\bar{9},67$	$\overline{10},73$	$\overline{11},77$

P'_{NO}, P'_{NO_2}, $P'_{N_2O_4}$ — парциальные давления соответственно NO, NO_2 и N_2O_4 в газе перед абсорбцией, $K_2 = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$ — частная константа равновесия: ее находят

из соотношения $\lg K_2 = \lg \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = -\frac{2866}{T} + \lg T + 11{,}243.$

Тепловые эффекты реакций:

окисление NO в NO_2

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 + 112{,}96$ *кдж*, образование моногидрата HNO_3, т. е. $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO + 71{,}46$ *кдж*.

Тепло разбавления азотной кислоты водой определяется по графику (приложение, рис. III). Тепло конденсации или испарения воды определяется по паровым таблицам (приложение, табл. XX).

Упругость паров воды над азотной кислотой в зависимости от температуры и концентрации кислоты определяется по таблице (приложение, табл. VIII).

Теплоемкость водных растворов азотной кислоты в зависимости от температуры определяется по таблице (приложение, табл. IX).

Материальный расчет тарелки № 1.

Количество воды в продукционной 47%-ной кислоте составляет $\frac{5600 \cdot 53}{47} = 6315$ *кг/ч*. Выводится 5600+6315=11915 *кг/ч* азотной кислоты.

Суммарные потери напора от турбокомпрессора до колонны

$$1000 + 7500 + 3500 = 12\,000 = 0{,}12 \cdot 10^5 \ н/м^2.$$

Давление нитрозных газов на входе в колонну

$$3{,}78 \cdot 10^5 - 0{,}12 \cdot 10^5 = 3{,}66 \cdot 10^5 \ н/м^2.$$

Свободный объем до первой тарелки

$$v_{св} = 0{,}785 \cdot 3^2 \cdot 1{,}3 = 9{,}19 \ м^3.$$

Секундный объем газа в рабочих условиях

$$v_{сек} = \frac{v \cdot (273 + t)\ 101\,325}{3600 \cdot 273 \cdot P} = \frac{20\,900 \cdot (273 + 88)\ 101\,325}{3600 \cdot 273 \cdot 3{,}66 \cdot 10^5} = 2{,}13 \ м^3/сек,$$

где t — температура газа, °С; P — давление газа в колонне, $н/м^2$

Время пребывания газа (τ) в окислительном объеме

$$\tau = \frac{v_{св}}{v_{сек}} = \frac{9{,}19}{2{,}13} = 4{,}32 \ сек.$$

Определяем степень окисления NO (α) при 88°С. Находим

$$a = \frac{c_{NO}}{2} = \frac{0,83}{2} = 0,415, \quad \gamma = \frac{c_{O_2}}{a} = \frac{5,12}{0,415} = 12,33,$$
$$K = K_t P^2 = 23,3 \cdot 10^{-14} (3,66 \cdot 10^5)^2 = 0,0312.$$

Отсюда

$$Ka^2 \tau = 0,0312 \cdot 0,415^2 \cdot 4,32 = 0,0232.$$

Таким образом

$$0,0232 = \frac{\alpha}{(12,33 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{2,303}{(12,33 - 1)^2} \lg \frac{12,33(1 - \alpha)}{12,33 - \alpha} =$$
$$= \frac{\alpha}{11,33 - 11,33\alpha} + 0,01794 \lg \frac{12,33 - 12,33\alpha}{12,33 - \alpha}.$$

Из этого выражения находим α методом последовательных приближений.

Принимаем $\alpha = 0,2$. Тогда

$$\frac{0,2}{11,33 - 11,33 \cdot 0,2} + 0,01794 \lg \frac{12,33 - 12,33 \cdot 0,2}{12,33 - 0,2} =$$
$$= \frac{0,2}{9,064} + 0,01794 \lg \frac{9,864}{12,13} = 0,02207 + 0,01794 \lg 0,8132 =$$
$$= 0,02207 + 0,01794 \cdot \bar{1},9102 = 0,02207 - 0,00161 = 0,02046.$$

Это расходится с ранее найденной величиной 0,0232. Поэтому повторяем расчет, принимая $\alpha = 0,23$.

$$\frac{0,23}{11,33 - 11,33 \cdot 0,23} + 0,01794 \lg \frac{12,33 - 12,33 \cdot 0,23}{12,33 - 0,23} =$$
$$= \frac{0,23}{8,72} + 0,01794 \lg \frac{9,49}{12,1} = 0,02638 + 0,01794 \lg 0,7843 =$$
$$= 0,02638 + 0,01794 \cdot \bar{1},8945 = 0,02638 - 0,00189 = 0,02449.$$

Это также расходится с величиной 0,0232. Принимаем $\alpha = 0,221$.

$$\frac{0,221}{11,33 - 11,33 \cdot 0,221} + 0,01794 \lg \frac{12,33 - 12,33 \cdot 0,221}{12,33 - 0,221} =$$
$$= \frac{0,221}{8,83} + 0,01794 \lg \frac{9,605}{12,109} = 0,02503 + 0,01794 \lg 0,7932 =$$
$$= 0,02503 + 0,01794 \cdot \bar{1},8994 = 0,02503 - 0,00181 = 0,02322.$$

Это совпадает с заданным 0,0232.

Таким образом, $\alpha = 0{,}221$.
Окислится NO

$$v_{NO} \cdot \alpha = 173{,}3 \cdot 0{,}221 = 38{,}3 \text{ нм}^3/ч.$$

Расходуется кислорода на окисление

$$38{,}3 \cdot 0{,}5 = 19{,}2 \text{ нм}^3/ч.$$

Состав газа после окисления

	$нм^3$	% по объему
Окись азота . . .	135,0	0,646
Двуокись азота .	1 678,6	8,04
Кислород	1 050,1	5,03
Азот	17 477,3	83,70
Пары воды. . . .	540,2	2,59
Всего . .	20 881,2	100,00

Парциальное давление окислов азота перед абсорбцией при общем давлении $3{,}66 \cdot 10^5$ $н/м^2$

$$P'_{NO} = P \frac{c_{NO}}{100} = 3{,}66 \cdot 10^5 \cdot 0{,}006\,46 = 0{,}0236 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2,$$

$$P'_{NO_2} = P \frac{c_{NO_2}}{100} = 3{,}66 \cdot 10^5 \cdot 0{,}0804 = 0{,}2943 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2.$$

Суммарное начальное давление окислов азота

$$P_н = 0{,}0236 \cdot 10^5 + 0{,}2943 \cdot 10^5 = 0{,}3179 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2.$$

Теперь по уравнению

$$3K_1 P^3_{NO_2} + \frac{2}{K_2} P^2_{NO_2} + P_{NO_2} = 3P'_{NO} + P'_{NO_2} + 2P'_{N_2O_4}$$

можем рассчитать объемную долю NO_2 после абсорбции, допуская, что до абсорбции N_2O_4 отсутствовало. Тогда

$$\lg K_1 = \bar{9},735 \text{ (стр. 76) и } K_1 = 5{,}43 \cdot 10^{-9},$$

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{328} + \lg 328 + 11{,}243 = -8{,}738 + 2{,}516 + 11{,}243 = 5{,}021.$$

Отсюда $K_2 = 1{,}05 \cdot 10^5$.

Таким образом

$$3\cdot 5{,}43\cdot 10^{-9}\ P^3_{NO_2} + \frac{2}{1{,}05\cdot 10^5}\ P^2_{NO_2} + P_{NO_2} = 3\cdot 0{,}0236\cdot 10^5 + 0{,}2943\cdot 10^5,$$

$$16{,}29\cdot 10^{-9}\ P^3_{NO_2} + 1{,}90\cdot 10^{-5}\ P^2_{NO_2} + P_{NO_2} - 0{,}3651\cdot 10^5 = 0.$$

Уравнение третьей степени решается следующим образом:

$$P^3_{NO_2} + \frac{1{,}90\cdot 10^{-5}}{16{,}29\cdot 10^{-9}}\ P^2_{NO_2} + \frac{1}{16{,}29\cdot 10^{-9}}\ P_{NO_2} - \frac{0{,}3651\cdot 10^5}{16{,}29\cdot 10^{-9}} = 0,$$

$$P^3_{NO_2} + 1{,}166\cdot 10^3\ P^2_{NO_2} + 6{,}17\cdot 10^7\, P_{NO_2} - 2{,}241\cdot 10^{12} = 0.$$

В общем виде уравнение запишется

$$P^3_{NO_2} + bP^2_{NO_2} + cP_{NO_2} + d = 0.$$

Вводим новое неизвестное z, которое определяем по равенству $P_{NO_2} = z - \frac{1}{3}\ b$, или в нашем случае

$$P_{NO_2} = z - \frac{1}{3}\cdot 1{,}166\cdot 10^3 = z - 0{,}3887\cdot 10^3.$$

Тогда

$$(z - 0{,}3887\cdot 10^3)^3 + 1{,}166\cdot 10^3\ (z - 0{,}3887\cdot 10^3)^2 +$$
$$+ 6{,}17\cdot 10^7\,(z - 0{,}3887\cdot 10^3) - 2{,}241\cdot 10^{12} = 0.$$

Раскрываем скобки и после приведения подобных членов имеем

$$z^3 + 61{,}2468\cdot 10^6 z - 2265\,041\cdot 10^6 = 0.$$

Отсюда

$$z = \sqrt[3]{\frac{2\,265\,041\cdot 10^6}{2} + \sqrt{\left(\frac{2\,265\,041\cdot 10^6}{2}\right)^2 + \left(\frac{61{,}2468\cdot 10^6}{3}\right)^3}} +$$
$$+ \sqrt[3]{\frac{2\,265\,041\cdot 10^6}{2} - \sqrt{\left(\frac{2265\,041\cdot 10^6}{2}\right)^2 + \left(\frac{61{,}2468\cdot 10^6}{3}\right)^3}} =$$
$$= \sqrt[3]{1\,132\,520\cdot 10^6 + \sqrt{(1\,132\,520\cdot 10^6)^2 + (20{,}4156\cdot 10^6)^3}} +$$
$$+ \sqrt[3]{1\,132\,520\cdot 10^6 - \sqrt{(1\,132\,520\cdot 10^6)^2 + (20{,}4156\cdot 10^6)^3}} =$$
$$= \sqrt[3]{1\,132\,520\cdot 10^6 + 1\,136\,270\cdot 10^6} + \sqrt[3]{1\,132\,520\cdot 10^6 - 1\,136\,270\cdot 10^6} =$$
$$= \sqrt[3]{2\,268\,790\cdot 10^6} + \sqrt[3]{-3750\cdot 10^6} = 131{,}40\cdot 10^2 - 15{,}54\cdot 10^2 = 11\,586.$$

Теперь

$$P_{NO_2} = 11\,586 - 388{,}7 = 11\,197 \ н/м^2.$$

Давление окислов азота при равновесии

$$P_к = K_1 P^3_{NO_2} + \frac{2}{K_2} P^2_{NO_2} + P_{NO_2} = 5{,}43 \cdot 10^{-9} \cdot 11\,197^3 +$$

$$+ \frac{2}{1{,}05 \cdot 10^5} 11\,197^2 + 11\,197 = 21\,201 = 0{,}2120 \cdot 10^5 \ н/м^2.$$

Уменьшение давления окислов азота

$$R_{теор} = P_н - P_к = 0{,}3179 \cdot 10^5 - 0{,}2120 \cdot 10^5 = 0{,}1059 \cdot 10^5 \ н/м^2.$$

Практическое уменьшение парциального давления окислов азота меньше теоретического и может быть найдено по уравнению

$$R_{пр} = R_{теор} \, C.$$

Поправочный коэффициент C, характеризующий степень достижения равновесия между газом и кислотой и учитывающий конструктивные особенности колонны и тарелок, давление и скорость газа, а также температуру кислоты, можно найти по графику (приложение, рис. IV). Необходимую для нахождения скорость газа в сечении тарелки находим по уравнению

$$\frac{20\,900 \, (273 + 55) \, 101\,325}{0{,}785 \cdot 3^2 \cdot 3600 \cdot 273 \cdot 3{,}66 \cdot 10^5} = 0{,}273 \ м/сек.$$

Для скорости 0,273 *м/сек* и концентрации 47% HNO_3 находим $C = 0{,}518$. Тогда практическое уменьшение парциального давления будет

$$R_{пр} = R_{теор} \, C = 0{,}1059 \cdot 10^5 \cdot 0{,}518 = 0{,}0549 \cdot 10^5 \ н/м^2.$$

Количество окислов азота, превращенных в кислоту,

$$f = \frac{R_{пр}}{P_н} (v_{NO} + v_{NO_2}) = \frac{0{,}0549 \cdot 10^5}{0{,}3179 \cdot 10^5} (135{,}0 + 1678{,}6) = 313 \ нм^3/ч.$$

Расходуется NO_2 на образование моногидрата по реакции (4) стр. 67)

$$1{,}5 \, f = 1{,}5 \cdot 313 = 469 \ нм^3/ч.$$

Регенерируется NO при этом

$$0{,}5 \, f = 0{,}5 \cdot 313 = 156 \ нм^3/ч$$

Состав сухого газа после абсорбции:

NO 135,0 + 156 = 291,0 *нм³/ч*, или 390,0 *кг/ч*
NO_2 1678,6 — 469 = 1209,6 *нм³/ч*, или 2484,5 *кг/ч*
O_2 1050,1 *нм³/ч*, или 1500,5 *кг/ч*
N_2 17 477,3 *нм³/ч*, или 21 846,7 *кг/ч*

Всего 20 028,0 *нм³/ч*, или 26 221,7 *кг/ч*

Давление водяных паров при 55°С над 47%-ной кислотой $P_{H_2O} = 7600$ *н/м²* (приложение, табл. VIII).

Уходит с газами паров воды

$$v_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}\ v_{сух.г}}{P_{ср} - P_{H_2O}} = \frac{7600}{3{,}66 \cdot 10^5 - 7600 - 800}\ 20\,028{,}0 = 426\ нм^3/ч.$$

Давление определено с учетом сопротивления первой тарелки 800 *н/м²*.

Количество сконденсировавшейся воды

$$\Delta\, v_{H_2O} = 540{,}2 - 426 = 114{,}2\ нм^3/ч,\ \text{или}\ 91{,}6\ кг/ч.$$

Образуется моногидрата HNO_3 на тарелке

$$m_к = \frac{f}{22{,}4} \cdot 63 = \frac{313}{22{,}4} \cdot 63 = 880\ кг/ч.$$

Расходуется воды на образование моногидрата HNO_3.

$$m_в = \frac{m_к\ M_{H_2O}}{2M_{HNO_3}} = \frac{880 \cdot 18}{2 \cdot 63} = 126\ кг/ч.$$

Количество кислоты, которое должно образоваться на верхних тарелках (в *кг/ч*)

HNO_3 5600 — 880 = 4 720
H_2O 6315 + 126 — 91,6 = 6 349,4

Итого . . . 11 069,4

Концентрация кислоты на второй тарелке

$$\frac{4720}{11\,069{,}4} \cdot 100 = 42{,}6\%\ HNO_3.$$

Тепловой расчет тарелки № 1.

Приход тепла.

1) Тепло, приходящее с нитрозными газами

$$Q_1 = m_г \cdot c_г \cdot t_г = 27\,410{,}3 \cdot 1{,}00 \cdot 88 = 2\,412\,100\ кдж/ч,$$

где $m_г$ — масса газа, *кг/ч*; $c_г$ — теплоемкость газа, *кдж/кг·град*; $t_г$ — температура газа, °С.

2) Тепло окисления NO

$$Q_2 = \frac{\Delta v_{NO}}{22,4} \cdot \frac{112\,960}{2} = \frac{38,3}{22,4} \cdot 56\,480 = 96\,600 \text{ кдж/ч}.$$

3) Тепло, приходящее с верхней тарелки

$$Q_3 = m_к\ c_к\ t_к = 11\,069,4 \cdot 3,003 \cdot 42 = 1\,396\,000 \text{ кдж/ч},$$

где $m_к$ — масса кислоты, *кг/ч*; $c_к$ — теплоемкость кислоты, *кдж/кг·град*; $t_к$ — температура кислоты, °С.

4) Тепло образования моногидрата HNO_3

$$Q_4 = \frac{880}{63} \cdot \frac{71\,460}{2} = 499\,000 \text{ кдж/ч}.$$

5) Тепло разбавления моногидрата до 47% HNO_3

$$Q_5 = \frac{880}{63} \cdot 26\,364 - \frac{4720}{63}(27\,619 - 26\,364) = 274\,200 \text{ кдж/ч},$$

где 26 364 *кдж/кмоль* — тепло разбавления моногидрата, образовавшегося на данной тарелке, до 47% HNO_3; 27 619 — 26 364 *кдж/кмоль* — тепло укрепления кислоты, поступившей с предыдущей тарелки (42,6%), до 47% HNO_3.

6) Тепло конденсации воды

$$Q_6 = \Delta m_{H_2O}\, r = 91,6\,(2734 - 589) = 196\,500 \text{ кдж/ч (приложение, табл. XX)}.$$

Общий приход тепла

$$\Sigma Q = 4\,874\,400 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Тепло, уходящее с кислотой,

$$Q_1 = m_к\ c_к\ t_к = 11\,915 \cdot 2,980 \cdot 55 = 1\,953\,000 \text{ кдж/ч}.$$

2) Тепло, уходящее с нитрозными газами,

$$Q_2 = m_г\ c_г\ t_г = 26\,221,7 \cdot 1,004 \cdot 55 = 1\,448\,000 \text{ кдж/ч}.$$

3) Тепло испарения воды

$$Q_3 = \Delta m_{H_2O}\, r \text{ кдж/ч — отсутствует.}$$

4) Тепло, отводимое охлаждающей водой,

$$Q_4 = \Sigma Q - (Q_1 + Q_2 + Q_3) = 4\,874\,400 - (1\,953\,000 + 1\,448\,000) = 1\,473\,400 \text{ кдж/ч}.$$

Расчет поверхности теплообмена на терелке № 1.

Температура охлаждающей воды на входе в змеевик $t_н$ (в°C)	28
Число z параллельно включенных охлаждающих змеевиков на тарелке	20
Размер труб змеевика (в *мм*)	38×2,5
Скорость воды в змеевике ω (в *м/сек*)	1,11

Расход охлаждающей воды

$$v_в = 0{,}785\ zd^2\omega\cdot 3600 = 0{,}785\cdot 0{,}033^2\cdot 20\cdot 1{,}11\cdot 3600 = 68{,}0\ м^3/ч, \text{ или } 68\,000\ кг/ч.$$

Температура воды на выходе из змеевика

$$t_к = t_н + \Delta t = 28 + \frac{1\,473\,400}{68\,000\cdot 4{,}19} = 28 + 5{,}2 = 33{,}2°C.$$

Средняя разность температур

$$\begin{array}{l|}55 \longrightarrow 55 \\ 28 \longrightarrow 33{,}2 \\ \hline 27 \qquad 21{,}8\end{array}\quad \Delta t_{ср} = \frac{27 + 21{,}8}{2} = 24{,}4\ град.$$

Частный коэффициент теплопередачи от кислоты к стенке принимается

$$\alpha_1 = 5800\cdot 0{,}76 = 4400\ вт/м^2\cdot град,$$

где 5800 $вт/м^2\cdot град$ — частный коэффициент теплопередачи от кипящей воды; 0,76 — поправочный коэффициент для перехода от воды к 47%-ной кислоте.

Коэффициент теплопередачи от стенки змеевика к воде может быть определен по уравнению

$$\alpha_2 = \alpha_{пр}\ \varepsilon_{зм},$$

где $\alpha_{пр}$ — коэффициент прямой трубы; $\varepsilon_{зм}$ — поправка для змеевика, определяемая из выражения

$$\varepsilon_{зм} = 1 + 3{,}54\ \frac{d}{D},$$

где d — диаметр трубы, *м*; D — диаметр змеевика, *м*.

Так как змеевики, уложенные на тарелке, представляют собой трубы, соединенные коленами, то для них практически $\varepsilon_{зм} = 1$, т. е. $\alpha_2 = \alpha_{пр}$. Для определения $\alpha_{пр}$ используем выражение

$$\alpha_{пр} = B_1\ \frac{(\rho\,\omega)^{0,8}}{d^{0,2}},$$

где B_1 для 30°C равно 7,21*; $\rho = 995{,}6\ кг/м^3$.

* Справочник химика, т. III. Госхимиздат, 1952, стр. 823.

Отсюда

$$\alpha_{пр} = 7,21 \ \frac{(995,6 \cdot 1,11)^{0,8}}{0,033^{0,2}} = 3881 \ ккал/м^2 \cdot град \cdot ч,$$

или 4483 *вт/м²·град.*

Коэффициент теплопередачи находим из уравнения

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \Sigma \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{4400} + \frac{0,0025}{63} + \frac{0,0005}{8,38} + \frac{1}{4483}} = 1234 \ вт/м^2 \cdot град,$$

где 0,0025 *м* — толщина стенки трубы; 0,0005 *м* — толщина пленки загрязнений, 63 *вт/м·град* и 8,38 *вт/м·град* — коэффициенты теплопроводности для специальной стали и загрязнений.

Необходимая поверхность теплопередачи

$$F = \frac{Q_4}{K \, \Delta t_{ср} \, \tau} = \frac{1\,473\,400}{3600 \cdot 1234 \cdot 24,4} = 13,59 \ м^2.$$

Результаты расчета тарелок колонны сводим в таблицу.

Сводный материальный баланс абсорбционной колонны по тарелкам

№ тарелки	Температура, °C	Степень окисления NO в NO_2	Концентрация HNO_3, %	Количество образовавшейся HNO_3, моногидрат, *кг/ч*
1 2 . . .	55	0,221	47	880
Итого				5600

Сводный тепловой баланс абсорбционной колонны по тарелкам

№ тарелки	Количество выделившегося тепла, *кдж/ч*	Число параллельных вводов воды на тарелке, шт.	Расход охлаждающей воды, $м^3/ч$	Необходимая поверхность теплообмена $м^2$	Имеющаяся поверхность теплообмена, $м^2$	Запас поверхности, %
1	1 473 400	20	68	13,59	18	29
2						
. . .						
Итого .						

Выше приведен расчет одной тарелки. По аналогичной методике студент должен произвести полный расчет колонны, определив тем самым необходимое число тарелок для заданной производительности колонны, т. е. 5600 *кг/ч* моногидрата.

При составлении материального расчета для каждой тарелки определяется:

1) степень окисления NO в NO_2;
2) концентрация HNO_3;
3) количество образовавшейся HNO_3 (моногидрат).

В итоге материального расчета должно быть показано, что для заданной производительности колонны при принятом коэффициенте абсорбции необходимо в колонне установить нужное количество тарелок. Отсюда и будет определена конструктивная высота колонны.

При составлении теплового расчета для каждой тарелки определяется:

1) количество выделившегося тепла;
2) расход охлаждающей воды;
3) необходимая поверхность теплообмена.

В итоге теплового расчета должен быть определен расход воды и необходимая поверхность теплообмена.

Для облегчения расчета обычно принимается типовая конструкция абсорбционной колонны и на основе полученных данных выявляется ее возможная производительность. Проведенный расчет позволит определить необходимое количество колонн на заданную мощность.

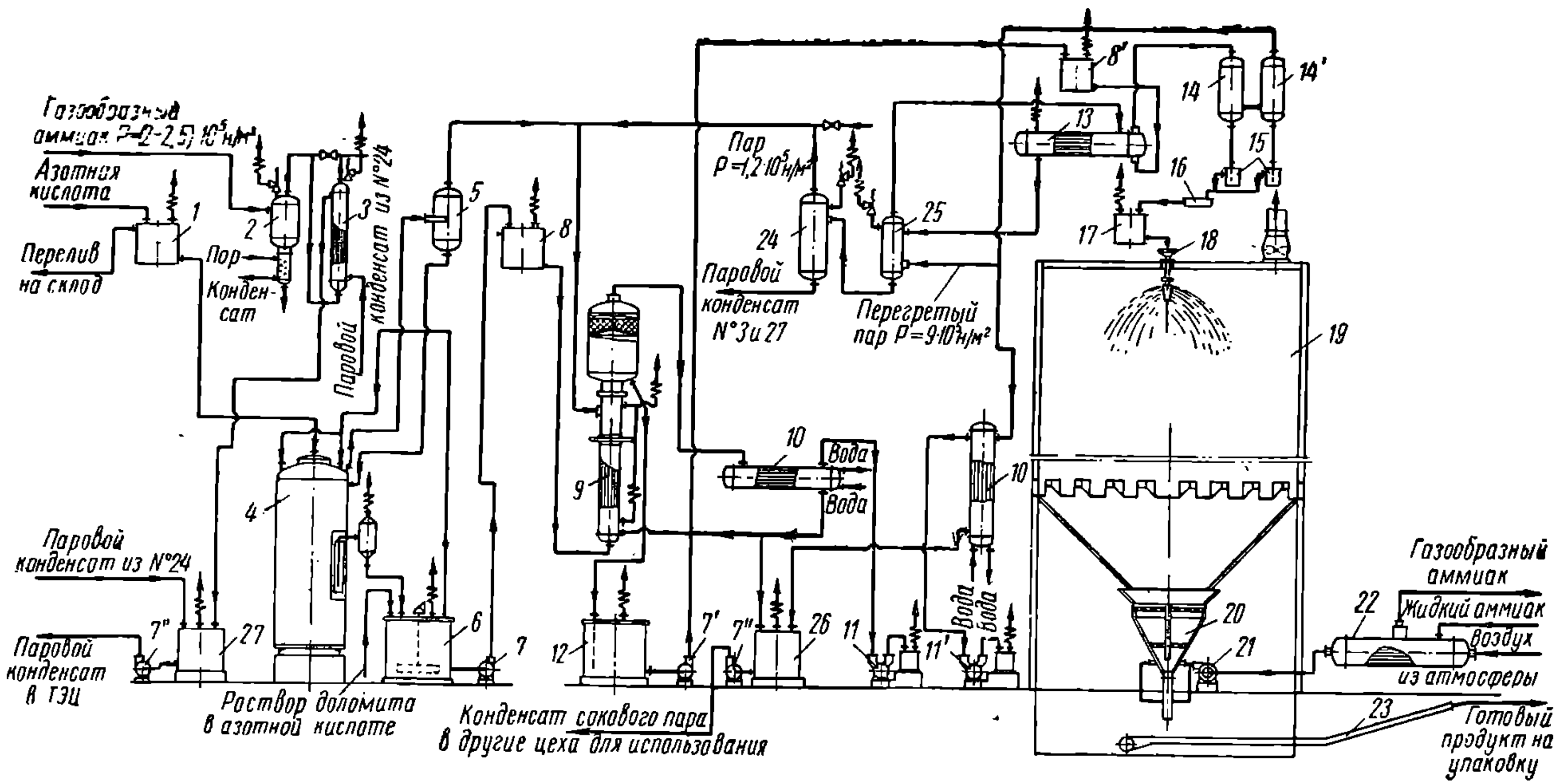


Рис. 7. Схема производства аммиачной селитры с двухступенчатой выпаркой растворов и кристаллизацией плава в грануляционной башне:

1 — напорный бак для азотной кислоты; *2* — отделитель-испаритель аммиака; *3* — подогреватель аммиака; *4* — нейтрализационный аппарат (ИТН); *5* — ловушка; *6* — донейтрализатор; *7*, *7'*, *7"*, *7'"* — центробежные насосы; *8*, *8'* — напорные баки; *9* — выпарной аппарат первой ступени; *10*, *10'* — поверхностные конденсаторы сокового пара; *11* — вакуум-насосы; *12* — сборник раствора аммиачной селитры (гидравлический затвор); *13* — выпарной аппарат второй ступени; *14*, *14'* — сепараторы; *15* — гидравлические затворы; *16* — желоб для плава; *17* — бак для плава; *18* — разбрызгиватель плава (гранулятор); *19* — грануляционная башня; *20* — аппарат для охлаждения гранул в кипящем слое; *21* — центробежный вентилятор; *22* — холодильник для воздуха; *23* — ленточный конвейер; *24* — расширитель конденсата; *25* — пароувлажнитель; *26* — сборник конденсата сокового пара; *27* — сборник парового конденсата

В. Производство нитрата аммония

Нитрат аммония, или аммиачная селитра, является концентрированным азотным удобрением универсального действия, так как содержит 35% азота (в аммиачной и нитратной формах). Кроме того, аммиачная селитра используется в производстве аммиачно-селитренных взрывчатых веществ: аммонитов (смесь аммиачной селитры с органическими материалами), аммоналов (содержат алюминиевый порошок) и др.

Производство аммиачной селитры в крупных промышленных масштабах впервые было организовано в СССР. Длительный опыт применения аммиачной селитры в сельском хозяйстве показал, что она может быть использована для многих районов нашей страны. Затем на основе опыта СССР виачале в США, а затем и в некоторых других странах получило большое развитие производство чистой аммиачной селитры в качестве азотного удобрения.

Аммиачная селитра образуется при нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + 145{,}9\ \textit{кдж}. \qquad (1)$$

Реакция необратимая, протекающая в обычных условиях почти без образования побочных продуктов.

Процесс производства аммиачной селитры осуществляется следующим образом (рис.7). Азотная кислота концентрацией 47—50% со склада поступает в напорный бак *1*, в котором для обеспечения равномерного расхода с помощью перелива поддерживается постоянный уровень. Из напорного бака азотная кислота непрерывно подается в нейтрализатор (ИТН) *4*. Газообразный аммиак под давлением $(2 \div 2{,}5) \cdot 10^5$ *н/м²* вначале проходит отделитель-испаритель *2* (для отделения жидких капель аммиака) и подогреватель *3*, в котором он подогревается до 50°С за счет тепла парового конденсата. Затем газообразный аммиак поступает в нейтрализатор *4*. Часть коммуникации от выхода из подогревателя *3* на схеме не показана (закрыто надписью «конденсат из № 24»). Нейтрализация азотной кислоты газообразным аммиаком проводится в нейтрализаторе *4* под избыточным давлением $0{,}2 \cdot 10^5$ *н/м²* при 110—115°С.

В результате взаимодействия азотной кислоты с аммиаком образуется раствор нитрата аммония 52—64% в зависимости от крепости применяемой исходной азотной кислоты. Выделяющееся в процессе нейтрализации тепло используется для испарения части воды, в результате чего концентрация раствора повышается до 64—84%.

Образующийся в нейтрализаторе соковый пар давлением $1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м²* проходит ловушку *5* и используется как греющий агент в выпарном аппарате первой ступени. Раствор аммиачной селитры из нейтрализато-

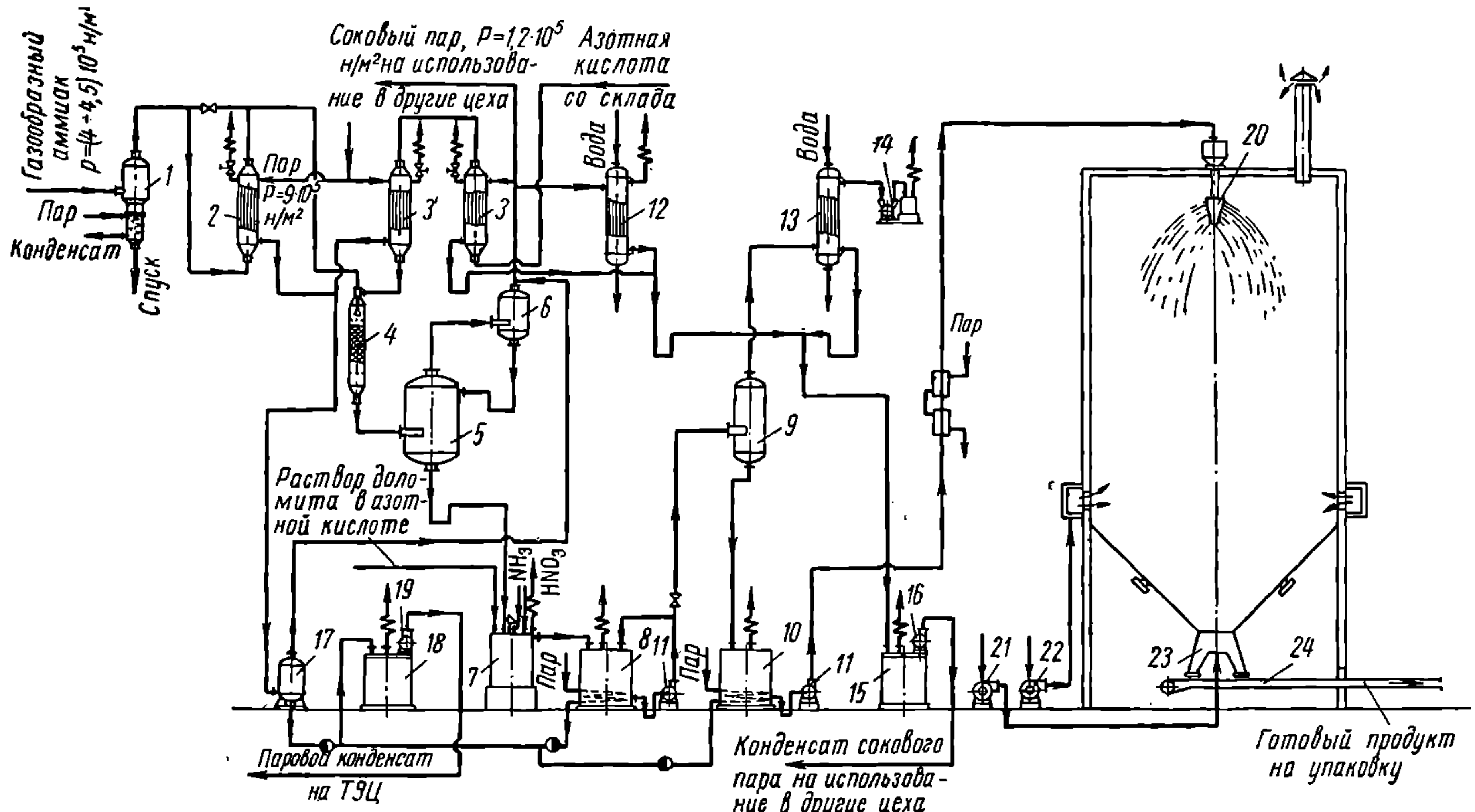


Рис. 8. Безупарочная схема производства аммиачной селитры:

1 — отделитель-испаритель аммиака; *2* — подогреватель аммиака; *3, 3'* — подогреватели азотной кислоты; *4* — реактор-нейтрализатор; *5* — сепаратор; *6* — ловушка; *7* — донейтрализатор; *8* — сборник; *9* — вакуум-испаритель; *10* — сборник для плава (гидравлический затвор); *11, 11'* — центробежный насос; *12* и *13* — поверхностные конденсаторы для сокового пара; *14* — вакуум-насос; *15* — сборник конденсата сокового пара; *16* и *19* — погружные насосы; *17* — расширитель конденсата; *18* — сборник парового конденсата; 20 — разбрызгиватель; плава (гранулятор); *21* и *22* — центробежные вентиляторы; *23* — аппарат для охлаждения гранул в кипящем слое; *24* — ленточный конвейер ра протекает в донейтрализатор *6*. Туда же поступает добавка в виде продуктов разложения доломита или апатитового концентрата азотной кислотой, которая способствует получению неслеживающей аммиачной селитры. Кроме того, в донейтрализатор поступает газообразный аммиак для нейтрализации избыточной кислотности. Из донейтрализатора насосом *7* через напорный бак *8* раствор подается в выпарной аппарат *9* первой ступени, в котором он за счет тепла конденсации сокового пара выпаривается с 64 до 82%. Выпарка ведется под вакуумом 600 *мм рт. ст.* (достаточное давление $0{,}213 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}). Вакуум в выпарном аппарате создается поверхностным конденсатором *10* и вакуум-насосом *11*. Раствор аммиачной селитры из выпарного аппарата первой ступени стекает в гидравлический затвор *12*, из которого насосом *7'* через напорный бак *8'* подается в выпарку *13* второй ступени, где он упаривается за счет тепла конденсации насыщенного пара ($P = 9 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}) до состояния плава с содержанием 98,5% NH_4NO_3.

Выпарка производится под вакуумом 500 *мм рт. ст.* (остаточное давление $0{,}347 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}). Паро-жидкостная эмульсия из выпарного аппарата *13* поступает для разделения в сепаратор *14*, где разделяется на соковый пар и плав. Соковый пар, пройдя для лучшей сепарации второй сепаратор *14'*, конденсируется в поверхностном конденсаторе *10'*, а инертные газы отсасываются вакуум-насосом *11'* и выбрасываются в атмосферу. Плав аммиачной селитры из сепаратора стекает в гидравлический затвор *15*, из которого по желобу *16* передается в бак для плава *17*. Из бака плав поступает в гранулятор *18*, который вращается со скоростью 400 *об/мин* и разбрызгивает плав по всему сечению грануляционной башни *19*. Образовавшиеся капельки плава по мере падения вниз затвердевают и превращаются в гранулы размером 1—3 *мм*. В нижнюю часть башни вмонтирован аппарат *20* для охлаждения гранул в кипящем слое. В нижнюю часть аппарата вентилятором *21* подается воздух, который предварительно охлаждается испаряющимся аммиаком в холодильнике *22*. Воздух проходит с определенной скоростью через решетку, на которой «кипит» слой гранул аммиачной селитры. Охлажденная аммиачная селитра поступает на ленточный конвейер *23*, которым подается на упаковку. Упаковывается аммиачная селитра в пятислойные бумажные битумированные мешки по 40—50 *кг* и механизированным способом грузится в крытые железнодорожные вагоны.

Безупарочный способ получения аммиачной селитры. Схематично безупарочный способ (рис. 8) заключается в следующем. Аммиак после испарителя *1* и азотная кислота, подогретые в теплообменниках *2*, *3* и *3'* до необходимой температуры (в зависимости от концентрации исходной азотной кислоты), под абсолютным давлением $(3{,}5 \div 4{,}5) \cdot 10^5$ *н/м*^{2} поступают в реактор-нейтрализатор *4*, в котором аммиак, взаимодействуя с водным раствором азотной кислоты, образует плав аммиачной селитры концентрацией 96,5%. Полученная здесь паро-жидкостная эмульсия поступает в центробежные сепараторы *5* и *6*, в которых отделяется соковый пар от плава. При этом концентрация плава за счет самоиспарения при снижении давления с $3{,}5 \cdot 10^5$ до $1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м²* повышается до 97,5% NH_4NO_3.

Поскольку плав после сепаратора имеет температуру около 200°С в схеме предусматривается использование физического тепла плава аммиачной селитры в вакуум-испарителе. Плав из сепаратора *5* поступает в начале в донейтрализатор *7*, в который добавляются продукты разложения доломита азотной кислотой и производится нейтрализация плава. Затем плав перетекает в сборник *8*, из которого насосом *11* подается в вакуум-испаритель *9*. В вакуум-испарителе за счет самоиспарения при снижении давления с $1 \cdot 10^5$ до $0{,}347 \cdot 10^5$ *н/м²* концентрация плава повышается до 98,5—99%. Далее плав аммиачной селитры перерабатывается в гранулированный продукт обычным способом.

1. Производство аммиачной селитры с двухступенчатой упаркой растворов

Материальный расчет нейтрализации.

Исходные данные

Производительность установки в расчете на 100% NH_4NO_3 (в *т/ч*)	24
Концентрация азотной кислоты (в %)	47
Концентрация газообразного аммиака (в %)	100
Потери аммиака на 1000 *кг* NH_4NO_3 (в *кг*)	2—2,5
Потери азотной кислоты на 1000 *кг* NH_4NO_3 (в *кг*)	7—7,5

Теоретический расход аммиака и азотной кислоты на 1*т* NH_4NO_3 определится, исходя из уравнения реакции нейтрализации

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + Q \text{ кдж}. \tag{1}$$

Расходуется

$$\frac{1000 \cdot 17}{80} = 212{,}5 \text{ кг } NH_3, \quad \frac{1000 \cdot 63}{80} = 787{,}5 \text{ кг } HNO_3,$$

где 17, 63 и 80 — молекулярные массы NH_3, HNO_3 и NH_4NO_3.

Практический расход NH_3 и HNO_3 будет выше теоретического. Практический расход реагентов (с учетом потерь)

$$212{,}5 + 2{,}5 = 215 \text{ кг } NH_3, \quad 787{,}5 + 7{,}5 = 795 \text{ кг } HNO_3.$$

Для получения 24 *т/ч* аммиачной селитры (100% NH_4NO_3) требуется

$$24 \cdot 215 = 5160 \text{ кг/ч } NH_3, \quad 24 \cdot 795 = 19\,080 \text{ кг/ч } HNO_3.$$

При указанной часовой производительности потери составят:

$$5160 - 212{,}5 \cdot 24 = 60 \text{ кг/ч } NH_3,$$

$$19\,080 - 787{,}5 \cdot 24 = 180 \text{ кг/ч } HNO_3.$$

Расход 47%-ной азотной кислоты

$$\frac{19\,080}{0{,}47} = 40\,600 \text{ кг/ч}.$$

В этом количестве кислоты содержится воды

$$40\,600 - 19\,080 = 21\,520 \text{ кг/ч}.$$

Таким образом, количество реагентов, поступающих в аппарат-нейтрализатор, будет

$$5\,160 + 40\,600 = 45\,760 \text{ кг/ч}.$$

Без учета испарения воды (вследствие выделения тепла нейтрализации) концентрация раствора аммиачной селитры в аппарате была бы равна

$$\frac{24\,000 \cdot 100}{45\,760} = 52{,}5\%.$$

С учетом использования тепла нейтрализации на испарение воды концентрация раствора аммиачной селитры, выходящего из аппарата, принимается 64%. Правильность выбранной концентрации проверяется тепловым расчетом (стр. 94).

Количество 64%-ного раствора аммиачной селитры, выходящего из аппарата,

$$\frac{24\,000}{0{,}64} = 37\,500 \text{ кг/ч}.$$

В растворе содержится воды

$$37\,500 - 24\,000 = 13\,500 \text{ кг/ч}.$$

Следовательно, в процессе нейтрализации из раствора испаряется воды

$$21\,520 - 13\,500 = 8020 \text{ кг/ч}.$$

Результаты расчета сведены в таблицу.

Материальный баланс нейтрализации

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Аммиак	5 160	Раствор аммиачной селитры (64%)	37 500
Азотная кислота (100% HNO_3)	19 080	Соковый пар	8 020
Вода, поступающая с кислотой	21 520	Потери:	
		аммиак	60
		азотная кислота	180
Итого	45 760	Итого	45 760

Примечание. Потери аммиака и азотной кислоты при производстве аммиачной селитры условно целиком отнесены к процессу нейтрализации.

Тепловой расчет нейтрализации.

Тепловым расчетом проверяется, в какой мере принятая конечная концентрация раствора нитрата аммония (64%) обеспечивает стабильный тепловой режим за счет теплоты реакции нейтрализации и отвода тепла с соковым паром.

Исходные данные

Концентрация азотной кислоты (в %) 47
Температура азотной кислоты (в °С) 20
Температура аммиака (в °С) 70
Поступает на нейтрализацию (в *кг/ч*)
аммиака 5160
азотной кислоты 47%-ной 40 600
Количество образующегося раствора аммиачной селитры (в *кг/ч*) . . . 37 500
Концентрация раствора (в %) 64
Количество испаряющейся воды (в *кг/ч*) 8020
Давление в аппарате (в *н/м²*) . . . . $1{,}2 \cdot 1^5$

Приход тепла.

1) Тепло, вносимое газообразным аммиаком,

$$Q_1 = 5160 \cdot 2{,}156 \cdot 70 = 778\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2,156 — теплоемкость аммиака, *кдж/кг·град* (приложение, табл. I): 70 — температура аммиака, °С.

2) Тепло, вносимое азотной кислотой,

$$Q_2 = 40\,600 \cdot 2{,}897 \cdot 20 = 2\,349\,000 \text{ кдж/ч}.$$

где 2,897 — теплоемкость 47%-ной азотной кислоты, *кдж/кг·град* (приложение, табл. IX): 20 — температура кислоты, °С.

3) Тепло реакции образования нитрата аммония с учетом теплоты разбавления азотной кислоты до 47% находим по кривой I (приложение, рис. V). Это тепло составляет 1487,1 *кдж* на 1 *кг* NH_4NO_3. Часть его расходуется на растворение аммиачной селитры. Согласно кривой II (тот же рисунок) на образование 64%-ного раствора уходит 172,5 *кдж* тепла на 1 *кг* NH_4NO_3. Таким образом, при образовании аммиачной селитры из 47%-ной азотной кислоты с получением 64%-ного раствора выделяется

$$1487{,}1 - 172{,}5 = 1314{,}6 \text{ кдж/кг}.$$

За час выделится тепла

$$24\,000 \cdot 1314{,}6 = 31\,550\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Общий приход тепла

$$778\,000 + 2\,349\,000 + 31\,550\,000 = 34\,677\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое раствором аммиачной селитры,

$$Q_1 = (37\,500 + 240) \cdot 2{,}560\, t_{\text{кип}},$$

где 37 500 — масса раствора селитры, *кг/ч*; 240 — потери аммиака и кислоты, *кг/ч*; 2,560 — теплоемкость 64%-ного раствора NH_4NO_3, *кдж/кг·град* (см. таблицу XI приложения); $t_{\text{кип}}$ — температура кипения 64%-ного раствора селитры, °С.

Температуру кипения раствора NH_4NO_3 определяем при давлении в аппарате $(1{,}15 \div 1{,}2) \cdot 10^5$ *н/м²*. При этом давлении температура насыщенного водяного пара равна 103°С. При атмосферном давлении температура кипения 64%-ного раствора NH_4NO_3 составляет 115,2°С (см. [8], рис. 121).

Температурная депрессия

$$\Delta t = 115{,}2 - 100 = 15{,}2°.$$

Температуру кипения 64%-ного раствора NH_4NO_3 определяем по формуле

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{нас. пар}} + \Delta t \eta = 103 + 15{,}2 \cdot 1{,}03 = 118{,}7 °\text{C},$$

где η — коэффициент температурной депрессии при любом давлении; при 103°С он равен 1,03.

Значения коэффициента η в зависимости от температуры насыщенного пара приведены в таблице.

t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η	t, °C	η
40	0,6609	65	0,7899	90	0,9362	115	1,1025
45	0,6854	70	0,8177	95	0,9677	120	1,1384
50	0,7106	75	0,8463	100	1,0000	125	1,1757
55	0,7364	80	0,8755	105	1,0333	130	1,2135
60	0,7628	85	0,9056	110	1,0674	135	1,2525

Тепло, уносимое раствором селитры,

$$Q_1 = 37\,740 \cdot 2{,}56 \cdot 118{,}7 = 11\,500\,000 \text{ кдж/ч}.$$

2) Тепло, расходуемое на испарение воды из раствора,

$$Q_2 = 8020 \cdot 2682 = 21\,700\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 8020 — количество образующегося сокового пара, *кг/ч*; 2682 — энтальпия сухого пара при $1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}, *кдж/кг*.

3) Тепло, теряемое аппаратом в окружающую среду,

$$Q = 34\,677\,000 - (11\,500\,000 + 21\,700\,000) = 1\,477\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Эта величина составляет около 4,3% от общего расхода тепла, что согласуется с практическими данными.

Таким образом, тепловой расчет подтверждает возможность получения 64%-ного раствора NH_4NO_3.

Тепловой баланс нейтрализации

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С аммиаком	778 000	С раствором аммиачной селитры	11 500 000
С азотной кислотой . . .	2 349 000	С соковым паром . . .	21 700 000
Тепло реакции нейтрализации	31 550 000	Потери в окружающую среду	1 677 000
Всего	34 677 000	Всего	34 677 000

Материальный расчет двухступенчатой выпарки и кристаллизации.

Первая ступень выпарки.

Исходные данные

Количество поступающего раствора (в *кг/ч*)	37 500
в том числе	
NH_4NO_3	24 000
вода	13 500
Концентрация раствора (в %)	64
Температура (в °С)	100
Абсолютное давление в аппарате* (в $н/м^2$)	$0,213 \cdot 10^5$
Конечная концентрация раствора NH_4NO_3 (в %)	84

Количество уходящего раствора

$$\frac{24\,000 \cdot 100}{84} = 28\,570 \text{ кг/ч}.$$

В этом количестве раствора содержится воды

$$28\,570 - 24\,000 = 4570 \text{ кг/ч}.$$

Следовательно, выпаривается воды

$$13\,500 - 4570 = 8930 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс первой ступени выпарки

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Раствор аммиачной селитры (64%):		Раствор аммиачной селитры (84%)	28 570
NH_4NO_3	24 000	Соковый пар	8 930
вода	13 500		
Всего	37 500	Всего	37 500

* Разрежение 600 *мм рт. ст.*

Вторая ступень выпарки.

Исходные данные

Количество поступающего раствора (в *кг/ч*)	28 570
в том числе	
NH_4NO_3	24 000
вода	4570
Концентрация раствора (в %)	84
Температура (в °С)	80
Абсолютное давление в аппарате* (в $н/м^2$)	$0{,}347 \cdot 10^5$
Конечная концентрация раствора (плава) NH_4NO_3 (в %)	98,5

Количество уходящего плава

$$\frac{24\,000 \cdot 100}{98{,}5} = 24\,366 \text{ кг/ч}.$$

В этом количестве плава содержится воды

$$24\,366 - 24\,000 = 366 \text{ кг/ч}.$$

Выпаривается воды

$$4570 - 366 = 4204 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс второй ступени выпарки

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Раствор аммиачной селитры (84%):		Раствор аммиачной селитры (98,5%)	24 366
NH_4NO_3	24 000	Соковый пар	4 204
вода	4 570		
Всего	28 570	Всего	28 570

С повышением концентрации раствора аммиачной селитры (в пределах состояния плава), довольно резко изменяются параметры (теплоемкость, вязкость, плотность, теплопроводность и др.), характеризующие раствор данной концентрации. При расчете поверхности выпарного аппарата эти параметры входят в формулу, по которой определяется частный коэффициент теплопередачи от раствора к стенке. Поэтому для более точного определения поверхности выпарного аппарата при упаривании концентрированных растворов расчет производится по зонам. Для

* Разрежение 500 *мм рт. ст.*

данного расчета процесс выпаривания во второй ступени условно разделим на пять зон. Распределение концентрацией раствора и давления по зонам условно.

По практическим данным, потеря напора в выпарном аппарате горизонтального типа составляет величину порядка 100 *мм рт. ст.*

№ зон	Наименование зоны	Разрежение *мм рт. ст.*	Абсолютное давление, *н/м²*
1	Нагревание 84%-ного раствора NH_4NO_3 от 80°C до температуры кипения	400	$0{,}480 \cdot 10^5$
2	Упаривание от 84 до 88% NH_4NO_3	420	$0{,}453 \cdot 10^5$
3	Упаривание от 88 до 92% NH_4NO_3	450	$0{,}413 \cdot 10^5$
4	Упаривание от 92 до 96% NH_4NO_3	480	$0{,}373 \cdot 10^5$
5	Упаривание от 96 до 98,5% NH_4NO_3	500	$0{,}347 \cdot 10^5$

Количество раствора, поступающего в первую зону и выходящего из нее, равно 28 570 *кг/ч* (выпаривания воды в первой зоне не происходит); это же количество раствора поступает во вторую зону. Выходит раствора из второй зоны и поступает в третью зону

$$\frac{24\,000 \cdot 100}{88} = 27\,273 \text{ кг/ч}.$$

Выпаривается воды во второй зоне

$$28\,570 - 27\,273 = 1297 \text{ кг/ч}.$$

Аналогично приводим расчет для остальных зон. Результаты расчета сводим в таблицу.

Статья	Зона				
	1	2	3	4	5
Поступает раствора, *кг/ч*	28 570	28 570	27 273	26 087	25 000
Выходит раствора, *кг/ч*	28 570	27 273	26 087	25 000	24 366
Выпаривается воды, *кг/ч*	—	1 297	1 186	1 087	634

Кристаллизация.

Исходные данные

Количество плава аммиачной селитры, поступающей на кристаллизацию в грануляционную башню (в *кг/ч*) 24 366
Концентрация поступающего плава (в %) 98,5
Содержание влаги в аммиачной селитре, уходящей из башни (в %) . . . 1,0

Количество аммиачной селитры, уходящей из башни,

$$\frac{24\,000 \cdot 100}{99} = 24\,244 \text{ кг/ч}.$$

Количество воды, испаряющейся в башне

$$24\,366 - 24\,244 = 122 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс кристаллизации (грануляции)

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Плав:		Кристаллический продукт:	
NH_4NO_3	24 000	NH_4NO_3	24 000
вода	366	вода	244
Всего	24 366	Итого	24 244
		Пары воды	122
		Всего	24 366

Тепловой расчет двухступенчатой выпарки и кристаллизации.

Тепловой расчет составляется с целью определения количества пара, необходимого для упаривания раствора до заданной концентрации.

Первая ступень выпарки.

Исходные данные

Количество раствора, поступающего на выпарку (в *кг/ч*) 37 500
Концентрация поступающего раствора (в %) 64
Концентрация уходящего раствора (в %) 84
Количество выпаренной воды (в *кг/ч*) 8930
Количество раствора, уходящего из выпарки (в *кг/ч*) 28 570
Температура поступающего раствора (в °С) 100
Абсолютное давление в аппарате (в $н/м^2$) . . . . $0{,}213 \cdot 10^5$
Греющим агентом является соковый пар из аппарата нейтрализации (ИТН); давление (в $н/м^2$) . . . . $1{,}2 \cdot 10^5$

Определение температуры кипения раствора.

Температуру кипения $t_{кип}$ 84%-ного раствора NH_4NO_3 при $P_{абс} = 0,213 \cdot 10^5$ *н/м²* определяем по формуле

$$t_{кип} = t_{нас.\ пар} + \Delta t \eta,$$

где $t_{нас.\ пар}$ — температура насыщенного водяного пара при $P_{абс} = 0,213 \cdot 10^5$ *н/м²*, равная 61°С; Δt — температурная депрессия — определяется как разность между температурой кипения 84%-ного раствора NH_4NO_3 и воды при $P_{абс} = 101\,325$ *н/м²* (134 — 100 = 34 *град*); η — коэффициент температурной депрессии, при 61°С равный 0,763.

Отсюда

$$t_{кип} = 61 + 34 \cdot 0,763 = 86°\text{C}.$$

Приход тепла*.

1) С раствором аммиачной селитры

$$37\,500 \cdot 100 \cdot 2,560 = 9\,600\,000\ кдж/ч,$$

где 100 — температура раствора NH_4NO_3, °С; 2,560 — теплоемкость 64%-ного раствора NH_4NO_3, *кдж/кг·град*.

2) Приход тепла с соковым паром, поступающим на подогрев раствора, обозначим X *кдж/ч*. Общий приход тепла составит

$$9\,600\,000 + X\ кдж/ч.$$

Расход тепла.

1) С упаренным раствором аммиачной селитры

$$28\,570 \cdot 86 \cdot 2,01 = 4\,940\,000\ кдж/ч,$$

где 86 — температура кипения раствора, С°; 2,01 — теплоемкость 84%-ного раствора NH_4NO_3, *кдж/кг·град*.

2) С соковым паром, уходящим из выпарки первой ступени,

$$8930 \cdot 2613 = 23\,330\,000\ кдж/ч,$$

где 2613 — энтальпия сокового пара при $P_{абс} = 0,213 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг*.

3) Потери тепла в окружающую среду принимаем равными 400 000 *кдж/ч*.

Общий расход тепла

$$4\,940\,000 + 23\,330\,000 + 400\,000 = 28\,670\,000\ кдж/ч.$$

---

* В приведенных далее тепловых расчетах выпарных аппаратов первой и второй ступеней теплота концентрирования растворов аммиачной селитры как имеющая сравнительно малое значение не учитывается.

При заданных параметрах процесса расход греющего пара в первой степени выпарки составит

$$\frac{28\,670\,000 - 9\,600\,000}{2248} \cdot 1{,}15 = 9750 \text{ кг/ч},$$

где 2248 — теплота парообразования при $P_{абс} = 1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг*; 1,15 — коэффициент, учитывающий потери тепла в количестве 15% с инертными газами при продувке.

Общий приход тепла

$$9\,600\,000 + 9750 \cdot 2682 = 35\,750\,000 \text{ кдж/ч},$$

т. е. принятые потери тепла в окружающую среду, равные 400 000 *кдж/ч*, составляют около 1% от прихода, что соответствует практическим данным.

Тепло, требуемое для упаривания раствора NH_4NO_3 до концентрации 84%, подводится с соковым паром из аппарата ИТН (8020 *кг/ч* пара). Недостающее количество 9750 — 8020 = 1730 *кг/ч* подводится частично из расширителя конденсата в количестве 895 *кг/ч* (см. ниже) и остальное из сети свежего пара.

Вторая ступень выпарки.

Исходные данные

Количество раствора, поступающего на выпарку (в *кг/ч*)	28 570
Концентрация поступающего раствора (в %)	84
Концентрация уходящего раствора (в %)	98,5
Температура поступающего раствора (в °С)	80,0
Абсолютное давление в аппарате (в *н/м²*)	$0{,}347 \cdot 10^5$
Греющим агентом является насыщенный пар; давление (в *н/м²*)	$9 \cdot 10^5$

Тепловой расчет в соответствии с материальным балансом выполняется по зонам. Распределение давления и количества выпариваемой воды по зонам принято согласно материальному балансу.

Определение температуры кипения раствора по зонам.

Первая зона.

Температура кипения 84%-ного раствора при $0{,}480 \cdot 10^5$ *н/м²*

$$t_{кип} = t_{нас.\,пар} + \Delta t \eta = 79{,}4 + (34 \cdot 0{,}87) = 109 °С,$$

где $t_{нас.\,пар} = 79{,}4$°С при $0{,}480 \cdot 10^5$ *н/м²*; $\Delta t = 134 - 100 = 34$°С (134°С — температура кипения 84%-ного раствора аммиачной селитры); $\eta = 0{,}87$ при 79,4°С.

Вторая зона.

Температура кипения 88%-ного раствора при $0{,}453 \cdot 10^5$ *н/м²*

$$t'_{кип} = 78 + 42{,}2 \cdot 0{,}86 = 114{,}4 °С,$$

где $t_{нас.\,пар} = 78°C$ при $0{,}45^{3} \cdot 10^5$ $н/м^2$; $\Delta t = 42{,}4°C$; $\eta = 0{,}86$ при 78°C.

Третья зона.

Температура кипения 92%-ного раствора при $0{,}413 \cdot 10^5$ $н/м^2$

$$t_{кип} = 75{,}4 + 56 \cdot 0{,}85 = 123°C,$$

где $t_{нас.\,пар} = 75{,}4°C$ при $0{,}413 \cdot 10^5$ $н/м^2$; $\Delta t = 56°C$; $\eta = 0{,}85$ при 75,4°C.

Четвертая зона.

Температура кипения 96%-ного раствора при $0{,}373 \cdot 10^5$ $н/м^2$

$$t_{кип} = 73{,}54 + 84{,}25 \cdot 0{,}84 = 144{,}5°C,$$

где $t_{нас.\,пар} = 73{,}54°C$ при $0{,}373 \cdot 10^5$ $н/м^2$; $\Delta t = 84{,}25°C$; $\eta = 0{,}84$ при 73,54°C.

Пятая зона.

Температура кипения 98,5%-ного раствора при $0{,}347 \cdot 10^5$ $н/м^2$

$$t_{кип} = 72{,}4 + 115 \cdot 0{,}838 = 169°C,$$

где $t_{нас.\,пар} = 72{,}4°C$ при $0{,}347 \cdot 10^5$ $н/м^2$; $\Delta t = 115°C$; $\eta = 0{,}838$ при 72,4°C.

Тепловой расчет выпарки второй ступени по зонам.

Первая зона.

Тепло расходуется на нагревание 84%-ного раствора от 80 до $t_{кип} = 109°C$:

$$Q_1 = 28\,570 \cdot 2{,}01\,(109 - 80) = 1\,668\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2,01 — теплоемкость 84%-ного раствора NH_4NO_3, *кдж/кг·град.*

Расход греющего пара в первой зоне

$$\frac{1\,668\,000}{2037} = 817 \text{ кг/ч},$$

где 2037 — теплота парообразования при $9 \cdot 10^5$ $н/м^2$, *кдж/кг.*

Вторая зона.

Приход тепла.

1) С раствором аммиачной селитры

$$28\,570 \cdot 2{,}01 \cdot 109 = 6\,250\,000 \text{ кдж/ч}.$$

2) С греющим паром Q_2, *кдж/ч.*

Расход тепла.

1) С упаренным раствором аммиачной селитры

$$27\,273 \cdot 1{,}97 \cdot 114{,}4 = 6\,150\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1,97 — теплоемкость 88%-ного раствора NH_4NO_3, *кдж/кг·град.*

2) С соковым паром

$$1297 \cdot 2642 = 3\,432\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2642 — энтальпия пара при $0{,}453 \cdot 10^5$ *н/м²*.

Общий расход тепла во второй зоне

$$6\,150\,000 + 3\,432\,000 = 9\,582\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход пара во второй зоне

$$\frac{9\,582\,000 - 6\,250\,000}{2037} = 1622 \text{ кг/ч}$$

Третья зона.

Приход тепла.

1) С раствором аммиачной селитры 6 150 000 *кдж/ч*.

2) С греющим паром Q_3, *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) С упаренным раствором аммиачной селитры

$$26\,087 \cdot 1{,}88 \cdot 123 = 6\,050\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1,88 — теплоемкость 92%-ного раствора NH_4NO_3, *кдж/кг·град*.

2) С соковым паром

$$1186 \cdot 2642 = 3\,140\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Общий расход тепла в третьей зоне

$$6\,050\,000 + 3\,140\,000 = 9\,190\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход пара в третьей зоне

$$\frac{9\,190\,000 - 6\,150\,000}{2037} = 1488 \text{ кг/ч}.$$

Четвертая зона.

Приход тепла.

1) С раствором аммиачной селитры 6 050 000 *кдж/ч*.

2) С греющим паром, Q_4 *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) С упаренным раствором аммиачной селитры

$$25\,000 \cdot 1{,}80 \cdot 144 = 6\,495\,000 \text{ кдж/ч}.$$

где 1,80 — теплоемкость 96%-ного раствора NH_4NO_3, *кдж/кг·град*.

2) С соковым паром

$$1087 \cdot 2642 = 2\,878\,500 \text{ кдж/ч}.$$

Общий расход тепла в четвертой зоне

$$6\,495\,000 + 2\,878\,500 = 9\,373\,500 \text{ кдж/ч}.$$

Расход пара в четвертой зоне

$$\frac{9\,373\,500 - 6\,050\,000}{2037} = 1630 \text{ кг/ч}.$$

Пятая зона.

Приход тепла.

1) С раствором аммиачной селитры 6 495 000 *кдж/ч*.

2) С греющим паром Q_5, *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) С упаренным раствором аммиачной селитры

$$24\,366 \cdot 1{,}76 \cdot 169 = 7\,250\,500 \text{ кдж/ч},$$

где 1,76 — теплоемкость 98,5%-ного раствора NH_4NO_3, *кдж/кг·град*.

2) С соковым паром

$$634 \cdot 2642 = 1\,676\,500 \text{ кдж/ч}.$$

Общий расход тепла в пятой зоне

$$7\,250\,500 + 1\,676\,500 = 8\,927\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход пара в пятой зоне

$$\frac{8\,927\,000 - 6\,495\,000}{2037} = 1193 \text{ кг/ч}.$$

Расход пара в выпарном аппарате второй ступени

$$817 + 1622 + 1488 + 1630 + 1193 = 6750 \text{ кг/ч}.$$

Потери тепла в окружающую среду принимаем 210 000 *кдж/ч*. Это соответствует расходу пара в количестве

$$\frac{210\,000}{2037} = 103 \text{ кг/ч}.$$

Суммарный расход пара в выпарном аппарате второй ступени

$$6750 + 103 = 6853 \text{ кг/ч}, \quad \text{или} \quad \frac{6853}{24} = 286 \text{ кг на } 1000 \text{ кг } NH_4NO_3.$$

Расчет расширителя конденсата.

Паровой конденсат из выпарных аппаратов второй ступени поступает в расширитель конденсата, который устанавливается для получения пара давлением $1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м²*, выделяющегося из конденсата при редуцировании давления с $9 \cdot 10^5$ до $1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м²*. Полученный в расширителе пар добавляется к соковому пару из аппарата ИТН и совместно с ним используется в выпарке первой ступени. Количество тепла, выделяющегося в расширителе при редуцировании давления с $9 \cdot 10^5$ до $1{,}2 \cdot 10^5$ $н/м^2$ составляет

$$6853 \cdot 4{,}19\,(174{,}5 - 104{,}3) = 2\,014\,000 \ кдж/ч,$$

где 173,5 и 104,3 — температура (в °С) при абсолютном давлении соответственно $9 \cdot 10^5$ и $1{,}2 \cdot 10^5$ $н/м^2$.

Количество образующегося при этом пара ($P_{абс} = 1{,}2 \cdot 10^5$ $н/м^2$) составляет

$$\frac{2\,014\,000}{2248} = 895 \ кг/ч,$$

где 2248 — теплота парообразования при $1{,}2 \cdot 10^5$ $н/м^2$, *кдж/кг*.

Количество парового конденсата, уходящего из расширителя

$$6853 - 895 = 5958 \ кг/ч.$$

Тепловой расчет процесса кристаллизации в грануляционной башне.

Максимальная температура воздуха на входе в башню (в °С)	30
Температура гранул на выходе из башни (в °С)	80
Температура плава, поступающего в башню (в °С)	150
Нагрузка башни (в *кг/ч* NH_4NO_3)	24 000
Количество воздуха, поступающего в башню (в $м^3/ч$)	200 000

Аммиачная селитра существует в нескольких кристаллических формах, которые устойчивы в определенных температурных интервалах. Превращение одной кристаллической формы в другую происходит во времени и сопровождается выделением или поглощением тепла.

Теплота превращения кристаллических модификаций аммиачной селитры

Превращение кристаллических модификаций	Температура, °С	Теплота превращения, *кдж/кг*
Расплавленная соль → I	169,6	70,25
I ⇄ II	125,2	51,28
II ⇄ III	84,2	17,47
III ⇄ IV	32,3	20,91
IV ⇄ V	—16,9	6,70

Приход тепла.

1) Тепло, выделяющееся при кристаллизации, т. е. при превращении расплавленной соли в кристаллическую модификацию III, стабильную в пределах 32,3 — 84,2°С,

$$70{,}25 + 51{,}28 + 17{,}47 = 139 \ кдж/кг.$$

При нагрузке 24 000 *кг/ч* NH_4NO_3 количество тепла, выделяющегося в час, составит

$$24\,000 \cdot 139 = 3\,340\,000 \text{ кдж/ч.}$$

2) Тепло, вносимое плавом,

$$24\,366 \cdot 1{,}76 \cdot 150 = 6\,440\,000 \text{ кдж/ч,}$$

где 1,76 — теплоемкость 98,5%-ного плава NH_4NO_3, *кдж/кг·град:* 150 — температура поступающего плава, °С.

3) Тепло, вносимое воздухом

$$200\,000 \cdot 1{,}29 \cdot 1{,}006 \cdot 30 = 7\,750\,000 \text{ кдж/ч,}$$

где 1,29 — плотность воздуха, *кг/нм*^{3}; 1,006 — теплоемкость воздуха, *кдж/кг·град*; 30 — температура поступающего воздуха, °С.

Количество тепла, выделяющегося при некотором повышении концентрации плава вследствие незначительной подсушки гранул, невелико, и при расчете мы можем его не учитывать.

Общее количество тепла, поступающего в грануляционную башню,

$$3\,340\,000 + 6\,440\,000 + 7\,750\,000 = 17\,530\,000 \text{ кдж/ч.}$$

Расход тепла.

1) С выходящими из башни гранулами

$$24\,244 \cdot 1{,}761 \cdot 80 = 3\,420\,000 \text{ кдж/ч,}$$

где 1,761 — теплоемкость 99%-ной аммиачной селитры, *кдж/кг · град*; 80 — температура гранул на выходе из башни, °С.

2) С уходящим из башни воздухом

$$17\,530\,000 - 3\,420\,000 = 14\,110\,000 \text{ кдж/ч.}$$

Температура воздуха на выходе из башни

$$\frac{14\,110\,000}{200\,000 \cdot 1{,}29 \cdot 1{,}007} = 54{,}5 °\text{C},$$

где 200 000, 1,29 и 1,007 — соответственно количество, плотность и теплоемкость воздуха.

Следовательно, воздух в башне нагревается на 54,5 — 30 = 24,5°С

Сводный тепловой баланс грануляционной башни

Приход			Расход		
статья	кдж/ч	%	статья	кдж/ч	%
С воздухом . . .	7 750 000	44,4	С воздухом . .	14 110 000	80
С плавом	6 440 000	36,6	С гранулами .	3 420 000	20
Тепло кристаллизации	3 340 000	19,0			
Итого . . .	17 530 000	100,0	Итого . .	17 530 000	100

Таким образом, бо́льшая часть тепла (80%) отводится из башни с воздухом, количество и температура которого на входе в башню оказывает существенное влияние на тепловой режим процесса грануляции.

2. Производство аммиачной селитры по безупарочному методу

Материальный расчет нейтрализации.

Исходные данные

Производительность установки (в *кг/ч*, считая на 100% NH_4NO_3) . . 24 000
Абсолютное давление в реакторе (в *н/м²*) . . . . 3,5·10⁵
Концентрация исходной азотной кислоты (в %) 55
Концентрация плава на выходе из реактора (проверяется тепловым балансом) (в %) 96,5

Ввиду отсутствия практических данных при определении расхода NH_3 и HNO_3, исходим из теоретических расходных коэффициентов: для NH_3 — 212,5 *кг/т* и для HNO_3 — 787,5 *кг/т*.

Расход аммиака

$$24 \cdot 212{,}5 = 5100 \text{ кг/ч}.$$

Расход моногидрата азотной кислоты

$$24 \cdot 787{,}5 = 18\,900 \text{ кг/ч}.$$

Расход 55%-ной азотной кислоты

$$\frac{18\,900}{0{,}55} = 34\,400 \text{ кг/ч}.$$

В этом количестве кислоты содержится воды

$$34\,400 - 18\,900 = 15\,500 \text{ кг/ч}.$$

Всего поступает в реактор реагентов

$$5100 + 34\,400 = 39\,500 \text{ кг/ч}.$$

Концентрация раствора аммиачной селитры в реакторе в момент образования (без учета испарения)

$$\frac{24\,000 \cdot 100}{39\,500} = 60{,}8\%.$$

Количество плава, уходящего из реактора,

$$\frac{24\,000}{0{,}965} = 24\,870 \text{ кг/ч}.$$

Выпаривается воды (образуется сокового пара)

$$39\,500 - 24\,870 = 14\,630 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс реактора-нейтрализатора

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Аммиак	5 100	Плав аммиачной селитры (96,5%)	24 870
Азотная кислота, моногидрат	18 900	Соковый пар	14 630
Вода, поступающая с кислотой	15 500		
Всего	39 500	Всего	39 500

Тепловой расчет нейтрализации.

Тепловым расчетом проверяется, в какой мере принятая конечная концентрация плава нитрата аммония — 96,5% по массе — обеспечивает стабильный тепловой режим за счет теплоты реакции нейтрализации и отвода тепла с соковым паром. Одновременно определяется необходимая температура подогрева азотной кислоты и аммиака.

Исходные данные

Концентрация азотной кислоты (в %)	55
Абсолютное давление в реакторе (в $н/м^2$)	$3{,}5 \cdot 10^5$
Температура выводимого плава (в °C)	224

Температура азотной кислоты при $3{,}5 \cdot 10^5$ $н/м^2$ рассчитывается по уравнению

$$t_{HNO_3} = 227 - 14{,}8\left(c_{HNO_3} - 50\right),$$

где c_{HNO_3} — концентрация HNO_3, %.

Тогда

$$t_{HNO_3} = 227 - 14{,}8\,(55 - 50) = 153°C.$$

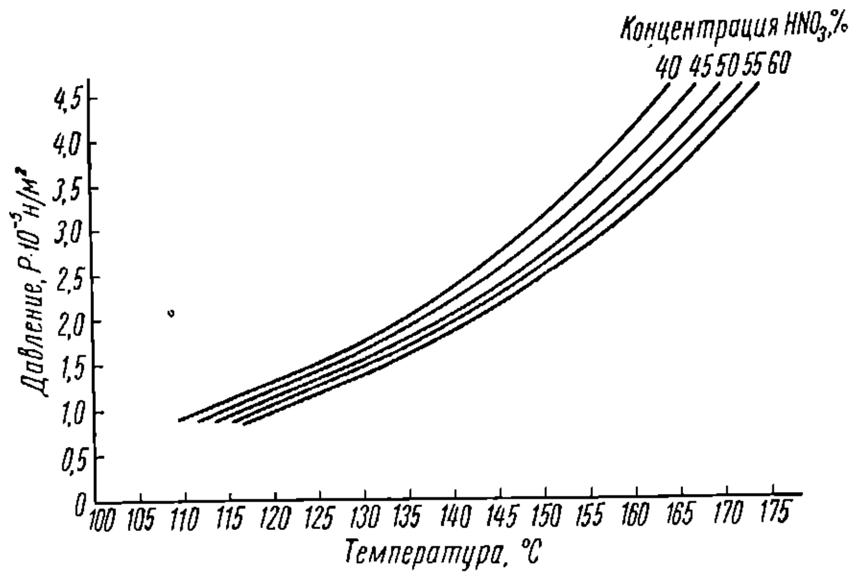


Рис. 9. Зависимость температуры кипения растворов азотной кислоты от давления

Температуру аммиака принимаем такой же.

При расчете необходимо проверять, чтобы t_{HNO_3} была на 7—10 *град* ниже температуры кипения используемой кислоты. Температуру кипения используемой кислоты находят по рис. 9.

Приход тепла.

1) Тепло, внесенное с водным раствором азотной кислоты,

$$Q_1 = 34\,400 \cdot 3{,}020 \cdot 153 = 15\,900\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 3,020 — теплоемкость 55%-ной азотной кислоты при $3{,}5 \cdot 10^5$ $н/м^2$ и 150°C *кдж/кг·град*.

2) Тепло, внесенное с газообразным аммиаком,

$$Q_2 = 5100 \cdot 2{,}222 \cdot 153 = 1\,734\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2,222 — теплоемкость газообразного аммиака, *кдж/кг·град*.

3) Тепло реакции образования аммиачной селитры находим по кривой I (приложение, рис. V). С учетом теплоты разбавления азотной кислоты до 55% оно составляет 1518,5 *кдж/кг*. Теплота растворения (приложение, рис. V, кривая II) соответственно равна 22,0 *кжд/кг*. Таким образом, при получении 1 *кг* аммиачной селитры в виде 96,5%-ного водного раствора выделится

$$1518,5 - 22,0 = 1496,5 \text{ кдж/кг}.$$

Всего выделится тепла

$$Q_3 = 24\,000 \cdot 1496,5 = 35\,900\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое из реактора с плавом (96,5% NH_4NO_3),

$$Q_1 = 24\,870 \cdot 1,624 \cdot 224 = 9\,050\,000 \text{ кдж/ч}.$$

2) Тепло, уносимое соковым паром,

$$Q_2 = 14\,630 \cdot 2915 = 42\,600\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2915 — энтальпия перегретого пара при $P_{абс} = 3,5 \cdot 10^5$ *н/м²* и 224°С *кдж/кг*.

3) Потери тепла в окружающую среду составляют (по разности) 1 884 000 *кдж/кг*, т. е. 3,5% от прихода тепла, что соответствует практическим данным. Таким образом, тепловой расчет подтверждает возможность получения плава, содержащего 96,5% NH_4NO_3.

Тепловой баланс нейтрализации

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С азотной кислотой . . .	15 900 000	С плавом аммиачной селитры	9 050 000
С аммиаком	1 734 000	С соковым паром	42 600 000
Тепло реакции нейтрализации	35 900 000	Потери в окружающую среду	1 884 000
Всего	53 534 000	Всего	53 534 000

Размеры реактора-нейтрализатора.

Необходимый объем реактора определяется по экспериментальным данным опытно-промышленной установки, на которой было определено, что съем продукции с 1 $м^3$ реакционного объема равен 25 *т/ч*. При выработке 24 *т/ч* аммиачной селитры объем реактора будет

$$\frac{24 \cdot 1,0}{25} = 0,96 \text{ м}^3.$$

Высота реактора, по конструктивным соображениям, принимается 4000 *мм*. Тогда диаметр реактора равен

$$D = \sqrt{\frac{0,96}{0,785 \cdot 4}} = 0,553 \text{ м (округленно } 0,55 \text{ м).}$$

Количество паро-жидкостной эмульсии, выходящей из реактора:

пар

$$14\,630 \cdot 0,828 = 12\,110 \text{ м}^3/\text{ч},$$

где 14 630 — количество пара, выходящего из реактора, *кг/ч*; 0,828 $м^3/кг$ — удельный объем перегретого пара при $3,5 \cdot 10^6$ $н/м^2$;

плав

$$\frac{24\,870}{1390} = 17,9 \text{ м}^3/\text{ч},$$

где 24 870 — количество плава, выходящего из реактора, *кг/ч*; 1390 — плотность 96,5%-ного раствора, $кг/м^3$.

Секундный объем паро-жидкостной эмульсии

$$\frac{12\,110 + 17,90}{3600} = 3,37 \text{ м}^3/\text{сек}.$$

Время пребывания паро-жидкостной эмульсии в реакторе

$$\frac{0,96}{3,37} = 0,285 \text{ сек}.$$

Скорость паро-жидкостной эмульсии в реакторе

$$\frac{3,37}{0,55^2 \cdot 0,785} = 14,2 \text{ м/сек}.$$

При конструировании реактора, как показали испытания, очень важно выдержать оптимальное соотношение линейных скоростей вводимых в реактор реагирующих веществ (аммиака и азотной кислоты). По экспериментальным данным, оптимальное соотношение линейных скоростей равно

$$\frac{\omega_{NH_3}}{\omega_{HNO_3}} = 12.$$

В соответствии с этим соотношением должны быть рассчитаны диаметры штуцеров у реактора для ввода кислоты и аммиака.

Материальный расчет сепаратора.

В сепаратор поступает из реактора паро-жидкостная эмульсия под давлением $3{,}5 \cdot 10^5$ $н/м^2$. В сепараторе давление снижается с $3{,}5 \cdot 10^5$ до $1{,}2 \cdot 10^6$ $н/м^2$. При этом за счет самоиспарения плав концентрируется. При составлении материального баланса конечная концентрация плава принимается 97,5%. Правильность принятой концентрации проверяется тепловым расчетом.

Количество паро-жидкостной эмульсии, поступающей в сепаратор, 39 500 *кг/ч*, в том числе плава 24 870 *кг/ч*.

Количество плава, уходящего из сепаратора

$$\frac{24\,000}{0{,}975} = 24\,610 \text{ кг/ч}.$$

Испаряется воды в сепараторе за счет тепла, выделившегося при снижении давления,

$$24\,870 - 24\,610 = 260 \text{ кг/ч}.$$

Всего уходит сокового пара из сепаратора

$$14\,630 + 260 = 14\,890 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс сепаратора

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Плав аммиачной селитры (96,5%)	24 870	Плав аммиачной селитры (97,5%)	24 610
Соковый пар	14 630	Соковый пар	14 890
Всего	39 500	Всего	39 500

Тепловой расчет сепаратора.

Тепловым расчетом проверяется, в какой мере принятая конечная концентрация плава нитрата аммония — 97,5% по массе — обеспечивает стабильный тепловой режим за счет самоиспарения, которое происходит при снижении давления с $3{,}5 \cdot 10^6$ до $1{,}2 \cdot 10^5$ $н/м^2$.

Приход тепла.

Количество тепла, поступающего в сепаратор.

1) С плавом 9 050 000 *кдж/ч*.

2) С соковым паром 42 600 000 *кдж/ч*.

Всего поступает тепла 51 650 000 *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое из сепаратора с 97,5%-ным плавом,

$$Q_1 = 24\,610 \cdot 1{,}594 \cdot 197{,}7 = 7\,760\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1,594 — теплоемкость 97,5%-ного плава, *кдж/кг·град*; 197,7 — температура кипения 97,5%-ного плава при $1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м²*, °С.

2) Тепло, уносимое соковым паром,

$$Q_2 = 14\,890 \cdot 2872 = 42\,700\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2872 — энтальпия перегретого пара при $1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг*.

3) Потери тепла в окружающую среду (по разности) 1 190 000 *кдж/ч*, что соответствует практическим данным. Таким образом, тепловой расчет подтверждает возможность получения плава, содержащего 97,5% NH_4NO_3.

Тепловой баланс сепаратора

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С плавом (96,5%)	9 050 000	С плавом (97,5%)	7 760 000
С соковым паром	42 600 000	С соковым паром	42 700 000
		Потери в окружающую среду	1 190 000
Всего	51 650 000	Всего	51 650 000

Размеры сепаратора.

Объем сепаратора определяется, исходя из промышленных данных, согласно которым съем сокового пара с 1 *м³* сепарационного объема составляет в пределах от 1 до 0,16 *т*. Для данного процесса съем сокового пара с 1 *м³* сепарационного объема принимаем 0,8 *т/ч*.

Количество сокового пара, уходящего из сепаратора, 14 890 *кг/ч*. Объем сепаратора

$$\frac{14{,}89}{0{,}8} = 18{,}6 \text{ м}^3.$$

По конструктивным соображениям, диаметр сепаратора принимается 2500 *мм*. Тогда высота сепаратора составит

$$H = \frac{18{,}6}{0{,}785 \cdot 2{,}5^2} = 3{,}7 \text{ м}.$$

Секундный объем сокового пара

$$\frac{14\,890 \cdot 1{,}843}{3600} = 7{,}62 \text{ м}^3/\text{сек},$$

где 1,843 — удельный объем перегретого пара при $1{,}2 \cdot 10^5$ *н/м*² и 195°С.

Скорость пара в сепараторе

$$\omega = \frac{7{,}62}{0{,}785 \cdot 2{,}5^2} = 1{,}33 \text{ м/сек}.$$

Полученная скорость находится в пределах нормы и обеспечивает хорошую сепарацию пара.

Материальный расчет вакуум-испарителя.

В вакуум-испаритель поступает из сепаратора 97,5%-ный плав аммиачной селитры. В вакуум-испарителе за счет самоиспарения при снижении давления с $1{,}0 \cdot 10^5$ *н/м*² до остаточного давления $0{,}280 \cdot 10^5$ *н/м*² (разрежение 550 *мм рт. ст.*), плав концентрируется. При составлении материального баланса конечная концентрация плава принимается 99%. Правильность принятой концентрации проверяется тепловым расчетом.

Количество плава, поступающего в вакуум-испаритель, 24 610 *кг/ч*, из них аммиачной селитры 24 000 *кг/ч*, воды 610 *кг/ч*.

Количество плава, уходящего из вакуум-испарителя

$$\frac{24\,000}{0{,}99} = 24\,240 \text{ кг/ч}.$$

Испаряется воды в вакуум-испарителе

$$24\,610 - 24\,240 = 370 \text{ кг/ч}.$$

Материальный баланс вакуум-испарителя

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Плав аммиачной селитры (97,5%)	24 610	Плав аммиачной селитры (99%) Соковый пар	24 240 370
Всего . . .	24 610	Всего . . .	24 610

Тепловой расчет вакуум-испарителя.

Тепловым расчетом проверяется, в какой мере принятая конечная концентрация плава — 99% по массе — обеспечивает стабильный тепловой режим за счет самоиспарения, которое будет происходить при снижении давления с $1{,}0 \cdot 10^5$ *н/м²* до остаточного давления $0{,}280 \cdot 10^5$ *н/м²* (разрежение 550 *мм рт. ст*).

Приход тепла.

Количество тепла, поступающее с плавом аммиачной селитры, 7 760 000 *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое из вакуум-испарителя с 99%-ным плавом,

$$Q_1 = 24\,240 \cdot 1{,}594 \cdot 167 = 6\,453\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 167 — температура кипения 99%-ного плава при давлении $0{,}280 \cdot 10^5$ *н/м²* (разрежение 550 *мм рт. ст.*), °С.

2) Тепло испарившейся воды

$$Q_2 = 370 \cdot 2817 = 1\,042\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2817 — энтальпия перегретого пара при $0{,}280 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/ч*.

3) Потери тепла в окружающую среду (по разности) 265 000 *кдж/ч*, что соответствует практическим данным. Таким образом, тепловой расчет подтверждает возможность получения плава, содержащего 99% NH_4NO_3.

Тепловой баланс вакуум-испарителя

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С плавом (97,5%)	7 760 000	С плавом (99%)	6 453 000
		С соковым паром	1 042 000
		Потери тепла в окружающую среду	265 000
Всего	7 760 000	Всего	7 760 000

Материальный и тепловой расчеты грануляционной башни производятся студентами самостоятельно на основании расчетов, приведенных в разделе получение аммиачной селитры с двухступенчатой упаркой растворов (стр. 104).

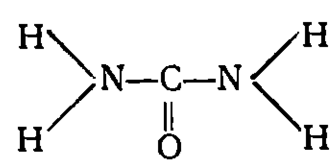
Г. Производство мочевины

В СССР мочевина производится в крупнотоннажных промышленных масштабах и потребляется как для технических целей, так и для сельского хозяйства. В промышленности мочевина используется для производства искусственных смол. Смолы, полученные на основе мочевины, применяются в качестве склеивающих компонентов при изготовлении многослойной фанеры, в производстве посуды, для пропитки тканей с целью повышения их прочности, для обработки бумаги с целью улучшения ее механических свойств.

Мочевина нашла широкое применение в фармацевтической промышленности. Ее также применяют для смягчения изделий из целлюлозы, целофана, целлюлозных губок и пряжи. В нефтяной промышленности мочевина используется для очистки масел. В последнее время стали применять мочевину для получения полимера урилона, который идет на производство искусственного волокна. Мочевина также является сырьем в производстве поропласта — мипоры и мочевино-формальдегидных прессматериалов.

В сельском хозяйстве мочевину применяют как азотное удобрение и как азотсодержащую добавку к кормам для жвачных животных. По своим агротехническим свойствам мочевина — высококонцентрированное безбалластное азотное удобрение. По сравнению с другими азотными удобрениями она содержит наибольшее количество азота (около 46% в амидиой форме).

Мочевина, или карбамид, представляет собой амид угольной кислоты



В настоящее время в промышленности получают мочевину методом прямого синтеза из аммиака и двуокиси углерода. Синтез протекает в две стадии. На первой стадии образуется карбамат аммония

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows NH_2\text{—}CO\text{—}ONH_4 + 159{,}32 \textit{ кдж}.$$

На второй стадии карбамат аммония отщепляет воду и превращается в мочевину

$$NH_2\text{—}CO\text{—}ONH_4 \rightleftarrows NH_2CONH_2 + H_2O - 26{,}27 \textit{ кдж}.$$

Производство мочевины в промышленных условиях осуществляется по различным схемам:

1) без рециркуляции газов (разомкнутая схема);

2) с частичной рециркуляцией газов (полузамкнутая схема);

3) с полной рециркуляцией газов (замкнутая схема).

Рециркуляция газов осуществляется несколькими способами:

а) с газовым компрессором (способ BASF);

б) с жидкостным рециклом в виде раствора NH_3 и CO_2 в воде (способы Стамикарбон, Монтекатини, Тоскоацу);

в) с жидкостным рециклом в виде суспензии карбамата аммония в масле (способ Пешине);

г) с разделением отходящих газов дистилляции, основанным на избирательной абсорбции (способы Инвента, Хемико, Монтекатини).

Ниже приводится описание схемы синтеза мочевины с полным жидкостным рециклом в виде раствора NH_3 и CO_2 в воде.

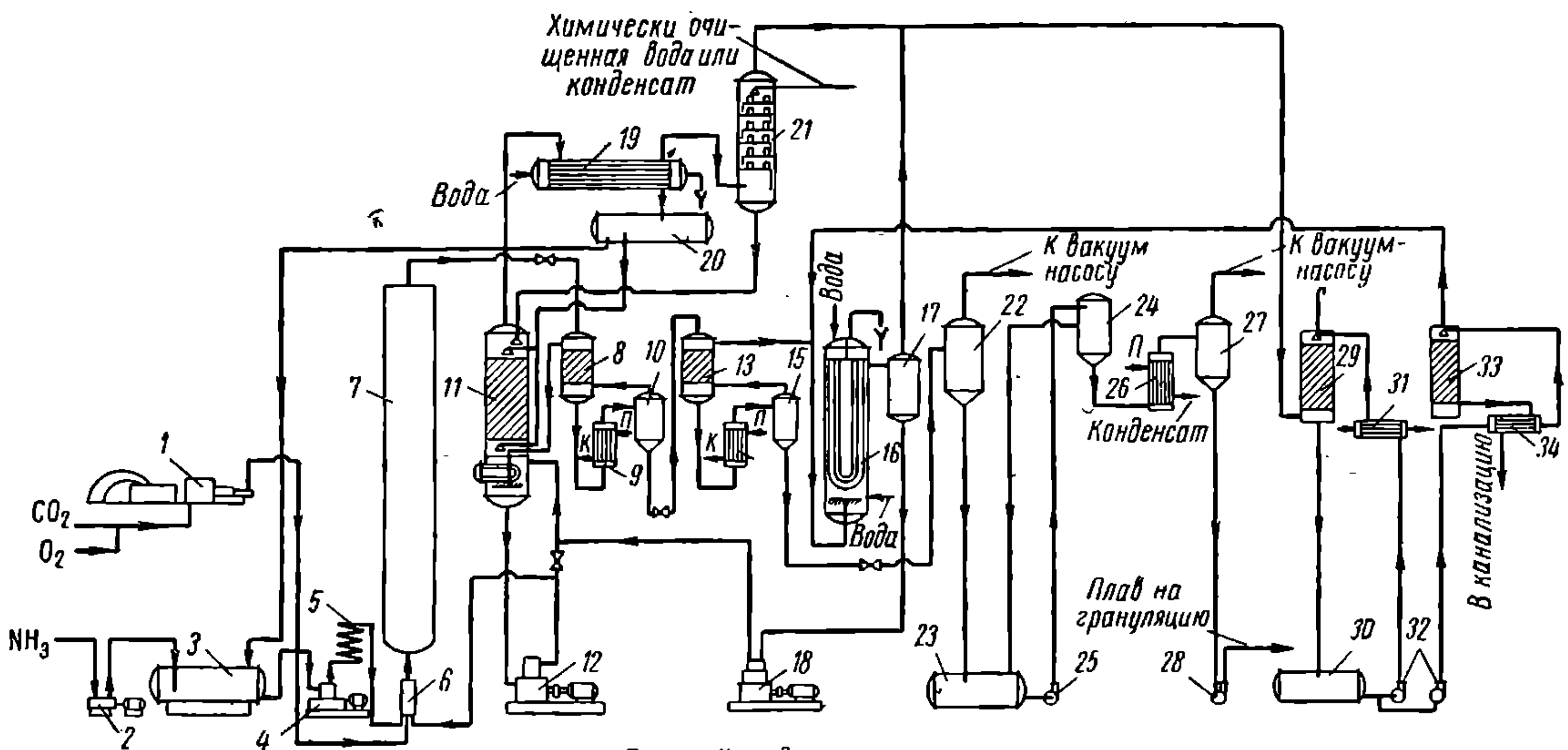
Схема синтеза мочевины с полным жидкостным рециклом (рис. 10). Двуокись углерода из газгольдера, пройдя предварительно влагоотделитель, поступает в компрессор *1*, которым под давлением $200 \cdot 10^5$ *н/м²* и при температуре 35°C подается в смеситель *6*. Для предотвращения коррозии аппаратуры двуокись углерода смешив ется с кислородом в количестве 0,6—1 объемн. %*. Жидкий аммиак со склада под давлением $(20 \div 25) \cdot 10^5$ *н/м²* проходит фильтр для очистки от масла и других загрязнений и насосом *2* подаестя в сборник жидкого аммиака *3*, в который также поступает возвратный жидкий аммиак из конденсатора *19* через ресивер *20*. Из сборника *3* жидкий аммиак плунжерным насосом *4* под давлением $200 \cdot 10^5$ *н/м²* через подогреватель *5* направляется в смеситель *6*. В подогревателе жидкий аммиак подогревается паром до температуры, обеспечивающей протекание синтеза автотермично.

В смеситель *6* одновременно поступают непревращенные в мочевину двуокись углерода и аммиак в виде раствора аммонийных солей. Таким образом, в смеситель подается жидкий аммиак, двуокись углерода и вода в мольном соотношении 4,5 : 1 : 0,5. Смеситель предназначен для тщательного перемешивания всех трех компонентов, в результате чего образуется карбамат аммония. Процесс в смесителе протекает при 180—200°C и $200 \cdot 10^5$ *н/м²*. Из смесителя плав поступает в колонну синтеза *7*, в которой при 200° и $200 \cdot 10^5$ *н/м²* образуется мочевина. Время пребывания реакционной смеси в колонне синтеза 45 *мин*. При этих условиях степень превращения карбамата аммония в мочевину равна 65%.

Образовавшийся в колонне синтеза плав мочевины дросселируется с $200 \cdot 10^5$ до $20 \cdot 10^5$ *н/м²* и направляется на дистилляцию первой ступени. Агрегат дистилляции состоит из ректификационной колонны *8*, подогревателя *9* и сепаратора *10*. Вначале плав из колонны синтеза по-

---

* Кислород способствует созданию устойчивой пассивирующей пленки.



П-пар, К-конденсат

Рис. 10. Схема производства мочевины с жидкостным рециклом:

1 — компрессор для CO_2; *2* — насос для NH_3; *3* — сборник жидкого аммиака; *4* — насос для жидкого NH_3; *5* — подогреватель NH_3; *6* — смеситель; *7* — колонна синтеза; *8* — ректификационная колонна первой степени дистилляции; *9* — подогреватель первой ступени; *10* — сепаратор первой ступени; *11* — промывная колонна; *12* — насос для раствора аммониевых солей; *13* — ректификационная колонна второй ступени дистилляции; *14* — подогреватель второй ступени; *15* — сепаратор второй ступени; *16* — конденсатор второй ступени; *17* — сепаратор; *18* — насос для слабого раствора аммониевых солей; *19* — конденсатор первой ступени; *20* — ресивер; *21* — скруббер; *22* — вакуум-испаритель; *23* — сборник раствора мочевины; *24* — напорный бак; *25* — насос; *26* — подогреватель выпарного аппарата; *27* — сепаратор выпарного аппарата; *28* — насос; *29* — абсорбер; *30* — сборник; *31* — холодильник; *32* — насос; *33* — десорбер; *34* — теплообменник ступает в ректификационную колонну *8*. При снижении давления плава с $200 \cdot 10^5$ до $20 \cdot 10^5$ *н/м²* температура его понижается до 120°С. В ректификационной колонне он подогревается до 140° С газами, поступающими из сепаратора. При этом газы из сепаратора, отдавая свое тепло плаву, охлаждаются до 120°С. Выделившееся тепло расходуется на испарение части аммиака из плава.

Жидкая фаза из ректификационной колонны идет в подогреватель *9*, в котором подогревается паром до 160°С. Из подогревателя пароо-жидкостная смесь попадает в сепаратор *10*, где разделяются газовая и жидкая фазы. Жидкая фаза из сепаратора *10* направляется в аналогичный агрегат дистилляции второй ступени, а газообразная фаза поступает в низ ректификационной колонны *8*. В ректификационной колонне газовая фаза смешивается с газообразным аммиаком, выделившимся из плава при дросселировании, и направляется в промывную колонну *11*. Промывная колонна орошается слабым раствором аммонийных солей из конденсатора второй ступени *16* и жидким аммиаком. Жидкий аммиак подается в промывную колонну для регулирования температуры. Чистый газообразный аммиак из промывной колонны с температурой 45—50°С поступает в конденсатор первой ступени *19*, где он конденсируется и сливается в сборник аммиака *3* для возвращения в цикл. Жидкая фаза из промывной колонны, представляющая собой концентрированный за счет поглощения CO_2 и NH_3 раствор аммонийных солей с температурой 100—105°С, поступает в плунжерный насос *12* и под давлением $200 \cdot 10^5$ *н/м²* подается в смеситель. Несконденсировавшиеся в конденсаторах первой и второй ступеней газы с небольшим содержанием аммиака направляются в абсорбер *29*.

Жидкая фаза после сепаратора *10* дросселируется до давления $3 \cdot 10^5$ *н/м²* и подается в агрегат дистилляции второй ступени, состоящий из ректификационной колонны *13*, подогревателя *14* и сепаратора *15*. При дросселировании температура жидкой фазы снижается до 110°С. В начале жидкая фаза поступает в ректификационную колонну *13*, в которой она подогревается до 130°С газами, поступающими из сепаратора *15* с температурой 143—145°С. Из колонны *13* жидкая фаза направляется в подогреватель *14*, в котором она подогревается паром до 143—145°С. В подогревателе окончательно разлагается карбамат аммония и отгоняется избыточный аммиак из раствора. Из подогревателя *14* паро-жидкостная смесь поступает в сепаратор *15*, где отделяется жидкая фаза от газообразной.

Жидкая фаза, представляющая собой 70—72%-ный раствор мочевины, направляется на переработку в готовый продукт. Газообразная фаза возвращается в низ ректификационной колонны, где она, отдав часть тепла на нагрев раствора со 110 до 130°С, идет в конденсатор второй ступени *16*. Здесь водяные пары конденсируются; за счет поглощения CO_2 и NH_3 конденсатом образуется слабый раствор аммонийных солей, который насосом *18* для концентрирования возвращается в промывную колонну *11* и далее в смеситель 6.

Очистка газов от аммиака перед выбросом в атмосферу осуществляется в системе, состоящей из абсорбера *29* и десорбера *33*. Непоглощенные газы с небольшими примесями аммиака из конденсаторов первой и второй ступеней поступают в абсорбер *29*, орошаемый конденсатом сокового пара из выпарок. Образовавшийся в абсорбере слабый раствор аммиака и аммонийных солей направляется далее в десорбер *33*, в котором выделяется из раствора аммиак, возвращаемый в конденсатор второй ступени. Вода из десорбера с небольшими примесями карбоната аммония сливается в канализацию. Газы, очищенные от аммиака, из абсорбера выбрасываются в атмосферу.

Жидкая фаза из сепаратора второй ступени *15* поступает в вакуум-испаритель *22*, где за счет самоиспарения концентрируется до 74—76%. Затем в испарителях пленочного типа *26* и *27* раствор упаривается до 97—98,5%. Плав направляется в грануляционную башню, а потом на упаковку.

Производство мочевины по замкнутой схеме с жидкостным рециклом

Рециркуляция аммиака и двуокиси углерода осуществляется в виде водного раствора аммонийных солей.

Материальный расчет синтеза мочевины*.

Исходные данные

Производительность установки в расчете на 100%-ную мочевину (в *кг/ч*)	12 000
Состав жидкого аммиака (свежего и находящегося в циркуляции) (в %):	
аммиак	99,8
вода	0,2
Состав экспанзерного газа (в объемн. %):	
двуокись углерода	97
прочие газы	3
в том числе	
азото-водородная смесь	2
кислород	1
Содержание аммиака в водном растворе аммонийных солей, возвращаемом в цикл (в %)	40

* Материальный расчет производится без учета аммиака, подаваемого на охлаждение промывной колонны.

Давление в колонне синтеза (в $н/м^2$)	$200 \cdot 10^5$
Температура (в °С)	200
Мольное соотношение компонентов, подаваемых в колонну синтеза — $NH_3:CO_2:H_2O$	4,5:1,0:0,5
Степень превращения карбамата аммония в мочевину при времени пребывания реакционной смеси в колонне синтеза 45 *мин* (в %) .	65
Потери мочевины (в %):	
при дистилляции	5
при упаривании	1
(в т. ч. безвозвратные	0,5)
при кристаллизации (безвозвратные)	1

С учетом 7% потерь (5+1+1) для получения 12 000 *кг/ч* готового продукта в колонне синтеза должно образоваться мочевины

$$12\,000 \cdot 1,07 = 12\,840 \text{ кг/ч}.$$

Основные реакции синтеза мочевины:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + 159,32 \text{ кдж},$$

$$NH_2COONH_4 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + H_2O - 26,27 \text{ кдж}.$$

Стехиометрический расход аммиака и двуокиси углерода на 1000 *кг* мочевины определяется по суммарной реакции

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O + 133,05 \text{ кдж},$$

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,7 \text{ кг } NH_3,$$

$$\frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг } CO_2,$$

где 17, 60 и 44—молекулярные массы соответственно NH_3, $CO(NH_2)_2$, CO_2.

Количество реагентов, которое необходимо ввести в цикл для выработки 12 840 *кг/ч* мочевины, равно $12\,840 \cdot 0,5667 = 7276$ *кг/ч* NH_3, $12\,840 \cdot 0,7333 = 9416$ *кг/ч* CO_2.

Практический расход реагентов с учетом степени превращения образующегося карбамата аммония в мочевину и заданного мольного отношения реагентов составит:

$$m_{NH_3} = 12\,840 \cdot \frac{17 \cdot 4,5 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 25\,186 \text{ кг/ч},$$

$$m_{CO_2} = 12\,840 \cdot \frac{44 \cdot 1 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 14\,486 \text{ кг/ч},$$

$$m_{H_2O} = 12\,840 \cdot \frac{18 \cdot 0,5 \cdot 100}{60 \cdot 65} = 2963 \text{ кг/ч},$$

где 4,5, 1 и 0,5 — коэффициенты, учитывающие мольные соотношения аммиака, двуокиси углерода и воды; 65 — степень превращения карбамата аммония в мочевину, %.

Количество аммиака, двуокиси углерода и воды, возвращаемых в цикл с раствором аммонийных солей.

Обозначим процентное содержание NH_3, CO_2 и H_2O в аммонийных солях соответственно α, β и γ. Согласно исходным данным, $\alpha = 40\%$. Тогда состав раствора аммонийных солей определится так:

$$m'_{CO_2} = 12\,840\ \frac{44\,(1-\eta)}{60\,\eta} + 12\,000\frac{44\,\Pi}{60} \qquad (1)$$

(где η — степень превращения карбамата аммония в мочевину равная 0,65; Π — потери мочевины при дистилляции и упарке, за исключением безвозвратных $0{,}05 + 0{,}01 - 0{,}005 = 0{,}055$),

$$m'_{NH_3} = m'_{CO_2} \cdot \frac{\alpha}{\beta}, \qquad (2)$$

$$m'_{H_2O} = m'_{CO_2} \cdot \frac{\gamma}{\beta}. \qquad (3)$$

Подставляя численные значения, имеем

$$m'_{CO_2} = 12\,840 \cdot \frac{44\,(1-0{,}65)}{60 \cdot 0{,}65} + 12\,000 \cdot \frac{44 \cdot 0{,}055}{60} = 5554\ кг/ч.$$

Определение процентного содержания двуокиси углерода и воды в растворе аммонийных солей производится из уравнений

$$\beta + \gamma = 1 - \alpha = 1 - 0{,}4 = 0{,}6,$$

$$\gamma = 0{,}6 - \beta.$$

Количество свежего и возвратного аммиака без учета возвращаемого с раствором аммонийных солей

$$A_1 = m_{NH_3} - m'_{NH_3}.$$

Количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком определится из уравнения

$$B_1 = (m_{NH_3} - m'_{NH_3})\ \frac{0{,}002}{1-0{,}002} = \left(m_{NH_3} - m'_{CO_2} \cdot \frac{\alpha}{\beta}\right) \frac{0{,}002}{1-0{,}002},$$

$$B_1 = \left(25\,186 - 5554 \cdot \frac{0{,}4}{\beta}\right) \frac{0{,}002}{1-0{,}002} = 50{,}5 - 4{,}45 \cdot \frac{1}{\beta},$$

где 0,002 — содержание воды в аммиаке.

Кроме того, количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком, можно определить из уравнения

$$B_1 = m_{H_2O} - m'_{H_2O}.$$

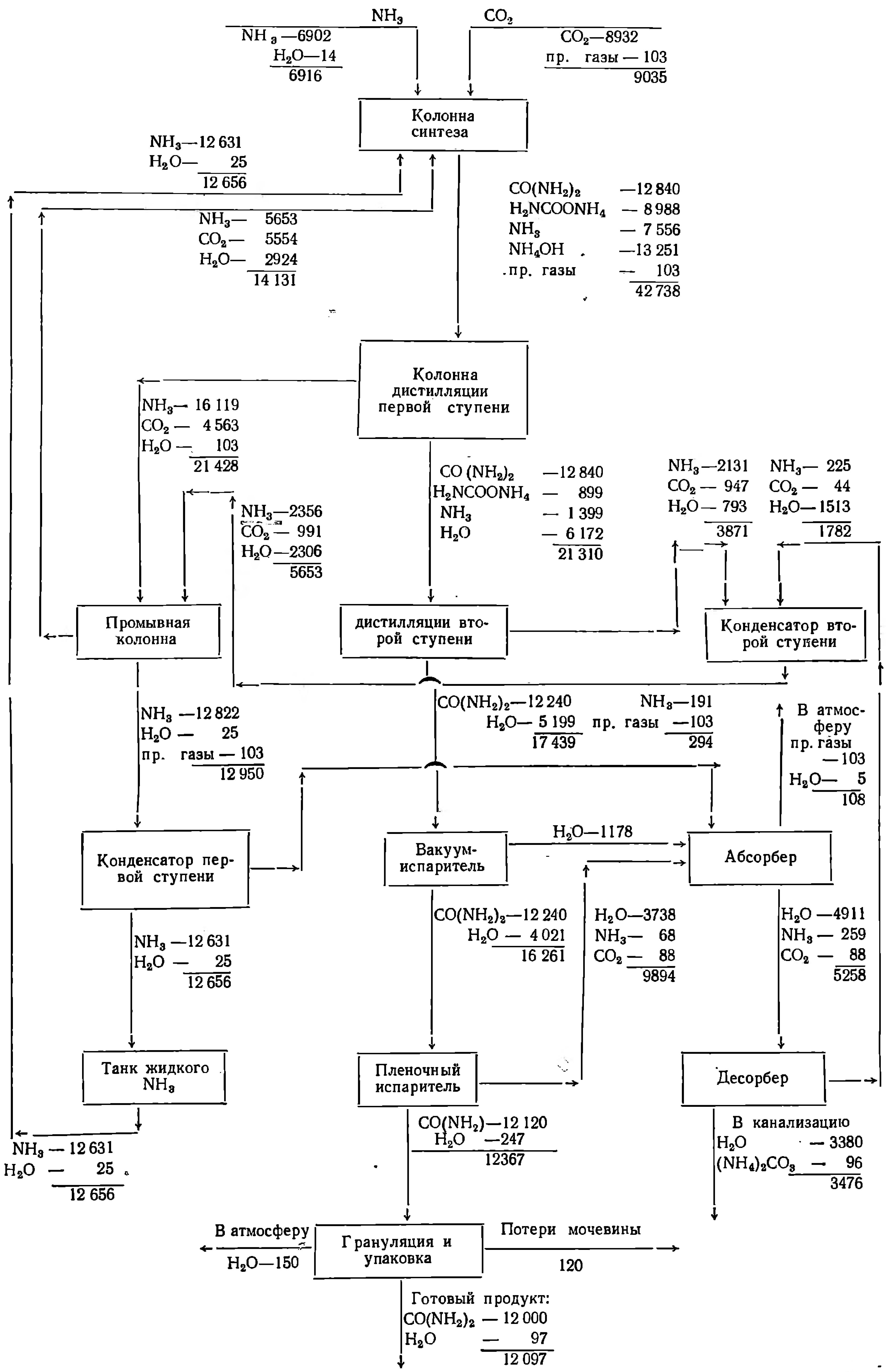


Рис. 11. Схема материальных потоков производства мочевины с жидким рециклом (в *кг/ч*)

На основании равенства обоих уравнений относительно B_1 следует, что

$$m_{H_2O} - m'_{CO_2} \frac{\gamma}{\beta} = 50,5 - 4,45 \frac{1}{\beta}.$$

Решая это уравнение относительно β, находим:

$$2963 - 5554 \frac{0,6-\beta}{\beta} = 50,5 - 4,45 \frac{1}{\beta}, \quad \beta = 0,3930.$$

Следовательно,

$$\gamma = 0,6 - 0,3930 = 0,2070.$$

Подставляя значения β и γ в уравнения 2 и 3 (стр. 121), определим количества аммиака и воды, поступающие с раствором аммонийных солей

$$m'_{NH_3} = 5554 \cdot \frac{0,4}{0,3930} = 5653 \ кг/ч,$$

$$m'_{H_2O} = 5554 \cdot \frac{0,2070}{0,3930} = 2924 \ кг/ч.$$

Всего поступает раствора аммонийных солей

$$5554 + 5653 + 2924 = 14\,131 \ кг/ч.$$

Количество свежего и возвратного аммиака без учета NH_3, возвращаемого с раствором аммонийных солей,

$$A_1 = 25\,186 - 5653 = 19\,533 \ кг/ч.$$

Количество воды, вводимой со свежим и возвратным аммиаком,

$$B_1 = 50,5 - 4,45 \cdot \frac{1}{0,3930} = 39 \ кг/ч.$$

Схема материальных потоков получения мочевины с жидким рециклом представлена на рис. 11.

Колонна синтеза.

Общее количество поступающих компонентов (в *кг/ч*):

$$m_{NH_3} = 25\,186, \quad m_{CO_2} = 14\,486, \quad m_{H_2O} = 2963.$$

Количество свежей двуокиси углерода

$$m_{CO_2} - m'_{CO_2} = 14\,486 - 5\,554 = 8932 \ кг/ч.$$

Количество прочих газов, вводимых с двуокисью углерода (3 объемн. %):

$$v_{пр} = 8932 \cdot \frac{22{,}4}{44} \cdot \frac{3}{100 - 3} = 140{,}6 \ нм^3/ч,$$

$$m_{пр} = 140{,}6 \cdot 0{,}73 = 103 \ кг/ч,$$

где 0,73 — плотность прочих газов, *кг/м³*.

Образуется карбамата аммония по реакции (1) (стр. 121)

$$m_{CO_2} \cdot \frac{78}{44} = 14\,486 \cdot \frac{78}{44} = 25\,680 \ кг/ч,$$

где 78 и 44 — молекулярные массы карбамата аммония и двуокиси углерода.

На образование карбамата аммония расходуется аммиака

$$\frac{25\,680 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 11\,194 \ кг/ч,$$

где 17 — молекулярная масса аммиака.

Остается непрореагировавшего аммиака

$$25\,186 - 11\,194 = 13\,992 \ кг/ч.$$

Образуется мочевины из карбамата аммония

$$25\,680 \cdot \frac{60}{78} \cdot \frac{65}{100} = 12\,840 \ кг/ч.$$

Количество непрореагировавшего карбамата аммония

$$25\,680 \cdot \frac{100 - 65}{100} = 8988 \ кг/ч.$$

При превращении карбамата аммония в мочевину по реакции (2) (стр. 121) выделится воды

$$25\,680 \cdot \frac{18}{78} \cdot \frac{65}{100} = 3852 \ кг/ч.$$

Всего получается воды в колонне синтеза

$$3852 + 2963 = 6815 \ кг/ч.$$

Вода взаимодействует с избыточным аммиаком, образуя NH_4OH, количество которого составит

$$\frac{6815 \cdot 35}{18} = 13\,251 \ кг/ч,$$

где 35 и 18 — молекулярные массы NH_4OH и воды.

На образование 13 251 *кг/ч* NH_4OH затрачивается аммиака

$$13\,251 - 6815 = 6436 \text{ кг/ч}.$$

Остается свободного аммиака в газовой фазе

$$13\,992 - 6436 = 7556 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс синтеза мочевины

Приход		Расход		
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*	% по массе
Аммиак (свежий и возврат):		Мочевина	12 840	30,06
NH_3	19 533	Карбамат аммония .	8 988	21,00
H_2O	39	Избыточный свободный аммиак . . .	7 556	17,70
Итого аммиака	19 572	Вода + $NH_3(NH_4OH)$	13 251	31,00
Двуокись углерода:		Прочие газы	103	0,24
CO_2	8 932	Всего	42 738	100,00
прочие газы	103			
Итого двуокиси углерода .	9 035			
Раствор аммонийных солей:				
NH_3	5 653			
CO_2	5 554			
H_2O	2 924			
Итого раствора	14 131			
Всего	42 738			

Определение числа колонн синтеза.

Согласно материальному балансу в колонну поступает 42 738 *кг/ч* различных веществ. Объем образующегося плава мочевины

$$\frac{42\,738}{900} = 47,5 \text{ м}^3/\text{ч},$$

где 900 — плотность плава, *кг/м*^{3}.

Для обеспечения заданного выхода по мочевине время пребывания плава в колонне должно быть порядка 45 *мин.* Тогда необходимый реакционный объем колонны составит

$$v_{\text{р}} = v_{\text{плав}}\,\tau = 47{,}5 \cdot 0{,}75 = 35{,}5 \ \text{м}^3,$$

где 0,75 — время пребывания плава в колонне, *ч.*

Серийно изготавливаемые промышленностью колонны для синтеза мочевины имеют диаметр 1200 *мм*, высоту 14 000 *мм*, объем реакционного стакана 11,8 $м^3$. Следовательно, для обеспечения заданной мощности необходимо установить следующее число колонн:

$$\frac{35{,}5}{11{,}8} = 3.$$

Для крупнотоннажного производства изготавливаются колонны на производительность 90 000 *т* мочевины в год; их диаметр 1300 *мм*, высота 23 *м*, реакционный объем 23 $м^3$. В этом случае потребуется установить

$$\frac{35{,}5}{23} = 1{,}54 \approx 2 \text{ колонны.}$$

Запас мощности по колонне синтеза

$$\frac{(2 - 1{,}54) \cdot 100}{1{,}54} = 30\%.$$

Этот запас мощности показывает, что при данных условиях установка более мощных колонн практически нецелесообразна.

Материальный расчет дистилляции плава мочевины для первой ступени.

В первой ступени дистилляции отгоняется из плава избыточный аммиак и разлагается часть карбамата аммония, не превращенного в мочевину. Жидкая фаза, содержащая мочевину и неразложившийся карбамат аммония, аммиак и воду, направляется на дистилляцию второй ступени, а газообразная фаза поступает в промывную колонну.

Исходные данные

Давление в колонне дистилляции первой ступени (в $н/м^2$)	$20 \cdot 10^5$
Степень отгонки избыточного аммиака (в %)	90
Степень разложения карбамата аммония (в %)	90
Состав плава, поступающего на дистилляцию (см. материальный расчет синтеза мочевины)	
Содержание водяных паров в газовой фазе, выходящей из колонны дистилляции первой ступени (в % по массе)	3

Разлагается карбамата аммония по реакции $NH_2COONH_4 \rightarrow \rightarrow 2NH_3 + CO_2$

$$8988 \cdot 0,9 = 8089 \text{ кг/ч}.$$

При разложении карбамата аммония выделяется:

$$8089 \cdot \frac{2 \cdot 17}{78} = 3526 \text{ кг/ч } NH_3,$$

$$8089 \frac{44}{78} = 4563 \text{ кг/ч } CO_2$$

Остается карбамата аммония в жидкой фазе

$$8988 - 8089 = 899 \text{ кг/ч}.$$

Отгоняется избыточного аммиака

$$13\,992 \cdot 0,9 = 12\,593 \text{ кг/ч}.$$

Остается аммиака в жидкой фазе

$$13\,992 - 12\,593 = 1399 \text{ кг/ч}.$$

Всего отгоняется аммиака

$$3526 + 12\,593 = 16\,119 \text{ кг/ч}.$$

Количество водяных паров, уходящих с газовой фазой,

$$(103 + 4563 + 16\,119) \cdot \frac{3}{100 - 3} = 643 \text{ кг/ч}.$$

Остается воды в жидкой фазе

$$6815 - 643 = 6172 \text{ кг/ч},$$

где 6815 — количество воды в плаве, *кг/ч*.

Материальный расчет дистилляции плава мочевины для второй ступени.

Во второй ступени дистилляции полностью разлагается оставшийся карбамат аммония, а также отгоняется весь избыточный аммиак и двуокись углерода. Образовавшийся раствор мочевины направляется на переработку в готовый продукт, а газообразная фаза поступает в конденсатор второй ступени.

Сводный материальный баланс дистилляции первой ступени

Приход			Расход		
статья	*кг/ч*	%	статья	*кг/ч*	%
Мочевина	12 840	30,06	Газообразная фаза (направляется в промывную колонну):		
Карбамат аммония	8 988	21,00	аммиак	16 119	75,27
Избыточный свободный аммиак	7 556	17,70	двуокись углерода	4 563	21,25
Вода + NH_3 (NH_4OH)	13 251	31,00	водяные пары	643	3,00
Прочие газы	103	0,24	прочие газы	103	0,48
Всего	42 738	100,00	Итого	21 428	100,00
			Жидкая фаза (направляется на дистилляцию второй ступени):		
			мочевина	12 840	60,21
			карбамат аммония	899	4,22
			избыточный аммиак	1 399	6,57
			вода	6 172	29,00
			Итого	21 310	100,00
			Всего	42 738	

Исходные данные

Давление в колонне (в $н/м^2$) . . . . $3 \cdot 10^5$

Потери мочевины (в % от массы готовой продукции) 5

Содержание водяных паров в газовой фазе, выходящей из колонны дистилляции второй ступени (в % от объема сухих газов) 30

Состав плава, поступающего на дистилляцию, принят согласно материальному расчету дистилляции первой ступени.

Для расчета принимается, что разложение карбамата аммония, отгонка аммиака и двуокиси углерода из плава будут полными.

Количество мочевины, разложившееся при дистилляции, — 5% от массы готового продукта:

$$12\,000 \cdot 0,05 = 600 \text{ } кг/ч.$$

Из этого количества мочевины по реакции

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow NH_2COONH_4$$

образуется карбамата аммония

$$\frac{600 \cdot 78}{60} = 780 \text{ кг/ч.}$$

На образование карбамата аммония из мочевины расходуется воды

$$\frac{600 \cdot 18}{60} = 180 \text{ кг/ч.}$$

Общее количество карбамата аммония, которое разлагается в колонне,

$$899 + 780 = 1679 \text{ кг/ч.}$$

При разложении карбамата аммония по реакции

$$NH_2COONH_2 \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$

выделяется

$$\frac{1679 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 732 \text{ кг/ч } NH_3,$$

$$\frac{1679 \cdot 44}{78} = 947 \text{ кг/ч } CO_2,$$

где 17 и 44 — молекулярные массы аммиака и двуокиси углерода.

Общее количество аммиака, отгоняемого в колонне,

$$1399 + 732 = 2131 \text{ кг/ч.}$$

Объем аммиака и двуокиси углерода, отгоняемых из колонны (в $м^3/ч$),

$$v_{NH_3} = \frac{2131 \cdot 22{,}4\ (273 + 110) \cdot 101\,325}{17 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5} = 1313,$$

$$v_{CO_2} = \frac{947 \cdot 22{,}4 \cdot (273 + 110) \cdot 101\,325}{44 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5} = 225,$$

где 22,4—объем 1 *кмоль* газа при нормальных условиях, $м^3$; (273+110)—средняя температура отгоняемых газов, °К; $3 \cdot 10^5$ — давление в колонне, $н/м^2$; 101 325 — нормальное барометрическое давление, $н/м^2$.

Учитывая, что по условию пары воды составляют 30% от объема сухих газов, имеем

$$v_{H_2O} = (1313 + 225) \cdot 0{,}3 = 461{,}4 \ м^3/ч,$$

или при нормальных условиях

$$\frac{461,4 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5}{(273 + 110) \cdot 101\,325} = 987 \text{ нм}^3/ч,$$

что соответствует

$$\frac{987 \cdot 18}{22,4} = 793 \text{ кг/ч}.$$

Общее количество аммиака и двуокиси углерода, отгоняемых из колонны дистилляции второй ступени,

$$1399 + 732 + 947 = 3078 \text{ кг/ч};$$

колнчество воды, остающееся в растворе мочевины,

$$6172 - (793 + 180) = 5199 \text{ кг/ч}.$$

Количество мочевины, выходящей из колонны дистилляции,

$$12\,840 - 600 = 12\,240 \text{ кг/ч}.$$

Количество раствора мочевины, выходящего из колонны дистилляции второй ступени,

$$12\,240 + 5199 = 17\,439 \text{ кг/ч}.$$

Концентрация раствора мочевины

$$\frac{12\,240 \cdot 100}{17\,439} = 70,4\%.$$

Материальный расчет процесса выпаривания раствора мочевины.

Выпаривают раствор мочевины в две ступени. В первой ступени выпаривание производится за счет самоиспарения под вакуумом в вакуум-испарителе. Во второй ступени раствор упаривается до конечной концентрации в выпарном аппарате пленочного типа.

Сводный материальный баланс дистилляции второй ступени

Приход: статья	кг/ч	Расход: статья	кг/ч	%
Плав:		Раствор (направляется на переработку в готовый продукт):		
мочевина	12 840	мочевина	12 240	70,4
карбамат аммония	899	вода	5 199	29,6
вода	6 172			
аммиак	1 399			
Всего	21 310	Итого	17 439	100,0
		Отходящие газы (направляются в конденсатор второй ступени):		
		аммиак	2 131	55,1
		двуокись углерода	947	24,4
		водяные пары	793	20,5
		Итого	3 871	100,0
		Всего	21 310	

Вакуум-испаритель.

Исходные данные:

Количество поступающего раствора (в *кг/ч*)	17 439
Концентрация поступающего раствора (в %)	70,4
Температура раствора (в °С)	
поступающего	140
уходящего	95
Остаточное давление* (в $н/м^2$)	$0{,}427 \cdot 10^5$

Уравнение материально-теплового баланса вакуум-испарителя

$$(m_1 c_1 + m_2 c_2)\, t_1 = m_1 c_3 t_2 + (m_2 - x)\, c_2 t_2 + xr + Q_{пот}.$$

Отсюда

$$x = \frac{(m_1 c_1 + m_2 c_2)\, t_1 - m_1 c_3 t_2 - m_2 c_2 t_2 - Q_{пот}}{r - c_2 t_2},$$

где m_1 — количество мочевины в растворе (12 240 *кг/ч*); m_2 — количество воды в растворе (5199 *кг/ч*); x — количество испаряющейся воды (в *кг/ч*);

* Разрежение 440 *мм рт. ст.*

c_1 — теплоемкость мочевины при 140°С (2,014 *кдж/кг·град*); c_2 — теплоемкость воды (в *кдж/кг·град*): а) 4,208 при 140°С и б) 4,19 при 95°С); c_3 — теплоемкость мочевины при 95°С (1,845 *кдж/кг·град*); t_1 — начальная температура раствора (140°С); t_2 — конечная температура раствора (95°С); r—теплота парообразования воды при $0{,}427\cdot10^6$ *н/м²* (2320 *кдж/кг*); $Q_{пот}$ — потери тепла аппаратом в окружающую среду (~2000 *кдж/ч*).

$$x = \frac{(12\,240\cdot2{,}014+5199\cdot4{,}208)\;140-12\,240\cdot1{,}845\cdot95-5199\cdot4{,}19\cdot95-2000}{2320-4{,}19\cdot95} =$$

$$= 1178 \text{ кг/ч}.$$

Остается воды в растворе мочевины

$$5199-1178=4021 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс вакуум-испарители

Приход			Расход		
статья	*кг/ч*	%	статья	*кг/ч*	%
Раствор мочевины из дистилляции второй ступени:			Жидкая фаза (в выпарной аппарат пленочного типа):		
мочевина	12 240	70,4	мочевина	12 240	75,3
вода	5 199	29,6	вода	4 021	24,7
Всего	17 439	100,0	Итого	16 261	100,0
			Водяные пары (в конденсатор)	1 178	
			Всего	17 439	

Выпарной аппарат пленочного типа.

Исходные данные

Количество раствора мочевины, поступающего на выпарку (в *кг/ ч*) 16 261

Концентрация поступающего раствора (в %) 75,3

Состав раствора принят согласно материальному расчету вакуум-испарителя.

Конечная концентрация плава (в %) 98

Количество мочевины, разлагающейся при выпаривании (в % от массы готового продукта) 1

Количество мочевины, разложившейся при выпаривании,

$$12\,000\cdot0{,}01=120 \text{ кг/ч}.$$

Из этого количества мочевины при разложении по реакции

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3$$

образуется

$$120 \cdot \frac{44}{60} = 88 \text{ кг/ч } CO_2,$$

$$120 \cdot \frac{2 \cdot 17}{60} = 68 \text{ кг/ч } NH_3.$$

Расходуется воды на разложение мочевины

$$120 \cdot \frac{18}{60} = 36 \text{ кг/ч}.$$

Количество мочевины, содержащейся в плаве на выходе из выпарного аппарата,

$$12\,240 - 120 = 12\,120 \text{ кг/ч}.$$

Остается воды в плаве

$$12\,120 \cdot \frac{2}{98} = 247 \text{ кг/ч}.$$

Выпаривается воды в выпарном аппарате

$$4021 - (247 + 36) = 3738 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс выпарного аппарата пленочного типа

Приход			Расход		
статья	кг/ч	%	статья	кг/ч	%
Раствор:			Плав (в грануляционную башню):		
мочевина	12 240	75,3	мочевина	12 120	98
вода	4 021	24,7	вода	247	2
Всего	16 261	100,0	Итого	12 367	100
			Паро-газовая фаза (в конденсатор):		
			водяные пары . . .	3 738	
			аммиак	68	
			двуокись углерода .	88	
			Итого	3 894	
			Всего	16 261	

Материальный расчет кристаллизации. Кристаллизация осуществляется в грануляционной башне.

Исходные данные

Количество плава мочевины, поступающего на кристаллизацию (в *кг/ч*) .	12 367
Концентрация поступающего плава (в %)	98
Состав плава принят согласно материальному расчету процесса выпарки.	
Содержание влаги в мочевине, уходящей из башни (в %)	0,8
Потери мочевины (в % от массы готового продукта)	1

Теряется мочевины в грануляционной башне

$$12\,000 \cdot 0{,}01 = 120 \text{ кг/ч}.$$

Количество товарной мочевины, уходящей из грануляционной башни

$$\frac{12\,120 - 120}{0{,}992} = 12\,097 \text{ кг/ч}.$$

Количество воды, остающейся в мочевине,

$$12\,097 - 12\,000 = 97 \text{ кг/ч}.$$

Количество испаряющейся воды

$$247 - 97 = 150 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс кристаллизации

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Плав:		Гранулированный продукт:	
мочевина	12 120	мочевина	12 000
вода	247	вода	97
Всего	12 367	Итого	12 097
		Пары воды	150
		Потери мочевины	120
		Всего	12 367

Материальный расчет промывной колонны и конденсаторов первой и второй ступеней дистилляции.

Исходные данные

Давление в промывной колонне (в $н/м^2$)	$20 \cdot 10^5$
Давление в конденсаторе первой ступени (в $н/м^2$)	$20 \cdot 10^5$
Давление в конденсаторе второй ступени (в $н/м^2$)	$3 \cdot 10^5$
Температура газа на входе в конденсатор первой ступени (в °С)	50
Температура жидкого аммиака на выходе из конденсатора первой ступени (в °С)	40
Унос аммиака с прочими газами из конденсатора первой ступени (в % по массе)	65

Количество аммиака, уносимого из конденсатора первой ступени дистилляции с прочими газами,

$$\frac{m_{пр} \cdot 0,65}{1-0,65} = \frac{103 \cdot 0,65}{1-0,65} = 191\ кг/ч,$$

где 103 — количество прочих газов, *кг/ч*.

Количество аммиака, поступающего в конденсатор второй ступени дистилляции,

$$2131 + 225 = 2356\ кг/ч,$$

где 2131 — количество аммиака, поступающего из агрегата дистилляции второй ступени, *кг/ч*; 225 — количество аммиака, поступающего из десорбера, *кг/ч* (принято с последующей проверкой по материальному балансу десорбера).

Количество аммиака, поступающего в промывную колонну,

$$16\,119 + 2356 = 18\,475\ кг/ч,$$

где 16 119 — количество аммиака, поступающего из агрегата дистилляции первой ступени, *кг/ч*; 2356 — количество аммиака, поступающего из конденсатора второй ступени дистилляции, *кг/ч*.

Количество аммиака, уходящего из промывной колонны с газовой фазой в конденсатор первой ступени,

$$18\,475 - 5653 = 12\,822\ кг/ч,$$

где 5653 — количество аммиака, уходящего из промывной колонны в виде раствора аммонийных солей (см. материальный баланс синтеза).

Количество двуокиси углерода, поступающей в промывную колонну (в *кг/ч*),

из агрегата дистилляции первой ступени	4563
из конденсатора второй ступени дистилляции	947+44=991
Всего	5554

где 44 — количество CO_2, поступающее в конденсатор второй ступени дистилляции из десорбера (принято с последующей проверкой по материальному балансу десорбера).

Количество аммиака, сконденсировавшегося в конденсаторе первой ступени,

$$12\,822 - 191 = 12\,631 \text{ кг/ч},$$

где 12 822 — количество аммиака на входе в конденсатор первой ступени, *кг/ч*; 191 — количество аммиака, уходящего с прочими газами в адсорбер, *кг/ч*.

Количество воды, уходящей из промывной колонны (в *кг/ч*),

с раствором аммонийиых солей	2924
с газовой фазой в конденсатор первой ступени	$\frac{12\,631 \cdot 0{,}002}{0{,}998} = 25.$
Всего	$2924 + 25 = 2949$

где 0,002 — содержание воды в жидком аммиаке, уходящем из конденсатора первой ступени (в долях от массы аммиака).

Количество воды, поступающей в промывную колонну (в *кг/ч*),

с газами дистилляции первой ступени	643
с газами дистилляции второй ступени	793
с газами из десорбера	x
Всего	$1436 + x$

Количество воды, поступившей в промывную колонну из десорбера,

$$x = 2949 - 1436 = 1513 \text{ кг/ч}.$$

Количество воды, поступающей в промывную колонну из конденсатора второй ступени,

$$793 + 1513 = 2306 \text{ кг/ч}.$$

В растворе аммонийных солей, уходящем из промывной колонны, содержится

$$\frac{5554 \cdot 96}{44} = 12\,108 \text{ кг/ч},$$

карбоната аммония, образующегося по реакции

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3,$$

где 96 и 44 — молекулярные массы $(NH_4)_2CO_3$ и CO_2; 5554 — количество CO_2 в растворе (см. материальный баланс синтеза).

Для образования 12 108 *кг/ч* $(NH_4)_2CO_3$ потребуется воды

$$\frac{5554 \cdot 18}{44} = 2271{,}6 \text{ кг/ч}.$$

В 12 108 *кг/ч* $(NH_4)_2CO_3$ содержится аммиака

$$12\,108 - 5554 - 2271{,}6 = 4282{,}4 \text{ кг/ч}.$$

Остается воды для образования NH_4OH

$$2924 - 2271{,}6 = 652{,}4 \text{ кг/ч}.$$

Образуется гидроокиси аммония

$$\frac{652{,}4 \cdot 35}{18} = 1265{,}6 \text{ кг/ч},$$

в которых содержится аммиака

$$1265{,}6 - 652{,}4 = 613{,}2 \text{ кг/ч}.$$

Остается аммиака в свободном состоянии

$$5653 - (4282{,}4 + 613{,}2) = 757{,}4 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс промывной колонны

Приход		Расход		
статья	кг/ч	статья	кг/ч	%
Газы дистилляции первой ступени:		Газовая фаза в конденсатор первой ступени дистилляции:		
аммиак	16 119	аммиак	12 822	99,0
двуокись углерода	4 563	водяные пары	25	0,2
водяные пары	643	прочие газы	103	0,8
прочие газы	103			
Итого	21 428	Итого	12 950	100,0
Жидкая фаза из конденсатора второй ступени дистилляции:		Раствор аммонийных солей в колонну синтеза:		
аммиак	2 356	$(NH_4)_2CO_3$	12 108,0	
двуокись углерода	991	NH_4OH	1265,6	
вода	2 306	свободный аммиак	757,4	
Итого	5 653	Итого	14 131	
Всего	27 081	Всего	27 081	

Сводный материальный баланс конденсатора первой ступени дистилляции

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Газовая фаза из промывной колонны:		Газовая фаза в абсорбер:	
аммиак	12 822	аммиак	191
вода	25	прочие газы	103
прочие газы	103	Итого	294
Всего	12 950	Жидкая фаза в танк жидкого аммиака	
		аммиак	12 631
		вода	25
		Итого	12 656
		Всего	12 950

Сводный материальный баланс конденсатора второй ступени дистилляции

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Газы дистилляции второй ступени:		Жидкая фаза в промывную колонну:	
аммиак	2131	аммиак	2356
двуокись углерода	947	двуокись углерода	991
водяные пары	793	вода	2306
Итого	3871	Всего	5653
Газовая фаза из десорбера:			
аммиак	225		
двуокись углерода	44		
водяные пары	1513		
Итого	1782		
Всего	5653		

Материальный расчет абсорбера и десорбера.

Исходные данные

В абсорбер поступают несконденсировавшиеся газы из конденсатора первой ступени дистилляции, конденсат сокового пара из вакуум-испарителя и выпарного аппарата.

Давление в абсорбере (в $н/м^2$)	$1{,}0 \cdot 10^5$
Давление в десорбере (в $н/м^2$)	$3{,}0 \cdot 10^5$
В абсорбер поступает (в *кг/ч*):	
из вакуум-испарителя — воды	1178
из выпарного аппарата пленочного типа —	
воды	3738
аммиака	68
двуокиси углерода	88
из конденсатора первой ступени —	
аммиака	191
прочих газов	103

Всего в абсорбер поступает аммиака

$$68 + 191 = 259 \text{ кг/ч}.$$

Количество аммиака и двуокиси углерода, теряемых с выхлопными газами и со сбрасываемым в канализацию конденсатом, по условию равно 0,5% от количества товарной мочевины:

потери аммиака

$$\frac{12\,000 \cdot 0{,}005 \cdot 2 \cdot 17}{60} = 34 \text{ кг/ч},$$

потери двуокиси углерода

$$\frac{12\,000 \cdot 0{,}005 \cdot 44}{60} = 44 \text{ кг/ч}.$$

Так как аммиак и двуокись углерода теряются в виде углекислого аммония, то по реакции

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$$

с 34 *кг* NH_3 и 44 *кг* CO_2 реагируют 18 *кг* H_2O. Следовательно, из десорбера в конденсатор второй ступени дистилляции поступит аммиака

$$259 - 34 = 225 \text{ кг/ч},$$

что соответствует количеству, принятому при расчете конденсатора.

Количество двуокиси углерода, поступающего из десорбера вместе с аммиаком в конденсатор второй ступени дистилляции,

$$88 - 44 = 44 \text{ кг/ч},$$

что соответствует количеству, принятому при расчете конденсатора.

Уходит водяных паров с прочими газами из абсорбера в атмосферу

$$103 \cdot 0{,}05 = 5 \ кг/ч,$$

где 0,05 — влагосодержание прочих газов при 40°С и $\varphi = 100\%$, *кг* H_2O на 1 *кг* сухих газов (принято по данным для воздуха, см. приложение табл. XIX).

Количество конденсата, поступающего в десорбер,

$$(1178 + 3738) - 5 = 4911 \ кг/ч.$$

Количество конденсата, сбрасываемого в канализацию,

$$4911 - 1513 - 18 = 3380 \ кг/ч,$$

где 1513 — количество водяных паров, уходящих из десорбера с газовой фазой в конденсатор второй ступени дистилляции (см. материальный баланс промывной колонны).

Сводный материальный баланс абсорбера

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Газовая фаза из конденсатора первой ступени дистилляции:		Жидкая фаза в десорбер:	
аммиак	191	вода	4911
прочие газы	103	аммиак	259
		двуокись углерода . . .	88
Итого	294	Итого	5258
Конденсат сокового пара:		Газовая фаза в атмосферу:	
вода	4916	прочие газы	103
аммиак	68	водяные пары	5
двуокись углерода	88		
Итого	5072	Итого	108
Всего	5366	Всего	5366

Сводный материальный баланс десорбера

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Жидкая фаза из абсорбера:		Газовая фаза в конденсатор второй ступени дистилляции:	
вода	4911	аммиак	225
аммиак	259	двуокись углерода	44
двуокись углерода	88	водяные пары	1513
Итого	5258	Итого	1782
		Жидкая фаза в канализацию:	
		вода	3380
		$(NH_4)_2CO_3$	96
		Итого	3476
		Всего	5258

Баланс аммиака

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Возврат из промывной колонны	5 653	С готовым продуктом	6 800
Возврат из конденсатора первой ступени	12 631	Безвозвратные потери:	
Свежий аммиак	6 902	в грануляционной башне	68
		в десорбере	34
		Возврат в цикл:	
		из промывной колонны	5 653
		из конденсатора первой ступени	12 631
Всего	25 186	Всего	25 186

Баланс двуокиси углерода

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Возврат из промывной колонны	5 554	С готовым продуктом	8 800
Свежая двуокись углерода . . .	8 932	Безвозвратные потери:	
		в грануляционной башне . . .	88
		в десорбере	44
Всего	14 486	Возврат в цикл из промывной колонны	5 554
		Всего	14 486

Количество свежего аммиака находят по разности между поступающим в колонну синтеза и возвращаемым из танка жидкого аммиака, после конденсатора первой ступени.

Сводный материальный баланс процесса получения мочевины см. стр. 144.

Тепловой расчет колонны синтеза мочевины.

Синтез мочевины протекает автотермично. Для создания автотермичности процесса недостающее количество тепла вводится с аммиаком, для чего его подогревают. Необходимая температура подогрева аммиака определяется в процессе составления теплового баланса.

Исходные данные

Температура реагентов, поступающих в колонну (в °С):
жидкого аммиака 5
двуокиси углерода 35
раствора аммонийных солей 100
Температура в колонне (в °С) 200
Критическая температура аммиака (в °С) 132,4
Тепло реакции образования мочевины из карбамата при 200°С и избытке аммиака 125% (в *кдж/кмоль*) 19 030
Зависимость теплового эффекта реакции конверсии карбамата аммония от избытка аммиака при 155—210°С

Избыток аммиака (в %)	0	100	200	300
Тепловой эффект (в *кдж/кмоль*)	14 246	18 436	20 782	22 626

Количества исходных реагентов и продуктов реакции приняты согласно материальному расчету.

Сводный материальный баланс процесса получении мочевины

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Двуокись углерода:		Гранулированный продукт:	
CO_2	8 932	мочевина	12 000
прочие газы	103	вода	97
Итого	9 035	Итого	12 097
Аммиак свежий:		В атмосферу из башни:	
NH_3	6 902	мочевина	120
H_2O	14	вода	150
Итого	6 916	Итого	270
Всего	15 951	В атмосферу из абсорбера:	
		прочие газы	103
		пары воды	5
		Итого	108
		В канализацию из десорбера:	
		$(NH_4)_2CO_3$	96
		вода	3 380
		Итого	3 476
		Всего	15 951

Приход тепла.

1) С газообразной двуокисью углерода (критическая температура 31°С)

$$Q_1 = 8932 \cdot 67 = 598\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 67 — энтальпия двуокиси углерода при 35°С и $200 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг* (приложение, табл. XXII).

2) С прочими газами, поступающими с двуокисью углерода (принимая теплоемкость по азоту)

$$Q_2 = 103 \cdot 1{,}026 \cdot 35 = 3700 \text{ кдж/ч}.$$

3) С жидким аммиаком

$$Q_3 = 19\,533 \cdot 23{,}0 = 449\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 23,0 — энтальпия жидкого аммиака при 5°С, *кдж/кг* (приложение, табл. XIII).

4) Теплота реакции образования карбамата аммония

$$Q_4 = \frac{25\,680\,(159\,320 - 25\,140)}{78} = 44\,200\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 159 320 — теплота образования твердого карбамата аммония из газообразных аммиака и двуокиси углерода (условно принято, что образование карбамата происходит при критической температуре аммиака 132,4°С), *кдж/кмоль*; 25 140 — теплота плавления карбамата аммония, *кдж/кмоль*.

5) Теплота реакции образования NH_4OH

$$Q_5 = \frac{(6436 - 5653)(29\,540 - 23\,680)}{17} = 270\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 29 540 — интегральное тепло растворения 1 *кмоль* газообразного аммиака в 1 *кмоль* жидкой воды, *кдж/кмоль*; 23 680 — разность стандартных энтальпий жидкого и газообразного аммиака, *кдж/кмоль*; 6436 — количество аммиака, выводимое из колонны в виде гидроокиси, *кг/ч*; 5653 — количество аммиака, поступающее в колонну в виде раствора солей, *кг/ч*.

6) Физическое тепло раствора аммонийных солей при 100°С и $200 \cdot 10^5$ *н/м²*:

с аммиаком

$$5653 \cdot 485{,}0 = 2\,742\,000 \text{ кдж/ч},$$

с двуокисью углерода

$$5554 \cdot 232{,}2 = 1\,290\,000 \text{ кдж/ч},$$

с водой

$$2924 \cdot 434{,}2 = 1\,270\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 485,0, 232,2, 434,2 — энтальпии аммиака, двуокиси углерода и воды, *кдж/кг* (приложение, табл. XXIII, XXI и XXII),

$$Q_6 = 2\,742\,000 + 1\,290\,000 + 1\,270\,000 = 5\,302\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Суммарный приход тепла

$$Q_{пр} = 598\,000 + 3700 + 449\,000 + 44\,200\,000 + 270\,000 + 5\,302\,000 = 50\,822\,700 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) На образование мочевины

$$Q_1 = \frac{12\,840 \cdot 19\,030}{60} = 4\,076\,000 \ \text{кдж/ч}.$$

2) На подогрев реагирующей части жидкого аммиака от 5°C до критической температуры 132,4°C при $200 \cdot 10^5$ *н/м*^{2} с одновременным переходом аммиака в газообразное состояние (по условию принято, что образование карбамата происходит при критической температуре аммиака)

$$Q_2 = 11\,194\,(674 - 23{,}0) = 7\,287\,000 \ \text{кдж/ч},$$

где 674 — энтальпия аммиака при 132,4°C и $200 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}, *кдж/кг* (приложение, табл. XXIII).

3) На подогрев газообразной двуокиси углерода от 35 до 132,4°C

$$Q_3 = 8932\,(297{,}8 - 67) = 2\,062\,000 \ \text{кдж/ч},$$

где 297,8 — энтальпия двуокиси углерода при 132,4° и $200 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}, *кдж/кг* (приложение, табл. XXII).

4) На выделение двуокиси углерода из раствора аммонийных солей

$$Q_5 = \frac{5554 \cdot 24\,700}{44} = 3\,118\,000 \ \text{кдж/ч},$$

где 24 700 — теплота растворения двуокиси углерода, *кдж/кмоль*.

5) На подогрев двуокиси углерода из раствора аммонийных солей от 100 до 132,4°C

$$Q_5 = 5554\,(297{,}8 - 232{,}2) = 364\,000 \ \text{кдж/ч}.$$

6) На подогрев превращающейся в мочевину части карбамата аммония от 132,4 до 200°C

$$Q_6 = 16\,692 \cdot 1{,}954\,(200 - 132{,}4) = 2\,205\,000 \ \text{кдж/ч},$$

где 1,954 — теплоемкость карбамата аммония, *кдж/кг·град*.

7) Тепло, уносимое плавом мочевины,

$$Q_7 = m_м c_м t + m_к c_к t + m_а i_а + m_в i_в + m_{аз} c_{аз} t,$$

$$Q_7 = 12\,840 \cdot 2{,}243 \cdot 200 + 8988 \cdot 1{,}954 \cdot 200 + 13\,992 \cdot 1292 + 6815 \cdot 860{,}7 +$$

$$+ 103 \cdot 1{,}047 \cdot 200 = 33\,239\,000 \ \text{кдж/ч},$$

где $m_м$, $m_к$, $m_а$, $m_в$, $m_{аз}$ — массы мочевины, карбамата, аммиака, воды и азота, *кг/ч*; $c_м$, $c_к$, $c_{аз}$ — теплоемкости мочевины, карбамата, азота, *кдж/кг·град*; $i_а$, $i_в$ — энтальпии аммиака и воды, *кдж/кг*; t — температура, °C.

8) Потери тепла колонной синтеза в окружающую среду. Потери тепла поверхностью аппарата в окружающую среду определяются по формуле

$$Q_{пот} = \frac{\lambda}{\delta}(t_{ст_1} - t_{ст_2}) F \tau \cdot 10^{-3} \textit{ кдж/ч},$$

где λ — коэффициент теплопроводности изоляции, *вт/м·град*; δ — толщина изоляции, *м*; $t_{ст_1}$ — температура наружной поверхности стенки аппарата или внутренней поверхности изоляции, °С; $t_{ст_2}$ — температура наружной поверхности изоляции, °С; F — поверхность аппарата, *м*^{2}; τ — время, равное 3600 *сек*.

В качестве изоляции для колонны синтеза применяется изоляционный (диатомитовый) кирпич.

Коэффициент теплопроводности диатомитового кирпича составляет 0,128 — 0,186 *вт/м·град*. Для расчета принимаем 0,15 *вт/м·град*.

Толщина изоляции.

Необходимая толщина изоляции рассчитывается по формуле

$$\delta = \frac{\lambda(t_{ст_1} - t_{ст_2})}{q},$$

где q — удельная тепловая нагрузка, *вт/м*^{2}.

Удельная тепловая нагрузка определяется по тепловому уравнению

$$q = \beta_2(t_{ст_2} - t_в) = \beta_2 \cdot \Delta t \textit{ вт/м}^2,$$

где β_2 — суммарный коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности изоляции к внешнему воздуху, *вт/м*^{2}*·град*; $t_в$ — температура окружающего воздуха, °С; Δt — разность температур между наружной поверхностью изоляции и воздухом, °С

$$\beta_2 = 9,3 + 0,058\, t_{ст_2}.$$

Принимая $t_{ст_2} = 40$°С, $t_в = -20$°С, имеем

$$\beta_2 = 9,3 + 0,058 \cdot 40 = 11,63 \textit{ вт/м}^2 \cdot \textit{град},$$

$$q = 11,63\,[40 - (-20)] = 700 \textit{ вт/м}^2 \cdot \textit{град}.$$

Учитывая, что температура в колонне 200°С, а основное тепловое сопротивление создает изоляция, можем считать, что $t_{ст_1} = 195$°С. Тогда

$$\delta = \frac{\lambda(t_{ст_1} - t_{ст_2})}{q} = \frac{0,15\,(195 - 40)}{700} = 0,033 \textit{ м}.$$

Размеры обычного диатомитового кирпича 65×123×250 *мм*. Укладывая его по размеру 65 *мм* и учитывая 15 *мм* толщины затирки, получим общую толщину изоляции 80 *мм*.

Площадь наружной поверхности одной колонны

$$F_{\text{н.к}} = \pi dH + 2\cdot\frac{\pi}{4}d^2,$$

$$F_{\text{н.к}} = \pi(1{,}3 + 2\cdot 0{,}08)H + 2\cdot\frac{\pi}{4}(1{,}3 + 2\cdot 0{,}08)^2 = 3{,}14\cdot 1{,}46\cdot 23 +$$

$$+ 2\cdot 0{,}785\cdot 1{,}46^2 = 109\ \text{м}^2.$$

Суммарная наружная поверхность двух колонн синтеза

$$F'_{\text{н.к}} = 109\cdot 2 = 218\ \text{м}^2.$$

Потери тепла составляют

$$Q_{\text{пот}} = \beta_2 F_{\text{н.к}}(t_{\text{ст}_2} - t_{\text{в}})\tau\cdot 10^{-3} = 11{,}63\cdot 218\,[40 - (-20)]\,3600\cdot 10^{-3} = 535\,000\ \text{кдж/ч}.$$

Сводный тепловой баланс синтеза

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С двуокисью углерода .	598 000	На образование мочевины . .	4 076 000
С прочими газами	3 700	На подогрев аммиака . . .	7 287 000
С жидким аммиаком . . .	449 000	На подогрев двуокиси углерода	2 062 000
Теплота образования карбамата аммония	44 200 000	На выделение двуокиси углерода из раствора аммонийных солей	3 118 000
Теплота образования гидроокиси аммония . . .	270 000	На подогрев двуокиси углерода	364 000
С раствором аммонийных солей	5 302 000	На подогрев карбамата аммония	2 205 000
		С плавом мочевины	33 239 000
		Потери в окружающую среду	535 000
Итого	50 822 700	Итого	52 886 000

Невязка в балансе при подаче аммиака с температурой 5°С составляет

$$52\,886\,000 - 50\,822\,700 = 2\,063\,300\ \text{кдж/ч}.$$

Для ликвидации этой невязки применяется предварительный подогрев жидкого аммиака. При этом увеличивается приход и уменьшается расход тепла. Если энтальпия поступающего аммиака увеличится на 1 *кдж/кг*, то с 19 533 *кг* аммиака будет внесено на 19 533 *кдж/ч* тепла больше. Расход тепла на подогрев аммиака уменьшится на 11 194 *кдж/ч*. Таким образом, невязка в балансе уменьшится на

$$19\,533 + 11\,194 = 30\,727 \text{ кдж/ч}.$$

Чтобы избежать невязки, энтальпия аммиака должна быть увеличена на 2 063 300:30 727 = 67,2 *кдж/кг*, т. е. должна составлять 23,0 + + 67,2 = 90,2 *кдж/кг*. Такую энтальпию имеет аммиак с температурой 19°С. Подогрев аммиака осуществляется паром $15 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}. Расход пара с учетом 7% потерь составит

$$\frac{19\,533 \cdot 90,2 \cdot 1,07}{1953} = 965 \text{ кг/ч},$$

где 1953 — теплота парообразования при $15 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}, *кдж/кг*.

Если аммиак поступает без подогрева, то температура плава мочевины несколько ниже чем 200°С, в результате чего будет исключена невязка в балансе тепла.

Тепловой расчет дистилляции плава мочевины первой ступени.

Исходные данные

Количество плава, поступившего на дистилляцию первой ступени (в *кг/ч*)	42 738
Температура поступающего плава (до дросселирования) (в °С)	200
Количество избыточного аммиака, выделившегося при дистилляции (в *кг/ч*)	16 119
Количество карбамата аммония, разложившегося при дистилляции (в *кг/ч*)	8 089
Температура плава после дросселирования (в °С)	120
Температура плава на выходе из подогревателя (в °С)	160
Количество газовой фазы (в *кг/ч*)	21 428

Приход тепла.

1) Тепло, приносимое плавом мочевины. По тепловому расчету колонны синтеза оно равно 33 239 000 *кдж/ч*.

2) Тепло, подводимое с греющим паром, $Q_2 = x$ *кдж/ч*. Общий приход тепла

$$Q_1 + Q_2 = 33\,239\,000 + x \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Количество тепла, выводимое с плавом мочевины,

$$Q_1 = m_{\text{м}} c_{\text{м}} t + m_{\text{к}} c_{\text{к}} t + m_{\text{а}} i_{\text{а}} + m_{\text{в}} i_{\text{в}},$$

$$Q_1 = 12\,840 \cdot 2,243 \cdot 160 + 899 \cdot 1,954 \cdot 160 + 1399 \cdot 1611,5 + 6172 \cdot 675,9 = 11\,315\,000 \text{ кдж/ч},$$

где $m_{\text{м}}$, $m_{\text{к}}$, $m_{\text{а}}$, $m_{\text{в}}$ — массы мочевины, карбамата, аммиака и воды в плаве, *кг/ч*; $c_{\text{м}}$, $c_{\text{к}}$ — теплоемкости мочевины и карбамата, *кдж/кг·град*; $i_{\text{а}}$, $i_{\text{в}}$ — энтальпии аммиака и воды, *кдж/кг*; t — температура плава, °С.

2) Тепло, расходуемое на разложение карбамата аммония,

$$Q_2 = \frac{8089\,(159\,320 - 25\,140)}{78} = 13\,915\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 8089 — количество разлагаемого карбамата аммония, *кг/ч*.

3) Тепло, расходуемое на выделение аммиака из гидроокиси аммония,

$$Q_3 = \frac{6436 \cdot 29\,540 - 1399 \cdot 33\,330}{17} = 14\,349\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 6436 — количество аммиака в гидроокиси аммония, поступившей в агрегат дистилляции, *кг/ч*; 1399 — количество аммиака в гидроокиси аммония, выведенной из агрегата, *кг/ч*; 29 540 — интегральное тепло растворения 1 *кмоль* газообразного аммиака в 1 *кмоль* жидкой воды, *кдж/кмоль*; 33 330 — интегральное тепло растворения 1 *кмоль* газообразного аммиака в 4,2 *кмоль* жидкой воды, *кдж/кмоль*.

4) Тепло, уносимое отходящими газами дистилляции при 120°C

$$Q_4 = m_а i_а + m_{д.у}\, i_{д.у} + m_{в.п}\, i_{в.п} + m_{аз} c_{аз} t,$$

$$Q_4 = 16\,119 \cdot 1515{,}1 + 4563 \cdot 397{,}1 + 643 \cdot 2714 + 103 \cdot 1{,}043 \cdot 120 = 27\,992\,000 \text{ кдж/ч},$$

где $m_а$, $m_{д.у}$, $m_{в.п}$, $m_{аз}$ — массы аммиака, двуокиси углерода, паров воды и азота, *кг/ч*; $i_а$, $i_{д.у}$, $i_{в.п}$ — энтальпии аммиака, двуокиси углерода, паров воды при их парциальных давлениях, *кдж/кг*; $c_{аз}$ — теплоемкость азота, *кдж/кг·град*; t — температура, °C.

5) Потери тепла в окружающую среду составляют примерно

$$Q_5 = 100\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Суммарный расход тепла

$$Q_{расх} = 11\,315\,000 + 13\,915\,000 + 14\,349\,000 + 27\,992\,000 + 100\,000 = 67\,671\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Приход тепла равен расходу

$$33\,239\,000 + x = 67\,671\,000 \text{ кдж/ч},$$

где x — количество тепла, приносимое с греющим паром, *кдж/ч*.

Отсюда

$$x = 67\,671\,000 - 33\,239\,000 = 34\,432\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход пара на дистилляцию первой ступени

$$D = \frac{34\,432\,000}{1953} = 17\,630 \text{ кг/ч},$$

где 1953 — теплота парообразования при $15 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг*.

Сводный тепловой баланс дистилляции первой ступени

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С плавом мочевины . . .	33 239 000	С плавом мочевины	11 315 000
При конденсации греющего пара	34 432 000	На разложение карбамата аммония	13 915 000
		На выделение аммиака . . .	14 349 000
		С газами дистилляции . . .	27 992 000
		Потери тепла	100 000
Всего	67 671 000	Всего	67 671 000

Тепловой расчет колонны дистилляции плава мочевины второй ступени.

Исходные данные

Количество плава, поступающего на дистилляцию (в *кг/ч*) 21 310
Температура поступающего плава (в °С) 160
Количество испарившейся воды (в *кг/ч*) 793
Количество газов, уходящих со второй ступени дистилляции (в *кг/ч*) . . 3 871
Количество мочевины, разлагающейся при дистилляции (в *кг/ч*) 600
Аппаратурное оформление и схема дистилляции второй ступени та же, что и для первой ступени . . . .

Приход тепла.

1) Тепло, приносимое плавом мочевины по тепловому расчету дистилляции первой ступени 11 315 000 *кдж/г*.

2) Тепло, выделяющееся при разложении 600 *кг/ч* мочевины,

$$Q_2 = \frac{600 \cdot 14\,500}{60} = 145\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 14 500 — тепловой эффект реакции образования мочевины при 10%-ном избытке аммиака, *кдж/кмоль*.

Суммарный приход тепла

$$\sum Q_{\text{пр}} = 11\,315\,000 + 145\,000 = 11\,460\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Тепло, расходуемое на разложение карбамата аммония,

$$Q_1 = \frac{1679 \cdot (159\,320 - 25\,140)}{78} = 2\,888\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1679 — количество разлагаемого карбамата аммония, *кг/ч*; 159 320 — тепловой эффект реакции образования карбамата аммония, *кдж/кмоль*; 25 140 — теплота плавления карбамата аммония, *кдж/кмоль*.

2) Тепло, расходуемое на выделение избыточного аммиака,

$$Q_2 = \frac{1\,399 \cdot 33\,330}{17} = 2\,743\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 33 330 — интегральное тепло, растворения 1 *кмоль* газообразного аммиака в 4,2 *кмоль* жидкой воды, *кдж/кмоль*.

3) Тепло, уносимое отходящими газами дистилляции при 110°С,

$$Q_3 = m_а i_а + m_{д.у}\, i_{д.у} + m_{в.п}\, i_{в.п}\,,$$

$$Q_3 = 2132 \cdot 1527,5 + 947 \cdot 388,3 + 793 \cdot 2700 = 5\,764\,000 \text{ кдж/ч},$$

4) Тепло, уносимое с раствором мочевины,

$$Q_4 = 12\,240 \cdot 2,014 \cdot 140 + 5199 \cdot 589,1 = 6\,518\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 12 240 — количество мочевины, уходящей из агрегата дистилляции второй ступени, *кг/ч*; 2,014 — теплоемкость мочевины, *кдж/кг·град*; 140 — температура в нижней части колонны, °С; 589,1 — энтальпия воды, *кдж/кг*.

5) Потери тепла в окружающую среду

$$Q_5 = 120\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Суммарный расход тепла

$$\sum Q_{расх} = 2\,888\,000 + 2\,743\,000 + 5\,764\,000 + 6\,518\,000 + 120\,000 = 18\,033\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Из составленного теплового баланса видно, что расход тепла в процессе дистилляции плава превышает приход на

$$18\,033\,000 - 11\,460\,000 = 6\,573\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Это недостающее количество тепла подводится извне с греющим паром. Требуемый расход греющего пара $15 \cdot 10^5$ *н/м²* составит

$$\frac{6\,573\,000}{1953} = 3366 \text{ кг/ч},$$

где 1953 — скрытая теплота парообразования при $15 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг*.

Сводный тепловой баланс дистилляции второй ступени

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С плавом мочевины . . .	11 315 000	На разложение карбамата аммония	2 888 000
От разложения мочевины	145 000	На выделение аммиака . . .	2 743 000
Дополнительно вводится с греющим паром . . .	6 573 000	С газами дистилляции . . .	5 764 000
		С раствором мочевины . . .	6 518 000
		Потери тепла	120 000
Всего	18 033 000	Всего	18 033 000

Тепловой расчет выпарки в аппарате пленочного типа.

Исходные данные

Количество раствора, поступающего на выпарку (в *кг/ч*)	16 261
Концентрация поступающего раствора (в %)	75,3
Температура поступающего раствора (в °С)	95
Количество выпариваемой воды (в *кг/ч*)	3 738
Количество уходящего плава (в *кг/ч*)	12 367
Концентрация уходящего плава (в %)	98
Процесс выпарки проводится под остаточным давлением* (в $н/м^2$) . .	$0{,}347\cdot10^5$
Аппарат обогревается насыщенным паром, давление (в $н/м^2$)	$8\cdot10^5$
Количество мочевины, разлагающейся при выпаривании (в *кг/ч*) . . .	120
Состав паро-газовой смеси, выходящей из аппарата (в *кг/ч*):	
водяные пары	3 738
аммиак	68
двуокись углерода	88

Приход тепла.

1) Тепло, приносимое раствором мочевины,

$$Q_1 = 12\,240\cdot1{,}845\cdot95 + 4\,021\cdot398{,}0 = 3\,745\,000\ кдж/ч,$$

где 1,845 — теплоемкость мочевины при 95°С *кдж/кг·град.*

2) Тепло, приносимое с греющим паром,

$$Q_2 = x\ кдж/ч.$$

Суммарный приход тепла

$$\sum Q_{пр} = 3\,745\,000 + x\ кдж/ч.$$

* Разрежение 500 *мм рт. ст.*

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое плавом мочевины,

$$Q_1 = (12\,120 \cdot 1{,}347 + 247 \cdot 4{,}208)\,140 = 2\,431\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 12 120 — количество мочевины в плаве, *кг/ч*; 247 — количество воды в плаве, *кг/ч*; 1,347 — теплоемкость сухой мочевины, *кдж/кг·град*; 140 — температура кипения плава мочевины (98%) при $0{,}347 \cdot 10^5$ *н/м²*.

2) Тепло, расходуемое при разложении мочевины,

$$Q_2 = \frac{120 \cdot 133\,050}{60} = 266\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 133 050 — тепло синтеза мочевины из газообразных продуктов, *кдж/кмоль*.

3) Тепло, уходящее с паро-газовой фазой,

$$Q_3 = m_{H_2O}\, i_{H_2O} + m_{NH_3}\, c_{NH_3}\, t + m_{CO_2}\, i_{CO_2} \text{ кдж/ч},$$

где i_{H_2O} — энтальпия перегретого пара при 140°С (температура кипения плава мочевины) и $0{,}347 \cdot 10^5$ *н/м²*; составляет 2762 *кдж/кг*; c_{NH_3} — 2,473 *кдж/кг·град*; i_{CO_2} — 416,5 *кдж/кг*.

Для газообразного аммиака берем теплоемкость, а не теплосодержание потому, что в тепловом эффекте реакции разложения мочевины предусмотрено получение аммиака в газообразном состоянии.

$$Q_3 = 3738 \cdot 2762 + 68 \cdot 2{,}473 \cdot 140 + 88 \cdot 416{,}5 = 10\,384\,000 \text{ кдж/ч}.$$

4) Потери тепла в окружающую среду

$$Q_4 = 25\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Суммарный расход тепла

$$\sum Q_{расх} = 2\,431\,000 + 266\,000 + 10\,384\,000 + 25\,000 = 13\,106\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Приход тепла равен его расходу

$$3\,745\,000 + x = 13\,106\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Необходимо подвести тепла с греющим паром

$$Q_{пар} = 13\,106\,000 - 3\,745\,000 = 9\,361\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Это количество тепла соответствует следующему количеству пара давлением $8 \cdot 10^5$ *н/м²*:

$$m_{пар} = \frac{9\,361\,000}{2057} = 4550 \text{ кг/ч}.$$

Сводный тепловой баланс выпарки

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С раствором мочевины .	3 745 000	С плавом мочевины	2 431 000
С греющим паром . . .	9 361 000	На разложение мочевины . .	266 000
		С парогазовой фазой	10 384 000
		Потери тепла	25 000
Всего	13 106 000	Всего	13 106 000

Тепловой расчет кристаллизации в грануляционной башне

Исходные даные

Количество плава, поступающего в башню (в *кг/ч*)	12 367
Концентрация плава (в %)	98
Температура поступающего плава (в °С)	140
Количество воды, испаряющейся в процессе кристаллизации (в *кг/ч*) . .	150
Температура мочевины, выходящей из грануляционной башни (в °С) . .	80
Температура воздуха на входе в башню (в °С)	30
Влажность воздуха (в %)	60
Количество воздуха, поступающего в башню в $м^3/ч$	100 000

Приход тепла.

1) Тепло, приносимое плавом мочевины,

$$Q_1 = 2\,431\,000 \text{ кдж/ч (см. расчет выпарки).}$$

2) Тепло, выделяющееся при кристаллизации мочевины, т. е. при превращении ее из расплавленного состояния в кристаллическое,

$$Q_2 = 12\,120 \cdot 242{,}5 = 2\,945\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 12 120 — количество кристаллизующей мочевины, *кг/ч*; 242,5 — теплота плавления, *кдж/кг*.

3) Тепло, вносимое воздухом. Масса сухого воздуха $\frac{100\,000}{0{,}899} = 111\,000$ *кг/ч*, где 0,899 — объем влажного воздуха ($м^3$) на 1 *кг* сухого воздуха*.

$$Q_3 = 111\,000 \cdot 71{,}89 = 7\,980\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Энтальпию влажного воздуха см. приложение, табл. XIX.

* Справочник химика, т. III, 1-е изд., стр. 878.

Общий приход тепла

$$\sum Q_{пр} = 2\,431\,000 + 2\,945\,000 + 7\,980\,000 = 13\,356\,000 \textit{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) С кристаллической мочевиной, уходящей из башни,

$$Q_1 = (12\,120 \cdot 1{,}347 + 97 \cdot 4{,}19)\,80 = 1\,340\,000 \textit{ кдж/ч},$$

где 97 — количество воды, содержащейся в мочевине, *кг/ч*.

2) Количество тепла, удаляющееся с воздухом,

$$Q_2 = 13\,356\,000 - 1\,340\,000 = 12\,016\,000 \textit{ кдж/ч}.$$

Энтальпия воздуха на выходе из башни

$$\frac{12\,016\,000}{111\,000} = 108{,}3 \textit{ кдж/кг}.$$

Влагосодержание воздуха

$$\frac{111\,000 \cdot 0{,}01637 + 150}{111\,000} = 0{,}01772 \textit{ кг/кг}.$$

Этим данным соответствует воздух с температурой около 50°C при влажности 25%.

Сводный тепловой баланс кристаллизации

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С плавом мочевины . . .	2 431 000	С мочевиной	1 340 000
Тепло кристаллизации . .	2 945 000	С воздухом	12 016 000
С воздухом	7 980 000		
Всего	13 356 000	Всего	13 356 000

Тепловой расчет промывной колонны.

Исходные данные

Температура газов дистилляции первой ступени, поступающих в промывную колонну (в °C) 120

Температура раствора аммонийных солей, уходящих из промывной колонны (в °C) 100

Температура слабого раствора аммонийных солей, поступающих в промывную колонну из конденсатора второй ступени дистилляции (в °C) 40

Температура газов, уходящих из промывной колонны в конденсатор первой ступени дистилляции (в °C) 50

Приход тепла.

1) С газами дистилляции, поступающими из первой ступени,

$Q_1 = 27\,992\,000$ *кдж/ч* (см. тепловой баланс дистилляции первой ступени).

2) Со слабым раствором аммонийных солей из конденсатора второй ступени:

а) с растворенным аммиаком

$$2356 \cdot 190 = 448\,000 \text{ кдж/ч};$$

б) с растворенной двуокисью углерода

$$991 \cdot 308{,}5 = 306\,000 \text{ кдж/ч};$$

в) с водой

$$2306 \cdot 169{,}2 = 390\,000 \text{ кдж/ч},$$

$$Q_2 = 448\,000 + 306\,000 + 390\,000 = 1\,144\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 190, 308,5 и 169,2 — энтальпии аммиака, двуокиси углерода и воды, *кдж/кг*.

3) Теплота, выделяющаяся при образовании NH_4OH,

$$Q_3 = \frac{3297 \cdot 29\,540}{17} = 5\,729\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 5653 — 2356 = 3297 — количество аммиака, растворяющегося в воде, *кг/ч*; 29 540 — интегральное тепло растворения NH_3 в воде, *кдж/кмоль*.

4) Теплота поглощения двуокиси углерода

$$Q_4 = \frac{(5554 - 991)\,24\,700}{44} = 2\,562\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 5554 — 991 = 4560 — количество поглощенной двуокиси углерода, *кг/ч*; 24 700 — теплота растворения двуокиси углерода, *кдж/кмоль*.

Общий приход тепла

$$\sum Q_{\text{пр}} = 27\,992\,000 + 1\,144\,000 + 5\,729\,000 + 2\,562\,000 = 37\,427\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Уходит тепла с газовой фазой

$$Q_1 = 12\,822 \cdot 1293{,}7 + 25 \cdot 2594 + 103 \cdot 1{,}030 \cdot 50 = 16\,658\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1293,7, 2594 — энтальпии аммиака и паров воды, *кдж/кг*; 1,030 — теплоемкость азота, *кдж/кг · град*.

2) Уходит с раствором аммонийных солей

$$Q_2 = 5653 \cdot 1457{,}0 + 5554 \cdot 367{,}6 + 2924 \cdot 420{,}1 = 11\,506\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 5653, 5554, 2924 — количества NH_3, CO_2 и H_2O в *кг/ч* (см. материальный баланс промывной колонны).

3) Потери тепла аппаратом в окружающую среду 15 000 *кдж/ч*.

Общий расход тепла

$$16\,658\,000 + 11\,506\,000 + 15\,000 = 28\,178\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Требуется отвести тепла из промывной колонны

$$37\,427\,000 - 28\,178\,000 = 9\,249\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Отвод тепла из промывной колонны осуществляется за счет подачи в колонну жидкого аммиака. Необходимо подать жидкого аммиака

$$\frac{9\,249\,000}{1054{,}6} = 8770 \text{ кг/ч},$$

где 1054,6 — теплота испарения аммиака при $20 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг*.

Сводный тепловой баланс промывной колонны

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С газами дистилляции первой ступени	27 992 000	С газовой фазой	16 658 000
Со слабым раствором аммонийных солей из конденсатора второй ступени	1 144 000	С раствором аммонийных солей	11 506 000
Теплота реакции образования NH_4OH	5 729 000	Потери тепла	15 000
Теплота поглощения двуокиси углерода	2 562 000	На испарение жидкого аммиака	9 249 000
Всего	37 427 000	Всего	37 427 000

Тепловой расчет конденсатора первой ступени дистилляции.

Исходные данные

Температура газа на входе в конденсатор (в °С)	50
Температура газа на выходе из конденсатора (в °С) . . .	40
Давление в конденсаторе (в *н/м²*)	$20 \cdot 10^5$
Охлаждение производится водой с температурой (в °С):	
начальной	28
конечной	35

Количество поступающего газа (в *кг/ч*)	12 950
в том числе:	
аммиак	12 822
водяные пары	25
прочие газы	103
(см. материальный баланс промывной колонны)	
Количество аммиака, подаваемого на орошение промывной колонны (в *кг/ч*)	8 770
С этим количеством аммиака поступит воды (в *кг/ч*)	$\frac{8770 \cdot 0{,}002}{0{,}998} = 17{,}6$
Всего поступает аммиака (в *кг/ч*)	$12\,822 + 8770 = 21\,592$

Объем аммиака, поступающего в конденсатор,

$$v_{NH_3} = \frac{21\,592 \cdot 22{,}4}{17} = 28\,400 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Объем прочих газов 140,6 *нм³/ч* (см. материальный баланс синтеза).

Объем паров воды, поступающих в конденсатор,

$$v_{H_2O} = \frac{(25 + 17{,}6)\,22{,}4}{18} = 53{,}0 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

Парциальное давление прочих газов и паров воды на входе в конденсатор

$$P_{\text{пр}+H_2O} = \frac{(140{,}6 + 53{,}0)\,20 \cdot 10^5}{28\,400 + 140{,}6 + 53{,}0} = 0{,}14 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2.$$

Ввиду незначительного парциального давления примесных газов и водяных паров в дальнейшем расчете оно не учитывается.

Тепло, выделяющееся при конденсации аммиака:

а) теплота конденсации аммиака

$$Q_1 = (21\,592 - 191)\,(1293{,}6 - 190) = 23\,619\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1293,6 — энтальпия газообразного аммиака при 50°С, *кдж/кг*, и 190 — энтальпия жидкого аммиака при 40°С, *кдж/кг* (приложение, табл. XIII).

б) теплота охлаждения прочих газов

$$Q_2 = 103 \cdot 1{,}030\,(50 - 40) = 1071 \text{ кдж/ч},$$

где 1,030 — теплоемкость азота, *кдж/кг · град*;

в) теплота охлаждения водяного пара

$$Q_3 = (25 + 17{,}6)\,1{,}950\,(50 - 40) = 830 \text{ кдж/ч},$$

где 1,950 — теплоемкость водяного пара, *кдж/кг · град*.

Тепло, отнимаемое от несконденсировавшегося аммиака,

$$Q_4 = 191\,(1295 - 1293) = 382 \text{ кдж/ч}.$$

Тепло, отдаваемое водяным паром при его конденсации и растворении в жидком аммиаке,

$$Q_5 = (25 + 17{,}6)\,(1900 - 1641) = 151\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1900 — теплота конденсации водяных паров, *кдж/кг*; $\frac{29540}{18} = 1641$ — теплота образования NH_4OH, *кдж/кг* H_2O.

Общее количество тепла, которое должно отводиться охлаждающей водой,

$$\Sigma Q = 23\,619\,000 + 1071 + 830 + 382 + 151\,000 \approx 23\,772\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход воды на конденсатор первой ступени дистилляции

$$\frac{23\,772\,000}{(35 - 28)\,1000 \cdot 4{,}19} = 810 \text{ м}^3\text{/ч},$$

где 4,19 — теплоемкость воды, *кдж/кг*.

Сводный тепловой баланс конденсатора первой ступени дистилляции

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
Теплота конденсации аммиака	23 619 000	С охлаждающей водой	23 772 000
Охлаждение примесных газов	1 071		
Охлаждение водяных паров	830		
Охлаждение несконденсировавшегося аммиака	382		
Конденсация и растворение водяных паров	151 000		
Всего	23 772 000	Всего	23 772 000

Тепловой расчет конденсатора второй ступени дистилляции.

Исходные данные

Давление в конденсаторе (в $н/м^2$)	$3 \cdot 10^5$
Температура газов дистилляции на входе в конденсатор, (в °С)	110
Температура газов, поступающих из десорбера (в °С)	95
Температура слабого раствора аммонийных солей, уходящего из конденсатора (в °С)	40
Охлаждение конденсатора производится водой с температурой (в °С):	
начальной	28
конечной	35
Количество и состав газа, поступающего в конденсатор из дистилляции второй ступени (в $кг/ч$):	
аммиак	2131
двуокись углерода	947
водяные пары	793
Количество и состав газов, поступающих в конденсатор из десорбера (в $кг/ч$):	
аммиак	225
двуокись углерода	44
водяные пары	1513

Приход тепла.

С газами дистилляции второй ступени:

тепло, выделяемое газообразным аммиаком при его охлаждении от 110 до 40°С,

$$Q_1 = 2131 \cdot (1527{,}5 - 1364{,}6) = 347\,000 \ кдж/ч,$$

где 1364,6 — энтальпия газообразного аммиака, при 40°С и $3 \cdot 10^5$ $н/м^2$, $кдж/кг$;

теплота охлаждения двуокиси углерода

$$Q_2 = 947 \cdot (388{,}3 - 323{,}9) = 61\,000 \ кдж/ч,$$

где 323,9 — энтальпия двуокиси углерода при 40°С и $3 \cdot 10^5$ $н/м^2$ $кдж/кг$;

теплота охлаждения и конденсации водяного пара

$$Q_3 = 793\,(2691 - 168) = 2\,000\,000 \ кдж/ч,$$

где 2691 — энтальпия водяного пара при 110°С, $кдж/кг$; 168 — энтальпия воды при 40°С, $кдж/кг$, С газами, поступающими из десорбера:

тепло, выделяемое газообразным аммиаком при его охлаждении от 95 до 40°C,

$$Q_4 = 225\,(1495 - 1364{,}6) = 27\,000\ \text{кдж/ч};$$

теплота охлаждения двуокиси углерода

$$Q_5 = 44 \cdot (373{,}3 - 323{,}9) = 2000\ \text{кдж/ч};$$

теплота охлаждения и конденсации водяного пара

$$Q_6 = 1513\,(2691 - 168) = 3\,800\,000\ \text{кдж/ч}.$$

Теплота растворения двуокиси углерода

$$Q_7 = \frac{(947 + 44)\,24\,700}{44} = 556\,000\ \text{кдж/ч}.$$

Тепло растворения NH_3

$$Q_8 = \frac{2131 + 225}{17} \cdot 29\,540 = 4\,094\,000\ \text{кдж/ч},$$

где 29 540 — интегральное тепло растворения NH_3, *кдж/кмоль*.

Общий приход тепла

$$\sum Q_{\text{пр}} = 347\,000 + 61\,000 + 2\,000\,000 + 27\,000 + 2\,000 + 3\,800\,000 + 556\,000 + $$
$$+ 4\,094\,000 = 10\,887\,000\ \text{кдж/ч}.$$

Расход тепла.

Уходит тепла со слабым раствором аммонийных солей по расчету промывной колонны 1 144 000 *кдж/ч*.

Тепло, которое необходимо отвести водой,

$$Q_{\text{пр}} - Q_{\text{расх}} = 10\,887\,000 - 1\,144\,000 = 9\,743\,000\ \text{кдж/ч}.$$

Расход воды

$$m_{H_2O} = \frac{9\,743\,000}{(35 - 28)\,1000 \cdot 4{,}19} = 332\ \text{м}^3/\text{ч}.$$

Сводный тепловой баланс конденсатора второй ступени

Приход: статья	Приход: кдж/ч	Расход: статья	Расход: кдж/ч
С газами дистилляции:		Со слабым раствором аммонийных солей	1 144 000
с газообразным аммиаком	347 000	С охлаждающей водой . . .	9 743 000
с двуокисью углерода	61 000	Всего	10 887 000
с водяным паром . .	2 000 000		
С газами из десорбера:			
с газообразным аммиаком	27 000		
с двуокисью углерода	2 000		
с водяным паром . .	3 800 000		
Тепло поглощения двуокиси углерода	556 000		
Теплота образования NH_4OH	4 094 000		
Всего	10 887 000		

Тепловой расчет абсорбера.

Исходные данные

Давление в абсорбере (в $н/м^2$) . . . . $1{,}0 \cdot 10^5$

Температура газов, поступающих из конденсатора первой ступени дистилляции (в °C) 40

Температура поступающего конденсата сокового пара (°C) 40

Температура слабого раствора аммонийных солей, уходящего из абсорбера (в °C) 40

Количество и состав поступающих в абсорбер конденсата сокового пара и газов из конденсатора первой ступени — см. материальный баланс абсорбера.

Охлаждение производится водой с температурой (в °C):
- на входе 28
- на выходе . . . . 35.

В абсорбере выделяется теплота поглощения аммиака с образованием NH_4OH

$$\frac{191 \cdot 33\,330}{17} = 374\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 191 — количество аммиака, поступающего с газами из конденсатора первой ступени, *кг/ч*; 33 330 — интегральное тепло растворения NH_3 в воде, *кдж/кмоль*.

Расход охлаждающей воды

$$m_{H_2O} = \frac{374\,000}{(35-28)\,1000 \cdot 4,19} = 13\ м^2/ч.$$

Сводный тепловой баланс абсорбера

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
Теплота поглощения аммиака водой с образованием NH_4OH	374 000	С охлаждающей водой .	374 000
Всего	374 000	Всего	374 000

Тепловой расчет десорбера.

Исходные данные

Давление в десорбере ($н/м^2$) . . . . $3,0 \cdot 10^5$
Температура раствора на входе в теплообменник десорбера (в °С) . . 40
Температура раствора на входе в десорбер (после темплообменника) (в °С) 95
Температура раствора на выходе из десорбера (после подогревателя) (в °С) 133
Количество и состав поступающего раствора см. материальный баланс десорбера.

Приход тепла.

С раствором из теплообменника:

с растворенным аммиаком

$$259 \cdot 1495 = 387\,000\ кдж/ч;$$

с двуокисью углерода

$$88 \cdot 373,3 = 33\,000\ кдж/ч.$$

с водой

$$4911 \cdot 4,19 \cdot 95 = 1\,958\,000\ кдж/ч.$$

$$\sum Q_{пр} = 387\,000 + 33\,000 + 1\,958\,000 = 2\,378\,000\ кдж/ч.$$

Расход тепла.

Уходит тепла с жидкой фазой:

с аммиаком

$$34 \cdot 1580 = 38\,000 \text{ кдж/ч};$$

с двуокисью углерода

$$44 \cdot 400 = 18\,000 \text{ кдж/ч};$$

с водой

$$3380 \cdot 560 = 1\,893\,000 \text{ кдж/ч}.$$

$$Q_1 = 38\,000 + 18\,000 + 1\,893\,000 = 1\,949\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Уходит тепла с газовой фазой:

с аммиаком

$$225 \cdot 1495 = 336\,000 \text{ кдж/ч};$$

с двуокисью углерода

$$44 \cdot 375 = 16\,000 \text{ кдж/ч};$$

с водяным паром

$$1513 \cdot 2678 = 4\,052\,000 \text{ кдж/ч},$$

$$Q_2 = 336\,000 + 16\,000 + 4\,052\,000 = 4\,404\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Теплота разложения карбамата аммония

$$Q_3 = \frac{44\,(159\,320 - 25\,140)}{44} = 134\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Тепло, расходуемое на выделение аммиака,

$$Q_4 = \frac{(225 - 34)\,33\,330}{17} = 374\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Потери тепла в окружающую среду

$$Q_5 = 60\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Общий расход тепла

$$\sum Q_{\text{расх}} = 1\,949\,000 + 4\,404\,000 + 134\,000 + 374\,000 + 60\,000 = 6\,921\,000 \text{ кдж/ч}.$$

$$\sum Q_{\text{пр}} = \sum Q_{\text{расх}},$$

$$2\,378\,000 + x = 6\,921\,000 \text{ кдж/ч},$$

где x — количество тепла, приносимое с греющим паром.

$$x = 6\,921\,000 - 2\,378\,000 = 4\,543\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход греющего пара в десорбере

$$\frac{4\,543\,000}{2037} = 2230 \text{ кг/ч.}$$

Сводный тепловой баланс десорбера

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С раствором	2 378 000	Со сбросными водами . .	1 949 000
С греющим паром	4 543 000	С газовой фазой	4 404 000
		На разложение карбамата аммония	134 000
		На выделение аммиака .	374 000
		Потери тепла	60 000
Всего	6 921 000	Всего	6 921 000

Литература к главе I

1. Атрощенко В. И. и др. Технология связанного азота. Изд. Харьковского университета, 1962.
2. Ганз С. Н. Технологические процессы и оборудование производств синтез-газа и связанного азота. Изд. Харьковского университета, 1960.
3. Бласяк Е. и др. Технология связанного азота. Синтетический аммиак Госхимиздат, 1961.
4. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. Госхимиздат, 1962.
5. Атрощенко В. И. и др. Методы расчетов по технологии связанного азота. Изд. Харьковского университета, 1960.
6. Сороко С. Н., Попов В. Н. Современная установка для получения разбавленной азотной кислоты. Труды ГИАП, IX, стр. 349. Госхимиздат, 1959.
7. Минович М. А. Технический справочник по азотной кислоте, т. I. Изд. сектора научно-технической информации ГИАП, 1961.
8. Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева А. З. Технология азотных удобрений. Госхимиздат, 1963.
9. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Госхимиздат, 1961.
10. Frejacques M. Теоретические основы промышленного синтеза мочевины. Chim et ind., **60**, 22 (1948).
11. Заграничный В. И., Гольдберг Н. А. Выпаривание водных растворов мочевины. Журнал «Химическая промышленность» № 3, 14 (1962).

Глава II

Производство серной кислоты

Серная кислота — самый многотоннажный продукт химической промышленности. Мировое производство ее составляет более 46 млн. *т* в год. Она находит широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В основной химической промышленности серная кислота используется для производства фосфорных удобрений, минеральных кислот (фосфорной, плавиковой, борной), сернокислых солей различных металлов, а также в производстве красителей, минеральных пигментов и других соединений. Значительное количество серной кислоты, особенно в виде олеума, потребляется в промышленности органического синтеза, анилиновых красителей, синтетических материалов и волокон. С ее помощью очищают нефтепродукты и продукты, получаемые из каменноугольной смолы. В цветной металлургии серная кислота применяется при гидрометаллургической переработке руд, в металлобрабатывающей промышленности — для очистки поверхности металла от окисных пленок и во многих других отраслях промышленности.

Производство серной кислоты осуществляется двумя методами — башенным и контактным.

Основной полупродукт для производства серной кислоты — двуокись серы, получаемая из различного серусодержащего сырья. Наиболее распространенное сырье для получения двуокиси серы — серный колчедан FeS_2, сера, газы цветной металлургии, получаемые при пирометаллургической переработке сернистых руд, сероводород H_2S, выделяемый при очистке от серы промышленных и природных газов, ангидрит $CaSO_4$ и газоочистительная масса. Преобладание в сырьевом балансе страны того или иного вида серусодержащего сырья обусловливается наличием собственных запасов и конъюнктурой мирового рынка. Например, США базирует сернокислотную промышленность на использовании серы (80%) а колчедан и прочие сульфидные руды занимают в их балансе всего 15—16%. Япония применяет почти исключительно колчедан (90%), ФРГ и Англия, кроме серы и колчедана, используют также ангидрит, газоочистительную массу и другие виды сырья. До последнего десятилетия в СССР наиболее широко применялся серный колчедан. По пятилетнему плану главным источником серусодержащего сырья станут отходящие газы цветной металлургиии (SO_2), сероводород природных газов и газов нефтеочистки, частично сера. Применение отходящих газов позволит снизить себестоимость моногидрата примерно на 30%.

Производство серной кислоты состоит в общем случае из следующих стадий:

1) обжиг сырья для получения двуокиси серы;

2) окисление SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе или в присутствии окислов азота;

3) поглощение SO_3 водой с образованием серной кислоты.

В зависимости от вида сырья (колчедан, сера, сероводород) для обжига применяются печи различных типов и конструкций. Колчедан обжигают обычно в печах кипящего слоя, циклонных и механических печах типа ВХЗ.

Сероводород сжигают в цилиндрических печах с насадкой. Термическое разложение ангидрита осуществляется в горизонтальных вращающихся печах типа цементных

$$2CaSO_4 + C = 2CaO + CO_2 + 2SO_2 \qquad (1)$$

Для сжигания серы применяются следующие типы печей:

1) горизонтальные вращающиеся печи с камерой догорания;

2) отражательные печи;

3) стационарные горизонтальные печи для сжигания серы в распыленном виде;

4) вертикальные печи для обжига серы во взвешенном слое инертного материала (песка или шамота).

Поскольку в сырьевом балансе серной кислоты на ближайшие годы, кроме отходящих газов цветной металлургии, значительная доля падает на сероводород и колчедан, приводим краткое описание печей для сжигания этих видов сырья.

А. Получение двуокиси серы

Печь для обжига колчедана в кипящем слое. Печь для обжига колчедана в кипящем слое (рис. 12) представляет собой обычно цилиндрическую камеру, в нижнюю часть которой через решетку в днище подается воздух с такой скоростью, что измельченный колчедан поддерживается во взвешенном состоянии. В печи создается очень хорошее перемешивание колчедана с воздухом, что обеспечивает высокую интенсивность обжига. Процесс протекает по суммарной реакции

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad (2)$$

Температура во всем объеме кипящего слоя почти одинакова и не превышает 800—850°С. Потери тепла в окружающую среду в печи невелики, поэтому для поддержания указанной температуры необходимо отводить большое количество тепла. Для этого в зоне кипящего слоя располагают теплообменники для подогрева воды или секции труб парового котла и таким образом совмещают в одном аппарате сжигание колчедана с получением пара. При этом можно получить до 1500 *кг* пара на 1000 *кг* обжигаемого колчедана. Унос пыли из печей для обжига в кипящем слое составляет от 30 до 90% всего огарка. Поэтому запыленный газ вначале пропускают через 1—2 циклона, где отделяется основная масса наиболее грубой пыли, а затем газ поступает в электрофильтр. Благодаря высокой скорости горения и интенсивному перемешиванию в кипящем слое находится не колчедан, а огарок. Содержание серы в огарке на различных участках кипящего слоя примерно одинаковое — 0,5—1%. Высота кипящего слоя зависит от производительности печи и достигает 1,0—1,25 *м*.

Достоинством метода обжига колчедана в кипящем слое является получение концентрированного (в отноше-

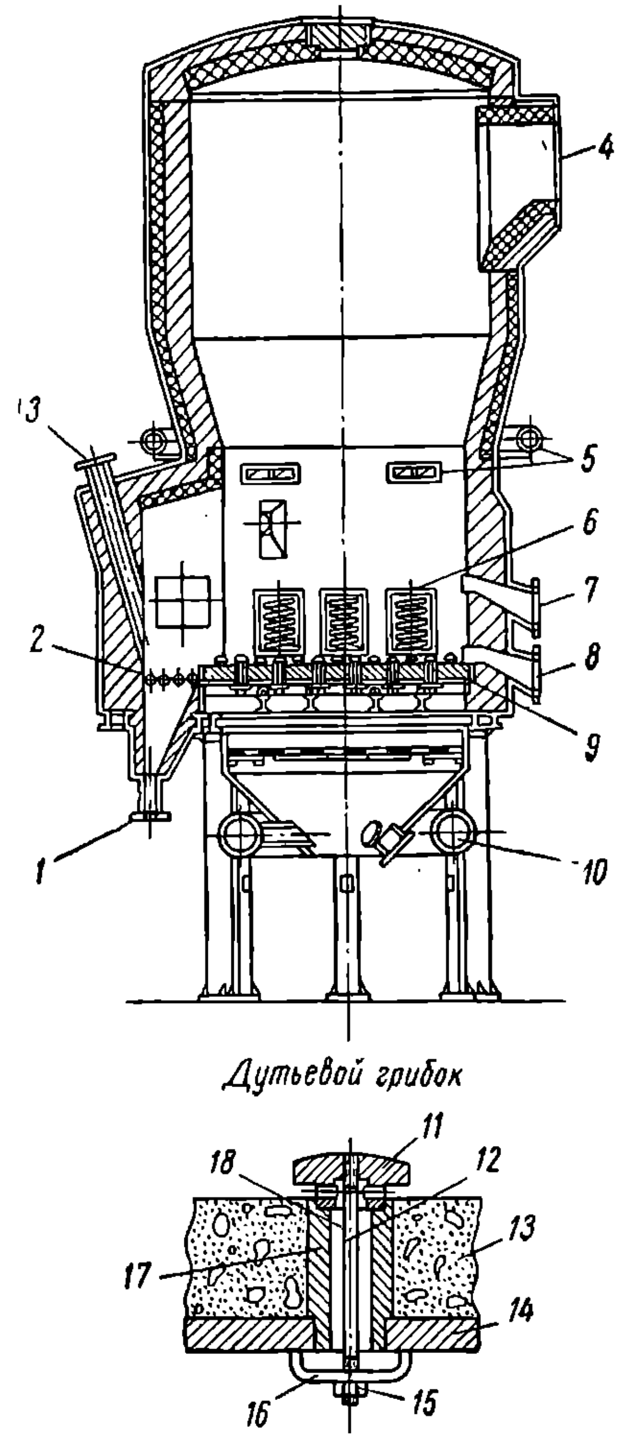


Рис. 12. Печь для обжига колчедана в кипящем слое:

1 — люк для удаления крупных кусков колчедана и посторонних предметов; *2* — провальная решетка; *3* — загрузка колчедана; *4* — выход сернистого газа; *5* — фурма для подачи вторичного воздуха; *6* — охлаждающие элементы; *7* — выход огарка; *8* — люк для очистки решетки в период ремонта; *9* — беспровальная решетка; *10* — подача первичного воздуха; *11* — головка грибка; *12* — крепящий болт головки грибка; *13* — плита для крепления грибков; *14* — колосник; *15* — гайка, закрепляющая грибок; *16* — скоба для крепления грибка; *17* — стенка грибка; *18* — воздушный канал грибка нии двуокиси серы) газа (12 — 15% SO_2) с низким содержанием серного ангидрида. В огарке остается менее 1% серы. В этих печах можно сравнительно легко автоматизировать подачу колчедана, воздуха и иметь постоянную концентрацию двуокиси серы в обжиговом газе. Недостаток печей — значительный расход электроэнергии на воздушное дутье и большой унос пыли, для улавливания которой требуются дополнительные устройства.

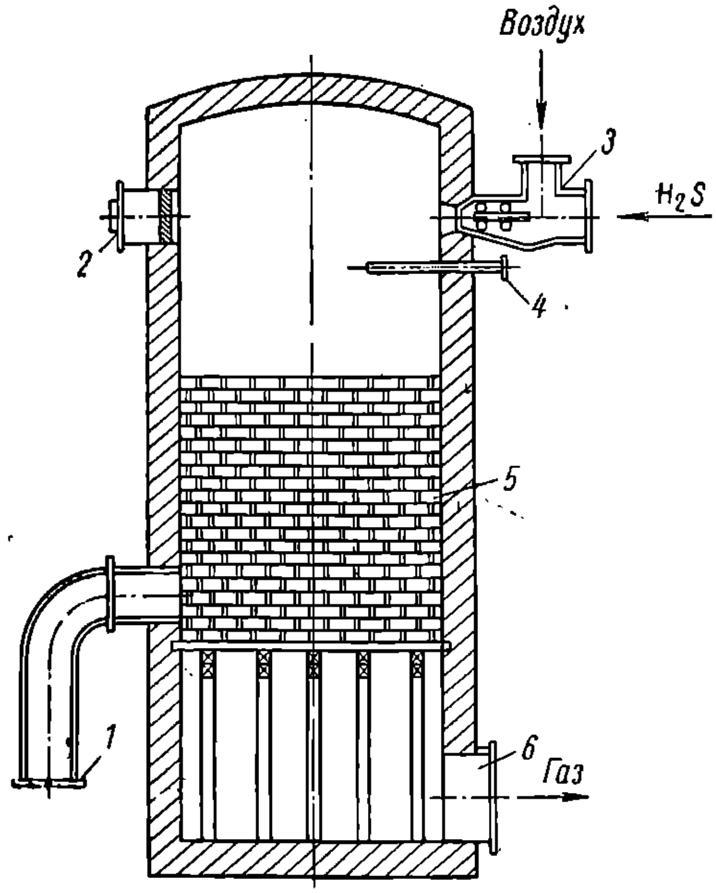


Рис. 13. Печь для сжигания сероводорода:
1 — взрывобезопасный клапан; 2 — люк для осмотра печи при остановках; 3 — горелка для сжигания сероводорода; 4 — карман для термопары; 5 — шамотная насадка; 6 — выход газа

Печь для сжигания сероводорода. Печь для сжигания (рис. 13) представляет собой стальной цилиндр высотой 10—11 *м* и диаметром 4—5 *м*, футерованный тугоплавким шамотным кирпичом на шамотной замазке. Между кожухом и футеровкой проложен листовой асбест в два слоя. Внизу печи находятся колосники из тугоплавкого шамота, на которых расположена насадка из шамотных кирпичей. Назначение насадки — перемешивать газ и улучшать процесс горения сероводорода. Свод печи динасовый на огнеупорной шамотной глине. Притирка кирпичей свода выполнена с размером швов между кирпичами не более 2 *мм*. Между сводом и крышкой печи засыпается битый шамот и песок.

Сгорание H_2S протекает по реакции

$$H_2S + 1{,}5O_2 = SO_2 + H_2O \qquad (3)$$

Газ поступает в печь через две горелки, расположенные в верхней части печи. Воздух подается через те же горелки и через дополнительный ввод. Давление газа при входе в горелку не превышает $0{,}1 \cdot 10^5$ *н/м²*. Воздух подается в печь вентилятором высокого давления, перед которым устанавливается фильтр для очистки воздуха от механических примесей. Для предохранения печи от взрыва на линии подачи сероводорода устанавливают мембранный клапан таким образом, чтобы при падении давления воздуха ниже $0{,}045 \cdot 10^5$ *н/м²* прекращался доступ сероводорода в печь. В этом случае сероводород выпускается через сбросный газопровод.

В выходящем из печи газе содержится 6,4—6,5% SO_2 и значительное количество влаги. Температура газа на выходе из печи 900—1000°С, с которой он поступает в котел-утилизатор.

Материальный и тепловой расчеты печей для сжигания колчедана и сероводорода приводятся ниже.

1. Печь для обжига колчедана в кипящем слое

Исходные данные

1. Производительность печи в расчете на условный 45%-ный колчедан (в *кг/сутки*) 200 000
2. Используемое сырье — флотационные хвосты с содержанием 42,4% S в расчете на сухой колчедан.
3. Влажность колчедана (в %) 3
4. Средняя годовая температура внешнего воздуха (в °С) 3
5. Влажность воздуха (в %) 75
6. Концентрация SO_2 в ~~сухом~~ влажн. обжиговом газе (в объемн. %) 13,6
7. Концентрация SO_3 в сухом обжиговом газе (в объемн. %) 0,1
8. Содержание серы в пыли и огарке (в %) 0,7
9. Температура поступающего колчедана (в °С) 8
10. Температура кипящего слоя (в °С) 830
11. Температура газов при выходе из печи (в °С) 820
12. Температура огарка при выгрузке из слоя (в °С) 820

В материальном и тепловом расчетах буквенные обозначения величин снабжены индексами. Верхние левые цифровые индексы означают:

1 — условный 45%-ный колчедан,
2 — влажный колчедан,
3 — сухой колчедан,
4 — воздух,
5 — двуокись серы в сухом обжиговом газе,
6 — серный ангидрид в сухом обжиговом газе,
7 — сухой обжиговый газ,
8 — влажный обжиговый газ,
9 — пыль в обжиговом газе,
10 — огарок, удаляемый через спускную трубу,
11 — потери тепла в окружающую среду,
12 — тепло, отводимое охлаждающими элементами.

Нижний правый индекс показывает, какая из составных частей рассматривается. Отсутствие такого индекса означает, что рассматривается вся совокупность, определяемая левым верхним индексом. Например: ${}^4m$ — масса влажного воздуха, ${}^4m_{O_2}$ — масса кислорода воздуха.

Материальный расчет.

1) Расход сухого колчедана

$$ {}^3m = \frac{{}^1m \cdot {}^1c_S}{{}^3c_S} = \frac{200\,000 \cdot 45}{42{,}4} = 212\,000 \text{ кг/сутки, или } 8844 \text{ кг/ч}. $$

2) Расход влажного колчедана

$$^{2}m=\frac{^{3}m\cdot 100}{100-{}^{2}c_{H_2O}}=\frac{8844\cdot 100}{100-3}=9118\ кг/ч.$$

3) Количество серы в колчадане

$$^{2}m_S={}^{3}m_S=\frac{^{3}m\cdot{}^{3}c_S}{100}=\frac{8844\cdot 42,4}{100}=3750\ кг/ч.$$

4) Суммарный выход огарка и пыли рассчитываем, исходя из предположения, что в условиях кипящего слоя образование огарка можно описать схемой

$$2\,FeS_2\xrightarrow[-SO_2]{+O_2}Fe_2O_3$$

В этом случае выход огарка из 1 *кг* колчедана можно определить по формуле

$$x=\frac{160-{}^{3}c_S}{160-{}^{9}c_S}=\frac{160-42,4}{160-0,7}=0,738\ кг/кг.$$

Отсюда для суммарного выхода огарка и пыли имеем

$$^{9}m+{}^{10}m={}^{3}mx=8844\cdot 0,738=6527\ кг/ч.$$

5) Потери серы с огарком

$$^{9}m_S+{}^{10}m_S=\frac{(^{9}m+{}^{10}m)\,{}^{9}c_S}{100}=\frac{6527\cdot 0,7}{100}=46\ кг/ч$$

6) Выгорело серы колчедана с образованием SO_2 и SO_3

$$^{5}m_S+{}^{6}m_S={}^{2}m_S-\left({}^{9}m_S+{}^{10}m_S\right)=3750-46=3704\ кг/ч.$$

7) Образовалось SO_2 и SO_3 по объему

$$^{5}v+{}^{6}v=\frac{\left({}^{5}m_S+{}^{6}m_S\right)V_{SO_2}}{A_S}=\frac{3704\cdot 21,895}{32,066}=2530\ нм^3/ч,$$

где V_{SO_2} — мольный объем SO_2, *нм³/кмоль*; A_S — масса килограмм-атома серы, *кг/кг-атом*.

8) Образовалось SO_3:

по объему

$$^{6}v=\frac{(^{5}v+{}^{6}v)\,{}^{7}c_{SO_3}}{^{7}c_{SO_2}+{}^{7}c_{SO_3}}=\frac{2530\cdot 0,1}{13,6+0,1}=18,5\ нм^3/ч,$$

по массе

$$^{6}m = \frac{18{,}5 \cdot 80{,}066}{22{,}416} = 66 \ кг/ч,$$

где 22,416 — мольный объем SO_3, который условно принимаем равным нормальному мольному объему, *нм³/кмоль*.

В этом количестве SO_3 содержится серы

$$^{6}m_S = \frac{^{6}v \cdot A_S}{V_{SO_3}} = \frac{18{,}5 \cdot 32{,}066}{22{,}416} = 26 \ кг/ч,$$

где V_{SO_3} — мольный объем SO_3 (условный), *нм³/кмоль*.

9) Использовано серы на образование SO_2

$$^{5}m_S = \left(^{5}m_S + {}^{6}m_S \right) - {}^{6}m_S = 3704 - 26 = 3678 \ кг/ч.$$

10) Образовалось SO_2

$$^{5}m = \frac{^{5}m_S \cdot M_{SO_2}}{A_S} = \frac{3678 \cdot 64{,}066}{32{,}056} = 7348 \ кг/ч,$$

$$^{5}v = \frac{7348}{2{,}927} = 2511 \ нм^3/ч,$$

где M_{SO_2} — масса килограмм-молекулы двуокиси серы, *кг/кмоль*; 2,927 — плотность SO_2, *кг/нм³*.

11) Объем полученного сухого обжигового газа

$$^{7}v = \frac{^{5}v \cdot 100}{^{7}c_{SO_2}} = \frac{2511 \cdot 100}{13{,}6} = 18\,466 \ нм^3/час.$$

12) Концентрация кислорода в обжиговом газе. Выводим формулу, связывающую концентрацию кислорода в обжиговом газе со следующими параметрами: а) с концентрацией кислорода в дутье, б) с концентрацией SO_2 и SO_3 в обжиговом газе, в) со стехиометрическими отношениями израсходованного числа молей O_2 к образовавшимся числам молей SO_2 и SO_3. При выводе формулы необходимо особо отметить, что мольные объемы реальных O_2, SO_2 и SO_3 не равны друг другу.

Обозначим: n — концентрация O_2 в сухом дутье, объемн. %; P_{SO_2} — стехиометрическое отношение числа израсходованных молей O_2 к числу молей образовавшегося SO_2; P_{SO_3} — то же для SO_3; $K_{SO_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{SO_2}}$ — отношение мольных объемов O_2 и SO_2; $K_{SO_3} = \frac{V_{O_2}}{V_{SO_3}}$ — отношение мольных объемов O_2 и SO_3.

На образование 100 объемов сухого обжигового газа уйдет

$$100 - {}^{7}c_{SO_2} + P_{SO_2} \cdot K_{SO_2} \cdot {}^{7}c_{SO_2} - {}^{7}c_{SO_3} + P_{SO_3} \cdot K_{SO_3} \cdot {}^{7}c_{SO_3} =$$

$$= 100 + \left(P_{SO_2} \cdot K_{SO_2} - 1\right) \cdot {}^{7}c_{SO_2} + \left(P_{SO_3} \cdot K_{SO_3} - 1\right) \cdot {}^{7}c_{SO_3}$$

объемов дутья, в которых содержится

$$\frac{n}{100}\left[100 + \left(P_{SO_2} \cdot K_{SO_2} - 1\right) \cdot {}^{7}c_{SO_2} + \left(P_{SO_3} \cdot K_{SO_3} - 1\right) \cdot {}^{7}c_{SO_3}\right]$$

объемов кислорода. При образовании SO_2 и SO_3 из указанного количества расходуется

$$P_{SO_2} \cdot K_{SO_2} \cdot {}^{7}c_{SO_2} + P_{SO_3} \cdot K_{SO_3} \cdot {}^{7}c_{SO_3}$$

объемов кислорода. Оставшийся кислород содержится в 100 объемах обжигового газа. Поэтому

$${}^{7}c_{O_2} = \frac{n}{100}\left[100 + \left(P_{SO_2} \cdot K_{SO_2} - 1\right) \cdot {}^{7}c_{SO_2} + \left(P_{SO_3} \cdot K_{SO_3} - 1\right) \cdot {}^{7}c_{SO_3}\right] -$$

$$- P_{SO_2} \cdot K_{SO_2} \cdot {}^{7}c_{SO_2} - P_{SO_3} \cdot K_{SO_3} \cdot {}^{7}c_{SO_3} = n - \left[\left(1 - \frac{n}{100}\right) P_{SO_2} \cdot K_{SO_2} +\right.$$

$$\left. + \frac{n}{100}\right] \cdot {}^{7}c_{SO_2} - \left[\left(1 - \frac{n}{100}\right) P_{SO_3} \cdot K_{SO_3} + \frac{n}{100}\right] \cdot {}^{7}c_{SO_3}$$

Для упрощения формулы найдем зависимость между P_{SO_3} и P_{SO_2}. Если при образовании SO_2 и SO_3 начальные твердые вещества и конечные твердые продукты одинаковы, то на получение 1 *моль* SO_3 будет уходить на 0,5 *моль* O_2 больше, чем на образование 1 *моль* SO_2, т. е. $P_{SO_3} = P_{SO_2} + 0{,}5$. С другой стороны, если допустить, что SO_3 образуется в печи из SO_2 по реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, то и в этом случае $P_{SO_3} = P_{SO_2} + 0{,}5$. Численные значения K_{SO_2} и K_{SO_3} найдем из соответствующих мольных объемов

$$K_{SO_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{SO_2}} = \frac{22{,}393}{21{,}895} = 1{,}023 \quad \text{и} \quad K_{SO_3} = \frac{V_{O_2}}{V_{SO_3}} = \frac{22{,}393}{22{,}416} = 0{,}999.$$

(Мы приняли, что мольный объем SO_3 равен нормальному мольному объему, т. е. 22,416 *нм³/кмоль*.)

Значение n для обычного воздушного дутья, не обогащенного кислородом, равно ${}^{4}c_{O_2} = 21\%$. Подставляя эти данные в предыдущую формулу, получим

$${}^{7}c_{O_2} = 21 - \left[\left(1 - \frac{21}{100}\right) \cdot P_{SO_2} \cdot 1{,}023 + \frac{21}{100}\right] \cdot {}^{7}c_{SO_2} - \left[\left(1 - \frac{21}{100}\right) \cdot \left(P_{SO_2} +\right.\right.$$

$$\left.\left. + 0{,}5\right) \cdot 0{,}999 + \frac{21}{100}\right] \cdot {}^{7}c_{SO_3} = 21 - (0{,}8079\, P_{SO_2} + 0{,}21) \cdot {}^{7}c_{SO_2} -$$

$$- (0{,}7892 P_{SO_2} + 0{,}605) \cdot {}^{7}c_{SO_3}.$$

Можно считать, что в условиях кипящего слоя обжиг в основном идет по уравнению

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Тогда $P_{SO_2} = \frac{11}{8} = 1{,}375$.

Окончательно получаем следующую формулу для определения концентрации кислорода в сухом обжиговом газе при работе на воздушном дутье:

$$^7c_{O_2} = 21 - 1{,}321\ ^7c_{SO_2} - 1{,}691\ ^7c_{SO_3}.$$

Зная, что $^7c_{SO_2} = 13{,}6\%$ и $^7c_{SO_3} = 0{,}1\%$, получим

$$^7c_{O_2} = 21 - 1{,}321 \cdot 13{,}6 - 1{,}691 \cdot 0{,}1 = 2{,}87\%.$$

Если считать, что мольные объемы O_2, SO_2 и SO_3 равны друг другу, то $K_{SO_2} = K_{SO_3} = 1$, и рассчитанная концентрация кислорода составит 3,20%. А это значит, что допускается относительная ошибка $\frac{(3{,}20 - 2{,}87)\,100}{2{,}87} = 11{,}5\%$.

13) Количество кислорода в обжиговом газе

$$^7v_{O_2} = \frac{^7v \cdot {}^7c_{O_2}}{100} = \frac{18\,466 \cdot 2{,}87}{100} = 530\ нм^3/час.$$

$$^7m_{O_2} = 530 \cdot 1{,}429 = 757\ кг/ч.$$

14) Объем азота в обжиговом газе

$$^7v_{N_2} = {}^7v - ({}^7v_{SO_2} + {}^7v_{SO_3} + {}^7v_{O_2}) = 18\,466 - (2511 + 18{,}5 + 530{,}0) = 15\,406\ нм^3/ч,$$

$$^7m_{N_2} = 15\,406 \cdot 1{,}257 = 19\,362\ кг/ч.$$

Плотность указана для атмосферного азота, т. е. для смеси $N_2 + Ar$. (Плотность газов см. приложение, табл. XVIII.)

15) Расход сухого воздуха при обжиге

$$^4v_{сух} = \frac{^7v_{N_2} \cdot 100}{100 - {}^4c_{O_2}} = \frac{15\,406 \cdot 100}{100 - 21} = 19\,502\ нм^3/ч,$$

$$19\,502 \cdot 1{,}293 = 25\,216\ кг/ч.$$

16) Количество влаги, поступающей с воздухом.

По табл. XIX (приложение) для 3°C и $\varphi = 75\%$ находим влагосодержание: $d = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$ кг H_2O на 1 кг сухого воздуха.

Отсюда

$$^4m_{H_2O} = {}^4m_{сух} \cdot d = 25\,216 \cdot 0{,}0036 = 91\ кг/ч.$$

17) Количество влажного воздуха

$$^{4}m = {}^{4}m_{сух} + {}^{4}m_{H_2O} = 25\,216 + 01 = 25\,307 \text{ кг/ч},$$

$$19\,502 + \frac{91}{0.804} = 19\,615 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где 0,804 — плотность паров воды при нормальных условиях, *кг/нм³*.

18) Количество паров воды в обжиговом газе

$$^{8}m_{H_2O} = {}^{2}m_{H_2O} + {}^{4}m_{H_2O} = (9118 - 8844) + 91 = 365 \text{ кг/ч},$$

$$\frac{365}{0{,}804} = 454{,}0 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

19) Общее количество обжигового газа

$$^{8}m = {}^{5}m + {}^{6}m + {}^{7}m_{O_2} + {}^{7}m_{N_2} + {}^{8}m_{H_2O} = 7348 + 66 + 757 + 19\,362 + 365 = 27\,898 \text{ кг/ч}.$$

20) Количество пыли, уносимой с газом, и количество более крупного огарка, удаляемого через спускную трубу. Принимаем, что унос равен 90% от общего количества огарка.

Материальный баланс печи обжига колчедана в кипящем слое

Приход		Расход			
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*	*нм³/ч*	% по объему
Колчедан влажный:		Обжиговый газ:			
колчедан сухой	8 844	трехокись серы . . .	66	18,5	0,10
влага колчедана . . .	274	двуокись серы . . .	7 348	2511	13,27
		кислород	757	530,0	2,80
		азот	19 362	15 406	81,43
		пары воды	365	454,0	2,40
Итого	9 118	Итого	27 898	18 919,5	100,0
Воздух влажный:		Огарок:			
воздух сухой	25 216	пыль уносимая с газом	5 874	—	—
влага воздуха . .	91	крупный огарок . . .	653	—	—
Итого	25 307	Итого	6 527	—	—
Всего	34 425	Всего	34 425	18 920	—

а) Количество пыли, уносимой с газом,

$$^{9}m = (^{9}m + ^{10}m) \cdot \frac{90}{100} = 6527 \cdot \frac{90}{100} = 5874 \ \textit{кг/ч};$$

б) Количество более крупного огарка, удаляемого через спускную трубу,

$$^{10}m = (^{9}m + ^{10}m) - ^{9}m = 6527 - 5874 = 653 \ \textit{кг/ч}.$$

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) Тепло реакции образования SO_2. Тепловой эффект реакции образования SO_2 находим по стандартным энтальпиям:

$$\Delta H_{FeS_2} = -177,40 \ \textit{кдж/моль}; \quad \Delta H_{O_2} = 0; \quad \Delta H_{Fe_2O_3} = -821,32 \ \textit{кдж/моль}$$

$$\Delta H_{SO_2} = -296,90 \ \textit{кдж/моль}.$$

Отсюда для реакции

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

получим

$$q_1 = -\Delta H_1 = -(2\Delta H_{Fe_2O_3} + 8\Delta H_{SO_2} - 4\Delta H_{FeS_2} - 11\Delta H_{O_2}).$$

$$q_1 = -(-2 \cdot 821,32 - 8 \cdot 296,90 + 4 \cdot 177,40 + 11 \cdot 0) =$$

$$= -(-3308,24) = 3308 \ \textit{кдж},$$

где q_1 — тепловой эффект реакции, *кдж*; ΔH_1 — изменение энтальпии, *кдж*.

При сгорании колчедана по реакции (2) (стр. 169) на каждый килограмм сгоревшей серы выделится тепла

$$q_{SO_2} = \frac{q_1 \cdot 1000}{4 \cdot 2 \cdot A_S} = \frac{3308 \cdot 1000}{4 \cdot 2 \cdot 32,066} = 12\,900 \ \textit{кдж/кг} \text{ серы},$$

где A_S — масса килограмм-атома серы, *кг/кг-атом*.

При сгорании $^{5}m_S$ *кг* серы выделится тепла

$$^{5}Q = {}^{5}m_S \cdot q_{SO_2} = 3678 \cdot 12\,900 = 47\,450\,000 \ \textit{кдж/ч},$$

где ^{5}Q — количество тепла, выделяющееся при образовании SO_2, *кдж/ч*

2) Тепло реакции образования SO_3. Имеем $\Delta H_{SO_3} = -395,20$ *кдж/моль*

Для реакции

$$4FeS_2 + 15O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_3$$

получим

$$q_2 = -\Delta H_2 = -(2\Delta H_{Fe_2O_3} + 8\Delta H_{SO_3} - 4\Delta H_{FeS_2} - 15\Delta H_{O_2}),$$

$$q_2 = -(-2 \cdot 821{,}32 - 8 \cdot 395{,}20 + 4 \cdot 177{,}40 + 15 \cdot 0) = -(-4094{,}64) = 4095 \text{ кдж},$$

где q_2 — тепловой эффект реакции, *кдж*; ΔH_2 — изменение энтальпии, *кдж*; $\Delta H_{Fe_2O_3}$, ΔH_{SO_3}, ΔH_{FeS_2}, ΔH_{O_2} — стандартные энтальпии, *кдж/моль*.

При сгорании колчедана на каждый килограмм серы, сгоревшей до SO_3, выделится тепла

$$q_{SO_3} = \frac{q_2 \cdot 1000}{4 \cdot 2 \cdot A_S} = \frac{4095 \cdot 1000}{4 \cdot 2 \cdot 32{,}066} = 16\,000 \text{ кдж на 1 кг серы}$$

При сгорании ${}^6m_S$ *кг* серы выделится тепла

$${}^6Q = {}^6m_S \cdot q_{SO_3} = 26 \cdot 16\,000 = 416\,000 \text{ кдж/ч}.$$

3) Физическое тепло воздуха. По табл. XIX (приложение) находим, что при 3°C и $\varphi = 75\%$ энтальпия влажного воздуха в расчете на 1 *кг* сухого воздуха $i_в = 11{,}7$ *кдж/кг*. Отсюда

$${}^4Q = i_в \cdot {}^4m_{сух} = 11{,}7 \cdot 25\,216 = 295\,000 \text{ кдж/ч}.$$

4) Физическое тепло сухого колчедана

$${}^3Q = {}^3m \cdot {}^3c \cdot {}^2t = 8844 \cdot 0{,}54 \cdot 8 = 38\,200 \text{ кдж/ч},$$

где 0,54 — теплоемкость сухого колчедана, *кдж/кг · град*.

5) Физическое тепло воды, поступающей с колчеданом,

$${}^2Q - {}^3Q = {}^2m_{H_2O} \cdot {}^2i_{H_2O} = (9118 - 8844)\,33{,}66 = 9223 \text{ кдж/ч},$$

где ${}^2i_{H_2O}$ — энтальпия жидкой воды при 8°C, *кдж/кг*, (см. приложение, табл. XX).

6) Физическое тепло влажного колчедана

$${}^2Q = {}^3Q + ({}^2Q - {}^3Q) = 38\,200 + 9223 = 47\,423 \text{ кдж/ч}.$$

7) Общий приход тепла

$$Q_{пр} = {}^5Q + {}^6Q + {}^4Q + {}^2Q = 47\,450\,000 + 416\,000 + 295\,000 + 47\,423 = 48\,208\,423 \text{ кдж/ч}.$$

где $Q_{пр}$ — общее количество поступившего тепла, *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) Физическое тепло влажного обжигового газа

$${}^8Q = ({}^8m_{SO_2} \cdot {}^8c_{SO_2} + {}^8m_{SO_3} \cdot {}^8c_{SO_3} + {}^8m_{O_2} \cdot {}^8c_{O_2} + {}^8m_{N_2} \cdot {}^8c_{N_2}) \cdot {}^8t + {}^8m_{H_2O} \cdot {}^8i_{H_2O},$$

$${}^8Q = (7348 \cdot 0{,}768 + 66 \cdot 0{,}887 + 757 \cdot 1{,}019 + 19\,362 \cdot 1{,}102) \cdot 820 + 365 \cdot 4204 = $$
$$= 24\,339\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Теплоемкость газов см. приложение, табл. I. Энтальпию воды и паров воды см. приложение, табл. XX и XXI.

2) Физическое тепло пыли в газе. Зависимость средней теплоемкости огарка от температуры [3] приближенно можно выразить уравнением

$$^{9}\bar{c} = {}^{10}\bar{c} = 0,6096 + 0,000788t \ \textit{кдж/кг} \cdot \textit{град}.$$

Отсюда для $^{8}t = 820°C$ имеем

$$^{9}\bar{c} = 0,6096 + 0,000788 \cdot 820 = 1,256 \ \textit{кдж/кг} \cdot \textit{град},$$

$$^{9}Q = {}^{9}m \cdot {}^{9}\bar{c} \cdot {}^{8}t = 5874 \cdot 1,256 \cdot 820 = 6\,050\,000 \ \textit{кдж/ч},$$

где ^{9}Q — физическое тепло пыли в газе, *кдж/ч*.

3) Физическое тепло запыленного обжигового газа

$$^{8}Q + {}^{9}Q = 24\,339\,000 + 6\,050\,000 = 30\,389\,000 \ \textit{кдж/ч}.$$

4) Физическое тепло крупного огарка, удаляемого через спускную трубу,

$$^{10}Q = {}^{10}m \cdot {}^{10}\bar{c} \cdot {}^{10}t = 653 \cdot 1,256 \cdot 820 = 673\,000 \ \textit{кдж/ч}.$$

5) Потери тепла во внешнюю среду. Принимаем, что потери тепла во внешнюю среду равны 3% от прихода тепла. Тогда

$$^{11}Q = Q_{\text{пр}} \cdot 0,03 = 48\,208\,423 \cdot 0,03 = 1\,446\,300 \ \textit{кдж/ч},$$

где ^{11}Q — потери тепла во внешнюю среду, *кдж/ч*; $Q_{\text{пр}}$ — общий приход тепла, *кдж/ч*.

6) Тепло, отводимое от кипящего слоя. Это тепло находим по разности между приходом тепла и его расходом:

$$^{12}Q = Q_{\text{пр}} - ({}^{8}Q + {}^{9}Q + {}^{10}Q + {}^{11}Q),$$

$$48\,208\,423 - (30\,389\,000 + 673\,000 + 1\,446\,300) = 15\,700\,123 \ \textit{кдж/ч}.$$

Тепловой баланс печи обжига колчедана в кипящем слое

Приход			Расход		
статья	*кдж/ч*	%	статья	*кдж/ч*	%
От сгорания колчедана до SO_2	47 450 000	98,43	С обжиговым газом	24 339 000	50,48
От сгорания колчедана до SO_3	416 000	0,86	С пылью в газе . .	6 050 000	12,55
С воздухом . .	295 000	0,61	С крупным огарком	673 000	1,39
С колчеданом .	47 423	0,10	На парообразование	15 700 123	32,58
			Во внешнюю среду	1 446 300	3,00
Всего	48 208 423	100,0	Всего . .	48 208 423	100,00

Основные размеры печи (см. рис. 12, стр. 169).

Исходные данные

Материальный и тепловой расчеты . . . . см. выше
Допустимая интенсивность обжига по условному 45%-ному колчедану:
на 1 $м^2$ решетки, *кг/сутки* 8000
на 1 $м^3$ печи, *кг/сутки* 1500
Интенсивность первичного дутья на 1 $м^2$ решетки, $нм^3/мин$ 7
Гранулометрический состав флотационного колчедана приведен в таблице

Размер частиц, *мкм*	Количество, %	Размер частиц *мкм*	Количество, %	Размер частиц, *мкм*	Количество, %
Менее 6	13,23	53—63	1,29	180—210	3,74
6—10	11,21	63—75	1,86	210—250	3,47
10—15	5,58	75—85	4,62	250—300	2,65
15—20	5,96	85—105	8,21	300—355	1,83
20—30	10,56	105—125	11,78	355—420	1,01
30—42	0,17	125—150	7,89	420—500	0,16
42—53	0,73	150—180	4,02	более 500	0,03

Плотность флотационного колчедана, $кг/м^3$ 3880
Насыпная масса, $кг/м^3$ 1970

1) Площадь дутьевой решетки

$$F_{д.р} = \frac{m_у}{8000} = \frac{200\,000}{8\,000} = 25\ м^2,$$

где $m_у$ — производительность печи по условному колчедану, *кг/сутки*; 8000 — допустимая интенсивность обжига на 1 $м^2$ решетки, *кг/сутки*.

2) Количество первичного дутья

$$v_{перв} = K_{перв} F_{д.р} \cdot 60 = 7 \cdot 25 \cdot 60 = 10\,500\ нм^3/ч,$$

или $\frac{10\,500}{3600} = 2{,}91\ нм^3/сек,$

где $K_{перв}$ — допустимая интенсивность первичного дутья на 1 $м^2$ решетки, $нм^3/мин$; 60 — коэффициент для перехода от минут к часам, *мин/ч*.

3) Площадь провальной решетки. Площадь провальной решетки $F_{п.р}$ обычно составляет 10% от общей площади дутьевой решетки

$$F_{п.р} = F_{д.р} \cdot 0{,}10 = 25 \cdot 0{,}10 = 2{,}5\ м^2.$$

4) Площадь беспровальной решетки

$$F_{б.р} = F_{д.р.} - F_{п.р} = 25 - 2,5 = 22,5 \ м^2.$$

5) Диаметр цилиндрической части печи $D_п$

$$D_п = \sqrt{\frac{4 \cdot F_{б.р}}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 22,5}{3,14}} = 5,352 \ м,$$

где $D_п$ — диаметр печи, *м*.

6) Количество дутья провальной решетки. Принимаем количество дутья провальной решетки вдвое больше, чем процент площади решетки, т. е. дутье провальной решетки составляет $2 \cdot 10 = 20\%$ от первичного дутья

$$v_{п.р} = v_{перв} \cdot 0,20 = 2,91 \cdot 0,20 = 0,58 \ нм^3/сек.$$

7) Суммарная площадь дутьевых труб провальной решетки. Допустимая скорость воздуха в дутьевых трубах 12,5 *м/сек*.
Отсюда

$$\sum F_{д.т} = \frac{v_{п.р}}{\omega_{д.т}} = \frac{0,58}{12,5} = 0,0464 \ м^2,$$

где $\sum F_{д.т}$ — общая площадь сечения дутьевых труб, $м^2$; $\omega_{д.т}$ — скорость воздуха в дутьевых трубах, *м/сек*.

8) Количество труб дутьевой решетки. Для дутьевой решетки принимаем трубы стальные водогазопроводные (ГОСТ 3262—62) с условным проходом 70 *мм* и площадью внутреннего сечения 35,8 $см^2$.
Отсюда

$$n = \frac{\sum F_{д.т}}{F_{д.т} \cdot 10^{-4}} = \frac{0.0464}{35,8 \cdot 10^{-4}} = 13,$$

где n — число труб в решетке; $F_{д.т}$ — площадь сечения одной трубы, $см^2$; 10^{-4} — коэффициент перехода от квадратных сантиметров к квадратным метрам, $м^2/см^2$.

9) Ширина дутьевой решетки. Прннимаем расстояние между трубами в свету равным внешнему диаметру труб, а расстояние между первой трубой и стенкой загрузочной камеры и между последней трубой и беспровальной решеткой равными половине диаметра трубы. Получаем

$$b = n \cdot 2d_в = 13 \cdot 2 \cdot 0,0755 = 1,963 \ м,$$

где b — ширина трубной решетки, *м*; 2 — коэффициент, учитывающий расстояние между трубами; $d_в$ — внешний диаметр трубы, *м*.

10) Длина каждой трубы

$$l = \frac{F_{\text{п. р}}}{b} = \frac{2,5}{1,963} = 1,274 \text{ м}.$$

11) Суммарная площадь отверстий дутьевых труб. Допустимая скорость дутья в отверстиях 8 *м/сек* Отсюда

$$\sum F_{\text{д. о}} = \frac{v_{\text{п. р}}}{\omega_{\text{д. о}}} = \frac{0,58}{8} = 0,0725 \text{ м}^2,$$

где $\sum F_{\text{д. о}}$ — суммарная площадь отверстий дутьевых труб, $м^2$; $v_{\text{п. р}}$ — количество дутья провальной решетки, $нм^3/сек$; $\omega_{\text{д. о}}$ — скорость воздуха в отверстиях дутьевых труб, *м/сек*.

12) Количество отверстий в трубах. Принимаем диаметр отверстий 10 *мм* (0,01 *м*). Тогда

$$n = \frac{\sum F_{\text{д. о}} \cdot 4}{\pi d_0^2} = \frac{0,0725 \cdot 4}{3,14 \cdot 0,01^2} = 923,$$

где n — количество отверстий в трубах; d_0 — диаметр дутьевых отверстий, *м*.

13) Шаг отверстий в трубах. В каждой трубе имеется $\frac{923}{13} = 71$ отверстие. Отверстия расположены в шахматном порядке в два ряда. Угол осей их с вертикалью составляет 45°. В одном ряду 35, в другом 36 отверстий. Принимаем, что внешние границы крайних из 36 отверстий ряда находятся на расстоянии 2 *мм* от стенок печи. Тогда сумма расстояний между отверстиями будет

$$l - n \cdot 10 - 2 \cdot 2 = 1274 - 360 - 4 = 910 \text{ мм},$$

и каждое расстояние равно $\frac{910}{35} = 26$ *мм*, т. е. шаг отверстий 36 *мм*. В ряду из 35 отверстий расстояние от стенки печи до края отверстия равно $2 + \frac{36}{2} = 20$ *мм*.

14) Количество дутья под беспровальную решетку

$$v_{\text{б. р}} = v_{\text{перв}} - v_{\text{п. р}} = 2,91 - 0,58 = 2,33 \text{ нм}^3/\text{сек},$$

где $v_{\text{б. р}}$ — количество дутья под беспровальную решетку, $нм^3/сек$.

15) Количество грибков беспровальной решетки. Принимаем диаметр дутьевого отверстия грибка 7 *мм* (0,007 *м*), количество их в грибке 8.

Тогда, учитывая, что допустимая скорость воздуха равна 8 *м/сек*, получим

$$n_{гр}=\frac{v_{б.р}\pi d^2_{д.о}}{\omega_{д.о}\cdot 8\cdot 4}=\frac{2,33\cdot 3,14\cdot 0,007^2}{8\cdot 8\cdot 4}=946\ \text{грибков},$$

где $n_{гр}$ — количество грибков в решетке; 8 — количество дутьевых отверстий в грибке.

Поскольку площадь беспровальной решетки 22,5 $м^2$, то на каждом квадратном метре имеется $\frac{946}{22,5}=42,04$ грибка (округленно 42). Тогда во всей решетке $42\cdot 22,5=945$ грибков. Скорость в дутьевом отверстии грибка найдем по уравнению

$$\omega_{д.о}=\frac{v_{б.р}\pi d^2_{д.о}}{n_{гр}\cdot 8\cdot 4}=\frac{2,33\cdot 3,14\cdot 0,007^2}{945\cdot 8\cdot 4}=8,01\ м/сек,$$

что удовлетворяет обычно принимаемым значениям 5—8 *м/сек*.

16) Скорость воздуха в центральном канале головки грибка. В расчете на то, что в центральный канал грибка должны открываться 8 дутьевых отверстий диаметром 7 *мм* каждое, диаметр центрального канала должен быть не менее 23 *мм*. В этом случае промежутки между отверстиями по внутренней поверхности центрального канала будут около 2 *мм*. Диаметр крепящего болта головки грибка 10 *мм*. Таким образом, площадь живого сечения канала составит

$$F_{ж.с}=\frac{\pi d^2_{ц.к}}{4}-\frac{\pi d^2_{б}}{4}=\frac{\pi}{4}\left(d^2_{ц.к}-d^2_{б}\right),$$

$$F_{ж.с}=\frac{3,14}{4}(0,023^2-0,010^2)=0,000\,337\ м^2,$$

где $F_{ж.с}$ — площадь живого сечения канала, $м^2$; $d_{ц.к}$ — диаметр центрального канала, *м*; $d_б$ — диаметр крепящего болта, *м*.

Отсюда, скорость воздуха в центральном канале

$$\omega_{ц.к}=\frac{v_{б.р}}{F_{ж.с}n_{гр}}=\frac{2,33}{0,000\,337\cdot 945}=7,32\ м/сек.$$

17) Скорость газа в кипящем слое $\omega_{к.с}$. Условно принимаем соотношение между количеством обжигового газа и количеством дутья в слое таким же, как и во всей печи. Тогда при температуре слоя 830°С и площади его 25 $м^2$

$$\omega_{к.с}=\frac{v_{о.г}\cdot v_{перв}\left(1+\frac{1}{273}t_{слоя}\right)}{v_{возд}F_{д.р}\cdot 3600}=\frac{18\,920\cdot 10\,500\left(1+\frac{830}{273}\right)}{19\,615\cdot 25\cdot 3600}=0,45\ м/сек,$$

где $v_{о.г}$ — объем обжигового газа, *нм³/ч*; $v_{перв}$ — объем первичного дутья *нм³/ч*; $v_{возд}$ — объем общего воздуха, *нм³/ч*; $F_{д.р}$ — площадь дутьевой решетки, *м²*; $t_{слоя}$ — температура слоя, °С.

18) Динамическая вязкость газа в слое. Принимаем состав газа в слое таким же, как и состав обжигового газа. Вязкость трехокиси серы условно принимаем равной вязкости двуокиси серы. Тогда вязкость обжигового газа при 830°С составит

$$\mu_{к.с} = \frac{(c_{SO_3} + c_{SO_2})\sqrt{M_{SO_2} T^{к}_{SO_2}} \cdot \mu_{SO_2} + c_{O_2}\sqrt{M_{O_2} T^{к}_{O_2}} \cdot \mu_{O_2} + \ldots}{(c_{SO_3} + c_{SO_2})\sqrt{M_{SO_2} T^{к}_{SO_2}} + c_{O_2}\sqrt{M_{O_2} T^{к}_{O_2}} + \ldots},$$

$$\mu_{к.с} = \frac{(0{,}0010 + 0{,}1323) \cdot 166 \cdot 4{,}12 \cdot 10^{-5} + 0{,}0280 \cdot 70{,}2 \cdot 5{,}02 \cdot 10^{-5} +}{(0{,}0010 + 0{,}1323) \cdot 166 + 0{,}0280 \cdot 70{,}2 +}$$

$$\frac{+ 0{,}8143 \cdot 59{,}5 \cdot 4{,}23 \cdot 10^{-5} + 0{,}0240 \cdot 108 \cdot 3{,}93 \cdot 10^{-5}}{+ 0{,}8143 \cdot 59{,}5 + 0{,}0240 \cdot 108} = 4{,}21 \cdot 10^{-5}\ н \cdot сек/м^2,$$

где $\mu_{к.с}$ — вязкость газа в кипящем слое, $н \cdot сек/м^2$; $T^{к}_{SO_2}$, $T^{к}_{O_2}$ — критическая температура газа, °К; μ_{SO_2}, μ_{O_2} — вязкость газа, $н \cdot сек/м^2$ (см. приложение, табл. III).

19) Диаметр максимальной частицы, вылетающей из слоя. Диаметр частицы, которая может вылететь из слоя под действием газодинамических сил, находим [5] по формуле

$$d_{макс} = \sqrt{\frac{11{,}3\mu_{к.с} \cdot \omega_{к.с}}{\rho_{кол}}} = \sqrt{\frac{11{,}3 \cdot 4{,}21 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}45}{3880}} =$$

$$= 2{,}36 \cdot 10^{-4}\ м\ (0{,}236\ мм,\ 236\ мкм),$$

где $d_{макс}$ — диаметр максимальной частицы, *м*; $\mu_{к.с}$ — вязкость газа в кипящем слое, $н \cdot сек/м^2$; $\rho_{кол}$ — плотность колчедана, *кг/м³*.

Это значит, что все частицы колчедана, диаметр которых менее 236 *мкм*, вылетят из кипящего слоя в свободное пространство печи. По гранулометрическому составу определяем, что полностью вылетят все фракции до 180—210 *мкм* включительно. Частично вылетит фракция 210—250 *мкм*.

20) Остаток колчедана в кипящем слое. В кипящем слое полностью останутся все фракции с размерами частиц 250 *мкм* и более. Если допустить, что внутри фракции 210—250 *мкм* распределение частиц подчиняется линейному закону, то количество частиц крупнее 236 *мкм* этой фракции найдем из выражения

$$\frac{3{,}47 \cdot (250 - 236)}{250 - 210} = 1{,}21\%.$$

Таким образом, всего в слое останется

$$m_{ост} = 1,21 + 2,65 + 1,83 + 1,01 + 0,16 + 0,03 = 6,89\%$$

от поступившего колчедана.

21) Скорость газа в печи

$$\omega_п = \frac{v_{о.\,г}(1 + \alpha \cdot {}^{s}t)}{F_{б.\,р} \cdot 3600} = \frac{18\,920\left(1 + \frac{820}{273}\right)}{22,5 \cdot 3600} = 0,935 \text{ м/сек},$$

где $F_{б.\,р}$ — площадь цилиндрической части печи, $м^2$.

22) Вязкость газа в печи рассчитывается по формуле, приведенной в п. 18. Найденная величина $\mu_п = 4,20 \cdot 10^{-5}$ $н \cdot сек/м^2$.

23) Диаметр максимальной частицы огарка, уносимой из печи. Плотность огарка можно принять 4990 $кг/м^3$.

$$d_{макс} = \sqrt{\frac{11,3 \cdot \mu_п \cdot \omega_п}{\rho_{ог}}} = \sqrt{\frac{11,3 \cdot 4,20 \cdot 10^{-5} \cdot 0,935}{4990}} =$$
$$= 2,98 \cdot 10^{-4} \text{ м } (0,298 \text{ мм}, \ 298 \text{ мкм}),$$

где $d_{макс}$ — диаметр максимальной частицы, вылетающей из печи, $м$; $\rho_{ог}$ — плотность огарка, $кг/м^3$.

Из сопоставления результатов п. 19 и 23 следует, что все частицы, вылетевшие из кипящего слоя, будут унесены из печи. Остаток колчедана в слое 6,89% от общего количества огарка, что близко к принятому в материальном балансе остатку крупного огарка (10%), особенно, если учесть, что некоторое число частиц может при обжиге агрегироваться.

24) Объем печи. Допустимая интенсивность обжига 1500 *кг/сутки* условного колчедана на 1 $м^3$ печи

$$v_п = \frac{m_у}{1500} = \frac{200\,000}{1500} = 133 \text{ м}^3,$$

где $v_п$ — объем печи, $м^3$; 1500 — допустимая интенсивность обжига, *кг/сутки* на 1 $м^3$ печи.

25) Объем загрузочной камеры. При высоте загрузочной камеры 3 $м$, объем ее составит

$$v_{з.\,к} = F_{п.\,р} h_{з.\,к} = 2,5 \cdot 3 = 7,5 \text{ м}^3,$$

где $v_{з.\,к}$ — объем загрузочной камеры, $м^3$; $h_{з.\,к}$ — высота загрузочной камеры, $м$.

26) Объем цилиндрической части печи

$$v_ц = v_п - v_{з.к} = 133 - 7,5 = 125 \text{ м}^3.$$

где $v_ц$ — объем цилиндрической части печи, $м^3$.

27) Высота цилиндрической части печи

$$h_п = \frac{v_ц}{F_{б.\,р}} = \frac{125}{22,5} = 5,5 \ м.$$

28) Поверхность охлаждения печи

$$S_{ох} = S_{з.\,к} + S_{в.\,с} + S_{кр} = 2\,(Ш_р + 0,5)\,(h_{з.\,к} + 0,5) +$$

$$+ (Ш_р + 0,5)\,(l_{тр} + 1) + \pi\,(D_п + 1)\,(h_п + 0,5) + \frac{1}{2}\,\pi\,(D_п + 1)^2,$$

$$S_{ох} = 2\,(1,963 + 0,5)\,(3,0 + 0,5) + (1,963 + 0,5)\,(1,274 + 1) +$$

$$+ 3,14\,(5,35 + 1)\,(5,5 + 0,5) + \frac{1}{2}\cdot 3,14\,(5,35 + 1)^2 = 205,8 \ м^2,$$

где $S_{ох}$ — площадь охлаждения, $м^2$; $S_{з.\,к}$ — площадь охлаждения загрузочной камеры, $м^2$; $S_{в.\,с}$ — площадь охлаждения вертикальных стенок печи, $м^2$; $S_{кр}$ — площадь охлаждения крышки печи, $м^2$; $Ш_р$ — ширина провальной решетки, *м*; $l_{тр}$ — длина труб камеры, *м*; $D_п$ — диаметр цилиндрической части печи, *м*.

При расчете принято, что лобовая вертикальная стенка загрузочной камеры имеет ту же площадь, что и соответствующая ей часть вертикальной стенки печи. Крышка рассчитана как полусфера.

29) Потери тепла в окружающую среду. При температуре внешних поверхностей 85°C имеем

$$\beta = 9,3 + 0,58 \cdot 85 = 14,23 \ вт/м^2 \cdot град,$$

$$Q_{потери} = S_{ох}\beta\left(t_{ст}^{II} - t_в\right) 1,3\tau,$$

$$Q_{потери} = 205,8 \cdot 14,23\,(85 - 3) \cdot 1,3 \cdot 3600 = 1\,124\,000\,000 \ дж/ч \ (1\,124\,000 \ кдж/ч),$$

где $Q_{потери}$ — общее количество потерь в окружающую среду, *дж/ч*; β — суммарный коэффициент теплоотдачи, $вт/м^2 \cdot град$; $t_{ст}^{II}$ — температура наружной поверхности печи, °C; 1,3 — коэффициент, учитывающий наличие заслонок, швов, вводов трубопроводов, люков и других причин, вызывающих увеличение поверхности теплоотдачи или температуры охлаждающихся поверхностей; τ — коэффициент перехода от секунд к часам, *сек/ч*; $t_в$ — температура внешнего воздуха, °C.

Полученное значение $Q_{потери}$ несколько меньше принятого в тепловом балансе. Это доказывает, что количество полезно используемого тепла может быть больше, чем рассчитанное выше.

30) Время пребывания газов в печи

$$\tau_{пр} = \frac{v_п T_0 \cdot 3600}{v_{о.\,г} T_{о.\,г}} = \frac{133 \cdot 273 \cdot 3600}{18\,920 \cdot 1093} = 6{,}3 \text{ сек.}$$

Полученное время пребывания газов в печи 6,3 *сек* близко к обычно принимаемым значениям от 6 до 9 *сек*.

2. Печь для сжигания сероводорода

Исходные данные

На сжигание подается газ следующего состава (в объемн. %) (в расчете на сухой газ):

Сероводород	92,8
Двуокись углерода	5,4
Водород	0,6
Метан	0,7
C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} (в расчете принимается как C_2H_6)	0,5
HCN	отсутствует

Газ поступает в количестве 1550 *нм³/ч* (в расчете на сухой) при температуре 5°С, избыточном давлении $0{,}1 \cdot 10^5$ *н/м²*, полностью насыщенный парами воды.

В целях сохранения конструкционных свойств материалов печи допускается нагрев ее не выше 1100 °С. Температуру горения сероводорода принимаем 1100 °С, что обеспечивается коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 2$, с последующей проверкой температуры по данным теплового баланса.

На сжигание подается воздух с температурой 15 °С при относительной влажности $\varphi = 70\%$

При расчете материального и теплового балансов печи буквенные обозначения снабжены индексами. Верхние левые цифровые индексы означают:

1 — поступающий газ,
2 — воздух,
3 — горение,
4 — образовавшийся газ,
5 — потери тепла в окружающую среду.

Нижние правые индексы показывают, какая из составных частей рассматривается; отсутствие такого индекса означает, что рассматривается вся совокупность, определяемая левым верхним индексом.

Материальный расчет.

1) Количество паров воды в сероводороде

$${}^1v_{H_2O} = {}^1v_{сух} \cdot \frac{{}^1p_{H_2O}}{{}^1p - {}^1p_{H_2O}} = 1550 \cdot \frac{0{,}058 \cdot 10^5}{(10^5 + 10^4) - 0{,}058 \cdot 10^5} =$$

$$= 83 \text{ нм}^3/\text{ч}, \quad \text{или} \quad 83 \cdot 0{,}804 = 67 \text{ кг/ч},$$

где ^1P — давление поступающего газа, $н/м^2$; $^1P_{H_2O}$ — давление паров воды, $н/м^2$; $0{,}058 \cdot 10^5$ — давление паров воды при 35° С, $н/м^2$ (см. приложение, табл. XX); 0,804 — плотность паров воды, $кг/нм^3$.

2) Количество газов, поступающих на сжигание. Количество сероводорода

$$^1v_{H_2S} = {^1v_{сух}} \cdot {^1c_{H_2S}} = \frac{1550 \cdot 92{,}8}{100} = 1438\ нм^3/ч,\ \text{или}\ 1438 \cdot 1{,}539 = 2214\ кг/ч,$$

где 1,539 — плотность сероводорода, $кг/нм^3$.

Расчет остальных компонентов газа студенты выполняют самостоятельно.

Состав влажного газа, поступающего на сжигание:

Компонент	Объем, $нм^3/ч$	Масса $кг/ч$	% по объему	% по массе
Сероводород	1438	2214	88.06	89,79
Двуокись углерода	84	165	5.12	6,71
Водород	9	1	0.57	0.03
Метан	11	8	0,66	0,32
Этан	8	11	0,48	0,43
Пары воды	83	67	5,11	2,72
Всего	1633	2466	100,00	100,00

3) Масса кислорода, необходимая для сжигания газа, и массы образующихся продуктов сгорания по реакции

$$H_2S + \frac{3}{2} O_2 = SO_2 + H_2O$$

$$^3m_{O_2} = \frac{^1m_{H_2S} \cdot \frac{3}{2} M_{O_2}}{M_{H_2S}} = \frac{2214 \cdot \frac{3}{2} \cdot 32}{34{,}09} = 3117\ кг/ч,$$

$$^3m_{SO_2} = \frac{^1m_{H_2S} \cdot M_{SO_2}}{M_{H_2S}} = \frac{2214 \cdot 64{,}07}{34{,}09} = 4161\ кг/ч,$$

$$^3m_{H_2O} = \frac{^1m_{H_2S} \cdot M_{H_2O}}{M_{H_2S}} = \frac{2214 \cdot 18{,}02}{34{,}09} = 1170\ кг/ч,$$

где M_{O_2}, M_{H_2S}, M_{SO_2}, M_{H_2O} — мольные массы газов, $кг/кмоль$.

Соответствующий расчет для остальных газов проводится студентами самостоятельно.

Масса кислорода и массы получающихся продуктов:

Сгоревший компонент	Расход кислорода, *кг/ч*	Получено		
		SO_2 *кг/ч*	H_2O *кг/ч*	CO_2 *кг/ч*
Сероводород	3117	4161	1170	—
Водород	7	—	8	—
Метан	31	—	18	21
Этан	39	—	19	31
Итого	3194	4161	1215	52

4) Масса кислорода, подаваемого для сжигания газов,

$$^2m_{O_2} = a\Sigma\, ^3m_{O_2} = 2 \cdot 3194 = 6388 \text{ кг/ч}.$$

5) Масса сухого воздуха, поступающего в печь,

$$^2m_{сух} = \frac{^2m_{O_2} \cdot 100}{^2c_{O_2}} = \frac{6388 \cdot 100}{23,20} = 27\,533 \text{ кг/ч},$$

где $^2c_{O_2}$ — концентрация кислорода в воздухе, % по массе.

6) Количество паров воды в воздухе

$$^2m_{H_2O} = {}^2m_{сух} \cdot {}_{возд} = 27\,533 \cdot 0,00756 = 208 \text{ кг/ч},$$

где $d_{возд}$ — влагосодержание воздуха, *кг* на 1 *кг* сухого воздуха.

Расчет объемов подаваемого воздуха и получаемых продуктов студенты производят самостоятельно.

Сводную таблицу материального баланса печи сжигания сероводорода см. на стр. 190.

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) Тепло поступающего газа

$$^1Q = (^1m_{H_2S} \cdot {}^1c_{H_2S} + {}^1m_{CO_2} \cdot {}^1c_{CO_2} + {}^1m_{H_2} \cdot {}^1c_{H_2} +$$

$$+ {}^1m_{CH_4} \cdot {}^1c_{CH_4} + {}^1m_{C_2H_6} \cdot {}^1c_{C_2H_6}) \cdot {}^1t + {}^1m_{H_2O} \cdot {}^1i_{H_2O},$$

$$^1Q = (2214 \cdot 1,006 + 165 \cdot 0,838 + 1 \cdot 14,260 + 8 \cdot 2,160 + 11 \cdot 1,663)\, 35 +$$

$$+ 67 \cdot 2565 = 256\,500 \text{ кдж/ч}.$$

Сводный материальный баланс печи для сжигания сероводорода

Приход			Расход		
статья	*кг/ч*	*нм³/ч*	статья	*кг/ч*	*нм³/ч*
Сероводородный газ:			Сернистый газ:		
H_2S	2 214	1 438	SO_2	4 161	1 421
CO_2	165	84	CO_2	217	110
H_2	1	9	O_2 . . .	3 194	2 235
CH_4	8	11	N_2	21 145	16 824
C_2H_6	11	8	H_2O	1 490	1 852
H_2O	67	83			
Итого . .	2 466	1 633	Всего	30 207	22 443
Воздух:					
O_2	6 388	4 470			
N_2	21 145	16 824			
H_2O	208	259			
Итого .	27 741	21 553			
Всего . .	30 207	23 186			

2) Тепло воздуха

$${}^2Q = {}^2m_{\text{сух}} \cdot i_{\text{возд}} = 27\,533 \cdot 34,12 = 939\,400 \text{ кдж/ч}.$$

3) Теплота сгорания сероводорода

$$H_2S + \frac{3}{2} O_2 = H_2O + SO_2 + 562,59 \text{ кдж/моль},$$

$${}^3Q_{H_2S} = \frac{{}^1m_{H_2S} \cdot 1000 \cdot q_{\text{ст}}}{M_{H_2S}} = \frac{2214 \cdot 1000 \cdot 562,59}{34,09} = 36\,540\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Соответствующий расчет для остальных газов студенты выполняют самостоятельно.

$${}^3Q = {}^3Q_{H_2S} + {}^3Q_{\;_2} + {}^3Q_{CH_4} + {}^3Q_{C_2H_6},$$

$${}^3Q = 36\,540\,000 + 119\,400 + 432\,600 + 545\,800 = 37\,637\,800 \text{ кдж/ч}.$$

Общий приход тепла

$$Q_{\text{пр}} = {}^1Q + {}^2Q + {}^3Q = 256\,500 + 939\,400 + 37\,637\,800 = 38\,833\,700 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Потери тепла в окружающую среду. Принимаем максимальную температуру газа в печи (при коэффициенте избытка воздуха α равном 2) 1100 °C, минимальную на выходе из печи 1005°C, температуру стенки печи 1000°. Тогда среднелогарифмическая температура газа составит

$$t_г = t^I_{ст} + \frac{\left(t_{макс} - t^I_{ст}\right) - \left(t_{мин} - t^I_{ст}\right)}{2{,}3 \lg \dfrac{t_{макс} - t^I_{ст}}{t_{мин} - t^I_{ст}}},$$

$$t_г = 1000 + \frac{(1100 - 1000) - (1005 - 1000)}{2{,}3 \lg \dfrac{1100 - 1000}{1005 - 1000}} = 1032° \, C,$$

где $t_г$ — среднелогарифмическая температура газа, °C; $t^I_{ст}$ — температура внутренней поверхности стенки, °C; $t_{макс}$ — максимальная температура газа, °C; $t_{мин}$ — минимальная температура газа, °C.

Объем образовавшегося газа при средней температуре

$$^4v_{1032} = {}^4v\left(1 + \frac{1}{273}\, t_г\right) = 22\,443\left(1 + \frac{1}{273} \cdot 1032\right) = 107\,300 \ м^3/ч.$$

Плотность газа

$$\rho_г = \frac{^4m}{^4v_{1032}} = \frac{30\,207}{107\,300} = 0{,}282 \ кг/м^3.$$

Вязкость газа определяется по формуле, приведенной на стр. 184. Эта величина составит $\mu_{см} = 4{,}76 \cdot 10^{-5}$ $н \cdot сек/м^2$.

Принимаем внутренний диаметр печи 3,5 *м*. Тогда скорость газа в печи

$$\omega = \frac{^4v_{1032}}{F \cdot 3600} = \frac{107\,300}{\dfrac{\pi}{4} \cdot 3{,}5^2 \cdot 3600} = 3{,}10 \ м/сек,$$

где F — площадь сечения печи, $м^2$.

Отсюда критерий Рейнольдса

$$\mathrm{Re} = \frac{d\omega\rho}{\mu} = \frac{3{,}5 \cdot 3{,}10 \cdot 0{,}282}{4{,}76 \cdot 10^{-5}} = 64\,279,$$

где d — диаметр печи, *м*.

Критерий Прандтля для двухатомных газов равен 0,72, а для трехатомных 0,80. Поэтому, допуская аддитивность, получим

$$Pr = ({}^{4}c_{SO_2} + {}^{4}c_{CO_2} + {}^{4}c_{H_2O}) \cdot 0{,}80 + ({}^{4}c_{O_2} + {}^{4}c_{N_2})\, 0{,}72,$$

$$Pr = (0{,}0633 + 0{,}0049 + 0{,}0825)\, 0{,}80 + (0{,}0996 + 0{,}7497)\, 0{,}72 = 0{,}73,$$

где Pr — критерий Прандтля для смеси газов.

Критерий Нуссельта

$$Nu = 0{,}023\, Re^{0{,}8} Pr^{0{,}4} = 0{,}023 \cdot 64\,279^{0{,}8} \cdot 0{,}73^{0{,}4} = 142{,}3.$$

Теплопроводность смеси вычисляем из равенства

$$\lambda_{см} = {}^{4}c_{SO_2} \cdot \lambda_{SO_2} + {}^{4}c_{O_2} \cdot \lambda_{O_2} + \ldots = 0{,}0633 \cdot 7{,}18 \cdot 10^{-2} + 0{,}0996 \cdot 8{,}69 \cdot 10^{-2} +$$
$$+ 0{,}7497 \cdot 7{,}30 \cdot 10^{-2} + 0{,}0049 \cdot 8{,}37 \cdot 10^{-2} + 0{,}0825 \cdot 14{,}53 \cdot 10^{-2} =$$
$$= 8{,}03 \cdot 10^{-2}\ \textit{вт/м} \cdot \textit{град}.$$

Теплопроводность газов см. приложение, табл. II.

Коэффициент теплоотдачи

$$\alpha = \frac{Nu\,\lambda}{d} = \frac{142{,}3 \cdot 8{,}03 \cdot 10^{-2}}{3{,}5} = 3{,}26\ \textit{вт/м}^2 \cdot \textit{град},$$

где Nu — критерий Нуссельта; λ — теплопроводность, *вт/м · град*; d — диаметр печи, *м*.

При определении коэффициента теплоотдачи конвекцией следует учитывать соотношение между диаметром и длиной трубы, в которой происходит теплообмен. В нашем случае можем принять высоту свободной зоны печи равной ее диаметру, т. е. $\frac{l}{d} = 1$. При таком соотношении длины к диаметру и критерии Рейнольдса, равном 64279, поправочный коэффициент составляет 1,34*. Отсюда

$$\alpha_{конв} = 1{,}34 \cdot 3{,}26 = 4{,}37\ \textit{вт/м}^2 \cdot \textit{град}.$$

Теплопередача от горящих газов осуществляется также путем лучеиспускания. Коэффициент теплоотдачи в этом случае зависит: 1) от температуры; 2) от способности материала стенки печи поглощать и испускать тепловые лучи, характеристикой чего служит коэффициент черноты стенки; 3) от способности газа поглощать и испускать тепловые лучи, т. е. от коэффициента черноты газа. Этот коэффициент зависит от природы, температуры и количества газа, а также частично от вида и количества других газов, присутствующих в смеси. Количество излучающего

* Справочник химика, т. III, 1952, стр. 823, табл. 29.

газа определяется произведением парциального давления газа на длину луча. Давление газов в печи $1{,}1 \cdot 10^5$ *н/м²*, или приблизительно 1,1 *атм*. Отсюда при эквивалентном диаметре печи 3,5 *м* и приведенном выше составе газов имеем

$$PL_{SO_2} = 1{,}1 \cdot 0{,}0633 \cdot 3{,}5 = 0{,}244 \ атм \cdot м,$$

$$PL_{CO_2} = 1{,}1 \cdot 0{,}0049 \cdot 3{,}5 = 0{,}019 \ атм \cdot м;$$

$$PL_{H_2O} = 1{,}1 \cdot 0{,}0825 \cdot 3{,}5 = 0{,}318 \ атм \cdot м.$$

При 1032 °С коэффициент черноты двуокиси серы равен 0,26, а при температуре 1000 °С — 0,27 (приложение, рис. VI). Коэффициент черноты двуокиси углерода при 1032 °С — 0,058, а при 1000 °С — 0,059. Коэффициент черноты для паров воды при 1032°С — 0,19, при 1000 °С — 0,20. (Данные по черноте двуокиси углерода и паров воды приведены в [8].) Поправочный коэффициент для паров воды при данных условиях равен 1,05. Поправка на совместное присутствие двуокиси углерода и паров воды составляет 0,014.

Коэффициент черноты газовой смеси при температуре газа 1032°С

$$0{,}26 + 0{,}058 + 0{,}19 \cdot 1{,}05 - 0{,}014 = 0{,}504 = 0{,}50.$$

Коэффициент черноты газовой смеси при температуре стенки 1000°С

$$0{,}27 + 0{,}059 \cdot \left(\frac{1032 + 273}{1000 + 273}\right)^{0{,}65} + 0{,}20 \cdot 1{,}05 - 0{,}014 = 0{,}526 = 0{,}53.$$

Эффективный коэффициент черноты стенки

$$\varepsilon'_{ст} = \frac{\varepsilon_{ст} + 1}{2} = \frac{0{,}85 + 1}{2} = 0{,}93,$$

где $\varepsilon_{ст}$ — коэффициент черноты материала стенки.

Отсюда коэффициент теплоотдачи лучеиспусканием равен

$$\alpha_{луч} = \frac{5{,}68 \cdot \varepsilon'_{ст}\left[\varepsilon_г\left(\frac{T_г}{100}\right)^4 - a_{ст}\left(\frac{T_{ст}}{100}\right)^4\right]}{T_г - T_{ст}},$$

$$\alpha_{луч} = \frac{5{,}68 \cdot 0{,}93\left[0{,}50\left(\frac{1032 + 273}{100}\right)^4 - 0{,}53\left(\frac{1000 + 273}{100}\right)^4\right]}{(1032 + 273) - (1000 + 273)} =$$

$$= 98{,}7 \ вт/м^2 \cdot град,$$

где $\alpha_{луч}$ — коэффициент теплоотдачи лучеиспусканием, *вт/м²·град*; $\varepsilon'_{ст}$ — эффективный коэффициент черноты стенки; $\varepsilon_г$ — коэффициент черноты газа при температуре газа; $a_{ст}$ — коэффициент черноты газа при температуре стенки; $T_г$ — температура газа, °K; $T_{ст}$ — температура стенки, °K.

Суммарный коэффициент теплоотдачи от газа к стенке

$$\beta_1 = \alpha_{конв} + \alpha_{луч} = 4,4 + 98,7 = 103,1 \ \textit{вт/м}^2\cdot\textit{град}.$$

Суммарный коэффициент теплоотдачи от стенки печи к окружающему воздуху

$$\beta_2 = 9,3 + 0,058\, t_{ст}^{II} = 9,3 + 0,058 \cdot 165 = 18,87 \ \textit{вт/м}^2\cdot\textit{град},$$

где $t_{ст}^{II}$ — температура внешней поверхности печи (принимаем 165 °C).

Суммарный коэффициент теплопередачи при толщине шамотной кладки 230 *мм*, асбестовой изоляции 10 *мм* и кожуха 10 *мм* определяем по формуле

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{\delta_ш}{\lambda_ш} + \frac{\delta_{асб}}{\lambda_{асб}} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\beta_2}},$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{103,1} + \frac{0,23}{0,95} + \frac{0,01}{0,15} + \frac{0,01}{46,5} + \frac{1}{18,87}} = \ ,70 \ \textit{вт/м}^2\cdot\textit{град},$$

где β_1 — коэффициент теплоотдачи от газа к стенке, *вт/м²·град*; β_2 — коэффициент теплоотдачи от стенки к воздуху, *вт/м²·град*; $\delta_ш$, $\delta_{асб}$, $\delta_{ст}$ — толщина слоя шамота, асбеста, стали, *м*; $\lambda_ш$, $\lambda_{асб}$, $\lambda_{ст}$ — теплопроводность шамота, асбеста, стали, *вт/м·град*.

Проверяем принятые температуры стенок

$$K(t_г - t_в) = \beta_1 \left(t_г - t_{ст}^{I}\right).$$

Подставляем известные величины:

$$2,70\,(1032 - 20) = 103,1 \left(1032 - t_{ст}^{I}\right),$$

$$\left(1032 - t_{ст}^{I}\right) = \frac{2,7\,(1032 - 20)}{103,1} = 27, \quad t_{ст}^{I} = 1005\,°C.$$

Нами же принята температура 1000 °C, т. е. пересчета не требуется.

$$K(t_г - t_в) = \beta_2 \left(t_{ст}^{II} - t_в\right).$$

Подставляем известные величины:

$$2,7\,(1032 - 20) = 18,87 \left(t_{ст}^{II} - 20\right),$$

$$t_{ст}^{II} - 20 = \frac{2,7 \cdot 1012}{18,87} = 144, \quad t_{ст}^{II} = 164°.$$

Нами же ранее принята температура 165 °C, т. е. пересчета не требуется.

Учитывая, что основным фактором в расчете коэффициента теплопередачи оказалось тепловое сопротивление стенки печи, которое по всей высоте печи постоянно, а возможные колебания теплоотдачи за счет наличия шамотной насадки невелики, принимаем, что коэффициент теплоотдачи для всей печи есть величина постоянная. Тогда потери тепла в окружающую среду составят:

$$^{5}Q = KF\Delta t\tau = K\left(2\ \frac{\pi}{4}\ D^2 + \pi DH\right)(t_{\text{г}} - t_{\text{в}})\,\tau,$$

$$^{5}Q = 2,70\left(2\cdot\frac{3,14}{4}\cdot 4^2 + 3,14\cdot 4\cdot 8,6\right)(1032 - 20)\,3600 =$$

$$= 1\,300\,000\,000\ \textit{дж/ч} \quad \text{или} \quad 1\,300\,000\ \textit{кдж/ч}.$$

где ^{5}Q — потери тепла в окружающую среду, *дж/ч*; K — коэффициент теплопередачи, *вт/м² · град*; F — площадь теплоотдачи, *м²*; Δt — разность температур, °C; D — внешний диаметр печи, *м*; H — общая высота печи, *м*; τ — коэффициент, учитывающий время, *сек/ч*.

Потери тепла в окружающую среду

$$\frac{1\,300\,000\cdot 100}{38\,833\,700} = 3,35\%,$$

т. е. соответствуют обычно принимаемым величинам.

2) Физическое тепло отходящих газов

$$^{4}Q = (^{4}m_{SO_2}\cdot{}^{4}c_{SO_2} + {}^{4}m_{O_2}\cdot{}^{4}c_{O_2} + {}^{4}m_{N_2}\cdot{}^{4}c_{N_2} + {}^{4}m_{CO_2}\cdot{}^{4}c_{CO_2})\cdot{}^{4}t + {}^{4}m_{H_2O}\cdot{}^{4}i_{H_2O},$$

$$^{4}Q = (4161\cdot 0,783 + 3194\cdot 1,034 + 21\,145\cdot 1,120 + 217\cdot 1,127)\,1005 +$$

$$+ 1490\cdot 4648 = 37\,560\,000\ \textit{кдж/ч}.$$

Общий расход тепла

$$Q_{\text{расх}} = {}^{5}Q + {}^{4}Q = 1\,300\,000 + 37\,560\,000 = 38\,860\,000\ \textit{кдж/ч}.$$

Расхождение в балансе

$$Q_{\text{не}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{расх}} = 38\,833\,700 - 38\,860\,000 = -26\,300\ \textit{кдж/ч}.$$

С учетом количества отходящих газов и их теплоемкости это количество тепла (—26 300 *кдж/ч*) соответствует охлаждению газа на 1 градус, т. е. температура отходящих газов не 1005 °C, как принято, а 1004 °C.

Сводный тепловой баланс

Приход			Расход		
статья	*кдж/ч*	%	статья	*кдж/ч*	%
С газом	256 500	0,66	С отходящими газами	37 560 000	96,72
С воздухом . .	939 400	2,42	Потери тепла . . .	1 300 000	3,35
От сгорания газа	37 637 800	96,92			
Всего	38 833 700	100,00	Итого .	38 860 000	100,07
			Расхождение в балансе	—26 300	—0,07
			Всего . .	38 833 700	100,00

Основные размеры печи (см. рис. 13, стр. 170).

1) Объем топки

$$v_{\text{топ}} = \frac{Q_{\text{пр}}}{q_{\text{доп}}} = \frac{38\,833\,700}{750\,000} = 51{,}8\ м^3,$$

где $v_{\text{топ}}$ — объем топочного пространства, $м^3$; $Q_{\text{пр}}$ — приход тепла, *кдж/ч*; $q_{\text{доп}}$ — допускаемое теплонапряжение топки, $кдж/м^3 \cdot ч$.

Для сероводорóдного газа $q_{\text{доп}}$ колеблется от 630 до 840 тыс. $кдж/м^3 \cdot ч$.

2) Приведенная высота топки

$$H_{\text{пр}} = \frac{v_{\text{топ}}}{\frac{\pi}{4} d^2} = \frac{51{,}8}{\frac{3{,}14}{4} \cdot 3{,}5^2} = 5{,}4\ м,$$

где $v_{\text{топ}}$ — объем топочного пространства. $м^3$, d — внутренний диаметр печи, *м*.

3) Высота свободной зоны печи

$$H_{\text{св}} = \frac{H_{\text{пр}}}{2} = \frac{5{,}4}{2} = 2{,}7\ м.$$

4) Высота шамотной насадки

$$H_{\text{ш}} = H_{\text{пр}} - H_{\text{св}} = 5{,}4 - 2{,}7 = 2{,}7\ м.$$

5) Высоту компенсационной зоны печи принимаем равной высоте шамотной насадки, т. е. 2,7 *м*

Таким образом, печь представляет собой цилиндр с внутренней высотой 8,1 *м*, разделенный на три части:

а) свободная, в которой происходит интенсивное горение и частичное перемешивание газа и воздуха;

б) насадочная, служащая для полного перемешивания газового потока и создания условий дожигания H_2S за счет контакта с горячей шамотной насадкой;

в) компенсационная, в которой происходит некоторое успокоение газовых потоков перед поступлением в газоход.

Стенка печи представляет собой цилиндр, футерованный огнеупорным кирпичом; между кладкой и стальной оболочкой проложен слой асбеста толщиной 10 *мм*.

Б. Окисление двуокиси серы методом мокрого катализа. Абсорбция серного ангидрида

Как уже указывалось, в ближайшие годы значительно возрастет использование отходящих промышленных газов, в том числе и сероводорода, переработка которого в серную кислоту осуществляется обычно методом мокрого катализа. По этому способу влажный сернистый газ, полученный сжиганием сероводорода по реакции (3) (стр. 170), без очистки и осушки подается в контактный аппарат, так как не содержит вредных примесей и пыли.

Схема производства (рис. 14) очень проста по сравнению с сухим катализом и может быть полностью автоматизирована. Кроме того, кислота, полученная из сероводорода, имеет высокую степень чистоты и может применяться там, где требуется серная кислота повышенного качества, например в производстве синтетических материалов, искуственного волокна, высокопрочного корда и др. Исходя из этого, нами выбран для примерного расчета процесс получения серной кислоты методом мокрого катализа. Ниже приводится краткое описание схемы производства.

Полученный при сжигании сероводорода печной газ, содержащий 6,3—6,5% SO_2 и 7—8% H_2O, после котла-утилизатора с температурой 500—550°C поступает в контактный аппарат, где влажный сернистый ангидрид окисляется в серный ангидрид:

$$SO_2 + 0{,}5\,O_2 = SO_3 + 98{,}3 \text{ кдж/моль}. \qquad (4$$

Основой мокрого катализа является способность ванадиевого катализатора при определенном температурном режиме сохранять свою активность при работе на влажном газе, не содержащем серную кислоту.

При температуре катализа (430—600 °С) серная кислота находится в диссоциированном состоянии в виде паров воды и SO_3, так как при 416 °С она полностью разлагается. Окисление сернистого ангидрида осуществляется обычно в многослойном контактном аппарате на катализаторе типа БАВ (бариево-ванадиевый катализатор). Газы поступают с температурой 450°С в первый слой контактной массы, где степень контактирования достигает 70%. Здесь они разогреваются до 570—580°С. Для охлаждения газов после первого слоя в контактный аппарат по-

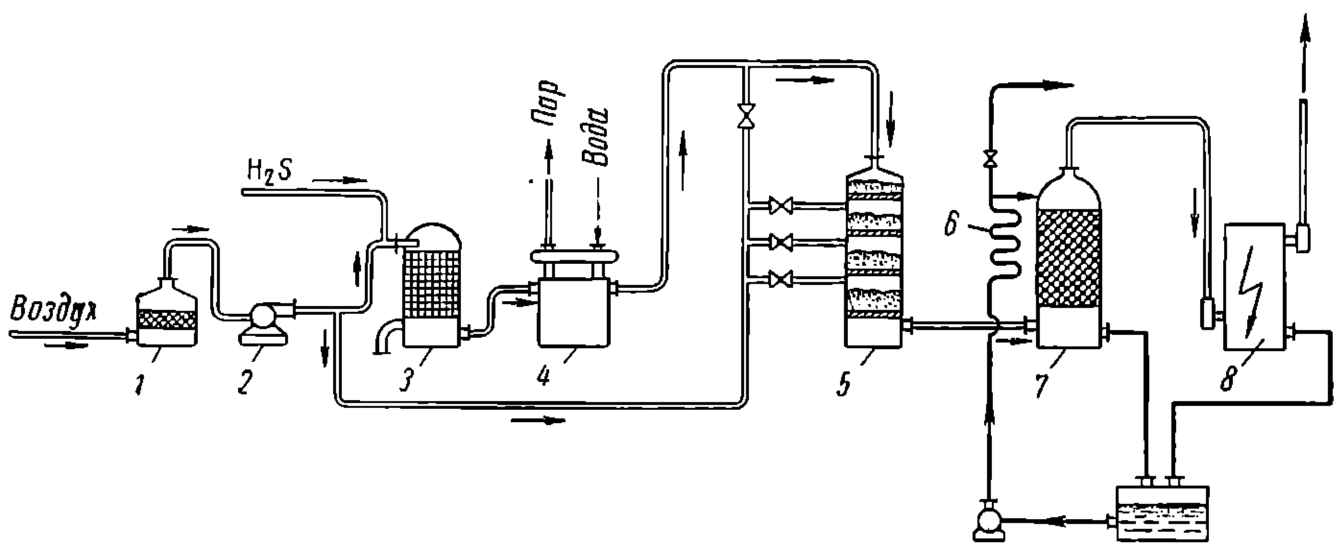


Рис. 14. Схема производства серной кислоты из сероводорода по методу мокрого катализа:

фильтр; 2 — вентилятор; 3 — печь; 4 — паровой котел-утилизатор; 5 — контактный аппарат; 6 — холодильник; 7 — башня-конденсатор; 8 — электрофильтр

дается воздух, чем достигается снижение температуры до 470°С и повышение концентрации кислорода. Охлажденные газы попадают на второй слой контактной массы, где разогреваются до 500°С. Степень контактирования на втором слое 91,2%. Для охлаждения газов после второго слоя также подается воздух, в результате чего температура снижается до 460°С. На третьем слое степень контактирования 95,8%, температура газов повышается до 465°С. В контактный аппарат снова подается воздух, и температура на входе в четвертый слой снижается до 430°С. Общая степень контактирования 98,3%.

Из контактного аппарата газы, содержащие SO_3, H_2O, CO_2 и незначительное количество SO_2, с температурой 430—440°С поступают по газопроводу в башню-конденсатор, орошаемую купоросным маслом. Выделение серной кислоты из газов происходит по реакциям

$$SO_3 \text{ (газ)} + H_2O \text{ (газ)} \rightleftarrows H_2SO_4 \text{ (газ)} + 124{,}06 \ \textit{кдж/моль}, \qquad (5)$$

$$H_2SO_4 \text{ (газ)} = H_2SO_4 \text{ (жидк)} + 50{,}20 \ \textit{кдж/моль}. \qquad (6)$$

Следует отметить, что в газе содержится паров воды больше, чем необходимо для образования серной кислоты по реакции (5). При температуре смеси выше 400°С в газовой фазе находятся только следы серной кислоты. При охлаждении газов равновесие реакции (5) сдвигается в сторону образования паров H_2SO_4, которые при дальнейшем охлаждении образуют туманообразную кислоту, трудно осаждаемую в конденсаторе. Данная реакция гомогенна и протекает с большой скоростью.

При дальнейшем охлаждении газа от 338 до 270°С уменьшается число зародышевых центров, образуются более крупные капли кислоты и происходит ее конденсация при 270—200°С как на поверхности (стенках аппарата, насадке), так и в объеме (у поверхности пылинок, на мельчайших капельках жидкости). Для конденсации паров в объеме и образования тумана необходимо, чтобы количество паров в единице объема превосходило количество, соответствующее насыщенному пару при данной температуре. Фактически для начала конденсации необходим большой избыток пара, который после начала конденсации приходит в равновесие с образовавшейся жидкостью. С понижением температуры количество пара, соответствующее насыщенному, уменьшается, а поэтому из объема выделяются избыточные пары в виде жидкости.

На входе в башню газы имеют температуру 410°С и поступают в нее снизу, а орошающая кислота идет сверху через специальные устройства для разбрызгивания кислоты. В башне есть насадка из керамических колец. Для орошения подается серная кислота той же концентрации, как и продукционная кислота, т. е. 92,5 %. Температура кислоты на входе в башню 50, на выходе 80—85°С. Отходящие газы имеют температуру 60—70°С. Сконденсировавшаяся кислота вместе с орошающей вытекает из башни самотеком и поступает в оросительный холодильник, где охлаждается, а затем через сборник циркуляционной кислоты подается в напорный бак, из которого снова направляется в башню. Часть кислоты из напорного бака отводится в виде готовой продукции. Газы, уходящие из башни, содержат в виде тумана около 30% образовавшейся серной кислоты и идут в электрофильтр, где кислота осаждается и поступает на орошение башни-конденсатора. Оставшиеся газы через выхлопную трубу выбрасываются в атмосферу.

1. Контактный аппарат

Принимаем к установке четырехслойный контактный аппарат с подачей охлаждающего воздуха после 1-го, 2-го и 3-го слоя контактной массы.

Константа равновесия реакции окисления сернистого газа кислородом

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}\sqrt{P_{O_2}}}.$$

Равновесная степень превращения сернистого газа в серный ангидрид

$$X_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_3} + P_{SO_2}}.$$

Из уравнения константы равновесия следует, что

$$P_{SO_2} = \frac{P_{SO_3}}{K_p\sqrt{P_{O_2}}}.$$

Подставляем полученное значение P_{SO_2} в выражение для равновесной степени превращения:

$$X_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_3} + \dfrac{P_{SO_3}}{K_p\sqrt{P_{O_2}}}} = \frac{P_{SO_3}}{\dfrac{P_{SO_3}K_p\sqrt{P_{O_2}} + P_{SO_3}}{K_p\sqrt{P_{O_2}}}} =$$

$$= \frac{P_{SO_3}K_p\sqrt{P_{O_2}}}{P_{SO_3}K_p\sqrt{P_{O_2}} + P_{SO_3}} = \frac{K_p\sqrt{P_{O_2}}}{K_p\sqrt{P_{O_2}} + 1} = \frac{K_p}{K_p + \dfrac{1}{\sqrt{P_{O_2}}}} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\dfrac{1}{P_{O_2}}}}.$$

При общем давлении смеси P, начальном содержании SO_2 a объемн. % и начальном содержании O_2 b объемн. % парциальное давление кислорода в равновесной газовой смеси составит:

$$P_{O_2} = P\,\frac{b - 0,5aX_p}{100 - 0,5aX_p}.$$

Отсюда равновесная степень превращения

$$X_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\dfrac{100 - 0,5aX_p}{P\,(b - 0,5aX_p)}}}.$$

Константа равновесия зависит от температуры. Эта зависимость может быть выражена в системе СИ уравнением

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 7,1455.$$

Отсюда следует, что и равновесная степень превращения при данном составе газа также зависит от температуры. Так как в уравнении равновесной степени превращения эта степень входит и в выражение для правой части, то найти равновесную степень превращения можно только путем последовательных приближений. Определяем константы равновесия для температур от 400 до 650°С, сводя расчет в таблицу, где $\lg K_p$ рассчитан по приведенной выше формуле.

Температура, °С	Абсолютная температура, °К	$\lg K_p$	K_p
400	673	0,1435	1,392
425	698	$\bar{1}$,8824	0,7628
440	713	$\bar{1}$,7346	0,5428
450	723	$\bar{1}$,6394	0,4359
475	748	$\bar{1}$,4127	0,2586
500	773	$\bar{1}$,2006	0,1587
525	798	$\bar{1}$,0018	0,1004
550	823	$\bar{2}$,8150	0,0653
575	848	$\bar{2}$,6393	0,0436
600	873	$\bar{2}$,4736	0,0298
610	883	$\bar{2}$,4100	0,0257
625	898	$\bar{2}$,3172	0,0208
650	923	$\bar{2}$,1692	0,0148

В первый слой поступает газ из печи сжигания сероводорода с температурой 450°С следующего состава:

Компоненты	*кг/ч*	*нм³/ч*	Объемн. %	% по массе
SO_2	4 161	1 421	6,33	13,78
O_2	3 194	2 235	9,96	10,57
CO_2	217	110	0,49	0,72
N_2	21 145	16 824	74,97	70,00
H_2O	1 490	1 852	8,25	4,93
Всего	30 207	22 443	100,00	100,00

Определяем равновесную степень превращения X_p по формуле

$$X_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100-0,5\cdot 6.33X_p}{1\cdot 10^5(9,96-0,5\cdot 6,33X_p)}}}.$$

Расчет сводим в таблицу.

Температура, °С	Константа равновесия, K_p	Принятая степень контактирования X_p	Полученная степень контактирования X_p
450	0,4359	0,97	0,974
475	0,2586	0,96	0,956
500	0,1587	0,95	0,931
525	0,1004	0,92	0.896
550	0,0653	0,87	0.849
575	0,0436	0,80	0.792
600	0,0298	0,73	0.725
610	0,0257	0,70	0.696
625	0,0208	0,65	0.651
650	0,0148	0,57	0,574

При расчете принято, что давление смеси газов $P=1\cdot 10^5$ *н/м²*, а объемные концентрации SO_2 и O_2 взяты из таблицы состава газа, поступающего в контактный аппарат. Полученные данные по равновесной кривой превращения наносим на график $X-t$ (рис. 15).

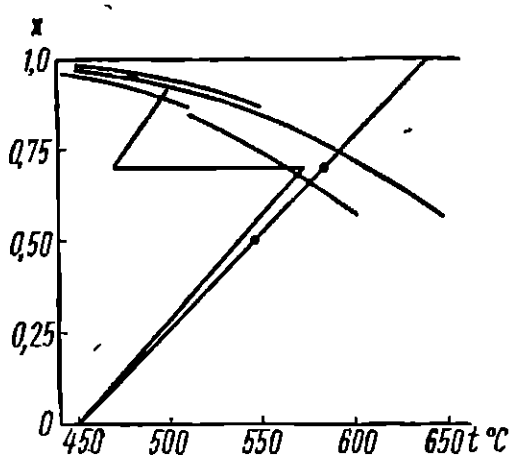


Рис. 15. Диаграмма $X-t$ для первого слоя

Оптимальная температура для каждой степени контактирования

$$T_{\text{опт}} = \frac{4905}{\lg \frac{X_p}{(1-X_p)\sqrt{\frac{b-0,5aX_p}{100-0,5aX_p}}} + 4,937}.$$

Расчет сведен в таблицу.

X_p	$T_{опт}$, °K	$t_{опт}$, °C
0,849	785	512
0,792	807	534
0,725	830	557
0,696	839	566
0,651	852	579
0,574	875	603

По полученным данным для X_p и $t_{опт}$ строим график $X—t$ (рис. 15). На этот график наносим точку, соответствующую начальным условиям, т. е. $t = 450°C$ и $X = 0$.

Определяем увеличение температуры при окислении двуокиси серы. Введем обозначения:

Q — тепло, выделяющееся при окислении двуокиси серы, *кдж/час*; m_i — масса каждого газа, присутствующего в смеси, *кг/ч*; m_{SO_2} — масса двуокиси серы, поступающей на окисление, *кг/ч*; q — удельная теплота окисления двуокиси серы, *кдж/кг*; $t_к$ — температура после полного окисления, °C; $t_н$ — температура до окисления, °C; c_i — средняя теплоемкость газов в смеси, *кдж/кг·град*; X — степень контактирования.

Допускаем в первом приближении, что q, m_i и c_i не зависят от температуры и состава смеси, если их значение взять при средней температуре в аппарате приблизительно 500° C и степени контактирования 0,5. Получаем $dQ = qm_{SO_2}dX$ и соответственно

$$dt = \frac{dQ}{\sum m_i c_i} = \frac{qm_{SO_2}dX}{\sum m_i c_i} = \frac{qm_{SO_2}}{\sum m_i c_i}dX.$$

Интегрируя полученное выражение, имеем

$$t_к - t_н = \frac{qm_{SO_2}}{\sum m_i c_i} X.$$

Удельные теплоты окисления двуокиси серы при различных температурах

t, °C	400	450	500	550	600	650	700
q, *кдж/кг*	1486,6	1480,6	1474,0	1467,0	1460,6	1451,8	1449,5

Таким образом, при окислении 1 *кг* двуокиси серы при 500°С выделится 1474,0 *кдж* тепла. Отсюда разность $t_к - t_н$ равна дроби: числитель $gm_{SO_2}X$, знаменатель

$$\frac{1}{2} m_{SO_2} c_{SO_2} + \frac{1}{2} m_{SO_2} \frac{M_{SO_3}}{M_{SO_2}} c_{SO_3} + \left[m_{O_2} - \frac{1}{2} m_{SO_2} \left(\frac{M_{SO_3}}{M_{SO_2}} - 1 \right) \right] c_{O_2} +$$

$$+ m_{CO_2} c_{CO_2} + m_{N_2} c_{N_2} + m_{H_2O} c_{H_2O} \cdot$$

В числовом выражении: числитель $1474 \cdot 4161X$, знаменатель

$$\frac{1}{2} \cdot 4161 \cdot 0{,}724 + \frac{1}{2} \cdot 4161 \cdot \frac{80{,}066}{64{,}066} \cdot 0{,}812 + \Big[3194 -$$

$$- \frac{1}{2} \cdot 4161 \cdot \left(\frac{80{,}066}{64{,}066} - 1 \right) \Big] 0{,}977 + 217 \cdot 1{,}013 + 21145 \cdot 1{,}068 + 1490 \cdot 1{,}968.$$

В итоге $t_к - t_н = 192X$, т. е. для газовой смеси данного состава при сохранении приведенных выше допущений и при степени контактирования $X = 0{,}5$ температура повысится приблизительно на $192 \cdot 0{,}5 = 96$ *град.*

Теперь, зная, что газы в первый слой поступают с температурой 450°С, можно построить линию превращения в первом слое, если соединим точку $t = 450$ и $X = 0$ с точкой $t = 450 + 96 = 546$ и $X = 0{,}5$ и продолжим эту линию до $X = 1$. При таком проведении линии адиабаты процесса конечная точка первого слоя должна лежать между кривыми $X_p - t$ и $X - t_{опт}$. На основании этих данных принимаем, что в первом слое степень контактирования 0,7 и температура 585°С.

Материальный расчет первого слоя.

При расчете материального и теплового баланса контактного аппарата, а также объема и массы катализатора буквенные обозначения снабжены индексами. Левые верхние римские цифры I—IV означают величины, относящиеся к процессам в слоях контактной массы. Например ${}^{I}X$ — степень контактирования в первом слое; ${}^{II}V_{к.м}$ — объем контактной массы на втором слое и т. д.

Левые верхние арабские цифры означают: 1, 5, 9, 13—вход газа соответственно в I—IV слой катализатора; 3, 7, 11, 15 — выход газа соответственно из I—IV слоя катализатора; 4, 8, 12—ввод воздуха соответственно после I—III слоя катализатора; 2, 6, 10, 14 — изменение состава и параметров газа в процессе окисления SO_2 в SO_3 соответственно в I—IV слое катализатора. Например: ${}^{6}m_{SO_3}$ — количество SO_3, образующееся во втором слое.

Нижние правые индексы показывают, какая из составных частей рассматривается; отсутствие такого индекса означает, что рассматривается совокупность, определяемая левым верхним индексом.

Степень контактирования ${}^{\mathrm{I}}X = 0{,}70$. Отсюда, количество двуокиси серы, окислившейся в серный ангидрид, будет

$$ {}^{2}m_{SO_2} = {}^{1}m_{SO_2} \cdot {}^{\mathrm{I}}X = 4161 \cdot 0{,}70 = 2913 \ \text{кг/ч}. $$

Количество двуокиси серы в газе, уходящем из первого слоя,

$$ {}^{3}m_{SO_2} = {}^{1}m_{SO_2} - {}^{2}m_{SO_2} = 4161 - 2913 = 1248 \ \text{кг/ч}. $$

Количество серного ангидрида, образовавшегося в слое,

$$ {}^{2}m_{SO_3} = {}^{2}m_{SO_2} \frac{M_{SO_3}}{M_{SO_2}} = {}^{2}m_{SO_2} \cdot f_{SO_3/SO_2} = 2913 \cdot 1{,}2497 = 3640 \ \text{кг/ч}, $$

где f_{SO_3/SO_2} — отношение молекулярных масс серного ангидрида и двуокиси серы.

Количество кислорода, связывающегося с двуокисью серы в серный ангидрид,

$$ {}^{2}m_{O_2} = {}^{2}m_{SO_3} - {}^{2}m_{SO_2} = 3640 - 2913 = 727 \ \text{кг/ч}. $$

Количество кислорода, остающееся в газе,

$$ {}^{3}m_{O_2} = {}^{1}m_{O_2} - {}^{2}m_{O_2} = 3194 - 727 = 2467 \ \text{кг/ч}. $$

Сводный материальный баланс первого слоя

Приход			Расход				
статья	кг/ч	нм³/ч	статья	кг/ч	нм³/ч	объемн. %	% по массе
Газ в контактный аппарат:			Газ во второй слой:				
SO_2	4 161	1 421	SO_3	3 640	995	4,54	12,05
O_2	3 194	2 235	SO_2	1 248	426	1,94	4,13
CO_2	217	110	O_2	2 467	1 726	7,87	8,17
N_2	21 145	16 824	CO_2	217	110	0,50	0,72
H_2O	1 490	1 852	N_2	21 145	16 824	76,71	70,00
			H_2O	1 490	1 852	8,44	4,93
Всего	30 207	22 443	Всего . . .	30 207	21 933	100,00	100,00

Тепловой расчет первого слоя.

Первое приближение: температура на выходе из слоя 585°C.

Приход тепла.

Тепло газов, поступающих в слой,

$$^1Q = (^1m_{SO_2} \cdot {^1c_{SO_2}} + {^1m_{O_2}} \cdot {^1c_{O_2}} + {^1m_{CO_2}} \cdot {^1c_{CO_2}} + {^1m_{N_2}} \cdot {^1c_{N_2}}) \cdot {^1t} + {^1m_{H_2O}} \cdot {^1i_{H_2O}},$$

$$^1Q = (4161 \cdot 0{,}716 + 3194 \cdot 0{,}970 + 217 \cdot 0{,}998 + 21\,145 \cdot 1{,}063) \cdot 450 + 1490 \cdot 3384 =$$
$$= 17\,990\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Тепло, выделяющееся при окислении двуокиси серы,

$$^2Q = {^2q} \cdot {^2m_{SO_2}} = 1471{,}6 \cdot 2913 = 4\,287\,000 \text{ кдж/ч},$$

где ^2q — удельное тепло окисления при средней температуре в слое $(450 + 585) : 2 = 517°C$, *кдж/кг*.

Общий приход тепла

$$^1Q + {^2Q} = 17\,990\,000 + 4\,287\,000 = 22\,277\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

Тепло, уносимое отходящими газами,

$$^3Q = (^3m_{SO_3} \cdot {^3c_{SO_3}} + {^3m_{SO_2}} \cdot {^3c_{SO_2}} + {^3m_{O_2}} \cdot {^3c_{O_2}} + {^3m_{CO_2}} \cdot {^3c_{CO_2}} +$$
$$+ {^3m_{N_2}} \cdot {^3c_{N_2}}) \cdot {^3t} + {^3m_{H_2O}} \cdot {^3i_{H_2O}},$$

$$^3Q = (3640 \cdot 0{,}834 + 1248 \cdot 0{,}738 + 2467 \cdot 0{,}938 + 217 \cdot 1{,}038 + 21145 \cdot 1{,}076)\,585 +$$
$$+ 1490 \cdot 3674 = 22\,650\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Разность между приходом и расходом

$$^1Q + {^2Q} - {^3Q} = 22\,277\,000 - 22\,650\,000 = -373\,000 \text{ кдж/ч},$$

т. е. принятая температура в конце слоя завышена.

Второе приближение: температура в конце слоя 574°C. Тогда средняя температура в слое 512°C. Отсюда (в *кдж/ч*.)

$$^1Q = 17\,990\,000,$$

$$^2Q = {^2q} \cdot {^2m_{SO_2}} = 1472{,}3 \cdot 2913 = 4\,288\,000,$$

$$^1Q + {^2Q} = 17\,990\,000 + 4\,288\,000 = 22\,278\,000,$$

$$^3Q = (3640 \cdot 0{,}831 + 1248 \cdot 0{,}737 + 2467 \cdot 0{,}987 + 217 \cdot 1{,}034 + 21\,145 \cdot 1{,}075)\,574 +$$
$$+ 1490 \cdot 3650 = 22\,270\,000.$$

Разность между приходом и расходом

$$^1Q + {^2Q} - {^3Q} = 22\,278\,000 - 22\,270\,000 = 8000 \text{ кдж/ч},$$

Следовательно, второе приближение достаточно точно. На график $X - t$ наносим полученную точку $X = 0,7$ и $t = 574$, соединяем ее с точкой $X = 0$ и $t = 450$.

Сводный тепловой баланс первого слоя

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С газами	17 990 000	С газами	22 270 000
Тепло реакции	4 288 000	Невязка в балансе	8 000
Всего	22 278 000	Всего	22 278 000

Время контактирования.

Используем формулу Борескова

$$\frac{d\tau}{dX} = \frac{2a}{k_c} \cdot \frac{T}{273} \left(\frac{X}{X_p - X} \right)^{0,8} \cdot \frac{1}{2b - aX},$$

где τ — фиктивное время соприкосновения катализатора и газа (приведенного к нормальным условиям), *сек*; X — степень контактирования; a — начальная концентрация двуокиси серы объемн. %; k_c — константа скорости реакции окисления, *сек*$^{-1}$; T—абсолютная температура, °К; X_p— равновесная степень окисления; b — начальная концентрация кислорода, объемн. %.

В этой формуле значения t и X_p берутся из графика $X - t$ по принятым значениям X. Величины a и b известны из материального баланса. Константа скорости реакции рассчитывается по уравнению

$$k_c = k_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где k_0 — коэффициент равный $9,35 \cdot 10^6$ *сек*$^{-1}$ — для гранулированной ванадиевой массы БАВ и $7,2 \cdot 10^6$ *сек*$^{-1}$—для этой массы в виде колец; E — энергия активизации, равная для массы БАВ 96 296 *дж/моль*; R — газовая постоянная 8,315 *дж/моль·град*.

Интегрирование уравнения Борескова производим графическим путем. Для этого рассчитываем $\frac{d\tau}{dX}$ для следующего ряда значений X:

0, 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7.

Полученные точки наносим на график $\frac{d\tau}{dX} - X$ и находим площадь подынтегральной части; умножив ее на масштаб, получим τ фиктивное. Для первого слоя используют контактную массу в виде колец. Тогда

$$k_c = 7{,}2 \cdot 10^6 \cdot 2{,}718^{-\frac{96\,296}{8{,}315T}} = 7{,}2 \cdot 10^6 \cdot 2{,}718^{-\frac{11\,581}{T}} \text{ сек}^{-1}.$$

С учетом данных материального баланса получим

$$\frac{d\tau}{dX} = \frac{2 \cdot 6{,}33}{k_c} \cdot \frac{T}{273}\left(\frac{X}{X_p - X}\right)^{0,8} \cdot \frac{1}{2 \cdot 9{,}96 - 6{,}33X} =$$

$$= 0{,}0464 \frac{T}{k_c}\left(\frac{X}{X_p - X}\right)^{0,8} \frac{1}{19{,}92 - 6{,}33X}.$$

Результаты расчета сведем в таблицу.

X	$t°, C$	$T, °K$	X_p	k_c	$\frac{d\tau}{dX}$
0	450	723	0,974	0,7902	0
0,1	468	741	0,964	1,174	0,2705
0,2	485	758	0,946	1,667	0,3954
0,3	503	776	0,927	2,375	0,4663
0,4	521	794	0,903	3,332	0,5293
0,5	538	811	0,874	4,524	0,6034
0,6	556	829	0,838	6,167	0,8110
0,7	574	847	0,796	8,301	1,5022

Наносим точки, соответствующие X и $\frac{d\tau}{dX}$, на график с масштабом: по оси абсцисс 1 *см* = 0,05 X, по оси ординат 1 *см* = 0,1 $\frac{d\tau}{dX}$, по площади 1 *см*^{2} = 0,005 *сек*. Находим, что площадь под кривой (рис. 16) равна 80,62 *см*^{2} и соответственно $^{\mathrm{I}}\tau = 80{,}62 \cdot 0{,}005 = 0{,}403$ *сек*.

Количество контактной массы в первом слое.

Объем контактной массы в рабочем состоянии в слое

$$^{\mathrm{I}}v_{\text{к.м}}^{\text{раб}} = {}^{\mathrm{I}}c \cdot {}^{\mathrm{I}}v_{\text{сек}} \cdot {}^{\mathrm{I}}\tau = 2 \cdot \frac{22\,443}{3600} \cdot 0{,}403 = 5{,}02 \text{ м}^3,$$

где $^{\mathrm{I}}v_{\text{к.м}}^{\text{раб}}$ — объем контактной массы в первом слое в рабочем состоянии, *м*^{3}; $^{\mathrm{I}}c$ — коэффициент запаса; $^{\mathrm{I}}v_{\text{сек}}$ — секундный объем газов, проходящих через слой, *нм*^{3}/*сек*; $^{\mathrm{I}}\tau$ — фиктивное время контактирования, *сек*.

Объем контактной массы при загрузке в 1,1 раза более рабочего объема. Отсюда

$$^{\mathrm{I}}v^{\text{зас}}_{\text{к.м}} = {}^{\mathrm{I}}v^{\text{раб}}_{\text{к.м}} \cdot 1,1 = 5,02 \cdot 1,1 = 5,52\ м^3.$$

Насыпной вес кольцевой контактной массы в рабочем состоянии $^{\mathrm{I}}d^{\text{раб}}_{\text{к.м}} = 600$ *кг/м³*, а при загрузке $^{\mathrm{I}}d^{\text{зас}}_{\text{к.м}} = 450$ *кг/м³*. В аппарат засыпается

$$^{\mathrm{I}}m^{\text{зас}}_{\text{к.м}} = {}^{\mathrm{I}}v^{\text{зас}}_{\text{к.м}} \cdot {}^{\mathrm{I}}d^{\text{зас}}_{\text{к.м}} = 5,52 \cdot 45 = 3105\ кг.$$

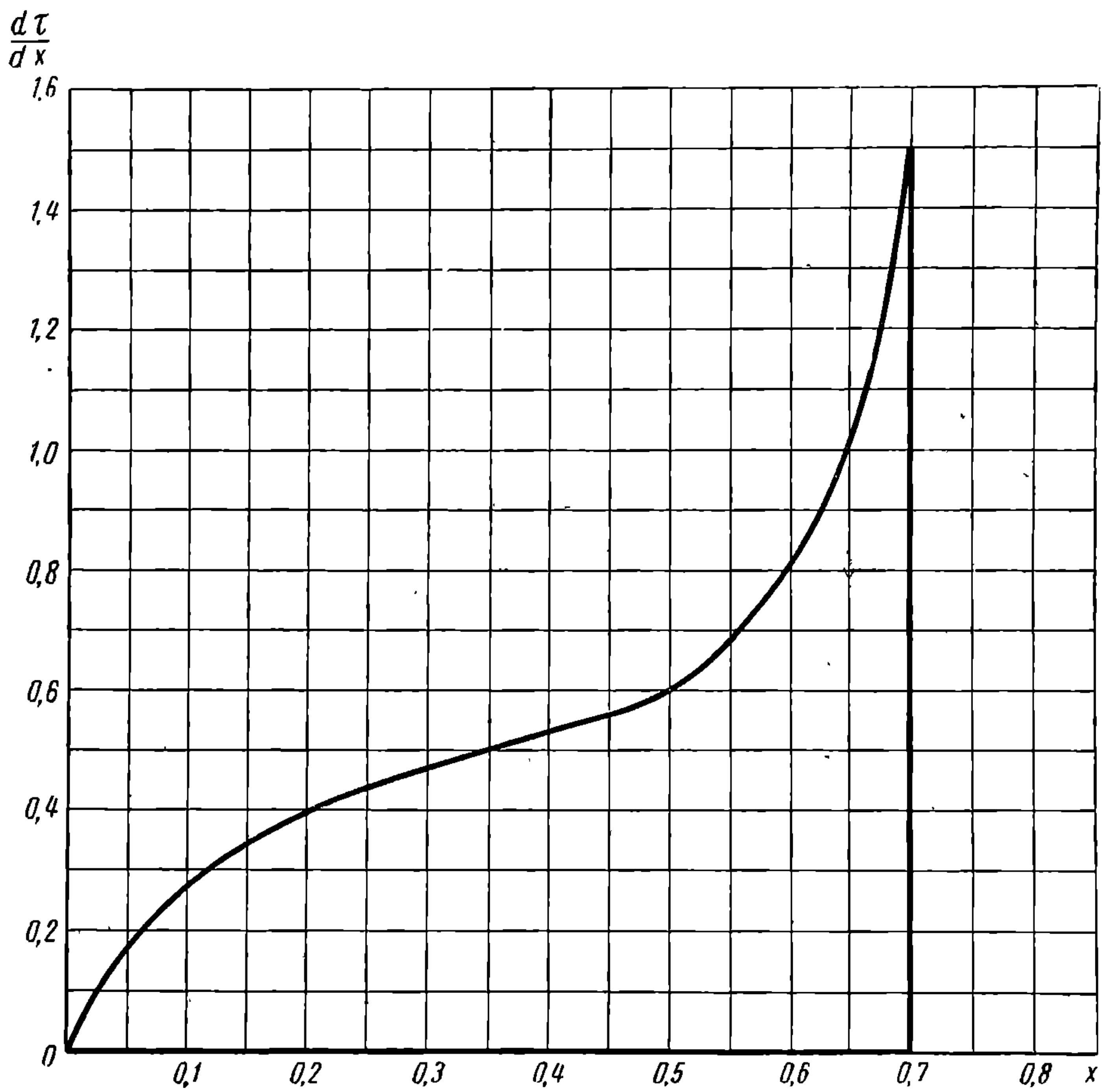


Рис. 16. Диаграмма $\frac{d\tau}{dX} - X$ для первого слоя (в масштабе 3:4)

При работе в аппарате содержится

$$^{\mathrm{I}}m_{\text{к-м}}^{\text{раб}} = {^{\mathrm{I}}v}_{\text{к.м}}^{\text{раб}} \cdot {^{\mathrm{I}}d}_{\text{к.м}}^{\text{раб}} = 5,02 \cdot 600 = 3762 \text{ кг}$$

контактной массы, насыщенной соединениями серы.

Гидравлическое сопротивление контактной массы первого слоя.

При внутреннем диаметре первого слоя контактного аппарата 5 *м* и соответственно площади сечения 19,03 *м²* высота слоя контактной массы равна

$$^{\mathrm{I}}h_{\text{к.м}} = \frac{^{\mathrm{I}}v_{\text{к.м}}^{\text{раб}}}{^{\mathrm{I}}F} = \frac{5,02}{19,03} = 0,26 \text{ м}.$$

Линейная скорость газов в слое при средней температуре слоя 512°C

$$^{\mathrm{I}}\omega = \frac{^{\mathrm{I}}v_{\text{час}}(1 + \alpha \cdot {^{\mathrm{I}}t})}{3600 \cdot {^{\mathrm{I}}F}} = \frac{22\,443\left(1 + \frac{1}{273} \cdot 512\right)}{3600 \cdot 19,03} = 0,941 \text{ м/сек},$$

где $^{\mathrm{I}}\omega$ — линейная скорость газа, *м/сек*; $^{\mathrm{I}}v_{\text{час}}$ — объем газа при нормальных условиях, *нм³/час*; α — коэффициент объемного расширения, *град⁻¹*; $^{\mathrm{I}}t$ — температура газа, °C; $^{\mathrm{I}}F$ — площадь сечения, *м²*; 3600 — коэффициент перехода от часов к секундам, *сек/ч*.

Плотность газов

$$^{\mathrm{I}}\rho = \frac{^{\mathrm{I}}m_{\text{час}}}{^{\mathrm{I}}v_{\text{час}}(1 + \alpha \cdot {^{\mathrm{I}}t})} = \frac{30\,207}{22\,443\left(1 + \frac{1}{273} \cdot 512\right)} = 0,468 \text{ кг/м}^3,$$

где $^{\mathrm{I}}\rho$ — плотность газов в слое, *кг/м³*; $^{\mathrm{I}}m_{\text{час}}$ — часовая масса газов, *кг/ч*.

Гидравлическое сопротивление слоя

$$\Delta^{\mathrm{I}} P = 6620 \cdot {^{\mathrm{I}}\omega}^{1,7} \cdot {^{\mathrm{I}}\rho}^{0,7} \cdot {^{\mathrm{I}}h}_{\text{к.м}} = 6620 \cdot 0,941^{1,7} \cdot 0,468^{0,7} \cdot 0,26 = 938 \text{ н/м}^2.$$

Расчет второго слоя контактного аппарата.

Количество воздуха, подаваемого на охлаждение газа. Принимаем, что газ на входе во второй слой имеет температуру 470°C. Тогда газ, поступающий из первого слоя, должен обладать следующим количеством тепла:

$$Q = ({^3m}_{SO_3} \cdot {^5c}_{SO_3} + {^3m}_{SO_2} \cdot {^5c}_{SO_2} + {^3m}_{O_2} \cdot {^5c}_{O_2} + {^3m}_{CO_2} \cdot {^5c}_{CO_2} + {^3m}_{N_2} \cdot {^5c}_{N_2}) \times$$
$$\times {^5t} + {^3m}_{H_2O} \cdot {^5i}_{H_2O},$$

$$Q = (3940 \cdot 0,803 + 1248 \cdot 0,719 + 2467 \cdot 0,986 + 217 \cdot 1,004 + 21\,145 \cdot 1,065)\,470 +$$
$$+ 1490 \cdot 3426 = 18\,730\,000 \text{ кдж/ч}.$$

где Q — количество тепла в газе, поступающем из первого слоя при температуре, создающейся на входе во второй слой, *кдж/ч*.

Фактически газы при выходе из первого слоя содержат

$$^{1}Q + {}^{2}Q = 22\,278\,000 \text{ кдж/ч},$$

т. е. от газов необходимо отвести

$$22\,278\,000 - 18\,730\,000 = 3\,548\,000 \text{ кдж/ч тепла.}$$

Это тепло идет на нагревание воздуха, поступающего с температурой 20°С и влажностью 70 % (т. е. с влагосодержанием $10{,}42 \cdot 10^{-3}$ *кг* H_2O на 1 *кг* сухого воздуха) при энтальпии 46,47 *кдж/кг* сухого воздуха, до температуры 470°С. При этой температуре воздух с указанным влагосодержанием имеет энтальпию 522,51 *кдж/кг* сухого воздуха. Энтальпия воздуха увеличивается на 522,51 — — 46,47 = 476,04 *кдж/кг* сухого воздуха. Отсюда для поглощения 3 548 000 *кдж/ч* тепла необходимо подать сухого воздуха

$$^{4}m_{\text{с.в}} = \frac{3\,548\,000}{476} = 7473 \text{ кг/ч сухого воздуха.}$$

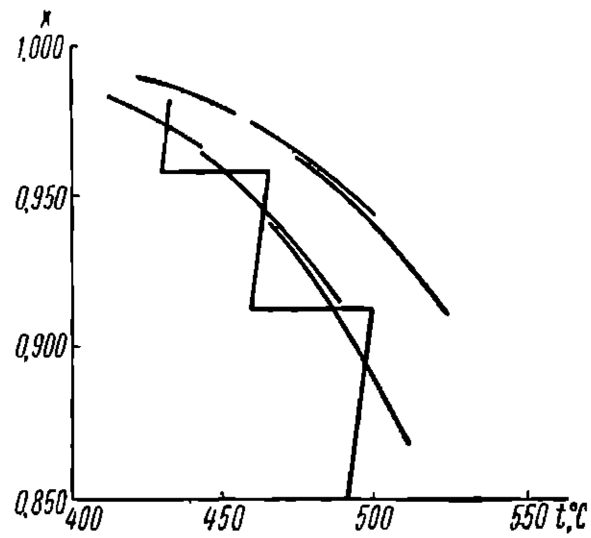


Рис. 17. Диаграмма $X - t$ для второго—четвертого слоев

В этом количестве сухого воздуха содержится 1734 *кг/ч* кислорода и 5739 *кг/ч* азота. Воздух приносит

$$7473 \cdot 10{,}42 \cdot 10^{-3} = 78 \text{ кг/ч паров воды},$$

и его общая масса равна 7551 *кг/ч*.

Состав газов для определения X_p, $T_{\text{опт}}$ и $\dfrac{d\tau}{dX}$.

Эти данные рассчитываются на основе состава газов до конверсии, а потому к составу газов, поступающих в первый слой, прибавляются газы, составляющие воздух, подаваемый для охлаждения. Имеем (в *кг/ч*)

$$^{1}m_{SO_2} = 4161,$$

$$^{1}m_{O_2} + {}^{4}m_{O_2} = 3194 + 1734 = 4928,$$

$$^{1}m_{CO_2} = 217,$$

$$^{1}m_{N_2} + {}^{4}m_{N_2} = 21\,145 + 5739 = 26\,884,$$

$$^{1}m_{H_2O} + {}^{4}m_{H_2O} = 1490 + 78 = 1568.$$

Соответствующие объемы газов равны (в $нм^3/ч$):

$$v_{SO_2} = 1421, \quad v_{O_2} = 3448, \quad v_{CO_2} = 110, \quad v_{N_2} = 21\,391, \quad v_{H_2O} = 1949.$$

Состав газа (в объемн. %):

SO_2 5,02, O_2 12,18, CO_2 0,39, N_2 75,53, H_2O 6,88.

Найденный состав газа используется при определении равновесной степени конвертирования для второго слоя, расчет которой студенты проводят самостоятельно по приведенной формуле. Данные расчета сводятся в таблицу по той же форме, что и таблица на стр. 202. Полученные результаты для X_p наносятся на график $X - t$ (рис. 17).

Оптимальные температуры (по указанному составу газа) студенты определяют самостоятельно, пользуясь формой таблицы на стр. 203, и наносят на график $X - t$ (рис. 17).

Материальный расчет второго слоя.

Во второй слой поступают газы из первого слоя и охлаждающий их воздух (в $кг/ч$)

$$^5m_{SO_3} = {^3m_{SO_3}} = 3640,$$

$$^5m_{SO_2} = {^3m_{SO_2}} = 1248,$$

$$^5m_{O_2} = {^3m_{O_2}} + {^4m_{O_2}} = 2467 + 1734 = 4201,$$

$$^5m_{CO_2} = {^3m_{CO_2}} = 217,$$

$$^5m_{N_2} = {^3m_{N_2}} + {^4m_{N_2}} = 21\,145 + 5739 = 26\,884,$$

$$^5m_{H_2O} = {^3m_{H_2O}} + {^4m_{H_2O}} = 1490 + 78 = 1568.$$

Степень контактирования, достигаемая во втором слое, 0,912. Тогда в слое соответственно уменьшаются количества сернистого газа и кислорода и увеличивается количество серного ангидрида (в $кг/ч$)

$$^6m_{SO_2} = {^1m_{SO}} (0,912 - 0,70) = 4161 \cdot 0,212 = 882,$$

$$^7m_{SO_2} = {^5m_{SO_2}} - {^6m_{SO_2}} = 1248 - 882 = 366,$$

$$^6m_{SO_3} = {^6m_{SO_2}} \cdot f_{SO_3/SO_2} = 882 \cdot 1,2497 = 1102,$$

$$^7m_{SO_3} = {^5m_{SO_3}} + {^6m_{SO_3}} = 3640 + 1102 = 4742,$$

$$^6m_{O_2} = {^6m_{SO_3}} - {^6m_{SO_2}} = 1102 - 882 = 220,$$

$$^7m_{O_2} = {^5m_{O_2}} - {^6m_{O_2}} = 4201 - 220 = 3981.$$

Сводный материальный баланс второго слоя

Приход			Расход				
статья	кг/ч	нм³/ч	статья	кг/ч	нм³/ч	объемн. %	% по массе
Газ из первого слоя:			Газ из второго слоя:				
SO_3	3 640	995	SO_3	4 742	1 296	4,69	12,56
SO_2	1 248	426	SO_2	366	125	0,45	0,97
O_2	2 467	1 726	O_2	3 981	2 785	10,07	10,54
CO_2	217	110	CO_2 . . .	217	110	0,40	0,58
N_2	21 145	16 824	N_2	26 884	21 391	77,34	71,18
H_2O	1 490	1 852	H_2O	1 568	1 949	7,05	4,17
Итого	30 207	21 933	Всего	37 758	27 656	100,00	100,00
Воздух:							
O_2	1 734	1 213					
N_2	5 739	4 567					
H_2O	78	97					
Итого	7 551	5 877					
Всего	37 758	27 810					

Тепловой расчет второго слоя.

Принимаем температуру на выходе из слоя 500 °С.

Тепловой расчет студенты проводят самостоятельно. В результате расчета определяется, что $\Delta Q = -12\,700$ *кдж/ч*. Этой разности соответствует изменение температуры менее чем на 0,5 *град*, поэтому второго пересчета не делаем. Наносим полученные точки на график $X - t$ (рис. 17).

Сводную таблицу теплового баланса см. на стр. 214.

Расчет времени контактирования для второго слоя контактной массы проводится студентами самостоятельно. Расчетные данные сводятся в таблицу по форме на стр. 208. Точки, соответствующие X и $\frac{d\tau}{dX}$, наносим график с масштабом: по оси абсцисс 1 *см* $= 0{,}05\ X$, по оси ординат 1 *см* $= 0{,}5 \frac{d\tau}{dX}$, по площади 1 *см*² $= 0{,}025$ *сек*. Площадь под кривой 32,07 *см*², фиктивное время контактирования $^{II}\tau = 32{,}07 \cdot 0{,}025 = 0{,}802$ *сек*.

Сводный тепловой баланс второго слоя

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С газами из первого слоя	22 278 000	С газами из второго слоя .	23 940 000
С воздухом	347 300	Невязка в балансе	—12 700
Тепло реакции	1 302 000		
Всего	23 927 300	Всего	23 927 300

Расчет объема и массы катализатора для второго слоя студенты проводят самостоятельно, приняв коэффициент запаса 1,5.

Гидравлическое сопротивление контактной массы второго слоя.

Толщина слоя при диаметре контактного аппарата (на уровне второго слоя) 6,5 *м* и площади сечения 33,18 *м*² составит:

$$^{II}h_{\text{к. м}} = \frac{^{II}v_{\text{к. м}}^{\text{раб}}}{^{II}F} = \frac{9,30}{33,18} = 0,28 \text{ м}.$$

Соответственно

$$^{II}\omega = \frac{^{II}v_{\text{час}}(1 + \alpha \cdot {}^{II}t)}{3600 \cdot {}^{II}F} = \frac{27\,810\left(1 + \frac{1}{273} \cdot 485\right)}{3600 \cdot 33,18} = 0,647 \text{ м/сек},$$

$$^{II}\rho = \frac{^{II}m_{\text{час}}}{^{II}v_{\text{час}}(1 + \alpha \cdot {}^{II}t)} = \frac{37\,758}{27\,810\left(1 + \frac{1}{273} \cdot 485\right)} = 0,489 \text{ кг/м}^3,$$

$$\Delta^{II}P = 6620 \cdot {}^{II}\omega^{1,7} \cdot {}^{II}\rho^{0,7} \cdot {}^{II}h_{\text{к. м}} = 6620 \cdot 0,647^{1,7} \cdot 0,489^{0,7} \cdot 0,28 = 536 \text{ н/м}^2.$$

Расчет третьего слоя контактного аппарата.

При расчете третьего и четвертого слоев аппарата необходимо учитывать, что они загружены не кольцеобразной, а гранулированной контактной массой.

Количество воздуха, необходимого для охлаждения газов.

Температура газов при входе в третий слой 460°С. Аналогично расчету второго слоя имеем

$$Q = \left({}^{7}m_{SO_3} \cdot {}^{9}c_{SO_3} + {}^{7}m_{SO_2} \cdot {}^{9}c_{SO_2} + {}^{7}m_{O_2} \cdot {}^{9}c_{O_2} + {}^{7}m_{CO_2} \cdot {}^{9}c_{CO_2} + \right.$$

$$\left. + {}^{7}m_{N_2} \cdot {}^{9}c_{N_2}\right) \cdot {}^{9}t + {}^{7}m_{H_2O} \cdot {}^{9}i_{H_2O},$$

$$Q = (4742 \cdot 0{,}800 + 366 \cdot 0{,}718 + 3981 \cdot 0{,}972 + 217 \cdot 1{,}001 + 26\,884 \cdot 1{,}064)\,460 +$$

$$+ 1568 \cdot 3405 = 22\,240\,000 \text{ кдж/ч}.$$

От газов необходимо отвести тепла

$$23\,927\,300 - 22\,240\,000 = 1\,687\,300 \text{ кдж/ч}.$$

При 460°С энтальпия воздуха 511,21 *кдж/кг* сухого воздуха. Отсюда для отвода тепла необходимо подать

$$^{8}m_{с.\,в} = \frac{1\,687\,300}{511{,}21 - 46{,}47} = 3623 \text{ кг/ч сухого воздуха},$$

содержащего $^{8}m_{O_2} = 840$ *кг/ч*, $^{8}m_{N_2} = 2783$ *кг/ч* и $^{8}m_{H_2O} = 38$ *кг/ч*, а всего 3661 *кг/ч* влажного воздуха.

Состав газов для определения X_p, $T_{опт}$ и $\frac{d\tau}{dX}$.

$$^{1}m_{SO_2} = 4161 \text{ кг/ч},$$

$$^{1}m_{O_2} + {}^{4}m_{O_2} + {}^{8}m_{O_2} = 3194 + 1734 + 840 = 5768 \text{ кг/ч},$$

$$^{1}m_{CO_2} = 217 \text{ кг/ч},$$

$$^{1}m_{N_2} + {}^{4}m_{N_2} + {}^{8}m_{N_2} = 21\,145 + 5739 + 2783 = 29\,667 \text{ кг/ч},$$

$$^{1}m_{H_2O} + {}^{4}m_{H_2O} + {}^{8}m_{H_2O} = 1490 + 78 + 38 = 1606 \text{ кг/ч}.$$

Соответствующие объемы газов равны (в *нм³/ч*)

$$v_{SO_2} = 1421, \quad v_{O_2} = 4036, \quad v_{CO_2} = 110, \quad v_{N_2} = 23\,605, \quad v_{H_2O} = 1996.$$

Состав газа (в объемн. %)

SO_2 4,56, O_2 12,95, CO_2 0,36 N_2 75,73, H_2O 6,40.

Найденный состав газа используется при определении равновесной степени контактирования для третьего слоя, расчет которой студенты проводят самостоятельно по приведенной ранее формуле. Результаты расчета сводятся в таблицу по форме на стр. 202. Полученные результаты для X_p наносятся на график $X - t$ (рис. 17).

Оптимальные температуры по указанному составу газа студенты определяют самостоятельно, пользуясь формой таблицы на стр. 203 и наносят на график $X - t$ (рис. 17).

Материальный расчет третьего слоя.

В третий слой поступают газы из второго слоя и охлаждающий их воздух.

$$^{9}m_{SO_2} = {^7m_{SO_2}} = 366 \text{ кг/ч},$$

$$^{9}m_{SO_3} = {^7m_{SO_3}} = 4742 \text{ кг/ч},$$

$$^{9}m_{O_2} = {^7m_{O_2}} + {^8m_{O_2}} = 3981 + 840 = 4821 \text{ кг/ч},$$

$$^{9}m_{CO_2} = {^7m_{CO_2}} = 217 \text{ кг/ч},$$

$$^{9}m_{N_2} = {^7m_{N_2}} + {^8m_{N_2}} = 26\,884 + 2783 = 29\,667 \text{ кг/ч},$$

$$^{9}m_{H_2O} = {^7m_{H_2O}} + {^8m_{H_2O}} = 1568 + 38 = 1606 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс третьего слоя

Приход			Расход				
статья	кг/ч	нм³/ч	статья	кг/ч	нм³/ч	объемн. %	% по массе
Газ из второго слоя:			Газ из третьего слоя:				
SO_3	4 742	1 296	SO_3	4 981	1 362	4,47	12,03
SO_2	366	125	SO_2	175	60	0,20	0,42
O_2	3 981	2 785	O_2	4 773	3 340	10,96	11,52
CO_2	217	110	CO_2	217	110	0,36	0,53
N_2	26 884	21 391	N_2	29 667	23 605	77,46	71,63
H_2O	1 568	1 949	H_2O	1 606	1 996	6,55	3,87
Итого	37 758	27 656	Всего	41 419	30 473	100,00	100,00
Воздух:							
O_2	840	588					
N_2	2 783	2 214					
H_2O	38	47					
Итого	3 661	2 349					
Всего	41 419	30 505					

Степень контактирования, достигаемая в третьем слое, 0,958. Тогда в слое соответственно уменьшаются количества сернистого газа и кислорода и увеличивается количество серного ангидрида.

$$ {}^{10}m_{SO_2} = {}^{1}m_{SO_2} \cdot (0{,}958 - 0{,}912) = 4161 \cdot 0{,}046 = 191 \text{ кг/ч}, $$

$$ {}^{11}m_{SO_2} = {}^{9}m_{SO_2} - {}^{10}m_{SO_2} = 366 - 191 = 175 \text{ кг/ч}, $$

$$ {}^{10}m_{SO_3} = {}^{10}m_{SO_2} \cdot f_{SO_3/SO_2} = 191 \cdot 1{,}2497 = 239 \text{ кг/ч}, $$

$$ {}^{11}m_{SO_3} = {}^{9}m_{SO_3} + {}^{10}m_{SO_3} = 4742 + 239 = 4981 \text{ кг/ч}, $$

$$ {}^{10}m_{O_2} = {}^{10}m_{SO_3} - {}^{10}m_{SO_2} = 239 - 191 = 48 \text{ кг/ч}, $$

$$ {}^{11}m_{O_2} = {}^{9}m_{O_2} - {}^{10}m_{O_2} = 4821 - 48 = 4773 \text{ кг/ч}. $$

Тепловой расчет третьего слоя.

Принимаем температуру на выходе из слоя 466° С.

$$ {}^{1}Q + {}^{2}Q + {}^{4}Q + {}^{6}Q = 23\,927\,300 \text{ кдж/ч}, $$

$$ {}^{8}Q = {}^{8}m_{\text{с.в}} \cdot {}^{8}i_{\text{с.в}} = 3623 \cdot 46{,}47 = 168\,400 \text{ кдж/ч}, $$

$$ {}^{10}Q = {}^{10}q \cdot {}^{10}m_{SO_2} = 1478{,}9 \cdot 191 = 283\,000 \text{ кдж/ч}, $$

$$ {}^{1}Q + {}^{2}Q + {}^{4}Q + {}^{6}Q + {}^{8}Q + {}^{10}Q = 23\,927\,300 + 168\,400 + 283\,000 = 24\,378\,700 \text{ кдж/ч}, $$

$$ {}^{11}Q = \left({}^{11}m_{SO_3} \cdot {}^{11}c_{SO_3} + {}^{11}m_{SO_2} \cdot {}^{11}c_{SO_2} + {}^{11}m_{O_2} \cdot {}^{11}c_{O_2} + {}^{11}m_{CO_2} \cdot {}^{11}c_{CO_2} + {}^{11}m_{N_2} \cdot {}^{11}c_{N_2}\right) \cdot {}^{11}t + {}^{11}m_{H_2O} \cdot {}^{11}i_{H_2O}, $$

$$ {}^{11}Q = (4981 \cdot 0{,}802 + 175 \cdot 0{,}719 + 4773 \cdot 0{,}973 + 217 \cdot 1{,}003 + 29\,667 \cdot 1{,}065)\, 466 + 1606 \cdot 3418 = 24\,390\,000 \text{ кдж/ч}. $$

Расхождение в балансе

$$ \Delta Q = {}^{1}Q + {}^{2}Q + {}^{4}Q + {}^{6}Q + {}^{8}Q + {}^{10}Q - {}^{11}Q = 24\,378\,700 - 24\,390\,000 = -11\,300 \text{ кдж/ч}. $$

Сводный тепловой баланс третьего слоя

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кжд/ч*
С газами из второго слоя	23 927 300	С газами из третьего слоя .	24 390 000
С воздухом	168 400	Расхождение в балансе . . .	—11 300
Тепло реакции	283 000		
Всего	24 378 700	Всего	24 378 700

Время контактирования рассчитывается по формуле

$$\frac{d\tau}{dX}=\frac{2\cdot 4{,}56}{K_c}\cdot\frac{T}{273}\left(\frac{X}{X_p-X}\right)^{0,8}\cdot\frac{1}{2\cdot 12{,}95-4{,}56X},$$

$$\frac{d\tau}{dX}=0{,}03341\cdot\frac{T}{K_c}\left(\frac{X}{X_p-X}\right)^{0,8}\cdot\frac{1}{25{,}90-4{,}56X},$$

где $K_c=9{,}35\cdot 10^6\cdot 2{,}718^{-\frac{11581}{T}}$ *сек*$^{-1}$.

X	t,°C	T,°K	X_p	K_c	$\frac{d\tau}{dX}$
0,912	460	733	0,974	1,286	7,523
0,920	461	734	0,973	1,313	8,437
0,950	465	738	0,971	1,432	16,86
0,958	466	739	0,970	1,462	26,08

Точки, соответствующие X и $\frac{d\tau}{dX}$, наносим на график с масштабом: по оси абсцисс 1 *см* $=0{,}01X$, по оси ординат 1 *см* $=1\,\frac{d\tau}{dX}$, по площади 1 *см*$^2=0{,}01$ *сек*. Площадь под кривой 57,24 *см*^{2} и фиктивное время соприкосновения $^{III}\tau=0{,}572$ *сек*.

Объем и массу катализатора для третьего слоя студенты находят самостоятельно. При расчете необходимо учитывать, что коэффициент запаса для третьего слоя равен 1,2, насыпной вес гранулированной контактной массы в рабочем состоянии $d_{к.\,м}^{раб}=650$ *кг/м*^{3}, а при загрузке $d_{к.\,м}^{зас}=500$ *кг/м*^{3}.

Определение гидравлического сопротивления слоя, учитывая, что диаметр аппарата на уровне третьего слоя 6,5 *м*, студенты выполняют самостоятельно.

Расчет четвертого слоя контактного аппарата.

Расчеты количества воздуха, необходимого для охлаждения газов, поступающих в четвертый слой, состава газов для определения X_p, $T_{опт}$, $\frac{d\tau}{dX}$, равновесных степеней контактирования, оптимальных температур, а также материальный расчет четвертого слоя студенты проводят самостоятельно.

Принимается температура газов на входе в слой 430° С, степень контактирования, достигаемая в четвертом слое, 0,982.

Данные по X_p, $T_{опт}$ наносятся на график $X-t$ (см. рис. 17).

Сводный материальный баланс четвертого слоя

Приход			Расход				
статья	кг/ч	нм³/ч	статья	кг/ч	нм³/ч	объемн. %	% по массе
Газ из третьего слоя:			Газ из четвертого слоя:				
SO_3	2 981	1 362	SO_3	5 106	1 396	4,18	11,29
SO_2	175	60	SO_2	75	26	0,08	0,17
O_2	4 773	3 310	O_2	5 626	3 936	11,77	12,44
CO_2	217	110	CO_2	217	110	0,33	0,48
N_2	29 667	23 605	N_2	32 576	25 919	77,53	71,99
H_2O	1 606	1 996	H_2O	1 645	2 045	6,11	3,63
Итого	41 419	30 473	Всего	45 245	33 432	100,00	100,00
Воздух:							
O_2	878	615					
N_2	2 909	2 314					
H_2O	39	49					
Итого	3 826	2 978					
Всего	45 245	33 451					

Тепловой расчет четвертого слоя.

Принимаем температуру на выходе из слоя 433° С.

Тепловой расчет четвертого слоя студенты проводят самостоятельно

Сводный тепловой баланс четвертого слоя

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С газом из третьего слоя . .	24 378 700	С газом из четвертого слоя	24 710 000
С воздухом	176 000	Расхождение в балансе .	—7 300
Тепло реакции	148 000		
Всего	24 702 700	Всего	24 702 700

Сводный материальиый баланс аппарата

Приход			Расход		
статья	кг/ч	нм³/ч	статья	кг/ч	нм³/ч
Газ в контактный аппарат:			Газ, уходящий из аппарата:		
SO_2	4 161	1 421	SO_3	5 106	1 396
O_2	3 194	2 235	SO_2	75	26
CO_2	217	110	O_2	5 626	3 936
N_2	21 145	16 824	CO_2	217	110
H_2O	1 490	1 852	N_2	32 576	25 919
Итого	30 207	22 443	H_2O	1 645	2 045
Воздух после первого слоя:			Всего	45 245	33 432
O_2	1 734	1 213			
N_2	5 739	4 567			
H_2O	78	97			
Итого	7 551	5 877			
Воздух после второго слоя:					
O_2	840	588			
N_2	2 783	2 214			
H_2O	38	47			
Итого	3 661	2 849			
Воздух после третьего слоя:					
O_2	878	615			
N_2	2 909	2 314			
H_2O	39	49			
Итого	3 826	2 978			
Всего	45 245	34 147			

Время контактирования для четвертого слоя студенты рассчитывают самостоятельно.

Точки, соответствующие X и $\frac{d\tau}{dX}$, наносим на график с масштабом: по оси абсцисс 1 $см = 0{,}01X$, по оси ординат 1 $см = 5\frac{d\tau}{dX}$, по площади 1 $см^2 = 0{,}05$ *сек*. Площадь под кривой 21,46 $см^2$, фиктивное время соприкосновения $^{IV}\tau = 1{,}073$ *сек*.

Объем и массу катализатора для четвертого слоя при коэффициенте запаса 1,2 и гидравлическое сопротивление при диаметре аппарата 6,5 *м* студенты рассчитывают самостоятельно.

Сводный тепловой баланс аппарата

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С газами в аппарат	17 990 000	С газами на выходе из аппарата	24 710 000
Тепло реакции в первом слое	4 288 000	Расхождение в балансе	—7 300
С воздухом после первого слоя	347 300	Всего	24 702 700
Тепло реакции во втором слое	1 302 000		
С воздухом после второго слоя	168 400		
Тепло реакции в третьем слое	283 000		
С воздухом после третьего слоя	176 000		
Тепло реакции в четвертом слое	148 000		
Всего	24 702 700		

Сводная таблица степеней контактирования

Слой	I	II	III	IV
Степень контактирования	0,70	0,912	0,958	0,982

Сводная таблица температур газа по слоям (в°С)

Слой →	I	II	III	IV
На входе →	450	470	460	430
Средняя →	512	485	463	432
На выходе →	574	500	466	433

Сводная таблица количества контактной массы в аппарате

Слой	I	II	III	IV	Всего
$v^{раб}$ (в $м^3$) →	5,02	9,30	5,81	11,96	32,09
$v^{зас}$ (в $м^3$) →	5,52	10,23	6,39	13,16	35,30
$m^{раб}$ (в $кг$) →	3762	5580	3776	7774	20 892
$m^{зас}$ (в $кг$) →	3105	4603	3195	6580	17 483

Гидравлическое сопротивление слоев контактной массы

$$\sum \Delta P = \Delta\, {}^{I}P + \Delta\, {}^{II}P + \Delta\, {}^{III}P + \Delta\, {}^{VI}P = 938 + 536 + 391 + 871 = 2736\ н/м^2.$$

Производительность аппарата по моногидрату серной кислоты

$$m_{H_2SO_4} = {}^{15}m_{SO_3}\frac{M_{H_2SO_4}}{M_{SO_3}} = 5106 \cdot \frac{98,082}{80,066} = 6255\ кг/ч,$$

или $6255 \cdot 24 = 150\,120$ *кг/сутки.*

Объем контактной массы, необходимой для производства 1000 *кг* моногидрата серной кислоты в сутки,

$$\frac{32,09 \cdot 1000}{150\,120} = 0,214\ м^3.$$

2. Башня-конденсатор

В башне-конденсаторе серный ангидрид и пары воды, поступающие с газами из контактного аппарата, совместно конденсируются, образуя серную кислоту. Избыток паров воды, обычно имеющийся в газах, разбавляет образовавшуюся кислоту. Башню орошают кислотой той же концентрации, что и образующаяся в процессе конденсации.

Исходные даннные

1\. В башню поступает газ из контактного аппарата с температурой 410°С следующего состава:

Компоненты	$кг/ч$	$нм^3/ч$	Объемн. %	% по массе
2. SO_3	5 106	1 396	4,18	11,29
3. SO_2	75	26	0,08	0,17
4. O_2	5 626	3 936	11,77	12,44
5. CO_2	217	110	0,33	0,48
6. N_2	32 576	25 919	77,53	71,99
7. H_2O	1 645	2 045	6,11	3,63
Итого . .	45 245	33 432	100,00	100,00

8\. Температура орошающей кислоты (в °С) 50
9\. Температура вытекающей кислоты (в °С) 80
10\. Температура газов на выходе из башни (в °С) 70
11\. Количество продукционной кислоты, конденсирующейся в башне (в %) . . 70
12\. Количество той же кислоты, конденсирующейся в электрофильтре (в %) . 30
13\. Потери тепла в окружающую среду (в % от количества тепла, выделяющегося в башне) 1

При расчете башни-конденсатора буквенные обозначения снабжены индексами. Левые верхние цифровые индексы означают:

1 — газ на входе в башню,
2 — орошающая кислота,
3 — образование моногидрата серной кислоты из паров воды и серного ангидрида,
4 — конденсация воды,
5 — моногидрат при температуре разбавления,
6 — разбавленная кислота при температуре разбавления,
7 — кислота, вытекающая из башни,
8 — газы, выходящие из башни,
9 — потери тепла в окружающую среду.

Правые нижние индексы показывают, какая из составных частей рассматривается; отсутствие такого индекса означает, что рассматривается вся совокупность, определяемая левым верхним индексом.

Материальный и тепловой расчеты.

В башне идут одновременно различные процессы, и каждая порция поступившего газа последовательно проходит все стадии. Поэтому попытаемся охарактеризовать протекающие в башне процессы. Орошающая башню кислота поглощает тепло и нагревается. Газы, не вступающие во взаимодействие, покидают башню охлажденными. Серный ангидрид и часть паров воды, охлаждаясь, отдают тепло орошающей кислоте. Охладившиеся SO_3 и H_2O образуют моногидрат с выделением тепла. Для теплового расчета условно принимаем, что температура образования моногидрата 185° С, а разбавления 100° С. Вторая часть паров воды конденсируется при 100° С, выделяя тепло конденсации. Моногидрат, охладившись до 100° С разбавляется сконденсировавшейся водой. При этом снова выделяется тепло. Часть образовавшейся кислоты удаляется в жидком виде, а часть — в виде тумана. Так как температура жидкой кислоты и тумана разные, то и уносимое тепло различно. Небольшая часть воды в виде паров, находящихся в равновесии с серной кислотой, уходит с газами и уносит часть тепла.

1) При взаимодействии серного ангидрида с парами воды образуется моногидрат

$$^3m_{H_2SO_4} = {^1m_{SO_3}} \frac{M_{H_2SO_4}}{M_{SO_3}} = 5106 \cdot \frac{98,082}{80,066} = 6255 \text{ кг/ч}.$$

2) Количество воды, необходимое для образования моногидрата,

$$^3m_{H_2O} = {^3m_{H_2SO_4}} - {^1m_{SO_3}} = 6255 - 5106 = 1149 \text{ кг/ч}.$$

3) Избыток паров воды против необходимого для образования моногидрата

$$^1m_{H_2O} - {^3m_{H_2O}} = 1645 - 1149 = 496 \text{ кг/ч}.$$

4) Если допустить, что вся влага конденсируется в башне, то общая масса кислоты составит

$$^1m_{H_2O} + {^1m_{SO_3}} = 1645 + 5106 = 6751 \text{ кг/ч}.$$

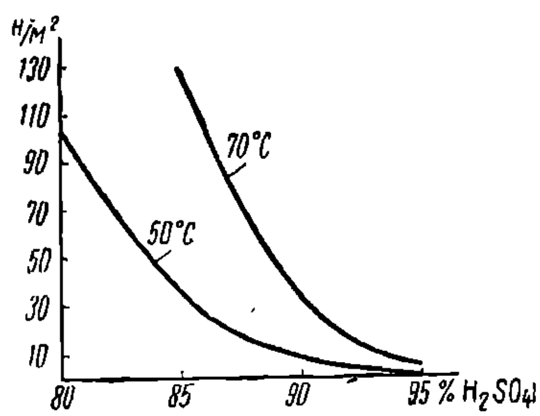


Рис. 18. Давление паров воды над серной кислотой

Ее концентрация будет равна

$$\frac{6255 \cdot 100}{6751} = 92,66\%.$$

5) Давление паров воды над серной кислотой при 50 и 70° С представлено на рис. 18. Над серной кислотой с концентрацией 92,5% давление паров воды при $^8t = 70°$ С составляет по графику 12 $н/м^2$. Следовательно, объем паров воды в уходящей из башни газовой смеси при общем давлении 101 325 $н/м^2$ будет

$$^8v_{H_2O} = \frac{(^8v_{SO_2} + {^8v_{O_2}} + {^8v_{CO_2}} + {^8v_{N_2}}) \cdot {^8p_{H_2O}}}{^8p - {^8p_{H_2O}}},$$

$$^{8}v_{H_2O} = \frac{(26 + 3936 + 110 + 25\,919)\,12}{101\,325 - 12} = 3{,}6 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

или 3 *кг/ч*.

6) Отсюда для разбавления моногидрата остается воды

$$^{4}m_{H_2O} = {}^{1}m_{H_2O} - {}^{3}m_{H_2O} - {}^{8}m_{H_2O} = 1645 - 1149 - 3 = 493 \text{ кг/ч}.$$

Количество кислоты

$$^{6}m_{H_2SO_4} = {}^{3}m_{H_2SO_4} + {}^{4}m_{H_2O} = 6255 + 493 = 6748 \text{ кг/ч}.$$

Ее концентрация 92,70%. Из этого количества

6748 · 0,7 = 4724 *кг/ч* выделяется в башне, а остальные 2024 *кг/ч* в виде тумана уходят в электрофильтр,

7) Тепло невзаимодействующих газов (SO_2, O_2, CO_2, N_2), поступающих в башню,

$$^{1}Q = ({}^{1}m_{SO_2} \cdot {}^{1}c_{SO_2} + {}^{1}m_{O_2} \cdot {}^{1}c_{O_2} + {}^{1}m_{CO_2} \cdot {}^{1}c_{CO_2} + {}^{1}m_{N_2} \cdot {}^{1}c_{N_2}) \cdot {}^{1}t,$$

$$^{1}Q = (75 \cdot 0{,}710 + 5626 \cdot 0{,}965 + 217 \cdot 0{,}987 + 32\,576 \cdot 1{,}060) \cdot 410 = 16\,490\,000 \text{ кдж/ч}.$$

8) Тепло тех же газов на выходе из башни

$$^{2}Q = \left({}^{1}m_{SO_2} \cdot {}^{8}c_{SO_2} + {}^{1}m_{O_2} \cdot {}^{8}c_{O_2} + {}^{1}m_{CO_2} \cdot {}^{8}c_{CO_2} + {}^{1}m_{N_2} \cdot {}^{8}c_{N_2}\right) \cdot {}^{8}t,$$

$$^{2}Q = (75 \cdot 0{,}627 + 5626 \cdot 0{,}923 + 217 \cdot 0{,}856 + 32\,576 \cdot 1{,}035)\,70 = 2\,740\,000 \text{ кдж/ч}.$$

9) Тепло, выделяющееся в башне при охлаждении этих газов,

$$^{3}Q = {}^{1}Q - {}^{2}Q = 16\,490\,000 - 2\,740\,000 = 13\,750\,000 \text{ кдж/ч}.$$

10) Тепло серного ангидрида, поступающего в башню,

$$^{4}Q = {}^{1}m_{SO_3} \cdot {}^{1}c_{SO_3} \cdot {}^{1}t = 5106 \cdot 0{,}785 \cdot 410 = 1\,643\,000 \text{ кдж/ч}.$$

11) Тепло серного ангидрида при 185°C, когда образуется моногидрат серной кислоты,

$$^{5}Q = {}^{1}m_{SO_3} \cdot {}^{3}c_{SO_3} \cdot {}^{3}t = 5106 \cdot 0{,}701 \cdot 185 = 662\,000 \text{ кдж/ч}.$$

12) Тепло, отводимое при охлаждении серного ангидрида в башне

$$^{6}Q = {}^{4}Q - {}^{5}Q = 1\,643\,000 - 662\,000 = 981\,000 \text{ кдж/ч}.$$

13) Тепло паров воды, поступающих в башню,

$$^{7}Q = {}^{1}m_{H_2O} \cdot {}^{1}i_{H_2O} = 1645 \cdot 3300 = 5\,428\,500 \text{ кдж/ч},$$

14) Тепло паров воды, образующих моногидрат серной кислоты при 185° С,

$$^{8}Q = {}^{3}m_{H_2O} \cdot {}^{3}i_{H_2O} = 1149 \cdot 2850 = 3\,275\,000 \text{ кдж/ч}.$$

15) Тепло воды, сконденсировавшейся при $^{4}t = 100°$ С,

$$^{9}Q = {}^{4}m_{H_2O} \cdot {}^{4}i_{H_2O} = 493 \cdot 419 = 207\,000 \text{ кдж/ч}.$$

16) Тепло паров воды, покидающих башню,

$$^{10}Q = {}^{8}m_{H_2O} \cdot {}^{8}i_{H_2O} = 3 \cdot 2631 = 7893 \text{ кдж/ч}.$$

17) Тепло, выделяющееся при охлаждении и конденсации паров воды в башне,

$$^{11}Q = {}^{7}Q - {}^{8}Q - {}^{9}Q - {}^{10}Q = 5\,428\,500 - 3\,275\,000 - 207\,000 - 7\,893 = 1\,938\,607 \text{ кдж/ч}.$$

18) Тепло образования моногидрата серной кислоты. Для реакции

$$SO_3 \text{ (г)} + H_2O \text{ (г)} = H_2SO_4 \text{ (ж)}$$

энтальпия при 25° С составляет

$$-811{,}30 - (-395{,}20 - 241{,}84) = -174{,}26 \text{ кдж/моль}.$$

Отсюда с учетом средних теплоемкостей находим для 185° С

$$\Delta H_{185} = \Delta H_{25} + \left(C_{H_2SO_4} - C_{SO_3} - C_{H_2O}\right)(185 - 25),$$

$$\Delta H_{185} = -174\,260 + (163{,}60 - 56{,}81 - 34{,}42)(185 - 25) = -162\,840 \text{ дж/моль}.$$

Теплота реакции равна изменению энтальпии, взятому с обратиым знаком, т. е. $q_{185} = 162\,840$ *дж/моль*, или 1658 *кдж* на 1 *кг* H_2SO_4.

$$^{12}Q = {}^{3}m_{H_2SO_4} \cdot q_{185} = 6255 \cdot 1658 = 10\,370\,000 \text{ кдж/ч}.$$

19) Физическое тепло моногидрата серной кислоты при 185° С

$$^{13}Q = {}^{3}m_{H_2SO_4} \cdot {}^{3}i_{H_2SO_4} = 6255 \cdot 302 = 1\,888\,000 \text{ кдж/ч}.$$

20) Физическое тепло моногидрата серной кислоты при 100° С

$$^{14}Q = {}^{3}m_{H_2SO_4} \cdot {}^{5}i_{H_2SO_4} = 6255 \cdot 150 = 938\,000 \text{ кдж/ч}.$$

21) Тепло, выделяющееся при охлаждении моногидрата от 185 до 100° С,

$$^{15}Q = {}^{13}Q - {}^{14}Q = 1\,888\,000 - 938\,000 = 950\,000 \text{ кдж/ч}.$$

22) Теплота разбавления серной кислоты. Принимаем, что образовавшийся моногидрат разбавляется конденсатом воды при 100° С. Удельная теплота разбавления

$$q_{разб} = \frac{n \cdot 74\,730}{n + 1{,}7983} = \frac{0{,}4287 \cdot 74\,730}{0{,}4287 + 1{,}7983} = 14\,390 \text{ кдж/кмоль},$$

или 147 *кдж* на 1 *кг* H_2SO_4,

где n — число молей воды на 1 *моль* серной кислоты, рассчитываемое по уравнению

$$n = \frac{{}^4m_{H_2O} \cdot M_{H_2SO_4}}{M_{H_2O} \cdot {}^5m_{H_2SO_4}} = \frac{493 \cdot 98{,}082}{18{,}016 \cdot 6255} = 0{,}4287 \text{ моль } H_2O \text{ на } 1 \text{ моль } H_2SO_4.$$

Отсюда

$$^{16}Q = {}^5m_{H_2SO_4} \cdot q_{разб} = 6255 \cdot 147 = 918\,000 \text{ кдж/ч}.$$

23) Физическое тепло разбавленной серной кислоты, образовавшейся в башне при 100° С,

$$^{17}Q = {}^6m_{H_2SO_4} \cdot {}^6i_{H_2SO_4} = 6748 \cdot 164 = 1\,107\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Энтальпию серной кислоты в зависимости от концентрации и температуры см. Справочник химика, т. III, 2 изд. «Химия», 1964, стр. 639.

24) Физическое тепло части продукционной серной кислоты, выводящейся из башни в виде жидкости,

$$^7m_{H_2SO_4} \cdot {}^7i_{H_2SO_4} = 4724 \cdot 130 = 613\,000 \text{ кдж/ч}.$$

25) Физическое тепло тумана серной кислоты, уносимого в электрофильтр,

$$^{19}Q = {}^8m_{H_2SO_4} \cdot {}^8i_{H_2SO_4} = 2024 \cdot 113 = 228\,000 \text{ кдж/ч}.$$

26) Тепло, выделяющееся при охлаждении разбавленной серной кислоты,

$$^{20}Q = {}^{17}Q - {}^{18}Q - {}^{19}Q = 1\,107\,000 - 613\,000 - 228\,000 = 266\,000 \text{ кдж/ч}.$$

27) Общее количество тепла, выделяющееся в башне:

$$^{21}Q = {}^3Q + {}^6Q + {}^{11}Q + {}^{12}Q + {}^{15}Q + {}^{16}Q + {}^{20}Q,$$

$$^{21}Q = 13\,750\,000 + 981\,000 + 1\,938\,607 + 10\,370\,000 + 950\,000 + 918\,000 + 266\,000 = = 29\,173\,607 \text{ кдж/ч}.$$

28) Потери тепла в окружающую среду принимаем равными 1% от выделяющегося тепла в башне. Эту величину в последующем проверяем.

$$^{22}Q = {}^{21}Q \cdot 0{,}01 = 29\,173\,607 \cdot 0{,}01 = 291\,736 \text{ кдж/ч}$$

29) Количество тепла, которое должно быть отведено орошающей кислотой,

$$^{23}Q = {}^{21}Q - {}^{22}Q = 29\,173\,607 - 291\,736 = 28\,881\,871 \text{ кдж/ч}.$$

30) Каждый килограмм орошающей кислоты при прохождении через башню увеличивает свою энтальпию на

$$^{7}i_{H_2SO_4} - {}^{2}i_{H_2SO_4} = 130 - 79 = 51 \text{ кдж/кг}.$$

Отсюда для отвода указанного количества тепла необходимо орошающей кислоты

$$^{2}m_{H_2SO_4} = \frac{^{23}Q}{^{7}i_{H_2SO_4} - {}^{2}i_{H_2SO_4}} = \frac{28\,881\,871}{51} = 566\,000 \text{ кг/ч}.$$

31) С орошающей кислотой в башню поступает

$$^{24}Q = {}^{2}m_{H_2SO_4} \cdot {}^{2}i_{H_2SO_4} = 566\,000 \cdot 79 = 44\,710\,000 \text{ кдж/ч}.$$

32) С кислотой, вытекающей из башни, уходит

$$^{25}Q = ({}^{2}m_{H_2SO_4} + {}^{7}m_{H_2SO_4}) \cdot {}^{7}i_{H_2SO_4} = (566\,000 + 4\,724)\,130 = 74\,200\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Сводный материальный баланс башни-конденсатора

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Газы из контактного аппарата:		Газы в электрофильтр:	
SO_3	5 106	SO_2	75
SO_2	75	O_2	5 626
O_2	5 626	CO_2	217
CO_2	217	N_2	32 576
N_2	32 576	H_2O	3
H_2O	1 645	туман серной кислоты	2 024
Итого	45 245	Итого	40 521
Кислота на орошение	566 000	Серная кислота	570 724
Всего	611 245	Всего	611 245

Сводный тепловой баланс башни-конденсатора

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С газами	23 561 500	С газами	2 747 893
Тепло образования H_2SO_4 . .	10 370 000	Тепло SO_3 в моногидрате	662 000
Тепло охлаждения H_2SO_4 . .	950 000	Тепло H_2O в моногидрате	3 275 000
Тепло разбавления H_2SO_4 . .	918 000	Тепло H_2O конденсата .	207 000
Тепло продукционной кислоты	1 107 000	С туманом серной кислоты	228 000
С орошающей кислотой . . .	44 710 000	С серной кислотой . . .	74 200 000
		Потери тепла в окружающую среду	291 736
Всего	81 616 500	Итого	81 611 629
		Невязка в балансе . . .	+4 871
		Всего	81 616 500

Основные размеры башни-конденсатора.

1) Внутренний диаметр башни (принимаем фиктивную скорость газа в башне 0,3 *м/сек*)

$$F_{\text{вн}} = \frac{v_{\text{час}}}{3600\omega} = \frac{33\,432}{3600 \cdot 0{,}3} = 31 \ \text{м}^2,$$

где $F_{\text{вн}}$ — площадь внутреннего сечения башни, $м^2$; $v_{\text{час}}$ — объем поступающих газов, $нм^3/ч$; 3600 — коэффициент перехода от часов к секундам, *сек/ч*; ω — фиктивная скорость газа в башне, *м/сек*.

$$d_{\text{вн}} = 2\sqrt{\frac{F_{\text{вн}}}{\pi}} = 2\sqrt{\frac{31}{3{,}14}} = 6{,}28 \ \text{м}.$$

2) Разность температур газ — кислота

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_{\text{б}} - \Delta t_{\text{м}}}{2{,}3 \lg \dfrac{\Delta t_{\text{б}}}{\Delta t_{\text{м}}}} = \frac{(410-80)-(70-50)}{2{,}3 \lg \dfrac{410-80}{70-50}} = 111^\circ\text{C},$$

где $\Delta t_{\text{ср}}$ — средняя разность температур, °C; $\Delta t_{\text{б}}$ — бóльшая разность температур, °C; $\Delta t_{\text{м}}$ — меньшая разность температур, °C.

3) Площадь теплоотдачи (принимаем коэффициент теплоотдачи 3,5 *вт/м²·град*)

$$F = \frac{{}^{23}Q \cdot 1000}{\alpha \, \Delta t_{ср} \cdot \tau} = \frac{28\,881\,871 \cdot 1000}{3{,}5 \cdot 111 \cdot 3600} = 20\,650 \text{ м}^2,$$

где F — площадь теплоотдачи, *м²*; ${}^{23}Q$ — количество тепла, подлежащее передаче, *кдж/ч;* 1000 — коэффициент пересчета *кдж* в *дж*, *дж/кдж*; α — коэффициент теплоотдачи, *вт/м²·град*; $\Delta t_{ср}$ — средняя разность температур, °С; τ — коэффициент пересчета часов в секунды, *сек/ч*.

Принимаем, что площадь теплоотдачи равна площади насадки.

4) Уточненный диаметр башни. Насадка из керамических колец размером 50×50×5 *мм* — основная в башне, но ее укладывают не непосредственно на колосники кислотоупорного кирпича, а на более крупные кольца: 150×150×15, 120×120×12, 100×100×10, 80×80×8, уложенные в два ряда каждого размера. Кольца лежат хорошо, если внутренний диаметр башни кратен всем диаметрам колец. Наименьшее кратное от чисел 150, 120, 100, 80 и 50 равно 1200, т. е. башня должна иметь диаметр 6000 *мм*. При этом, площадь сечения башни $F_{вн}$ = = 28,27 *м²*, а фиктивная скорость газа 0,328 *м/сек*.

5) Площадь теплопередачи восьми нижних рядов колец.

Кольца 150×150×15.

Высота двух рядов 0,3 *м*, объем 28,27·0,3 = 8,48 *м³*. Удельная поверхность колец 40 *м²/м³*, т. е. общая поверхность 339 *м²*.

Кольца 120×120×12.

Высота двух рядов 0,24 *м*, объем 6,78 *м³*. Удельная поверхность 50 *м²/м³*, т. е. общая поверхность 339 *м²*.

Кольца 100×100×10.

Высота двух рядов 0,20 *м*, объем 5,65 *м³*. Удельная поверхность 60 *м²/м³*, т. е. общая поверхность 339 *м²*.

Кольца 80×80×8.

Высота двух рядов 0,16 *м*, объем 4,52 *м³*. Удельная поверхность 80 *м²/м³*, т. е. общая поверхность 362 *м²*.

Общая площадь теплопередачи восьми нижних рядов колец

$$339 + 339 + 339 + 362 = 1379 \text{ м}^2$$

6) Площадь теплопередачи колец 50×50×5 *мм* равна разности между общей поверхностью теплопередачи в башне и поверхностью нижних рядов колец:

$$20\,650 \text{ м}^2 - 1379 \text{ м}^2 = 19\,271 \text{ м}^2.$$

При удельной поверхности этих колец 110 *м²/м³* объем их должен быть 175,2 *м³*. Высота укладки должна бы быть $\frac{175{,}2}{28{,}27} = 6{,}20$ *м*. Учитывая, что высота кольца 50 *мм*, а высота укладки кратна высоте кольца, она составит 6,20 *м* при укладке 124 рядов колец. Общая высота насадки из колец

$$0{,}3+0{,}24+0{,}2+0{,}16+6{,}20=7{,}10\ м.$$

7) Кожух башни сварной из стали Ст. 3. Толщина обечайки $\delta = 10$ *мм*, днища 12 *мм*. Башня футерована кислотоупорным кирпичом снизу до колосниковой решетки $\delta = 230$ *мм*, а выше — $\delta = 113$ *мм*, днище в два слоя кирпичом толщиной 113 *мм*. Крышка внутри покрыта защитным слоем толщиной 20 *мм*.

Внешний диаметр башни $D = 6000 + 2 \cdot 113 + 2 \cdot 10 = 6246$ *мм*.

Высота внутренней части башни составляется из высоты подколосниковой части 2 *м*, колосников — 0,40 *м*, насадки 7,10 *м* и наднасадочного пространства 2,5 *м*. Общая внутренняя высота башни 12 *м*. Наружная высота башни

$$H = 12\,000 + 12 + 230 + 10 + 20 = 12\,272\ мм.$$

Наружная поверхность башни

$$F_н = \frac{\pi D^2}{4} + \pi DH = \frac{3{,}14 \cdot 6{,}246^2}{4} + 3{,}14 \cdot 6{,}246 \cdot 12{,}272 = 271\ м^2.$$

При $\Delta t_{ср} = 111°$С и средней температуре кислоты 65°С имеем среднюю тампературу в башне $111 + 65 = 176°$С. Принимаем: коэффициент теплоотдачи от веществ, находящихся в башне, к стенкам башни 3,5 *вт/м²·град*, как принято при расчете насадки; внешнюю температуру кожуха башни 45°С.

Имеем

$$\beta_2 = 9{,}30 + 0{,}058 \cdot 45 = 11{,}91\ вт/м^2 \cdot град.$$

Отсюда

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_к}{\lambda_к} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\beta_2}} = \frac{1}{\frac{1}{3{,}5} + \frac{0{,}113}{0{,}7} + \frac{0{,}01}{46{,}5} + \frac{1}{11{,}91}} = 1{,}88\ вт/м^2 \cdot град.$$

Проверяем принятую температуру наружной поверхности

$$K\,(176 - 20) = \beta_2\,(t^{II}_{ст} - 20),$$

$$t^{II}_{ст} - 20 = \frac{1{,}88 \cdot 156}{11{,}91} = 25°,\quad t^{II}_{ст} = 25 + 20 = 45°С.$$

Это точно совпадает с принятым значением.

Потери тепла

$$Q = \beta_2 F_н \ (t_{ст}^{II} - t_в) \tau \cdot 10^{-3}$$

$$Q = 11{,}91 \cdot 271 \cdot 25 \cdot 3600 \cdot 10^{-3} = 291\,000 \ кдж/ч.$$

Это очень мало отличается от принятых теплопотерь 291 736 *кдж/ч*.

Таким образом, в результате расчета размеров башни полностью подтвержден материальный и тепловой балансы башни-конденсатора.

Литература к главе II

1. Малин К. М., Аркин Н. Л., Боресков Г. К., Слинько М. Г. Технология серной кислоты. Госхимиздат, 1950.
2. Поляков К. А. Печи и аппараты для плучения и очистки сернистого газа. ОНТИ. Гл. ред. хим. лит., 1938.
3. Малец А. М. Исследования процесса обжига колчедана в кипящем слое. «Химическая промышленность», № 1, 54 (1959).
4. Амелин А. Г. Производство серной кислоты из сероводорода по методу мокрого катализа. Госхимиздат, 1960.
5. Гладушко В. И. Обжиг колчедана в кипящем слое. Гостехиздат УССР, 1961.
6. Кузьминых И. Н. Технология серной кислоты. Госхимиздат, 1955.
7. Амелин А. Г. Производство серной кислоты. Госхимиздат, 1956.
8. Плановский А. Н. и др. Процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат, 1962.

Глава III

Производство кальцинированной и каустической соды

А. Производство кальцинированной соды аммиачным методом

Кальцинированная сода, или карбонат натрия, находит большое применение, и ее производство относится к крупнотоннажному. В больших количествах кальцинированная сода применяется при получении едкого натра, в производстве стекла, цветных металлов (Al, Ni, V), для очистки нефтепродуктов, в мыловарении, текстильной промышленности, в производстве искусственного шелка и проч.

Получение кальцинированной соды аммиачным методом основано на следующей реакции:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (1)$$

Выпадающий в осадок бикарбонат натрия отделяется от раствора и разлагается при нагревании, образуя карбонат натрия

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (2)$$

Аммиак, вступающий в промежуточные реакции, способствует накоплению ионов HCO_3^-, уменьшая этим растворимость $NaHCO_3$. В процессе образования $NaHCO_3$ аммиак выделяется в виде хлористого аммония. Затем он регенерируется и снова возвращается в процесс.

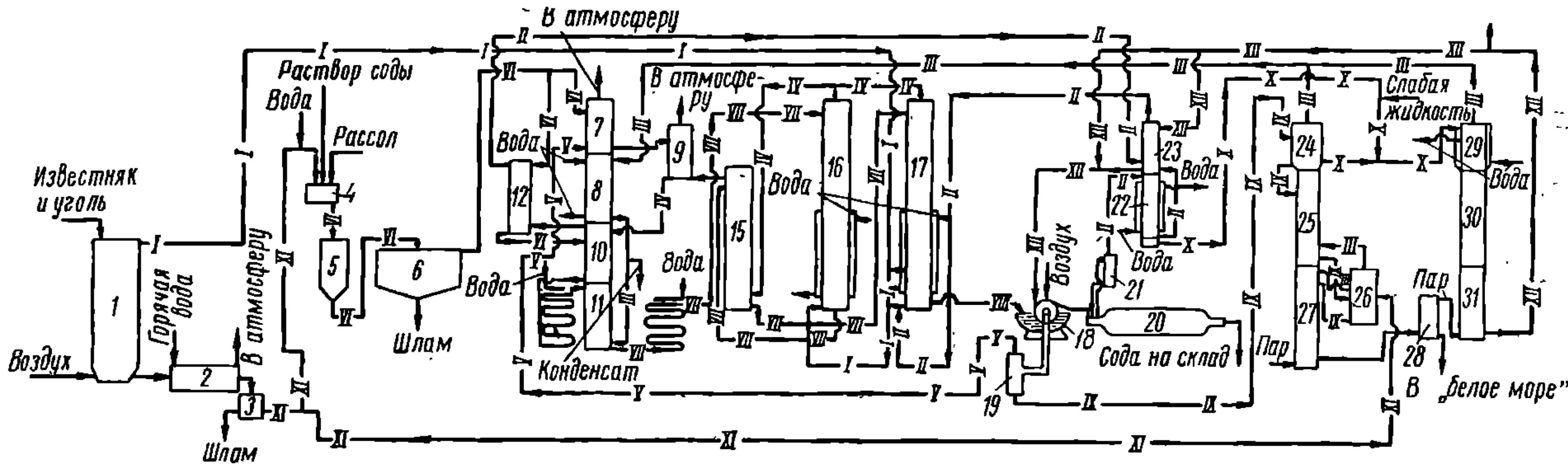


Рис. 19. Схема производства кальцинированной соды:

1 — известково-обжигательная печь; *2* — гаситель извести; *3* — сито; *4* — смеситель; *5* — реактор; *6* — отстойник; *7* — промыватель воздуха фильтров; *8* — холодильник газа дистилляции; *9* — второй промыватель газа колонн; *10* — первый абсорбер; *11* — второй абсорбер; *12* — промыватель газа абсорбции; *13* — оросительный холодильник жидкости первого абсорбера; *14* — оросительный холодильник жидкости второго абсорбера; *15* — первый промыватель газа колонн; *16* — колонна предварительной карбонизации (промывная); *17* — карбонизационная колонна; *18* — вакуум-фильтр; *19* — сепаратор; *20* — печь кальцинации; *21* — циклон; *22* — холодильник газа содовых печей; *23* — промыватель газа содовых печей; *24* — конденсатор дистилляции; *25* — теплообменник дистилляции; *26* — смеситель; *27* — дистиллер; *28* — испаритель; *29* — конденсатор малой дистилляции; *30* — теплообменник малой дистилляции; *31* — дистиллер малой дистилляции

Условные обозначения:

I — CO_2 из известково-обжигательных печей; *II* — CO_2 из печей кальцинации и из промывателя газа абсорбции; *III* — газ из отделения дистилляции; *IV* — газ из карбонизационных колонн; *V* — воздух фильтров; *VI* — сырой рассол; *VII* — аммонизированный рассол; *VIII* — суспензия из карбонизационных колонн; *IX* — фильтровая жидкость; *X* — слабая жидкость; *XI* — известковое молоко; *XII* — промывная вода

Технология получения соды осуществляется в нескольких цехах, называемых на заводах станциями. Они связаны между собой непрерывным производственным потоком. Основным сырьем для производства кальцинированной соды служат поваренная соль и известняк. Поваренная соль применяется в виде рассола, выкачиваемого из подземных соляных озер или получаемого растворением соляных пластов под землей. Аммиачная вода служит для восполнения производственных потерь аммиака.

Станция известково-обжигательных печей. На рис. 19 представлена технологическая схема получения кальцинированной соды. Необходимая для производства соды двуокись углерода образуется в известково-обжигательной печи *1* при термическом разложении карбонатного сырья — известняка или мела.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q \qquad (3)$$

Необходимое для диссоциации $CaCO_3$ тепло выделяется при сгорании твердого топлива, загружаемого в печь вместе с карбонатным сырьем. Для очистки выходящего из печи углекислого газа от пыли его направляют в орошаемый водой промыватель.

Окончательная очистка газа от пыли осуществляется в электрофильтре. Очищенный газ с содержанием пыли не более 0,05 *г/м*³ и CO_2 — 36—40 объемн.% направляется на станцию карбонизации. Образующаяся в печи известь подается в гаситель *2*, где она обрабатывается горячей водой. При этом протекает реакция

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + Q \qquad (4)$$

Получающееся известковое молоко отделяется на сите *3* от кусков неразложившегося карбонатного сырья и перепала — модификации извести, получающейся при повышенной температуре и с водой реагирующей медленно. Известковое молоко используется на станции дистилляции для разложения хлористого аммония с целью выделения из него аммиака и для очистки сырого рассола от примесей.

Станция очистки рассола. Поступающий из буровых скважин рассол содержит ионы кальция и магния, которые в процессе получения соды могут взаимодействовать с аммиаком и углекислым газом, образуя нерастворимые трудно удаляемые осадки на стенках аппаратуры и коммуникаций. Очистка рассола от ионов кальция и магния осуществляется содово-известковым способом. При внесении в рассол известкового молока и раствора соды протекают следующие реакции:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2 \qquad (5)$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaSO_4 \qquad (6)$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl \qquad (7)$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4 \qquad (8)$$

В результате этих реакций образуются выпадающие в осадок $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$. Известковое молоко разбавляется в два раза водой, что способствует более точной дозировке молока и лучшему оседанию примесей. Сырой рассол после смешения в смесителе *4* с раствором соды и известковым молоком направляется в реактор *5*, где протекают вышеописанные реакции и выделяются твердые соли. Осадок отделяется от рассола в отстойнике *6*, в котором шлам оседает на дно и откачивается в отвал, а осветленный рассол отбирается из верхней части отстойника и направляется на станцию абсорбции.

Станция абсорбции. На станции абсорбции очищенный рассол насыщается аммиаком. Целью этого процесса является подготовка рассола к внесению в него иона NH_4^+ для связывания иона Cl^- при образовании бикарбоната натрия. Кроме того, аммонизация рассола способствует максимальному поглощению углекислого газа в карбонизационной колонне и накоплению ионов HCO_3^-.

Для снижения потерь NH_3 в процессе получения соды на станцию абсорбции подаются, кроме аммиака, полученного при разложении хлористого аммония, также и все отходящие газы, содержащие аммиак. Поскольку в этих газах всегда имеется то или иное количество углекислого газа, во время аммонизации рассола происходит также и частичное насыщение его углекислым газом.

В процессе абсорбции газообразный аммиак растворяется в воде

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + Q \tag{9}$$

При поглощении аммиака в присутствии углекислого газа образуется углекислый аммоний

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3 + Q \tag{10}$$

а также карбамат аммония

$$2NH_4OH + CO_2 \rightleftarrows NH_4CO_2NH_2 + 2H_2O + Q \tag{11}$$

Абсорбция аммиака осуществляется по принципу противотока: чистый рассол встречает газы с низкой концентрацией аммиака и углекислого газа. По мере продвижения рассола концентрация NH_3 и CO_2 в идущем навстречу ему газе увеличивается. Абсорбция аммиака производится в колпачковых тарельчатых колоннах.

Основная масса рассола (80%) поступает в промыватель воздуха фильтров *7*, в низ которого подается воздух, поступающий из вакуум-фильтров. Затем рассол направляется во второй промыватель газа колонн *9* и после этого попадает в первый абсорбер *10*. Вторая часть потока рассола (20%) идет в промыватель газа абсорбции *12*, где улавливаются остатки аммиака в газах после абсорбции, и соединяется в первом абсорбере с основным потоком рассола. Реакции, протекающие при абсорбции NH_3 и CO_2, экзотермичны. Рассол нагревается, и поглотительная способность его падает. Поэтому после первого абсорбера рассол охлаждается в оросительном холодильнике *13*. Окончательно рассол насыщается аммиаком во втором абсорбере *11*. Перед поступлением на станцию карбонизации аммонизированный рассол еще раз охлаждается во втором оросительном холодильнике *14*.

Поступающие на абсорбцию из отделения дистилляции газы предварительно охлаждаются водой в холодильнике газа дистилляции *8*, где частично конденсируются пары воды. Это предотвращает разбавление рассола при абсорбции. Конденсат отделяется в сепараторе, а газ проходит последовательно второй абсорбер, первый абсорбер, промыватель газа абсорбции и направляется в промыватель газа содовых печей, где соединяется с основной массой газа содовых печей.

Станция карбонизации. На станции карбонизации происходят взаимодействие аммонизированного рассола с углекислым газом, образование бикарбоната натрия и выпадение его в осадок. В карбонизационных колоннах растворенный в рассоле аммиак реагирует с углекислым газом:

$$2NH_4OH + CO_2 \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + H_2O + Q \qquad (12)$$

и происходит дальнейшее насыщение карбоната аммония углекислым газом с образованием бикарбоната аммония

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O + \rightleftarrows 2NH_4HCO_3 + Q. \qquad (13)$$

Карбамат гидролизуется

$$NH_4CO_2NH_2 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_3 + Q \qquad (14)$$

Все эти реакции ведут к накоплению ионов HCO_3^-. Когда концентрация ионов HCO_3^- станет достаточной, происходит обменная реакция

$$2NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl + Q. \qquad (15)$$

$NaHCO_3$ как соединение, имеющее наименьшую растворимость, выпадает в осадок.

Карбонизация рассола осуществляется в карбонизационных колоннах тарельчатого типа. Колонны работают 3 — 4 дня, а затем требуют промывки от осевшего на стенках и тарелках бикарбоната натрия. Промывка колонны от осадка производится аммонизированным рассолом. Колонна, стоящая на промывке, называется промывной (*16*). Во время промывки для лучшего перемешивания и растворения осевших солей в промывную колонну подается газ известковых печей. Поэтому в промывной колонне происходит также и предварительная карбонизация аммонизированного рассола. Это положительно влияет на процесс в карбонизационной колонне, увеличивая степень использования натрия поваренной соли. Частично карбонизированный рассол, поступающий в карбонизационную колонну, за время пребывания в ней дает больший процент превращения $NaCl$ в $NaHCO_3$ и тем самым повышает производительность колонны.

Предварительная карбонизация рассола несколько снижает полноту использования углекислого газа в колонне. Вследствие большей упругости CO_2 над частично карбонизированным рассолом, входящим в колонну, степень поглощения CO_2 из газа уменьшается, т. е. выходящий из колонны газ содержит еще достаточно большой процент углекислоты. Поэтому газ по выходе из колонны направляется в первый промыватель газа колонн *15*, орошаемый рассолом, выходящим из промывной колонны. По выходе из первого промывателя газа колонн рассол распределяется параллельным потоком по карбонизационным колоннам, которых обычно бывает на станции карбонизации 2—3 (на схеме показана только одна колонна *17*).

Основными требованиями, предъявляемыми к работе карбонизационной колонны, являются большая производительность и образование хорошо фильтрующихся кристаллов бикарбоната натрия, которые должны быть крупными. Этому способствует правильный температурный режим колонны. Большинство реакций, протекающих в колонне, идет с выделением тепла, и температура в середине колонны поднимается до 65°C. В этой зоне начинается кристаллизация бикарбоната натрия. После выпадения примерно 40% бикарбоната натрия следует медленно понижать температуру жидкости до 28—30°C. Тогда дальнейшая кристаллизация будет идти главным образом за счет роста уже образовавшихся кристаллов и менее по пути образования новых. Получаемый в этих условиях осадок состоит из крупных кристаллов. В нем содержится меньше мелочи и сросшихся кристаллов — друз, которые при фильтровании легко задерживают жидкость и тем осложняют дальнейшую переработку бикарбоната натрия. Для создания оптимальных температурных условий жидкость колонны охлаждается водой. В нижней части колонны между тарелками вставлены холодильники.

Углекислый газ подается в колонну чаще всего в два потока. В низ колонны направляется более концентрированный (68% CO_2) смешанный газ содовых (90% CO_2) и известковых (38—40% CO_2) печей, несколько выше поступает менее концентрированный газ известковых печей.

В верху колонны вследствие большой летучести аммиака он частично выдувается из раствора проходящим газом.

Вытекающая из карбонизационных колонн суспензия поступает в корыто мерников суспензии и далее передается на фильтрование.

Станция фильтрации. Осадок бикарбоната натрия выделяется на вакуум-фильтрах *18* и промывается слабым раствором соды, поступающим из промывателя газа содовых печей *23*. Присутствие соды в промывной воде снижает растворимость бикарбоната натрия на фильтрах. Твердый бикарбонат натрия направляется в печь кальцинации *20*. Просасываемые через фильтрующую ткань воздух и жидкость разделяются в сепараторе *19*. Маточный раствор подается на станцию дистилляции для регенерации аммиака.

Вследствие вакуума в фильтрах понижается растворимость NH_3 и CO_2 и происходит их частичное выделение в газовую фазу. Воздух фильтров направляется на станцию абсорбции, где он промывается свежим рассолом, затем выбрасывается в атмосферу.

Станция кальцинации. Разложение сырого бикарбоната натрия, поступающего с вакуум-фильтров, осуществляется во вращающейся печи, обогреваемой снаружи топочными газами. В результате кальцинации бикарбоната натрия при температуре порядка 160°C образуется сода

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O - Q. \qquad (16)$$

Обычно в маточной жидкости, захваченной выпавшим осадком, содержится хлористый аммоний и бикарбонат аммония. Хлористый аммоний взаимодействует с бикарбонатом натрия

$$NH_4Cl + NaHCO_3 = NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O - Q. \qquad (17)$$

Данная реакция крайне нежелательна, так как она уменьшает содержание соды в готовой продукции и загрязняет ее хлористым натрием. Бикарбонат аммония при нагревании разлагается по реакции

$$NH_4HCO_3 = NH_3 + CO_2 + H_2O - Q. \qquad (18)$$

Процесс кальцинации осложняется тем, что сырой бикарбонат в печи комкуется и прилипает к стенкам, образуя корку, которая ухудшает теплопередачу от стенок барабана печи. Для предупреждения образования комков и корок к сырому бикарбонату перед его загрузкой в печь в некоторых конструкциях печей добавляется готовая сода, которая называется обратной или ретурной. Сода, соединяясь с влагой бикарбоната, образует кристаллогидраты. Бикарбонат становится сухим и не комкуется. В других конструкциях бикарбонат забрасывается особым приспособлением к середине печи, где, смешиваясь с образовавшейся содой, не комкуется.

Реакции, протекающие в содовой печи, эндотермичны, поэтому процесс кальцинации требует подвода тепла. Содовая печь обогревается снаружи топочными газами, получаемыми при сжигании твердого, жидкого или газообразного топлива.

Газы, выделяющиеся при разложении бикарбоната, содержат, в основном углекислый газ и пары воды, а также содовую пыль. Они направляются сначала в циклон *21*, где выделяется основная масса соды вой пыли, возвращаемой опять в содовую печь. После циклона газы охлаждаются в холодильнике газа содовых печей 22, по своей конструкции близком к холодильнику карбонизационной колонны. В холодильнике конденсируются содержащиеся в газе пары воды, частично улавливаются аммиак и углекислый газ и растворяется оставшаяся в газе содовая пыль. Получаемая так называемая слабая жидкость направляется в цех дистилляции для регенерации аммиака.

Окончательная очистка газа от содовой пыли и его охлаждение происходят в промывателе газа содовых печей *23*, где газ непосредственно соприкасается с орошающей водой. Из промывателя газ направляется на станцию карбонизации, а теплый содовый раствор поступает в качестве промывной воды на вакуум-фильтры.

Готовую кальцинированную соду подают в отделение готовой продукции, где она при помощи укупорочной машины развешивается в многослойные бумажные мешки по 45 *кг*.

Станция дистилляции. Назначение станции дистилляции — регенерация аммиака и углекислого газа из маточного раствора и слабых жидкостей. Находящиеся в жидкости углеаммонийные соли легко разлагаются при нагревании. Наименее устойчив бикарбонат аммония, который начинает разлагаться при 50°C по реакции (18). При дальнейшем повышении температуры диссоциирует карбонат аммония

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O - Q. \qquad (19)$$

Для разложения NH_4Cl требуется химическое воздействие щелочей. В данном случае применяют известковое молоко. Хлористый аммоний реагирует с известковым молоком, образуя растворимый хлористый кальций

$$NH_4Cl + Ca(OH)_2 = NH_3 + CaCl_2 + H_2O - Q. \qquad (20)$$

На станции дистилляции осуществляется принцип противотока жидкости и газа. Для создания самотека жидкости аппараты расположены один над другим в виде одной высокой колонны. Маточный раствор со станции фильтрации подается в конденсатор дистилляции *24*, где он нагревается за счет тепла поднимающихся газов и паров. В нем также частично разлагаются карбонаты аммония с выделением газообразного CO_2. Газ при этом охлаждается, и из него конденсируется вода. Дальнейшая конденсация пара из готовой фазы осуществляется в холодильнике дистилляции *8*. Водяной пар, находящийся в газе, при абсорбции NH_3 разбавляет рассол и снижает коэффициент использования натрия.

Жидкость из конденсатора стекает в теплообменник дистилляции *25*, где происходит дальнейший подогрев ее газами и практически полное разложение углеаммонийных солей с выделением CO_2 в газовую фазу. Аммиак как хорошо растворимый газ почти целиком остается в жидкости.

Горячая жидкость стекает в смеситель *26*, куда также подается подогретое известковое молоко. В смесителе, кроме основной реакции разложения хлористого аммония, протекают и другие. Присутствующий в жидкости сульфат натрия реагирует с образующимся хлористым кальцием, давая малорастворимый сульфат кальция

$$Na_2SO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 + 2\,NaCl - Q. \tag{21}$$

Оставшийся неразложенным карбонат аммония может дать также малорастворимый карбонат кальция

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca\,(OH)_2 = CaCO_3 + 2NH_3 + 2H_2O + Q. \tag{22}$$

Выделяющийся в смесителе аммиак остается в гидратированном состоянии. Полная отгонка аммиака из жидкости завершается в следующем аппарате — дистиллере *27*, подогреваемом поступающим снизу острым паром под давлением $2 \cdot 10^5$ *н/м²*. Подача пара необходима для полноты отгонки аммиака. При повышении температуры ускоряется реакция разложения гидрата окиси аммония

$$NH_4OH = NH_3 + H_2O - Q. \tag{23}$$

Содержание пара в газовой фазе уменьшает парциальное давление NH_3 и этим способствует более полной отгонке аммиака из жидкости. Образовавшаяся в дистиллере паро-газовая смесь направляется в незаполненную жидкостью верхнюю часть смесителя, которая служит брызгоуловителем. Затем смесь проходит теплообменник, конденсатор и холодильник, постепенно охлаждаясь. Содержание NH_3 и CO_2 в газе при этом повышается, а количество водяных паров уменьшается.

Жидкость, вытекающая из дистиллера, находится под повышенным давлением. Ее направляют в испаритель *28*, где давление снижается и жидкость закипает — образуется дополнительное количество пара, который используется в так называемой малой дистилляции. Дистиллерная жидкость содержит $CaCl_2$, $NaCl$, $CaSO_4$, $CaCO_3$ и другие соли. Последние две соли выпадают в осадок и сильно осложняют работу дистиллера и смесителя.

Дистиллерная жидкость в настоящее время почти не находит применения. В небольших количествах она используется для получения хлористого кальция. На содовых предприятиях ее спускают в искусственные водоемы, носящие название «белых морей».

Малая дистилляция предназначена для регенерации аммиака из слабых жидкостей, не содержащих связанного аммиака. В ней для отгонки аммиака известковое молоко не применяется, для этого достаточно только пара. В результате получают жидкость, не содержащую хлористого кальция. Ее можно применять в производстве соды для промывки бикарбоната на фильтрах и в промывателе газа содовых печей. Слабая жидкость получается от промывки газов и аппаратов. Она поступает также из холодильника содовых печей, холодильника и конденсатора дистилляции. Схема малой дистилляции состоит из конденсатора *29*, теплообменника *30* и дистиллера *31*. В малой дистилляции используется пар низкого давления из испарителя, поэтому она работает под вакуумом, и коэффициент использования пара, поступающего на дистилляцию, повышается.

1. Известково-обжигательная печь

Исходные данные

Состав райгородского мела (в %):	
$CaCO_3$	87,58
$MgCO_3$	0,52
SiO_2 + вещества, не растворимые в HCl	1,26
R_2O_3*	0,24
H_2O	10,40
Состав кокса (в %):	
C	76,08
S	0,80
Зола	10,32
H_2O	12,80
Степень обжига мела (в %)	93
Неполнота сгорання углерода кокса (в %)	1,1
Степень сгорания углерода кокса до CO_2 (в %)	97,4
Степень сгорания углерода кокса до CO (в %)	1,5
Коэффициент избытка воздуха α	1,05
Относительная влажность воздуха (в %)	75
Температура поступающего воздуха (в °C)	16
Температура отходящих газов (в °C)	150
Температура выгружаемой извести (в °C)	50
Температура поступающего мела (в °C)	16
Температура поступающего кокса (в °C)	16
Состав воздуха (в % по массе):	
O_2	23,10
N_2 + инертные газы	76,90

Материальный расчет.

1) Горение топлива (в расчете на 1,00 *кг* кокса).
Сгорает углерода до CO_2

$$0{,}7608 \cdot 0{,}974 = 0{,}7410 \text{ кг}.$$

* Под R_2O_3 понимаются полуторные окислы, т. е. Al_2O_3 и Fe_2O_3.

Сгорает углерода до CO

$$0{,}7608 \cdot 0{,}0115 = 0{,}0114 \text{ кг}.$$

Остается углерода в золе

$$0{,}7608 \cdot 0{,}011 = 0{,}0084 \text{ кг}.$$

Количество кислорода, теоретически необходимое для сжигания 0,7410 *кг* углерода до CO_2,

$$\frac{0{,}7410 \cdot 32}{12} = 1{,}9760 \text{ кг, при этом образуется } 2{,}7170 \text{ кг } CO_2.$$

На сжигание 0,0114 *кг* углерода до CO требуется кислорода

$$\frac{0{,}0114 \cdot 16}{12} = 0{,}0152 \text{ кг, при этом образуется } 0{,}0266 \text{ кг } CO.$$

На сжигание 0,008 *кг* серы в SO_2 расходуется кислорода

$$\frac{0{,}008 \cdot 32}{32} = 0{,}0080 \text{ кг, при этом образуется } 0{,}0160 \text{ кг } SO_2$$

Всего требуется 1,9992 *кг* кислорода.

При коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1{,}05$ необходимо ввести кислорода 2,099 *кг*, т. е. $\frac{2{,}099 \cdot 100}{23{,}10} = 9{,}087$ *кг* сухого воздуха, в котором содержится 6,988 *кг* азота. При 16°C и относительной влажности 75% влагосодержание воздуха составляет 0,00872 *кг* H_2O на 1 *кг* сухого воздуха (приложение, табл. XIX). С 9,087 *кг* сухого воздуха поступает 0,079 *кг* паров воды.

В результате сгорания 1 *кг* кокса получаются следующие количества газообразных продуктов (в *кг*): CO_2 2,717, CO 0,027, O_2 0,100, N_2 6,988, SO_2 0,016, H_2O (кокс) — 0,128 и H_2O (возд.) — 0,079. Всего газообразных продуктов сгорания 10,055 *кг*. Кроме того, остается 0,103 *кг* золы и 0,008 *кг* углерода, т. е. 0,111 *кг* твердого остатка. Всего получается $10{,}055 + 0{,}111 = 10{,}166$ *кг*.

2) Обжиг мела (в расчете на 1000,0 *кг* мела).

1000,0 *кг* мела содержит (в *кг*): $CaCO_3$ 875,8, $MgCO_3$ 5,2, SiO_2+нерастворимые в HCl 12,6, R_2O_3 2,4, H_2O 104,0.

При обжиге разлагается $CaCO_3$

$$875{,}8 \cdot 0{,}93 = 814{,}5 \text{ кг}.$$

Неразложившийся остаток $CaCO_3$

$$875{,}8 - 814{,}5 = 61{,}3 \text{ кг}.$$

По реакции (3) (стр. 235) получается

$$\frac{814,5\cdot 56}{100}=456,1\ кг\ CaO,\quad \frac{814,5\cdot 44}{100}=358,4\ кг\ CO_2.$$

По реакции $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$ получается

$$\frac{5,2\cdot 40,3}{84,3}=2,5\ кг\ MgO,\quad \frac{5,2\cdot 44}{84,3}=2,7\ кг\ CO_2.$$

Всего образуется $358,4 + 2,7 = 361,1$ *кг* CO_2.

На основании приведенного выше материального расчета процесса горения топлива и обжига мела составляем предварительный тепловой баланс известковой печи. Обозначим через x количество (в *кг*) топлива, необходимого для обжига 1000 *кг* мела. Из теплового баланса определяем x. Затем составляем материальный и тепловой балансы печи. На 1000 *кг* исходного мела в полученной извести содержится $0,008x$ *кг* несгоревшего углерода и $0,103x$ *кг* золы. За счет влаги воздуха частично происходит гидратация извести по реакции (4) (стр. 235). Количество образовавшейся гидроокиси кальция определяется содержанием влаги в воздухе

$$\frac{0,079x\cdot 74}{18}=0,325x\ кг.$$

В этом количестве $Ca(OH)_2$ содержится окиси кальция

$$\frac{0,079x\cdot 56}{18}=0,246x\ кг.$$

Состав выходящей из печи извести (в *кг*):

CaO	456,1—0,246x	
$Ca(OH)_2$		0,325x
MgO	2,5	
$CaCO_3$	61,3	
R_2O_3	2,4	
SiO_2 + нерастворимые в HCl	12,6	
Зола		0,103x
C		0,008x
Итого . . .	534,9 + 0,190x	

Состав выходящих из печи газов (в *кг*):

CO_2	361,1 + 2,717x
CO	0,027x
O_2	0,100x
N_2	6,988x
SO_2	0,016x
H_2O	104,0 + 0,128x
Итого	465,1 + 9,976x

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) Физическое тепло мела

$$q_1 = (1000 - 104) \cdot 0{,}816 \cdot 16 + 104 \cdot 67{,}1 = 18\,677 \text{ кдж},$$

где 0,816 — теплоемкость мела, *кдж/кг·град*; 67,1—энтальпия воды при 16°С, *кдж/кг* (приложение, табл. XX).

2) Физическое тепло кокса

$$q_2 = (1 - 0{,}128)\, x \cdot 1{,}047 \cdot 16 + 0{,}128x \cdot 67{,}1 = 23{,}20x \text{ кдж},$$

где 1,047 — теплоемкость кокса, *кдж/кг·град*; 0,128 — содержание влаги в коксе, *кг/кг*.

3) Физическое тепло воздуха

$$q_3 = 9{,}087\, x \cdot 38{,}08 = 346{,}03x \text{ кдж},$$

где 38,08 — энтальпия воздуха, *кдж* на 1 *кг* сухого воздуха (приложение, табл. XIX).

4) Тепло сгорания кокса

от сгорания углерода до CO_2

$$2{,}717x \cdot 8941{,}2 = 24\,293{,}24x \text{ кдж},$$

где 8941,2 — теплота сгорания углерода до CO_2, *кдж* на 1 *кг* CO_2;

от сгорания углерода до CO

$$0{,}027x \cdot 3944{,}9 = 106{,}51x \text{ кдж},$$

где 3944,9 — теплота сгорания углерода до CO, *кдж* на 1 *кг* CO;

от сгорания серы в SO_2

$$0{,}016x \cdot 4634{,}3 = 74{,}15x \text{ кдж},$$

где 4634,3 — теплота сгорания серы в SO_2, *кдж* на 1 *кг* SO_2.

Всего тепла от сгорания кокса

$$q_4 = 24\,293{,}24x + 106{,}51x + 74{,}15x = 24\,473{,}90x \text{ кдж}.$$

5) Теплота гашения извести влагой воздуха

$$CaO\,(тв) + H_2O\,(г) = Ca(OH)_2\,(т) + 109{,}26 \text{ кдж/моль}$$

$$Q_p = 986{,}20 - (635{,}10 + 241{,}84) = 109{,}26 \text{ кдж/моль},$$

где 986,20 — теплота образования $Ca(OH)_2$ (тв), *кдж/моль*; 635,10 — теплота образования CaO (тв), *кдж/моль*; 241,84 — теплота образования H_2O (г), *кдж/моль*.

Так как все вещества участвуют в реакции в количестве 1 *моль*, то нет разницы, к какому веществу относить Q_p.

Поэтому

$$q_5 = \frac{109,26 \cdot 0,079x \cdot 1000}{18} = 479,10x \text{ кдж},$$

$$Q_{пр} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5,$$

$$Q_{пр} = 18\,677 + 23,20x + 346,03x + 24\,473,90x + 479,10x = 18\,677 + 25\,322,23x \text{ кдж}$$

Расход тепла.

1) С отходящими газами

$$q_1 = (m_{CO_2}\, c_{CO_2} + m_{CO}\, c_{CO} + \ldots)\, t_{отх} + m_{H_2O} \cdot i_{H_2O},$$

$$q_1 = [\,(361,1 + 2,717x)\ 0,892 + 0,027x \cdot 1,044 + 0,100x \times$$
$$\times 0,932 + 6,988x \cdot 1,044 + 0,016x \cdot 0,649]\ 150 + (104,0 +$$
$$+ 0,128x)\ 2783 = 337\,747 + 1833,85x \text{ кдж},$$

где 0,892, 1,044, 0,932, 1,044, 0,649 — теплоемкости CO_2, CO, O_2, N_2, SO_2, *кдж/кг·град* (приложение, табл. I); 2783 — энтальпия паров воды при $0,1 \cdot 10^5$ *н/м²* и 150°С *кдж/кг* (приложение, табл. XXI).

2) С выгружаемой известью

$$q_2 = (534,9 + 0,190x)\ 0,795 \cdot 50 = 21\,260 + 7,55x \text{ кдж},$$

где 0,795 — теплоемкость технической извести, *кдж/кг·град*.

3) Разложение $CaCO_3$ по реакции

$$CaCO_3\ (тв) = CaO\ (тв) + CO_2\ (г) - 177,39 \text{ кдж/моль}.$$

$$Q_p = (635,10 + 393,51) - 1206,00 = 177,39 \text{ кдж/моль},$$

где 393,51 — теплота образования CO_2 (г), *кдж/моль*; 1206,00 — теплота образования $CaCO_3$ (тв), *кдж/моль*.

$$q_3 = \frac{177,39 \cdot 814,5 \cdot 1000}{100} = 1\,443\,000 \text{ кдж}.$$

4) Разложение $MgCO_3$ по реакции

$$MgCO_3\ (тв) = MgO\ (тв) + CO_2\ (г) = 101,46 \text{ кдж/моль}.$$

$$Q_p = (601,24 + 393,51) - 1096,21 = 101,46 \text{ кдж/моль},$$

где 601,24 — теплота образования MgO (тв), *кдж/моль*; 1096,21 — теплота образования $MgCO_3$ (тв), *кдж/моль*.

$$q_4 = \frac{101,46 \cdot 1000 \cdot 5,2}{84,3} = 6256 \text{ кдж}$$

5) Потери тепла в окружающую среду принимаем 12% от прихода тепла:

$$q_5 = (18\,677 + 25\,322{,}23x)\ 0{,}12 = 2241 + 3038{,}67x \text{ кдж},$$

$$Q_{расх} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5,$$

$$Q_{расх} = 337\,747 + 1833{,}85x + 21\,260 + 7{,}55x + 1\,443\,000 + \\ + 6256 + 2241 + 3038{,}67x = 1\,810\,504 + 4880{,}07x \text{ кдж}$$

Количество кокса

$$Q_{пр} = Q_{расх},\ 18\,677 + 25\,322{,}23x = 1\,810\,504 + 4880{,}07x,\ x = 87{,}7 \text{ кг}.$$

Полученное значение x используется для составления таблиц материального и теплового балансов (стр. 248 и 249).

Состав продуктов, полученных в обжиговой печи (на 1000 *кг* мела).

Выражаем количество $Ca(OH)_2$ в пересчете на CaO

$$\frac{28{,}5 \cdot 56}{74} = 21{,}6 \text{ кг}.$$

Тогда сумма CaO в выпускаемой из печи извести будет

$$434{,}5 + 21{,}6 = 456{,}1 \text{ кг},$$

$$\%\ CaO \text{ в извести равен } \frac{456{,}1 \cdot 100}{551{,}5} = 82{,}7\%.$$

Из 1000 *кг* мела получается стандартной 85% извести:

$$\frac{551{,}5 \cdot 82{,}7}{85} = 536{,}6 \text{ кг},$$

а из 1000 *кг* 100% $CaCO_3$

$$\frac{536{,}6 \cdot 100}{87{,}58} = 612{,}7 \text{ кг}.$$

Состав выходящих из печи газов по объему (в $нм^3$) (плотность см. приложение, табл. XVIII):

$$CO_2\ \frac{599{,}4}{1{,}977} = 303{,}2$$

$$CO\ \frac{2{,}4}{1{,}250} = 1{,}9$$

$$O_2\ \frac{8{,}8}{1{,}429} = 6{,}2$$

$$N_2\ \frac{612{,}8}{1{,}257} = 487{,}5$$

$$SO_2 \ \frac{1,4}{2,927} = 0,5$$

$$H_2O \ \frac{115,2}{0,804} = 143,3$$

Итого . . . 942,6 *нм*³

Сводный материальный баланс известково-обжигательной печи на 1000 *кг* мела

Приход			Расход		
статья	расчет	*кг*	статья	расчет	*кг*
Мел:			Известь:		
$CaCO_3$		875,8	CaO	456,1—0,246·87,7	434,5
$MgCO_3$		5,2	$Ca(OH)_2$	0,325·87,7	28,5
SiO_2 + нерастворимые в HCl		12,6	MgO		2,5
R_2O_3		2,4	$CaCO_3$		61,3
H_2O		104,0	R_2O_3		2,4
Итого мела		1000,0	SiO_2 + нерастворимые в HCl		12,6
Кокс		87,7	C	0,008·87,7	0,7
Воздух:			зола	0,103·87,7	9,0
O_2	2,099·87,7	184,1	Итого извести		551,5
N_2	6,988·87,7	612,8	Газ:		
H_2O	0,079·87,7	6,9	CO_2	361,1+2,717·87,7	599,4
Итого влажного воздуха		803,8	CO	0,027·87,7	2,4
Всего		1891,5	O_2	0,100·87,7	8,8
			N_2	6,988·87,7	612,8
			SO_2	0,016·87,7	1,4
			H_2O	104,0+0,128·87,7	115,2
			Итого газа		1340,0
			Всего		1891,5

Сводный тепловой баланс известково-обжигательной печи на 1000 *кг* мела

Приход			Расход		
статья	расчет	*кдж*	статья	расчет	*кдж*
С мелом . .		18 677	С газом .	337 747+1833,85·87,7	498 570
С коксом .	23,20·87,7	2 035	С известью	21 260+ 7,55·87,7	21 922
С воздухом . .	346,03·87,7	30 347	На разложение $CaCO_3$		1 443 000
Тепло сгорания кокса . .	24 473,90·87,7	2 146 361	На разложение $MgCO_3$.		6 250
Тепло гашения извести	479,10·87,7	42 017	Потери в окружающую среду . . .	2 241+3038,67·87,7	268 732
Всего		2 239 437	Итого		2 238 486
			Невязка в балансе		951
			Всего		2 239 437

При пересчете на сухой газ:

CO_2	303,2 *нм*³,	или 37,93%
CO	1,9 *нм*³,	или 0,24%
O_2	6,2 *нм*³,	или 0,78%
N_2	487,5 *нм*³,	или 60,99%
SO_2	0,5 *нм*³,	или 0,06%
Итого	799,3 *нм*³	100,00%

При промывке и охлаждении газа в скрубберах и электрофильтрах поглощается 5—6% CO_2 и весь SO_2. Принимаем потерю CO_2 5%

$$599,4 \cdot 0,05 = 30,0 \text{ кг, или } 303,2 \cdot 0,05 = 15,2 \text{ нм}^3.$$

Состав газа после промывки:

CO_2	569,4 *кг*,	или	288,0 *нм³*,	или	36,75	объемн.	%
CO	2,4 *кг*,	или	1,9 *нм³*,	или	0,24	объемн.	%
O_2	8,8 *кг*,	или	6,2 *нм³*,	или	0,79	объемн.	%
N_2	612,8 *кг*,	или	487,5 *нм³*,	или	62,22	объемн.	%
Всего	1193,4		783,6		100,00		

Производительность печи.

Производительность печи зависит от многих факторов. Наиболее важными являются гранулометрический состав шихты, температура в печи, время пребывания шихты в печи и габариты печи. С уменьшением размеров кусков карбонатного сырья возрастает интенсивность теплопередачи от газа к обжигаемому материалу, и обжиг ускоряется. Температура в печи зависит от количества подаваемого топлива и размеров его кусков. С уменьшением размеров кусков топлива интенсивность его сгорания увеличивается. Гранулометрический состав шихты характеризуется насыпной массой его компонентов.

Для определения производительности печи следует сначала рассчитать время пребывания шихты в печи. Время пребывания шихты в печи обычно рассчитывают по зонам: в зоне нагревания $\tau_н$, в зоне обжига $\tau_{об}$ и в зоне охлаждения $\tau_{ох}$.

$$\tau = \tau_н + \tau_{об} + \tau_{ох}.$$

Для расчета τ к принятым раиее исходным данным добавляем:

Температура начала разложения мела (в °С)	856
Температура в зоне обжига (в °С)	1080
Температура мела, выходящего из зоны обжига (в °С)	940
Температура воздуха на входе в зону обжига (в °С)	400
Среднuй радиус куска мела (в *м*)	0,06

Приииmается, что куски мела имеют форму шара.

Ввиду малого содержания карбоната магния в меле, при расчете времени пребывания мела в печи карбонат магния не учитывается.

Количество тепла, переходящее от среды к телу, зависит от температурного перепада, площади тела, времени соприкосновения фаз и от коэффициента теплопередачи K, выражающего число ватт, переходящее в 1 *сек* через 1 $м^2$ площади при температурном напоре 1 *град*.

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta}{\lambda}} \ вт/м^2 \cdot град,$$

где α — коэффициент теплоотдачи от газа к телу, $вт/м^2 \cdot град$; δ — толщина подогреваемого слоя куска мела, равная радиусу куска r, $м$. λ — коэффициент теплопроводности мела, $вт/м \cdot град$,

$$\text{или } K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{r}{\lambda}}.$$

Принимаются следующие значения α (в $вт/м^2 \cdot град$): для зоны нагрева $\alpha_н = 13{,}96$, для зоны обжига $\alpha_{об} = 20{,}93$, для зоны охлаждения $\alpha_{ох} = 11{,}63$. Для мела принимается $\lambda = 0{,}89$ $вт/м \cdot град$.

1) Время пребывания шихты в зоне нагрева.

Чтобы нагреть кусок мела от 16°C до температуры его разложения (856°C), ему следует сообщить тепла

$$q_1 = m \cdot 0{,}816\ (856 - 16)\ кдж.$$

Масса шара m равна (в $кг$)

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 2650,$$

где 2650 — плотность мела, $кг/м^3$.

тсюда

$$q_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 2650 \cdot 0{,}816\ (856 - 16) = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 1\,816\,416\ кдж.$$

С другой стороны, количество тепла, сообщаемое куску мела радиусом r за время $\tau_н$, составляет

$$q_2 = K_н F\, \Delta t_н \tau_н \cdot 10^{-3}\ кдж,$$

где $K_н$ — коэффициент теплопроводности, $вт/м^2 \cdot град$; F — поверхность куска мела, $м^2$; $\Delta t_н$ — температурный перепад, $град$; $\tau_н$ — время пребывания в зоне нагрева, $сек$.

$$K_н = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{r}{\lambda}} = \frac{1}{\frac{1}{13{,}96} + \frac{0{,}06}{0{,}89}} = 7{,}35\ вт/м^2 \cdot град,$$

$$\Delta t_н = \frac{(1080 - 856) + (150 - 16)}{2} = 179°\ C,$$

$$F = 4\pi r^2\ м^2,$$

$$q_2 = 7{,}35 \cdot 4\pi r^2 \cdot 179\,\tau_н \cdot 10^{-3} = 1{,}31565 \cdot 4\pi r^2\ \tau_н.$$

Из равенства $q_1 = q_2$ имеем

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 1\,816\,416 = 4\pi r^2 \cdot 1{,}31565\ \tau_н.$$

Отсюда

$$\tau_н = \frac{4\pi r^3 \cdot 1\,816\,416}{3 \cdot 4\pi r^2 \cdot 1,31565 \cdot 3600} = \frac{0,06 \cdot 1\,816\,416}{3 \cdot 1,31565 \cdot 3600} = 7,67 \textit{ ч.}$$

2) Время пребывания шихты в зоне обжига.

Количество тепла, поступающее при обжиге в шарообразный кусок мела через его поверхность

$$q_3 = K_{об} F \Delta t_{об} \tau_{об} \cdot 10^{-3} \textit{ кдж.}$$

Для разложения этого куска мела необходимо сообщить ему тепла

$$q_4 = m \cdot 1782,7 \textit{ кдж},$$

где m — масса куска, *кг*; 1782,7 — тепло разложения $CaCO_3$, *кдж/кг*.

$$q_4 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 2650 \cdot 1782,7 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 4\,724\,155 \textit{ кдж.}$$

Учитывая, что в меле содержится 87,58% $CaCO_3$ и степень обжига 93%, получим

$$q_4 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 4\,724\,155 \cdot 0,8758 \cdot 0,93 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 3\,847\,796 \textit{ кдж.}$$

Для определения q_3' необходимо учесть коэффициент усадки мела 0,95, среднюю теплопроводность мела и извести. Для извести $\lambda =$ $= 0,62$ *вт/м·град.* Тогда

$$r_{об} = \frac{0,06 + 0,06 \cdot 0,95}{2} = 0,058 \textit{ м},$$

$$\lambda_{об} = \frac{0,89 + 0,62}{2} = 0,75 \textit{ вт/м·град.}$$

$$K_{об} = \frac{1}{\frac{1}{20,93} + \frac{0,058}{0,75}} = 8,10 \textit{ вт/м}^2\textit{·град},$$

$$F_{об} = 4\pi \frac{(r + 0,95\,r)^2}{2^2} = 1,95^2 \pi r^2 = 3,8\pi r^2 \textit{ м}^2,$$

$$\Delta t_{об} = 1080 - \frac{940 + 856}{2} = 182 °C,$$

$$q_3 = 8,10 \cdot 3,8\pi r^2 \cdot 182 \tau_{об} \cdot 10^{-3} = 5,602\pi r^2 \tau_{об}.$$

Из равенства $q_3 = q_4$ следует

$$5,602\pi r^2 \tau_{об} = \frac{4}{3}\pi r^3 3847796.$$

Отсюда

$$\tau_{об} = \frac{4\pi r^3 \cdot 3\,847\,796}{3 \cdot 5,602\pi r^2 \cdot 3600} = \frac{4 \cdot r\ 3\,847\,796}{16,806 \cdot 3600} = 15,26\ ч.$$

3) Время пребывания шихты в зоне охлаждения.

Кусок мела начального радиуса r после обжига будет иметь массу

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{2650\ (551,5 - 9,7)}{1000} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 1436\ кг,$$

где $\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 2650$ — масса куска мела до обжига, *кг*;

$\frac{551,5 - 9,7}{1000}$ — выход извести из 1 *кг* мела (без учета углерода и золы кокса).

При охлаждении этого куска до 50°C он отдает тепла

$$q_5 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 1436 \cdot 0,795\ (940 - 50) = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 1\,016\,000\ кдж,$$

где 0,795 — теплоемкость извести, *кдж/кг·град.*

Тепло, отдаваемое поверхностью куска полученной извести в зоне охлаждения,

$$q_6 = K_{ох}\ F_{ох}\ \Delta t_{ох}\ \tau_{ох} \cdot 10^{-3}\ кдж,$$

$$K_{ох} = \frac{1}{\frac{1}{11,63} + \frac{0,06 \cdot 0,95}{0,62}} = 5,59\ вт/м^2 \cdot град,$$

$$F_{ох} = 4\pi\ (0,95r)^2 = 3,61\pi r^2\ м^2,$$

$$\Delta t_{ох} = \frac{(940 - 400) - (50 - 16)}{2,3\ \lg \frac{940 - 400}{50 - 16}} = 183°C,$$

$$q_6 = 5,59 \cdot 3,61\pi r^2 \cdot 183\tau_{ох} \cdot 10^{-3} = 3,693\pi r^2 \tau_{ох}.$$

Из равенства $q_5 = q_6$ следует:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 1\,016\,000 = 3,693\pi r^2 \tau_{ох},$$

$$\tau_{ох} = \frac{4\pi r^3 \cdot 1\,016\,000}{3 \cdot 3,693\pi r^2 \cdot 3600} = \frac{4r \cdot 1\,016\,000}{11,079 \cdot 3600} = 6,11\ ч.$$

Общее время пребывания шихты в печи

$$\tau = 7,67 + 15,26 + 6,11 = 29,04\ ч.$$

Для подсчета производительности известково-обжигательной печи определяют сначала удельный объем печи, необходимый для обжига 1000 *кг* карбонатного сырья в сутки.

Удельный объем печи v определяют по следующей формуле, учитывающей время пребывания шихты в печи и объем составных частей шихты по зонам: зона подогрева, зона обжига, зона охлаждения:

$$v = \frac{1}{24}\left[\left(\frac{1000}{m} + \frac{x}{m_к}\right)\tau_н + \left(\frac{1000}{m_м}\cdot\frac{1+S}{2} + \frac{x}{2m_к}\right)\tau_{об} + \right.$$

$$\left. + \frac{1000}{m_м} S\tau_{ох}\right],$$

$$v = \frac{1}{24}\left[\left(\frac{1000}{1200} + \frac{87,7}{910}\right)7,67 + \left(\frac{1000}{1200}\cdot\frac{1+0,85}{2} + \frac{87,7}{2\cdot 910}\right)\times\right.$$

$$\left.\times 15,26 + \frac{1000}{1200}\cdot 0,85\cdot 6,11\right] = 1\ м^3/сутки,$$

где $m_м$ — насыпная масса 1 $м^3$ мела (1200 *кг*); $m_к$ — насыпная масса 1 $м^3$ кокса (910 *кг*); x — расход кокса на 1000 *кг* мела (87,7 *кг*); S — коэффициент усадки шихты при обжиге (0,85).

Полезный объем печи высотой 24 *м* и диаметром 6,2 *м* составляет 570 $м^3$. Определяем производительность печи. Если для обжига 1000 *кг/сутки* карбонатного сырья требуется объем печи 1 $м^3$, то в печи объемом 570 $м^3$ можно обжечь

$$\frac{570\cdot 1000}{1} = 570\,000\ кг/сутки\ мела,$$

или

$$\frac{570\cdot 0,5515\cdot 0,827\cdot 1000}{0,85} = 306\,000\ кг/сутки$$

стандартной извести.

2. Карбонизационная колонна

В содовой промышленности принята своя, особая единица измерения содержания вещества в растворах: нормальное деление, или сокращенно н. д. Одно нормальное деление (1 н. д.) соответствует концентрации раствора $\frac{1}{20}$ *г-экв/л*. Для перевода концентрации, выраженной в н. д., в концентрацию, выраженную в *г/л*, следует число н. д. умножить на грамм-эквивалент вещества и разделить на 20. Например, концентрация карбоната аммония в растворе 19 н. д. соответствует

$$\frac{19 \cdot 96}{20 \cdot 2} = 45{,}6\ г/л\ (кг/м^3).$$

Для пересчета концентрации раствора $(NH_4)_2CO_3$, выраженной в *г/л* в концентрацию, выраженную в н. д., необходимо число *г/л* умножить на 20 и разделить на грамм-эквивалент карбоната аммония:

$$\frac{45{,}6 \cdot 20 \cdot 2}{96} = 19\ н.\ д.$$

В дальнейших расчетах использованы следующие принятые в содовой промышленности обозначения и наименования:

NH_3 (общ.) — суммарное количество аммиака в растворе в виде NH_4OH, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl;

NH_4 (связ.) — количество аммиака, находящегося в растворе в виде NH_4Cl, эквивалентное $NaHCO_3$;

прямой титр — щелочность раствора (углекислые соли натрия и аммония, NH_4OH), определяемая путем титрования раствором серной или соляной кислоты.

Исходные данные

Содержание в рассоле на входе в колонну после предварительной карбонизации (в н. д.):

Cl^-	88,8
NH_3 (общ)	98,0
прямой титр	98,0
CO_2	69,5

Содержание в жидкости, выходящей из колонны (в н. д.):

Cl^-	97,4
CO_2	38,8

Плотность поступающего рассола (в *кг/м³*)	1190
Коэффициент использования натрия (в %)	72
Температура жидкости вверху колонны (в °C)	48
Потеря соды в печах и при упаковке (в % от готового продукта)	2
Потеря бикарбоната натрия на фильтрах (в % от поступающего на кальцинацию)	2,5
Температура суспензии бикарбоната натрия при подаче на фильтры (в °C)	28

Подача углекислого газа в колонну предусматривается на два входа:

	I вход	II вход
содержание CO_2 в газе (в объемн. %)	68,0	36,5
температура газа (в °C)	35	35
давление газа (в *н/м²*)	$3{,}7 \cdot 10^5$	$2{,}8 \cdot 10^5$

Содержание CO_2 в газе содовых печей (в объемн. %)	95
Коэффициент использования CO_2 (в %)	85,5

Температура газа, выходящего из колонны (в °С)	45
Давление газа, выходящего из колонны (в $н/м^2$)	$1{,}28 \cdot 10^5$
Потеря CO_2 в газе содовых печей при промывке (в объемн. %) . .	10

Расчет производим на 1000 *кг* технической кальцинированной соды (95% Na_2CO_3).

Материальный расчет.

В 1000 *кг* технической кальцинированной соды находится 950 *кг* Na_2CO_3, или с учетом потери соды при кальцинации и упаковке $950 \cdot 1{,}02 = 969$ *кг* Na_2CO_3. Для получения такого количества соды требуется бикарбоната натрия

$$\frac{969 \cdot 2 \cdot 84}{106} = 1535{,}8 \text{ кг},$$

или с учетом потери бикарбоната натрия на фильтрах

$$1535{,}8 \cdot 1{,}025 = 1574{,}2 \text{ кг}.$$

Для получения такого количества $NaHCO_3$ необходимо хлористого натрия

$$\frac{1574{,}2 \cdot 58{,}5}{84 \cdot 0{,}72} = 1522{,}5 \text{ кг}.$$

На 1000 *кг* технического карбоната натрия поступает в колонну раствора

$$\frac{1522{,}5 \cdot 20}{58{,}5 \cdot 88{,}8} = 5{,}86 \text{ м}^3.$$

При разложении бикарбоната натрия в содовых печах из данного количества должно выделиться CO_2

$$\frac{1535{,}8 \cdot 44}{2 \cdot 84} = 402{,}2 \text{ кг}.$$

Из этого количества на карбонизацию поступает

$$402{,}2 \cdot 0{,}9 = 362{,}0 \text{ кг, или } 184{,}3 \text{ нм}^3.$$

В пересчете на 95%-ную CO_2

$$\frac{184{,}3}{0{,}95} = 194{,}0 \text{ нм}^3.$$

Воздуха с газом содовых печей поступает

$$194{,}0 - 184{,}3 = 9{,}7 \text{ нм}^3, \text{ или } 12{,}6 \text{ кг}.$$

Для получения бикарбоната натрия требуется CO_2

$$\frac{1574{,}2\cdot 44}{84} = 824{,}5 \text{ кг.}$$

В поступающей в колонну жидкости содержится CO_2

$$\frac{69{,}5\cdot 44\cdot 5{,}86}{20\cdot 2} = 448{,}0 \text{ кг.}$$

Количество вытекающей из колонны жидкости вычисляется по изменению концентрации иона Cl^-, который не расходуется в процессе карбонизации; оно равно

$$\frac{88{,}8\cdot 5{,}86}{97{,}4} = 5{,}34 \text{ м}^3.$$

Количество CO_2, удаляемое с вытекающей жидкостью,

$$\frac{38{,}8\cdot 44\cdot 5{,}34}{20\cdot 2} = 227{,}9 \text{ кг.}$$

Общее количество CO_2 в выходящей из колонны суспензии

$$824{,}5 + 227{,}9 = 1052{,}4 \text{ кг.}$$

Количество поглощенной CO_2 из газа

$$1052{,}4 - 448{,}0 = 604{,}4 \text{ кг.}$$

В колонну должно подаваться CO_2

$$\frac{604{,}4}{0{,}855} = 706{,}9 \text{ кг, или } 359{,}9 \text{ нм}^3.$$

Количество CO_2, уходящее из колонны,

$$706{,}9 - 604{,}4 = 102{,}5 \text{ кг.}$$

Необходимо добавить CO_2 из известковых печей

$$359{,}9 - 184{,}3 = 175{,}6 \text{ нм}^3,$$

или в пересчете на 36,5%

$$\frac{175{,}6}{0{,}365} = 481{,}0 \text{ нм}^3 \text{ газа.}$$

С ним поступает прочих газов

$$481{,}0 - 175{,}6 = 305{,}4 \text{ нм}^3.$$

Всего в колонну поступает 194,0 нм³ 95%-ной CO_2 и 481,0 нм³ 36,5%-ной CO_2.

Для получения смешаинного 68%-ного газа необходимо добавить к газу содовых печей с концентрацией 95% CO_2 X *нм*^{3} газа известковых печей с концентрацией 36,5% CO_2. Величину X находим из уравнения

$$0{,}365X + 194{,}0 \cdot 0{,}95 = (X + 194{,}0)\ 0{,}68,\quad X = 166{,}3\ нм^3.$$

С газом известковых печей на I входе поступает CO_2

$$166{,}3 \cdot 0{,}365 = 60{,}7\ нм^3,\ \text{или}\ 119{,}2\ кг.$$

Содержание прочих газов в этом количестве

$$166{,}3 - 60{,}7 = 105{,}6\ нм^3,\ \text{или}\ 132{,}0\ кг.$$

Состав газа на I входе.

Двуокись углерода

$$362{,}0 + 119{,}2 = 481{,}2\ кг,\ \text{или}\ 10{,}93\ кмоль.$$

Прочие газы (принимаем их как азот)

$$12{,}6 + 132{,}0 = 144{,}6\ кг,\ \text{или}\ 5{,}16\ кмоль.$$

Всего двуокиси углерода и прочих газов 16,09 *кмоль*.

Количество водяных паров. Упругость паров воды при 35°С $0{,}058 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}. Давление сухого газа

$$3{,}7 \cdot 10^5 - 0{,}058 \cdot 10^5 = 3{,}642 \cdot 10^5\ н/м^2.$$

Содержание паров H_2O в поступающем газе пропорционально их давлению:

$$\frac{16{,}09 \cdot 0{,}058 \cdot 10^5}{3{,}642 \cdot 10^5} = 0{,}256\ кмоль,\ \text{или}\ 4{,}6\ кг.$$

Состав газа на I входе (в *кг*)

CO_2	481,2
Прочие газы	144,6
H_2O	4,6
Итого . . .	630,4

Состав газа на II входе.

Количество газа, поступающего из известковых печей,

$$481{,}0 - 166{,}3 = 314{,}7\ нм^3,$$

в том числе

$$314{,}7\cdot 0{,}365 = 114{,}9 \text{ нм}^3, \text{ или } 225{,}7 \text{ кг, или}$$

$$5{,}13 \text{ кмоль } CO_2,$$

$$314{,}7 - 114{,}9 = 199{,}8 \text{ нм}^3, \text{ или}$$
$$249{,}8 \text{ кг, или } 8{,}92 \text{ кмоль прочих газов.}$$

Всего поступает газа из известковых печей 14,05 *кмоль*.

Количество водяных паров, поступающих с газом на II входе. Давление сухого газа

$$2{,}8\cdot 10^5 - 0{,}058\cdot 10^5 = 2{,}742\cdot 10^5 \text{ н/м}^2.$$

Содержание H_2O в газе

$$\frac{14{,}05\cdot 0{,}058\cdot 10^5}{2{,}742\cdot 10^5} = 0{,}297 \text{ кмоль, или } 5{,}3 \text{ кг.}$$

Состав газа на II входе (в кг)

CO_2	225,7
Прочие газы	249,8
H_2O	5,3
Итого . . .	480,8

Состав газа, выходящего из колонны.

Упругость NH_3 над раствором, поступающим в колонну при 48°C определяют по уравнению

$$p_{NH_3} = \frac{Mm}{K_1},$$

где M — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры; m — концентрация NH_4OH в растворе, н. д.; K_1 — константа равновесия реакции

$$NH_4CO_2NH_2 + 2H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

$$K_1 = \frac{[NH_4HCO_3]\,[NH_4OH]}{[NH_4CO_2NH_2]}.$$

Константа равновесия для приведенной реакции, должна иметь вид

$$K = \frac{[NH_4HCO_3]\,[NH_4OH]}{[NH_4CO_2NH_2]\,[H_2O]^2}.$$

Концентрация воды в водных растворах очень велика, а изменение этой концентрации, происходящее в процессе реакции, незначительно, поэтому можем принять, что концентрация воды величина постоянная. Тогда и квадрат концентрации воды величина постоянная. Отсюда

$$\frac{[NH_4HCO_3]\,[NH_4OH]}{[NH_4CO_2NH_2]} = K \cdot [H_2O]^2 = K_1.$$

Коэффициент M определяется по уравнению

$$\lg M = -\frac{2064}{T} + 7{,}38.$$

В данном случае

$$\lg M = -\frac{2064}{321} + 7{,}38 = 0{,}95, \quad M = 8{,}92.$$

Константа K_1 определяется по уравнению

$$\lg K_1 = -\frac{395}{T} + 1{,}67.$$

В данном случае

$$\lg K_1 = -\frac{395}{321} + 1{,}67 = 0{,}44, \quad K_1 = 2{,}765.$$

Концентрация m определяется по уравнению

$$m = a - d + g,$$

где a — концентрация общего аммиака в растворе (в н. д.), в данном случае она равна прямому титру раствора; d — концентрация общей углекислоты в растворе, н. д.; g — концентрация ионов HCO_3^- в растворе, н. д.

По заданию $a = 98{,}0$ н. д., $d = 69{,}5$ н. д. Концентрация g определяется по уравнению

$$g^2 = \left(n - d + \frac{2}{S}\right)g - \frac{d}{S} = 0,$$

где n — прямой титр раствора, н. д.,

$$S = \frac{K_3 + 1}{K_1\,K_3},$$

где K_3 — константа равновесия, определяемая из соотношения

$$K_3 = \frac{1}{K_1\,K_2},$$

K_2 — константа равновесия реакции

$$NH_4HCO_3 + NH_4OH \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

$$K_2 = \frac{[(NH_4)_2CO_3]}{[NH_4HCO_3]\,[NH_4OH]}$$

(см. пояснения к определению K_1).

Отсюда

$$K_3 = \frac{[NH_4CO_2NH_2]}{[(NH_4)_2CO_3]}.$$

K_3 — вычисляется по уравнению

$$\lg K_3 = -\frac{1322}{T} + 5{,}29.$$

Для данных условий

$$\lg K_3 = -\frac{1322}{321} + 5{,}29 = 1{,}17, \quad K_3 = 13{,}09.$$

Тогда

$$S = \frac{13{,}09 + 1}{13{,}09 \cdot 2{,}765} = 0{,}389.$$

Подставляем S в уравнение:

$$g^2 + \left(98{,}0 - 69{,}5 + \frac{2}{0{,}389}\right)g - \frac{69{,}5}{0{,}389} = 0, \quad g = 4{,}65 \text{ н. д.}$$

Концентрация m определяется из уравнения

$$m = 98{,}0 - 69{,}5 + 4{,}65 = 33{,}15 \text{ н. д.}$$

Тогда

$$p_{NH_3} = \frac{33{,}15 \cdot 8{,}92}{2{,}765} = 107 \textit{ мм рт. ст.}, \text{ или } 0{,}143 \cdot 10^5 \textit{ н/м}^2,$$

Газ, выходящий из колонны, имеет температуру 45°C и давление 960 *мм рт. ст.* или $1{,}28 \cdot 10^5$ *н/м²*. Упругость паров воды при даннной температуре 71,88 *мм рт. ст.*, или $0{,}096 \cdot 10^5$ *н/м²*. Принимаем, что соли в жидкости снижают давление паров воды на 20%. Тогда

$$p_{H_2O} = 0{,}096 \cdot 10^5 \cdot 0{,}8 = 0{,}077 \cdot 10^5 \textit{ н/м}^2.$$

Давление сухого газа без аммиака на выходе из колонны

$$1{,}28 \cdot 10^5 - 0{,}143 \cdot 10^5 - 0{,}077 \cdot 10^5 = 1{,}06 \cdot 10^5 \textit{ н/м}^2.$$

Его состав: 102,5 *кг* CO_2 и $144{,}6 + 249{,}8 = 394{,}4$ *кг* прочих газов.

Количество водяных паров в выходящем газе подсчитывается по уравнению

$$m_{H_2O}=\frac{n\,P_{H_2O}}{P_{с.г}}\cdot 18,$$

где n — число киломолей сухого газа, *кмоль*; $P_{с.г}$ — давление сухого газа;

$$m_{H_2O}=\frac{\left(\frac{102,5}{44}+\frac{394,4}{28}\right)0,077\cdot 10^5\cdot 18}{1,06\cdot 10^5}=21,4\ кг,$$

Соответственно в выходящем из колонны газе содержится NH_3

$$\frac{\left(\frac{102,5}{44}+\frac{394,4}{28}\right)0,143\cdot 10^5\cdot 17}{1,06\cdot 10^5}=37,5\ кг,\quad или\quad \frac{37,5\cdot 20}{17\cdot 5,34}=8,3\ н.д.$$

Состав выходящего из колонны газа:

CO_2	102,5 *кг* или	52,2 *нм*^{3}
NH_3	37,5 *кг*, или	49,4 *нм*^{3}
Прочие газы	394,4 *кг*, или	315,6 *нм*^{3}
H_2O	21,4 *кг*, или	26,6 *нм*^{3}
Итого	555,8 *кг*, или	443,8 *нм*^{3}

Процентное содержание CO_2 в выходящем газе:

$$\frac{52,2\cdot 100}{443,8}=11,76\%\ по\ объему.$$

Состав выходящей из колонны жидкости.

Количество осажденного в колонне бикарбоната натрия 1574,2 *кг*. Количество NH_4Cl, эквивалентное осажденному бикарбонату натрия

$$\frac{1574,2\cdot 53,5}{84}=1002,6\ кг\ или\ \frac{1574,2\cdot 20}{84\cdot 5,34}=70,1\ н.\ д.$$

Количество NaCl, израсходованное на осажденный $NaHCO_3$,

$$\frac{1002,6\cdot 58,5}{53,5}=1096,4\ кг.$$

Остается в растворе непрореагировавшего NaCl

$$1522,5-1096,4=426,1\ кг.$$

Содержание карбонатов аммония в колонной жидкости определяется соотношением между прямым титром и CO_2 в жидкости. Если бы аммонийные соли находились в виде бикарбоната, тогда количество углекислоты было бы равно удвоенному прямому титру, а если бы все аммонийные соли были в виде монокарбоната, тогда количество CO_2 равнялось бы прямому титру. Прямой титр определяется по балансу аммиака. Если бы аммиак не выдувался, общего аммиака в выходящем растворе было бы

$$\frac{98 \cdot 5,86}{5,34} = 107,5 \text{ н.д.}$$

С учетом же выдувания аммиака

$$107,5 - 8,3 = 99,2 \text{ н. д.}$$

Прямой титр определяется по разности между NH_3 (общ) и NH_3 (связ)

$$99,2 - 70,1 = 29,1 \text{ н. д.}$$

Разность между содержанием углекислого газа и прямым титром дает количество бикарбоната аммония в растворе:

$$38,8 - 29,1 = 9,7 \text{ н. д., или } \frac{9,7 \cdot 79 \cdot 5,34}{20} = 204,5 \text{ кг.}$$

Количество монокарбоната аммония определяется по разности между прямым титром и содержанием бикарбоната аммония:

$$29,1 - 9,7 = 19,4 \text{ н. д., или } \frac{19,4 \cdot 96 \cdot 5,34}{20 \cdot 2} = 248,6 \text{ кг.}$$

Состав жидкости, выходящей из колонны (в *кг*):

$NaCl$	426,1
NH_4Cl	1002,6
NH_4HCO_3	204,5
$(NH_4)_2CO_3$	248,6

Реакции, протекающие в колонне:

$$1)\ NH_4OH \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

Образовалось и удалилось с газами из колонны 37,5 *кг* NH_3. Осталось в жидкой фазе

$$\frac{37,5 \cdot 18}{17} = 39,7 \text{ кг } H_2O.$$

Израсходовано

$$\frac{37,5 \cdot 35}{17} = 77,2 \text{ кг } NH_4OH.$$

$$2)\ 2NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

Количество NH_4OH в поступающем в колонну растворе определяется по разности между прямым титром и содержанием CO_2

$$98,0 - 69,5 = 28,5 \text{ н. д., или } \frac{28,5 \cdot 35 \cdot 5,86}{20} = 292,3 \text{ кг}.$$

На реакцию израсходовано

$$292,3 - 77,2 = 215,1 \text{ кг } NH_4OH,$$

$$\frac{215,1 \cdot 44}{2 \cdot 35} = 135,2 \text{ кг } CO_2.$$

Образовалось

$$\frac{215,1 \cdot 96}{2 \cdot 35} = 295,0 \text{ кг } (NH_4)_2CO_3,$$

$$\frac{215,1 \cdot 18}{2 \cdot 35} = 55,3 \text{ кг } H_2O.$$

$$3)\ (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3$$

Принимаем, что соли углекислого аммония во входящем в карбонизационную колонну растворе находятся в виде $(NH_4)_2CO_3$. Они определяются по содержанию CO_2 в поступающем растворе:

$$\frac{69,5 \cdot 96 \cdot 5,86}{20 \cdot 2} = 977,4 \text{ кг } (NH_4)_2CO_3.$$

Израсходовано

$$977,4 + 295 - 248,6 = 1023,8 \text{ кг } (NH_4)_2CO_3,$$

$$\frac{1023,8 \cdot 44}{96} = 469,2 \text{ кг } CO_2,$$

$$\frac{1023,8 \cdot 18}{96} = 191,9 \text{ кг } H_2O.$$

Образовалось

$$\frac{1023,8 \cdot 79 \cdot 2}{96} = 1684,9 \text{ кг } NH_4HCO_3.$$

$$4)\ NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Сводный материальный баланс карбонизационной колонны (в *кг* на 1000 *кг* соды)

Компонент	Приход			В колонне при реакциях			Расход		
	с жидкостью	с газом	итого	образовалось	израсходовалось	итого	с жидкостью	с газом	итого
NaCl	1522,5		1522,5		1096,4	—1096,4	426,1		426,1
$(NH_4)_2CO_3$	977,4		977,4	295,0	1023,8	— 728,8	248,6		248,6
NH_4OH	292,3		292,3		292,3	— 292,3			0
NH_4HCO_3			0	1684,9	1480,4	+ 204,5	204,5		204,5
$NaHCO_3$			0	1574,2		+1574,2	1574,2		1574,2
NH_4Cl			0	1002,6		+1002,6	1002,6		1002,6
NH_3			0	37,5		+ 37,5		37,5	37,5
CO_2		706,9	706,9		604,4	— 604,4		102,5	102,5
H_2O	4181,2	9,9	4191,1	95,0	191,9	— 96,9	4072,8	21,4	4094,2
Прочие газы		394,4	394,4			0		394,4	394,4
Всего	6973,4	1111,2	8084,6	4689,2	4689,2	0	7528,8	555,8	8084,6

Образовалось

$$1574{,}2\ кг\ NaHCO_3\ и\ \frac{1574{,}2\cdot 53{,}5}{84} = 1002{,}6\ кг\ NH_4Cl.$$

Израсходовано

$$\frac{1574{,}2\cdot 79}{84} = 1480{,}4\ кг\ NH_4HCO_3,$$

$$\frac{1574{,}2\cdot 58{,}5}{84} = 1096{,}3\ кг\ NaCl.$$

Содержание воды во входящей в колонну жидкости рассчитывается по ее плотности. Масса жидкости

$$1190\cdot 5{,}86 = 6973{,}4\ кг.$$

В ней растворено солей

$$1522{,}5 + 977{,}4 + 292{,}3 = 2789{,}2\ кг.$$

Содержание воды

$$6973{,}4 - 2789{,}2 = 4181{,}2\ кг.$$

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) С жидкостью из колонны предварительной карбонизации при 48°С

$$q_1 = 6973{,}4\cdot 3{,}06\cdot 48 = 1\,024\,000\ кдж,$$

где 3,06 *кдж/кг·град* — теплоемкость жидкости при 48°С.

2) С газом на I вход

$$q_2 = (m_{CO_2} c_{CO_2} + m_{N_2} c_{N_2})\, t + m_{H_2O}\, i_{H_2O},$$

$$q_2 = (481{,}2\cdot 0{,}871 + 144{,}6\cdot 1{,}042)\, 35 + 4{,}6\cdot 2564 = 31\,740\ кдж,$$

где 0,871 — теплоемкость углекислого газа при $2{,}47\cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг·град*; 1,042 — теплоемкость азота при $1{,}17\cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг·град*; 2564 — энтальпия паров воды при $0{,}058\cdot 10^5$ *н/м²* и 35°С, *кдж/кг* (приложение, табл. XXI).

3) С газом на II вход

$$q_3 = (225{,}7\cdot 0{,}862 + 249{,}8\cdot 1{,}043)\, 35 + 5{,}3\cdot 2564 = 29\,520\ кдж,$$

где 0,862 — теплоемкость углекислого газа при $1\cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг·град*; 1,043 — теплоемкость азота при $1{,}74\cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг·град*; 2564 — энтальпия паров воды при $0{,}058\cdot 10^5$ *н/м²* и 35°С, *кдж/кг*.

4) От химических реакций:

а) $2NH_4OH\ (р) + CO_2\ (р) = (NH_4)_2CO_3\ (р) + H_2O\ (ж) + 81{,}74$ *кдж/моль*

$$Q_p = (941{,}86 + 285{,}84) - (2 \cdot 366{,}52 + 412{,}92) = 81{,}74 \text{ кдж на 1 моль } NH_4OH,$$

где 941,86—сумма теплот образования и растворения $(NH_4)_2CO_3$; 285,84 — теплота образования H_2O (ж); 366,52 — сумма теплот образования и растворения NH_4OH; 412,92 — сумма теплот образования и растворения CO_2, *кдж/моль*.

$$q_а = \frac{81{,}74 \cdot 1000 \cdot 215{,}1}{2 \cdot 35} = 250\,800 \text{ кдж};$$

б) $(NH_4)_2CO_3\ (р) + CO_2\ (р) + H_2O\ (ж) = 2NH_4HCO_3\ (р) + 12{,}40$ *кдж/моль*

$$Q_p = 2 \cdot 826{,}51 - (941{,}86 + 412{,}92 + 285{,}84) = 12{,}40 \text{ кдж на 1моль } (NH_4)_2CO_3,$$

где 826,51 — сумма теплот образования и растворения NH_4HCO_3, *кдж/моль*,

$$q_б = \frac{12{,}40 \cdot 1000 \cdot 1023{,}8}{96} = 132\,200 \text{ кдж};$$

в) $2NH_4HCO_3\ (р) + 2NaCl\ (р) = 2NaHCO_3\ (тв) + 2NH_4Cl\ (р) + 4{,}14$ на 2 *моль* NH_4HCO_3

(в этой реакции по закону Гесса учитываем коэффициенты предыдущих реакций),

$$Q_p = (2 \cdot 947{,}40 + 2 \cdot 299{,}45) - (2 \cdot 826{,}51 + 2 \cdot 418{,}27) = 4{,}14 \text{ кдж на 2 моль } NH_4HCO_3,$$

где 947,40 — теплота образования $NaHCO_3$; 299,45 — сумма теплот образования и растворения NH_4Cl; 418,27 — сумма теплот образования и растворения $NaCl$, *кдж/моль*,

$$q_в = \frac{4{,}14 \cdot 1000 \cdot 1574{,}2}{2 \cdot 84} = 38\,790 \text{ кдж},$$

$$q_4 = 250\,800 + 132\,200 + 38\,790 = 421\,790 \text{ кдж}.$$

5) Теплота растворения углекислого газа

$$q_5 = \frac{19{,}41 \cdot 1000 \cdot 604{,}4}{44} = 266\,600 \text{ кдж},$$

где 19,41 — теплота растворения CO_2, *кдж/моль*.

$$Q_{прих} = 1\,024\,000 + 31\,740 + 29\,520 + 421\,790 + 266\,600 = 1\,773\,650 \text{ кдж}.$$

Расход тепла.

1) С суспензией на фильтры при 28°С:

а) с жидкостью

$$7528{,}8 - 1574{,}2 = 5954{,}6 \text{ кг жидкости},$$

$$q_а = 5954{,}6 \cdot 3{,}01 \cdot 28 = 501\,900 \text{ кдж},$$

где 3,01 — теплоемкость жидкости после карбонизации, *кдж/кг·град*;

б) с осадком

$$q_б = 1574{,}2 \cdot 1{,}17 \cdot 28 = 51\,600 \text{ кдж},$$

где 1,17 — теплоемкость осадка бикарбоната натрия, *кдж/кг·град*.

$$q_1 = 501\,900 + 51\,600 = 553\,500 \text{ кдж}.$$

2) С газами в первый поглотитель газа колонн при 45°С

$$q_2 = (102{,}5 \cdot 0{,}843 + 394{,}4 \cdot 1{,}028 + 37{,}5 \cdot 2{,}136)\,45 + 21{,}4 \cdot 2584 = 81\,040 \text{ кдж},$$

где 0,843, 1,028, 2,136 — теплоемкость CO_2, N_2, NH_3 при 45°С, *кдж/кг·град*; 2584 — энтальпия паров воды при 45°С и $0{,}077 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}, *кдж/кг*.

3) Расход на реакцию

$$NH_4OH\,(р) = NH_3\,(г) + H_2O\,(ж) - 34{,}49 \text{ кдж/моль}$$

$$Q_р = (46{,}19 + 285{,}84) - 366{,}52 = 34{,}49 \text{ кдж на 1 моль}$$

где 46,19 — теплота образования NH_3, *кдж/моль*,

$$q_3 = \frac{34{,}49 \cdot 1000 \cdot 37{,}5}{17} = 76\,100 \text{ кдж}.$$

4) Потери тепла в окружающую среду подсчитываются по уравнению

$$q_4 = \alpha F \Delta t \tau 10^{-3} \text{ кдж},$$

где α — коэффициент теплоотдачи, *вт/м*^{2}*·град*; F — поверхность колонны, *м*^{2}; Δt — разность между температурой стенок колонны и температурой окружающей среды, °С; τ — коэффициент перехода от часов к секундам, *сек/ч*; 10^{-3} — коэффициент перехода от джоулей к килоджоулям.

Принимаем температуру стенки колонны $t_{ст}^{II} = 40$°С, температуру окружающей среды $t_{ок.ср} = 20$°С. Тогда

$$\alpha = 9{,}3 + 0{,}058\, t_{ст}^{II},$$

$$\alpha = 9{,}3 + 0{,}058 \cdot 40 = 11{,}63 \text{ вт/м}^2 \cdot \text{град},$$

$$\Delta t = 40 - 20 = 20 \text{ град}.$$

Размеры типовой карбонизационной колонны: $d = 2{,}68$ *м*, $H = 26{,}8$ *м*, $F = 226$ *м*^{2}. Отсюда

$$q_4 = \frac{11{,}63 \cdot 3600 \cdot 10^{-3} \cdot 226 \cdot 20 \cdot 1000}{6670} = 28\,400 \text{ кдж на } 1000 \text{ кг соды},$$

где 6670 — часовая производительность карбонизационной колонны, *кг/ч*.

5) Тепло q_5, отводимое в холодильниках колонны, определяем по тепловому балансу

$$Q_{расх} = Q_{прих},$$

$$Q_{расх} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5,$$

$$Q_{расх} = 553\,500 + 81\,040 + 76\,100 + 28\,400 + q_5 = 739\,040 + q_5,$$

$$1\,773\,650 = 739\,040 + q_5, \quad q_5 = 1\,034\,610 \text{ кдж}.$$

Сводный тепловой баланс карбонизационной колонны
(в *кдж* на 1000 *кг* соды)

Приход			Расход		
статья	*кдж*	%	статья	*кдж*	%
С жидкостью	1 024 000	57,7	С суспензией	553 500	31,2
С газами в I вход .	31 740	1,8	С газами	81 040	4,6
С газами во II вход .	29 520	1,7	На химические реакции . .	76 100	4,3
От химических реакций	421 790	23,8	Потери в окружающую среду	28 400	1,6
Теплота растворения .	266 600	15,0	Отводится в холодильниках	1 034 610	58,3
Итого	1 773 650	100,0	Всего	1 773 650	100,0

8. Печь для кальцинации бикарбоната натрия

Исходные данные

Состав сырого бикарбоната (в %):

$NaHCO_3$	81
$(NH_4)_2CO_3$	1,5
NH_4HCO_3	0,7
NH_4Cl	0,1
$NaCl$	0,35
Na_2SO_4	0,06
H_2O	16,29

Состав кальцинированной соды (в %):

Na_2CO_3	93,58
$NaHCO_3$	5,42
Безвозвратные потери соды (унос с газами) (в % от готового продукта)	0,15
Температура поступающего бикарбоната (в °С)	25
Температура выгружаемой соды (в °С)	160
Температура выходящих газов (в°С)	130

Технологическая схема кальцинации принята с безретурным питанием содовых печей.

Материальный расчет.

С учетом потерь в печи образуется технической соды

$$1000\,(1+0{,}0015)=1001{,}5\ \text{кг}.$$

В этом количестве содержится Na_2CO_3

$$1001{,}5\cdot 0{,}9358=937{,}2\ \text{кг}.$$

На 937,2 *кг* соды потребуется бикарбоната натрия

$$\frac{937{,}2\cdot 2\cdot 84}{106}=1485{,}4\ \text{кг}.$$

В готовой кальцинированной соде содержится 5,42% неразложившегося бикарбоната натрия, т. е. на 1001,5 *кг* соды — 54,3 *кг*. С учетом этих потерь потребуется бикарбоната натрия

$$1485{,}4+54{,}3=1539{,}7\ \text{кг}.$$

По реакции

$$NH_4Cl+NaHCO_3\longrightarrow NH_4HCO_3+NaCl$$

на 1 *кг* NH_4Cl расходуется $NaHCO_3$

$$\frac{1\cdot 84}{53{,}5}=1{,}57\ \text{кг}.$$

Обозначим массу хлористого аммония, находящегося в бикарбонате натрия, через X. С этим количеством NH_4Cl взаимодействует $1{,}57\ X$ *кг* $NaHCO_3$. Всего должно быть загружено в печь $1539{,}7+1{,}57X$ *кг* $NaHCO_3$, что составляет 81% от массы сырого бикарбоната. По условию X равен 0,1% от этой массы. Отсюда

$$\begin{array}{r|l} (1539{,}7+1{,}57X)\text{———— } 81\% & (1539{,}7+1{,}57X)\,0{,}1=81X \\ X\text{ ————}0{,}1\% & X=1{,}9\ \text{кг}\ NH_4Cl \end{array}$$

С этим количеством хлористого аммония взаимодействует $1{,}57\cdot 1{,}9=3{,}0$ *кг* $NaHCO_3$.

На 1000 *кг* готовой соды должно быть загружено в печь бикарбоната

$$1539{,}7 + 3{,}0 = 1542{,}7 \text{ кг}.$$

Состав сырого бикарбоната, поступающего в печь для кальцинации:

	кг	%
$NaHCO_3$	1542,7	81
$(NH_4)_2CO_3$	28,6	1,5
NH_4HCO_3	13,3	0,7
NH_4Cl	1,9	0,1
$NaCl$	6,7	0,35
Na_2SO_4	1,2	0,06
H_2O	310,2	16,29
Итого	1904,6	100,00

Реакции, протекающие в процессе кальцинации.

$$1)\ NH_4Cl + NaHCO_3 \longrightarrow NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O - Q$$

Расходуется 1,9 *кг* NH_4Cl, 3,0 *кг* $NaHCO_3$. Образуется

$$\frac{1{,}9 \cdot 58{,}5}{53{,}5} = 2{,}1 \text{ кг } NaCl,$$

$$\frac{1{,}9 \cdot 17}{53{,}5} = 0{,}6 \text{ кг } NH_3,$$

$$\frac{1{,}9 \cdot 44}{53{,}5} = 1{,}6 \text{ кг } CO_2,$$

$$\frac{1{,}9 \cdot 18}{53{,}5} = 0{,}6 \text{ кг } H_2O.$$

$$2)\ NH_4HCO_3 \longrightarrow NH_3 + CO_2 + H_2O - Q$$

Расходуется 13,3 *кг* NH_4HCO_3. Образуется

$$\frac{13{,}3 \cdot 17}{79} = 2{,}9 \text{ кг } NH_3,$$

$$\frac{13{,}3 \cdot 44}{79} = 7{,}4 \text{ кг } CO_2,$$

$$\frac{13{,}3 \cdot 18}{79} = 3{,}0 \text{ кг } H_2O.$$

$$3)\ (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O - Q$$

Расходуется 28,6 *кг* $(NH_4)_2CO_3$. Образуется

$$\frac{28{,}6 \cdot 34}{96} = 10{,}1 \text{ кг } NH_3,$$

$$\frac{28{,}6 \cdot 44}{96} = 13{,}1 \text{ кг } CO_2,$$

$$\frac{28{,}6 \cdot 18}{96} = 5{,}4 \text{ кг } H_2O.$$

$$4)\ 2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O - Q$$

Расходуется

$$1542{,}7 - 54{,}3 - 3{,}0 = 1485{,}4 \text{ кг } NaHCO_3.$$

Образуется

$$937{,}2 \text{ кг } Na_2CO_3,$$

$$\frac{1485{,}4 \cdot 44}{168} = 389{,}0 \text{ кг } CO_2,$$

$$\frac{1485{,}4 \cdot 18}{168} = 159{,}2 \text{ кг } H_2O.$$

Всего образуется

$$0{,}6 + 2{,}9 + 10{,}1 = 13{,}6 \text{ кг } NH_3,$$

$$1{,}6 + 7{,}4 + 13{,}1 + 389{,}0 = 411{,}1 \text{ кг } CO_2,$$

$$0{,}6 + 3{,}0 + 5{,}4 + 159{,}2 = 168{,}2 \text{ кг } H_2O.$$

Тепловой расчет.

Приход тепла.

1) Тепло, вносимое в печь топливом, сгорающим в топке под барабаном печи. Расчет производится на условное топливо с теплотворной способностью 29 300 *кдж/кг*. Количество топлива (в *кг*), необходимое для получения 1000 *кг* кальцинированной соды, принимаем за X и определяем его из теплового баланса.

$$q_1 = 29\,300\,X \text{ кдж}.$$

2) Тепло, поступающее в барабан с бикарбонатом натрия,

$$q_2 = (1904{,}6 - 310{,}2)\,1{,}17 \cdot 25 + 310{,}2 \cdot 104{,}8 = 79\,150 \text{ кдж},$$

где 1,17 — теплоемкость бикарбоната натрия, *кдж/кг·град*; 104,8 — энтальпия воды, *кдж/кг*.

$$Q_{\text{прих}} = 29\,300X + 79\,150 \text{ кдж}.$$

Сводный материальный баланс печи для кальцинации бикарбоната натрия (в *кг* на 1000 *кг* соды)

Компонент	Приход с сырым бикарбонатом	В печи по реакциям			Расход		
		образовалось	использовано	итого	готовой соды	газов	всего
NaCl	6,7	2,1		+2,1	8,8		8,8
$NaHCO_3$	1542,7		1488,4	—1488,4	54,2	0,1	54,3
Na_2SO_4	1,2				1,2		1,2
Na_2CO_3		937,2		+937,2	935,8	1,4	937,2
NH_4Cl	1,9		1,9	—1,9			0
$(NH_4)_2CO_3$	28,6		28,6	—28,6			0
NH_4HCO_3	13,3		13,3	—13,3			0
CO_2		411,1		+411,1		411,1	411,1
NH_3		13,6		+13,6		13,6	13,6
H_2O	310,2	168,2		+168,2		478,4	478,4
Всего	1904,6	1532,2	1532,2	0	1000,0	904,6	1904,6

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое выходящей содой,

$$q_1 = 1000 \cdot 1,13 \cdot 160 = 181\,000 \text{ кдж},$$

где 1,13 — теплоемкость соды, *кдж/кг·град*.

2) Тепло, расходуемое на эндотермические реакции:

а) NH_4Cl (тв) + $NaHCO_3$ (тв) = $NaCl$ (тв) + NH_3 (г) + CO_2 (г) + H_2O (г) — — 170,35 *кдж/моль*

$$Q_p = (410,90 + 46,19 + 393,51 + 241,84) - (315,39 + 947,40) = -170,35 \text{ кдж на 1 моль } NH_4Cl,$$

где 410,90 — теплота образования $NaCl$, *кдж/моль*; 46,19 — теплота образования NH_3, *кдж/моль*; 393,51 — теплота образования CO_2, *кдж/моль*; 241,84 — теплота образования H_2O (г), *кдж/моль*; 315,39 — теплота образования $NaHCO_3$, *кдж/моль*,

$$q_а = \frac{170,35 \cdot 1000 \cdot 1,9}{53,5} = 6050 \text{ кдж};$$

б) $2NaHCO_3$ (тв) = Na_2CO_3 (тв) + CO_2 (г) + H_2O (г) — 130,45 *кдж/моль*

$$Q_p = (1129,00 + 393,51 + 241,84) - (2 \cdot 947,40) = -130,45 \text{ кдж на 1 моль } Na_2CO_3,$$

где 1129,00 — теплота образования Na_2CO_3, *кдж/моль*,

$$q_б = \frac{130,45 \cdot 1000 \cdot 937,2}{106} = 1\,153\,000 \text{ кдж};$$

в) $(NH_4)_2CO_3$ (тв) = $2NH_3$ (г) + CO_2 (г) + H_2O (г) — 199,44 *кдж/моль*

$$Q_p = (2 \cdot 46,19 + 393,51 + 241,84) - 927,17 = -199,44 \text{ кдж на 1 моль } (NH_4)_2CO_3,$$

где 927,17 — теплота образования $(NH_4)_2CO_3$, *кдж/моль*,

$$q_в = \frac{199,44 \cdot 1000 \cdot 28,9}{96} = 60\,000 \text{ кдж};$$

г) NH_4HCO_3 (тв) = NH_3 (г) + CO_2 (г) + H_2O (г) — 171,33 *кдж/моль*

$$Q_p = (46,19 + 393,51 + 241,84) - 852,87 = -171,33 \text{ кдж на 1 моль } NH_4HCO_3,$$

где 852,87 — теплота образования NH_4HCO_3, *кдж/моль*,

$$q_г = \frac{171,33 \cdot 1000 \cdot 13,3}{84} = 27\,100 \text{ кдж};$$

$$q_2 = 6050 + 1\,153\,000 + 60\,000 + 27\,100 = 1\,246\,150 \text{ кдж}.$$

3) Тепло, уносимое с газами,

$$q_3 = (411,1 \cdot 0,885 + 13,6 \cdot 2,218 + 168,2 \cdot 1,876)\ 130 + 310,2 \cdot 2741 = 942\,500\ \textit{кдж},$$

где 0,885, 2,218, 1,876 — теплоемкости CO_2, NH_3 и H_2O (г), *кдж/кг·град*; 2741 — энтальпия паров воды, *кдж/кг*.

Тепло испарения воды, полученной в результате реакций, учтено при расчете тепла реакций.

4) Тепло содовой пыли, уносимой с газами,

$$q_4 = 1,5 \cdot 1,13 \cdot 130 = 220\ \textit{кдж}.$$

$$Q_{расх} = 181\,000 + 1\,246\,150 + 942\,500 + 220 = 2\,369\,870\ \textit{кдж}.$$

$$Q_{прих} = Q_{расх};\ 29\,300X + 79\,150 = 2\,369\,870\ \textit{кдж}.$$

Отсюда $X = 78,18$ *кг* условного топлива на 1000 *кг* соды. Практический расход топлива с учетом к.п.д. топки будет значительно выше.

Сводный тепловой баланс печи для кальцинации бикарбоната натрия (на 1000 *кг* соды)

Приход			Расход		
статья	*кдж*	%	статья	*кдж*	%
От сгорания топлива $29\,300 \cdot 78,18 =$	2 290 720	96,7	С содой	181 000	7,7
			На реакции	1 246 150	52,4
С бикарбонатом натрия	79 150	3,3	С газами	942 500	39,9
			С содовой пылью	220	
Всего	2 369 870	100,0	Всего	2 369 870	100,0

Производительность печи.

Принимаем следующие габариты печи для кальцинации соды: внешний диаметр 2,8 *м*, длина обогреваемой цилиндрической части барабана 23,5 *м*.

Обогреваемая поверхность барабана печи

$$3,14 \cdot 2,8 \cdot 23,5 = 205\ м^2.$$

Съем соды с 1 $м^2$ печи 1050 *кг/сутки*.

Производительность печи

$$1050 \cdot 205 = 216\,000\ \textit{кг/сутки},\ \text{или}\ 9000\ \textit{кг/ч}.$$

Материальный и тепловой балансы печи кальцинации (в расчете на 1 *ч*) студенты составляют самостоятельно.

Б. Производство каустической соды известковым методом

Едкий натр, или каустическая сода, называемая сокращенно каустиком, имеет широкое применение в различных отраслях промышленности: в производстве мыла, искусственного волокна, бумаги, в промышленности органического синтеза, нефтяной, металлургической и многих других. Наиболее распространен известковый способ получения едкого натра (98% всей мировой продукции $NaOH$, получаемой химическими методами). Основное сырье для получения каустической соды этим методом — раствор соды и известь.

Производство едкого натра химическими способами обычно комбинируется с производством кальцинированной соды. В этом случае экономичнее содовый раствор получать декарбонизацией бикарбоната натрия, являющегося полупродуктом в производстве кальцинированной соды. В твердой извести часть CaO находится в связанном состоянии — в виде соединений с SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CO_2. При получении едкого натра с содой реагирует только свободная известь, называемая активной известью CaO (акт).

При применении твердой извести сначала протекает реакция гашения извести водой

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + Q$$

Образование едкого натра осуществляется типичным способом получения солей по реакции обменного разложения

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3$$

В результате реакции образуется едкий натрий и малорастворимая соль $CaCO_3$, что дает возможность легко осуществлять их разделение декантацией или фильтрованием.

Технологическая схема получения едкого натра известковым способом. На рис. 20 представлена технологическая схема получения каустической соды известковым способом. Раствор соды подается из отделения декарбонизации содового производства в сборник для приготовления содового раствора *1*. Туда же подаются слабый щелок после промывки шлама и раствор соды, выпадающей в процессе выпарки щелока. Дозируют жидкости для приготовления нормального содового раствора с помощью регуляторов. Приготовленный содовый раствор центробежным насосом подается во вращающийся гаситель-каустификатор *2*. Туда же из бункера *3* поступает известь. Образовавшаяся в гасителе-каустификаторе суспензия сливается через рукав в приемник. Через другой рукав выгружаются отбросы гашения в вагонетку, промываются водой и отвозятся в отвал. Основной процесс гашения заканчивается в каустификаторе первой ступени *4*, куда суспензия подается центробежным насосом. Шлам от жидкости отделяют в отстойнике первой каустификации *5*. Осветленная жидкость стекает в резервуар слабых щелоков *6*, далее направляется в выпарное отделение и на плавку каустика. Шлам, содержащий еще некоторое количество непрореагировавшей CaO, посту

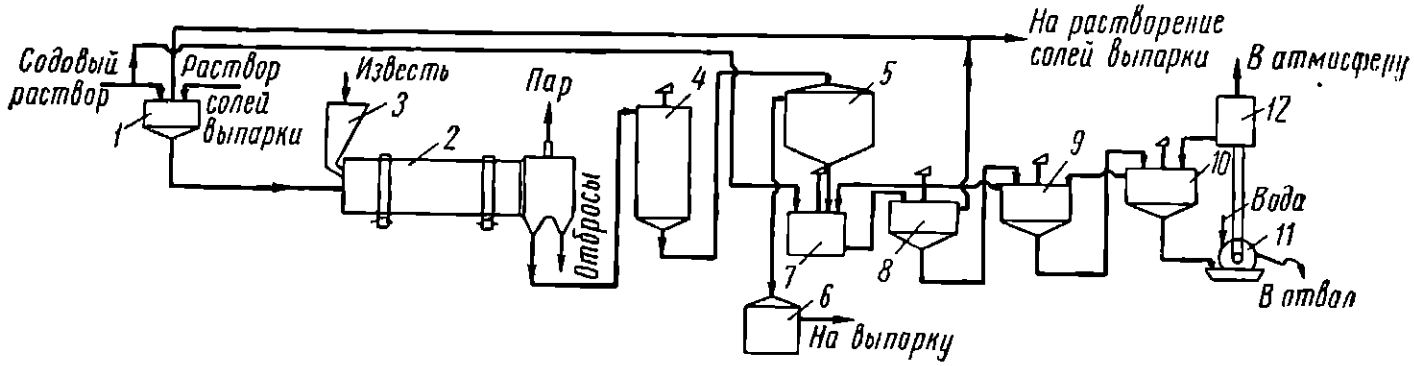


Рис. 20. Схема производства каустической соды:

1 — сборник содового раствора; *2* — гаситель-каустификатор; *3* — бункер для извести; *4* — каустификатор первой ступени; *5* — отстойник первой каустификации; *6* — резервуар слабых щелоков; *7* — каустификатор второй ступени; *8* — отстойник второй каустификации; *9* — первый промыватель; *10* — последний промыватель; *11* — вакуум-фильтр; *12* — сепаратор

пает на вторую каустификацию в аппарат с мешалкой *7*, куда дополнительно подается содовый раствор.

После второй каустификации суспензия насосом подается в отстойник второй каустификации *8*. Осветленная жидкость из отстойника направляется на растворение солей выпарки и на приготовление содового раствора. Затем следует отмывка шлама от захваченного им каустика. Шлам насосами перекачивается последовательно через несколько промывателей (на рисунке показаны два: первый *9* и последний *10*); противотоком подается промывная вода. Из последнего промывателя шлам поступает в корыто вакуум-фильтра *11*, в котором он отжимается от промывной воды и промывается чистой водой. Затем шлам направляется в отвал. Вода из вакуум-фильтра отделяется от воздуха в сепараторе *12* и подается в последний промыватель. Затем она проходит все промыватели в обратном порядке. Из первого промывателя промывная вода направляется в каустификатор второй ступени.

Гаситель-каустификатор

Исходные данные

Состав содового раствора (в н. д., см. стр. 254):

Na_2CO_3	58,5
$NaOH$	19,5
$NaCl$	0,1
Na_2SO_4	7,0

Состав извести (в %)	
CaO	86
$CaCO_3$	14
(В общее количество $CaCO_3$ включены также примеси, содержащиеся в извести.)	
Избыток CaO (акт) по отношению к соде (в %):	5
Плотность содового раствора (в *кг/м³*)	1150
Степень каустификации раствора (в %)	72
Потери извести с отбросами (в %)	7
$Ca(OH)_2$ в отбросах на сухое вещество (в %)	40
Потери растворенных веществ с отбросами (в %)	1,00
Температура поступающего содового раствора (в °С)	80
Температура поступающей извести (в °С)	50
Температура выходящей суспензии (в °С)	97

Материальный расчет.

Расчет ведется на 1000 *кг* извести.

В процессе каустификации протекают следующие реакции:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + Q$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3 - Q$$

С учетом избытка CaO (акт) на 1000 *кг* извести следует взять соды

$$\frac{860 \cdot 106}{1,05 \cdot 56} = 1550,3 \text{ кг}.$$

Зная содержание соды в растворе (в н. д.), можно подсчитать объем содового раствора:

$$\frac{1550,3 \cdot 20}{58,5 \cdot 53} = 10,0 \text{ м}^3.$$

Масса содового раствора

$$10,0 \cdot 1150 = 11\,500,0 \text{ кг}.$$

С этим объемом содового раствора вводится едкого натра

$$\frac{19,5 \cdot 40 \cdot 10}{20} = 390,0 \text{ кг},$$

хлористого натрия

$$\frac{0,1 \cdot 58,5 \cdot 10}{20} = 2,9 \text{ кг},$$

сульфата натрия

$$\frac{7 \cdot 71 \cdot 10}{20} = 248{,}5 \text{ кг}.$$

Количество воды в содовом растворе

$$11\,500 - (1550{,}3 + 390{,}0 + 2{,}9 + 248{,}5) = 9308{,}3 \text{ кг}.$$

Общее содержание щелочи в растворе в пересчете на Na_2CO_3

$$1550{,}3 + \frac{390{,}0 \cdot 106}{2 \cdot 40} = 2067{,}0 \text{ кг}.$$

Зная степень каустификации раствора в гасителе-каустификаторе, можно определить содержание NaOH и Na_2CO_3 в выходящем из гасителя растворе:

$$\frac{2067{,}0 \cdot 2 \cdot 40 \cdot 0{,}72}{106} = 1123{,}2 \text{ кг NaOH},$$

$$2067 \cdot 0{,}28 = 578{,}8 \text{ кг } Na_2CO_3.$$

Количество NaOH, образовавшегося в гасителе-каустификаторе,

$$1123{,}2 - 390{,}0 = 733{,}2 \text{ кг}.$$

На гашение 860 *кг* CaO в гасителе требуется воды

$$\frac{860 \cdot 18}{56} = 276{,}4 \text{ кг}.$$

При этом образуется

$$\frac{860 \cdot 74}{56} = 1136{,}4 \text{ кг } Ca(OH)_2.$$

Для получения 733,2 *кг* едкого натра требуется соды и извести

$$\frac{733{,}2 \cdot 106}{2 \cdot 40} = 971{,}5 \text{ кг } Na_2CO_3,$$

$$\frac{733{,}2 \cdot 74}{2 \cdot 40} = 678{,}2 \text{ кг } Ca(OH)_2.$$

При этом образуется $CaCO_3$

$$\frac{733{,}2 \cdot 100}{2 \cdot 40} = 916{,}5 \text{ кг}.$$

Потери CaO с отбросами

$$\frac{860 \cdot 7}{100} = 60{,}2 \text{ кг}.$$

В гидратированном состоянии это будет соответствовать следующему количеству $Ca(OH)_2$:

$$\frac{60{,}2 \cdot 74}{56} = 79{,}6 \text{ кг},$$

что соответствует 40% от массы сухих отбросов. Отсюда масса отбросов в сухом состоянии равна

$$\frac{79{,}6 \cdot 100}{40} = 199{,}0 \text{ кг}.$$

В отбросах, кроме $Ca(OH)_2$ и воды, содержатся NaOH, Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl, $CaCO_3$. По условию потери растворимых веществ с отбросами составляют 1%, т. е. в отбросах содержится: $1123{,}2 \cdot 0{,}01 = 11{,}2$ *кг* NaOH, $578{,}8 \cdot 0{,}01 = 5{,}8$ *кг* Na_2CO_3, $248{,}5 \cdot 0{,}01 = 2{,}5$ *кг* Na_2SO_4, $2{,}9 \cdot 0{,}01 = 0{,}03$ *кг* NaCl. Количеством хлористого натрия в отбросах при дальнейших расчетах пренебрегаем.

Таким образом, количество $CaCO_3$ в отбросах найдем по разности

$$199{,}0 - (79{,}6 + 11{,}2 + 5{,}8 + 2{,}5) = 99{,}9 \text{ кг}.$$

Если в отбросах находится 1% растворимых веществ, следовательно, в них содержится 1% раствора, а значит и 1% от массы воды, находившейся в суспензии к моменту отделения отбросов. Как указано ранее, с содовым раствором поступает 9308,3 *кг* воды. Часть этой воды (276,4 *кг*) расходуется на гашение извести. Остается $9308{,}3 - 276{,}4 = 9031{,}9$ *кг* H_2O. При каустификации испаряется некоторое количество воды, которое мы обозначим X. Тогда к моменту отделения отбросов в растворе имелось $9031{,}9 - X$ *кг* воды. С отбросами удаляется 1% от этого количества, т. е. $90{,}3 - 0{,}01X$ *кг* H_2O и поступает в каустификатор первой ступени $8941{,}6 - 0{,}99X$ *кг* ее.

Состав суспензии, выходящей из гасителя-каустификатора:

$1550{,}3 - (971{,}5 + 5{,}8) = 573{,}0$ *кг* Na_2CO_3.

$1123{,}2 - 11{,}2 = 1112{,}0$ *кг* NaOH.

$248{,}5 - 2{,}5 = 246{,}0$ *кг* Na_2SO_4.

2,9 *кг* NaCl.

$1136{,}4 - (678{,}2 + 79{,}6) = 378{,}6$ *кг* $Ca(OH)_2$.

$1056{,}5 - 99{,}9 = 956{,}6$ *кг* $CaCO_3$.

$8941{,}6 - 0{,}99X$ *кг* H_2O.

Всего . . . . $12\,210{,}7 - 0{,}99X$ *кг*

Для нахождения количества испарившейся воды X производим тепловой расчет гасителя-каустификатора.

Приход тепла.

1) С известью

$$q_1 = 1000 \cdot 0{,}795 \cdot 50 = 40\,000 \text{ кдж},$$

где 0,795 — теплоемкость извести, *кдж/кг·град*.

2) С содовым раствором

$$q_2 = 11\,500 \cdot 3{,}684 \cdot 80 = 3\,389\,000 \text{ кдж},$$

где 3,684 — теплоемкость содового раствора, *кдж/кг·град*.

3) От экзотермической реакции

$$CaO \text{ (тв)} + H_2O \text{ (ж)} = Ca(OH)_2 \text{ (тв)} + 65{,}26 \text{ кдж/моль}$$

$$Q_p = 986{,}20 - (635{,}10 + 285{,}84) = 65{,}26 \text{ кдж на 1 моль } CaO,$$

где 986,20 — теплота образования $Ca(OH)_2$, *кдж/моль*; 635,10 — теплота образования CaO, *кдж/моль*; 285,84 — теплота образования H_2O (ж), *кдж/моль*,

$$q_3 = \frac{65{,}26 \cdot 1000 \cdot 860}{56} = 1\,002\,000 \text{ кдж}.$$

4) Теплота растворения $Ca(OH)_2$

$$q_4 = \frac{16{,}25 \cdot 678{,}2 \cdot 1000}{74} = 149\,000 \text{ кдж},$$

где 16,25 — теплота растворения $Ca(OH)_2$, *кдж/моль*;

$$Q_{\text{прих}} = 40\,000 + 3\,389\,000 + 1\,002\,000 + 149\,000 = 4\,580\,000 \text{ кдж}.$$

Расход тепла.

1) С суспензией при 97°C:

а) с осадком $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$

$$(956{,}6 + 378{,}6)\, 1{,}09 \cdot 97 = 141\,200 \text{ кдж},$$

где 1,09 — теплоемкость осадка, *кдж/кг·град*;

б) с раствором

$$[12\,210{,}7 - (956{,}6 + 378{,}6) - 0{,}99\,X]\, 3{,}60 \cdot 97 = 3\,798\,000 - 345{,}7\,X \text{ кдж},$$

$$q_1 = 141\,200 + 3\,798\,000 - 345{,}7\,X = 3\,939\,200 - 345{,}7\,X \text{ кдж}.$$

2) На эндотермическую реакцию

$$Na_2CO_3 \text{ (р)} + Ca(OH)_2 \text{ (р)} = 2NaOH \text{ (р)} + CaCO_3 \text{ (тв)} - 18{,}29 \text{ кдж/моль}$$

$$Q_p = (2 \cdot 469{,}61 + 1206{,}00) - (1161{,}06 + 1002{,}45) = -18{,}29 \text{ кдж на 1 моль } Ca(OH)_2,$$

где 469,61 — сумма теплот образования и растворения NaOH, *кдж/моль*, 1206,00 — теплота образования $CaCO_3$, *кдж/моль*, 1161,06 — сумма теплот образования и растворения Na_2CO_3, *кдж/моль*, 1002,45 — сумма теплот образования и растворения $Ca(OH)_2$,

$$q_2 = \frac{18,29 \cdot 1000 \cdot 678,2}{74} = 168\,000 \text{ кдж}.$$

3) С отбросами

$$q_3 = 199,0 \cdot 0,92 \cdot 97 + (90,3 - 0,01\,X)\,406,5 = 54\,466 - 4,1\,X \text{ кдж},$$

где 406,5 — энтальпия воды при 97°С (приложение, табл. XX).

4) С парами воды

$$q_4 = 2671X \text{ кдж},$$

где 2671 — энтальпия сухого пара при 97° С, *кдж/кг* (приложение табл. XX);

5) Потери тепла в окружающую среду

$$q_5 = \alpha F \Delta t \tau \cdot 10^{-3},$$

где α — коэффициент теплоотдачи, *вт/м²·град*; F — поверхность гасителя, $м^2$; Δt — разность между температурой стенки и температурой окружающей среды, *град*; τ — коэффициент перехода от секунды к часам; 10^{-3} — коэффициент перехода от джоулей к килоджоулям.

Принимаем температуру стенки гасителя $t_{ст}^{II} = 50°C$ и температуру окружающей среды $t_{ок.ср} = 20°C$.

$$\alpha = 9,3 + 0,058\,t_{ст}^{II} = 9,3 + 0,058 \cdot 50 = 12,21 \text{ вт/м}^2\cdot\text{град}.$$

Размеры гасителя:

$$d = 2,75 \text{ м},\ \text{длина } 9 \text{ м},\ F = 3,14 \cdot 2,75 \cdot 9 = 77,7 \text{ м}^2,$$

$$q_5 = 12,21 \cdot 77,7 \cdot 30 \cdot 3600 \cdot 10^{-3} = 102\,500 \text{ кдж},$$

$$Q_{расх} = 3\,939\,200 - 345,7X + 168\,000 + 54\,466 - 4,1X + 2671X + 102\,500 =$$
$$= 4\,264\,166 + 2321,2X.$$

Из уравнения теплового баланса следует

$$4\,580\,000 = 4\,264\,166 + 2321,2X,$$

$$X = \frac{4\,580\,000 - 4\,264\,166}{2321,2} = 136,1 \text{ кг}.$$

Тогда после испарения в растворе содержится 9031,9 — 136,1 = = 8895,8 *кг* H_2O, в том числе в отбросах 89,0 *кг* и в суспензии 8806,8 *кг*.

Сводный материальный баланс гасителя-каустификатора (в *кг* на 1000 *кг* извести)

Компонент	Приход			В гасителе при реакциях			Расход			
	содовый раствор	известь	всего	образуется	расходуется	итого	суспензия	отбросы	пар	всего
Na_2CO_3	1550,3		1550,3		971,5	—971,5	573,0	5,8		578,8
$NaOH$	390,0		390,0	733,2		+733,2	1112,0	11,2		1123,2
CaO		860,0	860,0		860,0	—860,0				0
$Ca(OH)_2$				1136,4	678,2	+453,2	378,6	79,6		458,2
$CaCO_3$		140,0	140,0	916,5		+916,5	956,6	99,9		1056,5
Na_2SO_4	248,5		248,5				246,0	2,5		248,5
$NaCl$	2,9		2,9				2,9			2,9
H_2O	9308,3		9308,3		276,4	—276,4	8806,8	89,0	136,1	9031,9
Всего . . .	11 500,0	1000,0	12 500,0	2786,1	2786,1	0	12 075,9	288,0	136,1	12 500,0

Сводный тепловой баланс гасителя-каустификатора (на 1000 *кг* извести)

Приход			Расход		
статья	*кдж*	%	статья	*кдж*	%
С известью	40 000	0,87	С суспензией	3 891 900	84,98
С содовым раствором	3 389 000	74,00	На эндотермические реакции	168 000	3,67
От экзотермических реакций	1 002 000	21,88	С отбросами	53 900	1,18
Теплота растворения $Ca(OH)_2$	149 000	3,25	С парами воды	363 700	7,93
			Потери в окружающую среду	102 500	2,24
Всего	4 580 000	100,00	Всего	4 580 000	100,00

Литература к главе III

1. В. Ф. Чернов. Производство кальцинированной соды. Госхимиздат, 1956.
2. М. Б. Зеликин и др. Производство кальцинированной соды. Госхимиздат, 1959.
3. Те Пан-го. Производство соды. Госхимиздат, 1949.
4. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ. АН СССР, 1949.
5. Главные физико-химические данные о веществах, встречающихся в производстве щелочей химическим способом, ч. I, II, III. Харьков, 1951. Изд. ВИСП.
6. Краткая химическая энциклопедия, т. I, II.
7. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Zevine and I. Jaffe. Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington, 1952.
8. И. Н. Шокин и А. С. Соловьева. ЖПХ, т. XXVI, № 6,584 (1953).
9. И. Л. Иссерлис. Шахтные печи. ГОНТИ УССР, 1936.
10. М. Б. Зеликин. Производство каустической соды химическими способами. Госхимиздат, 1961.

Глава IV

Производство минеральных удобрений и некоторых солей

А. Получение фосфорной кислоты

Фосфорная, или ортофосфорная, кислота используется в промышленности главным образом для производства фосфорных простых и комплексных удобрений и солей.

Производство фосфорной кислоты в промышленных масштабах осуществляется электротермическим и экстракционным (кислотным) методами. Фосфорная кислота, производимая электротермическим методом, отличается высокой концентрацией (70 — 75%) и не содержит примесей. В основном она используется для производства фосфорнокислых солей натрия, калия, аммония, кальция и кормовых фосфатов. Применение электротермической фосфорной кислоты для производства удобрений дает возможность получать высококонцентрированные удобрения, такие, как безбалластные жидкие удобрения, двойной суперфосфат повышенной концентрации, метафосфат кальция и др.

Экстракционным методом получают слабую фосфорную кислоту с концентрацией 30 — 32% и до 45%, которая используется для производства фосфорных удобрений. Она загрязнена различными примесями, снижающими ее качество и затрудняющими дальнейшую ее переработку.

Основным видом сырья для производства фосфорной кислоты по обоим методам являются природные фосфаты (апатиты и фосфориты). Для кислотного метода требуется сырье более высокого качества чем для электротермического, для которого может быть использовано сырье любого качества и без предварительного обогащения.

Экстракционный (кислотный) метод производства фосфорной кислоты. Этот метод основан на обменном разложении природных фосфатов серной кислотой. Реакции протекают по следующим схемам:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + n\,H_3PO_4 + aq \rightarrow$$
$$\rightarrow \underbrace{5CaSO_4 \cdot 2H_2O}_{\text{Осадок}} + \underbrace{(n+3)\,H_3PO_4 + HF + aq}_{\text{Раствор}}$$

$$6HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

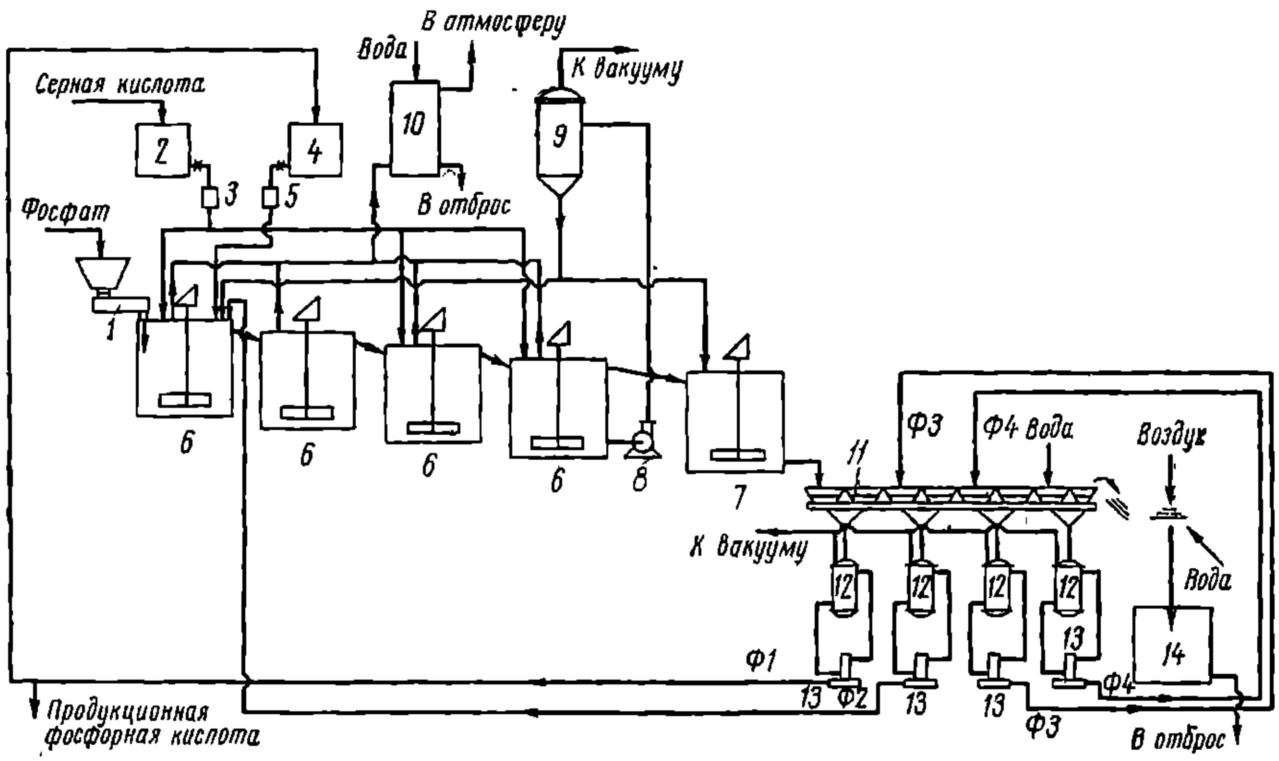


Рис. 21. Схема производства фосфорной кислоты путем экстракции с охлаждением пульпы в вакуум-испарителе и с фильтрованием на карусельном фильтре:

1 — весовой ленточный дозатор; *2* — напорный бак серной кислоты; *3* — дозатор серной кислоты; *4* — напорный бак оборотной фосфорной кислоты; *5* — дозатор фосфорной кислоты; *6* — экстракторы; *7* — буферный сборник для пульпы; *8* — насос для пульпы; *9* — вакуум-испаритель; *10* — абсорбер для поглощения фтористых газов; *11* — карусельный вакуум-фильтр; *12* — вакуум-сборник; *13* — центробежный насос; *14* — репульпер для отбросного фосфогипса; *Ф1*, *Ф2*, *Ф3*, *Ф4* — фильтраты

Присутствующие в природных фосфатах в качестве примесей минералы, содержащие железо и алюминий, легко растворяются кислотами в условиях производства фосфорной кислоты. Образовавшиеся фосфаты железа и алюминия вследствие малой растворимости в фосфорной кислоте выпадают в осадок, понижая тем самым извлечение P_2O_5 в раствор. Получающаяся в процессе обменного разложения фосфатов серной кислотой твердая фаза в основном состоит из кристаллов сульфата кальция, небольшого количества примесей и части неразложившегося фосфата.

В промышленности наиболее распространен дигидратный процесс по следующей схеме (рис. 21). Фосфатное сырье, серная кислота и оборотный раствор фосфорной кислоты в точно дозируемых количествах подаются в реакторы *6*. Процесс разложения протекает при интенсивном перемешивании, строгом регулировании температуры и заданном времени реакционного контакта. Реакторы представляют собой стальные цилиндрические резервуары, внутри защищенные резиной или полиизобутиленом, футерованные диабазовой плиткой в два слоя и кислотостойким кирпичом. Для футеровки применяются также графито-угольные блоки. Реакторы снабжены подвесными мешалками.

Режим работы реакторов следующий: температура 70—75°С, время разложения 5—6 *ч*, концентрация SO_3 в растворе 2—2,5%, отношение жидкой фазы к твердой (Ж : Т) в пульпе 3 : 1, интенсивность перемешивания соответствует окружной скорости на конце лопатки от 3 до 4 *м/сек*. Степень разложения фосфатов 98%.

Пройдя последовательно несколько реакторов, пульпа все время вытекает из последнего реактора и центробежным насосом *8* непрерывно подается в вакуум-испаритель *9*, в котором за счет самоиспарения под вакуумом 400—500 *мм рт. ст.* (остаточное давление $0{,}347 \div 0{,}480 \times \times 10^5$ *н/м*^{2}) снижается температура пульпы. Часть пульпы из вакуум-испарителя направляется через сборник *7* на фильтрацию, а бо́льшая часть возвращается в цикл в первый реактор для поддержания заданного температурного режима и для сохранения необходимого соотношения Ж : Т в пульпе.

Фильтрация пульпы проводится на непрерывно действующем карусельном вакуум-фильтре *11* с противоточной промывкой осадка. Окончательно осадок промывается горячей водой. Получившийся при этом слабый раствор фосфорной кислоты подается на предпоследнюю промывку осадка, в свою очередь полученный при этом более крепкий раствор направляется на третью от конца промывку осадка. Первый по ходу осадка фильтрат самый концентрированный.

Часть его выводится из цикла как продукционная фосфорная кислота. Другая часть возвращается в цикл в первый реактор для регулирования концентрации P_2O_5 в жидкой фазе пульпы. Фильтрация осуществляется с помощью вакуума, который поддерживается в фильтре в пределах 400—450 *мм рт. ст.* (остаточное давление $0{,}413 \div \div 0{,}480 \cdot 10^5$ *н/м*^{2}). Степень отмывки осадка от фосфорной кислоты 0,96—0,98.

Карусельные вакуум-фильтры наиболее эффективны и удобны в эксплуатации. Съем с 1 *м*^{2} фильтрующей поверхности составляет 800—

1000 *кг/ч* в пересчете на сухой осадок. В качестве фильтрующей ткани применяют полихлорвиниловую ткань (хлорин). Корыта изготавливают из спецстали.

Для получения фосфорной кислоты, количество которой эквивалентно 1000 *кг* P_2O_5, расходуется 2670 *кг* апатитового концентрата (39,4% P_2O_5) и 2430 *кг* моногидрата серной кислоты. Продукционная фосфорная кислота содержит 32% P_2O_5. Отход-фосфогипс в количестве 2400 *кг* на 1000 *кг* фосфорной кислоты (32% по P_2O_5). Содержание P_2O_5 в фосфогипсе 0,9—1,0%.

Электротермический метод производства фосфорной кислоты. Основное сырье для получения фосфорной кислоты электротермическим методом — технический белый фосфор (так называемый желтый фосфор), полученный путем возгонки его из природных фосфатов в электропечи. Первая стадия процесса получения фосфорной кислоты по этому методу — окисление фосфора:

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$$

При этом выделяется большое количество тепла, которое не может быть использовано вследствие коррозионного действия фосфорного ангидрида, содержащегося в продуктах горения. Для предупреждения быстрого износа оборудования и для обеспечения полного поглощения фосфорного ангидрида охлаждают газ в башне сжигания с помощью циркулирующей фосфорной кислоты с концентрацией 70%. За счет тепла реакции кислота в башне нагревается от 40 до 90°С.

Второй процесс, протекающий в башне — гидратация фосфорного ангидрида. При взаимодействии фосфорного ангидрида с водой происходят последовательно образование и распад целого ряда фосфорных кислот. Конечным продуктом гидратации является ортофосфорная кислота, получение которой может быть описано следующей суммарной реакцией:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Процесс осуществляется следующим образом. Фосфор из резервуара, в котором его поддерживают в жидком состоянии, вытесняется в камеру сжигания с помощью горячей воды (60°С). Фосфор распыляется в верхней части камеры с помощью форсунки. В зоне горения газ имеет температуру около 800—1000 °С. Башня сжигания орошается 70%-ной фосфорной кислотой. Гидратация фосфорного ангидрида осуществляется в нижней части башни. В башне сжигания фосфорный ангидрид почти полностью гидратируется. Газ, выходящий из башни, содержит в виде тумана в 1 $м^3$ около 0,03 *кг* фосфорной кислоты. Из башни сжигания газ с температурой 140°С направляется в электрофильтр, где почти полностью осаждается туманообразная фосфорная кислота. Для полного поглощения устанавливается мокрый электрофильтр или хвостовая башня.

1. Метод обменного разложения природных фосфатов серной кислотой

При расчетах необходимо учитывать, что природные фосфаты встречаются в виде залежей фосфоритов, состоящих из $Ca_3(PO_4)_2$ с различными примесями, и в виде скоплений минерала апатита $Ca_5(PO_4)_3X$ (где X — это F, реже Cl, иногда OH). При анализе этих веществ их состав обычно выражают в виде следующих составляющих: P_2O_5, CaO и F или Cl. При таком выражении состава фосфоритов, если последние не содержат примеси галогенов, недоразумений не возникает. А при анализе апатита или фосфорита, загрязненного галогенами из-за использования не совсем точного соотношения:

$$2Ca_5(PO_4)_3F \rightarrow 10CaO + 3P_2O_5 + 2F$$

возникает систематическая ошибка. Точное равенство имеет вид

$$2Ca_5(PO_4)_3F = 9CaO + 3P_2O_5 + CaF_2$$

При технологических расчетах необходимо избегать возможных ошибок, для чего требуется различать три случая.

1) Анализ полный (т. е. определены практически все составные части) и результаты выражены в концентрациях CaO и F, определенных непосредственно при анализе. В этом случае сумма аналитически определенных составных частей всегда превышает 100% за счет включения лишнего кислорода, эквивалентного фтору. Перерасчет на истинный состав производят следующим образом. Фтор пересчитывают в CaF_2, пользуясь выражением

$$b = \frac{a \cdot 78}{2 \cdot 19} = a \cdot 2{,}0547,$$

где b — содержание CaF_2, %; a — содержание фтора по анализу, %.

Затем определяют количество CaO, эквивалентное содержанию фтора,

$$c = \frac{a \cdot 56}{2 \cdot 19} = a \cdot 1{,}4758,$$

где c — количество CaO, эквивалентное содержанию фтора, %.

Из содержания CaO, полученного по анализу, вычитают найденную величину

$$e = d - c = d - a \cdot 1{,}4758,$$

где e — истинное содержание CaO, %; d — содержание CaO по анализу, %.

Полученные значения b и e соответствуют содержанию CaF_2 и CaO в анализируемом веществе. Если после такого расчета сумма всех составных частей будет отличаться от 100%, то для приведения суммы к 100% содержание каждой части умножают на фактор $\frac{100}{\Sigma i}$ (где Σi — сумма содержания всех составных частей в %).

2) Анализ полный и выражен через концентрации CaO и F, но содержание составных частей пропорционально сокращено для получения суммы 100%. В этом случае раньше всего необходимо рассчитать сумму до сокращения. Эта сумма (при сохранении предыдущих обозначений) равна

$$\frac{100}{100-\frac{a\cdot 16}{2\cdot 19}}=\frac{100}{100-a\cdot 0{,}4211}.$$

Коэффициент пересчета для получения подлинных значений содержания составных частей $k=\frac{1}{1-a\cdot 0{,}004211}$. После пересчета с полученными данными поступают так, как изложено в п. 1, включая проверку на сумму составных частей.

3) Анализ частичный (т. е. определены не все вещества) и выражен через концентрации CaO и F. В этом случае поступают так, как указано в п. 1 в части определения CaF_2 и CaO, и не проводят проверки на сумму составных частей.

Разумеется, что наилучшим вариантом является получение анализов от лаборатории, выраженных в концентрациях CaF_2 и CaO.

Приводим примеры расчетов для всех трех случаев.

1 случай

Процент по анализу		Перерасчет	Истинный процент	
P_2O_5	39,35	CaF_2 3,03·2,0547 = 6,22%	P_2O_5	39,35
CaO	51,89	CaO (экв. 2F) 3,03·1,4758 = = 4,47%	CaO	47,42
F	3,03	CaO 51,89 — 4,47 = 47,42%	CaF_2	6,22
Ce_2O_3	0,95		Ce_2O_3	0,95
Fe_2O_3	0,82		Fe_2O_3	0,82
SiO_2	1,67		SiO_2	1,67
Нерастворимый остаток	3,07		Нерастворимый остаток	3,07
Вода	0,50		Вода	0,50
Итого	101,28		Итого	100,00

2 случай

Процент по анализу	Перерасчет	Состав до пропорционального сокращения (в %)
P_2O_5 . . . . 38,85 CaO . . . . 51,24 F . . . . 2,99 Ce_2O_3 . . . . 0,94 Fe_2O_3 . . . . 0,81 SiO_2 . . . . 1,65 Нерастворимый остаток . . . . . 3,03 Вода 0,49	$k = \frac{1}{1-0{,}004211\cdot 2{,}99} =$ $= 1{,}0128$ P_2O_5 (ист) $= 38{,}85 \times$ $\times 1{,}0128 = 39{,}35\%$ Соответственно пересчитывают и остальные составляющие	P_2O_5 . . . . 39,35 CaO . . . . 51,89 F . . . . 3,03 Ce_2O_3 . . . . 0,95 Fe_2O_3 . . . . 0,82 SiO_2 . . . . 1,67 Нерастворимый остаток . . . . . 3,07 Вода 0,50
Итого . . . 100,00		Итого . . . 101,28

Затем определяем истинный процентный состав по методике расчета, изложенной в п. 1.

3 случай

Процент по анализу	Перерасчет	Истинный процент
P_2O_5 . . . . 39,5 CaO . . . . 52,0 F 3,2	CaF_2 $3{,}2\cdot 2{,}0547 = 6{,}58$ CaO (экв. 2F) $3{,}2\cdot 1{,}4758 =$ $= 4{,}72$ CaO $52{,}0 - 4{,}72 = 47{,}28$	P_2O_5 . . . . 39,5 CaO . . . . 47,28 CaF_2 6,58

Исходные данные

Производительность установки без учета потерь на образование $FePO_4$ и $CePO_4$ в расчете на P_2O_5 (в *кг/ч*) 5880

Сырье — 92%-ная серная кислота и апатитовый концентрат состава (в %):

P_2O_5	39,35
CaO	47,42
CaF_2	6,22
Ce_2O_3	0,95
Fe_2O_3	0,82
SiO_2 (раств.)	1,67
нерастворимый остаток	3,07
вода	0,50
Итого	100,0

Все реакции, происходящие с участием редкоземельных элементов, рассчитаны на церий.

Готовый продукт — фосфорная кислота с содержанием 32% P_2O_5 (или 44,2% в пересчете на H_3PO_4).

Условия проведения процесса:

норма серной кислоты (моногидрат) — стехиометрическая из расчета на кальций	
коэффициент разложения апатитового концентрата	0,98
коэффициент отмывки P_2O_5 от гипса	0,98
коэффициент извлечения P_2O_5 в H_3PO_4	$0{,}98 \cdot 0{,}98 = 0{,}96$
кратность циркуляции (отношение количества циркулирующей пульпы к количеству продукционной пульпы, т. е. к пульпе, поступающей на фильтрование)	8:1
количество фтора, выделяющееся в газовую фазу, по практическим данным (в % от фтора, содержащегося в апатитовом концентрате) .	25
отношение Ж:Т в пульпе	3:1

Материальный расчет разложения апатитового концентрата.

Расход апатитового концентрата (исходя из указанного выше состава)

$$\frac{5880}{0{,}3935 \cdot 0{,}96} = 15\,565 \text{ кг/ч},$$

где 0,3935 — доля P_2O_5 в апатитовом концентрате; 0,96 — коэффициент извлечения P_2O_5 в H_3PO_4.

Суммарное количество апатитового концентрата, поступающего на переработку, и содержание в нем отдельных компонентов:

Компоненты	Содержание, %	Количество, кг/ч
P_2O_5	39,35	6125
CaO	47,42	7381
CaF_2	6,22	968
Ce_2O_3	0,95	148
Fe_2O_3	0,82	128
SiO_2 (раств.)	1,67	260
Нерастворимый остаток	3,07	477
Вода	0,50	78
Всего	100,00	15 565

Производство фосфорной кислоты методом сернокислотного разложения природных фосфатов схематически может быть представлено следующим образом. Фосфорнокислый кальций растворяется в фосфорной кислоте, одновременно осаждается из раствора ион кальция серной кислотой:

$$Ca_5(PO_4)_3F + nH_3PO_4 + aq = 5Ca(H_2PO_4)_2 + (n - 7)H_3PO_4 + HF + aq, \quad (1)$$

$$5Ca(H_2PO_4)_2 + 5H_2SO_4 + aq = 10H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + aq. \quad (2)$$

Суммарное уравнение имеет вид

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + nH_3PO_4 + aq = 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + nH_3PO_4 + HF + aq. \quad (3)$$

Так как по представленному суммарному уравнению не представляется возможным рассчитать материальный баланс в полном объеме, то составляется ряд балансовых уравнений, по которым и производится расчет:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \quad (4)$$

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O \quad (5)$$

$$Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2FePO_4 + 3H_2O \quad (6)$$

$$Ce_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2CePO_4 + 3H_2O \quad (7)$$

$$6HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2H_2O \quad (8)$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O \quad (9)$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF \quad (10)$$

В уравнениях (8) и (9) участвует фтористый водород, образовавшийся по реакции (10).

По уравнению (4)
образуется H_3PO_4

$$\frac{6125 \cdot 0,98 \cdot 2 \cdot 98}{142} = 8285 \text{ кг/ч},$$

расходуется воды

$$\frac{8285 \cdot 3 \cdot 18}{2 \cdot 98} = 2283 \text{ кг/ч},$$

где 142, 98, 18 — молекулярные массы P_2O_5, H_3PO_4, H_2O; 0,98 — коэффициент разложения апатитового концентрата.

По уравнению (5)
расходуется H_2SO_4

$$\frac{7381 \cdot 0,98 \cdot 98}{56} = 12\,658 \text{ кг/ч},$$

образуется $CaSO_4$

$$\frac{12\,658 \cdot 136}{98} = 17\,566 \text{ кг/ч (или } 22\,216 \text{ кг/ч в пересчете на } CaSO_4 \cdot 2H_2O),$$

образуется воды

$$\frac{12\,658 \cdot 18}{98} = 2325 \text{ кг/ч},$$

где 98, 56, 136 — молекулярные массы H_2SO_4, CaO, $CaSO_4$.

По уравнению (10)

расходуется H_2SO_4

$$\frac{968 \cdot 0{,}98 \cdot 98}{78} = 1192 \text{ кг/ч},$$

образуется $CaSO_4$

$$\frac{1192 \cdot 136}{98} = 1655 \text{ кг/ч (или } 2093 \text{ кг/ч в пересчете на } CaSO_4 \cdot 2H_2O),$$

образуется HF

$$\frac{1192 \cdot 2 \cdot 20}{98} = 486 \text{ кг/ч},$$

где 98, 78, 136, 20 — молекулярные массы H_2SO_4, CaF_2, $CaSO_4$, HF.

Всего по уравнениям (5) и (10) требуется серной кислоты

$$12\,658 + 1192 = 13\,850 \text{ кг/ч}.$$

При этом образуется

$$17\,566 + 1655 = 19\,221 \text{ кг/ч } CaSO_4,$$

$$\text{или } 22\,216 + 2093 = 24\,309 \text{ кг/ч } CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

При этом связывается

$$24\,309 - 19\,221 = 5088 \text{ кг/ч воды}.$$

По уравнению (6):

расходуется H_3PO_4

$$\frac{128 \cdot 0{,}98 \cdot 2 \cdot 98}{160} = 154 \text{ кг/ч},$$

образуется $FePO_4$

$$\frac{154 \cdot 2 \cdot 151}{2 \cdot 98} = 237 \text{ кг/ч},$$

образуется воды

$$\frac{154\cdot 3\cdot 18}{2\cdot 98} = 42\ кг/ч.$$

По уравнению (7)
расходуется H_3PO_4

$$\frac{148\cdot 0{,}98\cdot 2\cdot 98}{328} = 87\ кг/ч,$$

образуется $CePO_4$

$$\frac{87\cdot 2\cdot 235}{2\cdot 98} = 208\ кг/ч,$$

образуется воды

$$\frac{87\cdot 3\cdot 18}{2\cdot 98} = 24\ кг/ч.$$

По уравнениям (8) и (9), согласно практическим данным, 25% фтора переходит в газообразную фазу, из них 20% — в виде SiF_4 и 5% — в виде HF; 75% фтора остается в жидкой фазе в виде H_2SiF_6.

Количество HF, перешедшего в газовую фазу:
в виде SiF_4

$$486\cdot 0{,}2 = 97\ кг/ч,$$

виде HF

$$486\cdot 0{,}05 = 24\ кг/ч,$$

всего переходит HF в газовую фазу

$$97 + 24 = 121\ кг/ч.$$

Остается HF в жидкой фазе

$$486 - 121 = 365\ кг/ч.$$

По уравнению (8)
реагирует HF

$$365\ кг/ч,$$

расходуется SiO_2 (раств.)

$$\frac{365\cdot 60}{6\cdot 20} = 182\ кг/ч,$$

образуется H_2SiF_6

$$\frac{182 \cdot 144}{60} = 438 \text{ кг/ч},$$

образуется воды

$$\frac{182 \cdot 2 \cdot 18}{60} = 109 \text{ кг/ч},$$

По уравнению (9)
реагирует HF

$$97 \text{ кг/ч},$$

расходуется SiO_2 (раств.)

$$\frac{97 \cdot 60}{4 \cdot 20} = 73 \text{ кг/ч},$$

образуется SiF_4

$$\frac{73 \cdot 104}{60} = 126 \text{ кг/ч},$$

образуется воды

$$\frac{73 \cdot 2 \cdot 18}{60} = 44 \text{ кг/ч}.$$

Всего образуется воды по уравнениям (5—9)

$$2325 + 42 + 24 + 109 + 44 = 2544 \text{ кг/ч}.$$

Связывается фосфорной кислоты по уравнениям (6) и (7)

$$154 + 87 = 241 \text{ кг/ч}.$$

Остается свободной фосфорной кислоты в растворе

$$8285 - 241 = 8044 \text{ кг/ч}.$$

По уравнениям (5) и (10) требуется израсходовать серной кислоты

$$13\,850 \text{ кг/ч моногидрата, или } \frac{13\,850}{0,92} = 15\,054 \text{ кг/ч } 92\%\text{-ной } H_2SO_4,$$

из них воды

$$15\,054 - 13\,850 = 1204 \text{ кг/ч}.$$

С целью получения подвижных пульп с заданным соотношением Ж : Т разложение апатитового концентрата осуществляется 56%-ной серной кислотой, для чего 92 %-ная кислота предварительно разбавляется водой. Количество 56%-ной серной кислоты составит

$$\frac{13\,850}{0,56} = 24\,732 \text{ кг/ч.}$$

из них воды

$$24\,732 - 13\,850 = 10\,882 \text{ кг/ч.}$$

Количество воды, которое необходимо подать для разбавления 92%-ной серной кислоты до 56%-ной,

$$10\,882 - 1204 = 9678 \text{ кг/ч.}$$

Баланс воды.

Поступает воды (в *кг/ч*) с серной кислотой 10882, образуется по уравнениям (5—9) 2544, с апатитовым концентратом 78, всего 13504.

Расходуется воды на образование H_3PO_4 по уравнению (4) 2283 *кг/ч*, остается воды в пульпе 13504 — 2283 = 11221 *кг/ч*. Из этого количества связывается с $CaSO_4$ 5088 *кг/ч*, т. е. остается свободной воды 6133 *кг/ч*.

Количество апатитового концентрата, не перешедшего в раствор (в *кг/ч*):

P_2O_5	$6125 \cdot 0,02 = 123$
CaO	$7381 \cdot 0,02 = 148$
Fe_2O_3	$128 \cdot 0,02 = 3$
Ce_2O_3	$148 \cdot 0,02 = 3$
CaF_2	$968 \cdot 0,02 = 19$
SiO_2 (раств.)	$260 - (182 + 73) = 5$
Итого	301

Поступает с апатитовым концентратом нерастворимого остатка 477 *кг/ч*, всего получится остатка в пульпе 301 + 477 = 778 *кг/ч*.

Сводную таблицу материального баланса процесса разложения см. на стр. 298.

Для проверки правильности материального расчета разложения апатитового концентрата составляем баланс по основному компоненту — P_2O_5.

Всего поступает P_2O_5 с апатитовым концентратом 6125 *кг/ч*. Из этого количества переходит в раствор

$$6125 \cdot 0,98 = 6002 \text{ кг/ч.}$$

Количество P_2O_5, не перешедшего в раствор,

$$6125 - 6002 = 123 \text{ кг/ч.}$$

Из 6002 *кг/ч* P_2O_5 образуется 8285 *кг/ч* фосфорной кислоты.

Сводный материальный баланс разложения апатитового концентрата серной кислотой (без учета промывных вод и циркулирующей пульпы)

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Апатитовый концентрат:		Твердая фаза пульпы:	
P_2O_5	6 125	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	24 309
CaO	7 381	$FePO_4$	237
CaF_2	968	$CePO_4$	208
Ce_2O_3	148	H_2SiF_6	438
Fe_2O_3	128	нерастворимый остаток	778
SiO_2 (раств)	260	Итого твердой фазы	25 970
нерастворимый остаток	477	Жидкая фаза пульпы:	
вода	78	H_3PO_4	8 044
Итого	15 565	вода	6 133
Серная кислота (моногидрат)	13 850	Итого жидкой фазы	14 177
Вода с серной кислотой	10 882	Итого пульпы	40 147
Итого $H_2SO_4 + H_2O$	24 732	Газовая фаза:	
Всего	40 297	SiF_4	126
		HF	24
		Итого газовой фазы	150
		Всего	40 297

Расходуется фосфорной кислоты:
уходит с гипсом

$$8285 \cdot 0{,}02 = 166 \text{ кг/ч (или 120 кг/ч } P_2O_5),$$

расходуется на образование $FePO_4$ и $CePO_4$ по уравнению (6) и (7)

$$154 + 87 = 241 \text{ кг/ч (или 175 кг/ч } P_2O_5),$$

всего расходуется фосфорной кислоты

$$166 + 241 = 407 \text{ кг/ч (или } 120 + 175 = 295 \text{ кг/ч } P_2O_5).$$

Количество продукционной фосфорной кислоты

$$8285 - 407 = 7878 \text{ кг/ч}$$

или в пересчете на P_2O_5

$$6002 - 295 = 5707 \text{ кг/ч}.$$

Количество продукционной фосфорной кислоты в пересчете на 32% по P_2O_5

$$\frac{5707 \cdot 100}{32} = 17\,834 \text{ кг/ч},$$

в том числе воды

$$17\,834 - 7878 = 9956 \text{ кг/ч}.$$

Сводный баланс P_2O_5

Приход		Расход		
статья	кг/ч	статья	кг/ч	%
С апатитовым концентратом . .	6125	Переходит в продукционную кислоту	5707	93,18
		Уходит с гипсом		
		с нерастворимым остатком	123	
		в виде солей $(Fe, Ce)PO_4$	175	
		с жидкой фазой	120	
		Итого с гипсом . . .	418	6,82
Всего	6125	Всего	6125	100,00

Материальный расчет экстрактора.

Раствор разбавления, вводимый в экстрактор, представляет собой смесь промывной воды, получающейся от промывки фосфогипса, с оборотной фосфорной кислотой (часть отфильтрованной фосфорной кислоты является продукционной, часть же возвращается в реакторы на разложение фосфата). Масса раствора разбавления рассчитывается следующим образом.

Масса пульпы, поступающей на фильтрацию, определяется, исходя из заданного соотношения Ж : Т = 3 : 1. Следовательно, масса ее, подлежащая фильтрации, составит

$$25\,970 \cdot 4 = 103\,880 \text{ кг/ч},$$

где 25 970 — масса твердой фазы в пульпе.

Масса жидкой фазы пульпы, поступающей на фильтрацию

$$103\,880 - 25\,970 = 77\,910 \text{ кг/ч}.$$

Масса жидкой фазы, оставшейся в фосфогипсе после фильтрации (до промывки)

$$\frac{25\,970\cdot 47}{53} = 23\,030 \text{ кг/ч},$$

где 47 — содержание жидкой фазы в гипсе после фильтрации (до промывки), %.

Принимаем, что при фильтрации испаряется 129 *кг* воды (см. расчет фильтрации и промывки). Количество фильтрата составит

$$103\,880 - (25\,970 + 23\,030 + 129) = 54\,751 \text{ кг/ч},$$

в которых содержится P_2O_5

$$\frac{54\,751\cdot 32}{100} = 17\,520 \text{ кг/ч}.$$

Такое же количество P_2O_5 находилось до фильтрации в $54\,751 + 129 = 54\,880$ *кг/ч* жидкой фазы. Таким образом в 23 030 *кг/ч* жидкой фазы, оставшейся в фосфогипсе, содержится

$$\frac{54\,880\cdot 23\,030}{17\,520} = 7214 \text{ кг/ч } P_2O_5.$$

Всего в жидкой фазе, поступившей на фильтрацию, имеется

$$17\,520 + 7214 = 24\,734 \text{ кг/ч } P_2O_5.$$

Следовательно, количество P_2O_5, которое должно быть введено на экстракцию с промывным раствором, составит

$$7214 - 120 = 7094 \text{ кг/ч},$$

где 120 — количество P_2O_5, уходящее с гипсом в жидкой фазе.

Количество P_2O_5, которое должно быть введено на экстракцию с оборотной кислотой,

$$24\,734 - 7094 - 6125 + 298 = 11\,813 \text{ кг/ч},$$

где 6125 — количество P_2O_5, поступившее с апатитовым концентратом, *кг/ч*; 298 — количество P_2O_5, перешедшего в твердую фазу, *кг/ч*.

Следовательно, количество оборотной фосфорной кислоты, вводимой на экстракцию, в пересчете на 32% по P_2O_5 будет

$$\frac{11\,813\cdot 100}{32} = 36\,917 \text{ кг/ч}.$$

Количество промывного раствора, которое должно быть введено на экстракцию,

$$(103\,880 + 150 + 4608) - (15\,565 + 24\,732 + 36\,917) = 31\,424 \text{ кг/ч},$$

где 103 880 — количество пульпы, поступающей на фильтрацию, *кг/ч*; 150 — количество газообразной фазы, *кг/ч*; 4608 — количество влаги, испаряющейся в вакуум-испарителе, *кг/ч* (принимается и проверяется тепловым расчетом); 15 565 — количество апатитового концентрата, *кг/ч*; 24 732 — количество серной кислоты, поступающей на разложение, в пересчете на 56%, *кг/ч*.

Концентрация промывного раствора

$$\frac{7094 \cdot 100}{31\,424} = 23\%\ P_2O_5.$$

Количество циркулирующей пульпы при кратности циркуляции 1 : 8 составит 103 880·8 = 831 040 *кг/ч*.

Сводный материальный баланс экстрактора

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Апатитовый концентрат	15 565	Пульпа в вакуум-испаритель	939 528
Серная кислота (56%)	24 732	Газовая фаза	150
Промывной раствор	31 424		
Оборотная фосфорная кислота .	36 917		
Циркулирующая пульпа	831 040		
		Итого	939 678
Итого	939 678		

Материальный расчет вакуум-испарителя.

В соответствии с тепловым балансом (стр. 307) в вакуум-испарителе для снижения температуры пульпы с 70 до 65°C необходимо испарить 4608 *кг/ч* воды. В вакуум-испаритель поступает 939 528 *кг/ч* пульпы. Уходит из вакуум-испарителя

939 528 — 4608 = 934 920 *кг/ч* пульпы.

Из вакуум-испарителя часть пульпы направляется на фильтрацию, а бóльшая часть возвращается в экстрактор для циркуляции. Количество циркулирующей пульпы 831 040 *кг/ч* (см. расчет экстрактора), а пульпы, направляемой на фильтрацию

934 920 — 831 040 = 103 880 *кг/ч*.

Сводный материальный баланс вакуум-испарителя

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Пульпа из экстрактора . . .	939 528	Пульпа на фильтрацию . .	103 880
		Пульпа на циркуляцию в экстрактор	831 040
		Испаряется воды	4 608
Всего	939 528	Всего	939 528

Материальный расчет фильтрации.

Исходные данные

Количество пульпы, поступающей на фильтрацию, *кг/ч* 103 880

Фильтрация осуществляется в четырех зонах с трехкратной промывкой по противоточной схеме.

Количество жидкой фазы в фосфогипсе, уходящем с фильтра (в %) . 40

Коэффициент отмывки P_2O_5 от фосфогипса 0,98

Количество продукционной фосфорной кислоты с содержанием 32% P_2O_5 (в *кг/ч*) 17 834

Количество фосфорной кислоты (32% P_2O_5), возвращаемой на циркуляцию (в *кг/ч*) 36 917

Количество промывной воды (23% P_2O_5), возвращаемой в цикл (в *кг/ч*) 31 424

Количество воды, испаряющейся в процессе фильтрации (определяется тепловым расчетом) (в *кг/ч*) 423

Количество влажного фосфогипса, удаляемого с фильтра (в *кг/ч*)

Твердая фаза 25 970

Жидкая фаза . . . . $\frac{25\,970 \cdot 40}{60} = 17\,313$

Итого 43 283

Содержится P_2O_5 в фосфогипсе (в *кг/ч*)

В твердой фазе 298

В жидкой фазе 120

Всего 418

Воды в жидкой фазе $17\,313 - 166 = 17\,147$ *кг/ч*.

Состав фосфогипса

Компоненты	кг/ч	%
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	24 309	52,16
$FePO_4$	237	0,55
$CePO_4$	208	0,48
H_2SiF_6	438	1,01
Нерастворимый остаток	778	1,80
H_3PO_4	166	0,38
Вода	17 147	39,62
Итого	43 283	100,00

Содержание P_2O_5 в гипсе

$$\frac{418 \cdot 100}{43\,283} = 0{,}966\%.$$

Количество влажного гипса, получающегося на 1000 *кг* фосфорной кислоты (32% P_2O_5),

$$\frac{43\,283 \cdot 1000}{17\,834} = 2400 \text{ кг}.$$

Количество воды, которое необходимо подать на промывку фосфогипса, определяется из следующего баланса:

Поступает в систему (в *кг/ч*)

Апатитовый концентрат	15 565
Серная кислота (56%)	24 732
Всего	40 297

Уходит из системы (в *кг/ч*)

Влажный фосфогипс	43 283
Продукционная фосфорная кислота	17 834
Газообразная фаза	150
Испаряется вода в вакуум-испарителе	4 608
Испаряется вода при фильтрации	423
Всего	66 298

Необходимо подать воды на промывку фосфогипса

$$66\,298 - 40\,297 = 26\,001 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс фильтрации

Приход			Расход		
статья	кг/ч	кг/ч P_2O_5	статья	кг/ч	кг/ч P_2O_5
Пульпа из вакуум-испарителя	103 880	25 032	Продукционная фосфорная кислота	17 834	5707
Вода на промывку фосфогипса	26 001		Фосфогипс	43 283	418
			Фосфорная кислота на циркуляцию	36 917	11 813
			Промывная вода в цикл	31 424	7 094
			Испаряется воды в процессе фильтрации	423	
Итого	129 881	25 032	Итого	129 881	25 032

Тепловой расчет экстрактора.

Исходные данные

Количество поступающей серной кислоты (56%) на экстракцию (в *кг/ч*)	24 732
Температура серной кислоты (в °С)	55
Количество апатитового концентрата (в *кг/ч*)	15 565
Температура апатитового концентрата (в °С)	20
Количество оборотной фосфорной кислоты (в *кг/ч*)	36 917
Температура оборотной фосфорной кислоты (в °С)	61
Количество промывного раствора (в *кг/ч*)	31 424
Температура промывного раствора (в °С)	55
Количество циркулирующей пульпы (в *кг/ч*)	831 040
Температура циркулирующей пульпы (в °С)	65
Количество газовой фазы (в *кг/ч*)	150
Температура газовой фазы (в °С)	65

Приход тепла.

1) Тепло с серной кислотой

$$Q_1 = 24\,732 \cdot 132{,}2 = 3\,240\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 132,2 — энтальпия* серной кислоты, *кдж/кг*.

2) Тепло с апатитовым концентратом

$$Q_2 = 15\,565 \cdot 20 \cdot 1{,}045 = 326\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1,045 — теплоемкость апатитового концентрата, *кдж/кг·град*.

* Справочник химика, изд. II, том III. Изд-во «Химия», 1964, стр. 639.

3) Тепло с оборотной фосфорной кислотой

$$Q_3 = 36\,917 \cdot 61 \cdot 2{,}750 = 6\,190\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2,750 — теплоемкость фосфорной кислоты, *кдж/кг·град*.

4) Тепло с промывным раствором

$$Q_4 = 31\,424 \cdot 55 \cdot 3{,}440 = 5\,940\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 3,440 — теплоемкость промывного раствора, *кдж/кг·град*.

5) Тепло с циркулирующей пульпой

$$Q_5 = 831\,040 \cdot 65 \cdot 2{,}481 = 134\,000\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2,481 — теплоемкость пульпы, *кдж/кг·град*.

6) При кристаллизации сульфата кальция в виде дигидрата разложение апатитового концентрата будет протекать по уравнению

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 10H_2O = 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3H_3PO_4 + HF + Q$$

Теплота образования компонентов и продуктов реакции (*кдж/моль**):

$Ca_5(PO_4)_3F$ 6825, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 1999,6, H_2SO_4 794,1, H_3PO_4 1258,6,

H_2O 286,2 HF 267,8.

Отсюда

$$6825 + 5 \cdot 794{,}1 + 10 \cdot 286{,}2 = 5 \cdot 1999{,}6 + 3 \cdot 1258{,}6 + 267{,}8 + Q,$$

$$Q = 384{,}1 \text{ кдж/моль}.$$

Выделяется тепла при разложении 1 *кг* апатитового концентрата

$$\frac{384{,}1 \cdot 1000}{504} = 762{,}1 \text{ кдж/кг},$$

или $Q_6 = 15\,565 \cdot 762{,}1 = 11\,900\,000$ *кдж/ч*.

7) Тепло, выделяемое в результате разбавления фосфорной кислоты до 44,2% (в *кдж/моль**):

Теплота образования 44,2%-ной H_3PO_4	1275,7
Теплота образования 100%-иой H_3PO_4	1258,6
Теплота разбавления	1275,7—1258,6 = 17,1

Всего выделяется тепла от разбавления

$$Q_7 = \frac{8285 \cdot 1000 \cdot 17{,}1}{98} = 1\,446\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 8285 — количество образовавшейся H_3PO_4, *кг/ч*.

---

* Справочник физических, химических и технологических величин, т. 7. Изд. «Советская энциклопедия».

Общий приход тепла в систему

$$Q_{пр} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7,$$

$$Q_{пр} = 3\,240\,000 + 326\,000 + 6\,190\,000 + 5\,940\,000 + 134\,000\,000 + 11\,900\,000 + 1\,446\,000 = 163\,042\,000 \text{ кдж/ч.}$$

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое с газовой фазой:

$$\text{с } SiF_4 \; 126 \cdot 65 \cdot 1{,}072 = 8780 \text{ кдж/ч.}$$

$$\text{с HF } 24 \cdot 65 \cdot 0{,}915 = 1430 \text{ кдж/ч,}$$

где 1,072 и 0,915 — теплоемкость SiF_4 и HF, *кдж/кг·град*;

$$Q_1 = 8780 + 1430 = 10\,210 \text{ кдж/ч.}$$

2) Потери тепла в окружающую среду (примерно)

$$Q_2 = 120\,000 \text{ кдж/ч.}$$

3) Тепло, уносимое пульпой, уходящей из экстрактора в вакуум-испаритель,

$$Q_3 = 163\,042\,000 - 10\,210 - 120\,000 = 162\,911\,790 \text{ кдж/ч.}$$

Температура пульпы в экстракторе

$$t = \frac{Q_3}{mc} = \frac{162\,911\,790}{939\,528 \cdot 2{,}481} = 70°C,$$

где 939 528 — количество пульпы, *кг/ч*; 2,481 — теплоемкость пульпы, *кдж/кг·град*.

Сводный тепловой баланс экстрактора

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С серной кислотой	3 240 000	С уходящей пульпой	162 911 790
С апатитовым концентратом	326 000	С газовой фазой	10 210
С оборотной кислотой . . .	6 190 000	Потери тепла	120 000
С промывным раствором . .	5 940 000	Итого	163 042 000
С циркулирующей пульпой .	134 000 000		
Тепло реакции	11 900 000		
Тепло разбавления	1 446 000		
Всего	163 042 000		

Тепловой расчет вакуум-испарителя.

В процессе теплового расчета вакуум-испарителя определяется количество воды, которое необходимо испарить с целью снижения температуры пульпы.

Исходные данные

Количество пульпы, поступающей в вакуум-испаритель (в *кг/ч*)	939 528
Температура поступающей пульпы (в °C)	70
Температура уходящей пульпы (в °C)	65
Остаточное давление в вакуум-испарителе*, *н/м²*	$0{,}240\cdot10^5$

Приход тепла.

Тепло поступающее с пульпой, 162 911 790 *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) Тепло, уходящее с пульпой из вакуум-испарителя,

$$(939\,528 - 4608)\,65\cdot 2{,}481 = 150\,770\,000\ \text{кдж/ч}.$$

2) Потери тепла в окружающую среду 80 000 *кдж/ч*.

3) Тепло, уносимое с испарившейся водой,

$$162\,911\,790 - (150\,770\,000 + 80\,000) = 12\,061\,790\ \text{кдж/ч}.$$

4) Количество испарившейся воды

$$\frac{12\,061\,790}{2617{,}6} = 4608\ \text{кг/ч},$$

где 2617,6 — энтальпия паров воды при $P = 0{,}240\cdot10^5$ *н/м²*, *кдж/кг*.

Сводный тепловой баланс вакуум-испарителя

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С поступающей пульпой . .	162 911 790	С уходящей пульпой	150 770 000
		С парами воды	12 061 790
		Потери тепла	80 000
Итого	162 911 790	Итого	162 911 790

* Разрежение 580 *мм рт. ст.*

Расчет испарения влаги из пульпы в процессе фильтрации.

Исходные данные

Фильтрация проводится под остаточным давлением* (в $н/м^2$) . . . . . $0{,}547 \cdot 10^5$

Фильтрация осуществляется в четырех зонах с трехкратной промывкой фосфогипса по противоточной схеме.

Количество жидкой фазы в фосфогипсе по зонам (в %):

2 зона (1 промывка)	44
3 зона (2 промывка)	42
4 зона (3 промывка)	40

Концентрация P_2O_5 в промывной воде (фильтрат) по зонам принимается следующая (опытные данные НИУИФа) (в %):

в промывной воде, выходящей из 4 зоны (3 промывка) и поступающей в 3 зону (на 2 промывку)	4,11
в промывной воде, выходящей из 3 зоны (2 промывка) и поступающей во 2 зону (1 промывка)	11,8

Концентрация P_2O_5 в жидкой фазе, оставшейся с фосфогипсом, по зонам (в %)

2 зона	21,5
3 зона	7,94
4 зона	0,70

Количество фосфогипса, снимаемого с фильтра (в пересчете на сухое вещество (в $кг/ч$) 25 970

Количество отсасываемого воздуха через фильтр, по данным НИИХИММАШа, составляет 0,94 $нм^3/мин$ на 1 $м^2$ фильтрующей поверхности, или $0{,}94 \cdot 60 = 56{,}4$ $нм^3/ч$ на 1 $м^2$.

При съеме 800 $кг/ч$ фосфогипса (в пересчете на сухое вещество) с 1 $м^2$ фильтрующей поверхности необходимая поверхность фильтрации составит

$$\frac{25\,970}{800} = 32{,}5 \ м^2.$$

Количество отсасываемого воздуха

$$32{,}5 \cdot 56{,}4 = 1833 \ нм^3/ч.$$

Для расчета принимается, что воздух через все зоны отсасывается в равных количествах

$$\frac{1833}{4} = 458 \ нм^3/ч \text{ на зону,}$$

где 4 — число зон фильтрации.

Первая зона фильтрации.

Из 1 зоны отсасывается фильтрат, представляющий собой раствор фосфорной кислоты концентрацией 32% P_2O_5, или $32 \cdot 1{,}38 = 44{,}2\%$ H_3PO_4, где $\frac{2 \cdot 98}{142} = 1{,}38$ — переводной коэффициент от P_2O_5 к H_3PO_4. Температура поступающей пульпы 65°C. Принимается, что пульпа при филь-

* Разрежение 350 *мм рт. ст.*

трации охлаждается до 63,5°С (принятая температура проверяется далее тепловым расчетом). Упругость паров воды над 44,2%-ной фосфорной кислотой при 63,5°С составляет 118 *мм рт. ст.* [1], [2], или $0{,}157 \cdot 10^5$ *н/м²*. Насыщенность воздуха водяными парами 90%. Тогда упругость паров воды в отсасываемом воздухе будет

$$0{,}157 \cdot 10^5 \cdot 0{,}9 = 0{,}142 \cdot 10^5\ н/м^2, \text{ или } \frac{0{,}142 \cdot 10^5}{0{,}547 \cdot 10^5} = 25{,}9 \quad \text{объемн. \%},$$

где $0{,}547 \cdot 10^5$ — остаточное давление, *н/м²*.

Объем водяных паров в воздухе, отсасываемом из зоны фильтрации

$$\frac{458 \cdot 25{,}9}{100 - 25{,}9} = 160\ нм^3/ч, \quad \text{или} \quad 129\ кг/ч.$$

Тепло, уносимое парами воды (129 *кг/ч*),

$$129 \cdot 2615 = 337\,300\ кдж/ч,$$

где 2615 — энтальпия паров воды при 63,5°С, *кдж/кг*.

Следовательно, пульпа за счет тепла, уносимого с парами воды, охладится на

$$\frac{337\,300}{(103\,880 - 129)\,2{,}481} = 1{,}3\ град.$$

С учетом потерь тепла в окружающую среду температура фильтрата примерно равна 63,5°С, что и было принято для расчета.

Четвертая зона фильтрации (3 промывка).

В четвертую зону из третьей поступает 44 776 *кг/ч* фосфогипса, в том числе 25 970 *кг/ч* твердой фазы и $\frac{25\,970 \cdot 42}{58} = 18\,806$ *кг/ч* жидкой фазы (где 42 — содержание жидкой фазы в фосфогипсе, поступающем в 4 зону, %).

В жидкой фазе, оставшейся с фосфогипсом, содержится 7,94% P_2O_5, или 11% H_3PO_4. Температура фосфогипса на фильтре принимается 52°С. Количество воды, поступающей на промывку, 26 001 *кг/ч*. Температура воды 55°С.

Средняя температура в 4 зоне

$$t_{ср} = \frac{26\,001 \cdot 4{,}19 \cdot 55 + 18\,806 \cdot 3{,}939 \cdot 52 + 25\,970 \cdot 1{,}122 \cdot 52}{26\,001 \cdot 4{,}19 + 18\,806 \cdot 3{,}939 + 25\,970 \cdot 1{,}122} = \frac{11\,358\,500}{212\,160} = 53{,}5°С,$$

где 3,939 и 1,122 — теплоемкость жидкой и твердой фаз, *кдж/кг·град*.

Принимается, что фильтрат охлаждается до 52°С (эта температура проверяется далее тепловым расчетом).

В фильтрате 4 зоны содержится 4,11% P_2O_5, или 5,7% H_3PO_4. Упругость паров воды над фильтратом при 52°C составляет 98 *мм рт. ст.*, или $0{,}131 \cdot 10^5$ *н/м²*. При насыщении отсасываемого воздуха парами воды на 90% упругость паров воды будет

$$0{,}131 \cdot 10^5 \cdot 0{,}9 = 0{,}116 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2, \text{ или}$$

$$\frac{0{,}116 \cdot 10^5 \cdot 100}{0{,}547 \cdot 10^5} = 21{,}5 \text{ объемн. \%.}$$

Объем водяных паров в отсасываемом воздухе из 4 зоны фильтрации

$$\frac{458 \cdot 21{,}5}{100 - 21{,}5} = 125 \text{ нм}^3/\text{ч}, \text{ или } 100 \text{ кг/ч}.$$

С парами воды (100 *кг/ч*) уйдет тепла

$$100 \cdot 2595 = 259\,500 \text{ кдж/ч}.$$

Следовательно, пульпа за счет тепла, уносимого парами, охладится на

$$\frac{259\,500}{212\,160} = 1{,}2 \text{ град.}$$

С учетом потерь тепла в окружающую среду температура фильтрата примерно будет равна 52°C, что и было принято для расчета.

Количество фильтрата (промывной воды), передаваемой из 4 зоны в 3 на промывку фосфогипса

$$25\,970 + 18\,806 + 26\,001 - 43\,285 - 100 = 27\,394 \text{ кг/ч}.$$

Третья зона фильтрации (2 промывка).

В 3 зону из 2 поступает 72 345 *кг/ч* фосфогипса, в том числе 25 970 *кг/ч* твердой фазы и $\frac{25\,970 \cdot 44}{56} = 46\,375$ *кг/ч* жидкой фазы (где 44 — содержание жидкой фазы в фосфогипсе, поступающем в 3 зону, %).

В жидкой фазе содержится 21,5% P_2O_5, или 29,7% H_3PO_4. Температура поступающего фосфогипса 52°C. Количество промывной воды, поступающей на промывку из 4 зоны, 27 394 *кг/ч*. В ней содержится 4,11% P_2O_5, или 5,2% H_3PO_4. Температура промывной воды 52°C. Средняя температура при равенстве температур фосфогипса и промывной воды составляет 52°C. Принимается, что фильтрат охлаждается до 50°C (эта температура проверяется далее тепловым расчетом).

В фильтрате 3 зоны содержится 11,8% P_2O_5, или 16,8% H_3PO_4. Упругость паров воды над фильтратом при 50°C составляет 89 *мм рт. ст.*, или 0,119 · 10^5 *н/м²*. При насыщении отсасываемого воздуха парами воды на 90% упругость паров воды равна

$$0{,}119 \cdot 10^5 \cdot 0{,}9 = 0{,}107 \cdot 10^5 \ н/м^2, \text{ или } \frac{0{,}107 \cdot 10^5 \cdot 100}{0{,}547 \cdot 10^5} = 19{,}5 \text{ объемн. } \%.$$

Объем водяных паров в отсасываемом воздухе из 3 зоны фильтрации

$$\frac{458 \cdot 19{,}5}{100 - 19{,}5} = 111 \ нм^3/ч, \text{ или } 89 \ кг/ч.$$

С парами воды (89 *кг/ч*) уйдет тепла

$$89 \cdot 2592 = 230\,600 \ кдж/ч.$$

Следовательно, пульпа охладится на

$$\frac{230\,600}{209\,751} = 1{,}1 \ град.$$

С учетом потерь тепла в окружающую среду температура фильтрата примерно будет равна 50°C, что и было принято для расчета.

Количество фильтрата (промывной воды), передаваемой из 3 зоны во 2 на промывку фосфогипса,

$$25\,970 + 20\,405 + 27\,394 - 44\,776 - 89 = 28\,904 \ кг/ч.$$

Вторая зона фильтрации (1 промывка).

Во вторую зону из первой поступает 49 000 *кг/ч* фосфогипса, в том числе 25 970 *кг/ч* твердой фазы и $\frac{25\,970 \cdot 47}{53} = 23\,030$ *кг/ч* жидкой фазы, (где 47 — содержание жидкой фазы в фосфогипсе, поступающем во 2 зону, %).

В жидкой фазе содержится 32% P_2O_5, или 44,2% H_3PO_4. Температура фосфогипса 63°C. Количество промывной воды, поступающей на промывку из 3 зоны, 28 904 *кг/ч*. В ней содержится 11,8% P_2O_5, или 16,3% H_3PO_4. Температура промывной воды 50°C.

Средняя температура во 2 зоне

$$t_{ср} = \frac{28\,904 \cdot 3{,}734 \cdot 50 + 23\,030 \cdot 2{,}750 \cdot 63 + 25\,970 \cdot 1{,}122 \cdot 63}{28\,904 \cdot 3{,}734 + 23\,030 \cdot 2{,}750 + 25\,970 \cdot 1{,}122} = \frac{11\,200\,000}{200\,049} = 56°C.$$

Принимается, что фильтрат охлаждается до 54°C (эта температура проверяется далее тепловым расчетом).

В фильтрате 2 зоны содержится 23% P_2O_5, или 31,8% H_3PO_4. Упругость паров воды над фильтратом при 54°C равна 102 *мм рт. ст.*,

Сводный материальный баланс фильтрации и промывки по зонам

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Первая зона (фильтрация)			
Пульпа	103 880	Продукционная кислота . .	17 834
		Циркуляционная кислота . .	36 917
Всего	103 880	Итого фильтрата . . .	54 751
		Твердая фаза	25 970
		Жидкая фаза	23 030
		Итого фосфогипса во 2 зону	49 000
		Испаряется воды	129
		Всего	103 880
Вторая зона (первая промывка)			
Фосфогипс из 1 зоны:		Фосфогипс в 3 зону:	
твердая фаза	25 970	твердая фаза	25 970
жидкая фаза	23 030	жидкая фаза	20 405
Итого	49 000	Итого	46 375
Раствор из 3 зоны	28 904	Раствор на циркуляцию . .	31 424
		Испаряется	105
Всего	77 904	Всего	77 904
Третья зона (вторая промывка)			
Фосфогипс из 2 зоны:		Фосфогипс в 4 зону:	
твердая фаза	25 970	твердая фаза	25 970
жидкая фаза	20 405	жидкая фаза	18 806
Итого	46 375	Итого	44 776
Раствор из 4 зоны	27 394	Раствор во 2 зону	28 904
		Испарилось	89
Всего	73 769	Всего	73 769

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Четвертая зона (третья промывка)			
Фосфогипс из 3 зоны:		Фосфогипс в отвал:	
твердая фаза	25 970	твердая фаза	25 970
жидкая фаза	18 806	жидкая фаза	17 313
Итого	44 776	Итого	43 283
Вода	26 001	Раствор в 3 зону	27 394
		Испарилось	100
Всего	70 777	Всего	70 777

или $0{,}136 \cdot 10^5$ *н/м²*. При насыщении отсасываемого воздуха парами воды на 90% упругость водяных паров будет

$$0{,}136 \cdot 10^5 \cdot 0{,}9 = 0{,}122 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2, \text{ или } \frac{0{,}122 \cdot 10^5 \cdot 100}{0{,}547 \cdot 10^5} = 22{,}3 \text{ объемн. \%}$$

Объем водяных паров в отсасываемом воздухе из 2 зоны фильтрации

$$\frac{458 \cdot 22{,}3}{100 - 22{,}3} = 131 \text{ нм}^3/\text{ч, или } 105 \text{ кг/ч}.$$

С парами воды (105 *кг/ч*) уходит тепла

$$105 \cdot 2599 = 273\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Следовательно, пульпа охладится на

$$\frac{273\,000}{200\,049} = 1{,}4 \text{ град}.$$

С учетом потерь тепла в окружающую среду температура фильтрата примерно будет равна 54°C, что и было принято для расчета.

Количество фильтрата (промывной воды), возвращаемого в цикл,

$$25\,970 + 23\,030 + 28\,904 - 46\,375 - 105 = 31\,424 \text{ кг/ч}.$$

Количество воды, испаряемой при фильтрации и промывке,

$$129 + 105 + 89 + 100 = 423 \text{ кг/ч}.$$

2. Производство фосфорной кислоты электротермическим методом

Материальный расчет башни сжигания.

Исходные данные

Производительность установки (в *кг/ч* 100%-ной H_3PO_4)	1 500
Содержание фосфора в техническом желтом фосфоре, поступающем на переработку (в %)	99,7
Коэффициент избытка воздуха при сжигании	2,5
Содержание фосфорной кислоты в газах, уходящих из башни сжигания (в *кг/м³*)	0,03
Температура отходящих газов (в °С)	140
Температура воздуха, поступающего в башню (в °С)	20
Относительная влажность воздуха (в %)	70

Процесс получения ортофосфорной кислоты из элементарного фосфора электротермическим методом состоит из двух стадий:

окисление фосфора в фосфорный ангидрид

$$2P_2 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5 \quad (1)$$

гидратация фосфорного ангидрида

$$2P_2O_5 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 \quad (2)$$

Обе стадии протекают одновременно в одном аппарате — башне сжигания.

Расход технического фосфора для выработки 1500 *кг/ч* (моногидрата)

$$\frac{1500 \cdot 2 \cdot 62}{4 \cdot 98 \cdot 0,997} = 475,92 \text{ кг/ч},$$

где 62 и 98 — молекулярные массы фосфора и фосфорной кислоты.

В этом количестве технического фосфора содержится:

элементарного фосфора

$$475,92 \cdot 0,997 = 474,5 \text{ кг/ч},$$

примесей

$$475,92 - 474,5 = 1,42 \text{ кг/ч}.$$

Из 474,5 *кг/ч* фосфора сбразуется фосфорного ангидрида

$$\frac{474,5 \cdot 2 \cdot 142}{2 \cdot 62} = 1086,6 \text{ кг/ч}.$$

Теоретический расход кислорода по реакции (1) для образования 1086,6 *кг/ч* P_2O_5

$$\frac{474{,}5 \cdot 5 \cdot 32}{2 \cdot 62} = 612{,}1 \text{ кг/ч}.$$

Количество кислорода, подаваемого в башню сжигания с учетом коэффициента избытка 2,5,

$$612{,}1 \cdot 2{,}5 = 1530{,}3 \text{ кг/ч}.$$

С этим количеством кислорода поступит азота в башню сжигания

$$\frac{1530{,}3 \cdot 76{,}8}{23{,}2} = 5065{,}7 \text{ кг/ч},$$

где 76,8 и 23,2 — содержание азота и кислорода в воздухе, % по массе.

Количество сухого воздуха, поступающего в башню сжигания,

$$1530{,}3 + 5065{,}7 = 6596 \text{ кг/ч}.$$

Количество влаги в воздухе

$$0{,}01042 \cdot 6596 = 68{,}7 \text{ кг/ч},$$

где 0,01042 — влагосодержание воздуха, *кг* на 1 *кг* сухого воздуха (см. приложение, табл. XIX).

Остается кислорода в газах, выходящих из башни сжигания,

$$1530{,}3 - 612{,}1 = 918{,}2 \text{ кг/ч}.$$

Расходуется воды на образование фосфорной кислоты по реакции (2)

$$\frac{1086{,}6 \cdot 6 \cdot 18}{2 \cdot 142} = 413{,}4 \text{ кг/ч}.$$

Образуется фосфорной кислоты по реакции (2)

$$\frac{1086{,}6 \cdot 4 \cdot 98}{2 \cdot 142} = 1500 \text{ кг/ч}.$$

Количество газов, выходящих из башни сжигания (в *кг/ч*):

кислород	918,2
азот	5065,7
Итого	5983,9

Давление водяных паров над 70%-ной фосфорной кислотой при 90°C составляет 223 *мм рт. ст.* [1], или $0{,}297 \cdot 10^5$ *н/м²*. Этому давлению паров воды соответствует при 140°С и барометрическом давлении 99 325 $н/м^2$ относительная влажность

$$\varphi = \frac{29\,700 \cdot 100}{99\,325} = 30\%.$$

При 140°С и $\varphi = 30\%$ влагосодержание воздуха составляет 0,270 *кг* на 1 *кг* сухого воздуха (см. приложение, табл. XIX). Отсюда во всем выходящем воздухе содержится паров воды

$$5983{,}9 \cdot 0{,}270 = 1616 \text{ кг}.$$

Объем газов при 140°С

$$5983{,}9 \cdot 1{,}71 = 10\,232{,}5 \text{ м}^3,$$

где 1,71 $м^3/кг$ — объем влажного воздуха на 1 *кг* сухого воздуха*, $м^3/кг$.

По условию, в 1 $м^3$ содержится 0,03 *кг* 100%-ной фосфорной кислоты, т. е. из реактора уносится H_3PO_4 с газами

$$10\,232{,}5 \cdot 0{,}03 = 307 \text{ кг/ч}.$$

Количество 100%-ной H_3PO_4, уходящей из башни сжигания в виде продукционной кислоты,

$$1500 - 307 = 1193 \text{ кг/ч}.$$

На основе полученных из материального расчета данных можно составить тепловой баланс башни сжигания и определить количество орошающей кислоты.

Тепловой расчет башни сжигания

Исходные данные

Количество фосфора, поступающего на сжигание (в *кг/ч*)	475,92
Температура поступающего фосфора (в °С)	70
Концентрация фосфорной кислоты, поступающей на орошение (в %)	70
Температура фосфорной кислоты, поступающей на орошение (°С)	42
Температура фосфорной кислоты на выходе из башни (в °С)	90

Тепловым расчетом определяется количество фосфорной кислоты, которое должно быть подано в башню сжигания с целью снижения температуры газа до 140°С.

Приход тепла.

1) Тепло, поступающее с фосфором,

$$Q_1 = 475{,}92 \cdot 0{,}856 \cdot 70 = 28\,550 \text{ кдж/ч},$$

где 0,856 — теплоемкость фосфора, *кдж/кг·град*.

---

* Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952, стр. 878, табл. 51.

2) Тепло, поступающее с орошающей фосфорной кислотой,

$$Q_2 = m \cdot 2{,}56 \cdot 42,$$

где m — количество орошающей фосфорной кислоты, *кг/ч* (определяется тепловым расчетом); 2,56 — теплоемкость 70%-ной фосфорной кислоты, *кдж/кг·град*.

3) Теплота, выделившаяся по реакции

$$2P + \frac{5}{2} O_2 = P_2O_5 + 1\,548\,000 \text{ кдж/кмоль} \quad \left(\text{или } \frac{1\,548\,000}{142} = 10\,905 \text{ кдж/кг } P_2O_5\right),$$

$$Q_3 = 1086{,}6 \cdot 10\,905 = 11\,850\,000 \text{ кдж/ч}, \qquad (1)$$

где 1086,6 — количество образовавшегося P_2O_5, *кг/ч*.

4) Теплота, выделившаяся по реакции

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 + q. \qquad (2)$$

Для определения теплового эффекта реакции (2) вычитаем из теплоты образования фосфорной кислоты сумму теплот образования P_2O_5 и H_2O. Тепл ты образования этих соединений из элементов следующие (в *кдж/кмоль*): H_3PO_4 — 1 271 940, P_2O_5 — 1 548 000, H_2O — 285 840. Отсюда тепловой эффект реакции (2) в соответствии с законом Гесса составит

$$q = 2 \cdot 1\,271\,940 - (1\,548\,000 + 3 \cdot 285\,840) = 138\,350 \text{ кдж на 1 кмоль } P_2O_5,$$

$$\text{илн } \frac{138\,350}{2 \cdot 98} = 706 \text{ кдж на 1 кг } H_3PO_4,$$

$$Q_4 = 1500 \cdot 706 = 1\,059\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1500 — количество образовавшейся фосфорной кислоты в башне сжигания, *кг/ч*.

5) Тепло, поступающее с воздухом,

$$Q_5 = 6596 \cdot 46{,}47 = 306\,500 \text{ кдж/ч},$$

где 6596 — количество воздуха, поступающее в башню-сжигания, *кг/ч*; 46,47 — энтальпия воздуха при 20°C и $\varphi = 70\%$, *кдж/кг* (см. приложение, табл. XIX).

Общий приход тепла

$$\Sigma Q_{\text{пр}} = 28\,550 + m \cdot 2{,}560 \cdot 42 + 11\,850\,000 + 1\,059\,000 + 306\,500 =$$
$$= 13\,244\,050 + 107{,}52\, m \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Тепло, уходящее с влажным газом,

$$Q_1 = 5983{,}9 \cdot 886{,}8 = 5\,307\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 5983,9 — количество сухих газов, уходящих из башни, *кг/ч*; 886,8 — энтальпия влажных газов, *кдж/кг* (см. приложение, табл. XIX).

2) Тепло, уходящее с туманообразной кислотой,

$$Q_2 = 307{,}0 \cdot 2{,}560 \cdot 140 = 110\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 307,0 — количество образовавшейся туманообразной фосфорной кислоты, *кг/ч*.

3) Тепло, уходящее с фосфорной кислотой,

$$Q_3 = (m - 1616 + 1193 + 68{,}7 - 413{,}4)\, 2{,}560 \cdot 90 = 230{,}4\, m - 176\,900 \text{ кдж/ч},$$

где 1616 — количество паров воды, уходящих из башни, *кг/ч*; 1193 — количество продукционной фосфорной кислоты, *кг/ч*; 68,7 — количество паров воды, поступающих в башню с воздухом, *кг/ч*; 413,4 — количество воды, связанное в кислоту, *кг/ч*.

4) Потери тепла в окружающую среду составляют примерно 500 000 *кдж/ч*.

Общий расход тепла

$$\Sigma Q_{\text{расх}} = 5\,307\,000 + 110\,000 + 500\,000 + 230{,}4\, m - 176\,900 = 5\,740\,100 + 230{,}4\, m.$$

Приход тепла равен расходу тепла: $\Sigma Q_{\text{пр}} = \Sigma Q_{\text{расх}}$.

$$13\,244\,050 + 107{,}52\, m = 5\,740\,100 + 230{,}4\, m, \quad m = 61\,067 \text{ кг/ч}.$$

Определив количество орошающей фосфорной кислоты, можем закончить материальный расчет башни.

Количество фосфорной кислоты, поступающей на орошение башни сжигания, равно 61 067 *кг/ч*. Концентрация орошающей кислоты 70%. В кислоте содержится

$$61\,067 \cdot 0{,}7 = 42\,747 \text{ кг/ч } H_3PO_4,$$

$$61\,067 - 42\,747 = 18\,320 \text{ кг/ч } H_2O.$$

Количество фосфорной кислоты (100%-ной) и воды, уходящих из башни,

$$42\,747 + 1193 = 43\,940 \text{ кг/ч } H_3PO_4,$$

$$18\,320 - 1616 - 413{,}4 + 68\,7 = 16\,359{,}3 \text{ кг/ч } H_2O.$$

Всего из башни уходит кислоты

$$43\,940 + 16\,359{,}3 = 60\,299{,}3 \text{ кг/ч}$$

с концентрацией

$$\frac{43\,940 \cdot 100}{60\,299{,}3} = 72{,}87\%.$$

Сводный материальный баланс башни сжигания

Приход: статья	кг/ч	Расход: статья	кг/ч
Фосфор	474,5	Газы в электрофильтр:	
Примеси	1,42	кислород	918,2
		азот	5 065,7
		пары воды	1 616,0
		пары H_3PO_4	307,0
Итого технического фосфора	475,92	Итого газов	7 906,9
Воздух:		Фосфорная кислота:	
кислород	1 530,3	H_3PO_4	43 940,0
азот	5 065,7	H_2O	16 359,3
пары воды	68,7		
Итого влажного воздуха	6 664,7	Итого фосфорной кислоты	60 299,3
Фосфорная кислота:		Примеси	1,42
H_3PO_4	42 747		
H_2O	18 320		
Итого фосфорной кислоты	61 067	Всего	68 207,62
Всего	68 207,62		

Сводный тепловой баланс башни сжигания

Приход: статья	кдж/ч	Расход: статья	кдж/ч
С фосфором	28 550	С влажным газом	5 307 000
С фосфорной кислотой	6 566 000	С туманообразной кислотой	110 000
Теплота реакции (1)	11 850 000	Потери тепла	500 000
Теплота реакции (2)	1 059 000	С фосфорной кислотой	13 893 050
С воздухом	306 500		
Всего	19 810 050	Всего	19 810 050

Материальный расчет электрофильтра.

В электрофильтре происходит очистка газа от туманообразной фосфорной кислоты. Степень улавливания кислоты 98%.

В электрофильтр поступает из башни сжигания 7906,9 *кг/ч* газообразной фазы, в том числе 918,2 *кг/ч* кислорода, 5065,7 *кг/ч* азота, 307,0 *кг/ч* туманообразной фосфорной кислоты, 1616,0 *кг/ч* влаги.

Улавливается 100%-ной фосфорной кислоты в электрофильтре

$$307 \cdot 0,98 = 300,9 \text{ кг/ч}.$$

Уходит кислоты с газами

$$307 - 300,9 = 6,1 \text{ кг/ч}.$$

Концентрация фосфорной кислоты, получаемой в электрофильтре, 70%

Количество получаемой фосфорной кислоты

$$\frac{300,9}{0,7} = 429,8 \text{ кг/ч}.$$

Уходит воды с кислотой

$$429,8 - 300,9 = 128,9 \text{ кг/ч}.$$

Остается воды в отходящих газах

$$1616 - 128,9 = 1487,1 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс электрофильтра

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Газовая фаза:		Газовая фаза:	
кислород	918,2	кислород	918,2
азот	5065,7	азот	5065,7
туманообразная фосфорная кислота	307,0	туманообразная фосфорная кислота	6,1
влага	1616,0	влага	1487,1
Всего	7906,9	Итого газовой фазы	7477,1
		Фосфорная кислота:	
		H_3PO_4	300,9
		Вода	128,9
		Итого фосфорной кислоты	429,8
		Всего	7906,9

Б. Производство двойного суперфосфата

Одним из важнейших видов минеральных удобрений являются фосфорные удобрения, применение которых оказывает большое влияние на повышение плодородия почвы. Основной вид фосфорного удобрения — суперфосфат — получил широкое распространение благодаря сравнительно простой технологии производства, дешевизне продукции и агрохимической эффективности. В последнее время большое значение начинает приобретать двойной суперфосфат — концентрированное фосфорное удобрение, содержащее 40—50% P_2O_5 (простой суперфосфат содержит 19—20,5% P_2O_5). Двойной суперфосфат производится в гранулированном виде и может непосредственно вноситься в почву.

Технико-экономические расчеты показывают, что большие капитальные затраты и более высокая себестоимость тонны P_2O_5 в двойном суперфосфате по сравнению с простым суперфосфатом быстро окупаются экономией на транспорте, таре, складах и за счет сокращения расходов по внесению в почву. Производство двойного суперфосфата позволяет расширить сырьевую фосфатную базу, так как для его производства могут быть использованы местные низкокачественные фосфориты.

Производство двойного суперфосфата состоит из двух стадий: 1) получение фосфорной кислоты и 2) разложение природных фосфатов фосфорной кислотой. Разработаны и реализованы в промышленности два метода производства двойного суперфосфата: так называемый камерный — «твердый» метод и бескамерный — «жидкий» метод. Бескамерный «жидкий» метод позволяет организовать непрерывный процесс; разложение фосфатов проводится неупаренной фосфорной кислотой (25 — 32% P_2O_5).

Производство двойного суперфосфата по бескамерному методу осуществляется по схеме рис. 22. Фосфоритная мука пневмотранспортом из склада подается в бункер *1*, из которого через весовой дозатор *2* шнеком *3* подается в реактор-смеситель *4*. Фосфорная кислота из склада поступает в напорный бак *5*, из которого также идет в реактор-смеситель *4*. В реакторе-смесителе *4* при 95°C происходит взаимодействие фосфорной кислоты с фосфоритной мукой и образование двойного суперфосфата. Продолжительность процесса 60 *мин*. Образовавшаяся пульпа из одного реактора по лотку *6* направляется для сушки в распылительную сушилку *7*. Другая часть пульпы (примерно половина) по трубе *8* поступает в двухвальный горизонтальный шнек смеситель-гранулятор *9*. В шнеке пульпа смешивается с порошкообразным продуктом, полученным в результате сушки пульпы в распылительной сушилке. Для получения гранул с влажностью 21—22% в шнек-смеситель-гранулятор добавляется некоторое количество ретура (мелкая фракция готового продукта), полученного при рассеве.

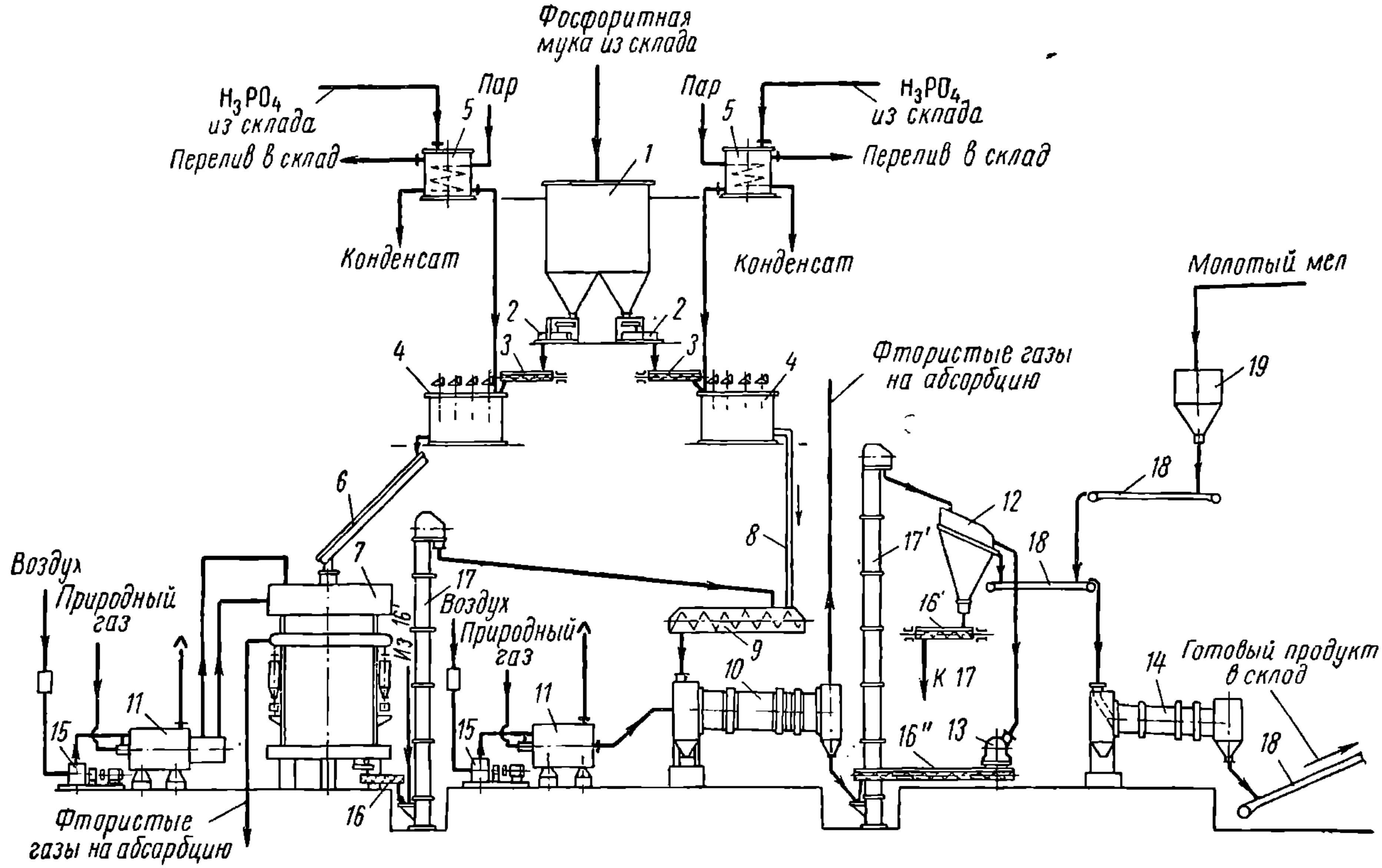


Рис. 22. Схема производства двойного суперфосфата:

1 — бункер для фосфоритной муки; *2* — весовые дозаторы; *3* — шнеки; *4* — реакторы-смесители; *5* — напорные баки для фосфорной кислоты; *6* — лоток для пульпы; *7* — распылительная сушилка; *8* — труба для пульпы; *9* — шнек-смеситель-гранулятор; *10* — барабанная сушилка; *11* — топки; *12* — двухситный грохот; *13* — дробилка; *14* — барабан-нейтрализатор; *15* — вентиляторы для воздуха; *16*, *16'*, *16"* — транспортные шнеки; *17* — элеваторы; *18* — ленточные конвейеры; *19* — бункер для мела

Гранулированный продукт сушится в барабанной сушилке *10* до конечной влажности 2,5%. Сушка осуществляется дымовыми газами, полученными в топке *11* при сжигании газообразного топлива. Температура газов на входе в барабан 600°С, на выходе из барабана 130°С. Температура гранул на выходе из барабана 90—95°С. Режим сушки пульпы в распылительной сушилке следующий: температура дымовых газов на входе в сушилку 700°С, на выходе из сушилки 130°С. Температура материала, выходящего из сушилки, 95°С, влажность материала не более 3%.

Образовавшиеся в распылительной и барабанной сушилках фтористые газы направляются в цех улавливания, где фтор перерабатывается в различные соли.

Высушенный продукт поступает на двухситный грохот *12*, где он рассеивается на три фракции. Самая крупная фракция направляется на дробилку *13* для измельчения и возвращения в цикл. Средняя фракция с размером гранул 1—4 *мм* является товарной продукцией. Мелкая фракция с размером частиц меньше 1 *мм* возвращается в шнек-смеситель-гранулятор *9*.

Товарная продукция из грохота поступает в барабан-нейтрализатор *14*, где она нейтрализуется молотым мелом. Готовый продукт расфасовывается в тару и направляется в склад.

Производство двойного суперфосфата бескамерным методом

Исходные данные для материального расчета

1. Производительность по фосфоритной муке (в *кг/ч*) 10 000

Сырье:

2. 1) фосфоритная мука Егорьевского месторождения; (определение ее состава см. стр. 289) (в %):

3 P_2O_5 21,0
4 CaO 31,67
5 Fe_2O_3 7,6
6 Al_2O_3 4,0
7 CO_2 5,3
8 CaF_2 5,34
9 нерастворимый остаток 22,09
10 вода 3,0

11 2) экстракционная фосфорная кислота состава (в %):

12 P_2O_5	— 32	или	H_3PO_4	— 44
13 H_2SiF_6	— 2,5	»	H_2SiF_6	— 2,5
14 Fe_2O_3	— 0,4	»	$FePO_4$	— 0,8
15 Al_2O_3	— 0,3	»	$AlPO_4$	— 0,7
16 $CaSO_4$ (взвесь)	— 0,5	»	$CaSO_4$	— 0,5
			H_2O	— 51,5

173 3) молотый мел (для нейтрализации избыточной кислотности в готовом продукте) состава (в %):

17 $CaCO_3 + MgCO_3$ . . . . не менее 98

18 нерастворимый осадок . . . . не более 1

19 влажность . . . . не более 2

20 Суммарная степень разложения фосфоритной муки (в %) 94

21 Разложение фосфоритной муки на первой стадии процесса в реакторах (в %) 80

22 Разложение фосфоритной муки в процессе сушки (в %) 94

Материальный расчет разложения.

Процесс разложения фосфоритной муки фосфорной кислотой протекает по следующему химическому уравнению, представленному в общем виде:

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 14H_3PO_4 + 10H_2O = 10\,[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O] + 2HF$$

Ввиду того что этим уравнением не учитывается взаимодействие с фосфорной кислотой примесей, содержащихся в фосфоритной муке, составляются следующие балансовые уравнения, по которым проводится материальный расчет:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2 \quad (1)$$

$$Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2FePO_4 + 3H_2O \quad (2)$$

$$Al_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2AlPO_4 + 3H_2O \quad (3)$$

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O \quad (4)$$

$$CaF_2 + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF \quad (5)$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O \quad (6)$$

$$3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2 \quad (7)$$

Количество фосфоритной муки, перерабатываемой в 1 *ч* (по компонентам):

	%	*кг/ч*
P_2O_5	21,0	2100
CaO	31,67	3167
Fe_2O_3	7,60	760
Al_2O_3	4,00	400
CO_2	5,30	530
CaF_2	5,34	534
нерастворимый остаток	22,09	2209
вода	3,00	300
Итого	100,00	10 000

Для определения количества CaO, связанного с CO_2 в виде $CaCO_3$, принимается, что все количество CO_2 находится в виде $CaCO_3$

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

Получается $CaCO_3$

$$\frac{530 \cdot 100}{44} = 1204 \text{ кг/ч}.$$

Связано CaO в виде $CaCO_3$

$$\frac{530 \cdot 56}{44} = 674 \text{ кг/ч}.$$

Связано CaO в виде $Ca_3(PO_4)_2$

$$3167 - 674 = 2493 \text{ кг/ч}.$$

Это количество CaO соответствует количеству $Ca_3(PO_4)_2$

$$3CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2$$

$$\frac{2493 \cdot 310}{3 \cdot 56} = 4593 \text{ кг/ч}.$$

Балансовый состав фосфоритной муки по компонентам (в *кг/ч*):

$Ca_3(PO_4)_2$	4593
Fe_2O_3	760
Al_2O_3	400
$CaCO_3$	1204
CaF_2	534
нерастворимый остаток	2209
вода	300
Всего	10 000

Расчет по балансовым уравнениям в реакторах.
По уравнению (1):
из 4593 *кг/ч* $Ca_3(PO_4)_2$ образуется $Ca(H_2PO_4)_2$

$$\frac{4593 \cdot 0{,}8 \cdot 3 \cdot 234}{310} = 8330 \text{ кг/ч},$$

расходуется H_3PO_4

$$\frac{4593 \cdot 0{,}8 \cdot 4 \cdot 98}{310} = 4655 \text{ кг/ч}.$$

По уравнению (2):
для 760 *кг/ч* Fe_2O_3 требуется H_3PO_4

$$\frac{760 \cdot 0{,}8 \cdot 2 \cdot 98}{160} = 745 \text{ кг/ч},$$

при этом образуется $FePO_4$

$$\frac{760 \cdot 0{,}8 \cdot 2 \cdot 151}{160} = 1148 \text{ кг/ч},$$

образуется H_2O

$$\frac{760 \cdot 0{,}8 \cdot 3 \cdot 18}{160} = 205 \text{ кг/ч}.$$

По уравнению (3):
для 400 *кг/ч* Al_2O_3 требуется H_3PO_4

$$\frac{400 \cdot 0{,}8 \cdot 2 \cdot 98}{102} = 618 \text{ кг/ч},$$

при этом образуется $AlPO_4$

$$\frac{400 \cdot 0{,}8 \cdot 2 \cdot 122}{102} = 765 \text{ кг/ч},$$

образуется H_2O

$$\frac{400 \cdot 0{,}8 \cdot 3 \cdot 18}{102} = 173 \text{ кг/ч}.$$

По уравнению (4):
для 1204 *кг/ч* $CaCO_3$ требуется H_3PO_4

$$\frac{1204 \cdot 0{,}8 \cdot 2 \cdot 98}{100} = 1886 \text{ кг/ч},$$

при этом образуется $Ca(H_2PO_4)_2$

$$\frac{1204 \cdot 0{,}8 \cdot 234}{100} = 2255 \text{ кг/ч},$$

образуется CO_2

$$\frac{1204 \cdot 0{,}8 \cdot 44}{100} = 423 \text{ кг/ч},$$

образуется H_2O

$$\frac{1204 \cdot 0{,}8 \cdot 18}{100} = 177 \text{ кг/ч}.$$

По уравнению (5):
для 534 *кг/ч* CaF_2 требуется H_3PO_4

$$\frac{534 \cdot 0{,}8 \cdot 2 \cdot 98}{78} = 1071 \text{ кг/ч},$$

при этом образуется $Ca(H_2PO_4)_2$

$$\frac{534 \cdot 0{,}8 \cdot 234}{78} = 1280 \text{ кг/ч},$$

образуется HF

$$\frac{534 \cdot 0,8 \cdot 2 \cdot 20}{78} = 219 \text{ кг/ч}.$$

По уравнению (6):
для взаимодействия с 219 *кг/ч* HF требуется SiO_2

$$\frac{219 \cdot 60}{4 \cdot 20} = 164 \text{ кг/ч},$$

при этом образуется SiF_4

$$\frac{219 \cdot 104}{4 \cdot 20} = 285 \text{ кг/ч},$$

образуется H_2O

$$\frac{219 \cdot 2 \cdot 18}{4 \cdot 20} = 98 \text{ кг/ч}.$$

По уравнению (7):
образовавшийся по уравнению (6) SiF_4 взаимодействует с водой, образуется H_2SiF_6 и SiO_2; для взаимодействия с 285 *кг/ч* SiF_4 требуется воды

$$\frac{285 \cdot 2 \cdot 18}{3 \cdot 104} = 33 \text{ кг/ч},$$

при этом образуется H_2SiF_6

$$\frac{285 \cdot 2 \cdot 144}{3 \cdot 104} = 263 \text{ кг/ч},$$

образуется SiO_2

$$\frac{285 \cdot 60}{3 \cdot 104} = 55 \text{ кг/ч}.$$

Расчет нормы фосфорной кислоты, необходимой для разложения фосфоритной муки.

В соответствии с данными по кинетике процесса разложения фосфатов фосфорной кислотой необходимо в начальной стадии процесса вводить полную норму фосфорной кислоты с учетом 100%-ного разложения фосфатов.

В соответствии с проведенным расчетом расход фосфорной кислоты (в расчете на моногидрат) составляет 8975 *кг/ч*, в том числе 4655 *кг/ч* по уравнению (1), 745 *кг/ч* по уравнению (2), 618 *кг/ч* по уравнению (3), 1886 *кг/ч* по уравнению (4), 1071 *кг/ч* по уравнению (5).

Расход полной нормы H_3PO_4

$$\frac{8975}{0,8} = 11\,213 \text{ кг/ч}.$$

Расход 44%-ной фосфорной кислоты (32% P_2O_5)

$$\frac{11\,213}{0,44} = 25\,550 \text{ кг/ч}.$$

Состав и количество фосфорной кислоты, поступающей на разложение (по компонентам):

	%	кг/ч
H_3PO_4	44	11 213
H_2SiF_6	2,5	638
$FePO_4$	0,8	204
$AlPO_4$	0,7	179
$CaSO_4$	0,5	127
H_2O	51,5	13 189
Всего	100,0	25 550

Количество непрореагировавшей фосфорной кислоты

$$11\,213 - 8975 = 2238 \text{ кг/ч}.$$

Баланс воды

Статья	Приход, кг/ч	Расход, кг/ч
Образуется по реакциям (2), (3), (4), (6)	649	—
Вводится с фосфоритной мукой	300	—
Вводится с фосфорной кислотой	13 189	—
Расходуется по реакции (7)	—	33
Остается свободной воды в пульпе . . .	—	14 105
Итого	14 138	14 138

При коэффициенте разложения 0,8 баланс стадии образования пульпы двойного суперфосфата будет следующим.

Состав и количество фосфоритной муки, вступающей во взаимодействие с фосфорной кислотой (по компонентам, в *кг/ч*):

$Ca_3(PO_4)_2$	$4593 \cdot 0,8 = 3675$
Fe_2O_3	$760 \cdot 0,8 = 608$
Al_2O_3	$400 \cdot 0,8 = 320$
$CaCO_3$	$1204 \cdot 0,8 = 965$
CaF_2	$534 \cdot 0,8 = 428$

Остается компонентов в неразложившейся части фосфоритной муки (в *кг/ч*):

$Ca_3(PO_4)_2$	4593 — 3675 = 918
Fe_2O_3	760 — 608 = 152
Al_2O_3	400 — 320 = 80
$CaCO_3$	1204 — 965 = 239
CaF_2	534 — 428 = 106
Всего	1495

Суммарное количество компонентов, получающихся в пульпе (в *кг/ч*):

$Ca(H_2PO_4)_2$	8330 + 2255 + 1280 = 11 865
$FePO_4$	1148 + 204 = 1 352
$AlPO_4$	765 + 179 = 944
H_2SiF_6	263 + 638 = 901
$CaSO_4$	127
неразложившаяся фосфоритная мука	1495
нерастворимый остаток	2209 — 164 + 55 = 2100

Сводный материальный баланс разложения

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Фосфоритная мука:		Пульпа:	
$Ca_3(PO_4)_2$	4 593	$Ca_2(H_2PO_4)_2$	11 865
Fe_2O_3	760	$FePO_4$	1 352
Al_2O_3	400	$AlPO_4$	944
$CaCO_3$	1 204	H_2SiF_6	901
CaF_2	534	$CaSO_4$	127
нерастворимый остаток	2 209	нерастворимый остаток	2 100
вода	300	неразложившаяся фосфоритная мука	1 495
		H_3PO_4 (свободная)	2 238
		вода	14 105
Итого муки	10 000	Итого пульпы	35 127
Фосфорная кислота:		Газовая фаза:	
H_3PO_4	11 213	CO_2	423
H_2SiF_6	638		
$FePO_4$	204		
$AlPO_4$	179		
$CaSO_4$	127		
H_2O	13 189		
Итого кислоты	25 550	Всего	35 550
Всего	35 550		

Материальный расчет сушки пульпы в распылительной сушилке.

В распылительную сушилку поступает 50% пульпы, образовавшейся в реакторах. Пульпа, высушенная до порошкообразного состояния, совместно с ретуром поступает в гранулятор для смешивания с другой половиной пульпы, и для грануляции.

Состав и количество пульпы поступающей в распылительную сушилку:

	кг/ч	%
$Ca(H_2PO_4)_2$	5932,5	33,80
$FePO_4$	676,0	3,85
$AlPO_4$	472,0	2,70
H_2SiF_6	450,5	2,56
$CaSO_4$	63,5	0,36
нерастворимый остаток	1050,0	6,00
неразложившаяся фосфоритная мука	747,5	4,25
H_3PO_4 (свободная)	1119,0	6,36
вода	7052,5	40,12
Всего	17 563,5	100,00

Состав и количество неразложившейся части фосфоритной муки, поступившей в распылительную сушилку (по компонентам, в *кг/ч*):

$Ca_3(PO_4)_2$	$918 \cdot 0,5 = 459$
Fe_2O_3	$152 \cdot 0,5 = 76$
Al_2O_3	$80 \cdot 0,5 = 40$
$CaCO_3$	$239 \cdot 0,5 = 119,5$
CaF_2	$106 \cdot 0,5 = 53$
Всего	747,5

В процессе сушки пульпы степень разложения фосфатов доходит до 94%. Следовательно, в распылительной сушилке дополнительно разложится (в *кг/ч*):

$Ca_3(PO_4)_2$	$4593 \cdot 0,5 \cdot 0,14 = 321,8$
Fe_2O_3	$760 \cdot 0,5 \cdot 0,14 = 53,2$
Al_2O_3	$400 \cdot 0,5 \cdot 0,14 = 28$
$CaCO_3$	$1204 \cdot 0,5 \cdot 0,14 = 84,2$
CaF_2	$534 \cdot 0,5 \cdot 0,14 = 37,4$
Всего	524,6

Остается неразложившаяся часть фосфоритной муки (по компонентам, в *кг/ч*):

$Ca_3(PO_4)_2$	$459 - 321{,}8 = 137{,}2$
Fe_2O_3	$76 - 53{,}2 = 22{,}8$
Al_2O_3	$40 - 28 = 12$
$CaCO_3$	$119{,}5 - 84{,}2 = 35{,}3$
CaF_2	$53 - 37{,}4 = 15{,}6$
Всего	222,9

Для дополнительного разложения 524,6 *кг/ч* фосфоритной муки израсходуется H_3PO_4

$$\left(\frac{8975 \cdot 0{,}94}{0{,}8} - 8975\right)0{,}5 = 787{,}5 \text{ кг/ч}.$$

Остается свободной фосфорной кислоты

$$2238 \cdot 0{,}5 - 787{,}5 = 331{,}5 \text{ кг/ч}.$$

В результате разложения дополнительной части фосфоритной муки образуется

$$\left(\frac{11\,865 \cdot 0{,}94}{0{,}8} - 11\,865\right)0{,}5 = 1038{,}6 \text{ кг/ч } Ca(H_2PO_4)_2,$$

$$\left(\frac{1148 \cdot 0{,}94}{0{,}8} - 1148\right)0{,}5 = 101 \text{ кг/ч } FePO_4,$$

$$\left(\frac{765 \cdot 0{,}94}{0{,}8} - 765\right)0{,}5 = 67{,}5 \text{ кг/ч } AlPO_4,$$

$$\left(\frac{263 \cdot 0{,}94}{0{,}8} - 263\right)0{,}5 = 23 \text{ кг/ч } H_2SiF_6,$$

$$\left(\frac{649 \cdot 0{,}94}{0{,}8} - 649\right)0{,}5 = 57 \text{ кг/ч } H_2O,$$

$$\left(\frac{423 \cdot 0{,}94}{0{,}8} - 423\right)0{,}5 = 37{,}5 \text{ кг/ч } CO_2.$$

На образование H_2SiF_6 расходуется SiO_2

$$\left[\frac{(164 - 55)\,0{,}94}{0{,}8} - (164 - 55)\right]0{,}5 = 9{,}5 \text{ кг/ч}.$$

Расходуется воды по реакции (7)

$$\left(\frac{33 \cdot 0{,}94}{0{,}8} - 33\right)0{,}5 = 3{,}0 \text{ кг/ч}.$$

В процессе сушки происходит выделение в газовую фазу 40% фтора в виде SiF_4 и HF

$$H_2SiF_6 \rightarrow SiF_4 + 2HF$$

Общее количество фтора, содержащегося в пульпе в виде H_2SiF_6,

$$\frac{(450,5 + 23)\,19 \cdot 6}{144} = 375 \text{ кг/ч.}$$

Выделится фтора в газообразную фазу

$$375 \cdot 0,4 = 150 \text{ кг/ч.}$$

Это количество фтора соответствует количеству H_2SiF_6

$$\frac{150 \cdot 144}{19 \cdot 6} = 190 \text{ кг/ч.}$$

Количество неразложившегося H_2SiF_6

$$450,5 + 23 - 190 = 283,5 \text{ кг/ч.}$$

В результате химических взаимодействий в распылительной сушилке получается (в *кг/ч*):

Твердая фаза:	
$Ca(H_2PO_4)_2$ . . . . . 5932,5 + 1038,6 =	6971,1
$FePO_4$ . . . . 676 + 101 =	777,0
$AlPO_4$ . . . . 472 + 67,5 =	539,5
H_2SiF_6	283,5
$CaSO_4$	63,5
нерастворимый остаток . 1050 — 9,5 =	1040,5
неразложившаяся фосфоритная мука . .	222,9
H_3PO_4 (свободная)	331,5
Итого . . .	10 229,5
Газообразная фаза:	
CO_2	37,5
$SiF_4 + HF$	190,0
Итого . . .	227,5
Вода . . . . 7052,5 + 57 — 3 =	7106,5
Всего . . .	17 563,5

Влажность продукта, выходящего из распылительной сушилки, 2,5%. Тогда количество продукта, выходящего из сушилки, составит

$$\frac{10\,229,5 \cdot 100}{97,5} = 10\,491,8 \text{ кг/ч.}$$

Количество воды в продукте

$$10\,491,8 - 10\,229,5 = 262,3 \text{ кг/ч.}$$

Испаряется воды в сушилке

$$7106{,}5 - 262{,}3 = 6844{,}2 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс сушки пульпы в распылительной сушилке

Приход: статья	кг/ч	Расход: статья	кг/ч
Пульпа:		Высушенный продукт:	
$Ca(H_2PO_4)_2$	5932,5	$Ca(H_2PO_4)_2$	6971,1
$FePO_4$	676,0	$FePO_4$	777,0
$AlPO_4$	472,0	$AlPO_4$	539,5
H_2SiF_6	450,5	H_2SiF_6	283,5
$CaSO_4$	63,5	$CaSO_4$	63,5
нерастворимый остаток	1050,0	нерастворимый остаток	1040,5
неразложившаяся фосфоритная мука	747,5	неразложившаяся фосфоритная мука	222,9
H_3PO_4 (свободная)	1119,0	H_3PO_4 (свободная)	331,5
вода	7052,5	вода	262,3
Всего	17 563,5	Итого сухого продукта	10 491,8
		Газообразная фаза:	
		CO_2	37,5
		$SiF_4 + HF$	190,0
		пары воды	6844,2
		Итого газовой фазы	7071,7
		Всего	17 563,5

Материальный расчет грануляции.

В гранулятор поступает 50% пульпы, образовавшейся в реакторах, и высушенный порошкообразный продукт из распылительной сушилки. При смешении пульпы с порошкообразным продуктом одновременно происходит процесс грануляции. Для лучшей грануляции в грануляционный шнек добавляется ретур (мелкая фракция готового продукта). Ретур добавляется из расчета получения гранулированного продукта с влажностью в пределах 21—22%.

В грануляционный шнек поступает:

Пульпа из реакторов (в *кг/ч*):	
твердая фаза	10 511,0
вода	7 052,5
Итого...	17 563,5
Порошкообразный продукт из распылительной сушилки (в *кг/ч*):	
твердая фаза	10 229,5
вода	262,3
Итого...	10 491,8
Всего поступает в грануляционный шнек (без ретура) (в *кг/ч*):	
твердая фаза	10 511,0 + 10 229,5 = 20 740,5
вода	7 052,5 + 262,3 = 7 314,8
Итого...	28 055,3

Влажность поступающей смеси

$$\frac{7314,8 \cdot 100}{28\,055,3} = 26\%.$$

Определение количества ретура.

Количество ретура, которое необходимо добавить для получения смеси с 22% влаги по отношению к количеству пульпы

$$\frac{26 - 22}{22 - 2,5} = 0,2,$$

где 2,5 — влажность ретура, %.

Количество добавляемого в грануляционный шнек ретура

$$28\,055,3 \cdot 0,2 = 5611 \text{ кг/ч}.$$

В этом количестве ретура содержится воды

$$5611 \cdot 0,025 = 140,3 \text{ кг/ч}.$$

Поступает твердого вещества с ретуром

$$5611 - 140,3 = 5470,7 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс грануляции

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Пульпа из реакторов	17 563,5	В сушильный барабан	33 666,3
Продукт из распылительной сушилки	10 491,8		
Ретур	5 611,0		
Всего	33 666,3	Всего	33 666,3

Материальный расчет сушки продукта в барабанной сушилке.

В барабанной сушилке осуществляется сушка продукта до конечной влажности 2,5%. Одновременно происходит дополнительное разложение фосфоритной муки, поступившей на грануляцию непосредственно из реакторов со степенью разложения 80%, до конечной степени разложения 94%.

Состав и количество компонентов, поступающих в сушилку (в *кг/ч*)

Компонент	С пульпой	С порошкообразным продуктом	С ретуром
$Ca(H_2PO_4)_2$	5932,5	6971,1	—
$FePO_4$	676,0	777,0	—
$AlPO_4$	472,0	539,5	—
H_2SiF_6	450,5	283,5	—
$CaSO_4$	63,5	63,5	—
Нерастворимый остаток	1050,0	1040,5	—
Неразложившаяся фосфоритная мука	747,5	222,9	—
H_3PO_4 (свободная)	1119,0	331,5	—
Вода	7052,5	262,3	—
Ретур	—	—	5611
Всего	17 563,5	10 491,8	5611

Из 747,5 *кг/ч* неразложившейся части фосфоритной муки, поступающей в сушилку с пульпой, в результате дополнительного разложения до 94% разложится фосфоритной муки 524,6 *кг/ч* (см. расчет распылительной сушилки, стр. 330).

Остается неразложившейся фосфоритной муки

$$747,5 - 524,6 = 222,9 \text{ кг/ч}.$$

Для дополнительного доразложения фосфоритной муки израсходуется 787,5 *кг/ч* H_3PO_4.

Остается свободной фосфорной кислоты

$$1119,0 - 787,5 = 331,5 \text{ кг/ч}.$$

В результате дополнительного разложения образуется

1038,6 *кг/ч* $Ca(H_2PO_4)_2$, 101,0 *кг/ч* $FePO_4$,

67,5 *кг/ч* $AlPO_4$, 23,0 *кг/ч* H_2SiF_6, 57,0 *кг/ч* H_2O, 37,5 *кг/ч* CO_2.

На образование H_2SiF_6 израсходуется 9,5 *кг/ч* SiO_2.

Расходуется воды на реакцию (7) 3 *кг/ч*.

В процессе сушки 10% фтора, содержащегося в продукте, переходит в газообразную фазу. Количество фтора, содержащегося в продукте,

$$\frac{(450,5 + 283,5 + 23)19 \cdot 6}{144} = 600 \text{ кг/ч}.$$

Выделится фтора в газообразную фазу

$$600 \cdot 0,10 = 60 \text{ кг/ч}.$$

Следовательно, разложится H_2SiF_6

$$\frac{60 \cdot 144}{19 \cdot 6} = 76 \text{ кг/ч}.$$

Остается H_2SiF_6 в готовом продукте

$$757 - 76 = 681 \text{ кг/ч}.$$

В результате химических взаимодействий в сушилке получается (в *кг/ч*):

Твердая фаза:	
$Ca(H_2PO_4)_2$	$5932,5 + 6971,1 + 1038,6 = 13\,942,2$
$FePO_4$	$676 + 777 + 101 = 1\,554,0$
$AlPO_4$	$472 + 539,5 + 67,5 = 1\,079,0$
H_2SiF_6	681,0
$CaSO_4$	$63,5 + 63,5 = 127,0$
Нерастворимый остаток	$(1050 - 9,5) + 1040,5 = 2\,081,0$
Неразложившаяся фосфоритная мука	$222,9 + 222,9 = 445,8$
H_3PO_4 (свободная)	$331,5 + 331,5 = 663,0$
Всего твердая фаза	20 573,0
Газовая фаза:	
CO_2	37,5
$SiF_4 + HF$	76,0
Всего газовая фаза	113,5
Вода	$(7052,5 + 57 - 3) + 262,3 = 7368,8$

Влажность продукта, выходящего из сушилки, 2,5%. Количество воды в продукте

$$\frac{20\,573 \cdot 100}{100 - 2,5} - 20\,573 = 527,5 \text{ кг/ч}.$$

Испаряется воды в сушилке

$$7368,8 - 527,5 = 6841,3 \text{ кг/ч}.$$

Выходит из сушилки продукта

$$20\,573 + 527,5 = 21\,100,5 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс сушки

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Пульпа	17 563,5	Продукт:	
Порошкообразный продукт	10 491,8	$Ca(H_2PO_4)_2$	13 942,2
Ретур	5 611,0	$FePO_4$	1 554,0
		$AlPO_4$	1 079,0
		H_2SiF_6	681,0
		$CaSO_4$	127,0
Всего	33 666,3	нерастворимый остаток	2 081,0
		неразложившаяся фосфоритная мука	445,8
		H_3PO_4 (свободная)	663,0
		вода	527,5
		Итого продукта	21 100,5
		Газовая фаза:	
		CO_2	37,5
		$SiF_4 + HF$	76,0
		пары воды	6 841,3
		Итого газовой фазы	6 954,8
		Ретур	5 611,0
		Всего	33 666,3

Материальный расчет нейтрализации.

Полученный продукт подвергается нейтрализации. Нейтрализация осуществляется молотым мелом. Количество мела рассчитывают, исходя из полной нейтрализации свободной фосфорной кислоты и некоторого избытка мела, имея в виду, что в готовом продукте содержится 1—1,5% $CaCO_3$.

Нейтрализация протекает по реакции

$$2H_3PO_4 + CaCO_3 = Ca(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

Для нейтрализации 663 *кг/ч* H_3PO_4 требуется $CaCO_3$

$$\frac{663 \cdot 100}{2 \cdot 98} = 338 \text{ кг/ч}.$$

Расход 98%-ного мела

$$\frac{338}{0{,}98} = 345 \text{ кг/ч}.$$

Содержание примесей в меле

$$345 - 338 = 7 \text{ кг/ч}.$$

В результате взаимодействия фосфорной кислоты с мелом образуется

$$\frac{663 \cdot 234}{98 \cdot 2} = 791{,}8 \text{ кг/ч } Ca(H_2PO_4)_2,$$

$$\frac{663 \cdot 44}{98 \cdot 2} = 149{,}2 \text{ кг/ч } CO_2,$$

$$\frac{663 \cdot 18}{98 \cdot 2} = 60{,}0 \text{ кг/ч } H_2O.$$

Масса продукта после нейтрализации

$$21\,100{,}5 + 345 - 149{,}2 = 21\,296{,}3 \text{ кг/ч}.$$

Необходимо добавить X *кг/ч* мела, содержащего $0{,}98\,X$ *кг/ч* $CaCO_3$, причем по условию

$$(21\,296{,}3 + X)\,0{,}015 = 0{,}98X.$$

Отсюда $X = 331$ *кг/ч*, в которых содержится

$$331 \cdot 0{,}98 = 324{,}4 \text{ кг/ч } CaCO_3 \quad \text{и} \quad 331{,}0 - 324{,}4 = 6{,}6 \text{ кг/ч}$$

примесей.

Всего мела $345 + 331 = 676$ *кг/ч*, в том числе 662,4 *кг/ч* $CaCO_3$ и 13,6 *кг/ч* примесей.

Сводный материальный баланс нейтрализации

Приход: статья	кг/ч	Расход: статья	кг/ч
Продукт из сушильного барабана:		Готовый продукт:	
$Ca(H_2PO_4)_2$	13 942,2	$Ca(H_2PO_4)_2$	14 734,0
$FePO_4$	1 554,0	$FePO_4$	1 554,0
$AlPO_4$	1 079,0	$AlPO_4$	1 079,0
H_2SiF_6	681,0	H_2SiF_6	681,0
$CaSO_4$	127,0	$CaSO_4$	127,0
нерастворимый остаток	2 081,0	$CaCO_3$	324,4
неразложившаяся фосфоритная мука	445,8	нерастворимый остаток	2 094,6
H_3PO_4 (свободная)	663,0	неразложившаяся фосфоритная мука	445,8
вода	527,5	вода	587,5
Итого продукта	21 100,5	Итого продукта	21 627,3
Мел:		Газовая фаза:	
$CaCO_3$	662,4	CO_2	149,2
примеси	13,6		
Итого мела	676,0		
Всего	21 776,5	Всего	21 776,5

Технико-аналитические показатели.

Состав готового продукта — двойного суперфосфата:

	кг/ч	%
$Ca(H_2PO_4)_2$	14 734	68,13
$FePO_4$	1 554	7,18
$AlPO_4$	1 079	4,99
H_2SiF_6	681	3,15
$CaSO_4$	127	0,59
$CaCO_3$	324,4	1,50
нерастворимый остаток	2 094,6	9,68
неразложившаяся фосфоритная мука	445,8	2,06
вода	587,5	2,72
Всего	21 627,3	100,00

Расчет содержания питательного вещества в готовом продукте — двойном суперфосфате.

Водорастворимая форма P_2O_5 в виде $[Ca(H_2PO_4)_2]$

$$\frac{14\,734 \cdot 142}{234} = 8950 \text{ кг/ч}, \quad \text{или} \quad \frac{8950 \cdot 100}{21\,627,3} = 41,3\%.$$

Цитратнорастворимая форма P_2O_5 (в виде $FePO_4$, $AlPO_4$)

$$\frac{1554 \cdot 142}{302} = 732 \text{ кг/ч в виде } FePO_4,$$

$$\frac{1079 \cdot 142}{244} = 628 \text{ кг/ч в виде } AlPO_4; \quad \frac{(732 + 628)\,100}{21\,627,3} = 6,3\%.$$

Общее содержание усвояемой формы P_2O_5

$$8950 + 732 + 628 = 10\,310 \text{ кг/ч}, \quad \text{или} \quad \frac{10\,310 \cdot 100}{21\,627,3} = 47,7\%.$$

Содержание P_2O_5 общего (включая P_2O_5 в неразложенной части фосфоритной муки)

$$10\,310 + 2100 \cdot 0,06 = 10\,436 \text{ кг/ч}, \quad \text{или} \quad \frac{10\,436 \cdot 100}{21\,627,3} = 48,3\%.$$

Определение расходных коэффициентов по сырью на 1,0 *кг* двойного суперфосфата.

Расход фосфоритной муки (21% P_2O_5)—без учета механических потерь

$$\frac{10\,000}{21\,627,3} = 0,463 \text{ кг/кг}.$$

Расход фосфорной кислоты (моногидрат)

$$\frac{11\,213}{21\,627,3} = 0,519 \text{ кг/кг},$$

или в пересчете на P_2O_5

$$\frac{0,519}{1,38} = 0,376 \text{ кг/кг}.$$

Расход мела (98% $CaCO_3$)

$$\frac{676}{21\,627,3} = 0,031 \text{ кг/кг}.$$

Тепловой расчет разложения фосфатов фосфорной кислотой.

Исходные даные

Количество фосфорной кислоты, поступающей на разложение (44% H_3PO_4) (в *кг/ч*)	25 550,0
Температура фосфорной кислоты (в °C)	60
Количество фосфоритной муки (в *кг/ч*)	10 000,0
Температура фосфоритной муки (в °C)	20
Температура процесса разложения (в °C)	90

Приход тепла.

1) Тепло, поступающее с фосфорной кислотой,

$$Q_1 = 25\,550 \cdot 60 \cdot 2,893 = 4\,445\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 2,893 — теплоемкость фосфорной кислоты, *кдж/кг·град*.

2) Тепло, поступающее с фосфоритной мукой,

$$Q_2 = 10\,000 \cdot 20 \cdot 0,924 = 185\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 0,924 — теплоемкость фосфоритной муки, *кдж/кг·град*.

3) Разложение фосфоритной муки фосфорной кислотой протекает по уравнению

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 14\,H_3PO_4 + 10H_2O = 10\,[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O] + 2HF$$

Теплоты образования компонентов и продуктов реакции (в *кдж/кмоль*)*:

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 13 650 000, H_3PO_4 1 258 600, H_2O 286 200, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 3 375 080, HF 267 800.

В соответствии с законом Гесса общий тепловой эффект химического процесса зависит только от исходных реагирующих веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных стадий процесса. Следовательно, тепловой эффект реакции будет

$$q = 10 \cdot 3\,375\,080 + 2 \cdot 267\,800 - (13\,650\,000 + 14 \cdot 1\,258\,600 + 10 \cdot 286\,200) =$$
$$= 154\,000 \text{ кдж/кмоль } Ca_{10}(PO_4)_6F_2.$$

Суммарный тепловой эффект реакции

$$Q_3 = \frac{qm\eta}{M},$$

где m — количество фосфоритной муки, поступающей на разложение (10 000 *кг/ч*): η — коэффициент разложения фосфоритной муки (0,8); M — молекулярный вес $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (1008),

$$Q_3 = \frac{154\,000 \cdot 10\,000 \cdot 0,8}{1008} = 1\,220\,000 \text{ кдж/ч}.$$

* Справочник физических, химических и технологических величин, т. 7.

Общий приход тепла в систему

$$\sum Q_{пр} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 4\,445\,000 + 185\,000 + 1\,220\,000 = 5\,850\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Тепло, уходящее с газовой фазой,

$$Q_1 = 423 \cdot 0,882 \cdot 90 = 33\,600 \text{ кдж/ч},$$

где 423 — количество двуокиси углерода, уходящей из реактора, *кг/ч*; 0,882 — теплоемкость двуокиси углерода, *кдж/кг·град*; 90 — температура двуокиси углерода, °С.

2) Тепло, уходящее с водяным паром (для теплового баланса условно принимается, что в реакторах испаряется около 3% воды),

$$Q_2 = 14\,105 \cdot 0,03 \cdot 2659 = 1\,125\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 14 105·0,03 — количество испаряющейся воды, *кг/ч*; 2659 — энтальпия паров воды при 90°С, *кдж/кг*.

3) Потери тепла в окружающую среду

$$Q_3 = \alpha_2 F (t_{ст} - t_в)\,\tau,$$

где α_2 — коэффициент теплоотдачи от стенки к воздуху, равный сумме коэффициентов теплоотдачи конвекцией $\alpha_к$ и теплоотдачи лучеиспусканием $\alpha_л$, т. е. $\alpha_2 = \alpha_к + \alpha_л$ *вт/м²·град*; $t_{ст}$ — температура наружной стенки аппарата (принимается 50°С); $t_в$ — температура окружающего воздуха (20°С); F — поверхность реакторов разложения (для расчета принимается 100 *м²*).

Коэффициент теплоотдачи α_2 определяется по формуле Линчевского

$$\alpha_2 = 9,3 + 0,058\, t_{ст} \text{ вт/м}^2\cdot\text{град},$$

$$\alpha_2 = 9,3 + 0,058 \cdot 50 = 12,2 \text{ вт/м}^2\cdot\text{град}.$$

Потери тепла в окружающую среду через стенки реакторов

$$Q_3 = \alpha_2 F \Delta t\, \tau,$$

$$Q_3 = 12,2 \cdot 100\,(50-20)\,3600 = 131\,800\,000 \text{ дж/ч, или } 131\,800 \text{ кдж/ч}.$$

4) Тепло, уходящее из реактора с пульпой,

$$Q_4 = 5\,850\,000 - 33\,600 - 1\,125\,000 - 131\,800 = 4\,559\,600 \text{ кдж/ч}.$$

Температура пульпы в реакторе

$$t = \frac{Q_4}{mc} = \frac{4\,559\,600}{35\,127 \cdot 1,468} = 89^\circ\text{C},$$

где 35 127 — количество пульпы, *кг/ч*; 1,468 — теплоемкость пульпы, *кдж/кг·град*.

Сводный тепловой баланс

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С фосфорной кислотой	4 445 000	С газовой фазой	33 600
С фосфоритной мукой	185 000	С водяным паром	1 125 000
Тепло реакции	1 220 000	Потери тепла	131 800
		С пульпой	4 459 600
Всего	5 850 000	Всего	5 850 000

В. Производство нитрофоски

Нитрофоской называется сложное удобрение, содержащее три основных питательных элемента: азот, фосфор и калий. Соотношение питательных веществ в нитрофоске может быть различное в зависимости от требований сельского хозяйства. Наиболее распространенными соотношениями $N : P_2O_5 : K_2O$ являются 1:1:1, 1:1,5:1 и 1:1,5:1,5.

Фосфор в нитрофоске содержится как в водорастворимой форме в виде первичного фосфата аммония $NH_4H_2PO_4$, так и в цитратнорастворимой форме в виде вторичного фосфата кальция $CaHPO_4$. Обычно 50% P_2O_5 содержится в водорастворимой форме и 50% в цитратнорастворимой форме. В зависимости от сельскохозяйственных культур, для которых используется нитрофоска, варьируется как соотношение питательных веществ, так и форма P_2O_5.

Нитрофоска выпускается в гранулированном виде. Суммарное содержание питательных веществ в ней от 30 до 50%, в зависимости от способа производства и исходного сырья.

Нитрофоска производится методом азотнокислой переработки природных фосфатов с последующей аммонизацией полученной пульпы. К смеси фосфатов и нитратов, полученной при такой переработке, добавляется третий питательный элемент — калий в виде хлористого калия.

Соотношение $CaO : P_2O_5$ в природных фосфатах от 1,32 до 1,62. Если вся окись кальция CaO в нитрофоске будет связана в виде $CaHPO_4$, то соотношение $CaO : P_2O_5$ должно составлять 0,78. Для образования части P_2O_5 в водорастворимой форме это соотношение должно быть еще меньше. Поэтому при производстве нитрофоски следует для связывания избытка CaO вводить в процесс серную или фосфорную кислоту, газообразную двуокись углерода или же выводить из процесса избыток CaO в виде $Ca(NO_3)_2$.

Способы производства нитрофоски различаются между собой реагентом, применяемым для связывания избытка CaO. Наиболее широкое

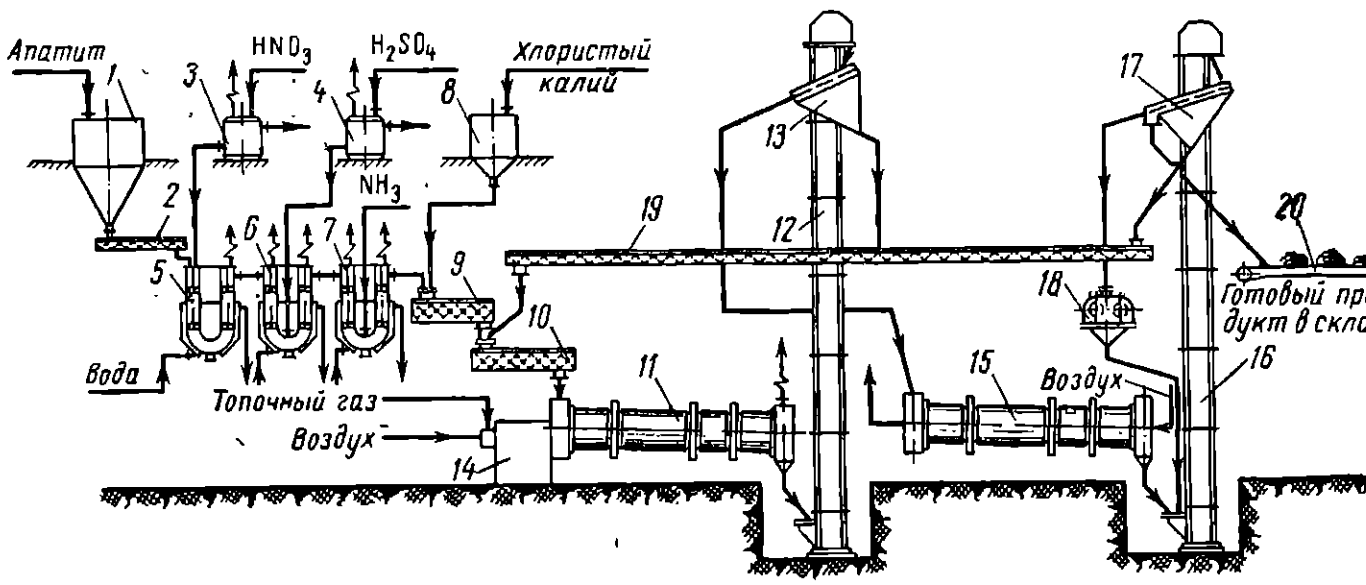


Рис. 23. Схема производства нитрофоски сернокислотным способом:

1 — бункер для апатита; *2* — дозатор шнекового типа; *3* — напорный бак для азотной кислоты; *4* — напорный бак для серной кислоты; *5* и *6* — реакторы разложения; *7* — реактор аммонизации; *8* — бункер для хлористого калия; *9* — смесительный шнек; *10* — шнек-гранулятор; *11* — сушильный барабан; *12* — элеватор; *13* — грохот для горячего продукта; *14* — топка; *15* — охлаждающий барабан; *16* — элеватор; *17* — двухситный грохот для охлажденного продукта; *18* — валковая дробилка; *19* — шнек для ретура; *20* — ленточный конвейер для готового продукта

применение в промышленности нашел сернокислотный способ, по которому для связывания избытка CaO в систему вводится серная кислота. Процесс осуществляется по следующей схеме (рис. 23).

Вначале природные фосфаты разлагаются смесью азотной и серной кислот. Процесс разложения проводится последовательно в нескольких реакторах U-образной формы *5* и *6*. Обычно число реакторов бывает 2—4. В первый реактор подаются фосфаты и азотная кислота, во второй реактор добавляется серная кислота. Объем реакторов определяется по времени, необходимому для разложения фосфатов (1—1,5 *ч*). Температура процесса разложения не превышает 45—50°C. Благодаря низкой температуре разложения в отличие от разложения фосфатов только серной кислотой (производство суперфосфата) при азотнокислом разложении фтор в газообразную фазу не выделяется, а остается в пульпе.

Процесс разложения проводится при интенсивном перемешивании пульпы (число оборотов мешалки 200—250 в минуту).

Из реакторов разложения пульпа перетекает в реакторы аммонизации *7*, в которых проводится вторая стадия процесса — нейтрализация пульпы газообразным аммиаком. Процесс проводится последовательно в нескольких реакторах такого же типа, как и для разложения. Число последовательно включенных реакторов определяется временем, необходимым для протекания процесса аммонизации (около 2—3 *ч*). Обычно для аммонизации устанавливается последовательно 7—10 реакторов. Газообразный аммиак подается во все реакторы. Процесс аммонизации проводится также при интенсивном перемешивании и температуре 100—110°С. В процессе аммонизации испаряется около 25% воды из пульпы.

Пульпа из последнего реактора-аммонизатора непрерывно вытекает и поступает в смесительный шнек *9*, куда добавляется третий питательный элемент калий в виде хлористого калия. Из смесительного шнека пульпа направляется в шнек-гранулятор *10*, в который также поступает ретур (мелкая фракция готового продукта) с целью уменьшения влаги пульпы с 20—24 до 5—6%. В грануляторе одновременно осуществляется процесс грануляции. Образовавшиеся гранулы сушатся в сушильном барабане *11*. Сушка проводится дымовыми газами, поступающими в сушилку из топки *14* с температурой 250°С.

Высушенный продукт рассевается на грохоте *13*. Самая мелкая фракция с размером частиц менее 2 *мм* возвращается в цикл в качестве ретура. Крупная фракция направляется в охлаждающий барабан *15*, в котором охлаждается воздухом до 40—50°С и снова на грохоте *17* рассевается. Готовым продуктом является фракция с размером частиц 2—4 *мм*. Она направляется в склад и на упаковку. Фракция с размером частиц менее 2 *мм* возвращается в шнек-гранулятор *10* в качестве ретура, а крупная фракция с размером частиц более 4 *мм* измельчается на дробилке *18* и снова возвращается на рассев.

Расчет производства нитрофоски

Исходные данные

Производительность установки (в *кг/ч* нитрофоски) 10 000

Соотношение питательных веществ в готовом продукте $N : P_2O_5 : K_2O$. 1 : 1 : 1

В нитрофоске около 50% усвояемого фосфора содержится в водорастворимой форме, а остальные в цитратнорастворимой форме.

Сырье:

смесь азотной и серной кислот с содержанием 30% HNO_3, 20% H_2SO_4 и 50% воды

газообразный аммиак (100%)

хлористый калий (95%)

апатитовый концентрат следующего состава (в %):

P_2O_5	39,4
CaO	47,4
CaF_2	6,2
Ce_2O_3	1,0
Fe_2O_3	2,0
нерастворимый остаток	3,5
вода	0,5

Степень извлечения компонентов из апатита:

P_2O_5 и CaO	0,98
CaF_2	0,95
Fe_2O_3 и Ce_2O_3	0,70

На 1000 *кг* апатита подается 2700 *кг* смеси кислот.

Содержание воды в конце процесса аммонизации в (%) 25

Введенный KCl на 90% конвертирует в KNO_3 и NH_4Cl.

Из 1000 *кг* апатита по экспериментальным данным с учетом потерь получается 3323 *кг* нитрофоски.

Потери нитрофоски (в %) 0,5

Материальный расчет кислотного разложения апатита.

Для получения 10 000 *кг/ч* нитрофоски необходимо переработать апатитового концентрата

$$\frac{10\,000\cdot 1000}{3323} = 3009 \text{ кг/ч}.$$

В этом количестве содержится:

	%	*кг/ч*
P_2O_5	39,4	1186
CaO	47,4	1426
CaF_2	6,2	187
Ce_2O_3	1,0	30
Fe_2O_3	2,0	60
нерастворимый остаток	3,5	105
вода	0.5	15
Всего	100,0	3009

Подается раствора кислот на разложение

$$2700\cdot\frac{3009}{1000} = 8124 \text{ кг/ч}.$$

В этом количестве содержится

$8124\cdot 0,2 = 1625$ *кг/ч* H_2SO_4, 2437 *кг/ч* HNO_3 и 4062 *кг/ч* H_2O.

Реакция растворения апатита в кислотной смеси может быть суммарно описана следующим уравнением:

$$2Ca_5(PO_4)_3F + 2(10-m)HNO_3 + mH_2SO_4 = mCaSO_4 + (10-m)Ca(NO_3)_2 + 6H_3PO_4 + 2HF \quad (1)$$

или, то же самое,

$$CaF_2 \cdot 9CaO \cdot 3P_2O_5 + 2(10 - m)\,HNO_3 + mH_2SO_4 = mCaSO_4 + (10 - m)\,Ca(NO_3)_2 + \\ + 6H_3PO_4 + 2HF \qquad (2)$$

Вторая реакция легко может быть разделена на отдельные частные реакции:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF \qquad (3)$$

$$(m - 1)\,CaO + (m - 1)\,H_2SO_4 = (m - 1)\,CaSO_4 + (m - 1)\,H_2O \qquad (4)$$

$$[9 - (m - 1)]\,CaO + 2(10 - m)\,HNO_3 = (10 - m)\,Ca(NO_3)_2 + (10 - m)\,H_2O \qquad (5)$$

$$3P_2O_5 + 9H_2O = 6H_3PO_4 \qquad (6)$$

В приведенных уравнениях m — число молей H_2SO_4, подаваемых на 2 *моль* апатита.

По реакциям (3)—(6) производится расчет кислотного разложения апатита.

Все извлекаемое количество CaF_2 переходит в $CaSO_4$ и HF. По условию, извлекается 95% CaF_2, т. е. $187 \cdot 0{,}95 = 178$ *кг/ч*, и остается в осадке $187 - 178 = 9$ *кг/ч* CaF_2. На взаимодействие со 178 *кг/ч* CaF_2 требуется, по реакции (3)

$$\frac{178 \cdot 98}{78} = 223 \text{ кг/ч } H_2SO_4,$$

причем образуется

$$\frac{178 \cdot 136}{78} = 310 \text{ кг/ч } CaSO_4 \text{ и } \frac{178 \cdot 2 \cdot 20}{78} = 91 \text{ кг/ч } HF.$$

Остальные $1625 - 223 = 1402$ *кг/ч* H_2SO_4 взаимодействуют с CaO. Всего извлекается

$$1426 \cdot 0{,}98 = 1397 \text{ кг/ч } CaO$$

и остается в остатке

$$1426 - 1397 = 29 \text{ кг/ч } CaO.$$

По реакции

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$$

с 1402 *кг* H_2SO_4 реагирует

$$\frac{1402 \cdot 56}{98} = 801 \text{ кг/ч } CaO,$$

причем образуется

$$\frac{1402 \cdot 136}{98} = 1964 \text{ кг/ч } CaSO_4 \quad \text{и} \quad \frac{1402 \cdot 18}{98} = 257 \text{ кг/ч } H_2O.$$

Всего образуется

$$310 + 1946 = 2256 \text{ кг/ч } CaSO_4, \quad \text{или} \quad \frac{2256 \cdot 145}{136} = 2405 \text{ кг/ч } CaSO_4 \cdot 0,5H_2O.$$

При этом связывается $2405 - 2256 = 149$ *кг/ч* H_2O. Остальные $1397 - 801 = 596$ *кг/ч* CaO взаимодействуют с HNO_3 по реакции

$$CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$$

На реакцию требуется

$$\frac{596 \cdot 2 \cdot 63}{56} = 1341 \text{ кг/ч } HNO_3,$$

при этом образуется

$$\frac{596 \cdot 164}{56} = 1745 \text{ кг/ч } Ca(NO_3)_2$$

и выделяется

$$\frac{596 \cdot 18}{56} = 192 \text{ кг/ч } H_2O.$$

Всего переходит в раствор

$$1186 \cdot 0,98 = 1162 \text{ кг/ч } P_2O_5,$$

остается в осадке

$$1186 - 1162 = 24 \text{ кг/ч } P_2O_5.$$

При растворении 1162 *кг/ч* P_2O_5 связываются с

$$\frac{1162 \cdot 3 \cdot 18}{142} = 442 \text{ кг/ч воды}$$

и образуют

$$\frac{1162 \cdot 2 \cdot 98}{142} = 1604 \text{ кг/ч } H_3PO_4.$$

При взаимодействии

$$Ce_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2CePO_4 + 3H_2O \qquad (7)$$

извлекается $30 \cdot 0{,}7 = 21$ *кг/ч* Ce_2O_3 и остается в осадке 9 *кг/ч*. На реакцию с 21 *кг/ч* Ce_2O_3 требуется

$$\frac{21 \cdot 2 \cdot 98}{328} = 13 \text{ кг/ч } H_3PO_4,$$

при этом образуется

$$\frac{21 \cdot 2 \cdot 235}{328} = 30 \text{ кг/ч } CePO_4$$

и выделяется

$$\frac{21 \cdot 3 \cdot 18}{328} = 4 \text{ кг/ч воды.}$$

Извлекается $60 \cdot 0{,}7 = 42$ *кг/ч* Fe_2O_3 и остается в осадке

$$60 - 42 = 18 \text{ кг/ч } Fe_2O_3.$$

На реакцию с 42 *кг/ч* Fe_2O_3 необходимо

$$\frac{42 \cdot 2 \cdot 98}{160} = 51 \text{ кг/ч } H_3PO_4,$$

при этом образуется

$$\frac{42 \cdot 2 \cdot 151}{160} = 79 \text{ кг/ч } FePO_4$$

и выделяется

$$\frac{42 \cdot 3 \cdot 18}{160} = 14 \text{ кг/ч воды.}$$

Расходуется 1341 *кг/ч* HNO_3 и остается в растворе $2437 - 1341 = 1096$ *кг/ч* HNO_3.

Общий расход H_3PO_4 $13 + 51 = 64$ *кг/ч*, остается в растворе $1604 - 64 = 1540$ *кг/ч* H_3PO_4.

По реакции

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O \tag{8}$$

реагирует 91 *кг* образовавшегося HF. При этом растворяется

$$\frac{91 \cdot 60}{6 \cdot 20} = 46 \text{ кг/ч } SiO_2,$$

образуется

$$\frac{91 \cdot 144}{6 \cdot 20} = 109 \text{ кг/ч } H_2SiF_6$$

и выделится

$$\frac{91 \cdot 2 \cdot 18}{6 \cdot 20} = 28 \text{ кг/ч воды.}$$

Поступает воды

$$15 + 4062 + 257 + 192 + 4 + 14 + 28 = 4572 \text{ кг/ч,}$$

расходуется

$$442 + 149 = 591 \text{ кг/ч.}$$

Остается свободной воды

$$4572 - 591 = 3981 \text{ кг/ч.}$$

В нерастворившейся части содержится (в *кг/ч*): CaF_2 9, CaO 29, P_2O_5 24, Ce_2O_3 9, Fe_2O_3 18, нерастворимый остаток, за вычетом SiO_2, пошедшего на образование H_2SiF_6, 105 — 46 = 59. Всего остатка

$$9 + 29 + 24 + 9 + 18 + 59 = 148 \text{ кг/ч.}$$

Сводный материальный баланс растворения

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Концентрат:		Пульпа на аммонизацию:	
P_2O_5	1186	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	2405
CaO	1426	$Ca(NO_3)_2$	1745
CaF_2	187	H_3PO_4	1540
Ce_2O_3	30	$CePO_4$	30
Fe_2O_3	60	$FePO_4$	79
нерастворимый остаток	105	HNO_3	1096
вода	15	H_2SiF_6	109
		нерастворимый остаток	148
		вода	3981
Итого	3009	Всего пульпы	11 133
Раствор кислот:			
азотной	2437		
серной	1625		
воды	4062		
Итого раствора	8124		
Всего	11 133		

Материальный расчет аммонизации.

На аммонизацию поступает пульпа после кислотного разложения и 100%-ный газообразный аммиак. При взаимодействии пульпы с аммиаком $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, $CePO_4$ и $FePO_4$ остаются без изменения.

Кремнефтористоводородная кислота реагирует с аммиаком по уравнению

$$H_2SiF_6 + 6NH_3 + 4H_2O = 6NH_4F + Si(OH)_4 \tag{9}$$

Образовавшаяся кремниевая кислота при нагревании разлагается

$$Si(OH)_4 = SiO_2 + 2H_2O \tag{10}$$

Фтористый аммоний реагирует с азотнокислым кальцием

$$6NH_4F + 3Ca(NO_3)_2 = 3CaF_2 + 6NH_4NO_3 \tag{11}$$

Суммарное уравнение

$$H_2SiF_6 + 6NH_3 + 2H_2O + 3Ca(NO_3)_2 = SiO_2 + 3CaF_2 + 6NH_4NO_3 \tag{12}$$

Оставшийся азотнокислый кальций реагирует с H_3PO_4

$$Ca(NO_3)_2 + H_3PO_4 = CaHPO_4 + 2HNO_3 \tag{13}$$

Избыточная фосфорная кислота дает кислый фосфат аммония

$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4 \tag{14}$$

Азотная кислота как свободная, так и образовавшаяся по реакции (13) дает аммиачную селитру

$$HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3 \tag{15}$$

По реакции (12) при взаимодействии со 109 *кг/ч* H_2SiF_6 будет использовано

$$\frac{109 \cdot 6 \cdot 17}{144} = 77 \text{ кг/ч } NH_3, \quad \frac{109 \cdot 2 \cdot 18}{144} = 28 \text{ кг/ч } H_2O$$

$$\text{и } \frac{109 \cdot 3 \cdot 164}{144} = 373 \text{ кг/ч } Ca(NO_3)_2.$$

При этом образуется

$$\frac{109 \cdot 60}{144} = 46 \text{ кг/ч } SiO_2, \quad \frac{109 \cdot 3 \cdot 78}{144} = 178 \text{ кг/ч } CaF_2.$$

$$\text{и } \frac{109 \cdot 6 \cdot 80}{144} = 363 \text{ кг/ч } NH_4NO_3.$$

Остается 1745 — 373 = 1372 *кг/ч* $Ca(NO_3)_2$, которые по реакции (13) взаимодействуют с фосфорной кислотой.

Расход фосфорной кислоты

$$\frac{1372 \cdot 98}{164} = 820 \text{ кг/ч}.$$

При этом образуется

$$\frac{1372 \cdot 136}{164} = 1138 \text{ кг/ч } CaHPO_4 \text{ и } \frac{1372 \cdot 2 \cdot 63}{164} = 1054 \text{ кг/ч } HNO_3.$$

Оставшиеся 1540 — 820 = 720 *кг/ч* H_3PO_4 присоединяет по реакции (14)

$$\frac{720 \cdot 17}{98} = 125 \text{ кг/ч } NH_3$$

и образуется

$$720 + 125 = 845 \text{ кг/ч } NH_4H_2PO_4.$$

В растворе содержится 1096 + 1054 = 2150 *кг/ч* HNO_3.

На взаимодействие с этим количеством азотной кислоты по реакции (15) расходуется

$$\frac{2150 \cdot 17}{63} = 580 \text{ кг/ч } NH_3$$

и образуется

$$2150 + 580 = 2730 \text{ кг/ч } NH_4NO_3.$$

Всего при аммонизации образуется

$$363 + 2730 = 3093 \text{ кг/ч } NH_4NO_3.$$

Необходимо подать на аммонизацию

$$77 + 125 + 580 = 782 \text{ кг/ч } NH_3.$$

В пульпе содержится (в *кг/ч*): $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ 2405, CaF_2 178, $CaHPO_4$ 1138, $NH_4H_2PO_4$ 845, NH_4NO_3 3093, SiO_2 46, $CePO_4$ 30, $FePO_4$ 79, нерастворимый остаток — 148, всего 7962 *кг/ч* растворенных и взвешенных веществ.

По условию в конце процесса аммонизации в пульпе содержится 25% воды, или

$$\frac{7962 \cdot 25}{75} = 2654 \text{ кг/ч}.$$

Таким образом, испаряется при аммонизации

$$3981 - (2654 + 28) = 1299 \text{ кг/ч воды}.$$

Количество баластных примесей (кроме $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) можно выразить суммой

$$148 + 178 + 46 = 372 \text{ кг/ч}.$$

Сводный материальный баланс процесса аммонизации

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Пульпа после кислотного разложения:		Пульпа:	
$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	2405	$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	2405
$Ca(NO_3)_2$	1745	$CaHPO_4$	1138
H_3PO_4	1540	$NH_4H_2PO_4$	845
$CePO_4$	30	NH_4NO_3	3093
$FePO_4$	79	$CePO_4$	30
HNO_3	1096	$FePO_4$	79
H_2SiF_6	109	нерастворившийся остаток	372
нерастворившийся остаток	148	вода	2654
вода	3981		
Итого пульпы	11 133	Итого пульпы	10 616
Аммиак (100%)	782	Водяные пары	1299
Всего	11 915	Всего	11 915

Материальный расчет смешения аммонизированной пульпы с хлористым калием.

Введение в сложное удобрение третьего питательного компонента — калия производится путем добавления хлористого калия в пульпу, полученную после аммонизации. Добавление производится из расчета соотношения $P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$. Требуется добавить K_2O

$$1186 \cdot 0{,}98 = 1162 \text{ кг/ч},$$

где 1186 — количество P_2O_5, поступившее в процесс с апатитовым концентратом, *кг/ч*; 0,98 — степень перехода P_2O_5 в раствор.

Это количество K_2O соответствует

$$\frac{1162 \cdot 2 \cdot 74,6}{94,2} = 1840 \text{ кг/ч } 100\% \text{ KCl}.$$

$$\text{или } \frac{1840}{0,95} = 1937 \text{ кг/ч } 95\% \text{ KCl}.$$

Количество примесей, поступивших вместе с KCl,

$$1937 - 1840 = 97 \text{ кг/ч}.$$

90% от введенного в процесс KCl реагирует с аммиачной селитрой по уравнению

$$NH_4NO_3 + KCl = KNO_3 + NH_4Cl \tag{16}$$

При этом расходуется $1840 \cdot 0,9 = 1656$ *кг/ч* KCl и образуется

$$\frac{1656 \cdot 101,1}{74,6} = 2244 \text{ кг/ч } KNO_3,$$

$$\frac{1656 \cdot 53,5}{74,6} = 1188 \text{ кг/ч } NH_4Cl.$$

Расходуется NH_4NO_3

$$\frac{1656 \cdot 80}{74,6} = 1776 \text{ кг/ч}.$$

Остается NH_4NO_3 в сложном удобрении

$$3093 - 1776 = 1317 \text{ кг/ч}.$$

Остается KCl в сложных удобрениях

$$1840 - 1656 = 184 \text{ кг/ч}.$$

Всего получается в пульпе примесей

$$372 + 97 = 469 \text{ кг/ч}.$$

Определение количества ретура.

Ретур (мелкораздробленная фракция готового продукта) добавляется к пульпе перед сушилкой с целью уменьшения влажности пульпы с $\frac{2654 \cdot 100}{12\,553} = 21,14$ до 5,5%. Влажность ретура перед смешением 1,5%.

Количество ретура (по отношению к пульпе)

$$\frac{21,14 - 5,5}{5,5 - 1,5} = \frac{15,64}{4} = 3,91 \text{ раза больше количества пульпы.}$$

Сводный материальный баланс смешения пульпы с KCl

Приход: статья	кг/ч	Расход: статья	кг/ч
Пульпа:		Пульпа на грануляцию:	
$CaHPO_4$	1138	$CaHPO_4$	1138
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	2405	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	2405
NH_4NO_3	3093	$NH_4H_2PO_4$	845
$NH_4H_2PO_4$	845	NH_4NO_3	1317
$CePO_4$	30	KNO_3	2244
$FePO_4$	79	NH_4Cl	1188
нерастворимые примеси	372	KCl	184
вода	2654	$CePO_4$	30
		$FePO_4$	79
		нерастворимые примеси	469
		вода	2654
Итого пульпы	10 616	Всего	12 553
KCl (техн.)			
KCl	1840		
примеси	97		
Итого KCl (техн.)	1937		
Всего	12 553		

Добавляется ретура к пульпе

$$12\,553 \cdot 3,91 = 49\,082 \text{ кг/ч}.$$

Количество влаги, удаляемой в сушилке,

$$2654 - \frac{(12\,553 - 2654)\ 1,5}{98,5} = 2654 - 151 = 2503 \text{ кг/ч},$$

где 1,5 — содержание влаги в готовом продукте, %.

Получается готового продукта 12 553—2503 = 10 050 *кг/ч*.

Сводный материальный баланс сушки

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Пульпа:		Сухой ретур	48 346
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	2 405	Вода в ретуре	736
$CaHPO_4$	1 138		
$NH_4H_2PO_4$	845		
NH_4NO_3	1 317		
NH_4Cl	1 188	Итого ретура	49 082
KNO_3	2 244		
KCl	184	Сухой продукт	9 899
$CePO_4$	30	Вода в продукте	151
$FePO_4$	79		
примеси	469		
вода	2 654	Итого продукта	10 050
Итого пульпы	12 553	Пары воды	2 503
Сухой ретур	48 346	Всего	61 635
Вода в ретуре	736		
Итого ретура	49 082		
Всего	61 635		

Из 10 050 *кг/ч* продукта потери составляют 0,5%, т. е. 50 *кг/ч*. Итого готового продукта 10 000 *кг/ч*.

Определение соотношений питательных веществ $N : P_2O_5 : K_2O$ в полученном сложном удобрении.

Содержание азота:

$$\frac{1310 \cdot 2 \cdot 14}{80} = 459 \text{ кг/ч в } NH_4NO_3$$

$$\frac{2233 \cdot 14}{101,1} = 309 \text{ кг/ч в } KNO_3$$

$$\frac{1182 \cdot 14}{53,5} = 309 \text{ кг/ч в } NH_4Cl$$

$$\frac{841 \cdot 14}{115} = 102 \text{ кг/ч в } NH_4H_2PO_4$$

Итого...1179 *кг/ч*

Сводный материальный баланс упаковки

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Сухой продукт	9 899	Потери	50
Вода в продукте	151	Товарная продукция:	
		$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	2 393
		$CaHPO_4$	1 132
		$CePO_4$	30
		$FePO_4$	79
		$NH_4H_2PO_4$	841
		NH_4NO_3	1 310
		NH_4Cl	1 182
		KNO_3	2 233
		KCl	183
		примеси	467
		вода	150
Всего	10 050	Итого товарной продукции	10 000
		Всего	10 050

Содержание фосфора:

$$\frac{1132 \cdot 31}{136} = 258 \text{ кг/ч в } CaHPO_4$$

$$\frac{841 \cdot 31}{115} = 227 \text{ кг/ч в } NH_4H_2PO_4$$

$$\frac{30 \cdot 31}{235} = 4 \text{ кг/ч в } CePO_4$$

$$\frac{79 \cdot 31}{151} = 16 \text{ кг/ч в } FePO_4$$

Итого ... 505 кг/ч

Это количество фосфора соответствует

$$\frac{505 \cdot 142}{62} = 1156 \text{ кг/ч } P_2O_5.$$

Содержание калия:

$$\frac{2233 \cdot 39{,}1}{101{,}1} = 863 \textit{ кг/ч в } KNO_3$$

$$\frac{183 \cdot 39{,}1}{74{,}6} = 96 \textit{ кг/ч в } KCl$$

Итого ... 959 *кг/ч*

Это количество калия соответствует

$$\frac{959 \cdot 94{,}2}{78{,}2} = 1156 \textit{ кг/ч } K_2O.$$

Содержание питательных веществ в нитрофоске:

$$\frac{1179 \cdot 100}{10\,000} = 11{,}79\%\ N$$

$$\frac{1156 \cdot 100}{10\,000} = 11{,}56\ \%\ P_2O_5$$

$$\frac{1156 \cdot 100}{10\,000} = 11{,}56\%\ K_2O$$

Итого . . . 34,91%

В полученном сложном удобрении соотношение питательных веществ равно:

$$N:P_2O_5:K_2O = 1{,}02:1:1$$

Содержание воднорастворимого фосфора в нитрофоске составляет $\frac{227 \cdot 100}{505} = 45\%$ и цитратнорастворимого 55% от усвояемого фосфора, что достаточно близко к обычно наблюдаемым значениям.

Г. Производство калийной селитры

Азотнокислый калий (калийная селитра) является одним из важнейших сложных удобрений. Калий и азот селитры полностью усваиваются растениями.

Калийная селитра получается различными методами, в том числе обменной реакцией

$$KCl + NH_4NO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NH_4Cl$$

В зависимости от условий проведения процесса степень превращения может колебаться в очень широких пределах. Для расчета обычно используют графический метод.

На рис. 24, 25, 26, 27 и 28 изображены изотермы системы $KCl - NH_4NO_3 - KNO_3 - NH_4Cl$ при 0, 20, 40, 60 и 100°С.

Площадь каждой изотермы, охватывающая все возможные соотношения между ионами, разделена жирными линиями на четыре поля кристаллизации. В каждом поле раствор может находиться в равновесии с осадком только одной соли. По жирным линиям раствор находится в равновесии сразу с двумя солями, а в двух точках *F* и *E*, где встречаются три такие линии, он находится в равновесии с тремя солями. Тонкие линии соединяют точки, относящиеся к растворам с одинаковым содержанием воды. Цифры у этих линий показывают, сколько молей воды приходится в насыщенном растворе на один моль суммы солей.

Каждому составу смеси солей соответствует определенная точка на изотерме, которая характеризуется расстоянием до сторон квадрата изотермы. Эти расстояния измеряются в долях длины стороны квадрата и выражают число грамм-ионов соответствующего иона, приходящееся на один моль смеси солей в растворе. Так, на изотерме 40° (рис. 26) нанесена точка *a*. Она находится на поле кристаллизации KCl на расстоянии 0,45 от левой стороны квадрата, а поэтому ей соответствует 0,45 *г-ион* K^+ и 1—0,45 = 0,55 *г-ион* NH_4^+. Одновременно точка *a* находится на расстоянии 0,35 от верхней стороны квадрата, а поэтому в растворе, который ей соответствует, содержится 0,35 *г-ион* NO_3^- и 0,65 *г-ион* Cl^-.

Допустим, что в растворе, соответствующем точке *a*, на один моль суммы солей приходится шесть молей воды. В этом случае раствор ненасыщенный, так как по изотерме 40° в насыщенном растворе должно содержаться 4,5 *моль* воды.

При изотермической упарке указанного раствора твердая фаза появится только после того, как содержание воды уменьшится до 4,5 *моль* на 1 *моль* суммы солей. Дальнейшее удаление воды приведет к выпадению в осадок хлористого калия, и состав насыщенного раствора будет изменяться по лучу, соединяющему точку *a* с вершиной квадрата изотермы, соответствующей наличию только чистого хлористого калия (в дальнейшем эти вершины обозначаются: вершина KCl, вершина NH_4NO_3 и т. д.). Упаривание с выпадением KCl будет продолжаться до тех пор, пока состав раствора не окажется соответствующим точке *b*. До этого момента в осадке находится только KCl. Если упаривание при этой температуре продолжается дальше, то в осадок выпадают

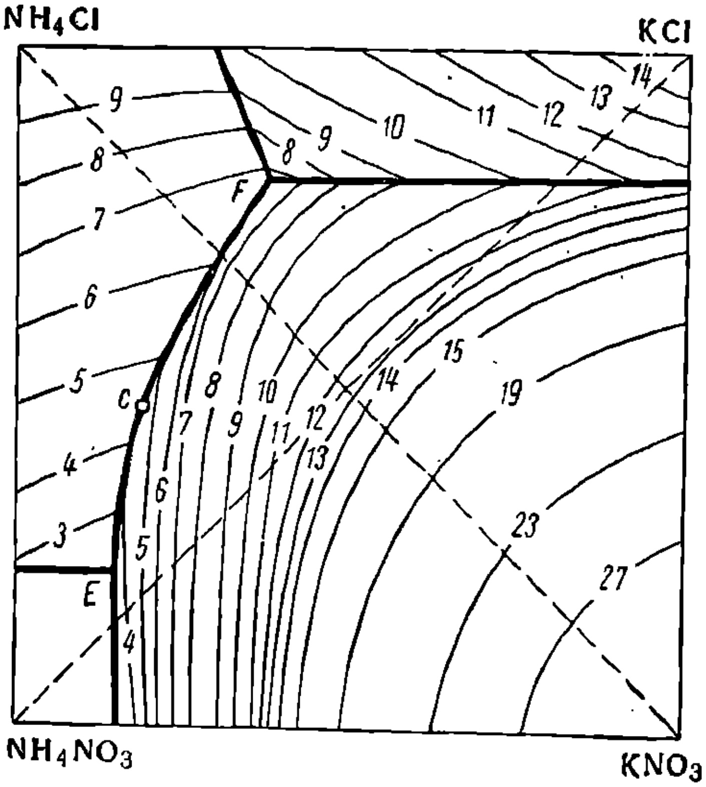


Рис. 24. Изотерма системы KCl—NH_4NO_3—KNO_3—NH_4Cl для 0°C

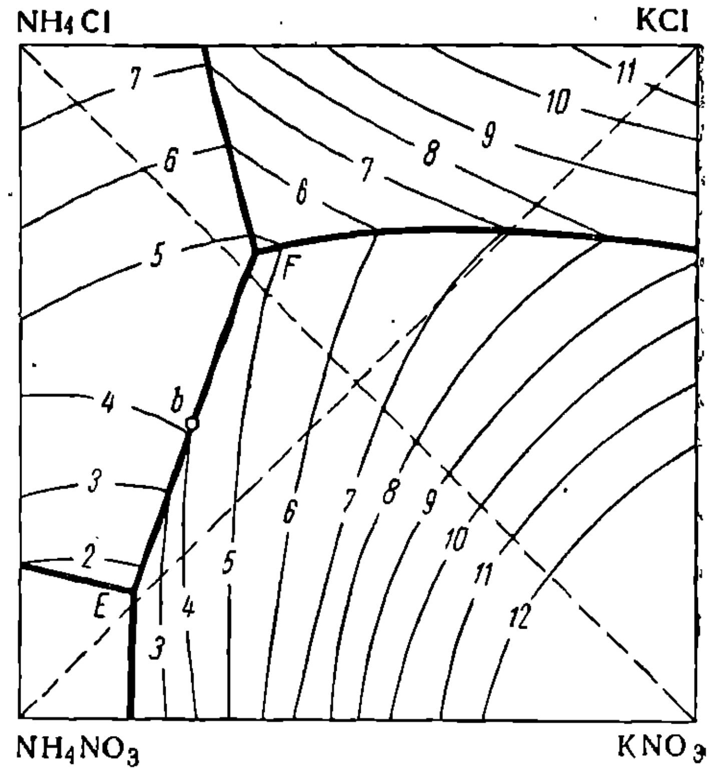


Рис. 25. Изотерма системы KCl—NH_4NO_3—KNO_3—NH_4Cl для 20°C

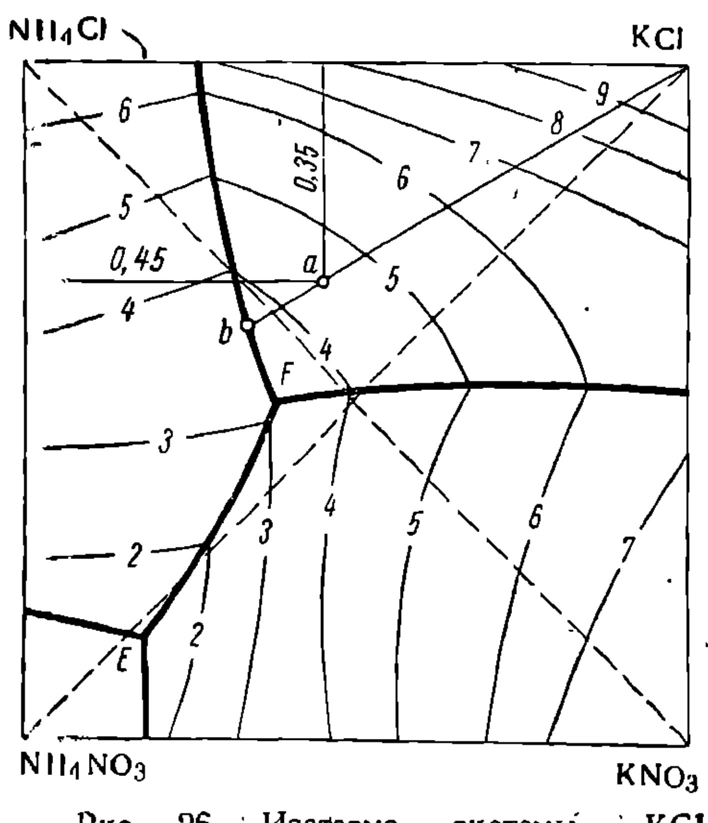


Рис. 26. Изотерма системы KCl—NH_4NO_3—KNO_3—NH_4Cl для 40°C

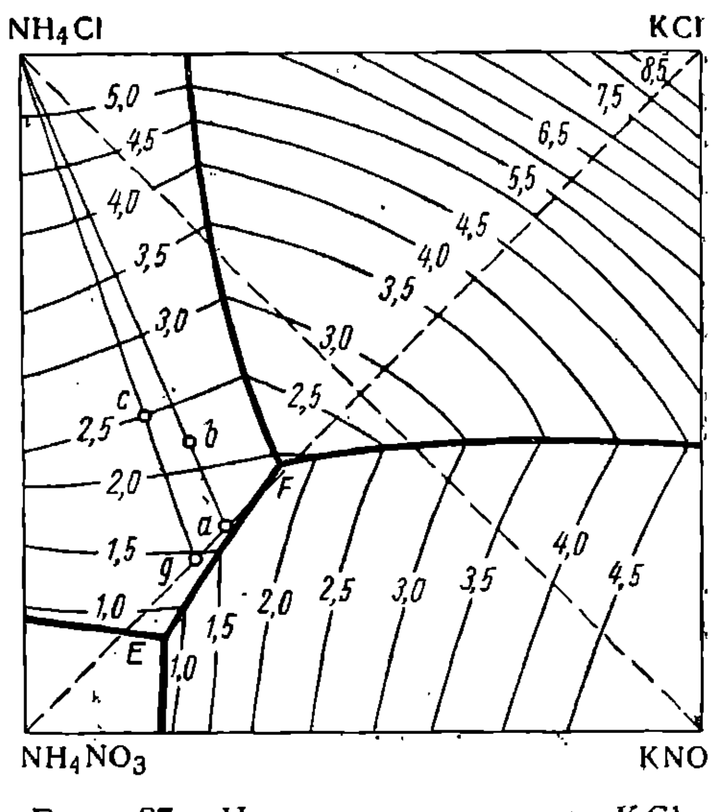


Рис. 27. Изотерма системы KCl—NH_4NO_3—KNO_3—NH_4Cl для 60°C

одновременно две соли: KCl и NH_4Cl. Состав раствора изменяется по линии их одновременной кристаллизации до точки F.

Дальнейшее удаление воды приводит к выпадению в осадок NH_4Cl и KNO_3, а состав раствора изменяется по линии FE. Раствор, состав которого соответствует точке E, может быть выпарен досуха без изменения соотношения ионов.

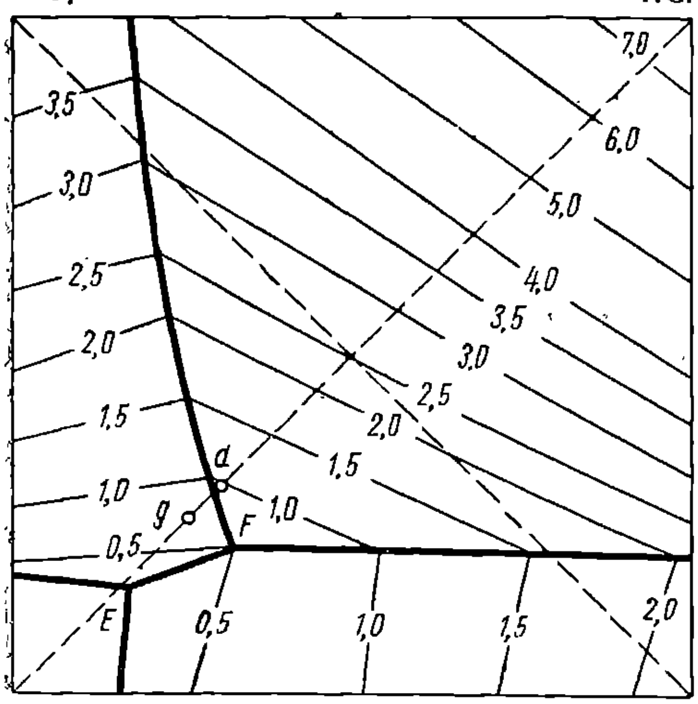


Рис. 28. Изотерма системы KCl—NH_4NO_3—KNO_3—NH_4Cl для 100°C

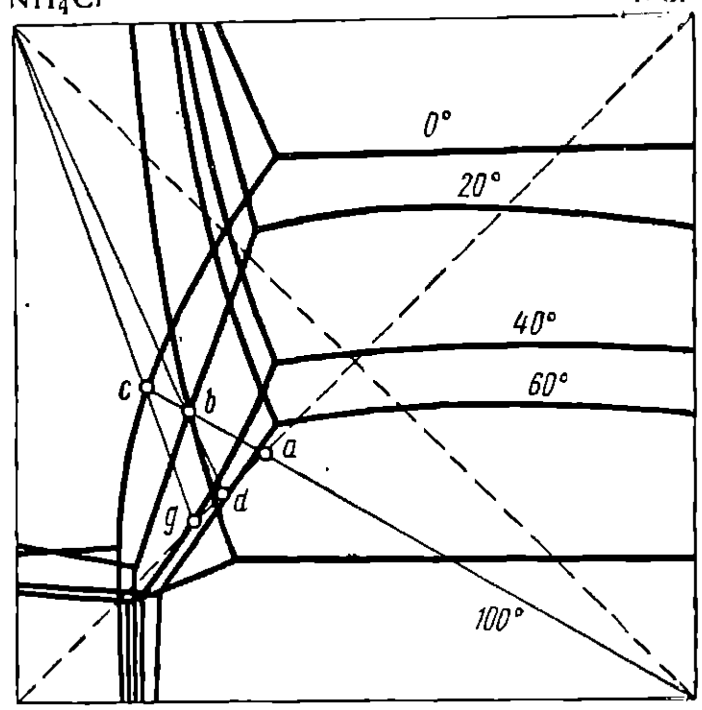


Рис. 29. Политерма системы KCl—NH_4NO_3—KNO_3—NH_4Cl

На рис. 29 изображена политерма той же системы при 0,20, 40, 60 и 100°C в том же масштабе, что и изотермы. Линии, характеризующие содержание воды, на политерме не показаны.

Ниже приводится графический расчет равновесия солей в приложении к сравнительному определению энергетических затрат процесса получения KNO_3.

Расчет энергетических затрат при сравнении двух схем получения калийной селитры

Исходные даные

На переработку поступает раствор NH_4NO_3 с концентрацией 64% при 100°C. Вводится раствор KCl с температурой 20°C, концентрация которого определяется по расчету.

Принимается, что в результате реакции получается KNO_3, практически свободный от примесей (количеством солей, содержащихся в маточнике, увлеченном KNO_3, пренебрегаем).

Раствор перед выделением KNO_3 имеет температуру 100°C и мольное соотношение $KCl:NH_4NO_3 = 0,365:0,635$; количество воды в нем определяется расчетом.

Сравнению подлежат энергетические затраты двух схем процесса:

схема первая —

исходный раствор охлаждается до 20°C. При этом выпадает KNO_3, который отделяется от маточника. Маточник упаривается изотермически при 60°C до необходимой концентрации, выпадающий NH_4Cl отфильтровывается. Фильтрат нагревается до 100°C и после добавления исходных растворов вновь поступает на охлаждение;

схема вторая —

раствор охлаждается не до 20°, а до 0°C. В остальном процесс ведут аналогично первой схеме.

Материальный расчет первой схемы.

На политерму рис. 29 наносим точку *a*, соответствующую составу исходного раствора, т. е. 0,365 *г-ион* K^+, 0, 635 *г-ион* NH_4^+, 0,365 *г-ион* Cl^- и 0,635 *г-ион* NO_3^-. Точка *a* при 20°C (и 0°) находится в поле кристаллизации KNO_3, поэтому ее соединяют прямой с вершиной KNO_3 и продолжают до пересечения с изотермой 20° в точке *b* и с изотермой 0° в точке *c*. Определив состав раствора в точке *b* и перенеся эту точку на изотерму 20° (см. рис. 25), находим количество воды в растворе. В процессе охлаждения исходного раствора, соответствующего точке *a*, по прямой *ab* выпадает осадок KNO_3 и остается маточный раствор, состав которого отвечает точке *b*.

Расчет процесса охлаждения представлен следующей схемой:

$$\left.\begin{array}{l}\text{точка } a\\ 0{,}365\ K^+\\ 0{,}635\ NH_4^+\\ 0{,}365\ Cl^-\\ 0{,}635\ NO_3^-\\ x\ H_2O\end{array}\right\} = \left|\begin{array}{l}\text{выпадает в процессе}\\ \\ \\ yKNO_3\\ \\ \\ \end{array}\right| + z\left\{\begin{array}{ll}\text{точка } b & \\ K^+ & 0{,}252\\ NH_4^+ & 0{,}748\\ Cl^- & 0{,}430\\ NO_3^- & 0{,}570\\ H_2O & 4{,}05\end{array}\right.$$

где *z* — суммарное количество солей в растворе, образовавшееся из одного моля суммы солей исходного раствора, *моль/моль*.

Для определения неизвестных *x*, *y*, *z* может быть использована система уравнений. Эти уравнения составляются по каждому компоненту в отдельности. Для NH_4^+ и Cl^- уравнения содержат одно неизвестное, а для остальных два. Поэтому решение начинаем с определения *z* по NH_4^+ (можно по Cl^-).

$$0{,}635 = z \cdot 0{,}748, \quad \text{откуда } z = \frac{0{,}635}{0{,}748} = 0{,}849.$$

Тогда y можно определить по K^+ или NO_3^-. Рассчитываем по NO_3^-:

$$0{,}635 = y + z \cdot 0{,}570 = y + 0{,}849 \cdot 0{,}570, \text{ откуда}$$

$$y = 0{,}635 - 0{,}484 = 0{,}151.$$

Для x получаем выражение

$$x = z \cdot 4{,}05 = 0{,}849 \cdot 4{,}05 = 3{,}44.$$

Таким образом, в исходном растворе на 1 *моль* смеси солей содержится 3,44 *моль* H_2O.

По условию, маточный раствор, освобожденный от осадка KNO_3, нагревается до 60°С. Точка b на изотерме 60° находится в поле кристаллизации NH_4Cl. Соединяем на политерме точку b с вершиной NH_4Cl и продолжаем ее до пересечения с диагональю квадрата $NH_4NO_3 - KCl$ в точке d. При испарении воды по линии bd в осадок выпадает NH_4Cl, а раствор будет иметь состав, определяемый на изотерме 60° точкой d.

Процесс изотермического упаривания маточного раствора представлен следующей схемой

$$\left.\begin{array}{ll} \text{точка } b & \\ K^+ & 0{,}252 \\ NH_4^+ & 0{,}748 \\ Cl^- & 0{,}430 \\ NO_3^- & 0{,}570 \\ H_2O & 4{,}05 \end{array}\right\} 0{,}849 \left|\begin{array}{c} \text{испаряется и выпадает} \\ \\ = wH_2O + vNH_4Cl \\ \\ \end{array}\right| + u \left\{\begin{array}{ll} \text{точка } d & \\ K^+ & 0{,}307 \\ NH_4^+ & 0{,}693 \\ Cl^- & 0{,}307 \\ NO_3^- & 0{,}693 \\ H_2O & 1{,}70 \end{array}\right.$$

где u — суммарное количество солей в упаренном маточном растворе, образовавшееся из одного моля суммы солей исходного раствора (точка a), *моль/моль*.

Для определения u расчет можно вести по K^+ или NO_3^-. Ведем по K^+

$$0{,}252 \cdot 0{,}849 = 0{,}307\, u, \text{ откуда } u = \frac{0{,}252 \cdot 0{,}849}{0{,}307} = 0{,}698.$$

Количество выпавшего NH_4Cl определяем или по NH_4^+, или по Cl^-. Проводим расчет v по NH_4^+

$$0{,}748 \cdot 0{,}849 = v + u \cdot 0{,}698 = v + 0{,}698 \cdot 0{,}693, \qquad v = 0{,}151.$$

Количество испарившейся воды находим по равенству

$$4{,}05 \cdot 0{,}849 = w + u \cdot 1{,}70 = w + 0{,}698 \cdot 1{,}70,$$

$$w = 4{,}05 \cdot 0{,}849 - 0{,}698 \cdot 1{,}70 = 2{,}25.$$

Фильтрат точки d нагревается до 100°C и при этом переходит в поле кристаллизации KCl. Однако количество воды в нем превышает содержание ее, определяемое по изотерме 100° (см. рис. 28) (0,95 *моль* на 1 *моль* суммы солей), в насыщенном растворе, а поэтому осадка не образуется. К нагретому раствору в точке d добавляются растворы NH_4NO_3 и KCl для возвращения системы в точку a

$$\left.\begin{array}{ll} \text{точка } d & \\ K^+ & 0{,}307 \\ NH_4^+ & 0{,}693 \\ Cl^- & 0{,}307 \\ NO_3^- & 0{,}693 \\ H_2O & 1{,}70 \end{array}\right\} 0{,}698 + \begin{array}{c} \text{добавляется} \\ \\ nH_2O + sNH_4NO_3 + \\ + r \cdot KCl = \\ \\ \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \text{точка } a & \\ K^+ & 0{,}365 \\ NH_4^+ & 0{,}635 \\ Cl^- & 0{,}365 \\ NO_3^- & 0{,}635 \\ H_2O & 3{,}44 \end{array}\right.$$

Для нахождения количества добавленного NH_4NO_3 можем использовать уравнения для NH_4^+ или NO_3^-. Рассчитываем s по NH_4^+.

$$0{,}693 \cdot 0{,}698 + s = 0{,}635, \quad s = 0{,}635 - 0{,}693 \cdot 0{,}698 = 0{,}151.$$

Аналогично r для KCl находим по Cl^-

$$0{,}307 \cdot 0{,}698 + r = 0{,}365 \qquad r = 0{,}365 - 0{,}307 \cdot 0{,}698 = 0{,}151.$$

Для воды

$$1{,}70 \cdot 0{,}698 + n = 3{,}44 \qquad n = 3{,}44 - 1{,}70 \cdot 0{,}698 = 2{,}25.$$

Распределение воды между растворами NH_4NO_3 и KCl рассчитаио ниже.

Для определения энергетических затрат пересчитываем массы веществ, выраженные в *моль* и *г-ион*, на килограммы. Расчет производим на 1000 *кг* получаемой калийной селитры.

Из раствора, соответствующего точке a, образуется 0,151 *моль* KNO_3, т. е. для получения 1000 *кг* необходимо переработать $\frac{1000 \cdot 1000}{0{,}151 \cdot 101{,}108} = 65\,500$ загрузок, равных по массе раствору в точке a:

$$65\,500 \cdot 39{,}100 \cdot 0{,}365 \cdot 10^{-3} = 934{,}8 \text{ кг } K^+$$

$$65\,500 \cdot 18{,}040 \cdot 0{,}635 \cdot 10^{-3} = 750{,}3 \text{ кг } NH_4^+$$

$$65\,500 \cdot 35{,}457 \cdot 0{,}365 \cdot 10^{-3} = 847{,}7 \text{ кг } Cl^-$$

$$65\,500 \cdot 62{,}008 \cdot 0{,}635 \cdot 10^{-3} = 2580{,}1 \text{ кг } NO_3^-$$

$$65\,500 \cdot 18{,}016 \cdot 3{,}44 \cdot 10^{-3} = 4059{,}4 \text{ кг } H_2O$$

Всего . . . . 9172,3 *кг*

Выпадает в осадок

$$65\,500 \cdot 101{,}108 \cdot 0{,}151 \cdot 10^{-3} = 1000 \text{ кг } KNO_3,$$

в котором содержится 386,7 *кг* K^+ и 613,3 *кг* NO_3^-. В маточнике остается

$$934{,}8 - 386{,}7 = 548{,}1 \text{ кг } K^+ \text{ и } 2580{,}1 - 613{,}3 = 1966{,}8 \text{ кг } NO_3^-.$$

Содержание остальных компонентов не изменяется.

Полученный маточник затем изотермически упаривается при 60°С. При этом испаряется воды

$$65\,500 \cdot 18{,}016 \cdot 2{,}25 \cdot 10^{-3} = 2655{,}1 \text{ кг}$$

и выпадает NH_4Cl

$$65\,500 \cdot 53{,}497 \cdot 0{,}151 \cdot 10^{-3} = 529{,}1 \text{ кг},$$

в том числе 178,4 *кг* NH_4^+ и 350,7 *кг* Cl^-.

Остается в растворе в точке *d*:

$$548{,}1 \text{ кг } K^+,\ 750{,}3 - 178{,}4 = 571{,}9 \text{ кг } NH_4^+.$$

$$847{,}7 - 350{,}7 = 497{,}0 \text{ кг } Cl^-,$$

$$1966{,}8 \text{ кг } NO_3^-,$$

$$4059{,}4 - 2655{,}1 = 1404{,}3 \text{ кг воды}.$$

Должно быть подано для получения исходного состава:

а) с раствором NH_4NO_3

$$750{,}3 - 571{,}9 = 178{,}4 \text{ кг } NH_4^+,$$

$$2580{,}1 - 1966{,}8 = 613{,}3 \text{ кг } NO_3^-$$

а всего

$$178{,}4 + 613{,}3 = 791{,}7 \text{ кг } NH_4NO_3.$$

Учитывая, что NH_4NO_3 поступает в виде 64%-ного раствора, с 791, 7 *кг* NH_4NO_3 будет введено

$$\frac{791{,}7 \cdot 36}{64} = 445{,}3 \text{ кг воды};$$

б) с раствором KCl необходимо подать

$$934{,}8 - 548{,}1 = 386{,}7 \text{ кг } K^+ \text{ и } 847{,}7 - 497{,}0 = 350{,}7 \text{ кг } Cl^-.$$

$$386{,}7 + 350{,}7 = 737{,}4 \text{ кг } KCl.$$

Сводный материальный баланс получения KNO_3 по стадиям (первая схема)

Приход, статья	кг	Расход, статья	кг
1	2	3	4
Охлаждение от 100 до 20°C и фильтрация			
Раствор:		Маточник:	
K^+	934,8	K^+	548,1
NH_4^+	750,3	NH_4^+	750,3
Cl^-	847,7	Cl^-	847,7
NO_3^-	2580,1	NO_3^-	1966,8
H_2O	4059,4	H_2O	4059,4
Всего	9172,3	Итого маточника	8172,3
		Селитра:	
		K^+	386,7
		NO_3^-	613,3
		Итого селитры	1000,0
		Всего	9172,3
Нагревание маточника от 20 до 60°C, упарка при 60°C и фильтрование			
Маточник:		Фильтрат:	
K^+	548,1	K^+	548,1
NH_4^+	750,3	NH_4^+	571,9
Cl^-	847,7	Cl^-	497,0
NO_3^-	1966,8	NO_3^-	1966,8
H_2O	4059,4	H_2O	1404,3
Всего	8172,3	Итого фильтрата	4988,1
		Хлористый аммоний:	
		NH_4^+	178,4
		Cl^-	350,7
		Итого NH_4Cl	529,1
		Пар	2655,1
		Всего	8172,3

Приход		Расход	
статья	кг	статья	кг
1	2	3	4
Нагревание фильтра до 100°C, смешение с растворами аммиачной селитры и хлористого калия			
Фильтрат:		Раствор на охлаждение:	
K^+	548,1	K^+	934,8
NH_4^+	571,9	NH_4^+	750,3
Cl^-	497,0	Cl^-	847,7
NO_3^-	1966,8	NO_3^-	2580,1
H_2O	1404,3	H_2O	4059,4
Итого фильтрата	4988,1	Всего	9172,3
Раствор аммиачной селитры:			
NH_4^+	178,4		
NO_3^-	613,3		
Итого NH_4NO_3	791,7		
H_2O	445,3		
Итого раствора NH_4NO_3	1237,0		
Раствор хлористого калия:			
K^+	386,7		
Cl^-	350,7		
Итого KCl	737,4		
H_2O	2209,8		
Итого раствора KCl	2947,2		
Всего	9172,3		

Воды с растворами NH_4NO_3 и KCl должно поступать

$$4059,4 - 1404,3 = 2655,1 \text{ кг},$$

из которых 445,3 *кг* вводится с NH_4NO_3, остальные $2655,1 - 445,3 = 2209,8$ *кг* с раствором KCl.

Концентрация подаваемого раствора хлористого калия

$$\frac{737,4 \cdot 100}{2209,8+737,4} = 25,02\%.$$

Энергетический расчет первой схемы.

При энергетических расчетах сделаны следующие допущения.

1. Теплом кристаллизации во всех случаях пренебрегаем.

2. Теплоемкость раствора принята равной теплоемкости воды, содержащейся в растворе. Например: тепло 40 *кг* 25%-ного раствора KCl при 20°С принято равным теплу 30 *кг* H_2O, содержащейся в этом растворе при данной температуре. Вносимая этим допущением ошибка не превышает 10%.

3. Охлаждение раствора от 100 до 20°С практически расхода энергии не требует, так как может осуществляться или отдачей тепла во внешнюю среду, или с помощью водяного охлаждения, на осуществление которого расходуется очень мало энергии.

При указанных допущениях энергетические затраты первой схемы находим следующим образом.

Маточник, поступающий на нагрев, содержит 4059,4 *кг* воды (см. материальный баланс), тепло которой составляет

$$4059,4 \cdot 4,19 \cdot 20 = 340\,000 \text{ кдж}.$$

В фильтрате при 60°С находится 1404,3 *кг* воды, и тепло составляет

$$1404,3 \cdot 4,19 \cdot 60 = 353\,000 \text{ кдж}.$$

С 2655,1 *кг* пара при 60°С уходит

$$2655,1 \cdot 2609 = 6\,930\,000 \text{ кдж тепла}.$$

На нагрев от 20 до 60°С и испарение необходимо подвести тепла

$$6\,930\,000 + 353\,000 - 340\,000 = 6\,943\,000 \text{ кдж}.$$

Фильтрат нагревается до 100°С. Содержание тепла в нем

$$1404,3 \cdot 4,19 \cdot 100 = 588\,000 \text{ кдж}.$$

Расход тепла на нагрев фильтрата от 60 до 100°С

$$588\,000 - 353\,000 = 235\,000 \text{ кдж}.$$

С раствором KCl при 20 °С поступает тепла

$$2209{,}8 \cdot 4{,}19 \cdot 20 = 185\,000 \text{ кдж.}$$

Тепло раствора KCl при 100°С

$$2209{,}8 \cdot 4{,}19 \cdot 100 = 926\,000 \text{ кдж.}$$

Для нагрева раствора необходимо подвести тепла

$$926\,000 - 185\,000 = 741\,000 \text{ кдж.}$$

Всего по первой схеме для получения 1000 *кг* KNO_3 необходимо полезного тепла

$$6\,943\,000 + 235\,000 + 741\,000 = 7\,919\,000 \text{ кдж.}$$

Принимая к. п. д. для нагрева 0,3, получаем, что затраченная энергия приблизительно равна 26 400 000 *кдж*.

Материальный расчет второй схемы.

При материальном расчете первой схемы линия, соединяющая точку *a* с вершиной KNO_3, пересекла изотерму 0° в точке *c*. Определяем состав раствора в точке *c*. Переносим точку *c* на изотерму 0° (см. рис. 24) и находим количество воды в этом растворе

$$\left.\begin{array}{ll} \text{точка } a & \\ K^+ & 0{,}365 \\ NH_4^+ & 0{,}635 \\ Cl^- & 0{,}365 \\ NO_3^- & 0{,}635 \\ H_2O & x \end{array}\right\} = \left|\begin{array}{l} \text{выпадает в процессе} \\ \\ \\ yKNO_3 \\ \\ \\ \end{array}\right| + z \left\{\begin{array}{ll} \text{точка } c & \\ K^+ & 0{,}190 \\ NH_4^+ & 0{,}810 \\ Cl^- & 0{,}466 \\ NO_3^- & 0{,}534 \\ H_2O & 4{,}40 \end{array}\right.$$

Находим z по Cl^-:

$$0{,}365 = z\,0{,}466, \qquad z = \frac{0{,}365}{0{,}466} = 0{,}783.$$

Определяем y по K^+

$$0{,}365 = y + z\,0{,}190 = y + 0{,}783 \cdot 0{,}190, \quad y = 0{,}365 - 0{,}149 = 0{,}216.$$

Для воды имеем

$$x = z\,4{,}40 = 0{,}783 \cdot 4{,}40 = 3{,}44.$$

Точка *c* при 60 °С находится в поле кристаллизации NH_4Cl. Соединяем точку *c* прямой с вершиной NH_4Cl и продолжаем ее до пересечения с диагональю NH_4NO_3—KCl в точке *g*.

При испарении воды по линии *cg* в осадок выпадает NH_4Cl и остается раствор, состав которого определяется точкой *g* на изотерме 60°

$$
\left.\begin{array}{ll} \text{точка } c & \\ K^+ & 0{,}190 \\ NH_4^+ & 0{,}810 \\ Cl^- & 0{,}466 \\ NO_3^- & 0{,}534 \\ H_2O & 4{,}40 \end{array}\right\} 0{,}783 = \left|\begin{array}{c} \text{испарилось и выпадает} \\ \\ w\,H_2O + v\,NH_4Cl \\ \\ \end{array}\right| + u \left\{\begin{array}{ll} \text{точка } g & \\ K^+ & 0{,}262 \\ NH_4^+ & 0{,}738 \\ Cl^- & 0{,}262 \\ NO_3^- & 0{,}738 \\ H_2O & 1{,}45 \end{array}\right.
$$

Определяем u по NO_3^-;

$$0{,}534 \cdot 0{,}783 = u\ 0{,}738, \quad u = \frac{0{,}534 \cdot 0{,}783}{0{,}738} = 0{,}567.$$

Находим v по Cl^-:

$$0{,}466 \cdot 0{,}783 = v + u \cdot 0{,}262 = v + 0{,}567 \cdot 0{,}262,$$

$$v = 0{,}365 - 0{,}149 = 0{,}216.$$

Количество испарившейся воды

$$4{,}40 \cdot 0{,}783 = w + u \cdot 1{,}45 = w + 0{,}567 \cdot 1{,}45,$$

$$w = 3{,}44 - 0{,}82 = 2{,}62.$$

Фильтрат точки g нагревается до 100°С без выпадения солей, так как содержание воды в нем (1,45 *моль*) больше, чем в насыщенном растворе (0,75 *моль*) (см. изотерму 100°, рис. 28).

К нагретому раствору добавляем растворы NH_4NO_3 и KCl до возвращения системы в точку a

$$
\left.\begin{array}{ll} \text{точка } g & \\ K^+ & 0{,}262 \\ NH_4^+ & 0{,}738 \\ Cl^- & 0{,}262 \\ NO_3^- & 0{,}738 \\ H_2O & 1{,}45 \end{array}\right\} 0{,}567 + \left|\begin{array}{c} \text{добавляется} \\ \\ nH_2O + sNH_4NO_3 + rKCl = \\ \\ \end{array}\right| \left\{\begin{array}{ll} \text{точка } a & \\ K^+ & 0{,}365 \\ NH_4^+ & 0{,}635 \\ Cl^- & 0{,}365 \\ NO_3^- & 0{,}635 \\ H_2O & 3{,}44 \end{array}\right.
$$

Для нахождения количества добавленного NH_4NO_3 рассчитываем s по NO_3^-:

$$0{,}738 \cdot 0{,}567 + s = 0{,}635, \quad s = 0{,}635 - 0{,}738 \cdot 0{,}567 = 0{,}635 - 0{,}419 = 0{,}216.$$

Аналогично находим r для KCl по K^+:

$$0{,}262 \cdot 0{,}567 + r = 0{,}365, \quad r = 0{,}365 - 0{,}262 \cdot 0{,}567 = 0{,}365 - 0{,}149 = 0{,}216.$$

Для воды

$$1{,}45 \cdot 0{,}567 + n = 3{,}44, \quad n = 3{,}44 - 1{,}45\ 0{,}567 = 3{,}44 - 0{,}82 = 2{,}62.$$

Распределение воды между растворами NH_4NO_3 и KCl рассчитано ниже.

Полученные данные пересчитываем на килограммы из расчета получения 1000 *кг* KNO_3. Из раствора точки *a* образуется 0,216 *моль* KNO_3, т. е. для получения 1000 *кг* KNO_3 необходимо подать

$$\frac{1000 \cdot 1000}{0{,}216 \cdot 101{,}108} = 45\,790 \text{ загрузок},$$

равных по массе раствору в точке *a*. В этом количестве содержится

$$45\,790 \cdot 39{,}100 \cdot 0{,}365 \cdot 10^{-3} = 653{,}5 \text{ кг } K^+$$

$$45\,790 \cdot 18{,}040 \cdot 0{,}635 \cdot 10^{-3} = 524{,}5 \text{ кг } NH_4^+$$

$$45\,790 \cdot 35{,}457 \cdot 0{,}365 \cdot 10^{-3} = 592{,}6 \text{ кг } Cl^-$$

$$45\,790 \cdot 62{,}008 \cdot 0{,}635 \cdot 10^{-3} = 1803{,}0 \text{ кг } NO_3^-$$

$$45\,790 \cdot 18{,}016 \cdot 3{,}44 \cdot 10^{-3} = 2837{,}8 \text{ кг } H_2O$$

Всего . . . . 6411,4 *кг*

Выпадает в осадок

$$45\,790 \cdot 101{,}108 \cdot 0{,}216 \cdot 10^{-3} = 1000 \text{ кг } KNO_3,$$

в котором содержится 386,7 *кг* K^+ и 613,3 *кг* NO_3^-. В маточнике остается

$$653{,}5 - 386{,}7 = 266{,}8 \text{ кг } K^+ \text{ и } 1803{,}0 - 613{,}3 = 1189{,}7 \text{ кг } NO_3^-.$$

Содержание остальных компонентов не изменяется. Маточник упаривается при 60 °C, при этом испаряется воды

$$45\,790 \cdot 18{,}016 \cdot 2{,}62 \cdot 10^{-3} = 2161{,}4 \text{ кг}.$$

Выпадает в осадок

$$45\,790 \cdot 53{,}497 \cdot 0{,}216 \cdot 10^{-3} = 529{,}1 \text{ кг } NH_4Cl,$$

в которых содержится 178,4 *кг* NH_4^+ и 350,7 *кг* Cl^-. Остается в точке *g*

$$266{,}8 \text{ кг } K^+,$$

$$524{,}5 - 178{,}4 = 346{,}1 \text{ кг } NH_4^+,$$

$$592{,}6 - 350{,}7 = 241{,}9 \text{ кг } Cl^-,$$

$$1189{,}7 \text{ кг } NO_3^-,$$

$$2837{,}8 - 2161{,}4 = 676{,}4 \text{ кг воды}.$$

Должно быть подано с раствором NH_4NO_3

$$524,5 - 346,1 = 178,4 \text{ кг } NH_4^+,$$
$$1803 - 1189,7 = 613,3 \text{ кг } NO_3^-,$$

всего 791,7 *кг* NH_4NO_3.

С аммиачной селитрой поступит 445,3 *кг* воды.

С раствором KCl необходимо подать

$$653,5 - 266,8 = 386,7 \text{ кг } K^+; \ 592,6 - 241,9 = 350,7 \text{ кг } Cl^-,$$

всего 737,4 *кг* KCl.

Воды с растворами NH_4NO_3 и KCl должно вводиться

$$2837,8 - 676,4 = 2161,4 \text{ кг},$$

из которых 445,3 *кг* поступают с NH_4NO_3. Остальные

$$2161,4 - 445,3 = 1716,1 \text{ кг}$$

нужно ввести с раствором KCl, концентрация которого

$$\frac{737,4 \cdot 100}{737,4 + 1716,1} = 30,06\%.$$

Так как насыщенный раствор KCl при 20 °C имеет концентрацию 25,5 %, то этот раствор надо нагреть до 100 °C и при этой температуре упарить.

Количество 25,5 %-ного раствора хлористого калия, содержащего 737,4 *кг* KCl,

$$\frac{737,4 \cdot 100}{25,5} = 2891,8 \text{ кг}.$$

В растворе содержится

$$2891,8 - 737,4 = 2154,4 \text{ кг воды}.$$

Необходимо испарить

$$2154,4 - 1716,1 = 438,3 \text{ кг воды}.$$

Энергетический расчет второй схемы.

Охлаждение раствора от 100 до 20 °C, как указано выше, затраты энергии не требует. При охлаждении раствора от 20 до 0 °C необходимо отвести

$$2837,8 \cdot 4,19 \cdot 20 = 238\,000 \text{ кдж тепла}.$$

Сводный материальный баланс получения KNO_3 по стадиям (вторая схема)

Приход		Расход	
статья	кг	статья	кг
Охлаждение от 100 до 0°C и фильтрация			
Раствор:		Маточник:	
K^+	653,5	K^+	266,8
NH_4^+	524,5	NH_4^+	524,5
Cl^-	592,6	Cl^-	592,6
NO_3^-	1803,0	NO_3^-	1189,7
H_2O	2837,8	H_2O	2837,8
Всего	6411,4	Итого маточника	5411,4
		Селитра:	
		K^+	386,7
		NO_3^-	613,3
		Итого селитры	1000,0
		Всего	6411,4
Нагревание маточника от 0 до 60°C, упарка при 60°C и фильтрование			
Маточник:		Фильтрат:	
K^+	266,8	K^+	266,8
NH_4^+	524,5	NH_4^+	346,1
Cl^-	592,6	Cl^-	241,9
NO_3^-	1189,7	NO_3^-	1189,7
H_2O	2837,8	H_2O	676,4
Всего	5411,4	Итого фильтрата	2720,9
		Хлористый аммоний:	
		NH_4^+	178,4
		Cl^-	350,7
		Итого NH_4Cl	529,1
		Пар	2161,4
		Всего	5411,4

Приход		Расход	
статья	кг	статья	кг
Нагревание фильтрата до 100°C и упаривание раствора KCl; смешение фильтрата с растворами аммиачной селитры и хлористого калия			
Фильтрат:		Раствор на охлаждение:	
K^+	266,8	K^+	653,5
NH_4^+	346,1	NH_4^+	524,5
Cl^-	241,9	Cl^-	592,6
NO_3^-	1189,7	NO_3^-	1803,0
H_2O	676,4	H_2O	2837,8
Итого фильтрата	2720,9	Итого на охлаждение	6411,4
Раствор аммиачной селитры:		Пар	438,3
NH_4^+	178,4		
NO_3^-	613,3	Всего	6849,7
Итого NH_4NO_3	791,7		
H_2O	445,3		
Итого раствора NH_4NO_3	1237,0		
Раствор хлористого калия:			
K^+	386,7		
Cl^-	350,7		
Итого KCl	737,4		
H_2O	2154,4		
Итого раствора KCl	2891,8		
Всего	6849,7		

К. п. д. холодильных машин принимаем 0,15, т. е. на охлаждение необходимо затратить

$$\frac{238\,000}{0{,}15} = 1\,587\,000 \text{ кдж.}$$

Принимаем, что нагревание маточника от 0 до 20°С идет без затраты тепла. При 20°С с маточником поступает 238 000 *кдж* тепла. В фильтрате при 60°С содержится 676,4 *кг* воды, что соответствует

$$676{,}4 \cdot 4{,}19 \cdot 60 = 170\,000 \text{ кдж}.$$

С 2161,4 *кг* паров воды уходит

$$2161{,}4 \cdot 2609 = 5\,640\,000 \text{ кдж тепла}.$$

На нагрев от 20 до 60°С и испарение необходимо затратить

$$5\,640\,000 + 170\,000 - 238\,000 = 5\,572\,000 \text{ кдж}.$$

Фильтрат нагревается до 100°С; в нем содержится тепла

$$676{,}4 \cdot 4{,}19 \cdot 100 = 283\,000 \text{ кдж}.$$

Необходимо подвести тепла

$$283\,000 - 170\,000 = 113\,000 \text{ кдж}.$$

С раствором хлористого калия при 20°С поступает тепла

$$2154 \cdot 4{,}19 \cdot 20 = 181\,000 \text{ кдж}.$$

С упаренным раствором хлористого калия при 100°С уходит тепла

$$1716{,}1 \cdot 4{,}19 \cdot 100 = 719\,000 \text{ кдж}.$$

С 438,3 *кг* водяного пара при 100°С уходит тепла

$$438{,}3 \cdot 2676 = 1\,173\,000 \text{ кдж}.$$

Для нагревания и упаривания раствора KCl необходимо подвести тепла

$$1\,173\,000 + 719\,000 - 181\,000 = 1\,711\,000 \text{ кдж}.$$

Всего по второй схеме необходимо полезного тепла

$$5\,572\,000 + 113\,000 + 1\,711\,000 = 7\,396\,000 \text{ кдж}.$$

При к. п. д. нагревательных устройств 0,3 расход энергии на нагрев составит 24 653 000 *кдж*. Общий расход энергии на охлаждение и нагрев

$$24\,653\,000 + 1\,587\,000 = 26\,240\,000 \text{ кдж}.$$

Сравнивая первую и вторую схемы, видим, что по второй схеме энергетические затраты меньше на

$$26\,400\,000 - 26\,240\,000 = 160\,000 \text{ кдж, т. е. на } 0{,}6\,\%.$$

Другими словами, энергетические затраты не зависят от используемой схемы. Поэтому преимущество должно быть отдано первой схеме, так как по ней не требуется предварительной упарки раствора KCl и организации холодильного хозяйства.

Д. Производство хлористого бария

Хлористый барий применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур — долгоносиком, луговым мотыльком и пр. В химической промышленности хлористый барий применяется для производства различных красок: баритовой желтой ($BaCrO_4$), баритовой кассильской зелени ($BaMnO_4$), фарблака, крона и др., для производства бланфикса (сернокислый барий), углекислого бария и др. В электролитическом производстве хлора хлористый барий используют для очистки рассола от иона SO_4^{2-}. Хлористый барий применяют в полиграфической, химико-фармацевтической, керамической, стекольной промышленности, в пиротехнике.

Основное сырье для производства хлористого бария: барит, хлористый кальций (или соляная кислота), каменный уголь. Кроме каменного угля, в качестве восстановителя в производстве хлористого бария может использоваться водород и окись углерода.

Существуют несколько способов получения хлористого бария: солянокислотный, хлоркальциевый, хлорный, карбонатный, электротермический и др. Наиболее распространен и экономически выгоден хлоркальциевый метод. Сущность его состоит в восстановлении барита углем и последующей обменной реакции между сульфидом бария и хлористым кальцием:

$$BaSO_4 + 2C + CaCl_2 \rightarrow BaCl_2 + CaS + 2CO_2 \qquad (1)$$

Производство хлористого бария складывается из трех стадий: а) получение плава $BaCl_2$; б) выщелачивание плава водой; в) упаривание растворов хлористого бария и кристаллизация.

Плав хлористого бария получают путем прокаливания шихты из барита, угля и хлористого кальция при 1000—1100 °С. Процесс осуществляется во вращающихся пламенных печах непрерывного действия, обогреваемых природным газом.

Реакцию (1) можно представить протекающей по стадиям

$$BaSO_4 + 2C \rightarrow BaS + 2CO_2 - 234{,}2\ \textit{кдж}, \qquad (2)$$

$$BaS + CaCl_2 \rightarrow BaCl_2 + CaS + 108{,}5\ \textit{кдж}. \qquad (3)$$

Для этого метода в качестве сырья могут использоваться отбросные растворы хлористого кальция, получаемые в содовом производстве; содержание $CaCl_2$ в них 100 *кг/м³*. Эти растворы упариваются до содержания $CaCl_2$ 800—900 *кг/м³* и подаются в печь. В образующемся плаве содержится 65—70% хлористого бария. Плав после охлаждения поступает на выщелачивание. Растворы хлористого бария упариваются и направляются на кристаллизацию. При горячем выщелачивании плава могут получаться концентрированные растворы хлористого бария, которые без упаривания поступают на кристаллизацию.

В отвале содержится не более 0,1—1,0% $BaCl_2$.

Исходные данные

Производительность печи (в *кг/сутки*) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	9000
Сырье: молотый барит I сорта; хлористый кальций в виде плава; донбасский уголь ПЖ; природный мелитопольский газ.	
Содержание влаги в барите (в %)	1
Содержание $BaSO_4$ в барите (в % от сухой массы)	90
Содержание $CaCl_2$ в плаве хлористого кальция (в %)	60
Состав угля (в % на рабочую массу):	
углерод	62,4
водород	3,8
азот	1,1
кислород	4,3
сера горючая	3,6
влага	6,0
зола	18,8
Состав газа (в объемн. %):	
CH_4	97,9
C_3H_8	0,1
CO_2	0,2
N_2	1,8
$Q_н^р$ газа (в *кдж/кг*)	35 130
Плотность газа (в *кг/нм³*)	0,729
Температура подаваемого сырья, кроме плава хлористого кальция (в °C)	20
Температура плава хлористого кальция (в °C)	120
Температура поступающего воздуха (в °C)	20
Относительная влажность поступающего воздуха (в %)	70
Температура уходящих из печи газов (в °C)	700
Температура удаляемого плава (в °C)	925
Степень использования $BaSO_4$ при плавке (в %)	95
Потери тепла в окружающую среду (в % от прихода тепла)	15

Материальный расчет вращающейся печи

Приход.

1) Количества барита.

В печи образуется не $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, как указано в исходных данных, а $BaCl_2$. Поэтому производительность печи по $BaCl_2$ составит

$$\frac{9000 \cdot 208,3}{244,3} = 7672,62 \text{ кг/сутки, или } 319,69 \text{ кг/ч.}$$

Дальнейший расчет произведен на часовую производительность печи 320 *кг/ч* безводного $BaCl_2$.

По реакции (1) для получения 320 *кг* $BaCl_2$ необходимо взять $BaSO_4$

$$\frac{320 \cdot 233,4}{208,3} = 359 \text{ кг/ч}.$$

С учетом степени использования при плавке в печь необходимо загрузить $BaSO_4$

$$\frac{359}{0,95} = 378 \text{ кг/ч}.$$

При содержании $BaSO_4$ в сухом барите 90% сухого барита требуется

$$\frac{378}{0,90} = 419 \text{ кг/ч и } \frac{419}{0,99} = 424 \text{ кг/ч влажного барита}$$

Влаги в барите

$$424 - 419 = 5 \text{ кг/ч}.$$

2) Количество подаваемого угля.

По реакции (1) для получения 320 *кг* $BaCl_2$ расходуется

$$\frac{320 \cdot 24,0}{208,3} = 37 \text{ кг/ч C, или}$$

$$\frac{37}{0,624} = 59 \text{ кг/ч угля}.$$

Часть угля в количестве 10% подвергается в печи сухой перегонке, другая такая же часть остается в плаве непрореагировавшей, а 5% угля сгорает за счет избытка кислорода в воздухе, подаваемом для горения природного газа. Следовательно, в печь необходимо подать угля

$$\frac{59 \cdot 100}{100 - 10 - 10 - 5} = 79 \text{ кг/ч}.$$

3) Расход плава хлористого кальция.

При взаимодействии $BaSO_4$, C и $CaCl_2$ по реакции (1) для синтеза 320 *кг* $BaCl_2$ надо израсходовать $CaCl_2$

$$\frac{320 \cdot 111,0}{208,3} = 171 \text{ кг/ч}.$$

Необходимый избыток $CaCl_2$ составляет 5%. Отсюда в печь подается

$$171 \cdot 1,05 = 179 \text{ кг/ч } CaCl_2, \text{ или } \frac{179}{0,60} = 298 \text{ кг/ч плава},$$

с которым поступает

$$298-179=119 \text{ кг/ч воды.}$$

4) Избыток воздуха, подаваемого в печь, сверх необходимого для сжигания газообразного топлива.

За счет избытка кислорода сгорает 4 *кг/ч* угля (см. п. 6 расхода). В этом количестве угля содержится 1,6 *кг/ч* углерода, 1,5 *кг/ч* водорода и 0,9 *кг/ч* серы. На горение 1,6 *кг/ч* углерода (до CO) требуется 2,1 *кг/ч* кислорода; соответственно на водород надо 11,8 *кг/ч* и на серу 0,9 *кг/ч* кислорода. Всего используется кислорода

$$2,1+11,8+0,9=14,8 \text{ кг/ч}.$$

Масса воздуха, содержащего 14,8 *кг/ч* кислорода $\frac{14,8}{0,232}=63$ *кг/ч*. В этом количестве сухого воздуха имеется влаги

$$0,01042 \cdot 63=0,66 \text{ (округленно 1) кг/ч}$$

где 0,01042 — влагосодержание воздуха при 20°C и при $\varphi'=70\%$ (приложение, табл. XIX).

Отсюда масса влажного воздуха равна 64 *кг/ч*.

5) Количество газообразного топлива (в *кг*), подаваемого в печь в течение часа, обозначим через x. Это количество в последующем найдем из уравнения теплового баланса.

6) Количество воздуха, необходимое для сжигания x *кг/ч* газообразного топлива, найдем после умножения на x количества воздуха, необходимого для сжигания 1 *кг* топлива.

Один килограмм топлива занимает объем $\frac{1}{0,729}=1,372$ *нм³*. В этом объеме содержится:

$$\begin{aligned}
CH_4 &-1,372 \cdot 0,979=1,343 \text{ нм}^3, \text{ или } 0,963 \text{ кг},\\
C_3H_8 &-1,372 \cdot 0,001=0,001 \text{ нм}^3, \text{ или } 0,002 \text{ кг},\\
CO_2 &-1,372 \cdot 0,002=0,003 \text{ нм}^3, \text{ или } 0,005 \text{ кг},\\
N_2 &-1,372 \cdot 0,018=0,025 \text{ нм}^3, \text{ или } 0,030 \text{ кг}
\end{aligned}$$

(плотность газов см. приложение, табл. XVIII).

По реакции $CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$ на сжигание 0,963 *кг* CH_4 расходуется 3,842 *кг* кислорода.

На сжигание 0,002 *кг* C_3H_8 требуется 0,007 *кг* кислорода.

Всего требуется 3,849 *кг* кислорода или 16,59 *кг* сухого воздуха, содержащего $0,01042 \cdot 16,59=0,17$ *кг* влаги, т. е. 16,76 *кг* влажного воздуха.

На x *кг* газа требуется 16,59 x *кг* сухого воздуха. Если учесть 0,17 x влаги, то потребуется всего 16,76 x *кг* влажного воздуха.

Расход.

1) Непрореагировавшего барита

$$419 - 359 = 60 \textit{ кг/ч},$$

в том числе

$$378 - 359 = 19 \textit{ кг/ч } BaSO_4.$$

2) Остаток хлористого кальция

$$179 - 171 = 8 \textit{ кг/ч}.$$

3) Образуется хлористого бария (по условию) 320 *кг/ч*

4) Получается сульфида кальция

$$\frac{320 \cdot 72,1}{208,3} = 111 \textit{ кг/ч}.$$

5) Выделяется углекислого газа по реакции (1)

$$\frac{320 \cdot 88,0}{208,3} = 136 \textit{ кг/ч}.$$

6) Количество угля, поступающего в печь, и распределение его компонентов по отдельным статьям (в *кг/ч*)

Статья	C	H	N	O	$S_г$	H_2O	Зола	Всего
Поступает в печь	49	3	1	3	3	5	15	79
Испаряется						5		5
Используется в реакции	37							37
Остается в плаве (не использованного)	5,2	0,5	0,2	—	0,5	—	1,5	7,9
Окисляется за счет собственного кислорода		0,2		3	1			4,2
Сгорает за счет избытка кислорода	1,6	1,5			0,9			4
Продукты сухой перегонки	5,2	0,8	0,8		0,6			7,4
Образуется золы							13,5	13,5

7) При окислении угля за счет собственного кислорода выделяется 2,20 *кг/ч* H_2O и 2 *кг/ч* SO_2.

8) При сгорании за счет избытка воздуха выделяется 3,7 *кг* окиси углерода, 13,3 *кг* паров воды и 1,8 *кг* двуокиси серы.

9) Кроме того, в газы поступает $63 - 14,8 = 48,2$ *кг/ч* азота из избыточного воздуха.

10) Продукты сжигания газа и азот необходимого воздуха при $\alpha = 1$ составляют на 1 *кг* сжигаемого газа: 2,649 *кг* CO_2, 12,771 *кг* азота, 0,17 *кг* H_2O из воздуха и 2,17 *кг* H_2O за счет реакций. Из *x* *кг* газа

и соответствующего количества воздуха образуется 2,649 *x кг/ч* CO_2, $0{,}17\,x + 2{,}17\,x$ *кг/ч* H_2O и 12,769 *x кг/ч* азота.

11) В газах содержится:

паров воды

$$5 + 5 + 119 + 1 + 2{,}2 + 13{,}3 + 0{,}17\,x + 2{,}17\,x = 145{,}5 + 0{,}17x + 2{,}17x \text{ кг/ч},$$

углекислого газа

$$136 + 2{,}649\,x \text{ кг/ч},$$

двуокиси серы

$$2 + 1{,}8 = 3{,}8 \text{ кг/ч},$$

азота из воздуха и природного газа

$$48{,}2 + 12{,}771\,x \text{ кг/ч}.$$

Кроме того, в газах содержится 3,7 *кг* окиси углерода.

Предварительный материальный баланс печи

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Барит влажный:		Плав:	
$BaSO_4$	378	барит	60
примеси	41	в том числе $BaSO_4$	19
H_2O	5	примеси	41
		хлористый кальций	8
		хлористый барий	320
		сульфид кальция	111
		уголь	7,9
		зола	13,5
Итого влажного барита	424	Итого плава	520,4
Плав хлористого кальция:		Продукты сухой перегонки	7,4
$CaCl_2$	179	Отходящие газы:	
H_2O	119	CO_2	$136+2{,}649x$
Итого плава $CaCl_2$	298	CO	3,7
Уголь	79	SO_2	3,8
в том числе H_2O	5	N_2	$48{,}2+12{,}771x$
Газ	x	H_2O	$145{,}5+0{,}17x+2{,}17x$
Влажный воздух	$64+16{,}76x$	Итого газов	$337{,}2+17{,}76x$
в том числе H_2O	$1+0{,}17x$		
Всего	$865+17{,}76x$	Всего	$865+17{,}76x$

Тепловой расчет вращающейся печи.

Приход тепла.

1) С баритом

$$(419 \cdot 0{,}452 + 5 \cdot 4{,}187)\, 20 = 4200 \text{ кдж/ч}.$$

2) С углем

$$(74 \cdot 1{,}089 + 5 \cdot 4{,}187)\, 20 = 2000 \text{ кдж/ч}.$$

3) С плавом

$$(179 \cdot 0{,}657 + 119 \cdot 4{,}187)\, 120 = 73\,900 \text{ кдж/ч}.$$

4) С газом (на 1 *кг*)

$$(2{,}192 \cdot 0{,}963 + 1{,}553 \cdot 0{,}002 + 0{,}831 \cdot 0{,}005 + 1{,}022 \cdot 0{,}030)\, 20 = 43 \text{ кдж/кг}.$$

Следовательно, с x *кг* газа поступает $43x$ *кдж/ч* тепла.

5) Теплотворная способность газа

$$35\,130 \text{ кдж/кг, или } 35\,130x \text{ кдж/ч}.$$

6) С воздухом $(63 + 16{,}59x)\, 46{,}47 = 3000 + 771x$ *кдж/ч*.

7) При сгорании части угля за счет избытка воздуха

$$1{,}6 \cdot 9200 + 1{,}5 \cdot 120\,000 + 0{,}9 \cdot 9265 = 203\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Теплом, которое может выделиться при окислении части угля за счет собственного кислорода, пренебрегаем. Не учитываем расход тепла на выделение продуктов сухой перегонки.

8) Общий приход тепла

$$4200 + 2000 + 73\,900 + 43x + 35\,130x + 3000 + 771x + 203\,000 =$$
$$= 286\,100 + 35\,944x \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) На реакцию синтеза $BaCl_2$. По уравнению реакции (1) необходимое количество тепла составляет 125,7 *кдж/моль*, или $\frac{125{,}7 \cdot 1000}{208{,}3} =$ $= 603$ *кдж/кг* $BaCl_2$. На 320 *кг* $BaCl_2$ расходуется 193 000 *кдж/ч*.

2) С хлористым барием

$$320 \cdot 0{,}423 \cdot 925 = 125\,000 \text{ кдж/ч}.$$

3) С баритом

$$60 \cdot 0{,}595 \cdot 925 = 33\,000 \text{ кдж/ч}.$$

4) С сульфидом кальция

$$111 \cdot 0{,}858 \cdot 925 = 88\,100 \text{ кдж/ч}.$$

5) С хлористым кальцием

$$8 \cdot 0,783 \cdot 925 = 5800 \ кдж/ч$$

6) С непрореагировавшим углем

$$7,9 \cdot 1,089 \cdot 925 = 8000 \ кдж/ч$$

7) С золой

$$13,5 \cdot 0,976 \cdot 925 = 12\,200 \ кдж/ч$$

8) Итого с плавом

$$125\,000 + 33\,000 + 88\,100 + 5800 + 8000 + 12\,200 = 272\,100 \ кдж/ч.$$

9) С продуктами сухой перегонки угля (теплоемкость принята 3,5 *кдж/кг·град*)

$$7,4 \cdot 3,5 \cdot 700 = 18\,100 \ кдж/ч.$$

10) С газами и парами

$$[(136 + 2,649x) \cdot 1,068 + 3,7 \cdot 1,101 + 3,8 \cdot 0,754 + (48,2 + 12,771x) \cdot 1,089 +$$
$$+ 2,17x \cdot 2,031]\,700 + (145,5 + 0,17x)\,3930 = 715\,100 + 15\,469x \ кдж/ч.$$

Тепло испарения воды, получающейся при реакции, учтено в расчете тепла реакции.

11) Потери тепла в окружающую среду

$$(286\,100 + 35\,944x)\,0,15 = 42\,900 + 5242x \ кдж/ч.$$

12) Общий расход тепла

$$193\,000 + 272\,100 + 18\,100 + 715\,100 + 15\,469x + 42\,900 + 5242x =$$
$$= 1\,241\,200 + 20\,711x \ кдж/ч.$$

Расход природного газа.
Из уравнения теплового баланса

$$286\,100 + 35\,944x = 1\,241\,200 + 20\,711x$$

находим количество природного газа, подаваемого в печь:

$$x = \frac{1\,241\,200 - 286\,100}{35\,944 - 20\,711} = 63 \ кг/ч.$$

Сводные таблицы материального и теплового балансов студент должен составить самостоятельно.

Е. Производство медного купороса

Медный купорос находит широкое применение во многих отраслях народного хозяйства и в медицине. В текстильной и кожевенной промышленности его используют для протравления тканей и кож, в деревообрабатывающей промышленности — для консервирования дерева, в лакокрасочной — для изготовления минеральных красок (ярь-медянка и др.).

В сельском хозяйстве сульфат меди используется как инсектофунгисид для борьбы с вредителями растений и плодовых насаждений. Преимущество медного купороса по сравнению с другими ядохимикатами состоит в том, что будучи довольно сильным ядом для вредителей сельскохозяйственных культур, он сравнительно мало ядовит для растений и почти не ядовит для человека и домашних животных. Как сильнодействующий фунгисид медный купорос в виде бордосской жидкости применяется против многих паразитических грибков (головни, линейной ржавчины, картофельного грибка, мильди винограда и др.). Бордосская жидкость готовится в виде 1%-ного водного раствора медного купороса (1 *кг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на 100 *л* воды), в который добавляется при перемешивании свежегашенная известь до окрашивания раствора в небесно-голубой цвет. Образуется водная суспензия основного сульфата меди $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ и сульфата кальция $CaSO_4$. Смесь основного сульфата меди $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ и основных карбонатов меди выпускается под названием препарата АБ, используемого для сухого протравливания семян и опыливания. Медный купорос входит как основной компонент в парижскую зелень $Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$, являющуюся сильным инсектисидом в борьбе с различными насекомыми.

Медный купорос — ценное микроудобрение для многих культур, особенно на болотных почвах, где наблюдается заболевание злаковых культур «болотной чумой». Кроме того, он корректирует поступление других элементов в растения (железа, марганца, калия и т. д.). Известно, что медь выполняет важную роль в жизнедеятельности животных организмов. Например, при содержании меди менее 6 *мг/кг* сухого вещества у животных развивается анэмия — лизуха.

Сырьем для производства медного купороса служит медный лом, различные медные отходы металлообрабатывающих заводов, медная окалина, окисленные медные руды, белый матт медеплавильных заводов, бедные медные руды, колчеданные огарки, отработанный щелок, получаемый при электролитическом способе изготовления чистой меди из черновой, рудничные воды, вытекающие из-под старых свалок медистых руд, и серная кислота.

Медный купорос получают окислением меди кислородом воздуха с последующим растворением CuO в серной кислоте:

$$2Cu + O_2 = 2CuO \quad (1)$$

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O + 80{,}3 \text{ кдж.} \quad (2)$$

Поскольку основная масса медного купороса получается из медного лома, ниже приводится описание схемы производства его из этого сырья. Схема представлена на рис. 30.

Медный лом загружают в медеплавильную печь *1* через завалочное окно *2*. В печь подают мазут и воздух. Так как воздух служит и для распыления мазута в горелке, то его нагнетают вентилятором высокого давления *8*. Вытекающая из печи по лотку *3* жидкая медь попадает на барабан *4* и мелкими каплями падает в бассейн *5* с водой. Образовавшиеся гранулы собираются в сетчатой корзине *6*. После выпуска каждой плавки корзина с помощью электромотора *7* извлекается из бассейна. Гранулы перегружаются в автокару *9*, затем в бункер транспортера. Дальнейший процесс ведется непрерывно, а не периодически. Транспортер *10* и элеватор *11* обеспечивают равномерную, постоянную загрузку гранулами башни растворения меди *12*.

Серная кислота поступает в резервуар *15*, а затем в бак для приготовления орошающего раствора *16*. Здесь ее разбавляют маточным раствором и водой до содержания свободной серной кислоты не более 20%. Подогретый до 76—80°C раствор через питательный резервуар *18* поступает на орошение башни *12*. В резервуаре *18* поддерживают постоянный уровень раствора, обеспечивающий равномерное орошение башни.

Вытекающий из башни раствор, содержащий 48—50% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 2—3% свободной H_2SO_4 с температурой 70—80°C, насосом *19* передается в питательный бак, из которого поступает во вращающийся кристаллизатор *20*. Постепенно охлаждаясь, раствор стекает по стенкам в противоположный конец кристаллизатора. Навстречу горячему раствору вентилятором *23* подается воздух. При охлаждении раствора выпадают мелкие кристаллы, которые вместе с маточной жидкостью движутся к нижнему отверстию кристаллизатора и стекают в приемный бак *21*. Для предохранения наружных стенок кристаллизатора от резкого охлаждения и возможности образования кольцевых наростов внутри кристаллизатора наружные стенки последнего изолируют.

Из приемного бака суспензия поступает на центрифугу *22*, где кристаллы отделяются от маточника и промываются. Маточный раствор через сборник *25* возвращается в цикл.

Преимущество данной схемы состоит в непрерывном получении концентрированного раствора медного купороса. Это дает возможность

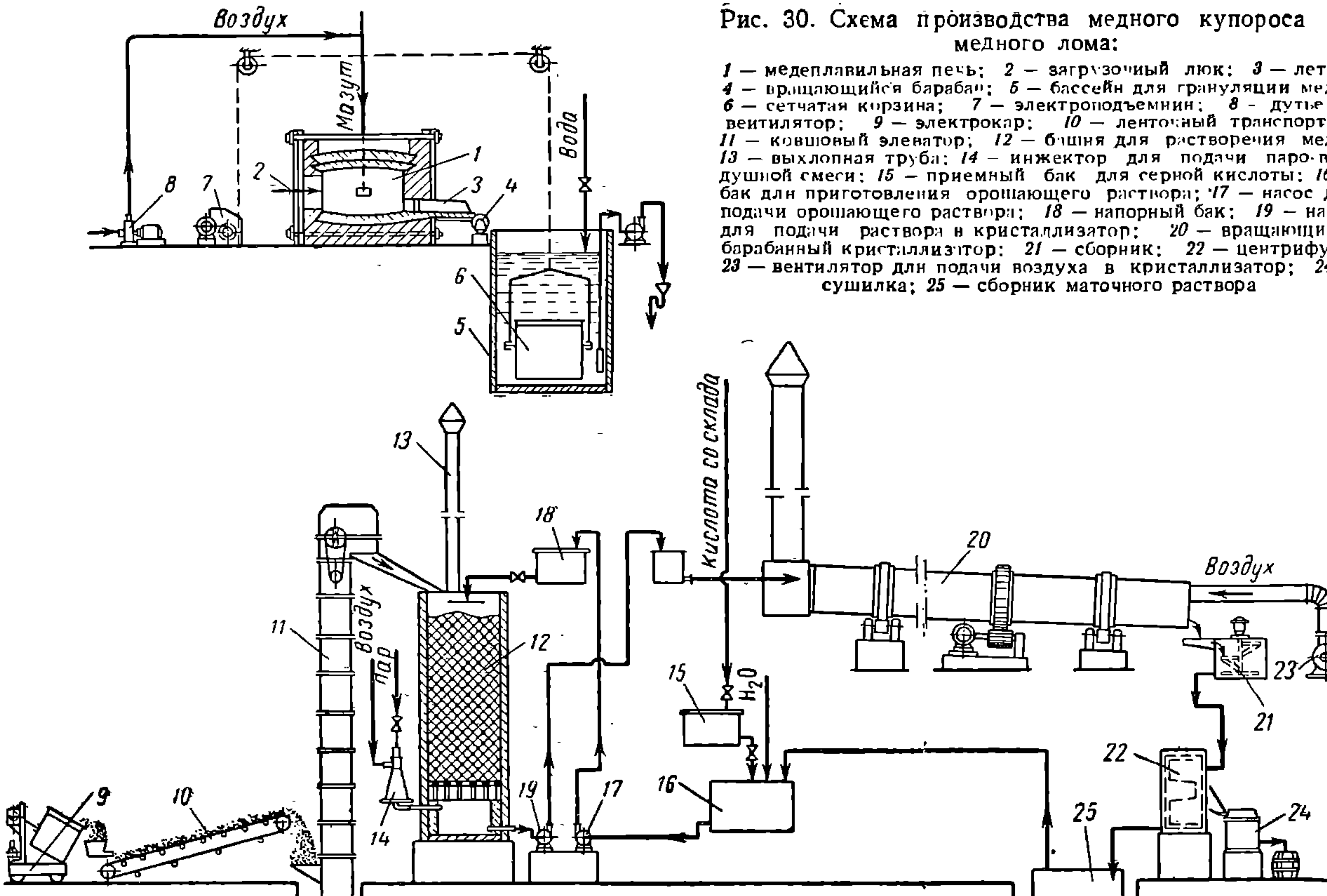


Рис. 30. Схема производства медного купороса из медного лома:

1 — медеплавильная печь; *2* — загрузочный люк; *3* — летка; *4* — вращающийся барабан; *5* — бассейн для грануляции меди; *6* — сетчатая корзина; *7* — электроподъемник; *8* — дутьевой вентилятор; *9* — электрокар; *10* — ленточный транспортер; *11* — ковшовый элеватор; *12* — башня для растворения меди; *13* — выхлопная труба; *14* — инжектор для подачи паро-воздушной смеси; *15* — приемный бак для серной кислоты; *16* — бак для приготовления орошающего раствора; *17* — насос для подачи орошающего раствора; *18* — напорный бак; *19* — насос для подачи раствора в кристаллизатор; *20* — вращающийся барабанный кристаллизатор; *21* — сборник; *22* — центрифуга; *23* — вентилятор для подачи воздуха в кристаллизатор; *24* — сушилка; *25* — сборник маточного раствора автоматизировать технологический процесс работы башни и кристаллизатора. Кроме того, в этих условиях исключается возможность профессиональных заболеваний в связи с тем, что работающие не соприкасаются с растворами и кристаллами медного купороса.

После центрифугирования медный купорос содержит до 4% влаги и в некоторых случаях дополнительно подсушивается в сушилках.

1. Медеплавильная печь

Исходные даные

Производительность цеха по производству медного купороса (в *кг/сутки*)	30 000
Содержаиие меди в ломе, поступающем на переработку (в %)	96
Состав молотой серы 2 сорта (в %):	
сера	98,0
влага	0,5
зола	1,0
Состав высокосернистого мазута (в %):	
C^p	83,4
H^p	10,0
$N^p + O^p$	0,4
S^p	2,9
W^p	3,0
A^p	0,3
$Q^p_н$ (в *кдж/кг*)	38 390
Температура поступающего материала и подаваемого воздуха (в °C) .	20
Относительная влажность подаваемого воздуха φ (в %)	70
Состав готовой продукции (1 сорт):	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (в % не менее)	98,0
H_2SO_4 (в % не более)	0,25
Нерастворимый в воде остаток (в % не более)	0,1
Потери меди в процессе производства медного купороса (в %):	
с потерями готового продукта при сушке и укупорке	0,1
с потерями $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в жидкой фазе	0,5
в отвал после растворения	0,5
со шлаком (количество шлака 12% от количества загруженной меди, концентрация меди в шлаке 44%)	
угар меди в печи	0,5

Расчет необходимого количества меди — лома.

1) Количество готового продукта с учетом потерь при сушке и упаковке

$$\frac{30\,000}{1 - 0{,}001} = 30\,030 \textit{ кг/сутки}.$$

2) Количество медного купороса в готовом продукте

$$30\,030 \cdot 0{,}98 = 29\,429 \textit{ кг/сутки}.$$

3) В натравочной башне получается медного купороса с учетом потерь

$$\frac{29\,429}{1-0,005}=29\,577 \text{ кг/сутки.}$$

4) Количество меди в купоросе

$$\frac{29\,577\cdot 63,54}{249,7}=7527 \text{ кг/сутки.}$$

5) Содержится меди в гранулах

$$\frac{7527}{1-0,005}=7565 \text{ кг/сутки.}$$

6) Доля меди в гранулах от загруженной в печь (в долях от целого)

$$1-0,005-0,12\cdot 0,44=0,9422.$$

7) Содержится меди в загружаемом ломе

$$\frac{7565}{0,9422}=8029 \text{ кг/сутки.}$$

8) Необходимое количество медного лома, загружаемого в печь,

$$\frac{8029}{0,95}=8452 \text{ кг/сутки.}$$

Принимая во внимание, что плавка медного лома в отражательной печи является единственной периодической операцией в процессе получения медного купороса, расчет отражательной печи проводим на плавку, длящуюся в среднем 6 *ч*; полученный результат умножаем на 4 для перехода к суточной производительности. Отсюда на плавку в печь загружается лома

$$\frac{8452\cdot 6}{24}=2113 \text{ кг.}$$

Материальный расчет

Приход.

1) Поступает меди лома 2113 *кг*.

2) Примесей в ломе

$$2113\cdot 0,05=106 \text{ кг.}$$

3) Образуется шлака

$$(2113-106)\cdot 0,12=241 \text{ кг.}$$

4) Окисленных примесей в шлаке

$$241\,(1-0{,}44)=135\ \text{кг}.$$

5) Необходимо кислорода для окисления примесей

$$135-106=29\ \text{кг}.$$

6) В печь добавляется сера (1% от массы лома)

$$2113\cdot 0{,}01=21\ \text{кг}.$$

(количеством примесей в сере пренебрегаем, так как их менее 0,5 кг).

7) Требуется кислорода для окисления серы

$$21\cdot\frac{32{,}0}{32{,}1}=21\ \text{кг}.$$

8) Расход мазута принимается по практическим данным — 20% от массы меди-лома:

$$2113\cdot 0{,}2=423\ \text{кг}.$$

9) Требуется кислорода для сжигания мазута

$$m_{O_2}=m_{\text{маз}}\left[C^{P}\cdot\frac{M_{O_2}}{M_C}+H^{P}\cdot\frac{\frac{1}{2}M_{O_2}}{M_{H_2}}+S^{P}\cdot\frac{M_{O_2}}{M_S}-\frac{1}{2}\left(N^{P}+O^{P}\right)\right],$$

$$m_{O_2}=423\left(0{,}834\cdot\frac{32}{12{,}011}+0{,}100\cdot\frac{16}{2{,}016}+0{,}029\cdot\frac{32{,}0}{32{,}066}-\right.$$

$$\left.-\frac{1}{2}\,0{,}004\right)=1286\ \text{кг}.$$

Принимаем, что

$$O^{P}=N^{P}=\frac{1}{2}\cdot 0{,}4\%.$$

10) Необходимо кислорода с учетом избыточного воздуха ($\alpha=1{,}5$)

$$1{,}5\,(21+1286+29)=2004\ \text{кг}.$$

11) Общее количество сухого воздуха, подаваемого в печь,

$$\frac{2004}{0{,}232}=8638\ \text{кг}.$$

12) Поступает в печь влаги с воздухом

$$8638\cdot 0{,}01042=90\ \text{кг},$$

где 0,01042 — влагосодержание воздуха при 20°С и $\varphi = 70\%$ (приложение, табл. XIX).

13) Общее количество подаваемого воздуха

$$8638 + 90 = 8728 \text{ кг}.$$

Расход.

1) С газами и пылью уходит

$$(2113 - 106) \cdot 0{,}005 = 10 \text{ кг } Cu,$$

$$423 \cdot 0{,}003 = 1 \text{ кг золы},$$

$$90{,}0 + 423 \cdot 0{,}03 + 423 \cdot 0{,}100 \frac{18{,}0}{2{,}0} = 102 + 378 = 480 \text{ кг } H_2O,$$

$$423 \cdot 0{,}834 \frac{44{,}0}{12{,}0} = 1292 \text{ кг } CO_2,$$

$$21 + 21 + 423 \cdot 0{,}029 \frac{64{,}1}{32{,}1} = 67 \text{ кг } SO_2,$$

$$2004 - (21 + 1286 + 29) = 668 \text{ кг } O_2,$$

$$8638 - 2004{,}0 + 423 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0{,}004 = 6635 \text{ кг } N_2.$$

Всего уходит из печи газов и паров

$$10{,}0 + 1 + 480 + 1292 + 67 + 668 + 6635 = 9153 \text{ кг}.$$

2) Получено гранул

$$(2113 - 106) - (241 - 135) - 10 = 1891 \text{ кг}.$$

Свободные таблицы материального баланса печи за плавку и за сутки студенты составляют самостоятельно.

Тепловой расчет

Приход тепла.

1) С медным ломом

$$(2007 \cdot 0{,}381 + 106 \cdot 0{,}452) \cdot 20 = 16\,250 \text{ кдж}.$$

2) С серой

$$21 \cdot 0{,}775 \cdot 20 = 327 \text{ кдж}.$$

3) С воздухом

$$8638 \cdot 46{,}47 = 401\,400 \text{ кдж}$$

(энтальпию воздуха см. приложение, табл. XIX).

4) Тепло, выделяющееся при окислении примесей в ломе. Можно считать, что примеси в основном представлены железом. Так как тепло образования FeO равно 263,7 *кдж/моль*, то

$$\frac{263{,}7 \cdot 1000}{71{,}85} = 3670 \text{ кдж на 1 кг.}$$

Отсюда

$$135 \cdot 3670 = 495\,000 \text{ кдж.}$$

5) Тепло сжигания серы

$$296{,}9 \text{ кдж/моль, или } \frac{296{,}9 \cdot 1000}{32{,}06} = 9259 \text{ кдж/кг.}$$

Отсюда

$$21 \cdot 9259 = 194\,000 \text{ кдж.}$$

6) Тепло сжигания мазута

$$423 \cdot 38\,390 = 16\,240\,000 \text{ кдж.}$$

7) Общий приход тепла

$$16\,250 + 327 + 401\,400 + 495\,000 + 194\,000 + 16\,240\,000 \approx 17\,350\,000 \text{ кдж.}$$

Расход тепла.

1) На нагрев меди. Истинная теплоемкость меди выражается уравнением

$$c = 0{,}3563 + 0{,}9821 \cdot 10^{-4} T \text{ кдж/кг} \cdot \text{град.}$$

Отсюда тепло, содержащееся при 1084°C в 2007 *кг* меди составит

$$Q = 2007 \int\limits_{273}^{(1084+273)} (0{,}3563 + 0{,}9821 \cdot 10^{-4} T)\, dT = 949\,000 \text{ кдж.}$$

2) На плавление меди

$$2007 \cdot 214 = 429\,500 \text{ кдж.}$$

3) Для нагрева жидкой меди

$$2007 \cdot 0{,}493\ (1200 - 1084) = 114\,800 \text{ кдж.}$$

4) Тепло окисленных примесей шлака

$$135 \cdot 0{,}815 \cdot 1200 = 132\,000 \text{ кдж.}$$

5) С золой мазута

$$423 \cdot 0{,}003 \cdot 0{,}815 \cdot 1200 = 1241 \text{ кдж.}$$

6) С газами, уходящими из печи

$$[(67 \cdot 0{,}800 + 668 \cdot 1{,}051 + 1292 \cdot 1{,}160 + 6635 \cdot 1{,}139 +$$
$$+ 378 \cdot 2{,}194)\ 1200 + 102 \cdot 5138 = 13\,293\,000 \text{ кдж.}$$

Теплота испарения воды, получаемой при сжигании мазута, учтена значением $Q_н^р$.

7) Тепло расплавленной меди

$$1\,047\,000 + 429\,500 + 114\,800 = 1\,591\,300 \text{ кдж.}$$

8) Тепло меди в шлаке

$$\frac{1\,591\,300 \cdot 106}{2007} = 84\,000 \text{ кдж.}$$

9) Тепло меди в газах (принято по жидкой фазе)

$$\frac{1\,591\,300 \cdot 10}{2007} = 7\,900 \text{ кдж.}$$

10) Тепло меди, поступающей на грануляцию,

$$\frac{1\,591\,300 \cdot 1891}{2007} = 1\,500\,000 \text{ кдж.}$$

11) Суммарное тепло шлака

$$132\,000 + 84\,000 = 216\,000 \text{ кдж.}$$

12) Общее тепло газов, паров и пыли

$$1241 + 13\,293\,000 + 7900 \approx 13\,302\,000 \text{ кдж.}$$

13) Расход тепла без учета потерь в окружающую среду

$$1\,500\,000 + 216\,000 + 13\,302\,000 = 15\,018\,000 \text{ кдж.}$$

14) Потери тепла в окружающую среду по разности

$$17\,350\,000 - 15\,018\,000 = 2\,332\,000 \text{ кдж.}$$

Сводные таблицы теплового баланса печи за плавку и за сутки студенты составляют самостоятельно.

2. Башня для растворения меди (с получением медного купороса)

Растворение меди в башне происходит по следующему суммарному уравнению реакции:

$$Cu + 0{,}5\,O_2 + H_2SO_4 + 4H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O \qquad (3$$

Исходные данные

Медь в гранулах (в *кг/сутки*)	7564
Вода в гранулах (в %)	5
Механические примеси, поступающие с гранулами (в *кг/сутки*)	30
Состав маточника, подаваемого на смешение (в *кг/сутки*):	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	12 862
H_2SO_4	2 365
H_2O	38 839
Итого...	54 066
Концентрация H_2SO_4 в серной кислоте, подаваемой на смешение (в %)	92,5
Давление насыщенного водяного пара, поступающего в инжекторы (в $н/м^2$)	$3 \cdot 10^5$
Потери меди с отвалом (в %)	0,5
Потери $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в жидкой фазе (в %)	0,5
Концентрация раствора, выводимого из башни (в %):	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	48
H_2SO_4	2,77
Относительная влажность воздуха (в %)	70
Температура всех поступающих веществ (в °С)	20
Температура раствора, выводимого из башни (в °С)	85
Температура газов на выходе из башни (в °С)	80

Материальный расчет

Количество меди, не растворившейся в башне,

$$7564 \cdot 0{,}005 = 37 \text{ кг/сутки}.$$

Растворяется меди в башне

$$7564 - 37 = 7527 \text{ кг/сутки}.$$

Для растворения 7527 *кг* меди в башню необходимо ввести, по уравнению (3)

$$\frac{7527 \cdot 98{,}08}{63{,}54} = 11\,619 \text{ кг } H_2SO_4,$$

$$\frac{7527 \cdot 4 \cdot 18{,}016}{63{,}54} = 8537 \text{ кг воды и } 1895 \text{ кг } O_2.$$

При этом образуется 29 578 *кг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

В башню поступает 12 862 *кг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с маточником, а также 2365 *кг* H_2SO_4 и 38 839 *кг* воды, всего 54 066 *кг* маточника.

В жидкости, выводимой из башни, содержится (без учета потерь в жидкой фазе)

$$29\,578 + 12\,862 = 42\,440 \text{ кг } CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

Отсюда масса жидкости

$$\frac{42\,440}{0,48} = 88\,418 \text{ кг}.$$

В этом количестве жидкости содержится

$$88\,418 \cdot 0,0277 = 2449 \text{ кг } H_2SO_4,$$

30 кг примесей из гранул и

$$88\,418 - (42\,440 + 2449 + 30) = 43\,499 \text{ кг } H_2O.$$

Выводится из башни 2449 кг H_2SO_4, а с маточником вводится 2365 кг H_2SO_4, остальные $2449 - 2365 = 84$ кг H_2SO_4 нужно ввести с купоросным маслом. Всего вводится серной кислоты с купоросным маслом:

$$11\,619 + 84 = 11\,703 \text{ кг}.$$

Потери жидкости пропорциональны количеству $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, образовавшемуся в башне; они, по условию, составляют 0,5%.

$$29\,578 \cdot 0,005 = 148 \text{ кг}.$$

С этим количеством $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ теряется

$$\frac{88\,418 \cdot 148}{42\,440} = 308 \text{ кг жидкости},$$

в том числе

$$308 \cdot 0,0277 = 9 \text{ кг } H_2SO_4 \text{ и } 308 - (148 + 9) = 151 \text{ кг } H_2O.$$

Подается на кристаллизацию

$$88\,418 - 308 = 88\,110 \text{ кг жидкости},$$

в том числе

$$42\,440 - 148 = 42\,292 \text{ кг } CuSO_4 \cdot 5H_2O \text{ и}$$

$$2449 - 9 = 2440 \text{ кг } H_2SO_4,$$

30 кг примесей и $43\,499 - 151 = 43\,348$ кг воды.

Рассчитываем количество воды, подаваемое в бак-смеситель *16* (см. рис. 30).

Серная кислота подается в виде купоросного масла с концентрацией 92,5%. Следовательно, для подачи 11 703 кг H_2SO_4 необходимо ввести купоросного масла

$$\frac{11\,703}{0,925} = 12\,652 \text{ кг},$$

в котором содержится воды

$$12\,652 - 11\,703 = 949 \text{ кг.}$$

Кислород в башню подается в виде воздуха четырьмя паровыми инжекторами производительностью 250 $м^3/ч$ воздуха при расходе 150 $кг/ч$ пара давлением $3 \cdot 10^5$ $н/м^2$. Тогда за сутки в башню будет подано

$$250 \cdot 24 \cdot 4 = 24\,000 \text{ } м^3 \text{ воздуха}$$

с массой по сухому воздуху

$$\frac{24\,000}{0{,}861} = 27\,875 \text{ кг/сутки},$$

где 0,861 — объем* влажного воздуха на 1 $кг$ сухого воздуха, $м^3/кг$.

В этом количестве содержится $27\,875 \cdot 0{,}01042 = 290$ $кг$ воды (приложение, табл. XIX) и 6467 $кг$ кислорода.

Из инжекторов поступает пара

$$150 \cdot 24 \cdot 4 = 14\,400 \text{ кг/сутки}.$$

С гранулами в башню поступает

$$\frac{7564 \cdot 5}{95} = 398 \text{ кг воды.}$$

В виде раствора выводится 43 499 $кг$ воды.

Из башни уходит

$$6467 - 1895 = 4572 \text{ кг/сутки } O_2, \text{ или}$$

$$27\,875 - 1895 = 25\,980 \text{ кг/сутки сухих газов.}$$

Давление паров воды при 80°C над 18,5% серной кислотой составляет** 318 $мм$ $рт.$ $ст.$, или $0{,}424 \cdot 10^5$ $н/м^2$, или относительная влажность равна

$$\frac{0{,}424 \cdot 10^5 \cdot 100}{0{,}473 \cdot 10^5} = 90\%.$$

При этих условиях влагосодержание равно 0,4716 $кг$ на 1 $кг$ сухих газов (приложение, табл. XIX), а 25 980 $кг$ сухих газов содержат 12 258 $кг$ водяных паров.

---

* Справочник химика, 1-е изд., т. III, стр. 878, табл. 51.

** Там же, стр. 237.

Для составления баланса по воде имеем следующие данные (в *кг/сутки*).

Расход

На образование $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	8 537
В виде паров из башни	12 252
С жидкостью	43 499
Итого расход воды	64 288

Приход

С гранулами	398
С маточным раствором	38 839
С воздухом	290
С кислотой	949
Отработанный пар инжекторов	14 400
Итого приход воды	54 876

Необходимо дополнительно ввести воды в орошающую жидкость

$$64\,288 - 54\,876 = 9412 \text{ кг/сутки}.$$

Раствор, орошающий башню, имеет состав

$$12\,862 \text{ кг } CuSO_4 \cdot 5H_2O,$$

$$2365 + 11\,703 = 14\,068 \text{ кг } H_2SO_4$$

$$38\,839 + 949 + 9412 = 49\,200 \text{ кг воды.}$$

Всего масса орошающего раствора равна 76 130 *кг/сутки*, а концентрация H_2SO_4 составляет 18,48%, что совпадает с принятым значением 18,5%.

Тепловой расчет

Приход тепла.

1) С гранулами

$$7564 \cdot 0{,}381 \cdot 20 = 57\,640 \text{ кдж/сутки}.$$

2) С водой в гранулах

$$398 \cdot 83{,}9 = 33\,400 \text{ кдж/сутки}.$$

3) С орошающей жидкостью

$$mct = 76\,130 \cdot 3{,}158 \cdot 20 = 4\,810\,000 \text{ кдж/сутки}$$

$$(\text{где } c = 1{,}127 \cdot 0{,}1689 + 1{,}415 \cdot 0{,}1848 + 4{,}187 \cdot 0{,}6463 =$$

$$= 3{,}158 \text{ кдж/кг} \cdot \text{град}).$$

Сводный материальный баланс башни для растворения меди

Приход: статья	кг/сутки	Расход: статья	кг/сутки
Медь в гранулах	7 564	Медь в отвал	37
Вода в гранулах	398	Раствор на кристаллизацию:	
Орошающая жидкость:		$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	42 292
маточник —		H_2SO_4	2 440
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	12 862	H_2O	43 348
H_2SO_4	2 365	нерастворимый осадок	30
H_2O	38 839		
Итого маточника	54 066	Итого раствора на кристаллизацию	88 110
купоросное масло —		Потери жидкости:	
H_2SO_4	11 703	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	148
H_2O	949	H_2SO_4	9
		H_2O	151
Итого купоросного масла	12 652	Итого потери жидкости	308
Вода	9 412	Отходящие газы:	
		O_2	4 572
		N_2	21 408
		H_2O	12 252
Итого орошающей жидкости	76 130	Итого отходящих газов	38 232
Паро-воздушная смесь:			
O_2	6 467		
N_2	21 408		
H_2O	14 690		
Итого паро-воздушной смеси	42 565		
Механические примеси из гранул и т. д.	30		
Всего	126 687	Всего	126 687

4) С воздухом

$$27\,875 \cdot 46{,}47 = 1\,295\,000 \text{ кдж/сутки.}$$

5) С паром

$$14\,400 \cdot 2725 = 39\,240\,000 \text{ кдж/сутки.}$$

6) С примесями

$$30 \cdot 0{,}84 \cdot 20 = 504 \ \textit{кдж/сутки}.$$

7) Теплота реакции образования $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ по реакции (3)

$$q = 2278{,}00 - 811{,}30 - 4 \cdot 285{,}84 = 323{,}34 \ \textit{кдж/моль},$$

$$\text{или } \frac{323{,}34 \cdot 1000}{63{,}54} = 5088{,}8 \ \textit{кдж} \text{ на } 1 \ \textit{кг} \ \text{Cu},$$

$$Q = m_{Cu} q = 7527 \cdot 5088{,}8 = 38\,300\,000 \ \textit{кдж/сутки}.$$

8) Теплота растворения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в концентрированных растворах составляет приблизительно 75% от табличных данных, т. е.

$$-11{,}72 \cdot 0{,}75 = -8{,}8 \ \textit{кдж/моль}, \text{ или } -138{,}3 \ \textit{кдж} \text{ на } 1 \ \textit{кг} \ \text{Cu}.$$

Всего на растворение

$$7527\,(-138{,}3) = -1\,041\,000 \ \textit{кдж/сутки}.$$

По знаку относим это тепло к расходу.

Общий приход тепла

$$57\,640 + 33\,400 + 4\,810\,000 + 1\,295\,000 + 39\,240\,000 +$$
$$+ 504 + 38\,300\,000 = 83\,736\,544 \ \textit{кдж/сутки}.$$

Расход тепла

1) С медью в отвал

$$37 \cdot 0{,}381 \cdot 85 = 1224 \ \textit{кдж/сутки}.$$

2) На нагрев меди

$$7527 \cdot 0{,}381\,(85 - 20) = 186\,400 \ \textit{кдж/сутки}.$$

3) С раствором на кристаллизацию

$$mct = 88\,080 \cdot 2{,}641 \cdot 85 = 19\,770\,000 \ \textit{кдж/сутки},$$

где $c = 1{,}127 \cdot 0{,}4800 + 1{,}415 \cdot 0{,}0277 + 4{,}187 \cdot 0{,}4923 = 2{,}641$ *кдж/кг·град*.

4) С примесями

$$30 \cdot 0{,}84 \cdot 85 = 2112 \ \textit{кдж/сутки}.$$

5) С жидкостью, теряемой в процессе растворения,

$$308 \cdot 2{,}641 \cdot 85 = 69\,100 \ \textit{кдж/сутки}.$$

6) С отходящими газами

$$25\,980 \cdot 1328 = 34\,500\,000 \text{ кдж/сутки},$$

где 1328 принято по энтальпии влажного воздуха при 80°С и $\varphi = 90\%$ (приложение, табл. XIX).

7) На растворение $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1 041 000 *кдж/сутки*.

Общий расход тепла по п. 1 — 7

$$1224 + 186\,400 + 19\,770\,000 + 2112 + 69\,100 + 34\,500\,000 +$$
$$+ 1\,041\,000 = 55\,569\,836 \text{ кдж/сутки}.$$

8) Потери тепла в окружающую среду

$$83\,736\,544 - 55\,569\,836 = 28\,166\,708 \text{ кдж/сутки, или}$$

34% от прихода тепла.

Сводную таблицу теплового баланса башни для растворения меди студенты составляют самостоятельно.

3. Кристаллизация

Исходные данные

Состав раствора, поступающего на кристаллизацию (*кг/сутки*):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	42 292
H_2SO_4	2 440
примеси	30
H_2O	43 348
Итого...	88 110
Температура поступающего раствора (в °С)	75
Температура вытекающего раствора (в °С)	25
Количество испаряющейся воды при кристаллизации (в *кг* на 1000 *кг* раствора)	37,2
Температура воздуха, подаваемого в кристаллизатор (в °С)	20
Относительная влажность воздуха (в %)	70

Материальный расчет

Охлаждение раствора достигается за счет нагрева воздуха подаваемого в кристаллизатор, и испарения части воды, содержащейся в растворе. Количество испаряющейся воды

$$88\,110 \cdot 0{,}0372 = 3278 \text{ кг}.$$

Остается воды в растворе

$$43\,348 - 3278 = 40\,070 \text{ кг/сутки}.$$

При 25°C в воде растворяется 28,89% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (приложение, табл. XIV). В присутствии 11,41%-ной серной кислоты при той же температуре растворяется 19,74% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Содержание воды колеблется

$$\text{от } 100 - 28,89 = 71,11\% \text{ до } 100 - (19,74 + 11,41) = 68,85\%.$$

В первом приближении можно принять, что оно равно 70%. Тогда концентрация серной кислоты

$$\frac{2440 \cdot 70,00}{40\,070} = 4,26\%.$$

При этой концентрации кислоты растворимость медного купороса составит

$$28,89 - \frac{(28,89 - 19,74)\ 4,26}{11,41} = 25,47\%.$$

Таким образом, воды содержится

$$100 - 25,47 - 4,26 = 70,27\%.$$

Для уточнения повторяем расчет. Концентрация серной кислоты

$$\frac{2440 \cdot 70,27}{40\,070} = 4,28\%.$$

Растворимость медного купороса

$$28,89 - \frac{(28,89 - 19,74)\ 4,28}{11,41} = 25,46\%.$$

Содержание воды

$$100 - 25,46 - 4,28 = 70,26\%.$$

Теперь можно определить количество медного купороса в маточном растворе после кристаллизации:

$$\frac{40\,070 \cdot 25,46}{70,26} = 14\,520 \text{ } \textit{кг/сутки}.$$

В виде кристаллов выпадает

$$42\,292 - 14\,520 = 27\,772 \text{ } \textit{кг/сутки} \text{ } CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

Для подачи воздуха в кристаллизатор установлен вентилятор производительностью 6000 $м^3/ч$. Отсюда масса подаваемого сухого воздуха*

$$\frac{6000}{0,861} \approx 6969 \text{ } \textit{кг/ч}, \text{ или } 167\,246 \text{ } \textit{кг/сутки},$$

содержащего

$$167\,246 \cdot 0,0\,1042 = 1743 \text{ } \textit{кг} \text{ воды (приложение, табл. XIX).}$$

* Справочник химика, 1 изд., т. III, стр. 878, табл. 51.

Всего влажного воздуха

$$167\,246 + 1743 = 168\,989 \text{ кг/сутки.}$$

Из кристаллизатора с воздухом уносится воды

$$1743 + 3278 = 5021 \text{ кг/сутки.}$$

Отсюда влагосодержание уходящего воздуха

$$\frac{5021}{167\,246} = 0,03002 \text{ кг на 1 кг сухого воздуха.}$$

Сводную таблицу материального баланса кристаллизации студенты составляют самостоятельно.

Тепловой расчет

Приход тепла.

1) С жидкостью из башни

$$88\,080 \cdot 2,641 \cdot 75 = 17\,450\,000 \text{ кдж/сутки.}$$

2) С примесями

$$30 \cdot 0,84 \cdot 75 = 1890 \text{ кдж/сутки.}$$

3) С воздухом

$$167\,246 \cdot 46,47 = 7\,772\,000 \text{ кдж/сутки}$$

(приложение, табл. XIX).

4) Выделяется при кристаллизации

$$27\,772 \cdot 34,5 = 958\,100 \text{ кдж/сутки,}$$

где 34,5 — теплота растворения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при содержании в растворе от 14,2 до 38,1 *моль* H_2O на 1 *моль* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; теплота растворения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при бесконечном разведении 46,06 *кдж/кг*; в данных условиях можно принять теплоту растворения 75% от ее величины при бесконечном разведении, т. е.

$$46,06 \cdot 0,75 = 34,5 \text{ кдж/кг.}$$

Всего поступает тепла

$$17\,450\,000 + 1890 + 7\,772\,000 + 958\,100 = 26\,181\,990 \text{ кдж/сутки.}$$

Расход тепла.

1) С кристаллами $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

$$27\,772 \cdot 1,127 \cdot 25 = 782\,000 \text{ кдж/сутки.}$$

2) С примесями

$$30 \cdot 0,84 \cdot 25 = 630 \text{ кдж/сутки.}$$

3) С маточной жидкостью

$$57\,060 \cdot 3{,}286 \cdot 25 = 4\,687\,000 \textit{ кдж/сутки}.$$

4) С воздухом

$$167\,246\,x \textit{ кдж/сутки},$$

где x — энтальпия влажного воздуха, *кдж/кг* сухого воздуха.

Всего расход тепла

$$782\,000 + 630 + 4\,687\,000 + 167\,246\,x = 5\,469\,630 + 167\,246\,x \textit{ кдж/сутки}.$$

По уравнению теплового баланса имеем:

$$26\,181\,990 = 5\,469\,630 + 167\,246x,$$

$$x = \frac{20\,712\,360}{167\,246} = 123{,}8 \textit{ кдж/кг} \text{ сухого воздуха}.$$

Тогда температура отходящего воздуха, по данным табл. XIX приложения, равна 48°C.

Сводную таблицу теплового баланса кристаллизации студенты составляют самостоятельно.

4. Центрифугирование

Исходные данные

Состав поступающей смеси (в *кг/сутки*):	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (кристалл)	27 772
примеси	30
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (раств.)	14 520
H_2SO_4	2 440
H_2O	40 070
Итого...	84 832
Содержание воды в кристаллах после центрифугирования (в %)	4
Температура выгружаемых кристаллов и маточного раствора (в °C)	21

Материальный расчет

Температура пульпы на пути из кристаллизатора в центрифугу и во время центрифугирования падает с 25 до 21°C. Можно считать по интерполяции данных, приведенных в табл. XIV приложения, что в воде при 21°C растворяется 27,30% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, а в присутствии 11,41%-ной H_2SO_4 растворяется 18,15% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Отсюда, содержание воды 72,70% в отсутствие кислоты и 70,44% в присутствии 11,41%-ной H_2SO_4. Принимаем содержание воды 71,83%. Получаем концентрацию серной кислоты

$$\frac{2440 \cdot 71{,}83}{40\,070} = 4{,}38\%.$$

Растворимость медного купороса

$$27,30 - \frac{(27,30 - 18,15)\ 4,38}{11,41} = 23,79\%.$$

Содержание воды в маточнике

$$100 - 4,38 - 23,79 = 71,83\%,$$

что соответствует принятому выше.

Таким образом, в 40 070 *кг* воды будет содержаться

$$2440\ кг\ H_2SO_4\ и\ \frac{40\,070 \cdot 23,79}{71,83} = 13\,270\ кг\ CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

Дополнительно выпадает при транспортировке и центрифугировании за счет понижения температуры

$$14\,520 - 13\,270 = 1250\ кг/сутки\ CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

Всего после центрифугирования имеется кристаллического медного купороса

$$27\,772 + 1250 = 29\,022\ кг/сутки.$$

По исходным данным влажность кристаллов на выгрузке составляет 4%. Для определения количества захваченного маточника составим уравнение (обозначим количество захваченного маточника x)

$$(29\,022 + 30,00 + x)\ 0,04 = x \cdot 0,7183,$$

$$29\,052 \cdot 0,04 = 0,6783\ x,$$

$$x = \frac{29\,052 \cdot 0,04}{0,6783} = 1714\ кг/сутки.$$

В этом количестве маточника содержится 408 *кг* $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$; 75 *кг* H_2SO_4 и 1231 *кг* воды. В растворе остается

$$13\,270 - 408 = 12\,862\ кг\ CuSO_4 \cdot 5H_2O,$$

$$2440 - 75 = 2365\ кг\ H_2SO_4,\ 40\,070 - 1231 = 38\,839\ кг\ H_2O.$$

Сравниваем полученные данные по количеству и составу центрифугата с приведенными выше данными о составе жидкости, идущей на смешение (см. материальный расчет башни).

	По расчету центрифугирования	По расчету башни
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	12 862	12 862
H_2SO_4	2 365	2 365
H_2O	38 839	38 839
Всего . . .	54 066	54 066

Обнаруживаем полное совпадение данных.

5. Сушка и упаковка медного купороса

Исходные данные

На сушку поступают влажные кристаллы с центрифуг состава (в *кг/сутки*):

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (кристалл)	29 022
примеси	30
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (раств.)	408
H_2SO_4	75
H_2O	1231
Итого...	30 766

Температура сушки (в °C)	20
Потери при сушке и упаковке (в %)	0,1
Требования к готовому продукту (в %):	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	не менее 98
H_2SO_4	не более 0,25
примеси, не растворимые в воде	не более 0,1

Материальный расчет сушки

Продукт, полученный после сушки, должен содержать не м нее 98% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Всего во влажных кристаллах содержится

$$29\,022 + 408 = 29\,430 \text{ кг/сутки } CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

То же количество останется в сухих кристаллах, масса которых

$$\frac{29\,430}{0{,}98} = 30\,030 \text{ кг/сутки.}$$

При сушке удаляется влаги

$$30\,766 - 30\,030 = 736 \text{ кг.}$$

В кристаллах останется воды

$$1231 - 736 = 495 \text{ кг/сутки.}$$

При 20°C в воде растворяется (приложение, табл. XIV) 26,61% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, а в присутствии 11,41%-ной H_2SO_4 растворяется 17,79% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Это значит, что содержание воды в маточнике будет от 73,39 до 70,80%. Допустим, что содержание воды равно 70,96%. Тогда концентрация H_2SO_4 равна

$$\frac{75 \cdot 70{,}96}{495} = 10{,}73\%.$$

Для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ получим

$$26{,}61 - \frac{(26{,}61 - 17{,}79)\ 10{,}73}{11{,}41} = 18{,}31\%.$$

Отсюда содержание воды

$$100 - 10{,}73 - 18{,}31 = 70{,}96\%,$$

что соответствует принятому.

Сводный материальный баланс получения медного купороса

Приход		Расход	
статья	*кг/сутки*	статья	*кг/сутки*
Медный лом	8 452	Газы, пары и пыль из печи	36 612
в том числе медь	8 029	в том числе медь	40
Сера	84	Шлак	964
Мазут	1 692	в том числе медь	424
Влажный воздух в печь	34 912	Медь в отвал	37
Вода в гранулах	398		
Купоросное масло:		Потери раствора:	
H_2SO_4	11 703	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	148
H_2O	949	H_2SO_4	9
		H_2O	151
Итого купоросного масла	12 652	Итого потери раствора	308
Вода дополнительная	9 412	Отходящие газы башни:	
Влажный воздух в башню	28 165	O_2	4 572
Пар	14 400	N_2	21 408
Механические примеси	30	H_2O	12 252
Влажный воздух на кристаллизацию	168 989		
		Итого отходящих газов	38 232
Всего	279 186	Влажный воздух из кристаллизатора:	
		воздух	167 246
		влага	5 021
		Итого влажного воздуха	172 267
		Водяные пары сушки	736
		Потери при укупорке	30
		Товарный продукт	30 000
		Всего	279 186

Таким образом, в 495 *кг* воды растворяется

$$\frac{495 \cdot 18,31}{70,96} = 128 \text{ кг } CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

В виде кристаллов имеется

$$29\,430 - 128 = 29\,302 \text{ кг } CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

По условию, потери при сушке и упаковке составляют 0,1%, т. е. $30\,030 \cdot 0,001 = 30$ *кг/сутки*, в том числе 29 *кг/сутки* кристаллов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

В товарном продукте содержатся:
медный купорос

$$(29\,302 - 29) + 128 = 29\,401 \text{ кг, или } \frac{29\,401 \cdot 100}{30\,000} = 98\%,$$

серная кислота

$$\frac{75 \cdot 100}{30\,000} = 0,25\%,$$

примеси

$$\frac{30 \cdot 100}{30\,000} = 0,10\%.$$

Состав товарного продукта отвечает предъявляемым требованиям.

Ж. Производство сернистого натрия

Сернистый натрий, или сульфид натрия, Na_2S выпускается промышленностью в гранулированном, кристаллическом и плавленном виде. Сернистый натрий имеет большое значение в народном хозяйстве. Основные потребители его — кожевенная, анилино-красочная и текстильная отрасли промышленности. В кожевенной промышленности сернистый натрий применяют для удаления волос с кож, в анилино-красочной — для изготовления сернистых красителей. Кроме того, небольшие количества сернистого натрия идут на изготовление тиосульфата и сульфгидрата натрия, а также на флотацию руд, содержащих железо, цинк и свинец.

Основное сырье для производства сернистого натрия — сульфат натрия, каменный уголь или природный газ. Оборудование для получения сернистого натрия: 1) механические печи с горячим выщелачиванием плава, 2) шахтные печи, 3) шахтные печи для получения сульфиграна — гранулированного сернистого натрия.

Производство гранулированного сернистого натрия (сульфиграна). Сульфигран получают восстановлением гранулированного сульфата натрия в струе водорода при 650—700° С в присутствии катализатора — окислов железа. Реакция образования Na_2S может быть представлена уравнением

$$Na_2SO_4 + 4H_2 \rightleftarrows Na_2S + 4H_2O - 27,54 \text{ кдж}. \quad (1)$$

Наряду с основной реакцией (1) происходит образование небольших количеств различных побочных продуктов:

$$Na_2SO_4 + H_2 \rightleftarrows Na_2SO_3 + H_2O \quad (2)$$

$$Na_2SO_4 + 4H_2 \rightleftarrows NaOH + NaHS + 3H_2O \quad (3)$$

$$2Na_2SO_4 + 4H_2 + CO_2 \rightleftarrows Na_2S_2O_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O \quad (4)$$

$$2Na_2SO_4 + 8H_2 + CO_2 \rightleftarrows 2NaHS + Na_2CO_3 + 7H_2O. \quad (5)$$

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8H_2 \rightleftarrows 2NaHS + 8H_2O \quad (6)$$

Технологическая схема производства сульфиграна изображена на рис. 31. Сульфат поступает в запасный бункер, из которого подается в шнек *1*. В верхнюю часть шнека подают воду в количестве 3—4% от массы сульфата для его смачивания, что необходимо для прессования сульфата в гранулы. Смоченный сульфат через бункер-питатель и элеватор поступает в бункер *2* вальцевого пресса. Для предотвращения зависания сульфата бункер снабжен мешалкой. Из бункера сульфат идет на пресс *3*. Выходящие из пресса яйцевидные гранулы отвозят на склад *4* для вылеживания. При вылеживании происходит схватывание, и гранулы приобретают твердость.

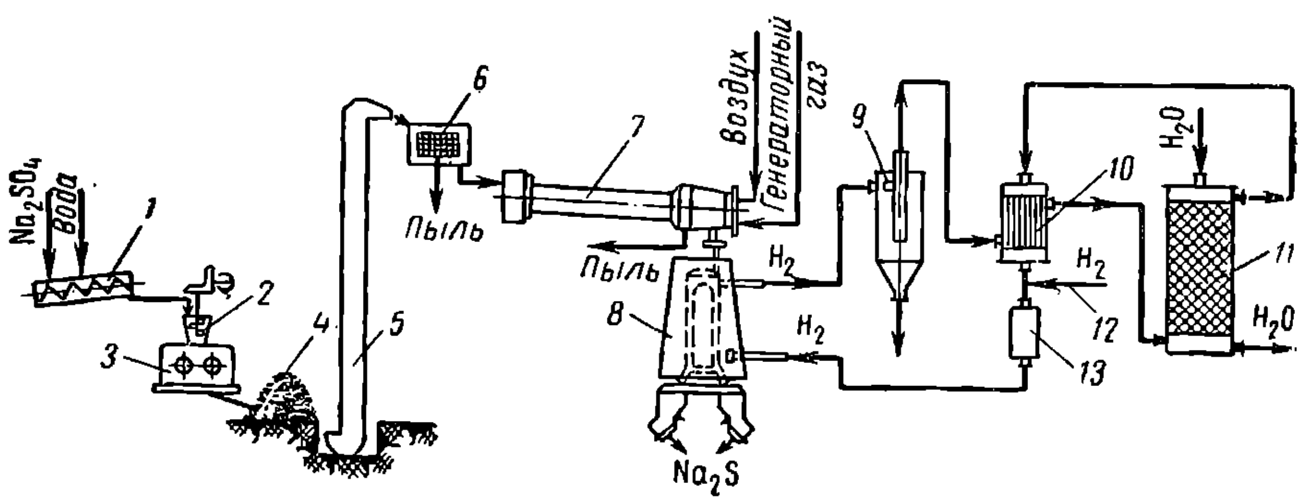


Рис. 31. Схема получения гранулированного сернистого натрия:

1 — шнек; *2* — бункер с мешалкой; *3* — вальцовый пресс; *4* — склад для вылеживания; *5* — элеватор; *6* — барабанное сито; *7* — горизонтальная вращающяся печь; *8* — шахтная печь; *9* — циклон; *10* — теплообменник; *11* — башня-холодильник; *12* — смеситель; *13* — электронагреватель

Отвердевшие гранулы сульфата натрия из склада *4* через бункер, снабженный автоматическими весами и тарельчатым питателем, поступают на элеватор *5*, который подает их на вращающееся барабанное сито *6*. Здесь отсеиваются мелкие частицы и пыль, а крупные гранулы идут в горизонтальную вращающуюся печь *7*, обогреваемую газом. В печи гранулы нагреваются до 500—600° С, при этом гранулированный сульфат обезвоживается и освобождается от избыточной поваренной соли (содержание NaCl доводится до 0,1%). Непосредственно из печи *7* гранулы попадают в восстановительную шахтную печь *8* через специальное газонепроницаемое загрузочное устройство. В этой печи восстанавливается Na_2SO_4 до Na_2S водородом. Гранулы, выходящие из печи *8*, содержат 96—97% Na_2S. Гранулы из печи с помощью вращающегося устройства выгружают в два бункера, снабженные двойными затворами. Производительность печи около 7000 *кг/сутки*. Водород, вступающий в печь *8*, предварительно нагревается в электрическом подогревателе *13* до 700—800° С. Подогреватель заполнен графитовыми шарами диаметром 40 *мм*.

Шахтная печь круглой формы заключена в стальной кожух и футерована шамотным кирпичом. Для уменьшения потерь тепла пространство между кожухом и футеровкой засыпано кизельгуром. Печь имеет три вертикальные камеры, в центральной части выложен грибовидный выступ. Такое устройство способствует равномерному движению материала в печи и равномерному распределению водорода по всему поперечному сечению печи. Водород подается в каждую камеру посредством трех вентилей, штурвалы которых установлены снаружи. Равномерность распределения водорода контролируют с помощью термопар. На крыше печи находятся три шаровых затвора, что дает возможность измерять штангой высоту загрузки отдельных камер во время работы печи без значительных потерь водорода.

Водород уходит из печи при температуре около 650° С и поступает в циклон *9*, где освобождается от сульфатной пыли. Очищенный от пыли водород поступает в теплообменник *10*, где отдает тепло холодному водороду. Водород из теплообменника с температурой 150° С подается в башню-холодильник *11*, в которой конденсируется вода, выделяющаяся по реакции (1). Холодильник заполнен керамиковыми кольцами размером $50 \times 50 \times 5$ *мм*; охлаждающая вода распределяется по насадке с помощью дюз. Водород выходит из холодильника с температурой 25—30° С. Холодный водород нагревается в теплообменнике до 400° С и смешивается со свежим водородом в смесителе *12*. Затем смесь поступает в электронагреватель *13*. Циркуляция водорода осуществляется посредством воздуходувки производительностью 2400 $м^3/ч$, обеспечивающей шестикратный обмен водорода под избыточным давлением $0{,}05 \cdot 10^5$ $н/м^2$.

Как указано выше, в качестве сырья для производства сульфиграна применяют сульфат натрия, содержащий не более 1—1,5% NaCl и 3—3,5% свободной H_2SO_4 в пересчете на SO_3. Водород должен содержать 97—99% H_2 и не более 20—30 $г/м^3$ H_2O. Процесс восстановления проходит в присутствии катализатора. В качестве катализатора применяют колчеданный огарок в количестве 0,2—0,3% от массы сульфата. Сульфигран имеет серо-коричневый цвет. При длительном хранении на воздухе он медленно окисляется. В присутствии влаги может воспламениться.

Преимущества метода получения сульфиграна: высокая степень использования сульфата натрия, сравнительно небольшой расход энергии, выпуск высококонцентрированного и легко транспортируемого продукта, что особенно важно для таких крупных потребителей сернистого натрия, как анилино-красочная промышленность, кожевенная и др. Недостаток производства гранулированного сернистого натрия — зависимость от наличия источника отбросного водорода. Широкое развитие электролитических процессов в ближайшие годы позволяет иметь избыток отбросного водорода, который может быть использован для получения гранулированного сернистого натрия.

Шахтная печь для получения гранулированного сернистого натрия

Исходные данные

Состав исходного сырья — сульфата натрия (в %):

Na_2SO_4	95
H_2SO_4	1,5
$NaCl$	1,2
Fe	0,2
нерастворимый остаток	0,5
влажность по разности	$100-(95+1,5+1,2+0,2+0,5)=1,6$

Производительность печи (в *кг/сутки* сульфиграна) . . . 7000

Состав готового продукта (в %):

Na_2S	96,0
Na_2SO_3	0,9
$Na_2S_2O_3$	0,5
$NaHS$	0,8
Na_2CO_3	0,5
Fe	0,37
нерастворимый остаток	0,93

Состав исходного газа (в % по объему):

водород	97,00
азот	2,37
хлор	0,63

Материальный расчет

1) Производительность печи 7000 *кг* сульфиграна с содержанием 96% Na_2S. В пересчете на 100% Na_2S получим

$$\frac{7000\cdot 96}{100}=6720\ \textit{кг}.$$

2) Расход сульфата натрия (100%) для получения данного количества сернистого натрия

$$\frac{142\cdot 6720}{78}=12\,230\ \textit{кг}.$$

В 7000 *кг* сульфиграна содержится:

$$7000\cdot 0,009=63\ \textit{кг}\ Na_2SO_3,$$

$$7000\cdot 0,005=35\ \textit{кг}\ Na_2S_2O_3$$

$$7000\cdot 0,008=56\ \textit{кг}\ NaHS,$$

$$7000\cdot 0,005=35\ \textit{кг}\ Na_2CO_3.$$

Для образования этих количеств побочных продуктов необходимо загрузить излишек сульфата натрия, который приближенно можно рассчитать по уравнениям (2), (4), (5), (6).

Присутствие Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $NaHS$ и Na_2CO_3 в сульфигране установлено аналитически. Реакция (6) возможна в самом начале шахтной печи при наличии остатков серной кислоты. Реакции (4) и (5) протекают только в присутствии CO_2, который может поступать с водородом или выделяться при диссоциации нерастворимого остатка сульфата натрия. При составлении материального баланса CO_2 выделен в отдельную строчку без указания источников поступления.

По реакции (2) получается 63 *кг* Na_2SO_3, причем расходуется

$$\frac{142 \cdot 63}{126} = 71 \text{ кг } Na_2SO_4, \qquad \frac{2 \cdot 63}{126} = 1 \text{ кг } H_2$$

и образуется

$$\frac{18 \cdot 63}{126} = 9 \text{ кг воды.}$$

По реакции (4) получается 35 *кг* $Na_2S_2O_3$ и соответствующее количество Na_2CO_3. Расходуется

$$\frac{2 \cdot 142 \cdot 35}{158} = 63 \text{ кг } Na_2SO_4,$$

водорода

$$\frac{2 \cdot 4 \cdot 35}{158} = 2 \text{ кг},$$

$$\frac{44 \cdot 35}{158} = 10 \text{ кг } CO_2.$$

Образуется

$$\frac{106 \cdot 35}{158} = 24 \text{ кг } Na_2CO_3,$$

$$\frac{4 \cdot 18 \cdot 35}{158} = 16 \text{ кг } H_2O.$$

По реакции (5) должно получиться $35 - 24 = 11$ *кг* Na_2CO_3 и соответствующее количество $NaHS$. Расходуется

$$\frac{2 \cdot 142 \cdot 11}{106} = 30 \text{ кг } Na_2SO_4,$$

$$\frac{2 \cdot 8 \cdot 11}{106} = 2 \text{ кг } H_2,$$

$$\frac{44 \cdot 11}{106} = 5 \text{ кг } CO_2.$$

Образуется

$$\frac{2 \cdot 56 \cdot 11}{106} = 12 \text{ кг } NaHS.$$

$$\frac{7 \cdot 18 \cdot 11}{106} = 14 \text{ кг паров } H_2O.$$

По реакции (6) должно получиться $56 - 12 = 44$ *кг* NaHS. Расходуется

$$\frac{142 \cdot 44}{2 \cdot 56} = 56 \text{ кг } Na_2SO_4,$$

$$\frac{98 \cdot 44}{2 \cdot 56} = 39 \text{ кг } H_2SO_4,$$

$$\frac{8 \cdot 2 \cdot 44}{2 \cdot 56} = 6 \text{ кг } H_2.$$

Кроме NaHS, образуется вода в количестве

$$\frac{8 \cdot 18 \cdot 44}{2 \cdot 56} = 57 \text{ кг}.$$

Необходимое количество сульфата натрия на образование побочн продуктов реакций (2), (4), (5), (6)

$$71 + 63 + 30 + 56 = 220 \text{ кг}.$$

Общий расход сульфата натрия

$$12\,230 + 220 = 12\,450 \text{ кг}.$$

В пересчете на исходный сульфат натрия потребуется

$$\frac{12\,450 \cdot 100}{95} = 13\,105 \text{ кг}.$$

На основании полученных данных определяем состав сульфата поступающего в шихту за сутки.

Na_2SO_4	$13\,105 \cdot 0{,}95 =$	$12\,450$ *кг*
H_2SO_4	$13\,105 \cdot 0{,}015 =$	197 *кг*
$NaCl$	$13\,105 \cdot 0{,}012 =$	157 *кг*
Fe	$13\,105 \cdot 0{,}002 =$	26 *кг*
нерастворимый остаток	$13\,105 \cdot 0{,}005 =$	65 *кг*
вода	$13\,105 \cdot 0{,}016 =$	210 *кг*
Итого		$13\,105$ *кг*

До загрузки в шахтную печь гранулированный сульфат прокаливают при 600—650° С в горизонтальной вращающейся печи. При этом шихта освобождается от влаги, поваренной соли и части серной кислоты, т. е. уменьшается по массе на

$$210 + 157 + (197 - 39) = 525 \text{ кг},$$

где 39 — количество серной кислоты, оставшееся после прокаливания в горизонтальной печи и затем пошедшее на получение $NaHS$, *кг*.

Таким образом, в шахтную печь поступает сульфат в количестве

$$13\,105 - 525 = 12\,580 \text{ кг}.$$

Количество водорода, идущего:

на восстановление сульфата натрия до Na_2S

$$\frac{12\,230 \cdot 4 \cdot 2}{142} = 694 \text{ кг},$$

на восстановление других примесей

$$1 + 2 + 2 + 6 = 11 \text{ кг}.$$

Общий расход водорода

$$694 + 11 = 705 \text{ кг}.$$

Циркулирует газа 57 600 $м^3$ с содержанием 97% водорода (из практических данных), что составляет

$$\frac{0{,}97 \cdot 57\,600 \cdot 2{,}016}{22{,}4} = 5028 \text{ кг } H_2.$$

Всего поступает в печь

$$705 + 5028 = 5733 \text{ кг } H_2.$$

Образуется воды по реакции (1)

$$\frac{6720 \cdot 4 \cdot 18}{78{,}0} = 6204 \text{ кг}.$$

Количество воды, образовавшееся при получении примесей,

$$9 + 16 + 14 + 57 = 96 \text{ кг.}$$

Всего выделится воды 6300 *кг*.

Сводную таблицу материального баланса шахтной печи студенты составляют самостоятельно.

Тепловой расчет

Исходные данные

Количество и состав поступающих и образующихся веществ — по материальному балансу.

Температура сульфата, поступающего в шахтную печь (в °С)	600
Температура сульфиграна, выгружаемого из печи (в °С)	650
Температура водорода, поступающего в печь (в °С)	700
Температура отходящих газов из печи (в °С)	640

Приход тепла.

1) С поступающим сульфатом при 600° С. Энтальпия сульфата натрия в диапазоне от 245 до 884° С может быть вычислена по уравнению

$$i = 2{,}848 \cdot 10^{-4} t^2 + 1{,}012 t + 47{,}35 \text{ кдж на 1 кг } Na_2SO_4.$$

Отсюда при 600° С энтальпия сульфата

$$2{,}848 \cdot 10^{-4} \cdot 600^2 + 1{,}012 \cdot 600 + 47{,}35 = 757 \text{ кдж/кг},$$

$$Q_{\text{сульфат}} = 12\,580 \cdot 757 = 9\,523\,000 \text{ кдж/сутки}.$$

2) Тепло, вносимое газами,

$$Q_{\text{г}} = \left(m_{H_2} c_{H_2} + m_{N_2} c_{N_2} + m_{Cl_2} c_{Cl_2} \right) t,$$

$$Q_{\text{г}} = (5733 \cdot 14{,}604 + 1947 \cdot 1{,}089 + 1331 \cdot 0{,}515)\, 700 = 60\,571\,000 \text{ кдж/сутки}.$$

Общий приход тепла

$$9\,523\,000 + 60\,571\,000 = 70\,094\,000 \text{ кдж/сутки}.$$

Расход тепла.

1) Тепло, уносимое с сульфиграном. Энтальпия сульфида натрия в диапазоне от 0 до 750° С может быть определена по уравнению

$$i = 4{,}395 \cdot 10^{-4} t^2 + 1{,}302 t \text{ кдж/кг } Na_2S.$$

Отсюда, пренебрегая примесями, т. е. считая теплоемкость сульфиграна равной теплоемкости Na_2S, имеем при 650° С

$$= 4{,}395 \cdot 10^{-4} \cdot 650^2 + 1{,}302 \cdot 650 = 1032 \text{ кдж/кг}.$$

$$Q_{\text{сульфигр.}} = 7000 \cdot 1032 = 7\,224\,000 \text{ кдж/сутки}.$$

2) Расход тепла на реакцию 1

$$Na_2SO_4\,(\alpha) + 4H_2\,(г) = Na_2S\,(т) + 4H_2O\,(г) + q,$$

$$q = 389{,}1 + 4 \cdot 241{,}84 - 1384{,}00 = -27{,}54 \text{ кдж/моль},$$

$$\text{или} \quad \frac{-27{,}54 \cdot 1000}{78} = -353 \text{ кдж/кг } Na_2S,$$

$$Q_{\text{реакции}} = 353 \cdot 6720 = 2\,370\,000 \text{ кдж/сутки.}$$

3) Тепло, уносимое газами и парами воды,

$$Q_г = \left(m_{H_2} c_{H_2} + m_{N_2} c_{N_2} + m_{Cl_2} c_{Cl_2} + m_{H_2O} c_{H_2O}\right) t,$$

$$Q_г = (5028 \cdot 14{,}576 + 1947 \cdot 1{,}082 + 1331 \cdot 0{,}514 + 6300 \cdot 2{,}013)\, 640 =$$

$$= 56\,807\,000 \text{ кдж/сутки.}$$

Тепло испарения воды учтено при расчете тепла реакции, а потому здесь берется не i_{H_2O}, а c_{H_2O}.

Общий расход тепла по п. 1—3

$$7\,224\,000 + 2\,370\,000 + 56\,807\,000 = 66\,401\,000 \text{ кдж/сутки.}$$

4) Потери тепла в окружающую среду по разности

$$70\,094\,000 - 66\,401\,000 = 3\,693\,000 \text{ кдж/сутки,}$$

т. е. около 5% от прихода тепла, что соответствует обычным цифрам.

Сводную таблицу теплового баланса шахтной печи студенты составляют самостоятельно.

3. Производство сернокислого алюминия

Сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ выпускается промышленностью двух сортов: очищенный и неочищенный. Последний в зависимости от сырья, применяемого при его производстве, носит название коагулянт.

Очищенный сернокислый алюминий применяют для проклейки высших сортов бумаги, в качестве протравы при крашении тканей, при изготовлении невоспламеняющихся хлопчатобумажных тканей, при дублении кож, а также для получения других солей алюминия (уксуснокислого алюминия, основной соли сернокислого алюминия и т. д.).

Неочищенный сернокислый алюминий (коагулянт) применяют главным образом для очистки воды. Применение сернокислого алюминия для очистки воды основано на свойстве последнего выделять гидроокись алюминия при действии бикарбонатов кальция и магния:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2 \quad (1)$$

Образующаяся гидроокись алюминия и является коагулирующим реагентом.

В процессе гидролиза сернокислого алюминия образуется ряд промежуточных соединений — основных солей, дающих в конечном итоге гидроокись:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O \longrightarrow Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + H_2SO_4 \quad (2)$$

$$Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow Al_2(SO_4)(OH)_4 + H_2SO_4 \quad (3)$$

$$Al_2(SO_4)(OH)_4 + 2H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + H_2SO_4 \quad (4)$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \quad (5)$$

В связи с развитием промышленности и ростом городов значительно повысилась потребность в сернокислом алюминии для очистки воды.

Основным сырьем для производства сернокислого алюминия служат каолин и серная кислота. Для получения сернокислого алюминия, пригодного для очистки воды, могут быть использованы, кроме каолина, местные глины, имеющиеся во многих районах Советского Союза. Для получения коагулянта можно также применять нефелин или алунит $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al(OH)_3$. Получение сернокислого алюминия из алунитовой руды более выгодно, чем из каолина, так как расход серной кислоты в два раза меньше.

Производство очищенного сернокислого алюминия

Технологическая схема производства очищенного сернокислого алюминия изображена на рис. 32. Каолин с 35—40% Al_2O_3 поступает в глиномялку *1*, где измельчается на небольшие куски. Из глиномялки куски поступают в прокалочную печь *2*, обогреваемую природным газом. Прокалочная печь представляет собой цилиндрический вращающийся барабан, установленный с небольшим уклоном. Прокалку ведут при 700—750° С. Природный газ и воздух поступают в прокалочную печь навстречу потоку каолина. Прокаленный каолин поступает в шаровую мельницу *3*, где измельчается, а затем элеватором *4*, подается в бункер *5*. Отсюда через весы *6* шнеком *7* он загружается в реактор *8*, куда предварительно из мерников *9* и *10* залиты серная кислота и вода. В реакторе *8*, называемом в промышленности «черным котлом», каолин разлагается серной кислотой при 110—115° С и непрерывном перемешивании.

По окончании процесса разложения реакционную массу разбавляют промывными водами, поступающими из бака *11*. Затем реакционная масса шламовым центробежным насосом (на схеме не показан) передается в промежуточный бак *12*. Из бака *12* пульпа поступает на фильтр *13*. Шлам на фильтре промывается водой, а полученные промывные воды

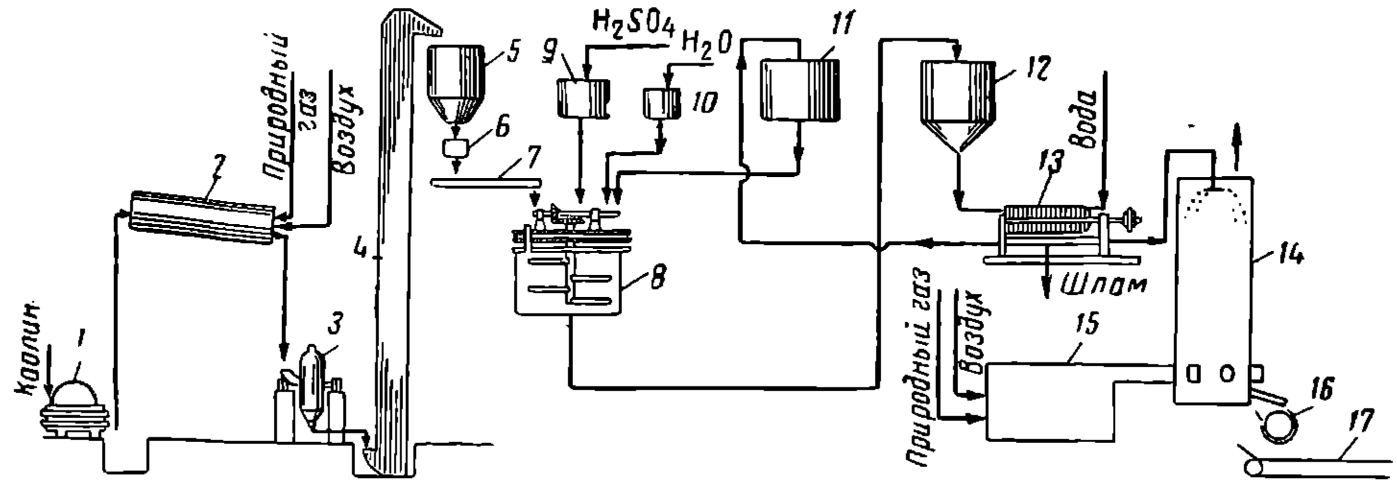


Рис. 32. Схема производства очищенного сернокислого алюминия:

1 — глиномялка; *2* — прокалочная печь; *3* — шаровая мельница; *4* — элеватор; *5* — бункер; *6* — автоматические весы; *7* — шнек; *8* — реактор; *9* — мерник для серной кислоты; *10* — мерник для воды; *11* — бак для промывных вод; *12* — промежуточный бак; *13* — фильтр; *14* — полая башня; *15* — топка; *16* — барабанный кристаллизатор; *17* — транспортер

перекачиваются в бак *11*. Фильтрат поступает на упарку в полую башню *14*. Башня обогревается топочными газами, получаемыми при сжигании природного газа в топке *15*. Упаренный раствор кристаллизуется в виде $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ на поверхности барабанного кристаллизатора *16*, а затем транспортером *17* подается на склад.

Материальный расчет разложения

Исходные данные

Процесс разложения производится в аппарате периодического действия, а поэтому расчет ведем на одну загрузку.

Производительность установки по прокаленному каолину (в *кг*)	2000
Состав прокаленного каолина (в %):	
Al_2O_3	38,0
Fe_2O_3	2,8
SiO_2	57,0
примеси	2,2
Концентрация H_2SO_4 (в %)	74,5

Степень извлечения (в %):	
Al_2O_3	88
Fe_2O_3	90
Избыток H_2SO_4 (в % от массы каолина)	0,9
Концентрация раствора в конце процесса разложения [в % $Al_2(SO_4)_3$]	45

Примеси (считая на CaO) полностью взаимодействуют с серной кислотой, давая нерастворимый осадок.

С 2000 *кг* прокаленного каолина в реактор вводится 760 *кг* Al_2O_3, 56 *кг* Fe_2O_3, 1140 *кг* SiO_2 и 44 *кг* примесей. Из этого количества переходит в раствор $760 \cdot 0{,}88 = 669$ *кг* Al_2O_3 и $56 \cdot 0{,}90 = 50$ *кг* Fe_2O_3. На растворение 669 *кг* Al_2O_3 по реакции

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

потребуется

$$\frac{669 \cdot 3 \cdot 98}{102} = 1928 \text{ кг } H_2SO_4,$$

причем образуется

$$\frac{669 \cdot 342}{102} = 2243 \text{ кг } Al_2(SO_4)_3 \text{ и}$$

$$\frac{669 \cdot 3 \cdot 18}{102} = 354 \text{ кг воды.}$$

На растворение 50 *кг* Fe_2O_3 по аналогичной реакции потребуется

$$\frac{50 \cdot 3 \cdot 98}{159{,}7} = 92 \text{ кг } H_2SO_4,$$

причем образуется

$$\frac{50 \cdot 399{,}7}{159{,}7} = 125 \text{ кг } Fe_2(SO_4)_3 \quad \text{и} \quad \frac{50 \cdot 3 \cdot 18}{159{,}7} = 17 \text{ кг воды.}$$

На взаимодействие с 44 *кг* примесей (условно принимаем их как CaO) пойдет по реакции

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$$

$$\frac{44 \cdot 98}{56} = 77 \text{ кг } H_2SO_4$$

и образуется

$$\frac{44 \cdot 136}{56} = 107 \text{ кг } CaSO_4 \quad \text{и} \quad \frac{44 \cdot 18}{56} = 14 \text{ кг воды.}$$

Из 107 *кг* $CaSO_4$ после присоединения воды получится

$$\frac{107 \cdot 172}{136} = 135 \text{ кг } CaSO_4 \cdot 2H_2O,$$

что требует $135 - 107 = 28$ *кг* воды. Общий расход H_2SO_4 $1928 + 92 + 77 = 2097$ *кг*. Кроме того, вводится избыток H_2SO_4 в количестве 0,2% от массы каолина, т. е. $2000 \cdot 0{,}002 = 4$ *кг*. В реактор поступает $2097 + 4 = 2101$ *кг* H_2SO_4.

В твердом виде остается $760 - 669 = 91$ *кг* Al_2O_3, $56 - 50 = 6$ *кг* Fe_2O_3, 1140 *кг* SiO_2 и 135 *кг* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; общая масса шлама 1372 *кг*.

Массу воды, испаряющейся с 1 $м^2$ поверхности раствора в 1 *ч*, определяем по формуле

$$m_{исп} = \left(\frac{P_п - P_а}{6666}\right)^{1,2} = \left(\frac{101\,325 - 0{,}7 \cdot 0{,}023 \cdot 10^5}{6666}\right)^{1,2} = 14{,}96^{1,2} = 25{,}7 \text{ кг/м}^2\cdot\text{ч},$$

где $m_{исп}$ — масса воды, испаряющейся с 1 $м^2$ поверхности раствора в 1 *ч*, *кг/м²·ч*; $P_п$ — давление пара воды над зеркалом испарения — принимается равным внешнему барометрическому давлению, $н/м^2$; $P_а$ — давление водяных паров в окружающем воздухе при 20° С и относительной влажности 70%, $н/м^2$.

Поверхность раствора (спокойная)

$$\frac{\pi D^2}{4} = \frac{3{,}14 \cdot 2{,}5^2}{4} = 4{,}9 \text{ м}^2.$$

Поверхность бурлящего раствора $4{,}9 \cdot 1{,}6 = 7{,}8$ $м^2$. Принятый диаметр аппарата 2,5 *м*. Испарение с указанной интенсивностью будет происходить в течение 1,5 *ч*. Тогда всего испарится $25{,}7 \cdot 7{,}8 \cdot 1{,}5 = 300$ *кг* воды.

По условию, в растворе в конце разложения содержится 45% $Al_2(SO_4)_3$. Это значит, что масса раствора в конце процесса составит $\frac{2243}{0{,}45} = 4984$ *кг*. В это число не входят 1372 *кг* шлама. Общая масса пульпы $4984 + 1372 = 6356$ *кг*. С учетом испаряющейся воды в реактор нужно ввести 6656 *кг* реагентов.

Для определения массы воды, подаваемой в реактор, учитываем, что серная кислота содержит 74,5% H_2SO_4. Тогда для введения 2101 *кг* H_2SO_4 необходимо $\frac{2101}{0{,}745} = 2820$ *кг* серной кислоты. Таким образом, в реактор поступит (не считая воды) 2000 *кг* каолина и 2820 *кг* серной кислоты, а всего 4820 *кг* исходных веществ. Остальные $6656 - 4820 = 1836$ *кг* составит вода, вводимая в жидком виде и в виде пара. Соотношение между количеством жидкой воды и количеством пара определяется тепловым расчетом.

Сводный материальный баланс разложения (на одну загрузку)

Приход		Расход	
статья	*кг*	статья	*кг*
Каолин прокаленный:		Раствор:	
Al_2O_3	760	$Al_2(SO_4)_3$	2243
Fe_2O_3	56	$Fe_2(SO_4)_3$	125
SiO_2	1140	H_2SO_4	4
примеси	44	H_2O	2612
Итого каолина	2000	Итого раствора	4984
Серная кислота:		Шлам:	
H_2SO_4	2101	Al_2O_3	91
H_2O	719	Fe_2O_3	6
Итого кислоты	2820	SiO_2	1140
Вода в виде жидкости и пара	1836	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	135
Всего	6656	Итого шлама	1372
		Итого пульпы	6356
		Вода испарившаяся	300
		Всего	6656

Тепловой расчет разложения

Исходные данные

Сводный материальный баланс процесса (см. выше)
Температура каолина (в °С) 20
Температура серной кислоты (в °С) . . . 20
Температура воды (в °С) 20
Давление насыщенного водяного пара (в $н/м^2$) $5 \cdot 10^5$

Приход тепла.

1) Физическое тепло каолина

$$Q_1 = 2000 \cdot 1{,}25 \cdot 20 = 50\,000 \text{ кдж},$$

где 1,25 — теплоемкость каолина, *кдж/кг·град.*

2) Физическое тепло серной кислоты

$$Q_2 = 2820 \cdot 38{,}5 = 109\,000 \text{ кдж},$$

где 38,5 — энтальпия 74,5%-ной серной кислоты при 20° С, *кдж/кг.*

3) Физическое тепло воды $Q_3 = x \cdot 83{,}9$ *кдж*, где x — количество жидкой воды, подаваемой в реактор, *кг*; 83,9 — энтальпия воды при 20° С, *кдж/кг*.

4) Физическое тепло пара

$$Q_4 = (1836 - x)\,2749 = 5\,047\,000 - 2749x \text{ кдж},$$

где $(1836 - x)$ — количество острого пара, подаваемого в реактор, *кг*; 2749 — энтальпия пара при $5 \cdot 10^5$ *н/м²*, *кдж/кг*.

5) Теплота разбавления серной кислоты — зависит от соотношения $H_2O : H_2SO_4$. Однако количество жидкой воды, вводимой в реактор, определится только после всего расчета, для которого необходимо знать это количество. Поэтому применяем метод последовательных приближений. В качестве первого приближения считаем, что количество жидкой воды, вводимой в реактор, составляет 1000 *кг*. Тогда 2101 *кг* H_2SO_4 оказывается разбавленным $719 + 1000 = 1719$ *кг* воды. Пересчитываем килограммы в киломоли. Имеем

$$m_{H_2SO_4} = \frac{2101}{98} = 21{,}4 \text{ кмоль}, \quad m_{H_2O} = \frac{1719}{18} = 95{,}5 \text{ кмоль},$$

или

$$\frac{95{,}5}{21{,}4} = 4{,}463 \text{ кмоль } H_2O \text{ на 1 кмоль } H_2SO_4;$$

$$q_{\text{разб}} = \frac{n\,74\,730}{n + 1{,}7983} = \frac{4{,}463 \cdot 74\,730}{4{,}463 + 1{,}7983} = 53\,267 \text{ кдж/кмоль } H_2SO_4,$$

где n — число киломолей воды на 1 *кмоль* H_2SO_4.

Это теплота разбавления моногидрата, а мы разбавляем 74,5%-ную кислоту. Поэтому надо определить тепло, уже выделившееся при получении этой кислоты. Имеем

$$n = \frac{(100 - 74{,}5) \cdot 98}{18 \cdot 74{,}5} = 1{,}8635 \text{ кмоль } H_2O \text{ на 1 кмоль } H_2SO_4,$$

$$q_{\text{разб}} = \frac{1{,}8635 \cdot 74730}{1{,}8635 + 1{,}7983} = 38\,030 \text{ кдж на 1 кмоль } H_2SO_4.$$

При разбавлении в реакторе на 1 *кмоль* H_2SO_4 выделится тепла

$$53\,267 - 38\,030 = 15\,237 \text{ кдж или всего } Q_5 = 15\,237 \cdot 21{,}4 = 326\,000 \text{ кдж}.$$

6) Теплота реакции разложения каолина

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$\Delta H = (-3434 - 3 \cdot 285{,}84) - (-1675 - 3 \cdot 811{,}30) = -182{,}62 \text{ кдж/моль}.$$

Отсюда

$$Q = -\Delta H = 182{,}62\ кдж/моль,\quad Q_6 = \frac{182{,}62 \cdot 1000 \cdot 669}{102} = 1\,198\,000\ кдж.$$

Теплотами реакции образования $Fe_2(SO_4)_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ пренебрегаем. Общий приход тепла

$$Q_{пр} = 50\,000 + 109\,000 + 83{,}9x + 5\,047\,000 - 2749x + 326\,000 + 1\,198\,000 =$$
$$= 6\,730\,000 - 2665{,}1x\ кдж.$$

Расход тепла.

1) Физическое тепло испарившейся воды

$$Q_1 = 300 \cdot 2676 = 803\,000\ кдж.$$

2) Физическое тепло шлама

$$Q_2 = 1372 \cdot 0{,}9 \cdot 110 = 136\,000\ кдж,$$

где 0,9 — теплоемкость шлама (по SiO_2) *кдж/кг·град.*

3) Физическое тепло раствора

$$Q_3 = 4984 \cdot 2{,}72 \cdot 110 = 1\,491\,000\ кдж,$$

причем

$$2{,}72 = 0{,}92 \cdot 0{,}45 + 4{,}19 \cdot 0{,}55,$$

где 0,92 — теплоемкость $Al_2(SO_4)_3$, *кдж/кг·град*; 4,19 — теплоемкость воды, *кдж/кг·град.*

4) Потери тепла в окружающую среду.

При внешних размерах реактора $d = 2{,}64$ *м* и $H = 2{,}57$ *м*, теплоотдающая поверхность равна

$$3{,}14 \cdot 2{,}64 \cdot 2{,}57 + \frac{3{,}14 \cdot 2{,}64^2}{4} = 26{,}8\ м^2.$$

Коэффициент теплоотдачи β_2 при температуре наружной поверхности аппарата 40° С составляет

$$\beta_2 = 9{,}3 + 0{,}058 \cdot 40 = 11{,}6\ вт/м^2 \cdot град.$$

Потери тепла при температуре внешнего воздуха 20° С за 2 *ч.*

$$Q_4 = 11{,}6 \cdot 26{,}8\,(40 - 20)\,2 \cdot 3600 \cdot 10^{-3} = 45\,000\ кдж.$$

Общий расход тепла

$$Q_{расх} = 803\,000 + 136\,000 + 1\,491\,000 + 45\,000 = 2\,475\,000\ кдж.$$

По уравнению теплового баланса приход тепла равен расходу, т. е.

$$6\,730\,000 - 2665,1\,x = 2\,475\,000,$$

$$x = \frac{6\,730\,000 - 2\,475\,000}{2665,1} = 1596 \text{ кг},$$

что очень резко отличается от принятого — 1000 *кг*. Поэтому вторично рассчитываем приход тепла от разбавления серной кислоты. Принимаем что в жидком виде вводится 1600 *кг* воды. Тогда

$$m_{H_2O} = \frac{719 + 1600}{18} = 128,8 \text{ кмоль}$$

или соотношение $H_2O : H_2SO_4$ составляет $\frac{128,8}{21,4} = 6,02$ *кмоль* H_2O на 1 *кмоль* H_2SO_4.

$$q_{разб} = \frac{6,02 \cdot 74\,730}{6,02 + 1,7983} = 57\,541 \text{ кдж/кмоль } H_2SO_4.$$

При разбавлении на 1 *кмоль* H_2SO_4 выделится тепла

$$57\,541 - 38030 = 19511 \text{ кдж, или всего } 19\,511 \cdot 21,4 = 418\,000 \text{ кдж}.$$

Тогда общий приход тепла составит

$$Q_{пр} = 50\,000 + 109\,000 + 83,9x + 5\,047\,000 - 2749x + 418\,000 + 1\,198\,000 =$$
$$= 6\,822\,000 - 2665,1x \text{ кдж}.$$

Расход тепла останется без изменений — 2 475 000 *кдж*. Тогда

$$x = \frac{6\,822\,000 - 2\,475\,000}{2665,1} = 1631 \text{ кг}.$$

Третьего перерасчета не производим.

Таким образом, из 1836 *кг* воды, вводимой в реактор, 1631 *кг* поступает в жидком виде, а остальные 205 *кг* — в виде острого пара.

С водой поступает $83,9 \cdot 1631 = 137\,000$ *кдж*, с паром $205 \cdot 2749 = 563\,000$ *кдж*. Общий приход тепла

$$50\,000 + 109\,000 + 137\,000 + 563\,000 + 418\,000 + 1\,198\,000 = 2\,475\,000 \text{ кдж}.$$

Сводный тепловой баланс разложения (на одну загрузку)

Приход		Расход	
статья	кдж	статья	кдж
С каолином	50 000	Со шламом	136 000
С серной кислотой	109 000	С раствором	1 491 000
С водой	137 000		
С паром	563 000	Итого с пульпой	1 627 000
Тепло разбавления	418 000		
Тепло реакции	1 198 000	С паром	803 000
		Потери	45 000
Всего	2 475 000	Всего	2 475 000

Материальный расчет разбавления, фильтрации и промывки.

Исходные данные

Пульпа после разложения, состав и количество (см. выше).
Концентрация раствора, подаваемого на фильтрацию [в % $Al_2(SO_4)_3$] . . . 21,4
Отношение твердой и жидкой фаз (Т : Ж) в шламе, подаваемом на промывку 1 : 1
Содержание влаги в промытом шламе (в %) 30
Содержание увлеченных солей в промытом шламе (в % от массы сухого шлама) 0,3

Так как разложение суммарно длится 2 *ч*, а фильтрация и промывка идут непрерывно, то расчет ведем на то количество пульпы, которое получается из одной загрузки, с последующим пересчетом на 1 *ч*.

С промытым шламом теряется $1372 \cdot 0{,}003 = 4$ *кг* солей. Пренебрегая небольшими количествами $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4, считаем, что все эти потери падают на $Al_2(SO_4)_3$. Тогда в виде фильтрата должно выводиться $2243 - 4 = 2239$ *кг* $Al_2(SO_4)_3$, 125 *кг* $Fe_2(SO_4)_3$ и 4 *кг* H_2SO_4. Концентрация раствора, поступающего на фильтрацию, 21,4% $Al_2(SO_4)_3$. Тогда масса фильтрата составит 10 463 *кг*, в которых содержится

$$10\,463 - (2239 + 125 + 4) = 8095 \text{ кг воды.}$$

По условию, в шламе, поступающем на промывку, соотношение Т : Ж = 1 : 1, т. е. 1372 *кг* сухого шлама захвачено 1372 *кг* раствора, состав которого такой же, как фильтрат. Тогда имеем: в 1372 *кг* раствора содержится

$$\frac{2239 \cdot 1372}{10\,463} = 294 \text{ кг } Al_2(SO_4)_3,$$

$$\frac{125 \cdot 1372}{10\,463} = 16 \text{ кг } Fe_2(SO_4)_3 \text{ и } \frac{4 \cdot 1372}{10\,463} = 0{,}5 \text{ кг } H_2SO_4.$$

Остальные

$$1372 - (294 + 16 + 0,5) \approx 1062 \text{ кг}$$

составляет вода. Из этого количества 4 *кг* $Al_2(SO_4)$ теряются с промытым шламом, т. е. в промывные воды уходят

$$294 - 4 = 290 \text{ кг } Al_2(SO_4)_3,\ 16 \text{ кг } Fe_2(SO_4)_3 \text{ и } 0,5 \text{ кг } H_2SO_4.$$

Эти промывные воды поступают в реактор на разбавление. Таким образом, в реакторе к моменту спуска разбавленной пульпы в промежуточный бак будет содержаться

$$2243 + 290 = 2533 \text{ кг } Al_2(SO_4)_3,\ 125 + 16 = 141 \text{ кг } Fe_2(SO_4)_3,$$

$$4 + 0,5 = 4,5 \text{ кг } H_2SO_4.$$

Масса раствора (без учета шлама) $\frac{2533}{0,214} = 11\,835,5$ *кг*, в том числе

$$11\,835,5 - (2533 + 141 + 4,5) = 9157 \text{ кг воды}.$$

Из этого количества воды 2612 *кг* были в растворе, находящемся в реакторе до разбавления, т. е. с промывными водами поступило

$$9157 - 2612 = 6545 \text{ кг воды}.$$

Сводный материальный баланс разбавления (на одну загрузку)

Приход		Расход	
статья	*кг*	статья	*кг*
Пульпа:		Пульпа в промежуточный бак и на фильтрацию:	
$Al_2(SO_4)_3$	2 243	$Al_2(SO_4)_3$	2 533
$Fe_2(SO_4)_3$	125	$Fe_2(SO_4)_3$	141
H_2SO_4	4	H_2SO_4	4,5
H_2O	2 612	H_2O	9 157
шлам	1 372	шлам	1 372
Итого пульпы	6 356	**Всего**	13 207,5
Промывные воды:			
$Al_2(SO_4)_3$	290		
$Fe_2(SO_4)_3$	16		
H_2SO_4	0,5		
H_2O	6 545		
Итого промывных вод . .	6 851,5		
Всего	13 207,5		

Сводный материальный баланс фильтрации (на одну загрузку)

Приход		Расход	
статья	кг	статья	кг
Пульпа на фильтрацию:		Фильтрат:	
$Al_2(SO_4)_3$	2 533	$Al_2(SO_4)_3$	2 239
$Fe_2(SO_4)_3$	141	$Fe_2(SO_4)_3$	125
H_2SO_4	4,5	H_2SO_4	4
H_2O	9 157	H_2O	8 095
шлам	1 372		
Всего	13 207,5	Итого фильтрата	10 463
		Шлам на промывку:	
		$Al_2(SO_4)_3$	294
		$Fe_2(SO_4)_3$	16
		H_2SO_4	0,5
		H_2O	1 062
		шлам сухой	1 372
		Итого шлама	2 744,5
		Всего	13 207,5

В шламе после промывки содержится

$$\frac{(1372+4)\,30}{70} = 590 \text{ кг воды.}$$

Таким образом, на промывку надо израсходовать

$$6545 + 590 - 1062 = 6073 \text{ кг воды.}$$

Сводный материальный баланс промывки см. на стр. 426.

Тепловой расчет разбавления.

В результате теплового расчета должна быть определена температура пульпы, поступающей в промежуточный бак.

Приход тепла.

1) Тепло шлама, по расчету разложения, 136 000 *кдж*.

2) Тепло раствора, по расчету разложения, 1 491 000 *кдж*.

3) Тепло промывных вод при 20°С (количеством тепла, поступающим с солями, пренебрегаем) $6545 \cdot 83{,}9 = 549\,000$ *кдж*, где 6545 — масса воды в промывных водах, *кг*; 83,9 — энтальпия воды при 20°С, *кдж/кг*. Общий приход тепла

$$136\,000 + 1\,491\,000 + 549\,000 = 2\,176\,000 \text{ кдж.}$$

Сводный материальный баланс промывки

Приход		Расход	
статья	кг	статья	кг
Шлам на промывку:		Промывные воды:	
$Al_2(SO_4)_3$	294	$Al_2(SO_4)_3$	290
$Fe_2(SO_4)_3$	16	$Fe_2(SO_4)_3$	16
H_2SO_4	0,5	H_2SO_4	0,5
H_2O	1062	H_2O	6545
шлам сухой	1372		
		Итого промывных вод	6851,5
Итого шлама	2744,5	Шлам промытый:	
		$Al_2(SO_4)_3$	4
Вода	6073	шлам сухой	1372
Всего	8817,5	H_2O	590
		Итого шлама	1966
		Всего	8817,5

Расход тепла.

1) Со шламом. При температуре t со шламом уходит

$$1372 \cdot 0{,}9t = 1234{,}8t \text{ кдж}.$$

2) С раствором. Теплоемкость раствора

$$0{,}214 \cdot 0{,}92 + 0{,}786 \cdot 4{,}19 = 3{,}49 \text{ кдж/кг} \cdot \text{град},$$

где 0,214 — концентрация $Al_2(SO_4)_3$; 0,786 = 1 — 0,214 — содержание воды; 0,92 — теплоемкость $Al_2(SO_4)_3$, *кдж/кг · град*; 4,19 — теплоемкость воды, *кдж/кг · град*.

Тогда

$$11\,835{,}5 \cdot 3{,}49t = 41305{,}9t \text{ кдж}.$$

Общий расход тепла

$$1234{,}8t + 41305{,}9t = 42540{,}7t \text{ кдж}.$$

Приход тепла равен расходу. Отсюда

$$t = \frac{2\,176\,000}{42\,540{,}7} = 51°\text{C}.$$

Пульпа, спускаемая в промежуточный бак, имеет температуру Можем принять, что фильтрат, поступающий на упарку, имеет ратуру 40°C. Пересчет данных материального и теплового балан часовую производительность производится студентами самостояте

Материальный расчет упарки раствора серн лого аллюминия в полой башне.

Исходные данные

Раствор на упарку (в *кг/ч*):

$Al_2(SO_4)_3$	. . . .
$Fe_2(SO_4)_3$	. . . .
H_2SO_4	. . . .
H_2O	. . . .
Всего	. . . .

Температура раствора, поступающего на упарку (в °C) . . . .
Температура раствора после упарки (в °C) . . . .
Температура топочных газов на входе в башню (в °C) . . . .
Температура выходящей паро-газовой смеси (в °C) . . . .

Концентрация упаренного раствора должна обеспечивать кристаллизацию та в виде $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.

В целях гарантии кристаллизации количество воды в упаренном рас 2% меньше, чем по теории.

Топочные газы образуются при сжигании природного газа состава (объему):

метан	. . . .
этан	. . . .
двуокись углерода	. . . .
азот	. . . .

Теплотворная способность газа в рабочем состоянии, низшая $Q_н^р$ (в *кдж/к*
Плотность газа ρ (в *кг/нм*^{3}) . . . .
Температура природного газа (в °C) . . . .
Температура воздуха (в °C) . . . .
Относительная влажность воздуха (в %) . . . .

Из 1120 *кг/ч* $Al_2(SO_4)_3$ образуется $\frac{1120 \cdot 666}{342} = 2181$ *кг/ч* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, причем связывается $2181 - 1120 = 1061$ *кг/ч* Из 62 *кг/ч* $Fe_2(SO_4)_3$ образуется $\frac{62 \cdot 562}{400} = 87$ *кг/ч* $Fe_2(SO_4) \cdot 9H_2$(чем связывается $87 - 62 = 25$ *кг/ч* воды. Всего связывается при таллизации $1061 + 25 = 1086$ *кг/ч* воды. По условию, в растворе це выпарки на 2 % воды меньше чем по теории, т. е. 1086 · $= 1064$ *кг/ч*. Таким образом, должно быть выпарено

$$4047 - 1064 = 2983 \text{ кг/ч воды.}$$

Сводный материальный баланс упарки (без учета топочных газов)

Приход		Расход		
статья	кг/ч	статья	кг/ч	%
Раствор на упарку:		Упаренный раствор:		
$Al_2(SO_4)_3$	1120	$Al_2(SO_4)_3$	1120	49,82
$Fe_2(SO_4)_3$	62	$Fe_2(SO_4)_3$	62	2,76
H_2SO_4	2	H_2SO_4	2	0,09
H_2O	4047	H_2O	1064	47,33
Всего	5231	Итого раствора	2248	100,00
		Пар	2983	
		Всего	5231	

Тепловой расчет упарки.

С раствором, поступающим на упарку, вводится

$$5231 \cdot 3{,}49 \cdot 40 = 730\,000 \text{ кдж/ч тепла,}$$

где 3,49 — теплоемкость поступающего раствора, *кдж/кг · град.*

Теплоемкость полученного раствора рассчитываем, принимая теплоемкость $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4, равной теплоемкости $Al_2(SO_4)_3$. Тогда

$$0{,}5267 \cdot 0{,}92 + 0{,}4733 \cdot 4{,}19 = 2{,}47 \text{ кдж/град.}$$

Отсюда с упаренным раствором удаляется тепла

$$2248 \cdot 2{,}47 \cdot 110 = 611\,000 \text{ кдж/ч.}$$

С паром уходит

$$2983 \cdot 2879 = 8\,588\,000 \text{ кдж/ч.}$$

где 2879 — энтальпия перегретого пара при 200°C и парциальном давлении $0{,}4 \cdot 10^5$ *н/м²* (приложение, табл. XXI).

Расход тепла на упарку (без учета потерь)

$$611\,000 + 8\,588\,000 = 9\,199\,000 \text{ кдж/ч,}$$

Необходимо подвести тепла для упарки за счет охлаждения топочных газов

$$9\,199\,000 - 730\,000 = 8\,469\,000 \text{ кдж/ч.}$$

Количество топочных газов, подаваемых в башню, находим, зная количество тепла, отдаваемого при охлаждении от 900 до 200°C газами, образующимися из 1 *кг* природного газа.

Определяем количество воздуха, подаваемого на сжигание, при котором топочные газы будут иметь температуру 900°C.

Теоретический расход кислорода.

Объем 1 *кг* природного газа при нормальных условиях $\frac{1}{0,7296} = 1,371$ *нм*³. В этом объеме содержится $1,371 \cdot 0,979 = 1,342$ *нм*³ метана, $1,371 \cdot 0,001 = 0,0014$ *нм*³ этана, $1,371 \cdot 0,002 = 0,0027$ *нм*³ двуокиси углерода и $1,371 \cdot 0,018 = 0,025$ *нм*³ азота, или $1,342 \cdot 0,7168 = 0,962$ *кг* метана (плотности газов см. приложения, табл. XVIII), $0,0014 \cdot 1,356 = 0,002$ *кг* этана, $0,0027 \cdot 1,9769 = 0,005$ *кг* двуокиси углерода и $0,025 \times 1,25055 = 0,031$ *кг* азота.

На сжигание 0,962 *кг* метана по реакции

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

требуется

$$\frac{0,962 \cdot 2 \cdot 32,0000}{16,043} = 3,838 \text{ кг кислорода.}$$

При этом образуется 2,639 *кг* CO_2 и 2,161 *кг* паров воды.
На сжигание 0,002 *кг* этана по реакции

$$2C_2H_6 + 7O_2 = 4CO_2 + 6H_2O$$

требуется

$$\frac{0,002 \cdot 7 \cdot 32,0000}{2 \cdot 30,070} = 0,007 \text{ кг кислорода.}$$

При этом образуется 0,006 *кг* двуокиси углерода и 0,003 *кг* паров воды. Всего требуется $3,838 + 0,007 = 3,845$ *кг* кислорода или $\frac{3,845}{0,232} = 16,573$ *кг* сухого воздуха, в котором содержится $16,573 \times 0,0005 = 0,008$ *кг* двуокиси углерода и $16,573 - (3,845 + 0,008) = 12,720$ *кг* атмосферного азота. Сухой воздух при 20°C и относительной влажности 70% имеет влагосодержание 0,01042 *кг* H_2O/*кг*. Тогда с 16,573 *кг* сухого воздуха поступит

$$16,573 \cdot 0,01042 = 0,173 \text{ кг паров воды.}$$

В результате сжигания 1 *кг* природного газа в 16,746 *кг* влажного воздуха образуется:

двуокиси углерода

$$2,639 + 0,006 + 0,005 + 0,008 = 2,658 \text{ кг,}$$

азота

$$0{,}031 + 12{,}720 = 12{,}751 \text{ кг},$$

паров воды

$$2{,}161 + 0{,}003 + 0{,}173 = 2{,}164 + 0{,}173 \text{ кг}.$$

Такая запись объясняется тем, что тепло испарения воды, образовавшейся в результате сжигания природного газа, учтено значением $Q_{\text{н}}^{\text{р}}$.

Кроме необходимого воздуха, в топку подается еще и избыточный воздух с тем расчетом, чтобы температура выходящих топочных газов была 900°C. Обозначаем количество избыточного воздуха, подаваемого на 1 *кг* природного газа, через x *кг*.

Приход тепла в топку (на 1 *кг* природного газа).

1) Физическое тепло природного газа

$$Q_1 = (0{,}962 \cdot 2{,}191 + 0{,}002 \cdot 1{,}672 + 0{,}005 \cdot 0{,}831 + 0{,}031 \cdot 1{,}022)\, 20 = 42{,}9 \text{ кдж}$$

(теплоемкости газов см. приложение, табл. I).

2) Физическое тепло воздуха

$$Q_2 = (16{,}573 + x)\, 46{,}47 = 770{,}1 + 46{,}47x \text{ кдж}$$

(энтальпию влажного воздуха см. приложение, табл. XIX).

3) Теплотворная способность природного газа $Q_3 = 35\,000$ *кдж*.

Общий приход тепла

$$42{,}9 + 770{,}1 + 46{,}47x + 35\,000 = 35\,813{,}0 + 46{,}47x \text{ кдж}.$$

Расход тепла.

1) Потери тепла в окружающую среду составляют 2% от прихода тепла, т. е.

$$Q_1 = 716{,}3 + 0{,}93x \text{ кдж}.$$

2) Тепло топочных газов при 900°C.

$$Q_2 = (2{,}658 \cdot 1{,}110 + 12{,}751 \cdot 1{,}110 + 2{,}164 \cdot 2{,}098 + x\, 1{,}081)\, 900 +$$
$$+ (0{,}173 + 0{,}01042x)\, 4395 = 20\,239{,}9 + 1018{,}70x \text{ кдж}.$$

Общий расход тепла

$$716{,}3 + 0{,}93x + 20\,239{,}9 + 1018{,}70x = 20956{,}2 + 1019{,}63x \text{ кдж}.$$

Приход тепла равен расходу тепла

$$35813{,}0 + 46{,}47x = 20956{,}2 + 1019{,}63x,$$

$$\frac{35\,813{,}0 - 20\,956{,}2}{1019{,}63} = 15{,}266 \text{ кг сухого воздуха}.$$

Тогда физическое тепло воздуха составит

$$(16{,}573 + 15{,}266)\ 46{,}47 = 1479{,}6\ кдж.$$

Общий приход тепла

$$42{,}9 + 1479{,}6 + 35\,000 = 36\,522{,}5\ кдж.$$

Потери тепла в окружающую среду $36\,522{,}5 \cdot 0{,}02 = 730{,}5$ *кдж.*

Физическое тепло топочных газов

$$(2{,}658 \cdot 1{,}110 + 12{,}751 \cdot 1{,}110 + 2{,}164 \cdot 2{,}098 + 15{,}266 \cdot 1{,}081)\ 900 +$$
$$+ (0{,}173 + 15{,}266 \cdot 0{,}01042)\ 4395 = 35791{,}0\ кдж.$$

Это же количество топочных газов, уходя из башни при 200° С, унесет с собой

$$(2{,}658 \cdot 0{,}913 + 12{,}751 \cdot 1{,}047 + 2{,}164 \cdot 1{,}888 + 15{,}266 \cdot 1{,}013)\ 200 +$$
$$+ (0{,}173 + 15{,}266 \cdot 0{,}01042)\ 2879 = 8021{,}2\ кдж.$$

Другими словами, при охлаждении топочных газов, полученных при сжигании 1 *кг* природного газа, в башне выделится

$$35\,791{,}0 - 8021{,}2 = 27\,769{,}8\ кдж\ \text{тепла}.$$

Для получения 8 469 000 *кдж* тепла необходимо сжечь в топке

$$\frac{8\,469\,000}{27\,769{,}8} = 305\ кг\ \text{природного газа}.$$

Часть тепла, поступающего в башню, теряется во внешнюю среду. Принимаем, что для покрытия этих потерь необходимо 2% от полезного расхода природного газа, т. е. $305 \cdot 0{,}02 = 7$ *кг*. Общий расход природного газа $305 + 7 = 312$ *кг/ч*.

Материальный расчет сжигания природного газа.

Приход.

Природного газа 312 *кг/ч*, в том числе 300,1 *кг/ч* метана, 0,60 *кг/ч* этана, 1,6 *кг/ч* двуокиси углерода и 9,7 *кг/ч* азота; сухого воздуха

$$(16{,}573 + 15{,}266)\ 312 = 9933{,}8\ кг/ч,$$

в том числе кислорода 2304,6 *кг/ч*, двуокиси углерода 5,0 *кг/ч*, азота 7624,2 *кг/ч*. С воздухом поступает влаги $9933{,}8 \cdot 0{,}01042 = 103{,}5$ *кг/ч*. Итого влажного воздуха 10037,3 *кг/ч*. Всего поступает в топку 10 349,3 *кг/ч*.

Расход.

В топочных газах содержится $15{,}266 \cdot 312 = 4763{,}0$ *кг/ч* избыточного воздуха, в том числе 1105,0 *кг/ч* кислорода, 2,4 *кг/ч* двуокиси углерода и 3655,6 *кг/ч* азота. Из воздуха, пошедшего на сжигание природного газа, остается

$$16{,}573 \cdot 312 \cdot 0{,}0005 = 2{,}6 \text{ кг/ч двуокиси углерода},$$

$$16{,}573 \cdot 312 \cdot 0{,}7675 = 3968{,}6 \text{ кг/ч азота}.$$

Кроме этого, в топочные газы непосредственно переходит из природного газа 1,6 *кг/ч* двуокиси углерода и 9,7 *кг/ч* азота.

При сжигании природного газа выделится

$$(2{,}639 + 0{,}006)\, 312 = 825{,}2 \text{ кг/ч двуокиси углерода},$$

$$2{,}164 \cdot 312 = 675{,}1 \text{ кг/ч паров воды}.$$

С воздухом введено 103,5 *кг/ч* водяных паров. Всего в топочных газах

$$1105{,}0 \text{ кг/ч кислорода},$$

$$2{,}4 + 2{,}6 + 1{,}6 + 825{,}2 = 831{,}8 \text{ кг/ч двуокиси углерода},$$

$$3655{,}6 + 3968{,}6 + 9{,}7 = 7633{,}9 \text{ кг/ч азота},$$

$$675{,}1 + 103{,}5 = 778{,}6 \text{ кг/ч паров воды}.$$

Всего 10349,3 *кг/ч*.

Сводный материальный баланс сжигания природного газа

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Природный газ:		Топочные газы:	
метан	300,1	кислород	1 105,0
этан	0,6	азот	7 633,9
двуокись углерода	1,6	двуокись углерода	831,8
азот	9,7	водяные пары	778,6
Итого природного газа	312,0	Всего	10 349,3
Воздух:			
кислород	2 304,6		
азот	7 624,2		
двуокись углерода	5,0		
Итого сухого воздуха	9 933,8		
Водяные пары	103,5		
Итого влажного воздуха	10 037,3		
Всего	10 349,3		

Тепловой расчет сжигания.

Приход.

С природным газом

$$(300{,}1 \cdot 2{,}191 + 0{,}6 \cdot 1{,}672 + 1{,}6 \cdot 0{,}831 + 9{,}7 \cdot 1{,}022)\ 20 = 13\,395\ кдж/ч.$$

С воздухом

$$9933{,}8 \cdot 46{,}47 = 461\,624\ кдж/ч.$$

Теплота сжигания природного газа

$$35\,000 \cdot 312 = 10\,920\,000\ кдж/ч.$$

Общий приход тепла

$$13\,395 + 461\,624 + 10\,920\,000 = 11\,395\,019\ кдж/ч.$$

Расход.

С топочными газами

$$(1105{,}0 \cdot 1{,}026 + 7633{,}9 \cdot 1{,}110 + 831{,}8 \cdot 1{,}110 + 675{,}1 \cdot 2{,}098)\ 900 + \\ + 103{,}5 \cdot 4395 = 11\,207\,197\ кдж/ч.$$

Потери в окружающую среду (по разности).

$$11\,395\,019 - 11\,207\,197 = 187\,822\ кдж/ч,$$

или $\dfrac{187\,822 \cdot 100}{11\,395\,019} = 1{,}7\%$ от прихода тепла.

Сводный тепловой баланс сжигания

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С природным газом	13 395	С топочными газами	11 207 197
С воздухом	461 624	Потери	187 822
Теплота сгорания газа	10 920 000		
Всего	11 395 019	Всего	11 395 019

Сводный материальный баланс полой башни

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Раствор:		Упаренный раствор:	
$Al_2(SO_4)_3$	1 120	$Al_2(SO_4)_3$	1 120
$Fe_2(SO_4)_3$	62	$Fe_2(SO_4)_3$	62
H_2SO_4	2	H_2SO_4	2
H_2O	4 047	H_2O	1 064
Итого раствора	5 231	Итого упаренного раствора	2 248
Топочные газы:		Отходящие газы:	
кислород	1 105,0	кислород	1 105,0
азот	7 633,9	азот	7 633,9
двуокись углерода	831,8	двуокись углерода . . .	831,8
пары воды	778,6	пары воды	3 761,6
Итого топочных газов . .	10 349,3	Итого отходящих газов	13 332,3
Всего	15 580,3	Всего	15 580,3

Тепловой расчет полой башни.

Приход тепла.

С раствором, поступающим на упарку 730 000 *кдж/ч* (см. выше).

С топочными газами 11 207 197 *кдж/ч*.

Общий приход тепла 11 937 197 *кдж/ч*.

Расход тепла.

С упаренным раствором 611 000 *кдж/ч*.

С отходящими газами

$$(1105{,}0 \cdot 0{,}938 + 7633{,}9 \cdot 1{,}047 + 831{,}8 \cdot 0{,}913 + 675{,}1 \cdot 1{,}888)\,200 +$$
$$+ (103{,}5 + 2983)\,2879 = 11\,098\,675 \text{ кдж/ч}.$$

Потери тепла в окружающую среду (по разности)

$$11\,937\,197 - (11\,098\,675 + 611\,000) = 227\,522 \text{ кдж/ч},$$

$$\text{или } \frac{227\,522 \cdot 100}{11\,937\,197} = 1{,}9\% \text{ от прихода тепла.}$$

Сводный тепловой баланс полой башни

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С раствором	730 000	С упаренным раствором . .	611 000
С топочными газами	11 207 197	С отходящими газами . . .	11 098 675
		Потери	227 522
Всего	11 937 197	Всего	11 937 197

Аэродинамический расчет башни.

Закон Стокса приложим к частицам, для которых $\mathrm{Re} < 0{,}2$. Критерий Рейнольдса для частиц, осаждающихся в газовой среде

$$\mathrm{Re} = \frac{d\omega_{\text{ос}}\rho_{\text{с}}}{\mu_{\text{с}}},$$

где d — диаметр частицы, *м*; $\omega_{\text{ос}}$ — скорость осаждения, *м/сек*; $\rho_{\text{с}}$ — плотность среды, *кг/м*^{3}, $\mu_{\text{с}}$ — вязкость среды, *н·сек/м*^{2}.

Отсюда

$$\omega_{\text{ос}} = \frac{\mathrm{Re}\,\mu_{\text{с}}}{d\,\rho_{\text{с}}} = \frac{0{,}2\,\mu_{\text{с}}}{d\,\rho_{\text{с}}}.$$

С другой стороны, закон Стокса дает для такой частицы $\omega_{\text{ос}} = \frac{d^2\rho g}{18\,\mu_{\text{с}}}$, где ρ — плотность частицы, *кг/м*^{3}. Приравнивая оба выражения для $\omega_{\text{ос}}$ друг другу, получим:

$$\frac{0{,}2\,\mu_{\text{с}}}{d\rho_{\text{с}}} = \frac{d^2\rho g}{18\mu_{\text{с}}},$$

$$d^3 = \frac{0{,}2\cdot 18\,\mu_{\text{с}}^2}{\rho_{\text{с}}\rho g}, \quad \text{или} \quad d = \sqrt[3]{\frac{3{,}6\,\mu_{\text{с}}^2}{\rho_{\text{с}}\rho g}}.$$

Температура и состав газов внизу и вверху башни различны, а стало быть различны их плотности и вязкости. Учитывая, что плотности раствора тоже различны, расчет d производим отдельно для частиц, находящихся в верхней части башни, и отдельно для частиц, находящихся в нижней части.

Определяем объем топочных газов при нормальных условиях:

$$v_{O_2} = \frac{1105,0}{1,42895} = 773\ нм^3/ч, \quad v_{N_2} = \frac{7633,9}{1,2568} = 6074\ нм^3/ч.$$

$$v_{CO_2} = \frac{831,8}{1,9769} = 421\ нм^3/ч, \quad v_{H_2O} = \frac{778,6}{0,8043} = 968\ нм^3/ч.$$

Общий объем топочных газов

$$773 + 6074 + 421 + 968 = 8236\ нм^3/ч.$$

Состав газов (в объемн. %): O_2 — 9,4, N_2 — 73,7, CO_2 — 5,1, H_2O — — 11,8.

Объем водяных паров в отходящей паро-газовой смеси $\frac{3761,6}{0,8043} = 4677$ *нм³/ч*. Общий объем отходящих газов

$$773 + 6074 + 421 + 4677 = 11\,945\ нм^3/ч.$$

Состав отходящих газов (в объем. %):

O_2 — 6,5, N_2 — 50,8, CO_2 — 3,5, H_2O — 39,2.

Объем топочных газов при 900°С

$$v_{900} = 8236\left(1 + \frac{1}{273}900\right) = 35\,390\ м^3/ч.$$

Плотность топочных газов $\frac{10\,439,3}{35\,390} = 0,295$ *кг/м³*,

Объем отходящих газов при 200°С

$$v_{200} = 11\,945\left(1 + \frac{1}{273}200\right) = 20\,696\ м^3/ч.$$

Плотность отходящих газов $\frac{13\,332,3}{20\,696} = 0,644$ *кг/м³*.

Вязкость топочных газов рассчитывается по формуле, приведенной на стр. 184.

$$\mu_{т.г.} = \frac{0,094 \cdot 70,2 \cdot 5,21 \cdot 10^{-5} + 0,737 \cdot 59,5 \cdot 4,39 \cdot 10^{-5} + 0,051 \cdot 115,5 \cdot 4,40 \cdot 10^{-5} + 0,118 \cdot 108 \cdot 4,19 \cdot 10^{-5}}{0,094 \cdot 70,2 + 0,737 \cdot 59,5 + 0,051 \cdot 115,5 + 0,118 \cdot 108} = 4,43 \cdot 10^{-5}\ н \cdot сек/м^2.$$

Вязкость отходящих газов

$$\mu_{о.г.} = \frac{0,065 \cdot 70,2 \cdot 2,87 \cdot 10^{-5} + 0,508 \cdot 59,5 \cdot 2,46 \cdot 10^{-5} + 0,035 \cdot 115,5 \cdot 2,25 \cdot 10^{-5} + 0,392 \cdot 108 \cdot 1,62 \cdot 10^{-5}}{0,065 \cdot 70,2 + 0,508 \cdot 59,5 + 0,035 \cdot 115,5 + 0,392 \cdot 108} = 2,03 \cdot 10^{-5}\ н \cdot сек/м^2.$$

Плотность поступающего раствора 1246 *кг/м³*, плотность упаренного раствора 1540 *кг/м³*. Отсюда вверху башни

$$d = \sqrt[3]{\frac{3,6 \cdot (2,03 \cdot 10^{-5})^2}{0,644 \cdot 1246 \cdot 9,81}} = 4,9 \cdot 10^{-5}\ м = 4,9 \cdot 10^{-2}\ мм = 0,05\ мм;$$

внизу башни

$$d = \sqrt[3]{\frac{3,6\,(4,43 \cdot 10^{-5})^2}{0,295 \cdot 1540 \cdot 9,81}} = 1,17 \cdot 10^{-4}\ м,\ \text{или}\ 0,117\ мм.$$

Скорость осаждения частицы с диаметром $5 \cdot 10^{-5}$ *м* вверху башни

$$\omega_{oc} = \frac{(5 \cdot 10^{-5})^2\,1246 \cdot 9,81}{18 \cdot 2,03 \cdot 10^{-5}} = 0,084\ м/сек.$$

Скорость осаждения внизу башни частицы с диаметром $1 \cdot 10^{-4}$ *м*

$$\omega_{oc} = \frac{(1 \cdot 10^{-4})^2\,1540 \cdot 9,81}{18 \cdot 4,43 \cdot 10^{-5}} = 0,189\ м/сек.$$

Полученные данные по скорости осаждения относятся к осаждению частиц в неподвижном газе. Газ в башне движется противотоком к направлению падения частиц. Его скорость должна быть меньше скорости осаждения. При этом условии производительность башни фактически равна нулю. Другими словами, в башне нельзя устанавливать разбрызгивающие устройства, дающие капли, удовлетворяющие закону Стокса. Поэтому переходим к определению скорости осаждения частиц с произвольно выбранным диаметром на выходе у разбрызгивателя. Принимаем этот диаметр 0,2 *мм*, или $2 \cdot 10^{-4}$ *м*. Для определения скорости рассчитываем критерий Архимеда, а по нему критерий Рейнольдса. Критерий Архимеда

$$Ar = \frac{d^3 \rho \rho_c g}{\mu_c^2}, \qquad \text{или}$$

$$Ar = \frac{(2 \cdot 10^{-4})^3 \cdot 1246 \cdot 0,644 \cdot 9,81}{(2,03 \cdot 10^{-5})^2} = 152,8.$$

Отсюда по графику рис. 3-1 книги Павлова К. Ф., Романкова П. Г., Носкова А. А. — «Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии» (Госхимиздат, 1961) находим критерий Re = 6. Следовательно,

$$\omega_{oc} = \frac{Re\,\mu_c}{d\,\rho_c} = \frac{6 \cdot 2,03 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,644} = 0,946\ м/сек.$$

Масса этой частицы найдется по объему.

$$v = 0,5236\,d^3 = 0,5236\,(2 \cdot 10^{-4})^3 = 4,19 \cdot 10^{-12}\ м^3,$$

$$m = 4,19 \cdot 10^{-12} \cdot 1246 = 5221 \cdot 10^{-12}\ кг,$$

В этом количестве содержится

$$5221 \cdot 10^{-12} \cdot 0,214 = 1117 \cdot 10^{-12}\ кг\ Al_2(SO_4)_3.$$

То же количество будет содержаться в частице внизу башни при концентрации $Al_2(SO_4)_3$ 49,8%. Тогда масса частицы внизу башни $\frac{1117 \cdot 10^{-12}}{0,498} = 2\,242 \cdot 10^{-12}$ *кг*, а объем $\frac{2\,242}{1540} \cdot 10^{-12} = 1,456 \cdot 10^{-12}$ *м*^{3}. Отсюда

$$d^3 = \frac{1,456}{0,5236} \cdot 10^{-12} = 2,78 \cdot 10^{-12}\ м^3 \text{ и}$$

$$d = 1,46 \cdot 10^{-4}\ м.$$

В этом случае внизу башни имеем

$$Ar = \frac{(1,46 \cdot 10^{-4})^3\, 1540 \cdot 0,295 \cdot 9,81}{(4,43 \cdot 10^{-5})^2} = 6,3.$$

Отсюда

$$Re = 0,3,$$

$$\omega_{oc} = \frac{0,3 \cdot 4,43 \cdot 10^{-5}}{1,46 \cdot 10^{-4} \cdot 0,295} = 0,308\ м/сек.$$

Для обеспечения осаждения частиц скорость газа в нижнем сечении башни не должна превышать 0,2 *м/сек*. Тогда при диаметре башни 5 *м* ее сечение 19,63 *м*^{2}. Отсюда допустимая объемная скорость газа $0,2 \cdot 20 = 4$ *м*^{3}*/сек*, или 14 400 *м*^{3}*/ч*. Следовательно, на объем 35 390 *м*^{3}*/ч* необходимо установить $\frac{35\,390}{14\,400} = 2,5$ башни.

Устанавливаем 3 башни. Тогда в одну башню поступает

$$35\,390 : 3 = 11\,797\ м^3/ч, \text{ или } 3,277\ м^3/сек,$$

что приводит к линейной скорости 0,167 *м/сек* внизу башни. Линейная скорость газа вверху башни

$$\frac{20\,696}{3 \cdot 3600 \cdot 19,63} = 0,096\ м/сек.$$

Зная скорость газа в башне, определим минимальный разм пель-частиц, которые еще можно упаривать в башне, не опася уноса газом. Этот размер будет равен диаметру частицы, скорости дения которой такая же, как скорость газа.

Внизу башни $\omega = 0{,}167$ *м/сек.* Значит, критерий Лященко

$$\mathrm{Ly} = \frac{\omega^3 \rho_c^2}{\mu_c \rho g} = \frac{0{,}167^3 \cdot 0{,}295^2}{4{,}43 \cdot 10^{-5} \cdot 1540 \cdot 9{,}81} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

Отсюда по тому же рисунку книги Павлова критерий Ar $\mathrm{Ar} = 2$. Тогда

$$d = \sqrt[3]{\frac{(4{,}43 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 2}{1540 \cdot 0{,}295 \cdot 9{,}81}} = 0{,}96 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

Такие частицы внизу башни образуются из частиц, диаметр рых вверху башни $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ *м*. Вверху башни

$$\omega = 0{,}096 \text{ м/сек}. \quad \mathrm{Ly} = \frac{0{,}096^3 \cdot 0{,}644^2}{2{,}03 \cdot 10^{-5}\, 1246 \cdot 9{,}81} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда $\mathrm{Ar} = 3$. Тогда

$$d = \sqrt[3]{\frac{3\,(2{,}03 \cdot 10^{-5})^2}{1246 \cdot 0{,}644 \cdot 9{,}81}} = 0{,}54 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

Таким образом, если принять, что определяющий диаметр вверху башни $2 \cdot 10^{-4}$ *м*, то капли, диаметр которых колеблется от $\times 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ *м*, непосредственно, но с разной скоростью опус на дно башни; капли с диаметром от $0{,}54 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ *м* достигнуть дна башни только в результате агрегирования, а к диаметром меньше $0{,}54 \cdot 10^{-4}$ *м* будут сразу вынесены потоком г башни. Капля с диаметром $2 \cdot 10^{-4}$ *м*, будет иметь скорость отно но стенок башни вверху $0{,}946 - 0{,}096 = 0{,}85$ *м/сек*, а внизу 0 $- 0{,}167 = 0{,}141$ *м/сек*. Таким образом, всю высоту башни, равную капля пройдет приблизительно за $\dfrac{15}{\dfrac{0{,}85 + 0{,}141}{2}} = 30$ *сек*.

Теплопередача в башне

Общее количество тепла, которое необходимо подвести к р для упаривания, составляет 8 469 000 *кдж/ч*. Это количество ра но распределяется по трем башням и равно 2 823 000 *кдж/ч* в башне. В башне упаривается $5231:3=1744$ *кг/ч* раствора. Среднелогарифмическая разность температур в полой башне

$$\Delta t = \frac{(900-110)-(200-40)}{2,3\lg\frac{900-110}{200-40}} = 394^\circ\text{C}.$$

Коэффициент теплопередачи при непосредственном соприкосновении фаз принимаем 25 *вт/м²·град*. Тогда

$$Q = K\cdot F\cdot \Delta t\tau\, 10^{-3},\ \text{или}\ 2\,823\,000 = 25F\cdot 394\cdot 3600\cdot 10^{-3}.$$

Отсюда $F=\frac{2\,823\,000}{25\cdot 394\cdot 3,6}=80$ *м²*. Фактически в башню поступит 1744 *кг/ч* раствора, который, распыляясь в частицы с диаметром $2\cdot 10^{-4}$ *м* и массой $5,221\cdot 10^{-9}$ *кг*, образует $\frac{1744}{5,221\cdot 10^{-9}}=334\cdot 10^{9}$ частиц. Поверхность такой частицы

$$3,14\,d^2 = 3,14\,(1,7\cdot 10^{-4})^2 = 9,07\cdot 10^{-8}\ м^2.$$

Принят за определяющий диаметр частицы в середине башни

$$\frac{2+1,4}{2}\cdot 10^{-4} = 1,7\cdot 10^{-4}\ м.$$

Отсюда общая поверхность всех частиц, образующихся в час, составляет $334\cdot 10^{9}\cdot 9,07\cdot 10^{-8}=30\,294$ *м²*. Однако частицы существуют не час, а всего 30 *сек* (см. аэродинамический расчет башни). Поэтому общая площадь частиц в башне составит $\frac{30\,294\cdot 30}{3600}=252$ *м²*.

Таким образом, разбрызгивание капель с диаметром $2\cdot 10^{-4}$ *м* безусловно обеспечивает необходимое упаривание раствора. Возможно также укрупнение капель, так как некоторое отклонение размера капель в большую сторону не вызовет нехватки теплопередающей поверхности. Предельный размер частиц можно определить методом последовательных приближений, повторяя приведенный выше аэродинамический расчет и определение поверхности частиц для других значений диаметра частиц.

И. Упаривание растворов хлористого алюминия в аппарате с погружной горелкой

Для выпаривания раствора хлористого алюминия, получаемого при разложении прокаленного каолина или глины соляной кислотой, применена установка периодического действия с погружной горелкой. Установка составляет часть хлорного завода, поэтому для выпарки в качестве топлива используется электролитический водород.

По литературным данным, тепловой коэффициент полезного действия погружных горелок чрезвычайно высок (93—97%), так как теплопередача в основном происходит за счет непосредственной передачи тепла от горячих газов к жидкости. Теплопередача через стенки горелки составляет не более 10% общего количества тепла. Раствор хлористого алюминия заливают в выпарной аппарат, изготовленный из стали и футерованный диабазовыми плитками в два слоя на диабазовой замазке. Схему аналогичного аппарата см. ниже, стр. 459, рис. 34.

В крышке аппарата расположены штуцера для заполнения аппарата раствором, отбора аналитических проб, помещения ртутного термометра и присоединения трубопровода отходящих газов. Погружная горелка составная: ее нижняя часть — кварцевая, средняя, находящаяся в растворе и парах, — фаолитовая, верхняя, вне аппарата, — стальная. Трубопровод отходящих газов фаолитовый.

Хотя аппарат загружается и выгружается периодически через 1,5 *ч* полное освобождение аппарата не производят. В нем всегда остается постоянный объем пульпы, обеспечивающий нормальную и безопасную работу аппарата.

Исходные данные

Производительность установки по поступающему раствору (в *м³/сутки*)	48
Продолжительность цикла (в *ч*)	1,5
Состав раствора, подаваемого на упарку (в *кг/м³*):	
хлористый алюминий	170
хлорное железо	5
другие хлориды (в расчете на хлористый натрий)	1
хлористый водород	230
Плотность раствора при 20°С (в *кг/м³*)	1250
Содержание хлористого алюминия в упаренном растворе (в *кг/м³*)	360
Содержание хлористого водорода в упаренном растворе (в % от суммы HCl и H_2O)	21,4
Содержание $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в кристаллах после упарки (в %)	2
Соотношение Т:Ж в упаренной пульпе (по массе)	0,75:1
Плотность упаренного раствора при 20° (в *кг/м³*)	1360
Унос $AlCl_3$ с отходящими газами (в % от поступившего)	2
Состав электролитического водорода, в расчете на сухой (в объемн.%):	
водород	95
кислород	1
атмосферный азот	4
Электролитический водород полностью насыщен водяными парами.	
Давление электролитического водорода (в *н/м²*)	$1 \cdot 10^5$
Температура электролитического водорода (в °С)	20
Температура воздуха (в °С)	20
Относительная влажность воздуха (в %)	70
Температура поступающего раствора (в °С)	50
Температура пульпы в конце выпарки (в °С)	103
Коэффициент избытка воздуха	1,2
Температура отходящих газов (в °С)	101

Материальный расчет

Разовая загрузка аппарата $\frac{48 \cdot 1,5}{24} = 3$ *м*^{3}, где 48 — суточная производительность, *м*^{3}/*сутки*; 1,5 — продолжительность одного цикла, *ч*; 24 — число часов в сутках.

В 3 *м*^{3} раствора общей массой $1250 \cdot 3 = 3750$ *кг* содержится $AlCl_3$ — $170 \cdot 3 = 510$ *кг*, $FeCl_3$ — $5 \cdot 3 = 15$ *кг*, NaCl — $1 \cdot 3 = 3$ *кг*, HCl — $230 \cdot 3 = 690$ *кг*; всего, кроме воды, в аппарат загружается $510 + 15 + 3 + 690 = 1218$ *кг*. Масса воды $3750 - 1218 = 2532$ *кг*. Во время упарки уносится с отходящими газами 2% $AlCl_3$, т. е. $510 \cdot 0,02 = 10$ *кг*, остается в упаренном растворе $510 - 10 = 500$ *кг*. Уносом хлорного железа и хлористого натрия пренебрегаем.

Обозначим через x массу (в *кг*) жидкой фазы пульпы после упарки. Тогда по условию, масса твердой фазы $0,75x$. В твердой фазе содержится $100 - 2 = 98\%$ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, или $\frac{98 \cdot 133,34}{241,44} = 54\%$ $AlCl_3$. Всего в твердой фазе находится $0,75 \cdot 0,54x = 0,405x$ *кг* $AlCl_3$. Объем жидкой фазы составляет $\frac{x}{1360}$ *м*^{3}, в которых содержится $\frac{x \cdot 360}{1360} = 0,265x$ *кг* $AlCl_3$. Таким образом, всего в упаренной пульпе

$$0,405x + 0,265x = 0,67x = 500 \text{ кг } AlCl_3,$$

откуда $x = \frac{500}{0,67} = 746$ *кг*. Следовательно, масса твердой части $746 \times 0,75 = 560$ *кг*, в которых содержится $560 \cdot 0,02 = 11$ *кг* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 549 *кг* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ или 303 *кг* $AlCl_3$ и 7 *кг* $FeCl_3$. В твердой фазе содержится $560 - (303 + 7) = 250$ *кг* кристаллизационной воды.

При объеме жидкой фазы $\frac{746}{1360} = 0,548$ *м*^{3} в жидкой фазе содержится $0.548 \times 360 = 197$ *кг* $AlCl_3$. Содержание $FeCl_3$ в жидкой фазе определяется по разности: $15 - 7 = 8$ *кг*. Хлорид натрия весь переходит в жидкую фазу. Всего, кроме воды и HCl, в жидкой фазе находится $197 + 8 + 3 = 208$ *кг* веществ. Остальные $746 - 208 = 538$ *кг* составляют вода и HCl, в том числе $538 \cdot 0,214 = 115$ *кг* HCl и 423 *кг* H_2O.

В пульпе после упарки остается 250 *кг* кристаллизационной воды 423 *кг* воды в жидкой фазе, всего 673 *кг* воды. Испарилось при упарке $2532 - 673 = 1859$ *кг* воды и $690 - 115 = 575$ *кг* HCl.

Расчет сжигания электролитического водорода.

Давление насыщенного водяного пара при 20°C составляет $0,023 \times 10^5$ *н*/*м*^{2} (приложение, табл. XX).

Сводный материальный баланс выпарки на один цикл (без учета сжигания водорода)

Приход		Расход	
статья	кг	статья	кг
Раствор на упарку:		Раствор после упарки:	
$AlCl_3$	510	$AlCl_3$	197
$FeCl_3$	15	$FeCl_3$	8
$NaCl$	3	$NaCl$	3
HCl	690	HCl	115
H_2O	2532	H_2O	423
Всего	3750	Итого раствора	746
		Кристаллы:	
		$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	549
		$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	11
		Итого кристаллов	560
		Итого пульпы	1306
		Газовая фаза:	
		$AlCl_3$ (унос)	10
		HCl	575
		H_2O	1859
		Итого газовой фазы	2444
		Всего	3750

Суммарное давление остальных составляющих электролитического водорода

$$1 \cdot 10^5 - 0{,}023 \cdot 10^5 = 0{,}977 \cdot 10^5 \ н/м^2,$$

в том числе водорода $0{,}977 \cdot 10^5 \cdot 0{,}95 = 0{,}928 \cdot 10^5$ $н/м^2$, кислорода $0{,}010 \times \times 10^5$ $н/м^2$, азота $0{,}039 \cdot 10^5$ $н/м^2$. Состав влажного газа (в объемн. %) H_2—92,8, O_2—1, N_2—3,9, H_2O—2,3.

Расчет ведем на 1000 $м^3$ электролитического водорода при 20°C и $1 \cdot 10^5$ $н/м^2$. Объем этого количества газа при нормальных условиях найдем по уравнению

$$\frac{P_0 v_0}{T_0} = \frac{Pv}{T} \quad \text{или} \quad \frac{101325 v_0}{273,16} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \cdot 1000}{293,16}, \text{ откуда}$$

$$v_0 = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 1000 \cdot 273,16}{101\,325 \cdot 293,16} = 920 \ нм^3.$$

В этом объеме $920 \cdot 0,928 = 854$ $нм^3$ водорода, 9$нм^3$ кислорода, 36 $нм^3$ атмосферного азота и 21 $нм^3$ паров воды. Массы составляют: водорода $854 \cdot 0,08988 = 76,76$ *кг*, кислорода $9 \cdot 1,42895 = 12,86$ *кг*, атмосферного азота $36 \cdot 1,2568 = 45,24$ *кг*, паров воды $21 \cdot 0,8043 = 16,89$ *кг*. Общая масса газов

$$76,76 + 12,86 + 45,24 + 16,89 = 151,75 \ кг.$$

Плотность электролитического водорода при 20° и $1 \cdot 10^5$ $н/м^2$ составляет $151,75 : 1000 = 0,152$ $кг/м^3$.

По реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ на сжигание 76,76 *кг* водорода потребуется $\frac{76,76 \cdot 32}{2 \cdot 2,016} = 609,21$ *кг* кислорода, причем образуется 685,97 *кг* воды. Из 609,21 *кг* кислорода 12,86 *кг* поступает с водородом; с воздухом подается $609,21 - 12,86 = 596,35$ *кг*. По условию $\alpha = 1,2$, т. е. фактически надо подать $596,35 \cdot 1,2 = 715,62$ *кг* кислорода или $\frac{715,62}{0,232} = 3084,57$ *кг* сухого воздуха, в котором содержится

$$3084,57 - 715,62 = 2368,95 \ кг \text{ атмосферного азота.}$$

С воздухом поступает

$$3084,57 \cdot 0,01042 = 32,14 \ кг \text{ воды (приложение, табл. XIX).}$$

Уходит $715,62 - 596,35 = 119,27$ *кг* кислорода,

$$45,24 + 2368,95 = 2414,19 \ кг \text{ азота,}$$

$$16,89 + 32,14 + 685,97 = 735,00 \ кг \text{ паров воды.}$$

Приход тепла.

С электролитическим водородом

$$(76,76 \cdot 14,238 + 12,86 \cdot 0,919 + 45,24 \cdot 1,022)\ 20 + 16,89 \cdot 2537 = 65\,870 \ кдж.$$

С воздухом

$$3084,57 \cdot 46,47 = 143\,340 \ кдж.$$

Сводный материальный баланс сжигания электролитического водорода

Приход		Расход			
статья	кг	статья	кг	нм³	%
Электролитический водород:		Продукты сжигания:			
водород	76,76	кислород	119,27	83,5	2,86
кислород	12,86	азот	2414,19	1920,9	65,83
азот	45,24	пары воды	735,00	913,8	31,31
пары воды	16,89				
Итого электролитического водорода	151,75	Всего	3268,46	2918,2	100,00
Воздух:					
кислород	715,62				
азот	2368,95				
Итого сухого воздуха	3084,57				
Пары воды	32,14				
Итого влажного воздуха	3116,71				
Всего	3268,46				

От сжигания водорода

$$\frac{76{,}76 \cdot 285{,}84 \cdot 10^3}{2{,}016} = 10\,883\,470 \textit{ кдж}.$$

Всего поступает тепла

$$65\,870 + 143\,340 + 10\,883\,470 = 11\,092\,680 \textit{ кдж}.$$

Расход тепла.

С отходящими газами.

$$(119{,}27 \cdot 0{,}925 + 2\,414{,}19 \cdot 1{,}042)\ 101 + 735{,}00 \cdot 2678 = 2\,233\,550\ \textit{кдж}.$$

Потери в окружающую среду (1% от прихода с газами)

$$11\,092\,680 \cdot 0{,}01 = 110\,930\ \textit{кдж}.$$

Используется на упарку

$$11\,092\,680 - (2\,233\,550 + 110\,930) = 8\,748\,200\ \textit{кдж}.$$

Определение температуры пламени.

Принимаем, что все тепло расходуется исключительно на нагрев продуктов реакции. Тогда максимальную температуру пламени находим по методу последовательных приближений. Принимаем в первом приближении, что температура продуктов сгорания 1500°C.

Отсюда

$$(119{,}27 \cdot 1{,}072 + 2414{,}19 \cdot 1{,}164)\ 1500 + 735{,}00 \cdot 5\,934 = 8\,768\,440\ \textit{кдж}.$$

Это количество тепла на $11\,092\,680 - 8\,768\,440 = 2\,324\,240$ *кдж* меньше, чем приход тепла. При изменении температуры отходящих газов от 101 до 1500°C количество тепла изменилось с 2 233 550 до 8 768 440 *кдж*, т. е. увеличилось на 6 534 890 *кдж*. Таким образом, изменение температуры на 1399 *град* вызвало увеличение количества тепла на 6 534 890 *кдж*, а увеличение количества тепла еще на 2 324 240 *кдж* поднимает температуру на

$$\frac{2\,324\,240 \cdot 1399}{6\,534\,890} = 497\ \textit{град}.$$

Следовательно, во втором приближении температура отходящих газов

$$1500 + 497 = 1997° \approx 2000°\text{C}.$$

$$(119{,}27 \cdot 1{,}101 + 2414{,}19 \cdot 1{,}163)\ 2000 + 735{,}00 \cdot 7\,345 = 11\,276\,620\ \textit{кдж}$$

или расход превышает приход на

$$11\,276\,620 - 11\,092\,680 = 183\,940\ \textit{кдж}.$$

Увеличение температуры на 500 *град* вызвало увеличение количества тепла на

$$11\,276\,620 - 8\,768\,440 = 2\,508\,180\ \textit{кдж}.$$

Таким образом, для уменьшения тепла на 183 940 *кдж* необходимо изменение температуры на $\dfrac{183\,940 \cdot 500}{2\,508\,180} = 36°\text{C}$. Следовательно, в третьем приближении температура газов равна 2000—36=1964°С. Эту температуру и принимаем за окончательную.

Тепловой расчет упарки.

Поступает на упарку 3750 *кг* раствора с температурой 50°С. Концентрация в растворе: $AlCl_3 \frac{510 \cdot 100}{3750} = 13{,}6\%$,

$$FeCl_3 - \frac{15 \cdot 100}{3750} = 0{,}4\%, \quad NaCl - \frac{3 \cdot 100}{3750} = 0{,}08\% \text{ и}$$

$$HCl - \frac{690 \cdot 100}{3750} = 18{,}4\%.$$

Содержание воды

$$100 - (13{,}6 + 0{,}4 + 0{,}08 + 18{,}4) = 67{,}52\%.$$

Концентрация HCl в соляной кислоте (т. е. считая только на HCl и H_2O) $\frac{690 \cdot 100}{690 + 2532} = 21{,}42\%$. Концентрация соляной кислоты в растворе

$$100 - (13{,}6 + 0{,}4 + 0{,}08) = 85{,}92\%.$$

Теплоемкость поступающего раствора

$$0{,}136 \cdot 0{,}668 + 0{,}004 \cdot 0{,}549 + 0{,}0008 \cdot 0{,}869 + 0{,}8592 \cdot 3{,}000 = 2{,}671 \text{ кдж/кг} \cdot \text{град},$$

где 0,668 — теплоемкость $AlCl_3$, *кдж/кг · град*; 0,549 — теплоемкость $FeCl_3$, *кдж/кг · град*; 0,869 — теплоемкость NaCl, *кдж/кг · град*, 3,000 — теплоемкость соляной кислоты 21,4% при 50°, *кдж/кг · град* (приложение, табл. XVI).

С раствором поступает $3750 \cdot 2{,}671 \cdot 50 = 501\,000$ *кдж*. Поступает на упаривание x $м^3$ электролитического водорода, которые вносят $\frac{8\,748\,200x}{1000} = 8748{,}2x$ *кдж* тепла, используемого на упарку.

Общий приход тепла $501\,000 + 8748{,}2x$ *кдж*.

Концентрация полученного раствора:

$AlCl_3 \frac{197 \cdot 100}{746} = 26{,}41\%$; $FeCl_3 \frac{8 \cdot 100}{746} = 1{,}07\%$, $NaCl \frac{3 \cdot 100}{746} = 0{,}40\%$, соляной кислоты — $\frac{(115+423)\ 100}{746} = 72{,}12\%$, содержание HCl в соляной кислоте $\frac{115 \cdot 100}{115 + 423} = 21{,}38\%$.

Теплоемкость раствора

$$0{,}2641 \cdot 0{,}668 + 0{,}0107 \cdot 0{,}549 + 0{,}0040 \cdot 0{,}869 + 0{,}7212 \cdot 3{,}197 = 2{,}491 \text{ кдж/кг} \cdot \text{град},$$

где 3,197 — теплоемкость 21,38% соляной кислоты при 103°С, *кдж/кг*×
×*град*

С раствором уходит

$$746 \cdot 2,491 \cdot 103 = 191\,000 \text{ кдж}.$$

Теплоемкость кристаллов определяется по их составу:

$AlCl_3 — \frac{303 \cdot 100}{560} = 54,11\%$, $FeCl_3 — \frac{7 \cdot 100}{560} = 1,25\%$, содержание воды 100 — — (54,11+1,25) = 44,64%.

Теплоемкость кристаллов

$$0,5411 \cdot 0,668 + 0,0125 \cdot 0,549 + 0,4464 \cdot 4,19 = 2,239 \text{ кдж/кг} \cdot \text{град}.$$

С кристаллами уходит $560 \cdot 2,239 \cdot 103 = 129\,000$ *кдж*. Расход тепла на выделение HCl из раствора $575 \cdot 1840 = 1\,058\,000$ *кдж*, где 1840 — количество тепла, нужное для выделения 1 *кг* HCl из 21,4% соляной кислоты, *кдж/кг* HCl (приложение, табл. XV).

Тепло, уносимое газами,

$$(10 \cdot 0,668 + 575 \cdot 0,797)\ 101 + 1859 \cdot 2678 = 5\,025\,000 \text{ кдж}.$$

Общий расход тепла

$$191\,000 + 129\,000 + 1\,058\,000 + 5\,025\,000 = 6\,403\,000 \text{ кдж}.$$

По уравнению теплового баланса имеем

$$501\,000 + 8748,2x = 6\,403\,000 \text{ кдж},$$

$$x = \frac{6\,403\,000 - 501\,000}{8748,2} = 675 \text{ м}^3,$$

Окончательно имеем для материального баланса выпарки.

Приход.

1) Раствор на упарку 3750 *кг*.

2) Электролитический водород $\frac{151,75 \cdot 675}{1000} = 102,43$ *кг*, в том числе $\frac{76,76 \cdot 675}{1000} = 51,81$ *кг* водорода, $\frac{12,86 \cdot 675}{1000} = 8,68$ *кг* кислорода, $\frac{45,24 \cdot 675}{1000} = 30,54$ *кг* атмосферного азота и $\frac{16,89 \cdot 675}{1000} = 11,40$ *кг* паров воды.

3) Воздух сухой $\frac{3084,57 \cdot 675}{1000} = 2082,08$ *кг*, в том числе 483,04 *кг* кислорода и 1599,04 *кг* атмосферного азота. С воздухом поступает $2082,08 \cdot 0,01042 = 21,70$ *кг* паров воды или всего 2103,78 *кг* влажного воздуха.

Всего поступает в аппарат

$$3750 + 102,43 + 2103,78 = 5956,21 \text{ кг}.$$

Расход.
1) Упаренный раствор 746 *кг.*
2) Кристаллы 560 *кг.*

3) Уходит в виде газов 10 *кг* $AlCl_3$, 575 *кг* HCl, $\frac{119,27 \cdot 675}{1000} = 80,51$ *кг* кислорода, $30,54 + 1599,04 = 1629,58$ *кг* азота, $11,40 + 21,70 + \frac{685,97 \cdot 675}{1000} + 1859 = 2355,12$ *кг* паров воды; всего 4650,21 *кг* газов и паров.

Итого уходит из аппарата $746+560+4650,21 = 5956,21$ *кг.*
Сводный материальный баланс выпарки см. на стр. 450.
Для теплового баланса выпарки получаем.
Приход тепла.
1) С раствором 501 000 *кдж.*
2) С электролитическим водородом

$$(51,81 \cdot 14,238 + 8,68 \cdot 0,919 + 30,54 \cdot 1,022)\ 20 + 11,40 \cdot 2537 = 44\,460 \text{ кдж}.$$

3) С воздухом $2082,08 \cdot 46,47 = 96750$ *кдж.*

4) От сжигания водорода $\frac{51,81 \cdot 285,84 \cdot 10^3}{2,016} = 7\,345\,920$ *кдж.*

Общий приход тепла

$$501\,000 + 44\,460 + 96\,750 + 7\,345\,920 = 7\,988\,130 \text{ кдж}.$$

Расход тепла.
1) С раствором 191 000 *кдж.*
2) С кристаллами 129 000 *кдж,*
3) На выделение HCl 1 058 000 *кдж,*
4) С газами

$$(10 \cdot 0,668 + 575 \cdot 0,797 + 80,51 \cdot 0,925 + 1629,58 \cdot 1,042)\ 101 + 2\,355,12 \cdot 2678 = 6\,529\,700 \text{ кдж}.$$

Итого по пунктам 1—4

$$191\,000 + 129\,000 + 1\,058\,000 + 6\,529\,700 = 7\,907\,700 \text{ кдж}.$$

Потери в окружающую среду по разности

$$7\,988\,130 - 7\,907\,700 = 80\,430 \text{ кдж}.$$

Сводный материальный баланс выпарки

Приход		Расход	
статья	кг	статья	кг
Раствор на упарку:		Пульпа после упарки:	
		раствор —	
$AlCl_3$	510	$AlCl_3$	197
$FeCl_3$	15	$FeCl_3$	8
$NaCl$	3	$NaCl$	3
HCl	690	HCl	115
H_2O	2532	H_2O	423
Итого раствора	3750	Итого раствора	746
Электролитический водород:		кристаллы —	
H_2	51,81	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	549
O_2	8,68	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	11
N_2 атмосферный	30,54		
H_2O	11,40		
		Итого кристаллов	560
Итого электролитического водорода	102,43	Итого пульпы	1306
Воздух:		Отходящие газы:	
O_2	483,04	$AlCl_3$	10
N_2 атмосферный	1599,04	HCl	575
		O_2	80,51
		N_2 атмосферный	1629,58
		H_2O	2355,12
Итого сухого воздуха	2082,08		
H_2O	21,70		
		Итого газов	4650,21
Итого воздуха влажного	2103,78	Всего	5956,21
Всего	5956,21		

Сводный тепловой баланс выпарки

Приход		Расход	
статья	*кдж*	статья	*кдж*
С раствором	501 000	С раствором	191 000
С водородом	44 460	С кристаллами	129 000
С воздухом	96 750	На выделение HCl	1 058 000
От сжигания водорода	7 345 920	С отходящими газами . . .	6 529 700
		Потери	80 430
Всего	7 988 130	Всего	7 988 130

Расчеты размеров горелки.

Основные размеры горелки определяются условием образования газовой подушки у нижнего отверстия горелки, препятствующей обратному входу жидкости во внутреннюю полость горелки. Это условие выражается формулой $\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_{кр}$ причем различие величин числа Рейнольдса и $\mathrm{Re}_{кр}$ (10 000) может быть не очень большим.

$\mathrm{Re} = \frac{W \cdot d}{\mu}$, где W — массовая скорость, *кг/сек·м*^{2}, d — диаметр горелки, *м*, μ — вязкость смеси, *н·сек/м*^{2}.

Вязкость смеси зависит от состава и температуры газа. Состав газа по расчету сжигания водорода (в объемн. %): O_2 — 2,86; N_2 (атмосферный) — 65,83; пары воды — 31,31.

Температура газов 1964°C, или 2237° K. Вязкость газов при этой температуре (в *н·сек/м*^{2}): кислорода $7{,}53 \cdot 10^{-5}$, азота $6{,}91 \cdot 10^{-5}$ паров воды $8{,}14 \cdot 10^{-5}$. Отсюда вязкость смеси по формуле, приведенной на стр. 184,

$$\mu = \frac{0{,}0286 \cdot 70{,}2 \cdot 7{,}53 \cdot 10^{-5} + 0{,}6583 \cdot 59{,}5 \cdot 6{,}91 \cdot 10^{-5} + 0{,}3131 \cdot 108 \cdot 8{,}14 \cdot 10^{-5}}{0{,}0286 \cdot 70{,}2 + 0{,}6583 \cdot 59{,}5 + 0{,}3131 \cdot 108} =$$

$$= 7{,}48 \cdot 10^{-5}\ н \cdot сек/м^2.$$

Для нахождения W имеем: масса газов 102,43+2103,78=2206,21 *кг*; эта масса газов проходит через горелку за 1,5 *ч*, или 5400 *сек*. В секунду проходит $\frac{2206,21}{5400} = 0,409$ *кг/сек*. При диаметре горелки d *м* площадь сечения $F = \frac{\pi d^2}{4}$. Отсюда

$$W = \frac{0,409 \cdot 4}{\pi \cdot d^2} = \frac{1,636}{3,14 \cdot d^2} = \frac{0,521}{d^2} \text{ кг/сек} \cdot м^2.$$

Подставляем полученные данные в выражение для Re. Находим $\mathrm{Re} = \frac{0,521 d}{d^2 \; 7,48 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,697 \cdot 10^4}{d}$.

По условию $\mathrm{Re} > 10\,000$; принимаем $\mathrm{Re} = 15\,000$. Тогда $d = \frac{0,697 \cdot 10^4}{1,5 \cdot 10^4} = 0,44$ *м*. Принимаем внутренний диаметр горелки 0,5 *м*, получаем для Re значение 13 930, что удовлетворяет условию $\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_{кр}$.

Длина горелки должна быть такой, чтобы до конца выпарки горелка находилась в растворе. Из раствора испаряется $AlCl_3$ 10 *кг*, HCl — 575 *кг*, воды 1859 *кг*, всего 2444 *кг*. Концентрация HCl в испарившемся растворе $\frac{575 \cdot 100}{2444} = 23,53\%$, объем испарившегося раствора (считая по соляной кислоте) $\frac{2444}{1115} = 2,19$ $м^3$, где 1115 — плотность 23,53% соляной кислоты *кг/м³*. Объем оставшейся пульпы 3—2,19= =0,81 $м^3$.

Расстояние между нижним концом горелки и дном аппарата равно трем диаметрам горелки, т. е. 1,5 *м*. Слой жидкости над концом горелки в конце выпарки 1 *м*. Диаметр аппарата не менее 5 диаметров горелки, т. е. 2,5 *м*. Площадь сечения аппарата 4,9 $м^2$. Объем пульпы в конце выпарки (1,5+1) 4,9=12,25 $м^3$. Объем пульпы после выпуска очередной партии 12,25—0,81=11,44 $м^3$. Объем смеси в аппарате после поступления новой порции раствора 11,44+3=14,44 $м^3$. Высота слоя смеси $\frac{14,44}{4,9} = 2,95$ *м*. Изменение уровня раствора во время выпарки 2,95 — (1,5+1) = 0,45 *м*. Общая внутренняя высота аппарата 4 *м*. Длина горелки внутри аппарата 4—1,5=2,5 *м*, из которых нижние 0,9 *м* из кварца, остальные 1,6 *м* изготовлены из фаолита.

Литература к главе IV

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Госхимиздат, 1961.
2. Ваггаман В. Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения. Перев. с англ. Госхимиздат, 1957.

3. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. В. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. Госхимиздат, 1958.

4. Клевке В. А. и др. Технология азотных удобрений. Госхимиздат, 1963.

5. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. Изд-во АН УзССР, 1957.

6. Викторов М. М. Графические расчеты в технологии солей. Госхимиздат, 1949.

7. Дыбина П. В. Технология минеральных солей. Госхимиздат, 1948.

8. Дыбина П. В. Технологические расчеты в производстве минеральных веществ. Издание ВЗПИ, 1958.

1/2 16 Заказ 818

Глава V

Производство соляной кислоты

Соляная кислота широко применяется в различных отраслях народиого хозяйства и по объему производства среди кислот занимает третье место — после серной и азотной. В химической промышленности соляная кислота употребляется в производстве органических красителей, различных хлористых солей, активного угля, преципитата, синтетического каучука и др. В легкой и текстильной промышленности она используется при отделке текстиля, дублении кож, обработке шерсти, гидролизе древесины, в производстве сахара, клея, глюкозы, при омылении жиров и масел. В металлообрабатывающей промышленности соляная кислота применяется для очистки металла перед гальванизацией, в гидрометаллургии цветных и благородных металлов — для разложения руд. Применяется она и в сельском хозяйстве для консервации кормов.

Существует ряд методов производства соляной кислоты. Однако во всех случаях технологический процесс, осуществляемый различными методами, можно разделить на две стадии: а) получение хлористого водорода, б) абсорбция хлористого водорода водой.

Хлористый водород может быть получен несколькими методами: 1) действием серной кислоты на поваренную соль, 2) действием двуокиси серы на поваренную соль в присутствии кислорода и водяного пара, 3) взаимодействием хлора, водяного пара и угля, 4) хлорированием органических соединений, 5) прямым синтезом из элементов.

Отметим, что при осуществлении первого и второго способов попутно с хлористым водородом получается и сульфат натрия.

Получение хлористого водорода прямым синтезом. Наиболее распространен синтетический способ получения соляной кислоты из хлора и водорода по реакции

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl + 92{,}30 \text{ кдж.} \qquad (1)$$

Синтез хлористого водорода из элементов позволяет получать в простой аппаратуре концентрированный хлористый водород и чистую соляную кислоту. Тепловой эффект реакции (1) можно вычислить по уравнению

$$q = 90\,078 + 5{,}455T - 1{,}222 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 2{,}099 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ дж.}$$

Реакция (1) подчиняется закону действия масс. Константа скорости реакции зависит от температуры и выражается уравнением

$$\lg k = \frac{9586}{T} - 0{,}440 \lg T + 2{,}16.$$

Заметим, что равновесие рассматриваемой реакции сильно сдвинуто в правую сторону. Диссоциация хлористого водорода заметна только при температуре выше 1700°C. Так, степень диссоциации составляет: при 727°C — 1, 34 · 10^{-5}, при 1727°C — 0,41 · 10^{-2}, при 2297°C — 1,3 · 10^{-2}.

При обычной температуре и отсутствии световых лучей хлор и водород практически не реагируют. При нагревании смеси хлора с водородом или под действием яркого света реакция идет со взрывом.

Синтез хлористого водорода исследовался еще Гей-Люссаком; установленные им закономерности долгое время не проверялись. Отечественные ученые, изучавшие реакцию образования хлористого водорода, установили, что при этом имеет место фотохимическая неразветвленная цепная реакция, протекающая по схеме:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl \quad \text{(первоначальное возбуждение)}$$
$$Cl + H_2 = HCl + H$$
$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$

и т. д.,

где h — квант действия (постоянная Планка), равный $6{,}62 \cdot 10^{-34}$ *дж·сек*; ν — частота колебаний данного луча в 1 *сек*.

Поглощение и излучение атомами хлора и водорода энергии имеет место только в возбужденном состоянии. При этом разность энергий начального ($E_н$) и конечного состояний ($E_к$) воспринимается в виде кванта лучистой энергии (фотона), отвечающего лучу с частотой колебаний, определяемой из уравнения

$$h\nu = E_н - E_к.$$

Следовательно, молекула хлора, поглощая квант света, диссоциирует на атомы хлора, которые немедленно вступают в реакцию с молекулой водорода. При столкновении молекул водорода и хлора реакция не происходит, так как кинетическая энергия, выделяющаяся при этом, недостаточна для разрыва связи (энергия связи Н—Н равна 432 *кдж*, а Cl—Cl равна 239 *кдж*). Один квант света вызывает длинную цепь реакций, при этом за счет каждой возбужденной молекулы хлора может образоваться до 100 тыс. молекул HCl. При интенсивном облучении образуется сразу много атомов хлора, и реакция приобретает взрывной характер.

Обрыв цепи может произойти при столкновении двух атомов водорода, двух атомов хлора или атомов хлора и водорода. Такие реакции не исключены, но вероятность их осуществления очень мала, так как концентрация атомов водорода и хлора ничтожна по сравнению с концентрацией молекул. Кроме того, произведенные на основе экспериментальных данных расчеты показывают, что при столкновении атомы не всегда соединяются.

Присутствие кислорода в газовой смеси замедляет реакцию (1). Это объясняется тем, что атом водорода может с одинаковой легкостью вступать в реакцию не только с хлором, но и с кислородом. При этом образуется радикал HO_2, который затем взаимодействует с атомом водорода или хлора

$$H + O_2 = HO_2, \quad H + HO_2 = H_2 + O_2, \quad Cl + HO_2 = HCl + O_2.$$

Аналогично реагирует с кислородом и хлор

$$Cl + O_2 = ClO_2, \quad H + ClO_2 = HCl + O_2, \quad Cl + ClO_2 = Cl_2 + O_2$$

Таким образом, каждая молекула кислорода связывает два атома и соответственно дважды обрывает цепную реакцию. Поэтому примесь кислорода уже в количестве 0,1% сильно тормозит реакцию (1).

Зависимость скорости реакции образования хлористого водорода от концентрации компонентов может быть выражена эмпирической формулой

$$\frac{d[HCl]}{d\tau} = k\,\frac{[Cl_2]^2[H_2]}{[O_2]\cdot\{[H_2] + 0{,}1[Cl_2]\}},$$

где k — константа скорости реакции, зависящая от интенсивности возбуждающего светового луча.

Абсолютно сухие хлор и водород не реагируют, а присутствие следов влаги ускоряет реакцию столь интенсивно, что она может, как уже говорилось, пойти со взрывом. Повышение содержания влаги сверх $5 \cdot 10^{-5}$ уже не отражается на скорости реакции.

Теоретическая температура пламени хлористого водорода при стехиометрическом соотношении хлора и водорода равна приблизительно

2240°C. Однако избыток водорода и примесь прочих газов снижают эту температуру до 1000—1200°C.

Отсутствие разработанного технологического процесса долгое время мешало осуществлению этого синтеза в производственных условиях, так как смесь хлора и водорода иногда взрывалась и разрушала установку. Исследованиями советских ученых установлено, что взрывоопасные смеси в газах образуются только при определенных соотношениях компонентов. Область взрывных смесей в системе H_2—Cl_2—HCl показана на рис. VII приложения. Полученные данные позволили разработать технологический режим производства, обеспечивающий спокойное, не взрывное горение хлора в струе водорода при небольшом избытке последнего от стехиометрического (3—5%). При этом соляная кислота и выхлопные газы не загрязнены хлором.

Необходимость работы с избытком водорода обусловливается и тем, что образующееся на стенках печи хлористое железо $FeCl_2$ может окисляться в хлорное железо $FeCl_3$ в присутствии хлора и кислорода. Отметим, что пленка хлорного железа более пориста, чем хлористого железа и, следовательно, имеет меньшее сопротивление для диффузии хлора, что важно для предохранения стенок печи от коррозии.

Избыток водорода частично сгорает в печи за счет кислорода, поступающего в печь с хлором и водородом. Изменение в режиме печи немедленно сказывается на цвете пламени. При избытке водорода пламя имеет голубоватый цвет, небольшой избыток хлора окрашивает его в зеленоватый цвет.

Регулирование поступающих в печь газов производится автоматически установленными на газопроводах приборами.

Печи для синтеза хлористого водорода. Для синтеза хлористого водорода применяют печи различных конструкций, изготовленных из стали, кварца или фаолита.

В настоящее время наиболее распространены металлические печи, преимущество которых заключается в простоте и дешевизне их изготовления, легкости монтажа и обслуживания. Металлическая печь выдерживает сравнительно высокую температуру без всяких деформаций.

В промышленности существуют следующие типы металлических печей: 1) стальные конусные печи с воздушным охлаждением, 2) стальные цилиндрические печи с воздушным или водяным охлаждением, 3) печи с погружным горением, 4) печи-абсорберы.

Печь синтеза хлористого водорода любой конструкции состоит из двух частей: кожуха и горелки. В производственных условиях обычно применяют кварцевые горелки диффузионного или инжекторного типа. Горелка состоит из двух концентрически расположенных кварцевых трубок. По внутренней трубке подается хлор, по наружной — водород. Верхний конец хлорной трубки устанавливают несколько ниже верхнего конца водородной трубки, что обеспечивает полное сжигание хлора в струе водорода и исключает возможность образования взрывоопасной смеси в печи.

Хлор и водород подают в горелку с большой, но не одинаковой скоростью. Величина этих скоростей и разница между ними дают возможность хорошо перемешивать газы и этим сократить длину факела. Спиралеобразное движение газа внутри горелки увеличивает ширину факела за счет его высоты.

При производительности 10 000—15 000 *кг/сутки* хлористого водорода наиболее удобны двухконусные печи с воздушным охлаждением.

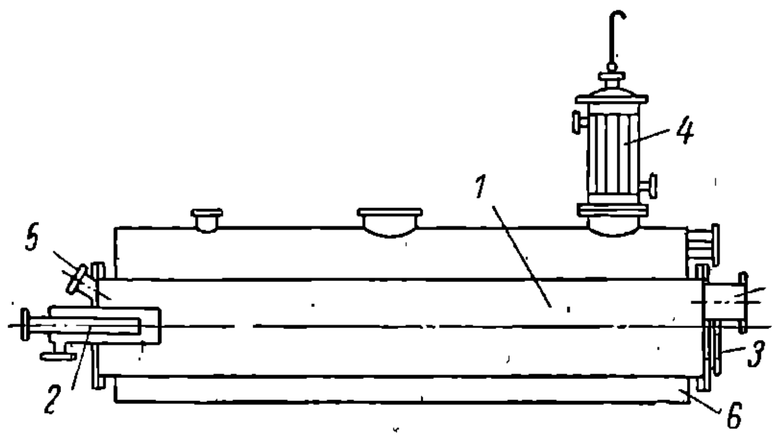


Рис. 33. Схема горизонтальной печи с водяным охлаждением:

1 — печь; *2* — горелка; *3* — выхлопной клапан; *4* — конденсатор; *5* — запальный люк; *6* — рубашка; *7* — выход хлористого водорода

Преимуществом цилиндрических печей с водяным охлаждением является их более высокая производительность, чем печей с воздушным охлаждением. Водяное охлаждение дает возможность интенсивно отводить тепло реакции и поддерживать температуру стенок печи равномерной и в желаемых пределах. Тепло реакции используется для получения пара или горячей воды. Производительность таких печей достигает 50 000—100 000 *кг/сутки* 100%-ного хлористого водорода. Для удобства обслуживания мощные печи с водяным охлаждением устанавливают иногда горизонтально (рис. 33).

Нормальная эксплуатация мощных печей возможна при наличии постоянных крупных потребителей хлористого водорода, так как для надежной работы печей нежелательны изменения нагрузки и остановки.

Очень интересна схема получения соляной кислоты методом погружного горения. Синтез хлористого водорода осуществляется в печи-котле под слоем жидкости (рис. 34). Печь погружного горения представляет собой вертикальный пустотелый цилиндр со сферической крышкой, футерованный внутри в два слоя диабазовой плиткой на диабазовой замазке. На крышке печи-котла имеются 3 штуцера, в один из которых, расположенный в центре, вставляется горелка, во второй подается вода или слабая кислота, третий соединен с колонной-каплеотделителем. Зажигают печь через горелку, в которой поджигается водород. После того как зажжена горелка, печь заполняют водой до уровня, обеспечивающего погружение горелки в жидкость.

Непрерывная подача воды начинается в момент выделения паров хлористого водорода и воды, наблюдаемого обычно при 105—107°C, с учетом обеспечения постоянного уровня жидкости в печи. Смесь паров конденсируется в печи и частично в фаолитовой колонне, расположенной над печью. По выходе из колонны хлористый водород поступает на абсорбцию, осуществляемую обычно в секционном пластинчатом теплообменнике (рис. 35). Каждая секция теплообменника состоит из двух камер: камеры конденсации и камеры охлаждения. Высота первой камеры 60 *мм*, второй 20 *мм*. Поверхности охлаждения каждой секции 1 $м^2$. Собранный из десяти секций абсорбер занимает объем 1 $м^3$ и весит 600 *кг*.

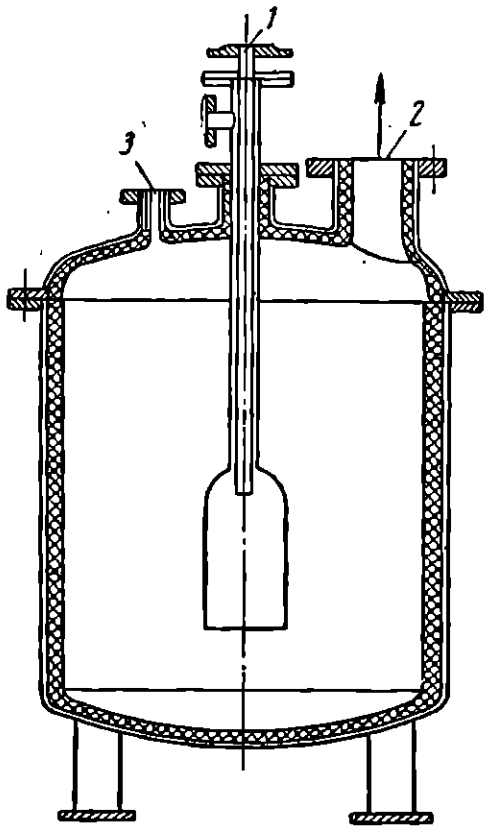


Рис. 34. Печь погружного горения:

1 — горелка; 2 — выход паро-газовой смеси; 3 — подача в печь воды или слабой кислоты

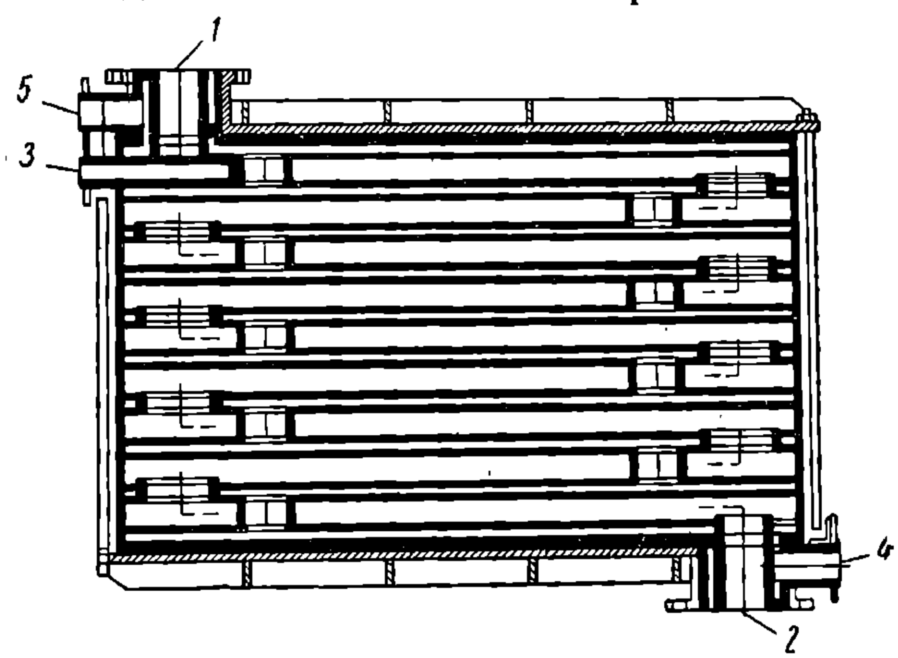


Рис. 35. Пластинчатый теплообменник:

1 — вход газа; 2 — выход кислоты; 3 — вход воды для поглощения хлористого водорода; 4 — вход охлаждающей воды; 5 — выход охлаждающей воды

Паро-газовая смесь поступает в теплообменник сверху с температурой около 100°C. Образующаяся соляная кислота, протекая из камеры в камеру, охлаждается до 40°C. Вода поступает снизу при 10°C и выходит при 30—35°С. Несконденсировавшиеся в абсорбере пары направляются в фаолитовый скруббер, где поглощаются водой. Полученная слабая кислота подается на орошение в конденсатор и в печь-котел.

Установка компактна, очень проста в обслуживании и обеспечивает возможность получения концентрированной соляной кислоты, содержащей 35—36% хлористого водорода.

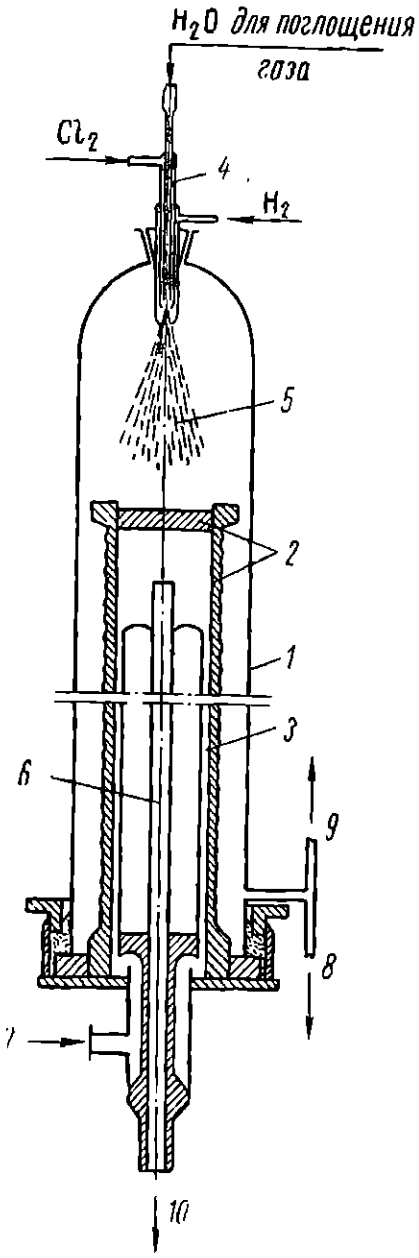


Рис. 36. Печь-абсорбер:
1 — кожух печи; *2* — графитовый теплообменник; *3* — кольцевое пространство для охлаждающей воды; *4* — горелка печи-абсорбера; *5* — пламя горелки; *6* — труба для охлаждающей воды; *7* — вход охлаждающей воды; *8* — выход кислоты; *9* — выход остаточных газов; *10* — выход охлаждающей воды

Новым в процессе получения синтетической соляной кислоты является совмещение реакций синтеза и абсорбции хлористого водорода в одном аппарате — печи-абсорбере. Схема такой установки представлена на рис. 36. Хлор и водород поступают в горелку *4*, где хлор сжигается в избытке водорода. Конец трубки горелки помещен в верхнюю часть кожуха печи-абсорбера *1*. В кожух печи, изготовленный из кислотостойкого материала, вставлен графитовый теплообменник *2*. Для обеспечения равномерного образования пленки жидкости на поверхности теплообменника последний обмотан специальной сеткой, исключающей возможность образования струй жидкости. Вода, необходимая для абсорбции хлористого водорода, подается сверху через гидравлический затвор, находящийся в верхней части кожуха печи-абсорбера, и протекает прямотоком с хлористым водородом по кольцевому пространству между кожухом печи и теплообменником. Холодная концентрированная соляная кислота вытекает через нижний спускной штуцер *8*, а остаточные (прочие) газы выходят кверху через трубку *9*.

Внутри графитового теплообменника *2*, находится труба *6* из обычной стали. Через кольцевое пространство *3* между этой трубой и абсорбером с большой скоростью подается снизу вверх вода. Поступает охлаждающая вода через штуцер *7*, нагретая вода проходит через трубу *6* и вытекает из аппарата через штуцер *10*.

Преимущество совмещенных аппаратов (печь-абсорбер) заключается в высокой производительности установки при малом размере площади, необходимой для ее монтажа. При суточной производительности 10 000 *кг* соляной кислоты требуется 0,6 $м^2$ площади и высота 3,5 *м*. Основной недостаток такой установки — трудность подбора термо- и кислотостойкого материала для кожуха печи, работающего в исключительно агрессивной среде. При небольших размерах печи возможно применение кварцевого или термостойкого стекла.

Абсорбция хлористого водорода. При абсорбции хлористого водорода водой образуются гидратные соединения типа $HCl \cdot H_2O$, $HCl \cdot 3H_2O$, $HCl \cdot 6H_2O$ и др. В общем виде формулу соляной кислоты можно представить $HCl \times \times nH_2O$.

Абсорбция хлористого водорода происходит в колоннах — без отвода тепла (рис. 37) или с отводом тепла — в теплообменниках пластинчатого или блочного типа. Другие схемы абсорбции хлористого водорода почти не применяются. Для получения химически чистой соляной кислоты иногда устанавливают кварцевые абсорберы.

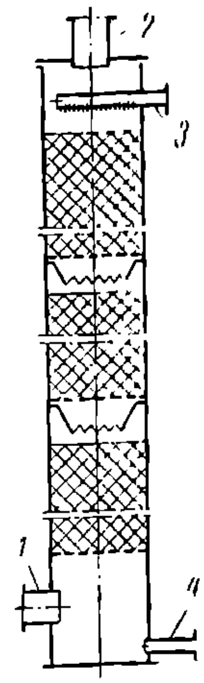


Рис. 37. Колонна Гаспаряна:
1 — вход газа; 2 — выход газа; 3 — вход орошающей воды; 4 — выход кислоты

Адиабатическая абсорбция хлористого водорода. Принцип адиабатической абсорбции очень близок по своей сущности к ректификации в системе $HCl—H_2O$. Одна из особенностей этого процесса — специфический характер зависимости температуры кипения соляной кислоты от ее концентрации. Как известно, соляная кислота образует азеотропную смесь при концентрации 20, 24% HCl, имеющую максимальную температуру кипения 110°С (при нормальном давлении). Растворы кислоты меньшей концентрации имеют более низкую температуру кипения. При наличии более концентрированных растворов кислоты температура кипения их снова плавно понижается. Зависимость температуры кипения от концентрации соляной кислоты приведена на рис. 38.

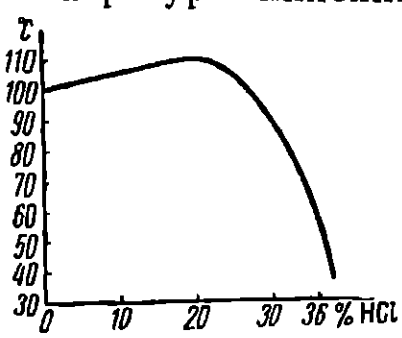


Рис. 38. Зависимость температуры кипения соляной кислоты от концентрации

Концентрация получаемой кислоты влияет и на тепловой эффект абсорбции хлористого водорода, что видно из уравнения

$q = 78\,500 - 80\,400\ x$ *дж* на *моль* адсорбированного хлористого водорода,

где x — мольная доля HCl в получаемой кислоте.

Газ должен поступать в колонну Гаспаряна с температурой 150—190°С. Более сильное охлаждение газа в газоходе вредно, так как может произойти конденсация хлористого водорода и усилиться коррозия.

Значительное влияние на концентрацию получаемой кислоты оказывает высота насадки в колонне или число теоретических тарелок. Эта зависимость изображена на рис. 39. Как видно на рисунке, с повышением концентрации кислоты число теоретических тарелок увеличивается. Для получения 27%-ной кислоты необходимо 4 теоретических тарелки, для 35%-ной — 8 тарелок. Высота насадки, соответствующая одной теоретической тарелке, составляет 0,7—0,8 *м*.

Температура готовой продукции должна быть не выше 50—60°С, что достигается охлаждением продукционной кислоты в водяных графолитовых или других холодильниках.

Недостаток метода Гаспаряна — сложность получения кислоты более концентрированной, чем 32—33%, так как число теоретических тарелок, а следовательно, и высота колонны резко возрастает по мере повышения концентрации кислоты.

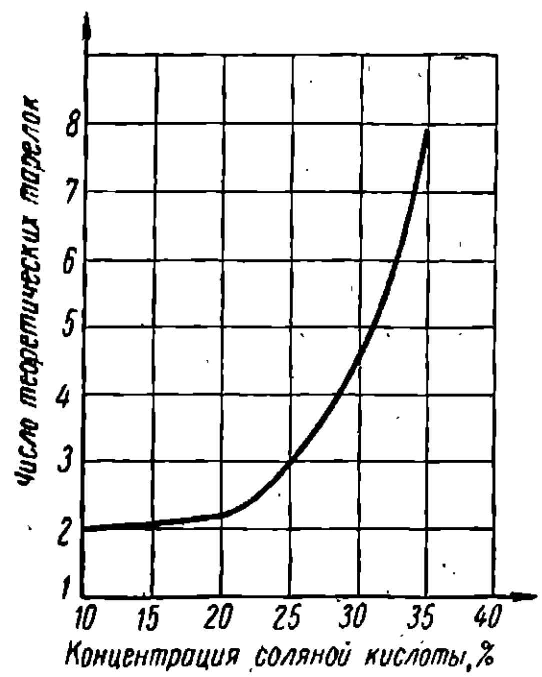


Рис. 39. Зависимость числа теоретических тарелок от концентрации получаемой соляной кислоты

Получение высококонцентрированной соляной кислоты (38%) возможно при условии сочетания метода адиабатической абсорбции с охлаждением кислоты в специальных теплообменниках.

Схема производства синтетической соляной кислоты. Сырьем для производства синтетической соляной кислоты служат электролитический хлор и водород, получаемые в цехах электролиза. Хлор и водород подают в цех по стальным трубопроводам под небольшим давлением. На хлорной и водородной линиях установлен ряд контрольно-измерительных приборов, предохранительных и регулирующих приспособлений. Из трубопроводов хлор и водород подают в печь синтеза. Регулирование давления и подачи газа в печь производят при помощи вентилей, ориентируясь на показания ротаметров, монометров и на анализы хлористого водорода.

Хлор и водород подают в печь через кварцевую горелку, в которой сгорает хлор в струе водорода. На выходе из печи газ поступает в чугунный футерованный диабазовыми плитками газоход, в котором он охлаждается. Отсюда газ идет на абсорбцию в колонну Гаспаряна, изготовляемую обычно из фаолита. Газ поступает в колонну снизу и, пройдя тарелки, орошаемые водой, поглощается. Из верхней части колонны выходит водяной пар, образующийся при испарении части воды, подаваемой в колонну, за счет тепла абсорбции. Вытекающая из нижней части колонны соляная, кислота с температурой 70—80°С направляется в кислотный оросительный холодильник, изготовляемый обычно из графолита или другого кислотостойкого материала, где охлаждается до 50°С. Из холодильника кислота перетекает в приемник, изготовляемый из обычной стали и футерованный внутри диабазовыми плитами. Из приемного бака насос перекачивает кислоту на склад.

Хранят соляную кислоту на заводах в гуммированных или футерованных баках.

По железной дороге соляную кислоту перевозят в гуммированных цистернах с добавкой ингибитора. Мелким потребителям соляную кислоту отпускают в контейнерах емкостью 2—2,5 $м^3$. Химически чистую соляную кислоту транспортируют в стеклянных бутылях емкостью 30 *кг*.

1. Печь с водяным охлаждением для получения соляной кислоты (см. рис. 33)

Исходные данные

Производительность печи (в *кг/сутки* в расчете на 100%-ный хлористый водород)	25 000
Концентрация готового продукта (в%)	34

Сырье — хлор и водород из цеха электролиза поваренной соли. Их состав следующий.

Состав хлора-газа (в объемн. %):

Cl_2	92,00
O_2	0,63
N_2	2,37
H_2	3,50
CO_2	1,50
Итого	100,00

Состав водорода-газа:

H_2	97,00
O_2	0,63
N_2	2,37
Итого	100,00

Избыток водорода в %, по данным работы заводских установок	3

В дальнейших расчетах введены следующие левые верхние индексы у буквенных обозначений:

1 — поступающий технический хлор,

2 — поступающий технический водород,

3 — относится к реакции $H_2\ (г) + \frac{1}{2} O_2\ (г) = H_2O\ (г)$,

4 — уходящие из печи газы,

изб — с учетом избытка против теоретического,

без индекса — теоретическая величина (обычно теоретический расход).

Нижние правые индексы показывают, какая из составных частей смеси рассматривается. Отсутствие индекса означает, что рассматривается вся смесь. Например,

$^1m_{CO_2}$ — масса углекислого газа, содержащаяся в техническом хлоре, *кг/ч*,

^2v — объем технического водорода, *нм³/ч*,

$^4c_{N_2}$ — концентрация азота в отходящих газах, объемн. %.

Расход сырья.

1) Расход 100%-ного хлора

$$m_{Cl_2} = \frac{m_{HCl}M_{Cl_2}}{24 \cdot 2M_{HCl}} = \frac{25\,000 \cdot 70{,}914}{24 \cdot 2 \cdot 36{,}465} = 1013 \text{ кг/ч},$$

$$\text{или } \frac{1013}{3{,}214} = 315 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где M_{Cl_2} — молекулярная масса хлора; 24 — количество часов в сутках; 2 — стехиометрический коэффициент в уравнении (1); M_{HCl} — молекулярная масса хлористого водорода; 3,214 — плотность хлора при нормальных условиях, *кг/нм³*.

2) Расход технического хлора (92%)

$$^1v = \frac{v_{Cl_2} \cdot 100}{92} = \frac{315 \cdot 100}{92} = 342 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

В этом объеме содержатся следующие количества других газов:

$$^1v_{O_2} = \frac{^1v \cdot {^1c_{O_2}}}{100} = \frac{342 \cdot 0{,}63}{100} = 2 \text{ нм}^3/\text{ч}, \text{ или } 3 \text{ кг/ч},$$

$$^1v_{N_2} = \frac{^1v \cdot {^1c_{N_2}}}{100} = \frac{342 \cdot 2{,}37}{100} = 8 \text{ нм}^3/\text{ч}, \text{ или } 10 \text{ кг/ч},$$

$$^1v_{H_2} = \frac{^1v \cdot {^1c_{H_2}}}{100} = \frac{342 \cdot 3{,}50}{100} = 12 \text{ нм}^3/\text{ч}, \text{ или } 1 \text{ кг/ч},$$

$$^1v_{CO_2} = \frac{^1v \cdot {^1c_{CO_2}}}{100} = \frac{342 \cdot 1{,}50}{100} = 5 \text{ нм}^3/\text{ч}, \text{ или } 10 \text{ кг/ч}.$$

Расход водорода складывается из следующих статей:

а) на образование хлористого водорода;

б) избыток водорода (сверх стехиометрического, необходимого для синтеза хлористого водорода) в количестве 3% — для гарантии полного использования хлора и обеспечения безопасности работы установки;

в) на связывание кислорода, находящегося в газах, в воду, на что тратится часть указанного выше избытка водорода.

3) Расход 100%-ного водорода на синтез хлористого водорода

$$m_{H_2} = \frac{m_{HCl} M_{H_2}}{24 \cdot 2M_{HCl}} = \frac{25\,000 \cdot 2,016}{24 \cdot 2 \cdot 36,465} = 29 \ кг/ч, \quad \text{или} \quad \frac{29}{0,090} = 320 \ нм^3/ч,$$

где M_{H_2} — молекулярная масса водорода; 0,090 — плотность водорода при нормальных условиях, *кг/нм³*.

4) Расход 100%-ного водорода с учетом 3%-ного избытка.

$$^{изб}m_{H_2} = m_{H_2}\left(1 + \frac{^{изб}c_{H_2}}{100}\right) = 29\left(1 + \frac{3,00}{100}\right) = 30 \ кг/ч, \quad \text{или} \quad 330 \ нм^3/ч.$$

5) Расход 100%-ного водорода с техническим водородом. Часть необходимого водорода поступает с техническим хлор-газом, а поэтому с техническим водород-газом должно поступить

$$^2m_{H_2} = {^{изб}m_{H_2}} - {^1m_{H_2}} = 30 - 1 = 29 \ кг/ч, \quad \text{или} \quad 318 \ нм^3/ч.$$

6) Расход технического водорода (97%)

$$^2v = \frac{^2v_{H_2} \cdot 100}{97} = \frac{318 \cdot 100}{97} = 328 \ нм^3/ч.$$

В этом объеме содержатся следующие количества других газов:

$$^2v_{O_2} = \frac{^2v \cdot {^2c_{O_2}}}{100} = \frac{328 \cdot 0,63}{100} = 2 \ нм^3/ч, \quad \text{или} \quad 3 \ кг/ч,$$

$$^2v_{N_2} = \frac{^2v \cdot {^2c_{N_2}}}{100} = \frac{328 \cdot 2,37}{100} = 8 \ нм^3/ч, \quad \text{или} \quad 10 \ кг/ч.$$

7) Расход водорода на связывание кислорода.

Поступление кислорода:

с техническим хлором 2 *нм³/ч*, или 3 *кг/ч*,

с техническим водородом 2 *нм³/ч*, или 3 *кг/ч*,

всего поступает кислорода 4 *нм³/ч*, или 6 *кг/ч*.

Расход водорода:

по уравнению $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ имеем, что на 32,000 *кг* кислорода необходимо 4,032 *кг* водорода и образуется 36,032 *кг* воды; отсюда расход водорода

$$^3m_{H_2} = \frac{4,032 \cdot 6}{32,000} = 0,76 \ кг/ч, \quad \text{или} \quad 8 \ нм^3/ч.$$

8) Количество образующейся воды. Из приведенных выше данных следует, что количество образующейся воды равно

$$^3m_{H_2O} = \frac{36,032 \cdot 6}{32,000} = 6,76 \ кг/ч.$$

Объем паров воды приблизительно равен объему водорода, израсходованного на образование воды, т. е. 8 $нм^3/ч$.

9) Остаток водорода

$$^4m_{H_2} = {^{изб}m_{H_2}} - m_{H_2} - {^3m_{H_2}} = 30 - 29 - 0,76 = 0,24 \ кг/ч, \quad или \quad 2 \ нм^3/ч.$$

10) Количество образующегося хлористого водорода

$$^4m_{HCl} = \frac{25\,000}{24} = 1042 \ кг/ч, \quad или \quad \frac{1042}{1,640} = 635 \ нм^3/ч,$$

где 1,640 — плотность хлористого водорода при нормальных условиях, $кг/нм^3$;

Сводную таблицу материального баланса печи студенты составляют самостоятельно.

Тепловой расчет

Исходные данные

Производительность печи (в $кг/ч$ в расчете на 100%-ный хлористый водород) 1042

Количество отходящих газов (в $кг/ч$) 1079

Состав полученной газовой смеси (при нормальных условиях):

	% по массе	% по объему
HCl	96,57	95,35
H_2O	0,63	1,20
N_2	1,85	2,40
CO_2	0,93	0,75
H_2	0,02	0,30

Температура поступающих в печь газов (в°С) 25

Температура отходящих газов (в°С) 300

Потери тепла печью (в % от прихода) 10

Кроме индексов, указанных в материальном балансе, вводим новые индексы, иллюстрируя это следующими примерами:

$^1c_{N_2}$ — теплоемкость азота при температуре технического хлора, $кдж/кг \cdot град$;

^2t — температура технического водорода, °С;

^3Q — тепло реакции синтеза H_2O, $кдж/ч$;

Q — тепло реакции синтеза HCl, $кдж/ч$;

$^4i_{H_2O}$ — энтальпия паров воды при температуре отходящих газов, $кдж/кг$.

Приход тепла.

1) С хлором

$$^1Q = ({^1m_{Cl_2}} \cdot {^1c_{Cl_2}} + {^1m_{O_2}} \cdot {^1c_{O_2}} + {^1m_{N_2}} \cdot {^1c_{N_2}} + {^1m_{H_2}} \cdot {^1c_{H_2}} + {^1m_{CO_2}} \cdot {^1c_{CO_2}}) \cdot {^1t},$$

$$^1Q = (1013 \cdot 0,483 + 3 \cdot 0,919 + 10 \cdot 1,023 + 1 \cdot 14,245 + 10 \cdot 0,833)\, 25 = 13\,100 \ кдж/ч.$$

2) С водородом

$$^{2}Q = (^{2}m_{H_2} \cdot {^{2}c_{H_2}} + {^{2}m_{O_2}} \cdot {^{2}c_{O_2}} + {^{2}m_{N_2}} \cdot {^{2}c_{N_2}}) \cdot {^{2}t},$$

$$^{2}Q = (29 \cdot 14,245 + 3 \cdot 0,919 + 10 \cdot 1,023)\, 25 = 10\,700 \text{ кдж/ч}.$$

3) Тепло реакции образования HCl

$$Q = \frac{m_{HCl} \cdot 1000 q_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{1042 \cdot 1000 \cdot 92,30}{36,465} = 2\,639\,000 \text{ кдж/ч},$$

где 1000 — коэффициент пересчета килограммов в граммы, *г/кг*;
q_{HCl} — количество тепла, выделяющееся при синтезе HCl, *кдж/моль*.

4) Тепло реакции образования воды

$$^{3}Q = \frac{^{3}m_{H_2O} \cdot 1000 q_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{6,76 \cdot 1000 \cdot 285,84}{18,016} = 107\,200 \text{ кдж/ч},$$

где q_{H_2O} — количество тепла, выделяющееся при образовании 1 *моль* воды, *кдж/моль*; M_{H_2O} — молекулярная масса воды.

Общий приход тепла $Q_{пр}$:

$$Q_{пр} = {^{1}Q} + {^{2}Q} + Q + {^{3}Q},$$

$$Q_{пр} = 13\,100 + 10\,700 + 2\,639\,000 + 107\,200 = 2\,770\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) Физическое тепло отходящих газов

$$^{4}Q = (^{4}m_{HCl} \cdot {^{4}c_{HCl}} + {^{4}m_{N_2}} \cdot {^{4}c_{N_2}} + {^{4}m_{CO_2}} \cdot {^{4}c_{CO_2}} + {^{4}m_{H_2}} \cdot {^{4}c_{H_2}}) \cdot {^{4}t} + {^{4}m_{H_2O}} \cdot {^{4}i_{H_2O}},$$

$$^{4}Q = (1042 \cdot 0,801 + 20 \cdot 1,051 + 10 \cdot 0,950 + 0,24 \cdot 14,465)\, 300 + 6,76 \cdot 3077 = 281\,000 \text{ кдж/ч},$$

2) Потери тепла в окружающую среду

$$Q_{пот} = Q_{пр} \cdot 0,1 = 2\,770\,000 \cdot 0,1 = 277\,000 \text{ кдж/ч}.$$

3) Количество тепла, поступающее в водяную рубашку, находим по разности

$$Q_{руб} = Q_{пр} - {^{4}Q} - Q_{пот} = 2\,770\,000 - 281\,000 - 277\,000 = 2\,212\,000 \text{ кдж/ч},$$

где $Q_{руб}$ — количество тепла, поступающее в рубашку, *кдж/ч*.

Сводную таблицу теплового баланса печи студенты составляют самостоятельно.

Проверочный расчет теплопередачи от газа к водяной рубашке

Для проверки правильности принятой температуры отходящих газов и, следовательно, количества тепла, поступившего в водяную рубашку, проводим расчет теплопередачи от газов к кипящей воде водяной рубашки.

Исходные данные

Печь для синтеза хлористого водорода имеет цилиндрическую форму. Диаметр печи 1200 *мм*, длина 5000 *мм*. Снаружи по всей длине печь окружена водяной рубашкой кипящего типа на давление $4 \cdot 10^5$ *н/м²*. Наружный диаметр рубашки 2400 *мм*. Толщина стенок печи 20 *мм*, толщина стенок рубашки 10 *мм*. Внешняя поверхность рубашки изолирована слоем диатомитовых скорлуп толщиной 50 *мм*. Температура внутренней поверхности стенки печи не должна превышать 400°C.

Расчет температуры хлористоводородного пламени

Чтобы определить условия теплопередачи, необходимо рассчитать температуру факела, образующегося при сжигании хлора в атмосфере водорода. Расчет начинают с определения максимальной теоретической температуры пламени, которая относится к сжиганию стехиометрического количества чистого хлора в чистом водороде при нормальном давлении. Эта температура не зависит от фактических условий горения, является величиной постоянной, равной* 2513°K (2240°C).

Как указывалось ранее, в горючей смеси содержится избыток водорода (3%), частично сжигаемый за счет кислорода, поступающего в печь с газами. Поэтому теоретическая температура горения будет отличаться от максимальной. Для расчета истинной теоретической температуры горения в этом случае необходимо учесть константы и теплоты образования воды из водорода и кислорода, диссоциации воды на водород и гидроксил, диссоциации молекул кислорода и азота, а также возможные реакции восстановления CO_2 до CO и образования окиси азота.

Перечень факторов, подлежащих учету, показывает, что определение истинной теоретической температуры горения представляет собой задачу, выходящую за рамки учебного пособия.

Кроме того, температура горения влияет не на общий баланс тепла, а только на теплопередачу, так как при выходе газов из зоны максимальных температур реакция доходит до конца и происходит ассоциация атомов и ионов в молекулы.

В дальнейших расчетах температура пламени принята 2240°C.

---

* Дыбина П. В. Технологические расчеты в производстве минеральных веществ. Изд. ВЗПИ, 1958.

Расчет теплопередачи от газов к воде водяной рубашки.

Температура кипения воды при $4 \cdot 10^5$ *н/м²* равна 143°С.

На основе принятых температур газов и приведенной выше теоретической температуры горения имеем, что средняя температура газов в печи

$$t_{ср} = t_{кип} + \frac{(t_{теор} - t_{кип}) - (t_г - t_{кип})}{2{,}3 \lg \dfrac{t_{теор} - t_{кип}}{t_г - t_{кип}}},$$

$$t_{ср} = 143 + \frac{(2240 - 143) - (300 - 143)}{2{,}3 \lg \dfrac{2240 - 143}{300 - 143}} = 892°\text{C}, \quad \text{или} \quad 1165°\text{K},$$

где $t_{ср}$ — средняя логарифмическая температура газов в печи, °С; $t_{кип}$ — температура кипения воды в рубашке, °С; $t_{теор}$ — теоретическая температура синтеза HCl, °С; $t_г$ — температура отходящих газов, °С.

Находим критерий Рейнольдса $\mathrm{Re} = \frac{d\omega\rho}{\mu}$.

Плотность газов в печи определяем, исходя из уравнений

$$\rho = \frac{m}{v_t}, \quad v_t = v_0 (1 + \alpha t).$$

Отсюда

$$\rho = \frac{m}{v_0 (1 + \alpha t_{ср})} = \frac{1079}{666 \left(1 + \frac{1}{273} \cdot 892\right)} = 0{,}382 \ кг/м^3;$$

где ρ — плотность газов в печи, *кг/м³*; m — общее количество газов, *кг/ч*; v_0 — объем газов, *нм³/ч*; α — коэффициент объемного расширения, $\frac{1}{град}$; $t_{ср}$ — средняя температура газов, °С.

Скорость газов в печи определена, исходя из уравнений

$$\omega = \frac{v_t}{F_п \cdot 3600}; \quad v_t = v_0 (1 + \alpha t_{ср}); \quad F_п = \frac{\pi D^2}{4}.$$

Отсюда

$$\omega = \frac{v_0 (1 + \alpha t_{ср}) 4}{\pi D^2 \cdot 3600} = \frac{666 \left(1 + \frac{1}{273}\, 892\right) 4}{3{,}14 \cdot 1{,}2^2 \cdot 3600} = 0{,}693 \ м/сек,$$

где ω — линейная скорость газов в печи, *м/сек*; v_0 — объем газов, *нм³/час*; α — коэффициент объемного расширения; $t_{ср}$ — средняя температура, °С, D — диаметр печи, *м*; 3600 — коэффициент перехода от часов к секундам, *сек/ч*.

Вязкость соответствующих газов при 900°С находим из таблиц. Для определения вязкости смеси газов имеем формулу

$$\mu_{см} = \frac{c_{HCl}\sqrt{M_{HCl}T^{к}_{HCl}}\cdot\mu_{HCl} + c_{H_2}\sqrt{M_{H_2}T^{к}_{H_2}}\cdot\mu_{H_2} + \ldots}{c_{HCl}\sqrt{M_{HCl}T^{к}_{HCl}} + c_{H_2}\sqrt{M_{H_2}T^{к}_{H_2}} + \ldots}$$

где $\mu_{см}$ — вязкость смеси, *н·сек/м²*; c_{HCl}, c_{H_2} — концентрация соответствующего газа, объемные доли; M_{HCl}, M_{H_2} — молекулярная масса соответствующего газа; $T^{к}_{HCl}$, $T^{к}_{H_2}$ — критическая температура, °К; μ_{HCl}, μ_{H_2} — вязкость, *н·сек/м²*.

При содержании HCl 95,41% вязкость газовой смеси практически равна вязкости HCl, поэтому расчета по формуле не производим, а принимаем $\mu_{см}=\mu_{HCl}$. Вязкость HCl при 900°С равна $4{,}83\cdot10^{-5}$ *н·сек/м²*. Отсюда

$$Re = \frac{1{,}2\cdot0{,}693\cdot0{,}382}{4{,}83\cdot10^{-5}} = 7400.$$

По графику* находим

$$\frac{Nu}{Pr^{0,4}} = 26{,}8.$$

Учитывая, что критерий Pr для двухатомных газов равен 0,72, а для трехатомных 0,8, получаем (допуская аддитивность)

$$Pr = 0{,}72\,(0{,}9541+0{,}0238+0{,}0017)+0{,}8\,(0{,}0127+0{,}0077)=0{,}721.$$

Отсюда следует

$$Nu = 26{,}8\cdot0{,}721^{0,4} = 23{,}51 = \frac{\alpha d}{\lambda_{см}}.$$

Для теплопроводности смеси имеем:

$$\lambda_{см} = c_{HCl}\lambda_{HCl} + c_{N_2}\lambda_{N_2} + c_{H_2}\lambda_{H_2} + c_{CO_2}\lambda_{CO_2} + c_{H_2O}\lambda_{H_2O},$$

$$\lambda_{см} = 0{,}9541\cdot4{,}85\cdot10^{-2}+0{,}0238\cdot7{,}00\cdot10^{-2}+0{,}0017\cdot55{,}18\cdot10^{-2}+$$
$$+0{,}0077\cdot7{,}66\cdot10^{-2}+0{,}0127\cdot12{,}55\cdot10^{-2}=5{,}11\cdot10^{-2}\ вт/м\cdot град.$$

Отсюда

$$23{,}51 = \frac{\alpha_1\cdot1{,}2}{5{,}11\cdot10^{-2}},\qquad \alpha_1 = \frac{23{,}51\cdot5{,}11\cdot10^{-2}}{1{,}2} = 1{,}00\ вт/м^2\cdot град.$$

* Справочник химика, т. III, стр. 831. Госхимиздат, 1952.

Необходимо учесть, что в трубах, длина которых превышает диаметр менее чем в 50 раз, коэффициент теплоотдачи должен быть увеличен. В нашем случае $\frac{l}{D} = \frac{5000}{1200} = 4{,}1$.

При $\frac{l}{D} = 4{,}1$, если $\mathrm{Re} = 10\,000$, имеем $\varepsilon_l = 1{,}37$; если же $\mathrm{Re} = 2300$, то $\varepsilon_l = 1{,}53$. Тогда при $\mathrm{Re} = 7400$ получаем $\varepsilon_l = 1{,}48$. Отсюда

$$\alpha_{\text{конв}} = 1{,}00 \cdot 1{,}48 = 1{,}48 \ \textit{вт/м}^2\cdot\textit{град}.$$

Для определения коэффициента теплоотдачи лучеиспусканием принимаем длину пути луча в печи $0{,}9D$, что приводит к значению $L = 1{,}2 \cdot 0{,}9 = 1{,}08$ *м*.

Парциальное давление газов, входящих в технический хлористый водород, определяем по объемному составу с учетом того, что суммарное давление равно $1 \cdot 10^5$ *н/м*², или приблизительно 1 *атм*. Тогда

$$P_{HCl} = 0{,}954 \ \textit{атм}, \quad P_{H_2O} = 0{,}013 \ \textit{атм}, \quad P_{CO_2} = 0{,}008 \ \textit{атм}.$$

Отсюда

$$P_{HCl}L = 0{,}954 \cdot 1{,}08 = 1{,}03 \ \textit{м}\cdot\textit{атм},$$

$$P_{H_2O}L = 0{,}013 \cdot 1{,}08 = 0{,}014 \ \textit{м}\cdot\textit{атм},$$

$$P_{CO_2}L = 0{,}008 \cdot 1{,}08 = 0{,}009 \ \textit{м}\cdot\textit{атм}.$$

Ввиду отсутствия в литературе данных по лучеиспускающей способности HCl приравниваем ее лучеиспускающей способности H_2O. Тогда мы можем вообще пренебречь присутствием в газе двуокиси углерода и вести расчет только по величине P_{H_2O}

$$P_{H_2O}L = P_{HCl}L + P_{H_2O}L = 1{,}03 + 0{,}01 = 1{,}04 \ \textit{м}\cdot\textit{атм}.$$

Соответствующий коэффициент черноты для средней температуры газа 892°C равен 0,33, а для температуры стенки 200°C равен 0,42. Принимая, что степень черноты стенок печи равна 0,9, получим количество тепла, воспринимаемое стенками печи,

$$q = 5{,}68\,\varepsilon_{\text{ст}}\left[\varepsilon'_{r}\left(\frac{T_{\text{г}}}{100}\right)^4 - \varepsilon'_{\text{ст}}\left(\frac{T_{\text{ст}}}{100}\right)^4\right],$$

$$q = 5{,}68 \cdot 0{,}9\left[0{,}33\left(\frac{1165}{100}\right)^4 - 0{,}42\left(\frac{473}{100}\right)^4\right] = 30\,002 \ \textit{вт/м}^2,$$

где q — количество тепла, воспринимаемое стенкой, *вт/м*²; 5,68 — коэффициент излучения абсолютно черного тела, *вт/м*²·*град*⁴; $\varepsilon_{\text{ст}}$ — степень черноты стенки печи; $T_г$ — средняя температура газа, °К; $\varepsilon'_{ст}$ — степень черноты газа при температуре стенки; $T_{ст}$ — средняя температура стенки, °К; $\varepsilon'_г$ — степень черноты газа при температуре газа.

Отсюда

$$\alpha_{луч} = \frac{q}{\Delta T} = \frac{30\,002}{892 - 200} = 43{,}4 \textit{ вт/м}^2\cdot\textit{град}.$$

Суммарный коэффициент теплоотдачи от газа к стенке

$$\beta_1 = \alpha_{конв} + \alpha_{луч} = 1{,}5 + 43{,}4 = 44{,}9 \textit{ вт/м}^2\cdot\textit{град}.$$

Коэффициент теплоотдачи α_2 от стенки печи к кипящей воде рубашки при тепловой нагрузке порядка 30 000 *ккал/м²·ч* равен* 3300 *ккал/м²·ч·град*, или 3838 *вт/м²·град*. Количество тепла, поступающее в водяную рубашку, по тепловому балансу равно 2 212 000 *кдж/ч*, а площадь стенки

$$F = \pi DL = 3{,}14 \cdot 1{,}2 \cdot 5 = 18{,}85 \textit{ м}^2,$$

что дает

$$q_{нагр} = \frac{2\,212\,000}{18{,}85} = 117\,400 \textit{ кдж/м}^2\cdot\textit{ч}, \quad \text{или} \quad 28\,000 \textit{ ккал/м}^2\cdot\textit{ч}.$$

Для коэффициента теплопередачи получаем

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{44{,}9} + \frac{0{,}02}{46{,}5} + \frac{1}{3838}} = 43{,}8 \textit{ вт/м}^2\cdot\textit{град}.$$

Зная разность температур между газом и кипящей водой, площадь стенки печи и коэффициент теплопередачи, находим количество тепла, получаемое кипящей водой.

$$Q = KF\Delta t\tau = 43{,}8 \cdot 18{,}85\,(892 - 143)\,3600 = 2\,231\,000 \cdot 10^3 \textit{ дж/ч}, \text{ или } 2\,231\,000 \textit{ кдж/ч}.$$

Полученная величина очень близка к приведенной в тепловом балансе — 2 212 000 *кдж/ч*. А это значит, что температура отходящих из печи газов будет близка к 300°С, потери в окружающую среду, особенно за счет излучения торцов печи, составят 9—10% от прихода тепла.

Определим температуру внутренней поверхности стенки печи. Она не должна превышать 400°С, а нами была принята 200°С. Имеем

$$t_{ст}^{I} = t_г - \frac{K\Delta t}{\beta_1} = 892 - \frac{43{,}8 \cdot 749}{44{,}9} = 892 - 731 = 161°\text{С}.$$

Температура стенки печи оказывается меньше, чем мы ее принимаем, т. е. теплоотдача к стенке будет несколько больше.

---

* Справочник химика, т. III, стр. 843. Госхимиздат, 1952.

В заключение определим потери тепла водяной рубашкой, для чего проведем расчет теплопередачи от рубашки к наружному воздуху. Коэффициент теплоотдачи для кипящей воды рубашки к стенке рапеи, как уже упоминалось, 3838 *вт/м²·град*. Температура внешней поверхности может быть принята 50°С. Тогда коэффициент теплоотдачи от изоляции к наружному воздуху составит

$$\beta_2 = 9{,}3 + 0{,}058 t_{\text{ст}}^{\text{II}} = 9{,}3 + 0{,}058 \cdot 50 = 12{,}2 \ \textit{вт/м}^2\cdot\textit{град}.$$

Отсюда коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\beta_2}} = \frac{1}{\frac{1}{3838} + \frac{0{,}01}{46{,}5} + \frac{0{,}05}{0{,}154} + \frac{1}{12{,}2}} = 2{,}47 \ \textit{вт/м}^2\cdot\textit{град}.$$

При температуре внешнего воздуха 20°С и площади теплоотдачи

$$F = \pi D_{\text{руб}} L = 3{,}14 \cdot 2{,}5 \cdot 5 = 39{,}3 \ \textit{м}^2$$

получаем

$$Q = 2{,}47 \cdot 39{,}3\,(143 - 20)\,3600 = 43\,000 \cdot 10^3 \ \textit{дж/ч}, \text{ или } 43\,000 \ \textit{кдж/ч}.$$

Отсюда полезное тепло, равное разности между поступающим в рубашку теплом и его потерями, составит

$$Q_{\text{пол}} = 2\,231\,000 - 43\,000 = 2\,188\,000 \ \textit{кдж/ч}.$$

Если принять, что температура воды, питающей рубашку, равна 20°С, то в 1 *ч* получится $\frac{2\,188\,000}{2736 - 84} = 825$ *кг* насыщенного пара при давлении $4 \cdot 10^5$ *н/м²*, т. е. около $\frac{825}{1042} = 0{,}79$ *кг* пара на 1 *кг* 100%-ного хлористого водорода.

2. Абсорбция хлористого водорода

Газ, выходящий из печи, поступает по газоходу в абсорбционную колонну Гаспаряна. При входе в башню газ должен иметь температуру в пределах 190—120°С, так как при более низкой температуре происходит конденсация газа, обусловливающая резкое повышение коррозии газохода, а при более высокой значительно повышаются потери хлористого водорода.

Исходные данные

Количество и состав газа, поступающего на абсорбцию

Газ	*кг/ч*	*нм³/ч*	% по массе	% по объему
HCl	1042	635	96,57	95,35
N_2	20	16	1,85	2,40
CO_2	10	5	0,93	0,75
H_2O	6,76	8	0,63	1,20
H_2	0,24	2	0,02	0,30
Итого	1079	666	100,00	100,00

Температура хлористого водорода, поступающего в колонну (в °C) . . . 150
Температура орошающей воды, поступающей в колонну (в °C) 20
Концентрация соляной кислоты (в %) 34
Потери хлористого водорода (в %) 0,3
Потери тепла в окружающую среду (в % от прихода тепла) 15

Материальный и тепловой расчет

По графическому методу имеем:

1) Количество теоретических тарелок 7 (см. рис. 39).

2) Расчетное давление газа $(P_{HCl} + P_{H_2O})_{ср}$ при 95,35% HCl в газе составит* 668 *мм рт. ст.* (рис. 40).

3) По полученному давлению и концентрации кислоты находим температуру вытекающей кислоты — 67°C (рис. 41).

4) При давлении 668 *мм рт. ст.* температура кипения воды 96°C.

5) Количество воды в вытекающей кислоте при 34% HCl с учетом 0,3% потерь

$$b = \frac{(m_{HCl} - 0{,}003 m_{HCl})\,66}{34} = \frac{(1042 - 1042 \cdot 0{,}003)\,66}{34} = 2016 \text{ кг/ч},$$

где b — количество воды в кислоте, *кг/ч*; m_{HCl} — количество хлористого водорода, *кг/ч*; 0,003 — доля потерь хлористого водорода, 66 — процент воды в кислоте; 34 — процент хлористого водорода в кислоте.

6) Из уравнения теплового баланса определяем количество воды, испаряющейся в колонне.

$$Q_{газ} + Q_{вода} + Q_{абсорбция} = Q_{пар} + Q_{кислота} + Q_{потери}.$$

* Давление приведено в *мм рт. ст.*, так как в литературе данные для графического расчета в системе СИ отсутствуют.

Рассчитываем составляющие теплового баланса.

$$Q_{газ} = (m_{HCl}\, c_{HCl} + m_{N_2}\, c_{N_2} + m_{CO_2}\, c_{CO_2} + m_{H_2}\, c_{H_2})\, t_г + m_{H_2O}\, i_{H_2O},$$

$$Q_{газ} = (1042 \cdot 0{,}798 + 20 \cdot 1{,}045 + 10 \cdot 0{,}842 + 0{,}24 \cdot 14{,}392)\, 150 + + 6{,}76 \cdot 2783 = 148\,000 \text{ кдж/ч},$$

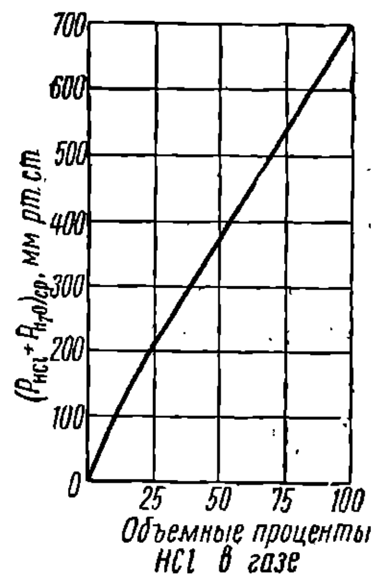


Рис. 40. График расчетного давления $(p_{HCl}+p_{H_2O})$ в зависимости от состава газа, подаваемого на абсорбцию

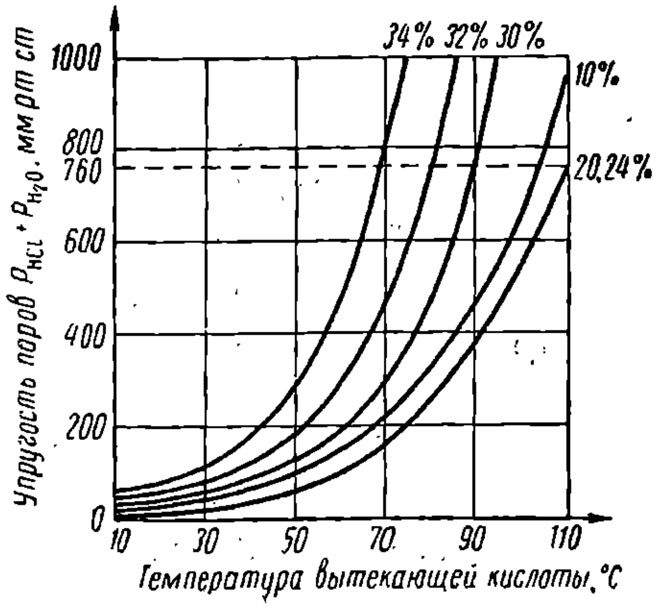


Рис. 41. График зависимости температуры вытекающей из колонны кислоты от упругости паров и концентрации кислоты

где $t_г$ — температура поступающих газов, °С; i_{H_2O} — энтальпия водяного пара при температуре $t_г$ *кдж/кг*.

$$Q_{вода} = (b + U - m_{H_2O})\, i_в = (2016 + U - 6{,}76)\, 84 = 169\,000 + 84U \text{ кдж/ч},$$

где b — количество воды в кислоте, *кг/ч*; U — количество испаряющейся воды, *кг/ч*; $i_в$ — энтальпия орошающей воды, *кдж/кг*: m_{H_2O} — количество воды в поступающих газах, *кг/ч*.

$$Q_{абс} = m_{HCl} \cdot 0{,}997 q_{абс} = 1042 \cdot 0{,}997 \cdot 1667{,}6 = 1\,732\,000 \text{ кдж/ч},$$

где m_{HCl} — количество хлористого водорода в газах, *кг/ч*; 0,997 — доля абсорбированного хлористого водорода; $q_{абс}$ — тепло, выделяемое при абсорбции 1 *кг* HCl *кдж* на 1*кг* HCl (приложение, табл. XV).

$$Q_{пар} = (0{,}003 m_{HCl}\, c_{HCl} + m_{N_2}\, c_{N_2} + m_{CO_2}\, c_{CO_2} + m_{H_2}\, c_{H_2})\, t_п + U i_{H_2O},$$

$$Q_{пар} = (0{,}003 \cdot 1042 \cdot 0{,}798 + 20 \cdot 1{,}042 + 10 \cdot 0{,}871 + 0{,}24 \cdot 14{,}352)\, 96 + + 2668{,}7\, U = 3228 + 2668{,}7\, U \text{ кдж/ч},$$

где 0,003 — доля потерь HCl; $t_п$ — температура покидающих колонну газов, °C; i_{H_2O} — энтальпия паров воды при температуре $t_п$, *кдж/кг*; U — количество паров воды в отходящих газах, *кг/ч*.

$$Q_{кисл} = c_{кисл} t_{кисл} (m_{HCl} \cdot 0,997 + b),$$

$$Q_{кисл} = 2,680 \cdot 67 (1042 \cdot 0,997 + 2016) = 548\,000 \text{ кдж/ч},$$

где $c_{кисл}$ — теплоемкость соляной кислоты (приложение, табл. XVI), *кдж/кг·град*; $t_{кисл}$ — температура кислоты, °C; m_{HCl} — количество хлористого водорода в газах, *кг/ч*; 0,997 — доля абсорбированного хлористого водорода; b — количество воды в соляной кислоте, *кг/ч*.

$$Q_{потери} = 0,15 (Q_{газ} + Q_{вода} + Q_{абсорбция}),$$

$$Q_{потери} = 0,15 (148\,000 + 169\,000 + 84 U + 1\,732\,000) = 307\,000 + 12,6 U \text{ кдж/ч}.$$

Подставив найденные значения в уравнение теплового баланса, получим

$$148\,000 + 169\,000 + 84U + 1\,732\,000 = 3228 + 2668,7 U + 548\,000 +$$
$$+ 307\,000 + 12,6U, \text{ тогда } U = 458 \text{ кг/ч}.$$

Отсюда

$$Q_{вода} = 169\,000 + 84 \cdot 458 = 207\,000 \text{ кдж/ч},$$

$$Q_{пар} = 3228 + 2668,7 \cdot 458 = 1\,226\,000 \text{ кдж/ч},$$

$$Q_{потери} = 148\,000 + 207\,000 + 1\,732\,000 - 1\,226\,000 - 548\,000 = 313\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Количество воды, поступающей на орошение,

$$m_{ор} = b + U - m_{H_2O} = 2016 + 458 - 6,76 = 2467,24 \text{ кг/ч},$$

где $m_{ор}$ — количество воды, *кг/ч*; b — количество воды в кислоте, *кг/ч*; U — количество испаряющейся воды *кг/ч*; m_{H_2O} — количество воды в поступающем газе, *кг/ч*.

Сводные таблицы материального и теплового баланса абсорбции студенты составляют самостоятельно.

За колонной Гаспаряна устанавливается ловушка, орошаемая известковым молоком, или башня, орошаемая водой. Образовавшаяся в башне слабая кислота подается на орошение колонны Гаспаряна.

В выбрасываемой в атмосферу смеси водяного пара и газов содержание водорода значительно меньше 5% по объему. А при этом условии смесь взрывобезопасна.

3. Производство соляной кислоты методом погружного горения

Исходные данные

Производительность цеха (в *т/год* 35%-ной кислоты) 12000
Общие потери соляной кислоты во всем процессе (в %) 0,5
На синтез поступают из электролизного отделения с температурой 20°С технический хлор и технический водород (в объемн. %):

Технический хлор		Технический водород	
95,00	Cl_2	96,00	H_2
0,50	H_2	0,84	O_2
1,50	CO_2	3,16	N_2
0,63	O_2		
2,37	N_2		

В печь подается избыток водорода в количестве 5% против стехиометрически необходимого для сжигания хлора; связывание кислорода в воду происходит за счет этого избытка.

Температура кислоты, поступающей в сборник (в °С) 40
Температура внешнего воздуха (в °С) 20
Для наглядного представления о движении потоков газа и жидкости на схеме (рис. 42), стрелками показаны их направления. Цифры нумерации потоков использованы в расчете в качестве левых верхних индексов у буквенных обозначений масс, объемов, теплоемкостей, температур и т. д. Эти индексы относятся к условиям соответствующих потоков. Схема печи показана на рис. 34.

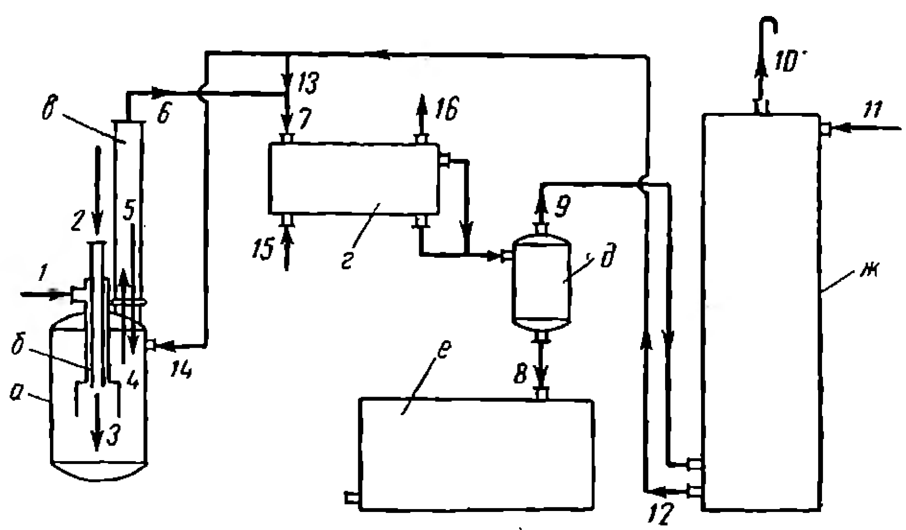


Рис. 42. Схема движения потоков газа и жидкости в производстве соляной кислоты методом погружного горения (цифрами обозначены потоки жидкости и газа, см. текст):

а — печь погружного горения; *б* — горелка; *в* — башня-каплеотделитель; *г* — пластинчатый холодильник-абсорбер; *д* — сепаратор; *е* — сборник соляной кислоты; *ж* — хвостовой скруббер

Концентрация соляной кислоты в печи

1) Часовая производительность цеха

$$^{8}m = \frac{12\,000\,000 \cdot 1,005}{350 \cdot 24} = 1436 \text{ кг/ч},$$

где 1,005 — коэффициент учета потерь; 350 — количество рабочих дней в году, *сутки/год*; 24—количество рабочих часов в сутках, *ч/сутки*.

2) Количество HCl и H_2O в соляной кислоте

$$^{8}m_{HCl} = {}^{8}m \cdot {}^{8}c_{HCl} = 1436 \cdot 0,35 = 503 \text{ кг/ч},$$

$$^{8}m_{H_2O} = {}^{8}m - {}^{8}m_{HCl} = 1436 - 503 = 933 \text{ кг/ч}.$$

3) Количество HCl и H_2O, поступающих в холодильник-абсорбер (принимаем, что конденсируется 98% HCl и около 99,9% H_2O)

$$^{7}m_{HCl} = \frac{^{8}m_{HCl}}{0,98} = \frac{503}{0,98} = 513 \text{ кг/ч},$$

где 0,98 — доля хлористого водорода, конденсирующаяся в холодильнике;

$$^{7}m_{H_2O} = \frac{^{8}m_{H_2O}}{0,999} = \frac{933}{0,999} = 934 \text{ кг/ч},$$

где 0,999 — доля H_2O, конденсирующаяся в холодильнике.

4) Количество паров хлористого водорода и воды, поступающих в холодильник-абсорбер. Принимаем, что 50% неконденсирующегося хлористого водорода компенсируется подачей с жидкостью, добавляемой на входе в холодильник. Остальные 50% должны содержаться в парах. Тогда

$$^{6}m_{HCl} = ({}^{7}m_{HCl} - {}^{8}m_{HCl})\, 0,5 + {}^{8}m_{HCl} = (513 - 503)\ 0,5 + 503 = 508 \text{ кг/ч},$$

$$^{13}m_{HCl} = {}^{7}m_{HCl} - {}^{6}m_{HCl} = 513 - 508 = 5 \text{ кг/ч}.$$

По отношению к воде принимаем, что 50% воды, поступающей в холодильник, вводится в виде пара из башни, остальные 50% подаются с жидкостью на входе в холодильник. Тогда

$$^{6}m_{H_2O} = {}^{7}m_{H_2O} \cdot 0,5 = 934 \cdot 0,5 = 467 \text{ кг/ч},$$

$$^{13}m_{H_2O} = {}^{7}m_{H_2O} - {}^{6}m_{H_2O} = 934 - 467 = 467 \text{ кг/ч}.$$

Таким образом, вводится в холодильник дополнительной жидкости

$$^{13}m = {}^{13}m_{H_2O} + {}^{13}m_{HCl} = 467 + 5 = 472 \text{ кг/ч}.$$

Пары, поступающие в холодильник, содержат 467 *кг/ч* воды и 508 *кг/ч* хлористого водорода, концентрация HCl в них

$$^{6}c_{HCl} = \frac{^{6}m_{HCl} \cdot 100}{^{6}m_{HCl} + {}^{6}m_{H_2O}} = \frac{508 \cdot 100}{508 + 467} = 52,10\ \%$$

по массе, или 34,95 мольн. %.

При получении этих паров равновесная с ними кислота должна содержать HCl 14,01 мольн. % или 24,79% по массе (приложение, табл. XVII).

5) Количество HCl и H_2O, конденсирующихся в башне-каплеотбойнике (принимаем, что конденсируется 4 *кг* соляной кислоты с концентрацией 24,79% HCl)

$$^{5}m_{HCl} = {}^{5}m_{кисл} \cdot {}^{5}c_{кисл} = 4 \cdot 0,2479 = 1\ кг/ч,$$

$$^{5}m_{H_2O} = {}^{5}m_{кисл} - {}^{5}m_{HCl} = 4 - 1 = 3\ кг/ч.$$

6) Количество хлористого водорода и паров воды, уходящих и печи,

$$^{4}m_{HCl} = {}^{6}m_{HCl} + {}^{5}m_{HCl} = 508 + 1 = 509\ кг/ч,$$

$$^{4}m_{H_2O} = {}^{6}m_{H_2O} + {}^{5}m_{H_2O} = 467 + 3 = 470\ кг/ч.$$

7) Состав паров, уходящих из печи,

$$^{4}c_{HCl} = \frac{^{4}m_{HCl} \cdot 100}{^{4}m_{HCl} + {}^{4}m_{H_2O}} = \frac{509 \cdot 100}{509 + 470} = 52,0\ \%$$

по массе, или 34,82 мольн. %.

Кипящая соляная кислота в печи, находящаяся в равновесии с парами указанного состава, содержит 14,00 мольн. %, или 24,77 по массе, хлористого водорода (приложение. табл. XVII).

Материальный баланс печи.

8) Количество 100%-ного хлора, подаваемого в печь,

$$^{2}m_{Cl_2} = \frac{^{6}m_{HCl} \cdot M_{Cl_2}}{2M_{HCl}} = \frac{503 \cdot 70,914}{2 \cdot 36,465} = 489\ кг/ч,\ \text{или}\ \frac{489}{3,214} = 152\ нм^3/ч,$$

где M_{Cl_2} — мольный вес хлора, *кг/кмоль*; M_{HCl} — мольный вес хлористого водорода, *кг/кмоль*; 3,214 — плотность хлора, *кг/нм*^{3}.

9) Объем технического хлора, поступающего в печь

$$^{2}v = \frac{^{2}v_{Cl_2}}{^{2}c_{Cl_2}} = \frac{152}{0,95} = 160\ нм^3/ч.$$

10) Количество примесей в техническом хлоре:
по объему

$$^{2}v_{H_2} = {^2v} \cdot {^2c_{H_2}} = 160 \cdot 0{,}005 = 1 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

$$^{2}v_{CO_2} = {^2v} \cdot {^2c_{CO_2}} = 160 \cdot 0{,}015 = 2 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

$$^{2}v_{O_2} = {^2v} \cdot {^2c_{O_2}} = 160 \cdot 0{,}0063 = 1 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

$$^{2}v_{N_2} = {^2v} \cdot {^2c_{N_2}} = 160 \cdot 0{,}0237 = 4 \text{ нм}^3/\text{ч};$$

по массе

$$^{2}m_{H_2} = {^2v_{H_2}} \rho_{H_2} = 1 \cdot 0{,}09 = 0{,}1 \text{ кг/ч},$$

$$^{2}m_{CO_2} = {^2v_{CO_2}} \rho_{CO_2} = 2 \cdot 1{,}9769 = 4 \text{ кг/ч},$$

$$^{2}m_{O_2} = {^2v_{O_2}} \rho_{O_2} = 1 \cdot 1{,}42895 = 1 \text{ кг/ч},$$

$$^{2}m_{N_2} = {^2v_{N_2}} \rho_{N_2} = 4 \cdot 1{,}2563 = 5 \text{ кг/ч}.$$

11) Количество 100%-ного водорода, необходимое для сжигания хлора,

$$m_{H_2} = \frac{^{8}m_{HCl} M_{H_2}}{2M_{HCl}} = \frac{503 \cdot 2{,}016}{2 \cdot 36{,}465} = 14 \text{ кг/ч, или } 154 \text{ нм}^3/\text{ч},$$

где m_{H_2} — масса 100%-ного водорода, необходимая для сжигания хлора, кг/ч; M_{H_2} — мольная масса водорода, кг/кмоль;

12) Количество 100%-ного водорода, подаваемого в печь (с учетом необходимого избытка),

$$^{\text{изб}}v_{H_2} = v_{H_2}(1 + 0{,}05) = 154\,(1+0{,}05) = 161 \text{ нм}^3/\text{ч}, \text{ или } 15 \text{ кг/ч},$$

где $^{\text{изб}}v_{H_2}$ — объем подаваемого в печь водорода, нм³/ч; v_{H_2} — объем водорода, необходимый для сжигания хлора, нм³/ч; 0,05 — избыток водорода, доли от единицы.

13) Количество водорода, подаваемого с техническим водородом

$$^{1}m_{H_2} = {^{\text{изб}}m_{H_2}} - {^2m_{H_2}} = 15 - 0{,}10 = 14{,}90 \approx 15 \text{ кг/ч, или } 160 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

14) Объем технического водорода, подаваемого в печь,

$$^{1}v = \frac{^{1}v_{H_2}}{^{1}c_{H_2}} = \frac{160}{0{,}96} = 167 \text{ нм}^3/\text{ч}.$$

15) Количество примесей в техническом водороде:

по объему

$$^{1}v_{O_2} = {}^{1}v \cdot {}^{1}c_{O_2} = 167 \cdot 0{,}0084 = 2\ нм^3/ч,$$

$$^{1}v_{N_2} = {}^{1}v \cdot {}^{1}c_{N_2} = 167 \cdot 0{,}0316 = 5\ нм^3/ч;$$

по массе

$$^{1}m_{O_2} = {}^{1}v_{O_2}\,\rho_{O_2} = 2 \cdot 1{,}42895 = 3\ кг/ч,$$

$$^{1}m_{N_2} = {}^{1}v_{N_2}\,\rho_{N_2} = 5 \cdot 1{,}2568 = 7\ кг/ч.$$

16) Количество водорода, необходимое для сжигания кислорода, и количество образующейся при этом воды

$$m_{O_2} = {}^{2}m_{O_2} + {}^{1}m_{O_2} = 1 + 3 = 4\ кг/ч,$$

где m_{O_2} — масса кислорода, подаваемая в печь, *кг/ч*;

$$^{кисл}m_{H_2} = \frac{m_{O_2} \cdot 2M_{H_2}}{M_{O_2}} = \frac{4 \cdot 2 \cdot 2{,}016}{32{,}0000} = 0{,}5\ кг/ч,\ \text{или}\ 5\ нм^3/ч,$$

где $^{кисл}m_{H_2}$ — масса водорода, необходимая для связывания кислорода, *кг/ч*; m_{O_2} — масса кислорода, *кг/ч*; M_{O_2} — мольная масса кислорода, *кг/кмоль*;

$$^{3}m_{H_2O} = \frac{m_{O_2} \cdot 2M_{H_2O}}{M_{O_2}} = \frac{4 \cdot 2 \cdot 18{,}016}{32{,}0000} = 4{,}5\ кг/ч.$$

17) Избыток свободного водорода

$$^{3}m_{H_2} = {}^{изб}m_{H_2} - m_{H_2} - {}^{кисл}m_{H_2},$$

$$^{3}m_{H_2} = 15 - 14 - 0{,}5 = 0{,}5\ кг/ч,\ \text{или}\ 161 - 154 - 5 = 2\ нм^3/ч.$$

18) Количество воды, поступающей с питанием печи,

$$^{14}m_{H_2O} = {}^{4}m_{H_2O} - {}^{5}m_{H_2O} - {}^{3}m_{H_2O} = 470 - 3 - 4{,}5 = 462{,}5\ кг/ч.$$

19) Количество хлористого водорода в питании печи

$$^{14}m_{HCl} = {}^{4}m_{HCl} - {}^{5}m_{HCl} - {}^{3}m_{HCl} = 509 - 1 - 503 = 5\ кг/ч.$$

Сводную таблицу материального баланса см. на стр. 482.

Тепловой расчет печи.

Приход тепла.

1) С техническим хлором

$$^{2}Q = [{}^{2}m_{Cl_2} \cdot {}^{2}c_{Cl_2} + {}^{2}m_{H_2} \cdot {}^{2}c_{H_2} + {}^{2}m_{CO_2} \cdot {}^{2}c_{CO_2} + ({}^{2}m_{O_2} + {}^{2}m_{N_2}) \cdot {}^{2}c_{возд}] \cdot {}^{2}t,$$

$$^{2}Q = [489 \cdot 0{,}482 + 0{,}1 \cdot 14{,}238 + 4 \cdot 0{,}831 + (1 + 5) \cdot 1{,}006]\,20 = 4930\ кдж/ч.$$

Сводный материальный баланс печи погружного горения

Приход			Расход		
статья	$кг/ч$	$нм^3/ч$	статья	$кг/ч$	$нм^3/ч$
Технический хлор:			Пары в башню:		
Cl_2	489	152	HCl	509	310
H_2	0,1	1	H_2O	470	585
CO_2	4	2	H_2	0,5	2
O_2	1	1	CO_2	4	2
N_2	5	4	N_2	12	9
Итого Cl_2 (техн.) .	499	160	Всего	995,5	908
Технический водород:					
H_2	15	160			
O_2	3	2			
N_2	7	5			
Итого H_2 (техн.) . .	25	167			
Конденсат из башни:					
HCl	1				
H_2O	3				
Итого конденсата .	4				
Питание печи:					
HCl	5				
H_2O	462,5				
Итого питания печи:	467,5				
Всего	995,5	327			

2) С техническим водородом

$$^1Q = [^1m_{H_2} \cdot {^1c_{H_2}} + (^1m_{O_2} + {^1m_{N_2}}) \cdot {^1c_{возд}}] \cdot {^1t},$$

$$^1Q = [15 \cdot 14{,}238 + (3+7) \cdot 1{,}006] \cdot 20 = 4470 \; кдж/ч.$$

3) С конденсатом башни (см. п. 2 расхода тепла)

$$^{5}Q = {^{5}m} \cdot {^{5}c} \cdot {^{5}t} = 4{,}00 \cdot 3{,}084 \cdot 107 = 1260 \text{ кдж/ч}.$$

4) С питанием

$$^{14}Q = {^{14}m} \cdot {^{14}c} \cdot {^{14}t} = 467{,}5 \cdot 4{,}110 \cdot 20 = 38\,400 \text{ кдж/ч}.$$

5) Тепло реакции образования хлористого водорода

$$\frac{1}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}H_2 = HCl + 92{,}30 \text{ кдж/моль},$$

или

$$q_{HCl} = \frac{92{,}30 \cdot 1000}{36{,}465} = 2531 \text{ кдж/кг } HCl,$$

где q_{HCl} — удельная теплота синтеза хлористого водорода,

$$Q = {^{3}m_{HCl}} \cdot q_{HCl} = 503 \cdot 2531 = 1\,273\,000 \text{ кдж/ч},$$

где Q — тепло синтеза хлористого водорода, *кдж/ч*; $^{3}m_{HCl}$ — масса синтезируемого хлористого водорода, *кг/ч*.

6) Тепло реакции образования воды

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 285{,}84 \text{ кдж/моль},$$

или

$$q_{H_2O} = \frac{285{,}84 \cdot 1000}{18{,}016} = 15\,866 \text{ кдж/кг } H_2O,$$

где q_{H_2O} — удельная теплота синтеза воды, *кдж/кг*;

$$^{H_2O}Q = {^{3}m_{H_2O}} \cdot q_{H_2O} = 4{,}5 \cdot 15866 = 71\,400 \text{ кдж/ч},$$

где ^{H_2O}Q — тепло синтеза воды, *кдж/ч*; $^{3}m_{H_2O}$ — масса синтезируемой воды, *кг/ч*.

Общий приход тепла

$$Q_{пр} = {^{2}Q} + {^{1}Q} + {^{5}Q} + {^{14}Q} + {^{HCl}Q} + {^{H_2O}Q},$$

$$Q_{пр} = 4930 + 4470 + 1260 + 38\,400 + 1\,273\,000 + 71\,400 = 1\,393\,460 \text{ кдж/ч}.$$

Расход тепла.

1) На десорбцию соляной кислоты

$$^{дес}Q = ({^{14}m_{HCl}} + {^{5}m_{HCl}})\, q_{дес} = (5+1)\, 1830 = 11\,000 \text{ кдж/ч},$$

$$q_{дес} = \frac{66{,}717 \cdot 1000}{36{,}465} = 1830 \text{ кдж на 1 кг } HCl,$$

где ${}^{дес}Q$ — тепло десорбции, *кдж/ч*; $q_{дес}$ — удельная теплота десорбции, *кдж/кг*; 66,717 — теплота растворения, *кдж/моль*; 36,465 — мольная масса хлористого водорода, *г/моль*; 1000 — коэффициент пересчета граммов в килограммы, *г/кг*.

2) С уходящими газами из печи (температуру кипения кислоты находим по графику рис. 38)

$${}^4Q = ({}^4m_{HCl} \cdot {}^4c_{HCl} + {}^4m_{H_2} \cdot {}^4c_{H_2} + {}^4m_{CO_2} \cdot {}^4c_{CO_2} + {}^4m_{N_2} \cdot {}^4c_{N_2}) \cdot {}^4t,$$

$${}^4Q = (509 \cdot 0{,}798 + 0{,}5 \cdot 14{,}358 + 4 \cdot 0{,}874 + 12 \cdot 1{,}042)\ 107 = 46\,000 \text{ кдж/ч}.$$

3) Тепло паров воды

$${}^4Q_{H_2O} = {}^4m_{H_2O} \cdot {}^4i_{H_2O} = 470 \cdot 2685 = 1\,262\,000 \text{ кдж/ч},$$

где ${}^4Q_{H_2O}$ — тепло паров воды, *кдж/ч*.

4) Потери тепла в окружающую среду находим по разности между приходом и расходом тепла

$$Q_{ок} = Q_{пр} - {}^{дес}Q - {}^4Q - {}^4Q_{H_2O},$$

$$Q_{ок} = 1\,393\,460 - 11\,000 - 46\,000 - 1\,262\,000 = 74\,460 \text{ кдж/ч},$$

где $Q_{ок}$ — потери тепла в окружающую среду, *кдж/ч*.

Потери тепла в окружающую среду составляют $\frac{74\,460 \cdot 100}{1\,393\,460} =$ $= 5{,}4\%$ от прихода тепла, что соответствует обычно наблюдаемым величинам.

Сводный тепловой баланс печи

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С техническим хлором	4 930	Тепло десорбции	11 000
С техническим водородом . . .	4 470	С уходящими газами	46 000
С конденсатом	1 260	С парами воды	1 262 000
Тепло питания	38 400	Потери тепла	74 460
Тепло синтеза HCl	1 273 000		
Тепло синтеза H_2O	71 400		
		Итого	1 393 460
Итого	1 393 460		

Расчет размеров печи и горелки

1) Диаметр горелки.

Диаметр горелки определяется критерием Рейнольдса Re. Этот критерий должен быть больше, чем $Re_{кр}$, определяющий переход в турбулентную область, т. е. должно наблюдаться неравенство $\frac{\omega d \rho}{\mu} > 10\,000$. Если это условие не соблюдается, то возможно поступление жидкости в горелку. Принимаем левую часть неравенства 14 000, т. е. допускаем равенство $\frac{\omega d \rho}{\mu} = 14\,000$. Тогда, обозначая секундный объем газов, проходящих через горелку, через $v_{сек}$, имеем

$$\omega = \frac{v_{сек}}{\frac{\pi}{4} d^2}, \text{ или } \omega = \frac{4 v_{сек}}{\pi d^2}, \text{ откуда}$$

$$\omega d = \frac{4 v_{сек}}{\pi d}.$$

Подставляя полученное значение ωd в выражение для Re, получаем

$$\frac{4 v_{сек} \rho}{\pi d \mu} = 14\,000, \quad d = \frac{4 v_{сек} \rho}{14\,000 \pi \mu} = \frac{4}{14\,000 \pi} \cdot \frac{v_{сек} \rho}{\mu} =$$

$$= \frac{1}{10\,996} \cdot \frac{v_{сек} \rho}{\mu}.$$

Однако учитывая, что $v_{сек} \rho$ есть масса продуктов, проходящих через горелку в секунду, т. е. $v_{сек} \rho = m_{сек}$, производим в предыдущем уравнении соответствующую замену и получаем

$$d = \frac{1}{10\,996} \cdot \frac{m_{сек}}{\mu}.$$

Отсюда диаметр горелки зависит от величины $m_{сек}$, определяемой из материального расчета горелки, и от вязкости газовой смеси, для расчета которой необходимо знать объемный состав и температуру газов

$$m_{сек} = \frac{{}^2m + {}^1m}{3600} = \frac{499 + 25}{3600} = 0{,}145 \text{ кг/сек}.$$

Таким образом.

$$d = \frac{0{,}145}{10\,996} \cdot \frac{1}{\mu}$$

Для определения μ имеем следующий объемный состав газов в горелке: 0,87% H_2, 0,74 % CO_2, 2,78 % N_2, 1,48 % H_2O, 94,13 % HCl*.

* Расчет состава газа студент должен сделать самостоятельно.

При таком составе газовой смеси вязкость можно принять равной вязкости хлористого водорода. Температура пламени на выходе из горелки, по опытным данным, равна $\sim 900°С$. При этой температуре $\mu_{HCl} = 4{,}83 \cdot 10^{-5}$ *н·сек/м²*. Отсюда

$$d = \frac{0,145}{10\,996 \cdot 4,83 \cdot 10^{-5}} = 0,27 \text{ м}.$$

Таким образом, диаметр горелки на выходе газов равен 0,27 *м*.

2) Размеры печи.

Расстояние от конца горелки до дна печи должно быть не менее утроенного диаметра горелки, т. е. 0,81 *м*. Высота слоя жидкости над концом горелки около 1 *м*. Следовательно, высота слоя жидкости в печи равна 1,8 *м* и высота печи 2,34 *м*, т. е. на 30% больше высоты слоя жидкости. Таким образом, внешняя высота печи 2,5 *м*. Для удобства и безопасности работы зазор между стенками печи и горелки должен быть не менее двух диаметров горелки, т. е. диаметр печи должен составлять около 5 диаметров горелки (1,35 *м*). Принимаем внешний диаметр печи 1,5 *м*.

Печь представляет собой стальной вертикальный цилиндр со сферическими крышками и днищем. Толщина стенки аппарата 10 *мм*. Аппарат футерован диабазовой плиткой в два слоя. В процессе работы поддерживается постоянный уровень жидкости.

3) Штуцер для подачи слабой кислоты.

Скорость подачи $\omega = 0{,}35$ *м/сек*. Отсюда

$$d_{\text{пит}} = \sqrt{\frac{m_{\text{пит}}}{\rho_{\text{пит}} \cdot 3600 \cdot 0,785\omega}} = \sqrt{\frac{467,5}{1005 \cdot 3600 \cdot 0,785 \cdot 0,35}} = 0,022 \text{ м}.$$

Принимаем внутренний диаметр штуцера 25 *мм*. Он образуется диабазовой втулкой толщиной 15 *мм*, т. е. с внешним диаметром 55 *мм*. Внутренний диаметр стального штуцера 65 *мм*. При толщине стенки 10 *мм* внешний диаметр штуцера равен 85 *мм*.

4) Штуцер для присоединения к башне-каплеотделителю.

Принимаем условную скорость газа при нормальных условиях 2 *м/сек*. Тогда

$$d_{\text{шт}} = \sqrt{\frac{v_{\text{пар}}}{3600 \cdot 0,785\,\omega}} = \sqrt{\frac{908}{3600 \cdot 0,785 \cdot 2}} = 0,40 \text{ м}.$$

Если учесть слой замазки, два слоя диабазовой плитки (30 *мм*) и толщину стали (10 *мм*), наружный диаметр штуцера получим 0,50 *м*.

Башня-каплеотделитель

Материальный баланс

В основу расчета положен приведенный выше материальный баланс печи.

Сводный материальный баланс башни-каплеотделителя

Приход				Расход			
статья	$кг/ч$	$нм^3/ч$	% по объему	статья	$кг/ч$	$нм^3/ч$	% по объему
Газы и пары печи:				Конденсат в печь:			
HCl . . .	509	310	34,12	HCl	1,0		
H_2O . . .	470	585	64,31	H_2O	3,0		
H_2	0,5	2	0,31				
CO_2	4	2	0,26				
N_2	12	9	1,00	Итого	4,0		
Всего . . .	995,5	908	100,00	Газы и пары в холодильник:			
				HCl	508	309	34,24
				H_2O	467	581	64,18
				H_2	0,5	2	0,31
				CO_2	4	2	0,27
				N_2	12	9	1,00
				Итого	991,5	903	100,00
				Всего	995,5	903	

Тепловой баланс

Приход тепла состоит из двух статей: а) физическое тепло газов и паров (приведено в свободном тепловом балансе печи) и б) тепло растворения HCl в воде.

Тепло растворения

$$Q_{раств} = {}^{5}m_{HCl}\, q_{абс} = 1 \cdot 1830 = 1830 \ кдж/ч,$$

где $Q_{раств}$ — тепло растворения хлористого водорода, *кдж/ч*; ${}^{5}m_{HCl}$ — количество хлористого водорода в конденсате, *кг/ч*; $q_{абс}$ — удельная теплота растворения, *кдж* на 1 *кг* HCl.

$$Q_{пр} = {}^{4}Q + {}^{4}Q_{H_2O} + Q_{раств} = 46\,000 + 1\,262\,000 + 1830 = 1\,309\,830 \ кдж/ч,$$

где $Q_{пр}$ — тепло, поступающее в башню, *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) Тепло конденсата — берем из теплового баланса печи: 1260 *кдж/ч*.

2) Тепло уходящих паров — рассчитываем по уравнению

$$^6Q = (^6m_{HCl} \cdot {^6c_{HCl}} + {^6m_{H_2}} \cdot {^6c_{H_2}} + {^6m_{CO_2}} \cdot {^6c_{CO_2}} + {^6m_{N_2}} \cdot {^6c_{N_2}}) \cdot {^6t} + {^6m_{H_2O}} \cdot {^6i_{H_2O}},$$

$$^6Q = (508 \cdot 0{,}798 + 0{,}5 \cdot 14{,}358 + 4 \cdot 0{,}874 + 12 \cdot 1{,}042)\,107 + 467 \cdot 2685 = 1\,298\,000 \text{ кдж/ч}.$$

3) Потери тепла в окружающую среду. Коэффициент теплоотдачи от газов к насадке и стенке башни определяем по формуле Тимофеева*:

$$\text{для Re от 20 до 200 } \mathrm{Nu} = 0{,}106\,\mathrm{Re},$$

$$\text{для Re} > 200 \ \mathrm{Nu} = 0{,}61\,\mathrm{Re}^{0{,}67}$$

(скорость газа определяем по полному сечению).

Для насадки из шаров за определяющий размер принимают диаметр шара, для кусков — средний размер сит. Рассматривая кольца как разность двух цилиндров, получаем, что для них определяющий размер равен удвоенной толщине колец, т. е. при кольцах $50 \times 50 \times 5$ он равен 10 *мм*. Принимаем диаметр башни 0,5 *м*, т. е. сечение 0,2 $м^2$. Тогда при 107°C объем газов равен

$$v_t = v_0(1 + \alpha t) = 908\left(1 + \frac{1}{273} \cdot 107\right) = 1266 \text{ м}^3/\text{ч},$$

$$\rho = \frac{995{,}5}{1266} = 0{,}786 \text{ кг/м}^3,$$

$$\omega = \frac{1266}{3600 \cdot 0{,}2} = 1{,}75 \text{ м/сек}.$$

Определяем вязкость смеси. Имеем

$$\mu_{см} = \frac{\mu_{HCl}\, c_{HCl} \sqrt{M_{HCl} T^{к}_{HCl}} + \mu_{H_2O}\, c_{H_2O} \sqrt{M_{H_2O} T^{к}_{H_2O}} + \ldots}{c_{HCl} \sqrt{M_{HCl} T^{к}_{HCl}} + c_{H_2O} \sqrt{M_{H_2O} T^{к}_{H_2O}} + \ldots},$$

$$\mu_{см} = \frac{1{,}83 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}3424 \sqrt{36{,}465 \cdot 324{,}6} + 1{,}25 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}6418 \cdot 108 +}{0{,}3424 \sqrt{36{,}465 \cdot 324{,}6} + 0{,}6418 \cdot 108 + 0{,}0031 \cdot 8{,}13 +} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{+ 1{,}03 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}0031 \cdot 8{,}13 + 1{,}83 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}0027 \cdot 115{,}5 +}{+ 0{,}0027 \cdot 115{,}5 +} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{+ 2{,}09 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}0100 \cdot 59{,}5}{+ 0{,}0100 \cdot 59{,}5} = 1{,}46 \cdot 10^{-5} \text{ н} \cdot \text{сек/м}^2,$$

* Известия, ВТИ, 2 (1949)

где $\mu_{см}$ — вязкость смеси, $н \cdot сек/м^2$; μ_{HCl}, $\mu_{H_2O} \ldots$ — вязкость соответствующего газа, $н \cdot сек/м^2$; c_{HCl}, $c_{H_2O} \ldots$ — содержание газа, объемные доли; M_{HCl}, $M_{H_2O} \ldots$ — молекулярная масса газа; $T^к$ — критическая температура, °K.

Отсюда

$$\mathrm{Re} = \frac{1,75 \cdot 0,01 \cdot 0,786}{1,46 \cdot 10^{-5}} = 941,$$

$$\mathrm{Nu} = 0,61 \cdot 941^{0,67} = 59,92.$$

Определяем

$$\lambda_{см} = \lambda_{HCl}\, c_{HCl} + \lambda_{H_2O}\, c_{H_2O} + \ldots = 1,73 \cdot 10^{-2} \cdot 0,3445 + 2,37 \cdot 10^{-2} \cdot 0,6399 +$$

$$+ 21,60 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0031 + 2,14 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0027 + 3,15 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0100 = 2,22 \cdot 10^{-2} \; вт/м \cdot град,$$

где $\lambda_{см}$ — теплопроводность смеси, *вт/м·град*; λ_{HCl}, $\lambda_{H_2O}, \ldots$ — теплопроводность соответствующего газа, *вт/м·град*; c_{HCl}, c_{H_2O} — содержание газа в смеси, объемные доли.

Отсюда

$$\alpha_1 = \frac{\mathrm{Nu}\, \lambda_{см}}{l} = \frac{59,92 \cdot 2,22 \cdot 10^{-2}}{0,01} = 133,2 \; вт/м^2 \cdot град.$$

Определяющий размер l, как показано выше, равен 0,01 *м*.

Принимаем температуру внешней поверхности башни 60°C. Тогда

$$\beta_2 = 9,3 + 0,058 \cdot 60 = 12,8 \; вт/м^2 \cdot град$$

Отсюда

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\beta_2}} = \frac{1}{\frac{1}{133,2} + \frac{0,03}{0,42} + \frac{0,01}{46,5} + \frac{1}{12,8}} = 6,35 \; вт/м^2 \cdot град.$$

Проверяем температуру стенки

$$K(t_г - t_в) = \beta_2 \left(t_{ст}^{II} - t_в \right),$$

$$t_{ст}^{II} = \frac{K(t_г - t_в)}{\beta_2} + t_в = \frac{6,35\,(107 - 20)}{12,8} + 20 = 63°C,$$

где $t_{ст}^{II}$ — температура наружной поверхности стенки, °C; K — коэффициент теплопередачи, *вт/м²·град*; $t_в$ — температура воздуха, °C; $t_г$ — температура газов, °C; β_2 — коэффициент теплоотдачи, *вт/м²·град*.

Принятая температура стенки достаточно близка к рассчитанной.

Определяем потери тепла в окружающую среду

$$Q_{пот} = K\, \Delta t F \tau \cdot 10^{-3} = 6,35\,(107 - 20)\, 3600 \cdot 1,759 \cdot 3,09 \cdot 10^{-3} = 10\,820 \; кдж/ч,$$

где $Q_{пот}$ — потери тепла в окружающую среду, *кдж/ч*; K — коэффициент теплопередачи, *вт/м²·град*; Δt — разность температур, *град*; F — площадь (равна произведению длины окружности башни на ее высоту), *м²*; τ — коэффициент пересчета часов в секунды, *сек/ч*; 10^{-3} — коэффициент пересчета джоулей в килоджоули, *кдж/дж*.

Общий расход тепла

$$Q_{расх} = {}^{8}Q + {}^{5}Q + Q_{потери} = 1\,298\,000 + 1260 + 10\,820 = 1\,310\,080 \text{ кдж/ч}.$$

Невязка в балансе 1 309 830 — 1 310 080 = —250 *кдж/ч*, т. е. совершенно ничтожна.

Сводный тепловой баланс башни-каплеотделителя

Приход		Расход	
статья	*кдж/ч*	статья	*кдж/ч*
С газами и парами из печи . .	1 308 000	С газами и парами в холодильник	1 298 000
Тепло растворения	1 830	С конденсатом в печь . . .	1 260
		В окружающую среду . . .	10 820
Итого	1 309 830	Итого	1 310 080

Холодильник-абсорбер

Материальный баланс.

Материальный баланс холодильника-абсорбера составляем на основе данных приведенного выше материального баланса башни-каплеотделителя и данных расчета концентрации соляной кислоты в печи.

Определяем количество газообразного хлористого водорода и паров воды, уходящих из холодильника-абсорбера. Как указано в исходных данных, температура 35%-ной кислоты на выходе из холодильника 40°С. Такую температуру имеют пары и газы, находящиеся с ней в контакте. При этих условиях давление хлористого водорода над кислотой 227,5 *мм рт. ст.*, а давление паров воды 12,4 *мм рт. ст.** Тогда давление прочих газов составляет

$$P_{пр} = P_{бар} - P_{HCl} - P_{H_2O} = 760 - 227{,}5 - 12{,}4 = 520{,}1 \text{ мм. рт. ст.}$$

* Справочник химика, т. III, изд. 2-е, стр. 338.

Отсюда

$$^{9}v_{HCl} = \frac{P_{HCl} v_{пр}}{P_{пр}} = \frac{227,5 \cdot 13}{520,1} = 6 \ нм^3/ч \text{ или } 10 \ кг/ч.$$

Аналогично для паров воды находим, что $^{9}m_{H_2O}$ равно примерно 1 *кг/ч*.

Сводный материальный баланс холодильника-абсорбера

Приход		Расход	
статья	*кг/ч*	статья	*кг/ч*
Газы и пары из башни-каплеотделителя:		Газы и пары в скруббер:	
HCl	508	HCl	10
H_2O	467	H_2O	1
H_2	0,5	H_2	0,5
CO_2	4	CO_2	4
N_2	12	N_2	12
Итого газов и паров . . .	991,5	Итого газов и паров .	27,5
Дополнительная жидкость, подаваемая в холодильник:		Соляная кислота:	
HCl	5	HCl	503
H_2O	467	H_2O	933
Итого дополнительной жидкости	472	Итого соляной кислоты	1436
Всего	1463,5	Всего	1463,5

Тепловой баланс (со стороны кислоты).

Приход тепла.

1) Тепло паров и газов, поступающих из башни-каплеотделителя 1 298 000 *кдж/ч*.

2) Тепло жидкости вводимой в холодильник,

$$^{13}Q = {}^{13}m \cdot {}^{13}c \cdot {}^{13}t = 472 \cdot 4,110 \cdot 20 = 38\,800 \ кдж/ч.$$

3) Тепло растворения хлористого водорода

$$Q_{раств} = ({}^{8}m_{HCl} - {}^{13}m_{HCl})\, q_{раств} = (503 - 5)\, 1598 = 796\,000 \text{ кдж/ч},$$

где $Q_{раств}$ — теплота растворения хлористого водорода, *кдж/ч*; $q_{раств}$ — удельная теплота растворения хлористого водорода, *кдж* на 1 *кг* HCl.

Всего поступает тепла

$$Q_{пр} = {}^{6}Q + {}^{13}Q + Q_{раств} = 1\,298\,000 + 38\,800 + 796\,000 = 2\,132\,800 \text{ кдж/ч}.$$

где $Q_{пр}$ — тепло, поступающее в холодильник, *кдж/ч*.

Расход тепла.

1) Тепло соляной кислоты

$${}^{8}Q = {}^{8}m \cdot {}^{8}c \cdot {}^{8}t = 1436 \cdot 2{,}546 \cdot 40 = 146\,000 \text{ кдж/ч}.$$

2) Тепло газов и паров, уходящих в скруббер,

$${}^{9}Q = ({}^{9}m_{HCl} \cdot {}^{9}c_{HCl} + {}^{9}m_{H_2} \cdot {}^{9}c_{H_2} + {}^{9}m_{CO_2} \cdot {}^{9}c_{CO_2} + {}^{9}m_{N_2} \cdot {}^{9}c_{N_2}) \cdot {}^{9}t + {}^{9}m_{H_2O} \cdot {}^{9}i_{H_2O},$$

$${}^{9}Q = (10 \cdot 0{,}797 + 0{,}5 \cdot 14{,}267 + 4 \cdot 0{,}841 + 12 \cdot 1{,}052)\, 40 + 1 \cdot 2574 = 3800 \text{ кдж/ч}$$

3) Тепло, отдаваемое охлаждающей воде холодильника, находим по разности

$$Q_{хол} = Q_{пр} - {}^{8}Q - {}^{9}Q = 2\,132\,800 - 146\,000 - 3800 = 1\,983\,000 \text{ кдж/ч},$$

где $Q_{хол}$ — тепло, отдаваемое воде холодильника, *кдж/ч*; $Q_{пр}$ — приход тепла, *кдж/ч*.

Тепловой баланс холодильника со стороны воды.

Количество воды, необходимой для охлаждения кислоты (принимаем температуру поступающей воды 10°С, уходящей воды 30°С),

$${}^{15}m = \frac{Q_{хол}}{c_{H_2O}({}^{16}t - {}^{15}t)} = \frac{1\,983\,000}{4{,}1868 \cdot 20} = 23\,680 \text{ кг/ч}.$$

Приход тепла с охлаждающей водой

$${}^{15}Q = {}^{15}m \cdot c_{H_2O} \cdot {}^{15}t = 23\,680 \cdot 4{,}1868 \cdot 10 = 990\,000 \text{ кдж/ч}$$

Расход тепла с охлаждающей водой

$${}^{16}Q = {}^{15}Q + Q_{хол} = 990\,000 + 1\,983\,000 = 2\,973\,000 \text{ кдж/ч}.$$

Сводный тепловой баланс холодильника-абсорбера

Приход		Расход	
статья	кдж/ч	статья	кдж/ч
С газами и парами из башни	1 298 000	С соляной кислотой	146 000
С жидкостью, вводимой в холодильник	38 800	С газами и парами в скруббер	3 800
Тепло растворения HCl	796 000	С охлаждающей водой	2 973 000
С охлаждающей водой	990 000		
Итого	3 122 800	Итого	3 122 800

Расчет числа игуритовых холодильников.

При взаимодействии дополнительно вводимой жидкости с газами выделяется большое количество тепла за счет абсорбции хлористого водорода. Концентрация получающейся в первый момент кислоты несколько больше, чем азеотропная концентрация. На этом основании, а также учитывая состав и температуру кислоты в печи и в башне, можем принять, что концентрация HCl в начале холодильника 23,5%, а температура 106°С.

Принимаем, что на нижней поверхности полок пластинчатого холодильника-абсорбера происходит отдача тепла конвекцией жидкостью с коэффициентом теплопередачи K_1, а на верхней поверхности — неконденсирующимися газами с коэффициентом теплопередачи K_2. Учитывая, что у газа и жидкости одинаковая температура и что площадь теплопередачи соответственно от газа и от жидкости равна половине общей площади теплопередачи холодильника, получим

$$Q_1 = K_1 \frac{F}{2} \Delta t \tau, \quad Q_2 = K_2 \frac{F}{2} \Delta t \tau,$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{K_1 + K_2}{2} F \Delta t \tau.$$

Рассчитываем отдельно K_1 и K_2.

Принимаем среднюю температуру кислоты и газов $\frac{106 + 40}{2} = 73°C$ среднюю температуру воды $\frac{10 + 30}{2} = 20°С$. Теплофизические свойства отнесены к кислоте средней концентрации, содержащей 30% хлористого водорода. Поэтому, чтобы вычислить критерий Рейнольдса для кислоты при $m_{\text{кисл}} = 1436$ *кг/ч*, толщине слоя кислоты на полке 3 *мм* (0,003 *м*) и ширине полок 360 *мм* (0,36 *м*), находим определяющий диаметр $d_{\text{экв}}$ по равенству

$$d_{\text{экв}} = \frac{2ab}{a+b} = \frac{2 \cdot 0,003 \cdot 0,36}{0,003 + 0,36} = \frac{0,00216}{0,363} = 0,006 \ \textit{м}.$$

Вязкость соляной кислоты с концентрацией 30% HCl известна при температурах 10, 20, 30, 40°C. По формуле соответственных состояний $\frac{t_{\mu_1} - t_{\mu_2}}{\Theta_{\mu_1} - \Theta_{\mu_2}} = k$ получаем (в качестве стандартной жидкости берем воду)

$$k = \frac{40 - 10}{10 - (-4)} = \frac{30}{14} = 2,14.$$

В этой формуле: t_{μ_1} и t_{μ_2} — температуры жидкости, вязкость которой определяется; Θ_{μ_1} и Θ_{μ_2} — температуры стандартной жидкости, при которых вязкость ее равна вязкости исследуемой жидкости.

Для 73°C

$$\frac{73 - 10}{x - (-4)} = 2,14, \ \text{или} \ 63 = 2,14x + 8,56, \quad x = 25,4°.$$

Отсюда вязкость соляной кислоты равна $0,8857 \cdot 10^{-3}$ *н·сек/м²*,

$$W = \frac{1436}{0,003 \cdot 0,36 \cdot 3600} = 185 \ \textit{кг/м}^2\cdot\textit{сек},$$

$$\mathrm{Re} = \frac{Wd}{\mu} = \frac{185 \cdot 0,006}{0,8857 \cdot 10^{-3}} = 1256,$$

т. е. течение ламинарное.

При ламинарном течении определяющей температурой является температура пленки, которую определяют по уравнению

$$t_{\text{пл}} = \frac{t_{\text{кисл}} + t_{\text{ст}}}{2} = \frac{73 + 65}{2} = 69°\text{C}.$$

Эта температура пленки получена при условии, что температура стенки, соприкасающейся с кислотой, равна 65°C.

Согласно приведенному выше уравнению для вязкости имеем

$$\frac{69 - 10}{x - (-4)} = 2,14, \ \text{или} \ 59 = 2,14x + 8,56, \quad x = 23,6°\text{C}.$$

Отсюда вязкость соляной кислоты равна $0,9481 \cdot 10^{-3}$ *н·сек/м²*,

$$\mathrm{Re} = \frac{185 \cdot 0,006}{0,9481 \cdot 10^{-3}} = 1174.$$

Критерий Прандтля

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mu c}{\lambda} = \frac{0,9481 \cdot 10^{-3} \cdot 2,793 \cdot 10^3}{0,51} = 5,19,$$

где μ — вязкость, *н·сек/м²*; c — теплоемкость, *дж/кг·град*; λ — теплопроводность, *вт/м·град*.

Критерий Грасгофа

$$\mathrm{Gr} = \frac{d^3_{экв} g \rho^2 \beta \Delta t}{\mu^2} = \frac{0,006^3 \cdot 9,81 \cdot 1121^2 \cdot 0,51 \cdot 10^{-3} \cdot 8}{0,9481^2 \cdot 10^{-6}} = 12\,080,$$

где $d_{экв}$ — эквивалентный диаметр, *м*; g — ускорение силы тяжести, *м/сек²*; ρ—плотность, *кг/м³*; β—коэффициент объемного расширения, $\frac{1}{град}$; Δt —разность температур стенки и жидкости, *град*; μ—вязкость, *н·сек/м²*.

Таким образом

$$\mathrm{Nu} = 0,74\,(\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr})^{0,2} \cdot (\mathrm{Gr} \cdot \mathrm{Pr})^{0,1},$$

$$\mathrm{Nu} = 0,74\,(1174 \cdot 5,19)^{0,2} \cdot (12\,080 \cdot 5,19)^{0,1} = 12,77.$$

Отсюда

$$^{ж}\alpha_1 = \mathrm{Nu} \frac{\lambda}{d_{экв}} = 12,77 \frac{0,51}{0,006} = 1085,4 \text{ вт/м}^2\cdot\text{град},$$

где $^{ж}\alpha_1$ — коэффициент теплоотдачи от кислоты к стенке, *вт/м²·град*; λ — теплопроводность кислоты, *вт/м·град*; $d_{экв}$ — эквивалентный диаметр, *м*.

Для неконденсирующихся газов при ширине полок 0,36 *м* и высоте между полками 0,06 *м* (с учетом слоя кислоты 0,003 *м*) получим живое сечение 0,36·0,057 *м²*. Эквивалентный диаметр

$$\frac{2 \cdot 0,36 \cdot 0,057}{0,36 + 0,057} = 0,1 \text{ м}.$$

Отсюда

$$W = \frac{m_{пр}}{F\tau} = \frac{16,5}{0,36 \cdot 0,057 \cdot 3600} = 0,22 \text{ кг/м}^2\cdot\text{сек},$$

где W — массовая скорость газов *кг/м²·сек*; F — сечение для прохода газов, *м*; τ — время, *сек/ч*; $m_{пр}$ — масса неконденсирующихся газов, *кг/ч*.

Вязкость смеси газов находим по формуле

$$\mu_{см} = \frac{0,634 \cdot 59,5 \cdot 1,97 \cdot 10^{-5} + 0,198 \cdot 8,13 \cdot 0,98 \cdot 10^{-5} + 0,168 \cdot 115,5 \cdot 1,71 \cdot 10^{-5}}{0,634 \cdot 59,5 + 0,198 \cdot 8,13 + 0,168 \cdot 115,5} =$$
$$= 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ н·сек/м}^2,$$

где $\mu_{см}$ — вязкость смеси газов, *н·сек/м²*.

Отсюда

$$\mathrm{Re} = \frac{W d_{экв}}{\mu} = \frac{0,22 \cdot 0,1}{1,86 \cdot 10^{-5}} = 1183.$$

При $\mathrm{Re} = 1183$ движение газов, ламинарное. Поэтому проводим расчет критериев Re и Gr для температуры пленки, которую находим, приняв температуру стенки 33°С,

$$t_{пл} = \frac{t_{газ} + t_{ст}}{2} = \frac{73 + 33}{2} = 53°\mathrm{C}.$$

Критерий Pr для двухатомных газов 0,72, для трехатомных 0,8, а для смеси

$$\mathrm{Pr}_{см} = (c_{N_2} + c_{H_2})\,0,72 + c_{CO_2}\,0,8 = (0,634 + 0,198)\,0,72 + 0,168 \cdot 0,8 = 0,733,$$

где c_{N_2}, c_{H_2} — объемная доля газа в смеси.

Вязкость газовой смеси при 53°С

$$\mu_{см} = \frac{0,634 \cdot 59,5 \cdot 1,89 \cdot 10^{-5} + 0,198 \cdot 8,13 \cdot 0,94 \cdot 10^{-5} + 0,168 \cdot 115,5 \cdot 1,61 \cdot 10^{-5}}{0,634 \cdot 59,5 + 0,198 \cdot 8,13 + 0,168 \cdot 115,5} =$$

$$= 1,77 \cdot 10^{-5}\ н \cdot сек/м^2.$$

$$\mathrm{Re} = \frac{0,22 \cdot 0,1}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 1243,$$

$$\mathrm{Gr} = \frac{d^3_{экв} g \rho^2 \beta \Delta t}{\mu^2} = \frac{0,1^3 \cdot 9,81 \cdot 0,96^2 \cdot 0,00366 \cdot 40}{1,77^2 \cdot 10^{-10}} = 4,226 \cdot 10^6,$$

$$\mathrm{Nu} = 0,74\,(\mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr})^{0,2} (\mathrm{Gr} \cdot \mathrm{Pr})^{0,1} = 0,74\,(1243 \cdot 0,73)^{0,2} (4,226 \cdot 10^6 \cdot 0,73)^{0,1} = 12,82.$$

Теплопроводность газовой смеси

$$\lambda_{см} = c_{N_2} \lambda_{N_2} + c_{H_2} \lambda_{H_2} + c_{CO_2} \lambda_{CO_2},$$

$$\lambda_{см} = 0,634 \cdot 2,81 \cdot 10^{-2} + 0,198 \cdot 19,64 \cdot 10^{-2} + 0,168 \cdot 1,78 \cdot 10^{-2} = 6,03 \cdot 10^{-2}\ вт/м \cdot град,$$

где c_{N_2}, c_{H_2}, c_{CO_2} — объемная доля газа в смеси; λ_{N_2}, λ_{H_2}, λ_{CO_2} — теплопроводность газа, *вт/м·град*.

Отсюда

$$\alpha_1 = \frac{\mathrm{Nu} \cdot \lambda_{см}}{d_{экв}} = \frac{12,82 \cdot 6,03 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 7,73\ вт/м^2 \cdot град.$$

Переходим к расчету теплоотдачи от стенки к воде.

$$\mathrm{Re} = \frac{609,5 \cdot 0,0554}{1 \cdot 10^{-3}} = 33\,766,$$

$$W = \frac{23\,680}{0,03 \cdot 0,36 \cdot 3600} = 609,5\ кг/м^2 \cdot сек,$$

$$d_{экв} = \frac{2 \cdot 0,03 \cdot 0,36}{0,03 + 0,36} = \frac{0,0216}{0,39} = 0,0554\ м,$$

$$\mu = 1 \cdot 10^{-3}\ н \cdot сек/м^2,$$

$$Pr = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 4186,8}{0,594} = 7,05,$$

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} = 0,023 \cdot 33\,766^{0,8} \cdot 7,05^{0,4} = 210,8,$$

$$\alpha_2 = \frac{210,8 \cdot 0,594}{0,0554} = 2260,2\ вт/м^2 \cdot град.$$

Отсюда

$$K_1 = \frac{1}{\frac{1}{^{ж}\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{1085,4} + \frac{0,012}{4,65} + \frac{1}{2260,2}} = 254\ вт/м^2 \cdot град,$$

$$K_2 = \frac{1}{\frac{1}{^{г}\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{7,73} + \frac{0,012}{4,65} + \frac{1}{2260,2}} = 7,55\ вт/м^2 \cdot град.$$

Проверяем температуру стенки, соприкасающейся с кислотой,

$$K_1 (t_к - t_в) = {}^{ж}\alpha_1 (t_к - t_{ст}),$$

$$254 (73 - 20) = 1085,4 (73 - t_{ст}),\quad t_{ст} = 61°C;$$

принято 65°C.

Второго расчета не производим.

Проверяем температуру стенки соприкасающейся с газами

$$K_2 (t_г - t_в) = {}^{г}\alpha_1 (t_г - t_{ст}),\quad 7,55 (73 - 20) = 7,73 (73 - t_{ст}),$$

$t_{ст} = 22°C$; принято 33°C.

Принимая, однако, во внимание, что учитывалась только теплопередача от неконденсирующихся газов к стенке, а в смеси присутствуют вода и HCl, перерасчета не производим.

Средний коэффициент теплопередачи

$$K_{ср} = \frac{K_1 + K_2}{2} = \frac{254 + 7,6}{2} = 130,8\ вт/м^2 \cdot град.$$

Площадь теплопередачи холодильника-абсорбера

$$F = \frac{1\,983\,000 \cdot 1000}{130,8 \cdot 53 \cdot 3600} = 79,5\ м^2.$$

Учитывая, что максимальная площадь теплопередачи игуритовых холодильников равна 22 $м^2$, устанавливаем последовательно 4 игуритовых пластинчатых холодильника-абсорбера.

Скруббер

Материальный расчет.

Для расчета материального баланса скруббера имеем следующие исходные данные: количество и состав поступающих газов, количество жидкости, уходящей в печь и в холодильник. Необходимо рассчитать состав газов на выходе из аппарата и количество воды, подающейся на орошение.

Сводный материальный баланс получения соляной кислоты методом погружного горения

Приход		Расход	
статья	кг/ч	статья	кг/ч
Технический хлор:		Газы и пары на выхлоп:	
Cl_2	489	H_2O	0,5
H_2	0,1	H_2	0,5
CO_2	4	CO_2	4
O_2	1	N_2	12
N_2	5		
		Итого газов и паров .	17
Итого Cl_2 (техн.)	499	Соляная кислота:	
Технический водород:		HCl	503
H_2	15	H_2O	933
O_2	3		
N_2	7	Итого соляной кислоты	1436
Итого H_2 (техн.)	25	Всего	1453
Вода на орошение скруббера	929		
Всего	1453		

При 20°C давление водяного пара в случае полного насыщения равно $0{,}023 \cdot 10^5$ *н/м²*. Отсюда

$$^{10}v_{H_2O} = \frac{v_{пр} \cdot P_{H_2O}}{P_{пр}} = \frac{13 \cdot 2300}{101\,325 - 2300} = 0{,}34 \ нм^3/ч,$$

$$^{10}m_{H_2O} = {}^{10}v_{H_2O}\, \rho_{H_2O} = 0{,}34 \cdot 0{,}804 \approx 0{,}5 \ кг/ч.$$

Отсюда количество воды, выходящей из скруббера,

$$^{14}m_{H_2O} + {}^{13}m_{H_2O} + {}^{10}m_{H_2O} = 462{,}5 + 467 + 0{,}5 = 930 \ кг/ч.$$

Поступает в скруббер из холодильника 1 *кг/ч* паров воды. Следовательно, подается на орошение 930 — 1 = 929 *кг/ч* воды.

Вытекает из скруббера 929,5 *кг/ч* воды, в которой растворено 10 *кг/ч* хлористого водорода. Соответственно в 462,5 *кг/ч* воды, идущей в печь, содержится 5 *кг/ч* хлористого водорода, а в дополнительной жидкости 5 *кг/ч*.

Сводную таблицу материального баланса скруббера студенты составляют самостоятельно.

Литература к главе V

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Госхимиздат, 1934.
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Госхимиздат, 1961.
3. Иост Е. Взрывы и горение в газах. ИЛ, 1952.
4. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. Изд-во АН СССР, 1958.

Таблица 1

Приложения

Средняя массовая теплоемкость газов при постоянном давлении (*кдж/кг·град*)

t, °C	T, °K	H_2	N_2	O_2	Воздух	CO	CO_2	SO_2	NH_3	Cl_2	HCl	H_2S	SO_3	CH_4	C_2H_6	H_2O (г)	NO
0	273	14,210	1,017	0,917	1,005	1,040	0,821	0,607	2,094	0,479	0,797	0,998	0,594	2,166	1,630	1,855	0,996
100	373	14,352	1,042	0,925	1,009	1,042	0,871	0,636	2,188	0,494	0,798	1,021	0,663	2,294	1,840	1,867	0,999
200	473	14,432	1,047	0,938	1,013	1,047	0,913	0,662	2,286	0,500	0,799	1,044	0,708	2,458	2,046	1,888	1,002
300	573	14,465	1,051	0,951	1,020	1,055	0,950	0,687	2,360	0,505	0,801	1,068	0,746	2,635	2,245	1,913	1,006
400	673	14,490	1,059	0,964	1,030	1,066	0,984	0,708	2,451	0,508	0,805	1,091	0,782	2,816	2,440	1,938	1,017
500	773	14,520	1,068	0,977	1,040	1,078	1,013	0,724	2,539	0,511	0,809	1,113	0,812	2,991	2,620	1,968	1,028
600	873	14,558	1,078	0,990	1,051	1,089	1,042	0,741	2,610	0,514	0,815	1,136	0,838	3,159	2,786	2,001	1,040
700	973	14,604	1,089	1,003	1,061	1,101	1,068	0,754	2,664	0,515	0,820	1,160	0,862	3,321	2,940	2,031	1,051
800	1073	14,658	1,100	1,017	1,071	1,111	1,089	0,766	2,842	0,517	0,826	1,249	0,883	3,485	3,084	2,064	1,062
900	1173	14,721	1,110	1,026	1,081	1,122	1,110	0,775		0,519	0,831	1,337	0,901	3,636	3,217	2,098	1,073
1000	1273	14,792	1,120	1,034	1,031	1,132	1,126	0,783		0,520	0,837		0,918	3,771	3,341	2,131	1,084
1100	1373	14,872	1,130	1,042	1,101	1,143	1,143	0,791		0,521	0,843					2,165	
1200	1473	14,955	1,139	1,051	1,110	1,151	1,160	0,800		0,523	0,848					2,194	
1300	1573	15,039	1,147	1,059	1,118	1,160	1,172	0,808		0,525	0,854					2,228	
1400	1673	15,131	1,156	1,063	1,126	1,168	1,185	0,816		0,527	0,860					2,257	
1500	1773	15,219	1,164	1,072	1,130	1,176	1,197	0,825		0,533	0,866					2,286	

Таблица 11

Теплопроводность газов $\lambda \cdot 10^2$ *(вт/м·град)*

$t°$, C	$T°$, K	H_2	N_2	O_2	Воздух	CO	CO_2	H_2O	SO_2	NH_3	Cl_2	HCl	H_2S
0	273	17,42	2,43	2,47	2,44	2,15	1,37	1,62	0,81	2,15	0,72	1,25	1,20
100	373	21,60	3,15	3,29	3,21	2,75	2,14	2,37	1,43	2,97	0,99	1,73	1,65
200	473	25,79	3,85	4,07	3,94	3,29	2,88	3,35	2,05	4,31	1,24	2,18	2,06
300	573	29,98	4,49	4,80	4,60	3,84	3,67	4,42	2,66	5,61	1,50	2,65	2,46
400	673	34,16	5,07	5,50	5,20	4,41	4,43	5,59	3,28	6,90	1,71	3,06	2,80
500	773	38,35	5,58	6,15	5,74	4,95	5,13	6,84	3,90	8,14	1,91	3,43	3,12
600	873	42,58	6,03	6,74	6,23	5,49	5,79	8,18	4,51	9,46	2,11	3,87	3,44
700	973	46,77	6,43	7,28	6,71	6,02	6,45	9,56	5,13	10,77	2,29	4,18	3,74
800	1073	51,00	6,74	7,78	7,21	6,52	7,07	11,05	5,74	12,10	2,47	4,53	4,02
900	1173	55,18	7,00	8,21	7,62	6,98	7,66	12,55	6,36	13,41	2,63	4,85	4,28
1000	1273	59,37	7,24	8,58	8,06	7,42	8,21	14,05	6,98	14,74	2,78	5,16	4,51
1100	1373	63,59	7,42	8,91	8,37	7,84	8,72	15,54	7,59	16,05	2,92	5,44	4,72
1200	1473	67,78	7,58	9,19	8,59	8,23	9,20	17,00	8,21	17,33	3,05	5,72	4,91
1300	1573	72,01	7,71	9,41	8,79	8,61	9,64	18,43	8,83	18,61	3,16	5,98	5,07
1400	1673	76,20	7,80	9,58	8,99	8,96	10,05	19,82	9,44	19,83	3,27	6,23	5,21
1500	1773	80,39	7,86	9,75	9,09	9,28	10,42	21,15	10,06	21,05	3,36	6,42	5,33

Таблица III

Вязкость газов $\mu \cdot 10^5$ (*н·сек/м²* или *кг/м·сек*)

$t°$, C	$T°$, K	H_2	N_2	O_2	Воздух	CO	CO_2	H_2O	SO_2	NH_3	Cl_2	HCl	H_2S
0	273	0,84	1,66	1,91	1,71	1,66	1,37	0,88	1,16	0,94	1,25	1,32	1,18
100	373	1,03	2,09	2,44	2,18	2,08	1,83	1,25	1,61	1,28	1,68	1,83	1,61
200	473	1,21	2,46	2,87	2,59	2,45	2,25	1,62	2,04	1,65	2,09	2,30	2,03
300	573	1,38	2,80	3,31	2,94	2,79	2,65	1,98	2,46	1,99	2,50	2,76	2,43
400	673	1,54	3,12	3,69	3,28	3,09	2,99	2,35	2,82	2,34	2,92	3,16	2,78
500	773	1,69	3,40	4,03	3,57	3,37	3,31	2,72	3,16	2,65	3,33	3,55	3,12
600	873	1,83	3,66	4,35	3,84	3,63	3,60	3,09	3,46	2,92	3,73	3,91	3,41
700	973	1,96	3,92	4,65	4,11	3,87	3,88	3,46	3,76	3,21	4,13	4,25	3,70
800	1073	2,10	4,16	4,94	4,36	4,10	4,14	3,82	4,04	3,48	4,52	4,55	3,97
900	1173	2,23	4,39	5,21	4,61	4,33	4,40	4,19	4,30	3,74	4,91	4,83	4,23
1000	1273	2,36	4,60	5,47	4,85	4,53	4,66	4,56	4,54	3,99	5,29	5,07	4,45
1100	1373	2,48	4,84	5,73	5,07	4,73	4,91	4,93	4,76	4,24	5,66	5,29	4,66
1200	1473	2,60	5,08	5,97	5,29	4,91	5,14	5,31	4,95	4,48	6,03	5,47	4,85
1300	1573	2,72	5,32	6,21	5,49	5,08	5,37	5,68	5,13	4,72	6,40	5,63	5,01
1400	1673	2,84	5,56	6,44	5,69	5,27	5,58	6,05	5,29	4,95	6,76	5,76	5,17
1500	1773	2,94	5,80	6,65	5,88	5,42	5,79	6,42	5,41	5,18	7,11	5,86	5,29

Таблица IV

Растворимость водорода в жидком аммиаке ($нм^3$ на 1000 *кг* NH_3)

Давление, *ат*	Температура, °C			
	0	25	50	75
25	—	1,695	0,85	—
50	3,28	4,47	5,10	3,49
75	—	7,20	9,33	9,95
100	6,70	9,88	13,49	16,35
150	—	15,08	21,60	29,00
200	13,11	20,08	29,39	41,41
300	18,96	29,45	44,42	65,40
400	24,33	38,13	58,33	88,34
500	29,27	46,18	71,33	110,22

Таблица V

Растворимость азота в жидком аммиаке ($нм^3$ на 1000 *кг* NH_3)

Давление, *ат*	Температура, °C								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
50	4,10	4,55	5,45	5,85	6,30	6,63	6,35	5,20	2,70
100	7,90	9,40	11,11	13,02	15,09	17,19	19,14	20,51	21,10
200	13,73	16,77	20,42	24,81	30,16	36,24	43,02	50,93	60,67
300	17,70	22,30	27,60	34,30	42,50	51,90	63,87	79,00	99,80
400	20,76	26,42	33,11	41,45	52,10	65,35	82,22	105,6	137,5
500	23,00	29,50	37,20	46,85	59,45	76,07	98,05	129,4	197,0

Таблица VI

Растворимость аргона в жидком аммиаке ($нм^3$ на 1000 *кг* NH_3)

Давление, *ат*	Температура, °С					
	−5	0	5	10	20	30
1	0,147	0,149	0,151	0,153	0,157	0,161
5	0,74	0,75	0,76	0,77	0,79	0,80
10	1,47	1,49	1,51	1,53	1,57	1,61
15	2,20	2,23	2,26	2,29	2,35	2,41
20	2,90	2,95	3,00	3,05	3,13	3,20
25	3,65	3,70	3,75	3,80	3,90	4,00

Таблица VII

Растворимость метана в жидком аммиаке ($нм^3$ на 1000 *кг* NH_3)

Давление, *ат*	Температура, °С					
	−5	0	5	10	20	30
1	0,221	0,245	0,270	0,294	0,343	0,392
5	1,105	1,227	1,35	1,48	1,72	1,96
10	2,21	2,45	2,70	2,94	3,43	3,92
15	3,32	3,68	4,05	4,42	5,15	5,88
20	4,40	4,85	5,30	5,75	6,75	7,75
25	5,50	6,05	6,60	7,15	8,37	9,60

Таблица VIII

Давление паров воды над азотной кислотой ($н/м^2$)

Температура, °С	Концентрация азотной кислоты (%)				
	20	30	40	50	60
0	547	480	400	263	160
5	760	667	560	373	240
10	1 067	947	773	527	333
15	1 453	1 293	1 067	733	480
20	2 026	1 760	1 440	1 000	667
25	2 746	2 373	1 946	1 427	1 027
30	3 680	3 173	2 600	1 920	1 373
35	4 866	4 146	3 400	2 533	1 813
40	6 333	5 466	4 480	3 333	2 413
45	8 266	7 066	5 760	4 333	3 160
50	10 666	9 200	7 466	5 666	4 133
55	13 332	11 600	9 466	6 800	5 200
60	17 065	15 065	12 000	9 333	6 800
65	21 600	18 665	15 200	11 732	8 533
70	26 664	23 200	19 065	14 665	10 800
75	33 330	28 931	23 731	18 400	13 600
80	40 930	35 597	29 064	22 665	16 800

Таблица IX

Теплоемкость азотной кислоты (*кдж/кг·град*)

Концентрация, %	Температура, °С				Концентрация, %	Температура, °С			
	2	20	40	60		2	20	40	60
1	4,157	4,145	4,124	4,145	50	2,793	2,847	2,901	2,973
2	4,005	4,103	4,074	4,103	55	2,717	2,763	2,826	2,889
4	3,990	3,977	3,982	4,019	60	2,638	2,680	2,738	2,805
6	3,881	3,804	3,800	3,936	65	2,541	2,596	2,633	2,680
10	3,701	3,726	3,730	3,768	70	2,441	2,470	2,525	2,654
15	3,509	3,517	3,563	3,601	75	2,336	2,386	2,403	2,428
20	3,345	3,349	3,412	3,475	80	2,240	2,261	2,294	2,303
25	3,211	3,266	3,291	3,349	85	2,156	2,177	2,181	2,219
30	3,034	3,182	3,199	3,266	90	2,052	2,052	2,064	2,003
35	2,998	3,008	3,115	3,224	95	1,909	1,926	1,930	1,926
40	2,922	3,014	3,040	3,140	100	1,750	1,758	1,779	1,800
45	2,855	2,931	2,968	3,056					

Таблица X

Растворимость NH_4NO_3 в воде

Температура, °C	Растворимость		Твердая фаза
	г в 100 *г* воды	% по массе	
— 6,9	20	16,7	Лед
—13,6	49,9	33,3	То же
—16,9	73,7	42,3	Ромбическая форма IV
—10	89,5	47,24	То же
0	118,5	54,94	» »
10	150,3	60,05	» »
20	187,7	65,24	» »
25	209	67,63	» »
30	232	69,9	» »
32,3	243	70,88	Моноклинная форма III
40,0	283	73,9	То же
50	344	77,5	» »
60	415	80,6	» »
70	499	83,3	» »
80	614	86,0	» »
84,2	694	87,4	Тетрагональная форма II
90	777	88,6	То же
100	1023	91,1	» »
120	1900	95,0	» »
125,2	2464	96,1	Правильная форма I
146	4875	97,99	То же
169,6	∞	100	Плав

Таблица XI

Удельная теплоемкость c водных растворов NH_4NO_3

Температура, °C	Концентрация, %	c, *кдж/кг·град*	Примечание
16—38	2,91	4,0419	Landolt — Börnstein, Bd. II. Berlin, Springer Verlag, 1923, S. 1264.
18	9,18	3,890	
18	15,04	3,6831	
26—37	28,5	3,0258	
18	47,1	2,918	
20—52	63,9	2,5548	
16—52	67	2,47	Экстраполированные значения c в пределах 16—52°C. Хорошо согласуются с практическими данными
»	84	2,01	
»	88	1,97	
»	92	1,88	
»	96	1,80	
»	98,5	1,76	

Таблица XII

Вязкость водных растворов NH_4NO_3 $\mu \cdot 10^3$ (*н·сек/м²*)

Температура, °C	Концентрация, % по массе				Температура, °C	Концентрация, % по массе			
	50	60	70	80		85	91,14	97,61	99,24
20	1,45	—	—	—	70	2,80	—	—	—
30	1,19	1,65	2,5	—	80	2,55	—	—	—
40	1,00	1,30	2,05	—	90	2,32	—	—	—
50	0,87	1,15	1,76	—	100	2,15	3,87	—	—
60	0,76	1,02	1,55	2,50	110	2,02	3,45	—	—
70	0,64	0,93	1,40	2,23	120	1,90	3,10	—	—
80	0,60	0,85	1,28	2,00	130	1,80	2,81	—	—
90	0,54	0,76	1,15	1,80	140	1,71	2,57	—	—
100	0,48	0,70	1,06	1,66	150	—	—	4,79	—
110	0,42	0,64	0,78	1,55	160	—	—	4,28	—
120	—	—	—	1,46	170	—	—	3,98	4,78
130	—	—	—	1,34	180	—	—	—	4,26
					190	—	—	—	3,86

Таблица XIII

Параметры аммиака на линии насыщения

Температура °C	Давление, $н/м^2 \cdot 10^{-5}$	Удельный объем, $м^3/кг \cdot 10^3$		Теплота парообразования r, $кдж/кг$	Энтальпия, $кдж/кг$	
		жидкости v'	пара v''		жидкости i'	пара i''
—10	2,909	1,534	418	1296,7	—46,1	1250,6
— 5	3,549	1,550	347	1279,5	—23,0	1256,5
0	4,294	1,566	290	1262,3	0	1262,3
5	5,157	1,583	244	1244,6	23,0	1267,6
10	6,150	1,601	206	1225,9	46,5	1272,4
15	7,283	1,619	175	1206,9	69,9	1276,8
20	8,464	1,639	149	1187,1	93,7	1280,8
25	10,02	1,659	128	1166,6	117,7	1284,3
30	11,67	1,680	111	1145,3	141,8	1287,1
35	13,49	1,702	95,9	1123,3	166,1	1289,4
40	15,54	1,726	83,3	1100,5	190,6	1291,1
45	17,81	1,750	72,6	1076,9	215,3	1292,2
50	20,33	1,777	63,5	1052,2	240,2	1294,4
55	23,09	1,804	55,8	1028,5	265,1	1293,6
60	26,40	1,834	48,8	1002,6	290,1	1292,7
65	30,32	1,866	42,8	972,8	317,1	1289,9
70	33,15	1,907	37,7	942,2	344,4	1286,6
75	37,27	1,937	33,2	909,1	372,0	1281,1
80	41,48	1,977	29,3	875,8	399,8	1275,6
85	46,16	2,022	25,5	839,3	427,8	1267,1
90	51,3	2,071	22,8	792,7	455,8	1258,5
95	56,7	2,126	20,0	761,2	484,0	1245,2
100	62,7	2,188	17,6	717,2	514,7	1231,9
105	69,1	2,261	15,4	663,2	545,9	1209,1
110	75,8	2,347	13,4	605,2	579,1	1184,3
115	83,4	2,454	11,57	540,5	614,3	1154,8
120	91,0	2,594	10,00	445,6	655,5	1101,1
125	99,4	2,798	8,26	326,0	705,2	1031,2
130	108,1	3,177	6,33	203,0	763,6	966,6
132,4	113,0	4,255	4,255	0	864,1	864,1

Таблица XIV

Растворимость $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в присутствии серной кислоты (% по массе $CuSO_4 \cdot 5H_2O$)

Концентрация H_2SO_4, %	Температура, °C				
	10	15	20	25	30
0	23,40	25,00	26,61	28,89	30,55
11,41	14,61	16,21	17,79	19,74	21,35

Таблица XV

Теплота растворения хлористого водорода (*кдж* на 1 *кг* HCl)

Концентрация соляной кислоты, % по массе	1,00	3,89	16,83	24,78	28,82	34	35
Теплота растворения	1988,1	1965,1	1855,1	1829,6	1717,4	1667,6	1598

Таблица XVI

Теплоемкость соляной кислоты в зависимости от концентраций и температур (*кдж/кг·град*)

Концентрация, % по массе	Температура, °C			
	0	20	40	60
5	3,755	3,802	3,849	3,895
10	3,400	3,468	3,536	3,605
15	3,120	3,193	3,266	3,340
20	2,872	2,948	3,024	3,100
25	2,655	2,734	2,813	2,891
30	2,506	2,587	2,668	2,750
35	2,378	2,462	2,546	2,630
37,8	2,320	2,407	2,494	2,580

Таблица XVII

Равновесные концентрации хлористого водорода

Жидкость		Пар	
% по массе	мольн. %	% по массе	мольн. %
0	0	0	0
6,00	3,06	0,28	0,14
10,00	5,20	1,00	0,50
14,00	7,44	3,30	1,65
18,00	9,78	11,01	5,79
20,00	10,99	19,25	10,53
22,00	12,23	31,40	18,42
24,00	13,52	45,83	29,48
26,00	14,79	61,10	43,69

Таблица XVIII

Плотность газов при нормальных условиях (*кг/м*^{3})

Азот	1,25055
Атмосферный азот ($N_2 + Ar$)	1,2568
Двуокись азота (расчетная)	2,0539
Окись азота	1,3402
Аммиак	0,7710
Аргон	1,7837
Водород	0,08988
Хлористый водород	1,6391
Водяной пар (расчетная)	0,8043
Сухой воздух	1,2929
Кислород	1,42895
Метан	0,7168
Двуокись серы	2,9269
Трехокись серы (расчетная)	3,574
Сероводород	1,539
Двуокись углерода	1,9769
Окись углерода	1,2504
Хлор	3,214
Этан	1,356

Таблица XIX

Влагосодержание воздуха (d *кг* H_2O на 1 *кг* сухого воздуха) и энтальпия
(i *кдж* на 1 *кг* сухого воздуха)
(барометрическое давление 99325,2 *н/м²*)

t, °C	φ = 100%		φ = 90%		φ = 80%		φ = 70%		φ = 60%		φ = 50%	
	$d \cdot 10^3$	i	$d \cdot 10^3$	i	$d \cdot 10^8$	i	$d \cdot 10^3$	i	$d \cdot 10^3$	i	$d \cdot 10^3$	i
—15	1,04	—12,48	0,94	—12,73	0,83	—12,98	0,73	—13,23	0,62	—13,52	0,52	—13,77
—10	1,63	— 5,99	1,47	— 6,41	1,30	— 6,82	1,14	— 7,20	0,98	— 7,62	0,82	— 8,00
— 5	2,52	1,26	2,27	0,63	2,02	0,00	1,76	— 0,63	1,51	— 1,26	1,26	— 1,88
0	3,85	9,63	3,46	8,62	3,07	7,66	2,69	6,70	2,30	5,74	1,92	4,81
5	5,51	18,84	4,95	17,42	4,40	16,04	3,85	14,65	3,29	13,27	2,74	11,89
10	7,78	29,60	7,00	27,63	6,21	25,62	5,43	23,70	4,65	21,73	3,87	19,76
15	10,86	42,45	9,76	39,69	8,66	36,89	7,56	34,12	6,47	31,36	5,38	28,60
20	15,00	58,07	13,46	54,18	11,94	50,28	10,42	46,47	8,91	42,62	7,41	38,81
25	20,50	77,25	18,39	71,85	16,29	66,53	14,21	61,21	12,14	55,94	10,08	50,70
30	27,78	101,0	24,89	93,66	22,03	86,37	19,19	79,09	16,37	71,89	13,59	64,77
35	37,37	130,9	33,43	120,8	29,54	110,8	25,70	101,0	21,90	91,23	18,14	81,60
40	49,98	168,7	44,62	154,9	39,35	141,4	34,16	128,0	29,05	114,9	24,00	101,9
45	66,57	217,1	59,28	198,2	52,14	179,8	45,15	161,8	38,31	144,1	31,60	126,8
50	88,42	279,3	78,47	253,6	68,79	228,5	59,38	204,1	50,21	180,3	41,29	157,2
60	156,6	468,9	137,5	419,1	119,3	371,8	102,0	326,6	85,44	283,4	69,61	242,0
70	286,0	821,9	246,2	717,6	209,7	621,7	176,1	533,4	145,2	452,2	116,3	376,3
80	571,3	1592	471,6	1328	387,1	1105	314,5	913,1	251,6	746,5	196,5	600,8
90	1509	4108	1097	3014	818,2	2271	616,3	1733	463,6	1326	344,1	1008
100	∞	∞	5754	15525	2554	6950	1488	4092	955,1	2664	635,8	1807
120	∞	∞	5721	15680	2540	7034	1480	4149	950,2	2708	632,7	1844
140	∞	∞	5695	15860	2529	7122	1474	4212	946,5	2755	630,4	1883
160	∞	∞	5674	16044	2520	7218	1469	4275	943,7	2805	628,6	1923
180	∞	∞	5658	16241	2514	7319	1465	4342	941,5	2856	627,3	1964
200	∞	∞	5647	16450	2508	7419	1462	4413	939,7	2908	626,1	2005
250	∞	∞	5625	16994	2499	7691	1457	4593	936,6	3043	624,2	2113
300	∞	∞	5611	17559	2493	7976	1454	4777	934,7	3182	623,0	2223
400	∞	∞	5597	18753	2487	8562	1451	5167	932,7	3469	621,7	2450
500	∞	∞	5591	20005	2485	9177	1449	5573	931,7	3767	621,1	2684
600	∞	∞	5588	21311	2483	9822	1449	5991	931,2	4076	620,8	2927
700	∞	∞	5586	22659	2483	10484	1448	6427	931,0	4371	620,6	3178
800	∞	∞	5585	24057	2482	11170	1448	6875	930,9	4723	620,6	3436

Продолжение таблицы XIX

φ = 40%		φ = 30%		φ = 20%		φ = 10%		φ = 5%		0	t, °C
$d\cdot 10^3$	i	$d\cdot 10^3$	i	$d\cdot 10^3$	i	$d\cdot 10^3$	i	$d\cdot 10^3$	i	i	
0,42	—14,03	0,31	—14,28	0,21	—14,53	0,10	—14,78	0,05	—14,91	—15,03	—15
0,65	— 8,42	0,49	— 8,83	0,33	— 9,21	0,16	— 9,63	0,08	— 9,84	—10,01	—10
1,01	— 2,51	0,75	— 3,14	0,50	— 3,77	0,25	— 4,40	0,13	— 4,69	— 5,02	— 5
1,53	3,81	1,15	2,89	0,77	1,93	0,38	0,96	0,19	0,46	0,00	0
2,19	10,51	1,64	9,13	1,09	7,75	0,55	6,41	0,27	5,69	4,98	5
3,09	17,79	2,31	15,83	1,54	13,90	0,77	11,93	0,38	10,97	10,01	10
4,30	25,87	3,22	23,15	2,14	20,43	1,07	17,71	0,53	16,37	15,03	15
5,91	35,00	4,42	31,23	2,94	27,51	1,47	23,74	0,73	21,90	20,01	20
8,04	45,51	6,01	40,36	3,99	35,21	1,99	30,10	0,99	27,55	25,04	25
10,82	57,69	8,08	50,70	5,36	43,75	2,67	36,89	1,33	33,45	30,06	30
14,43	72,10	10,76	62,68	7,13	53,34	3,55	44,17	1,77	39,61	35,04	35
19,07	89,18	14,20	76,66	9,40	64,31	4,66	52,08	2,32	46,05	40,11	40
25,03	109,8	18,58	93,11	12,27	76,83	6,07	60,79	3,02	52,92	45,09	45
36,60	134,7	24,13	112,7	15,88	91,31	7,84	70,46	3,90	60,25	50,12	50
54,48	202,5	39,98	164,7	26,10	128,4	12,78	93,57	6,33	76,74	60,21	60
89,83	306,6	65,03	241,4	41,90	180,5	20,27	123,6	9,97	96,51	70,25	70
148,0	472,3	104,8	358,0	66,15	255,7	31,41	163,6	15,32	121,0	80,30	80
248,1	752,4	169,3	542,2	103,5	366,8	47,81	218,1	23,02	151,9	90,39	90
423,2	1237	271,7	830,2	158,2	525,9	70,22	289,3	33,24	189,9	100,5	100
421,3	1269	270,5	858,3	157,6	550,6	69,97	311,7	33,13	211,2	120,8	120
419,9	1302	269,7	886,8	157,2	575,7	69,78	334,1	33,04	232,5	141,1	140
418,8	1335	269,0	915,7	156,8	601,2	69,64	356,9	32,97	254,1	161,6	160
417,9	1370	268,5	945,0	156,5	627,2	69,52	379,7	32,92	275,7	182,1	180
417,2	1404	268,1	974,7	156,3	653,1	69,43	402,7	32,88	297,4	202,6	200
416,0	1493	267,4	1050	155,9	718,9	69,27	460,5	32,81	352,1	254,3	250
415,3	1584	266,9	1128	155,7	785,4	69,17	519,2	32,76	407,3	306,5	300
414,4	1771	266,4	1285	155,4	921,5	69,06	638,5	32,71	519,2	412,0	400
414,1	1963	266,2	1447	155,3	1061	69,00	759,9	32,68	633,0	519,2	500
413,9	2162	266,0	1614	155,2	1204	68,98	885,1	32,67	750,7	629,7	600
413,8	2366	266,0	1786	155,2	1351	68,96	1013	32,67	870,4	742,3	700
413,7	2576	266,0	1962	155,1	1502	68,95	1144	32,66	993,1	857,5	800

Таблица XX

Насыщенный водяной пар (по температурам)

t, °C	P, $н/м^2 \cdot 10^{-5}$	i', кдж/кг	i'', кдж/кг	t, °C	P, $н/м^2 \cdot 10^{-5}$	i', кдж/кг	i'', кдж/кг
0	0,0061	0	2501	150	4,8	632,2	2746
10	0,012	42,0	2519	160	6,2	675,5	2758
20	0,023	83,9	2537	170	7,9	719,2	2769
30	0,042	125,7	2556	180	10	763,1	2778
40	0,074	167,5	2574	190	13	807,5	2786
50	0,12	209,3	2592	200	16	852,4	2793
60	0,20	251,1	2609	220	23	943,7	2802
70	0,31	293,0	2626	240	33	1037,5	2803
80	0,47	334,9	2643	260	47	1135,1	2796
90	0,70	377,0	2659	280	64	1236,9	2780
100	1,0132	419,1	2676	300	86	1344,9	2749
110	1,43	461,3	2691	320	113	1462,1	2700
120	1,98	503,7	2706	340	146	1594,7	2622
130	2,7	546,3	2721	360	187	1762	2481
140	3,6	589,0	2734	374	221	2032	2147

Таблица XXI

Энтальпия воды и перегретого пара в зависимости от давления и температуры, а также температура кипения и энтальпия насыщенного пара в зависимости от давления (*кдж/кг*)

$t_{кип}$, °C	6,92	45,84	99,64	133,54	151,84	179,88	198,28	212,37	263,91	310,96	—
i''	2513	2584	2675	2725	2749	2778	2792	2799	2794	2725	—
	Давление, $н/м^2 \cdot 10^{-5}$										
°C	0,01	0,10	1,00	3,0	5,0	10	15	20	50	100	300
0	0	0,0	0,1	0,3	0,6	1,1	1,6	2,1	5,2	10,0	30,1
10	2518	41,9	42,0	42,2	42,4	42,9	43,4	43,9	46,8	51,5	71,0
20	2537	83,7	83,9	84,1	84,2	84,7	85,2	85,7	88,5	93,1	112,0
30	2556	125,6	125,7	125,9	126,0	126,5	126,9	127,4	130,2	134,7	153,0
40	2575	167,5	167,5	167,7	167,8	168,3	168,7	169,2	171,9	176,3	194,1
50	2594	2592	209,3	209,5	209,6	210,1	210,4	210,9	213,6	217,9	235,3
60	2613	2611	251,1	251,3	251,4	251,8	252,1	252,6	255,3	259,5	276,5
70	2632	2630	293,0	293,2	293,2	293,6	293,9	294,4	297,0	301,1	317,8
80	2651	2649	334,9	335,1	335,1	335,4	335,7	336,2	338,7	342,8	359,1
90	2669	2669	376,8	377,0	377,0	377,3	377,6	378,1	380,5	384,6	400,5
100	2688	2688	2676	419,1	419,1	419,3	419,6	420,1	422,5	426,4	441,9
110	2707	2707	2697	461,3	461,3	461,5	461,8	462,3	464,7	468,3	483,4
120	2726	2726	2717	503,7	503,7	503,9	504,2	504,7	506,9	510,4	525,1
130	2745	2745	2734	546,3	546,3	546,5	546,8	547,2	549,3	552,7	567,0
140	2764	2764	2757	2740	589,1	589,2	589,5	589,9	591,9	595,2	609,0
150	2783	2783	2776	2762	632,1	632,1	632,4	632,8	634,7	638,0	651,2
160	2803	2802	2796	2783	2767	675,4	675,7	675,9	677,7	681,0	693,6
170	2822	2822	2816	2804	2790	719,2	719,3	719,3	721,1	724,4	736,3
180	2841	2841	2835	2824	2812	2778	763,2	763,2	764,9	768,0	779,1
190	2860	2860	2855	2844	2833	2802	807,6	807,6	809,0	811,8	822,1
200	2880	2879	2875	2864	2854	2827	2796	852,4	853,6	856,0	865,4
210	2899	2899	2894	2885	2875	2851	2824	897,6	898,6	900,6	909,1
220	2918	2918	2914	2905	2896	2874	2850	2821	944,1	945,8	953,3
230	2938	2938	2934	2925	2916	2896	2874	2849	990,3	991,7	997,9
240	2958	2957	2954	2946	2937	2918	2898	2875	1037,1	1038,3	1043,9
250	2977	2977	2974	2966	2958	2940	2921	2900	1085,7	1085,7	1088,5
260	2997	2997	2993	2986	2979	2962	2944	2924	1135,1	1134,1	1134,7
270	3017	3017	3013	3006	2999	2983	2966	2948	2818	1183,6	1181,8

280	3037	3037	3033	3027	3020	3005	2989	2972	2854	1234,5	1229,9
290	3057	3057	3053	3047	3041	3026	3011	2996	2888	1287,2	1279,0
300	3077	3077	3074	3068	3062	3048	3033	3019	2920	1342,2	1329,0
320	3117	3117	3114	3109	3104	3091	3078	3065	2980	2778	1433,2
340	3157	3157	3155	3150	3146	3134	3122	3111	3036	2878	1546,8
360	3198	3198	3195	3192	3188	3177	3167	3156	3090	2958	1676
380	3238	3238	3236	3233	3230	3220	3211	3201	3142	3029	1836
400	3280	3280	3278	3275	3272	3263	3255	3246	3193	3093	2155
420	3321	3321	3319	3317	3314	3306	3299	3291	3242	3154	2559
440	3363	3363	3361	3359	3356	3349	3342	3335	3291	3211	2743
460	3405	3405	3403	3401	3398	3392	3386	3379	3339	3266	2880
480	3448	3448	3446	3444	3441	3435	3429	3423	3386	3320	2986
500	3490	3490	3488	3486	3486	3479	3473	3468	3433	3372	3073
520	3533	3533	3531	3529	3527	3522	3517	3512	3480	3424	3155
540	3576	3576	3575	3573	3571	3566	3561	3556	3527	3474	3232
560	3619	3619	3618	3616	3614	3609	3605	3600	3574	3524	3303
580	3663	3663	3662	3660	3658	3653	3649	3645	3620	3572	3370
600	3707	3707	3706	3704	3702	3698	3694	3690	3666	3621	3434
620	3751	3751	3750	3748	3746	3742	3738	3735	3713	3670	3497
640	3796	3796	3795	3793	3791	3787	3783	3780	3759	3719	3559
660	3841	3841	3840	3838	3836	3832	3828	3825	3805	3768	3620
680	3886	3886	3885	3883	3881	3877	3874	3871	3852	3818	3678
700	3931	3931	3929	3927	3925	3923	3920	3917	3899	3867	3736
750	4043	4043	4042	4041	4040	4037	4034	4032	4017	3989	3876
800	4157	4157	4157	4157	4156	4154	4152	4150	4136	4111	4013
850	4276	4276	4276	4275	4274	4272	4271	4269	4257	4235	4147
900	4395	4395	4395	4395	4394	4392	4390	4388	4378	4358	4281
950	4515	4515	4515	4514	4513	4512	4510	4509	4500	4482	4414
1000	4636	4636	4636	4635	4635	4633	4632	4630	4622	4606	4544
1100	4886	4886	4886								
1200	5138	5138	5138								
1300	5401	5401	5401								
1400	5665	5665	5665								
1500	5934	5934	5934								

Таблица XXII

Энтальпия двуокиси углерода в зависимости от температуры и давления (*кдж/кг*)

Температура, °C	Давление, $н/м^2$						
	$1 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$10 \cdot 10^5$	$20 \cdot 10^5$	$100 \cdot 10^5$	$200 \cdot 10^5$
0	291,7	289,4	287,0	280,8	266,7	—4,2	—6,3
10	300,0	297,9	295,7	290,1	277,7	18,3	14,6
20	308,5	306,5	304,5	299,4	288,2	43,6	36,8
30	317,0	315,1	313,3	308,6	298,4	75,3	60,8
40	325,6	323,9	323,2	317,8	308,5	120,1	84,0
50	334,2	332,7	331,1	327,0	318,4	191,5	113,1
60	343,0	341,6	340,1	336,2	328,3	232,3	142,2
70	351,9	350,5	349,1	345,5	338,1	257,6	157,4
80	360,9	359,6	358,2	354,9	347,9	277,5	183,1
90	370,0	368,7	367,4	364,3	357,7	294,7	208,3
100	379,1	377,9	376,7	373,7	367,6	310,4	232,2
120	397,6	396,6	395,5	392,8	387,3	338,8	275,0
140	416,5	415,6	414,6	412,2	407,2	365,1	311,8
160	435,7	434,8	434,0	431,8	427,3	390,2	344,7
180	455,2	454,4	453,6	451,6	447,6	414,5	374,9
200	475,0	474,3	473,6	471,7	468,0	438,4	403,4

Таблица XXIII

Энтальпия жидкого аммиака и перегретого аммиачного пара в зависимости от температуры и давления (*кдж/кг*)

Температура, °C	Давление, $н/м^2$				
	$1 \cdot 10^5$	$10 \cdot 10^5$	$20 \cdot 10^5$	$100 \cdot 10^5$	$200 \cdot 10^5$
0	1292,8	0	0	0,2	0,4
10	1313,1	46,9	47,0	47,2	48,0
20	1333,6	93,9	94,8	95,3	98,0
30	1354,3	1301,1	142,6	143,4	148,0
40	1375,2	1327,1	190,8	192,8	197,3
50	1396,3	1353,0	240,2	241,4	244,4
60	1417,9	1381,8	1343,9	279,8	291,1
70	1439,6	1407,4	1373,6	328,9	338,3
80	1461,8	14[illegible]2,9	1402,6	379,5	386,0
90	1484,4	1457,9	1430,1	432,1	434,4
100	1507,0	1482,6	1457,0	488,5	485,0
110	1530,0	1507,3	1483,5	550,3	536,7
120	1553,0	1531,8	1509,6	624,8	590,0
130	1576,0	1556,3	1535,7	1125	650
140	1599,0	1580,8	1561,9	1239	721
150	1622,1	1605,2	1587,2	1336	808
160	1645,3	1629,5	1611,5	1386	900
170	1668,5	1654,1	1638,1	1433	1005
180	1692,0	1678,8	1664,1	1475	1116
190	1716,8	1703,7	1689,1	1516	1214
200	1740,8	1728,6	1715,6	1554	1292

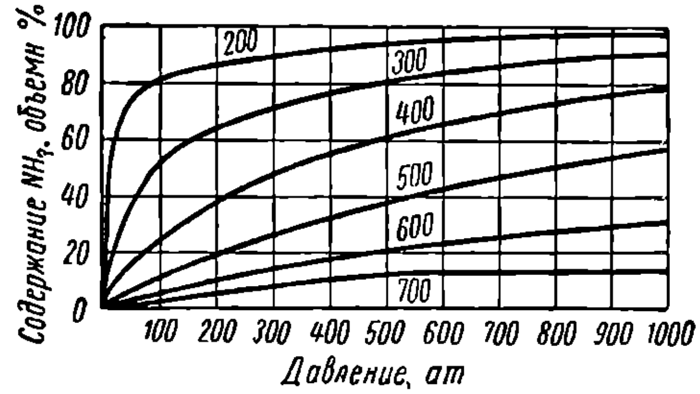


Рис. I. Зависимость состояния равновесия реакции синтеза аммиака от температуры и давления

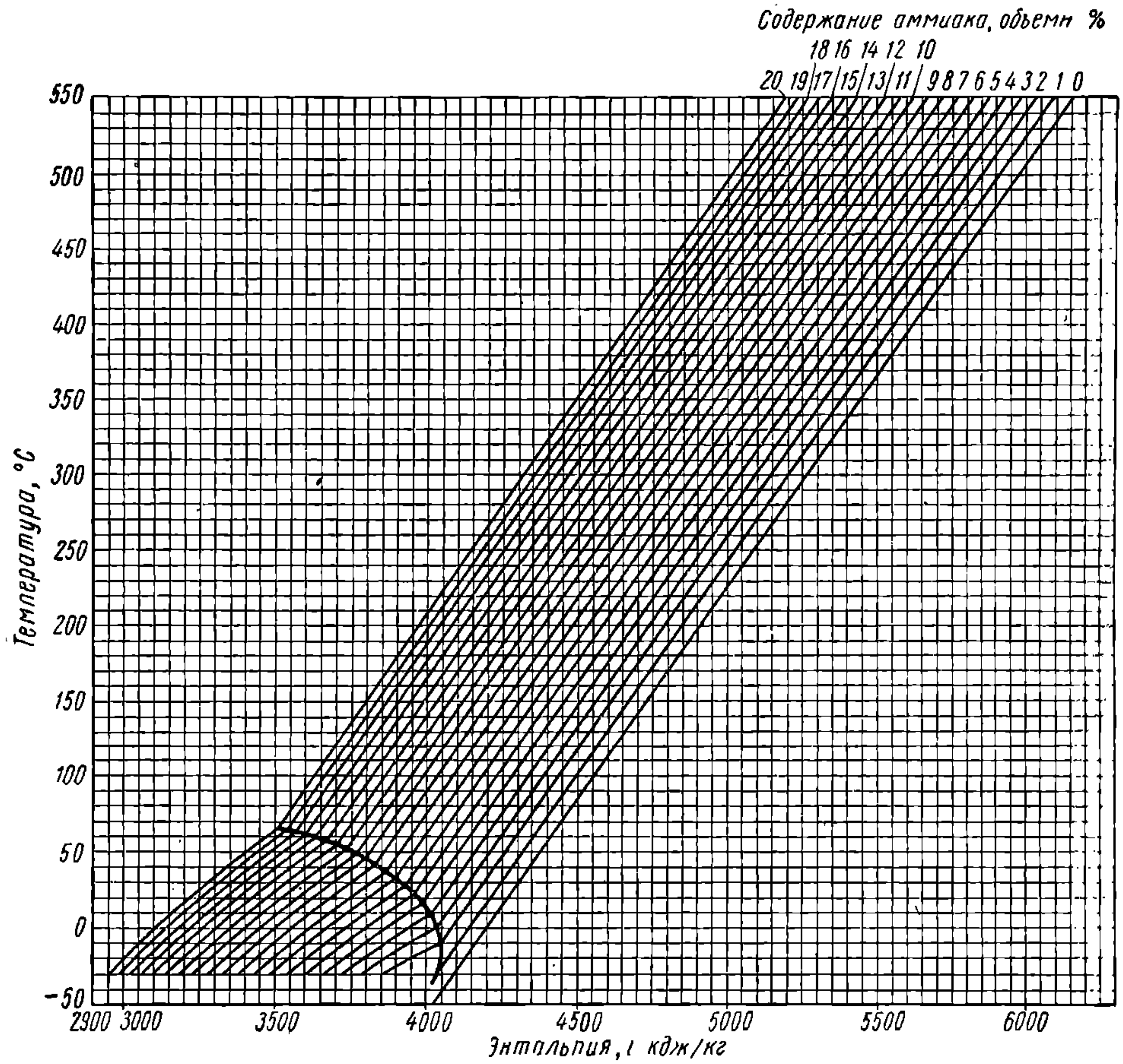


Рис. II. Диаграмма i—t для азото-водородо-аммиачной смеси при 300 *ат*

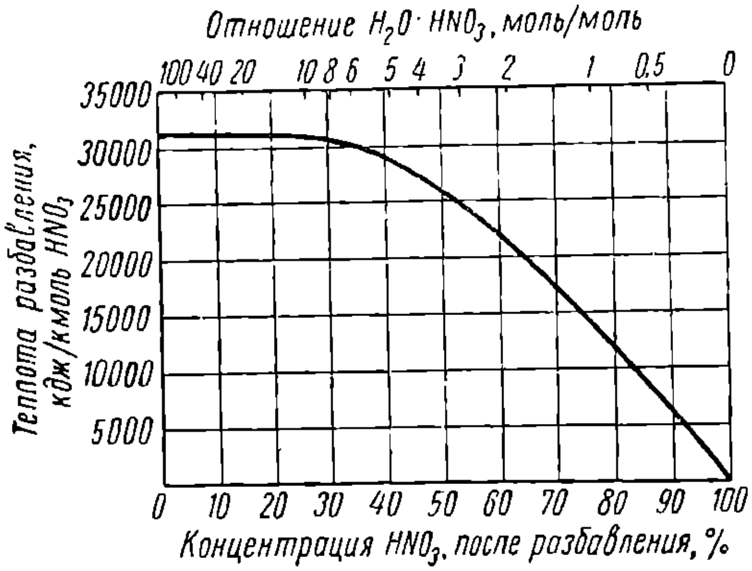


Рис. III. Теплота разбавления азотной кислоты водой

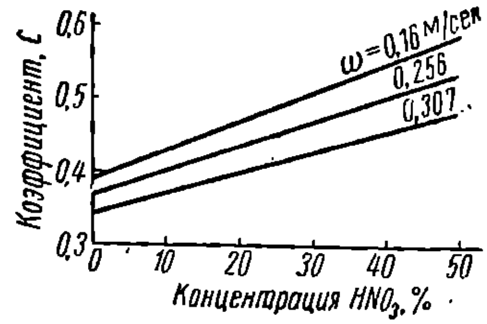


Рис. IV. Поправочные коэффициенты C для расчета колонн с ситчатыми тарелками, работающих под давлением $3{,}5 \cdot 10^5$ *н/м²* при 35—37°С (ω — скорость газа, *м/сек*)

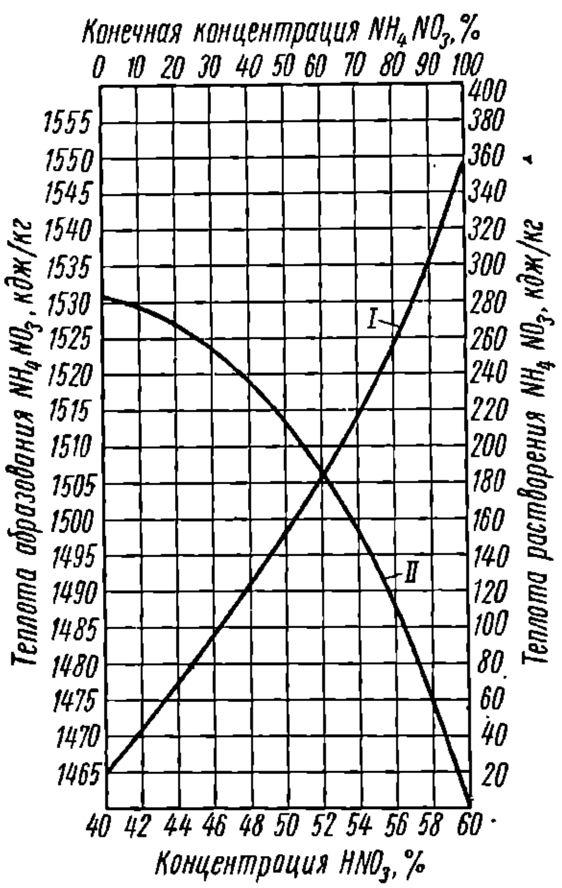


Рис. V. Зависимость теплового эффекта реакции получения аммиачной селитры от концентрации HNO_3 и конечной концентрации NH_4NO_3

Кривая *I* — теплота образования NH_4NO_3 с учетом теплоты разбавления HNO_3; кривая *II* — теплота растворения NH_4NO_3

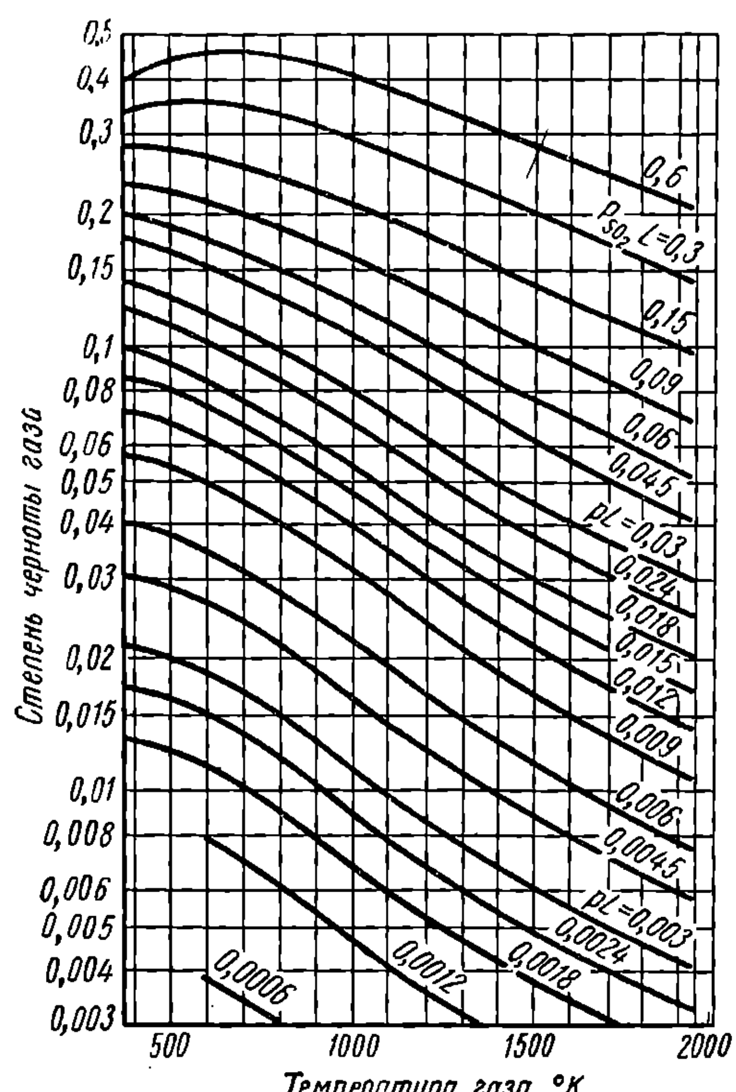


Рис. VI. Коэффициенты черноты двуокиси серы

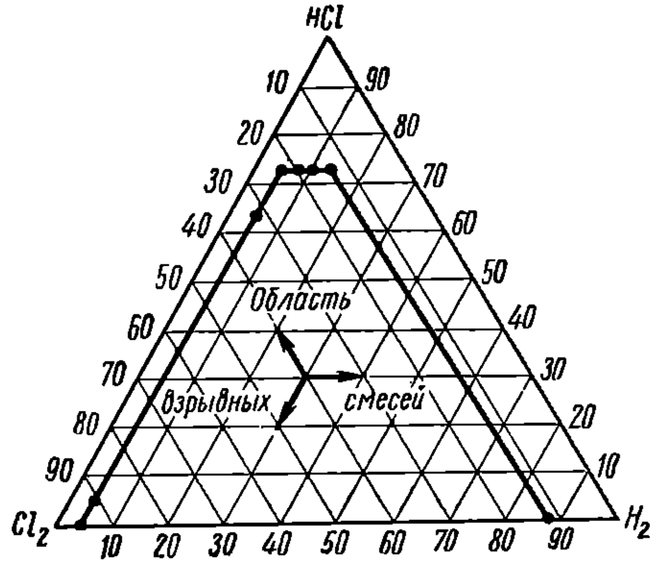


Рис. VII. Взрывные свойства системы H_2—Cl_2—HCl (в объемн. %)

Оглавление

Стр.

Стр.

Прасковья Васильевна Дыбииа
Юлиан Ильич Вишняк
Анна Сергеевна Соловьева

РАСЧЕТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор Н. Д. Стуковнин
Худ. редактор А. К. Зефиров
Техн. редактор С. П. Передерий
Корректор В. А. Орлова

Т-10349. Сдано в набор 27/X 1966 г. Подп. к печати 8/IX 1967 г. Формат $70\times90^1/_{16}$. Объем 32,75 печ. л. 38,31 усл. п. л. Уч.-изд. л. 30,24. Изд. № ХИМ—240/356. Тираж 22 000 экз. Зак. 818. Цена 1 р. 16 к.
Тематический план издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1967 год. Позиция № 64.
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14,
Издательство «Высшая школа»

Ярославский полиграфкомбинат Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР. Ярославль, ул. Свободы, 97.

1 р. 16 к.

ВЫСШАЯ ШКОЛА · 1967