

2004.

11-5145

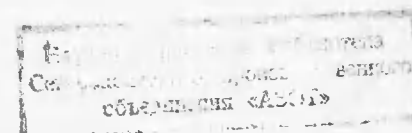
МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ СВЯЗАННОГО АЗОТА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ДОПОЛНЕННОЕ И ПЕРЕРАБОТАННОЕ

Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования УССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
институтов и факультетов

В. И. АТРОЩЕНКО,
В. И. КОНВИСАР,
И. И. ГЕЛЬПЕРИН,
А. П. ЗАСОРИН,
А. Я. КРАЙНЯЯ,
А. Г. ЛЕЙБУШ,
В. Е. ЛЕОНОВ,
А. Я. ЛОБОЙКО,
А. Р. ЯСТРЕБЕНЕЦКИЙ,
Л. В. КОНВИСАР

Под общей редакцией
академика АН УССР
В. И. АТРОЩЕНКО



Киев
Главное издательство
издательского объединения
«Вища школа»
1978

Методы расчетов по технологии связанного азота.
2-е изд. Киев, издательское объединение «Вища школа»,
1978, 312 с.

В учебном пособии изложены методы расчетов по получению водорода и синтез-газа методом каталитической конверсии углеводородных газов.

Описаны способы расчетов получения азота, кислорода и азотоводородной смеси методом глубокого охлаждения. Приведены расчеты установок для синтеза аммиака и метанола, для производства азотной кислоты средней концентрации и концентрированной кислоты непосредственно из оксидов азота. Выполнен расчет денитратора нитрозы с целью получения концентрированных оксидов азота и рассмотрен расчет установки для производства синтетического карбамида и др.

Предназначено для студентов химико-технологических вузов и факультетов, специализирующихся в области технологии неорганических веществ. Может быть полезно инженерно-техническим работникам химической и других отраслей промышленности, связанных с производством и применением аммиака, азотной кислоты, метанола, карбамида и другой продукции азотных заводов.

Табл. 44. Ил. 69. Список лит.: 35 назв.

Коллектив авторов: В. И. Атрощенко, акад. АН УССР; В. И. Конвисар, докт. техн. наук; И. И. Гельперин, канд. техн. наук; А. П. Засорин, докт. техн. наук; А. Я. Крайняя, канд. техн. наук; А. Г. Лейбуш, канд. техн. наук; В. Е. Леонов, канд. техн. наук; А. Я. Лобойко, канд. техн. наук; А. Р. Ястребенецкий, канд. техн. наук; Л. В. Конвисар, канд. техн. наук.

Редакция литературы по химии, химической технологии, горному делу и металлургии
Зав. редакцией Т. С. Антоненко

М 20502—200
М 211(04)—78 БЗ—5—10—78

© Издательское объединение
«Вища школа», 1978.

Пользуясь данным пособием, как основой по методике технологических расчетов, студенты могут выполнять курсовые и дипломные проекты, а также проводить анализ основных факторов режима, влияющих на технико-экономические показатели процесса. Тем самым студенты могут определить или обосновать оптимальные условия проведения основных химико-технологических процессов проектируемого цеха или завода.

Используя предложенные кинетические закономерности химико-технологических процессов, студенты могут проявить свои творческие способности при решении сложных вопросов оптимизации производства химических продуктов.

Со времени первого издания книги (1966 г.) в технологии связанного азота произошли крупные сдвиги, появилось много новых научно-исследовательских работ, предложены новые методы расчета процессов и аппаратов, использование которых послужило делу дальнейшего улучшения подготовки инженеров химиков-технологов и механиков по оборудованию химических производств.

На XXV съезде КПСС были поставлены новые задачи по повышению эффективности производства и качества продукции.

При изложении методов расчета в пособии приводятся новые уравнения и формулы, с помощью которых можно определить скорости химических реакций. Одновременно приводятся справочные данные в виде диаграмм и таблиц.

Представленные номограммы позволяют ускорить расчеты и проверку результатов при использовании в проектной работе различных уравнений. Все это позволяет вести проектирование, пользуясь приведенными данными и сравнительно небольшим количеством дополнительной справочной литературы.

В новом, переработанном издании учебного пособия «Методы расчетов по технологии связанного азота» учтены пожелания вузов и проектных организаций по улучшению содержания книги с учетом новых направлений в технологии азотной промышленности.

Разделы, в которых описаны устаревшие производства, заменены новыми. Введены новые методы расчетов.

Введение и главы VIII, IX написал В. И. Атрощенко; главы III, V — И. И. Гельперин; главу XI — А. П. Засорин; главу VI — В. И. Конвисар и Л. В. Конвисар; главу X — А. Я. Крайняя; главу I — А. Г. Лейбуш; главу VII — В. Е. Леонов; главу II — А. Я. Лобойко; главу IV — А. Р. Ястребенецкий.

Авторы будут благодарны читателям за замечания и предложения по дальнейшему улучшению содержания учебного пособия, которые следует направлять по адресу: 252054, Киев-54, ул. Гоголевская, 7, Головное издательство издательского объединения «Вища школа».

Авторы

Основой курсового и дипломного проектирования по технологии неорганических веществ является расчет и составление материальных и тепловых балансов, а также определение размеров аппаратуры и ее конструирование. В основе этих расчетов лежат уравнения химических реакций, термодинамические подсчеты возможных выходов или скорость протекания самих реакций. Наиболее важной частью дипломного проекта является определение на основе физико-химических расчетов скорости протекания процесса, размеров аппаратов или производительности проектируемых аппаратов и установок. Выбор оптимальных условий проведения реакции, обеспечивающих наилучшие техникоэкономические показатели, требует глубоких знаний физической химии, химической технологии, процессов и аппаратов и других сопряженных отраслей науки и правильного использования их при проектных исследованиях.

В пособии невозможно привести все необходимые для выполнения технического проекта завода расчеты, поэтому в нем даны элементарные основы методов расчета, пользуясь которыми как схемой и направлением, можно, видоизменяя и совершенствуя технологический процесс, выполнить более глубокий по содержанию проект.

Главной задачей проектирования является определение и разработка оптимального технологического режима каждого процесса и аппарата, а также проектируемой системы в целом (температура процесса, давление, соотношение компонентов, продолжительность процесса и др.). Большое значение имеет выбор мощности установки и каждого аппарата в отдельности, определение количества параллельно работающих аппаратов. Увеличение мощности агрегатов позволяет значительно снижать удельные капитальные затраты, уменьшать площади застройки, размеры коммуникационных линий и затраты рабочей силы. Агрегатная система производства химической продукции более экономична, чем система с общей коммуникацией.

Нужно учитывать необходимость иметь в цехе не один агрегат, а хотя бы два или несколько во избежание остановки цеха, если аппарат даже ненадолго выйдет из строя.

Мощность каждого агрегата или установки должна быть согласована с общей мощностью завода, с учетом возможных нарушений в подаче сырья, расстройств режима и длительности остановок цеха. При выборе мощности агрегата необходимо учитывать также возможность изготовления аппаратуры больших размеров заводами химического машиностроения, транспорта ее и монтажа. Вопросам выбора безопасных условий ведения технологического процесса должно уделяться большое внимание.

Не всегда удается осуществить процесс при необходимых давлениях и температуре, вследствие недостаточной прочности и кислотоустойчивости имеющихся материалов. Так, проведение процесса конверсии метана под давлением осложняется из-за трудности осуществления его при высоких температурах. Имеющиеся материалы не выдерживают температурный режим выше 900—1000°C, а создание противодавления довольно сложно.

На основе методики расчетов можно проектировать различные варианты систем установок, а также анализировать их эффективность и целесообразность применения.

Главнейшими показателями технико-экономической эффективности проектируемого процесса и установки являются: расходные коэффициенты, качество продукции, удельные капитальные затраты и себестоимость продукции. Поэтому расчетами этих показателей должны завершаться проектные работы. Они как бы определяют использование достижений современной науки и техники в данной отрасли промышленности, а также творческие способности и изобретательность проектанта.

В процессе проектирования производств большое внимание необходимо уделять устранению выбросов в окружающую среду отходов производств, вредных для здоровья человека.

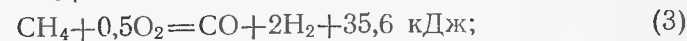
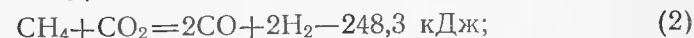
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака, спиртов и других продуктов в настоящее время является каталитическая конверсия углеводородных газов (природный, попутный, нефтяной, коксовый и др.), главной составляющей которых является метан.

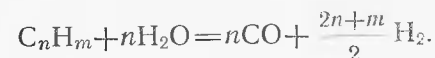
При недостатке дешевых природных газов в качестве исходного сырья используется также нефть и жидкие нефтепродукты (бензин, мазут и др.).

§ 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КОНВЕРСИИ CH_4 И CO

В процессе конверсии CH_4 окисляется водяным паром, CO_2 или O_2 по следующим основным реакциям:



Реакции окисления гомологов CH_4 протекают аналогично. Так, взаимодействие их с водяным паром в общем виде выражается уравнением:



Если требуется получить технический H_2 , проводят реакцию (1) или (3) с последующей конверсией CO по реакции (4). При получении азотоводородной смеси для синтеза NH_3 необходимое количество N_2 вводят с воздухом на стадии конверсии углеводородных газов либо при промывке конвертированного газа жидким N_2 для удаления остатков CO .

При получении смесей $\text{H}_2 + \text{CO}$ для синтеза метилового спирта комбинируют реакции (1), (2) и (3), подбирая соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ в исходной смеси так, чтобы соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в конвертированном газе составляло (2—2,3):1.

Для проведения в промышленных условиях эндотермических реакций (1) и (2) требуется подвод тепла извне. При добавлении O_2 протекает экзотермическая реакция (3), что позволяет осуществить процесс конверсии углеводородных газов автотермично.

В табл. 1 приведены константы равновесий реакций (1)—(4) в интервале температур 127—1127°C по наиболее точным спектроскопическим данным. Из таблицы видно, что константа равновесия

Таблица 1. Константы равновесий реакций конверсии CH_4

Температура, °C	$K_1 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}$	$K_3 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^{0.5}}$	$K_4 = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$
127	$2,447 \cdot 10^{-16}$	$1,652 \cdot 10^{-19}$	$4,253 \cdot 10^{13}$	$1,479 \cdot 10^3$
227	$8,732 \cdot 10^{-11}$	$6,625 \cdot 10^{-13}$	$6,710 \cdot 10^{12}$	$1,260 \cdot 10^2$
327	$5,058 \cdot 10^{-7}$	$1,868 \cdot 10^{-8}$	$2,169 \cdot 10^{12}$	27,08
427	$2,687 \cdot 10^{-4}$	$2,978 \cdot 10^{-5}$	$1,028 \cdot 10^{12}$	9,017
527	$3,120 \cdot 10^{-2}$	$7,722 \cdot 10^{-3}$	$6,060 \cdot 10^{11}$	4,0388
627	1,306	0,5929	$4,108 \cdot 10^{11}$	2,204
727	26,56	19,32	$3,056 \cdot 10^{11}$	1,374
827	$3,133 \cdot 10^2$	$3,316 \cdot 10^2$	$2,392 \cdot 10^{11}$	0,9444
927	$2,473 \cdot 10^3$	$3,548 \cdot 10^3$	$1,957 \cdot 10^{11}$	0,6966
1027	$1,428 \cdot 10^4$	$2,626 \cdot 10^4$	$1,652 \cdot 10^{11}$	0,5435
1127	$6,402 \cdot 10^4$	$1,452 \cdot 10^5$	$1,425 \cdot 10^{11}$	0,4406

реакции (3) настолько велика, что концентрация непрореагировавшего O_2 в равновесной газовой смеси практически равна нулю. Поэтому реакцией (3) можно пренебречь.

Состав конвертированного газа определяется положением равновесия независимых реакций (1) и (4). При расчетах условно принимают, что все газы являются идеальными, а добавляемый кислород реагирует с водородом с образованием водяного пара.

При равновесии состав газовой смеси и парциальные давления отдельных ее компонентов в общем виде выражаются уравнениями, приведенными в табл. 2.

Таблица 2. Уравнения равновесного состава газовой смеси и парциальных давлений ее компонентов

Компоненты	Состав газовой смеси, моль		Парциальное давление компонентов в конечной смеси, Па
	начальный	конечный	
CH_4	1	$1-\alpha$	$\frac{1-\alpha}{(1+a+b+z+2\alpha)} P$
H_2O	a	$a-\alpha-\beta+2\delta$	$\frac{(a-\alpha-\beta+2\delta)}{(1+a+b+z+2\alpha)} P$
O_2	b	—	—
CO	—	$\alpha-\beta$	$\frac{(\alpha-\beta)}{(1+a+b+z+2\alpha)} P$
CO_2	v	$v+\beta$	$\frac{(v+\beta)}{(1+a+b+z+2\alpha)} P$
H_2	—	$3\alpha+\beta-2\delta$	$\frac{(3\alpha+\beta-2\delta)}{(1+a+b+z+2\alpha)} P$
N_2	z	z	$\frac{z}{(1+a+b+z+2\alpha)} P$
Σ	$1+a+b+v+z$	$1+a+b+z+2\alpha$	P

Подставляя значения парциальных давлений компонентов в уравнения констант равновесия реакций (1) и (4), получим:

$$K_1 = \frac{(a-\beta)(3\alpha+\beta-2\delta)^3}{(1-\alpha)(1+a+b+z+2\alpha)^2(a-\alpha-\beta+2\delta)} P^2; \quad (5)$$

$$K_4 = \frac{(v+\beta)(3\alpha+\beta-2\delta)}{(a-\beta)(a-\alpha-\beta+2\delta)}, \quad (6)$$

где α — число молей CH_4 , вступившего в реакцию (1); β — число молей CO , вступившего в реакцию (4); a — отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ в начальной смеси; b — отношение $\text{O}_2:\text{CH}_4$ в начальной смеси; v — отношение $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ в начальной смеси; z — отношение $\text{N}_2:\text{CH}_4$ в начальной смеси; P — общее давление, Па¹.

Таблица 3. Равновесный состав газовой смеси, образующейся при взаимодействии CH_4 с водяным паром

Исходная смесь: CH ₄ +2H ₂ O								
Температура, °C	Давление, Па·10 ⁴	Степень превращения, %		Состав сухого конвертированного газа, об. %				Отношение объема H ₂ O к объему сухого газа
		CH ₄	CO	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
627	9,80665	73,4	33,0	9,3	11,4	71,7	7,6	0,264
	98,0665	32,9	23,7	10,7	4,1	55,1	30,1	0,645
	196,133	25,1	19,7	10,0	2,9	48,7	38,4	0,795
	294,1995	21,4	17,4	9,6	2,3	44,9	43,2	0,887
727	9,80665	95,8	24,9	6,1	17,2	75,6	1,1	0,192
	98,0665	56,6	25,7	8,7	10,5	66,1	14,7	0,399
	196,133	43,7	23,5	9,3	7,9	60,7	22,1	0,522
	294,1995	37,3	22,1	9,4	6,6	57,3	26,7	0,600
827	9,80665	99,59	19,3	4,7	19,2	76,0	0,1	0,192
	98,0665	82,2	21,0	5,7	16,7	72,8	4,8	0,264
	196,133	67,9	21,8	6,7	14,2	69,2	9,9	0,339
	294,1995	59,1	21,4	7,1	12,6	66,6	13,7	0,401
Исходная смесь: CH ₄ +4H ₂ O								
627	9,80665	91,7	57,3	13,5	7,9	76,7	1,9	0,579
	98,0665	50,0	39,2	13,7	3,7	65,4	17,2	1,075
	196,133	38,9	32,3	13,0	2,6	59,8	24,6	1,320
	294,1995	33,3	28,4	12,4	2,2	56,1	29,3	1,481
727	9,80665	99,4	49,5	11,1	11,2	77,6	0,14	0,560
	98,0665	77,6	44,7	11,8	8,7	73,6	5,9	0,736
	196,133	63,5	40,4	12,1	7,0	69,9	11,0	0,894
	294,1995	55,2	37,2	12,3	6,0	67,0	14,7	1,016
827	9,80665	99,94	41,7	9,5	13,2	77,3	0,013	0,585
	98,0665	95,2	41,3	9,7	12,6	76,6	1,1	0,618
	196,133	86,9	40,2	10,1	11,6	75,1	3,2	0,681
	294,1995	79,5	39,0	10,3	10,8	73,5	5,4	0,745

Пользуясь числовыми значениями K_1 и K_4 , приведенными в табл. 1, и решая совместно уравнения (5) и (6), можно определить для заданных условий равновесный состав газовой смеси.

¹ Здесь и далее давление абсолютное.

В табл. 3 приведен равновесный состав конвертированного газа при взаимодействии CH_4 с водяным паром в интервалах температур 627—827°C и давлений $9,80665 \cdot 10^4$ — $294,1995 \cdot 10^4$ Па при обычно применяемых соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ в исходной смеси, равных 2:1 и 4:1. С повышением температуры, снижением давления и увеличением количества водяного пара степень конверсии CH_4 возрастает. Повышение давления тормозит процесс конверсии тем сильнее, чем ниже температура.

Таблица 4. Равновесный состав газовой смеси, образующейся при парокислородной конверсии CH_4

Тем- пера- тура, °C	Давление, Па·10 ⁴	Степень превра- щения, %		Состав сухого конвертированного газа, об.%				Отношение объема Н ₂ O к объему сухого газа
		CH ₄	CO	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
Исходная смесь: CH ₄ +H ₂ O+0,6O ₂								
727	9,80665	98,37	35,40	11,40	20,28	67,80	0,52	0,2778
	98,0665	73,30	38,10	16,00	14,80	57,99	11,21	0,4562
	196,133	63,09	38,07	18,36	12,06	51,77	17,81	0,5731
827	9,80665	99,859	29,13	9,44	22,91	67,61	0,05	0,2948
	98,0665	91,45	30,52	10,71	21,39	64,90	3,00	0,3441
	196,133	82,05	31,84	12,34	19,46	61,24	6,96	0,4113
	392,266	71,10	33,00	14,58	16,84	55,81	12,77	0,5121
927	9,80665	99,983	24,54	8,06	24,78	67,16	0,006	0,3136
	98,0665	98,435	24,80	8,26	24,54	66,68	0,52	0,3224
	196,133	94,90	25,39	8,75	23,96	65,53	1,76	0,3437
	392,266	87,35	26,60	9,90	22,61	62,78	4,71	0,3948
Исходная смесь: CH ₄ +2H ₂ O+0,6O ₂								
727	9,80665	99,478	50,25	15,29	14,98	69,57	0,16	0,5179
	98,0665	82,70	49,03	17,69	12,15	63,92	6,24	0,6793
	9,80665	99,9545	42,88	13,29	17,69	69,01	0,01	0,5488
827	98,0665	96,31	42,97	13,78	17,10	67,94	1,18	0,5792
	196,133	89,99	42,99	14,67	16,04	65,87	3,42	0,6383
	392,266	80,15	42,71	16,23	14,22	62,01	7,54	0,7491
	9,80665	99,9943	37,00	11,67	19,87	68,46	0,002	0,5773
927	98,0665	99,448	37,05	11,75	19,78	68,29	0,18	0,5818
	196,133	97,97	37,13	11,94	19,56	67,85	0,65	0,5945
	392,266	93,67	37,37	12,52	18,87	66,49	2,12	0,6333
Исходная смесь: CH ₄ +3H ₂ O+0,6O ₂								
727	9,80665	99,78	59,79	17,63	11,79	70,51	0,07	0,7680
	98,0665	88,96	57,58	18,91	10,31	67,15	3,63	0,8983
	196,133	79,13	55,01	20,19	8,85	63,30	7,66	1,0494
	392,266	68,72	51,48	21,66	7,25	57,93	13,16	1,2616
827	9,80665	99,98	52,15	15,70	14,40	69,89	0,006	0,8067
	98,0665	98,21	51,98	15,91	14,15	69,39	0,55	0,8262
	196,133	94,32	51,58	16,40	13,59	68,28	1,81	0,8714
	392,266	86,48	50,54	17,43	12,39	65,52	4,66	0,9758
927	9,80665	99,997	45,82	14,07	16,63	69,30	0,001	0,8416
	98,0665	99,748	45,82	14,09	16,59	68,24	0,08	0,8442
	196,133	99,03	45,79	14,18	16,49	69,03	0,30	0,8523
	392,266	96,62	45,70	14,48	16,14	68,31	1,07	0,8800

При проведении процесса конверсии CH_4 автотермическим методом к исходной парогазовой смеси добавляют O_2 в количестве 0,55—0,65 м³ на 1 м³ CH_4 ¹. В табл. 4 приведен равновесный состав конвертированного газа при парокислородной конверсии CH_4 в интервалах температур 727—927°C и давлений $9,80665 \cdot 10^4$ — $392,266 \cdot 10^4$ Па для исходных смесей состава $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2$; $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2$ и $\text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 0,6\text{O}_2$.

Технологический газ для синтеза аммиака с отношением $\text{H}_2:\text{N}_2=3:1$ на стадии конверсии CH_4 может быть получен добавлением в исходную газопарокислородную смесь около 1,14 м³ воздуха (или соответственно 0,9 м³ азота) на 1 м³ CH_4 . Расход технического O_2 , по сравнению с парокислородной конверсией, при этом сокращается на 35—40%.

В табл. 5 приведены равновесные степени превращения CH_4 и CO , а также состав конвертированного газа для процесса парокислородовоздушной конверсии CH_4 (содержание O_2 в кислородо-

Таблица 5. Равновесный состав газовой смеси при парокислородовоздушной конверсии метана

Тем- пера- тура, °C	Давление, Па·10 ⁴	Степень превраще- ния, %		Состав сухого конвертированного газа, об. %					Отноше- ние объе- ма H ₂ O к объему сухого газа
		CH ₄	CO	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
Исходная смесь: CH ₄ +H ₂ O+0,6O ₂ +0,9N ₂									
727	9,80665	98,884	35,36	8,80	15,80	52,74	0,28	22,38	0,2133
	98,0665	76,86	37,93	11,20	11,50	43,87	6,84	26,59	0,3108
827	9,80665	99,906	29,12	7,30	17,76	52,36	0,02	22,56	0,2280
	98,0665	93,57	30,18	7,92	16,64	50,10	1,69	23,63	0,2527
	196,133	85,30	31,42	8,79	15,08	46,83	4,11	25,19	0,2890
	392,266	74,74	32,67	9,99	12,87	41,88	7,73	27,53	0,3444
927	9,80665	99,989	24,54	6,22	19,13	51,84	0,003	22,81	0,2419
	98,0665	98,93	24,71	6,31	18,96	51,46	0,27	23,00	0,2461
	196,133	96,32	25,15	6,56	18,53	50,53	0,96	23,42	0,2565
	392,266	90,10	26,17	7,14	17,44	48,16	2,70	24,56	0,2830
Исходная смесь: CH ₄ +2H ₂ O+0,6O ₂ +0,9N ₂									
727	9,80665	99,623	50,31	12,00	11,76	54,68	0,09	21,47	0,4057
	98,0665	85,27	49,38	13,16	9,57	49,35	3,93	23,99	0,4940
	196,133	74,89	47,90	13,98	7,88	44,54	7,33	26,27	0,5757
	392,266	64,80	45,70	14,74	6,16	38,73	11,35	29,02	0,6756
827	9,80665	99,967	42,88	10,39	13,83	53,97	0,01	21,80	0,4292
	98,0665	97,21	42,95	10,62	13,41	53,04	0,69	22,24	0,4445
	196,133	91,95	43,01	11,06	12,59	51,14	2,07	23,14	0,4759
	392,266	82,85	42,84	11,85	11,07	47,43	4,75	24,90	0,5377
927	9,80665	99,601	37,04	9,13	15,42	53,17	0,10	22,18	0,4518
	196,133	98,50	37,10	9,22	15,25	52,80	0,37	22,36	0,4580
	392,266	95,08	37,29	9,50	14,72	51,60	1,25	22,93	0,4780

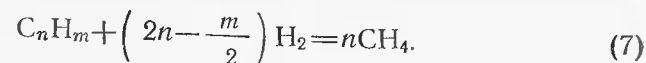
¹ Здесь и далее считают на объем газа, приведенного к нормальным условиям.

воздушной смеси 40%) в интервалах температур 727—927°C и давлений $9,80665 \cdot 10^4$ — $392,266 \cdot 10^4$ Па.

Как видно из данных табл. 3—5, при атмосферном давлении и обычно применяемом избытке окислителей для получения газа, содержащего 0,02—0,1% CH_4 , температура должна быть 827°C.

Технологический газ для синтеза метанола с соотношением $\text{H}_2:\text{CO} = (2-2,3):1$ может быть получен добавлением в реакционную газовую смесь CO_2 . Конверсию CH_4 в этом случае ведут смесью $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ или $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$. Как показали расчеты, при замене части водяного пара равным объемом CO_2 степень превращения CH_4 почти не изменяется. Сдвиг равновесия реакции (4) влияет лишь на содержание CO_2 , CO и H_2 в конвертированном газе.

Константы равновесия реакций взаимодействия гомологов метана и непредельных углеводородов с водяным паром намного выше, чем константы реакции CH_4 с водяным паром. При добавлении водяного пара в двукратном количестве (по сравнению со стехиометрическим) гомологи метана C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} и олефины C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 под атмосферным давлением практически полностью конвертируются при 400—500°C. Однако при этих температурах реакция (1) протекает справа налево, т. е. происходит синтез метана из образовавшихся CO и H_2 . Метан образуется также в результате гидрирования высших алифатических углеводородов по уравнению реакции:



По экспериментальным данным, при температуре выше 600°C остающиеся в продуктах реакции углеводороды состоят только из CH_4 ; высших алифатических углеводородов нет. Поэтому равновесный состав газа, получаемого конверсией любых алифатических углеводородов, при 600°C и выше можно определить, исходя только из констант равновесий реакций (1) и (4). В расчетах учитывают лишь расход H_2 на гидрирование исходных углеводородов до CH_4 по уравнению реакции (7).

Как показывают данные табл. 3—5, повышение давления сдвигает равновесие реакций конверсии CH_4 в нежелательном направлении. Для достижения требуемой степени превращения CH_4 при повышенных давлениях процесс проводят с большим избытком водяного пара и при более высокой температуре.

Так, под давлением $16,6713 \cdot 10^4$ Па отношение $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ в исходной смеси поддерживают равным около 2:1 при паровой и 1:1 при парокислородной конверсии CH_4 . С повышением давления до $196,133 \cdot 10^4$ — $294,1995 \cdot 10^4$ Па указанное отношение повышают соответственно до 4:1—(2,5—3):1. Избыток водяного пара используется в последующих процессах конверсии CO и очистки конвертированного газа от CO_2 раствором моноэтаноламина.

Очистку конвертированного газа от CO_2 и CO , синтез NH_3 и спиртов проводят под давлением. Применение повышенного давления на стадии конверсии углеводородных газов имеет следующие преимущества:

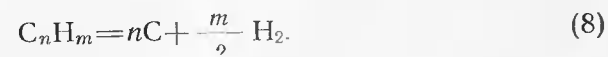
- а) значительно уменьшаются затраты энергии на сжатие конвертированного газа, объем которого в несколько раз больше объема исходных газов;
- б) можно использовать имеющееся давление природного газа из газовых магистралей;
- в) снижаются капитальные вложения благодаря уменьшению объема аппаратуры и коммуникаций, стоимости оборудования отделения компрессии и т. д.;
- г) более эффективно используется низкопотенциальное тепло конвертированного газа;
- д) можно резко увеличивать мощность одного агрегата.

Повышенное давление на стадии конверсии углеводородных газов стали применять, начиная с 1955 года. На аммиачных установках, создаваемых в последние годы, давление процесса конверсии составляет $196,133 \cdot 10^4$ — $322,266 \cdot 10^4$ Па.

В промышленных реакторах в присутствии активного никелевого катализатора степень превращения CH_4 близка к равновесной. Поэтому при проектировании для заданных параметров процесса (давление, состав исходной смеси, остаточное содержание CH_4 в газе) по табл. 3—5 определяют равновесную температуру и увеличивают ее на 20—30°C.

Скорость реакции взаимодействия CH_4 с водяным паром без катализатора очень мала. Так, при 700, 950, 1050°C и длительности пребывания смеси CH_4 с водяным паром (1:2) в зоне нагрева 1—3 ч степень конверсии CH_4 составляет 3,7 и 83% равновесия. На остаточное содержание CH_4 в конвертированном газе концентрация его в исходном газе почти не влияет. Основным фактором, определяющим состав конвертированного газа без катализатора, является температура. Для получения газа, содержащего около 0,5% CH_4 , при атмосферном давлении необходима температура 1350—1400°C.

При выборе температурного режима подогревателей газопаровой смеси, а также смесителя CH_4 с водяным паром и O_2 необходимо учитывать возможность выделения свободного углерода вследствие частичного термического распада углеводородов по уравнению реакции:



При атмосферном давлении, двукратном (по сравнению со стехиометрией) количестве водяного пара и продолжительности нагрева газов 1 с без катализатора образование углеводорода по реакции (8) начинается при 880°C для CH_4 , при 650—700°C

для C_4H_{10} и C_3H_8 , при 580—590°C для C_2H_4 и C_3H_6 . При разложении C_3H_8 и C_4H_{10} в интервале температур 700—727°C образуется значительное количество олефинов.

Исходя из указанных данных, определяют максимально допустимую температуру подогрева исходной реакционной смеси, поступающей в конвертор.

Если смесь углеводородов с водяным паром и O_2 , используемая при автотермическом процессе конверсии, воспламенится без катализатора, то температура возрастает с 400—450 до 1000—1100°C, что неизбежно приводит к выделению свободного углерода. Поэтому следует выбирать такие условия смешения исходных компонентов, которые исключают воспламенение газовой смеси в объеме до ее поступления на катализатор.

Наилучшим катализатором для процесса конверсии углеводородных газов является никелевый, активированный оксидами алюминия, магния и др. На восстановленных промышленных никель-алюминиевых катализаторах ГИАП-3 и ГИАП-3-6Н в интервале температур 500—1000°C при низком и повышенном давлениях и больших объемных скоростях достигается практически равновесное превращение CH_4 . При правильной дозировке окислителей свободный углерод на катализаторе не выделяется.)

Под действием сернистых соединений, содержащихся в газе, никелевый катализатор отравляется, причем с понижением температуры процесса конверсии отравляющее действие возрастает. Общее содержание серы в исходном углеводородном газе не должно превышать 1 мг/м³ при 600—800°C и 20, 100, 300 мг/м³ соответственно при 900, 1000 и 1100°C.

Скорость реакции взаимодействия CH_4 с водяным паром (r) при атмосферном давлении на катализаторе ГИАП-3 в интервале температур 700—900°C достаточно точно описывается уравнением

$$r = k p_{CH_4}, \quad (9)$$

где k — константа скорости; p_{CH_4} — парциальное давление CH_4 во влажном конвертированном газе.)

Для указанного интервала температур среднее значение энергии активации $E = 81,2$ кДж/моль.

Если процесс проводится на зернах катализатора размером более 5 мм, т. е. когда диффузионные факторы являются определяющими, лучше пользоваться следующим уравнением:

$$r = 2,1 \cdot 10^4 A e^{-E/RT} p_{CH_4}, \quad (10)$$

где A — удельная геометрическая поверхность катализатора, см²/г; R — газовая постоянная; p_{CH_4} — парциальное давление CH_4 ; r — скорость реакции, выраженная в литрах CH_4 (приведенных к 0°C и 760 мм рт. ст.), прореагировавшего в течение 1 ч на 1 г катализатора.

Протекание процесса в реакторе идеального вытеснения при давлении, близком к атмосферному, описывается уравнением

$$k = -\frac{v_{CH_4}}{p} [(3+n) \ln(1-\alpha) + 2\alpha], \quad (11)$$

где k — константа скорости; v_{CH_4} — объемная скорость¹, ч⁻¹; n — отношение $p_{H_2O}:p_{CH_4}$ в исходной смеси; α — степень превращения CH_4 ; p — общее давление в реакторе, Па.

Пользуясь уравнениями (10) и (11), можно вычислить объемную скорость для заданных параметров процесса конверсии CH_4 водяным паром на зернах катализатора ГИАП-3 диаметром более 5 мм при давлении, близком к атмосферному, и температурах 700—900°C.

При атмосферном давлении и температурах ниже 700°C скорость реакции (1) уменьшается вследствие выделения водорода, причем тем сильнее, чем ниже температура. На катализаторе ГИАП-3 кинетика реакции (1) при температурах 600 и 500°C соответственно описывается уравнениями

$$r = k \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{0,5}}, \quad (12)$$

$$r = k \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}}. \quad (13)$$

Суммарная скорость реакции парокислородной конверсии CH_4 на никелеалюминиевом катализаторе при атмосферном давлении и температурах 700—900°C удовлетворительно описывается уравнением (9). На зернах катализатора размером 1,5 мм зависимость константы скорости от температуры обобщается уравнением

$$k = 2,5 \cdot 10^6 e^{-19700/RT}.$$

На промышленных зернах катализатора диаметром 14 мм из-за внутреннего диффузионного торможения константа скорости реакции при 700—900°C в 9—14 раз меньше, чем на зернах размером 1,5 мм.

Скорость реакции (1) в интервале давлений $19,6133 \cdot 10^4$ — $402,073 \cdot 10^4$ Па на катализаторе ГИАП-3 с размером зерен 3—4 мм при температурах 600—800°C для начального периода удовлетворительно описывается уравнением (13). С повышением давления производительность катализатора увеличивается. Энергия активации составляет около 92 кДж/моль.

В парогазовой смеси после конверсии CH_4 , в зависимости от принятого метода и параметров процесса, содержится 8—17% CO

¹ Здесь и далее объемную скорость выражают в объемах исходного сухого газа (приведенного к нормальным условиям), проходящего за 1 ч через 1 объем катализатора, ч⁻¹.

и 20—50% H_2O . При получении технического водорода или технологического газа для синтеза NH_3 после конверсии CH_4 по реакции (4) происходит конверсия CO . Процесс проводится либо полностью за счет водяного пара, оставшегося в газе после конверсии CH_4 , либо при введении добавочного количества пара перед конверсией CO .

Из значений константы равновесия экзотермической реакции (4), приведенных в табл. 1, видно, что с понижением температуры степень конверсии CO возрастает. Поскольку реакция протекает без изменений объема, давление не влияет на равновесный состав газа. В соответствии с законом действующих масс с увеличением избытка водяного пара степень конверсии CO увеличивается.

Равновесное содержание CO при заданных температуре и составе исходной смеси рассчитывают на основании уравнения константы равновесия реакции (4).

Обозначим содержание CO_2 в исходной смеси — a ; содержание CO — b ; содержание H_2 — v ; содержание H_2O — z и равновесное содержание CO во влажном газе — x .

Тогда в равновесной газовой смеси будет содержаться $[CO_2] = a + (b - x)$; $[CO] = x$; $[H_2] = v + (b - x)$; $[H_2O] = z - (b - x)$.

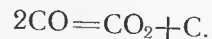
Учитывая это, константу равновесия реакции (4) можно записать:

$$K_4 = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} = \frac{[a + (b - x)][v + (b - x)]}{x[z - (b - x)]}$$

Отсюда получаем выражение для x :

$$x = \frac{(2b + a + v + K_4 z - K_4 b) \pm \sqrt{(2b + a + v + K_4 z - K_4 b)^2 - 4(1 - K_4)(b^2 + ba + bv + va)}}{2(1 - K_4)}$$

Кроме основной реакции (4) в процессе конверсии CO при недостатке водяного пара может протекать побочная реакция с образованием свободного углерода:



При низких температурах (300°C и ниже), особенно на никелевых и кобальтовых катализаторах, CH_4 может синтезироваться из CO и H_2 по реакциям (1) и (2), идущим в указанных условиях справа налево.

Для ускорения реакции (4) и достижения почти равновесной степени конверсии CO при достаточно больших объемных скоростях (400—3000 ч⁻¹) процесс проводят в присутствии катализаторов. При давлениях $9,80665 \cdot 10^4$ — $392,266 \cdot 10^4$ Па и отношениях пар:газ в исходной смеси 0,4—1,5 остаточное содержание CO в сухом конвертированном газе на среднетемпературном (350—550°C) железохромовом катализаторе составляет 1,4—4%, а на низкотемпературном (175—300°C) цинкохромомедном катализаторе 0,1—0,6%.

Во избежание отравления катализаторов исходный газ должен быть тщательно очищен от сернистых соединений. Содержание общей серы перед низкотемпературным катализатором конверсии CO не должно превышать 0,2 мг/м³.

Скорость реакции конверсии CO водяным паром при атмосферном давлении в кинетической области на железохромовом катализаторе с размером зерен 0,5—1 мм при 400—500°C и на цинкохромомедном катализаторе при 150—225°C описывается уравнением [6; 7]:

$$r = k \frac{p_{CO} p_{H_2O} - K_4^{-1} p_{H_2} p_{CO_2}}{A p_{H_2O} + p_{CO_2}}, \quad (14)$$

где r — скорость реакции, выраженная в кубических сантиметрах CO (0°C, 760 мм рт. ст.), вступившего в реакцию за 1 с на 1 см³ катализатора; k — константа скорости, с⁻¹·Па⁻¹·10,1·10⁴; K_4 — константа равновесия реакции (4); p_{CO} , p_{H_2O} , p_{H_2} , p_{CO_2} — парциальные давления компонентов парогазовой смеси; A — постоянная величина.

Для железохромового катализатора в интервале 400—500°C предложены выражения:

$$\lg k = -\frac{34000}{4,57T} + 10,2; \quad \lg A = -\frac{8800}{4,57T} + 2,32.$$

При температурах 150—225°C реакция (4) практически необратима, поэтому для цинкохромомедного катализатора скорость реакции описывается более простым уравнением:

$$r = \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{A p_{H_2O} + p_{CO_2}}.$$

Постоянную A при различных температурах находят из выражения

$$A = 2,5 \cdot 10^9 e^{-2150/RT}.$$

Константа скорости реакции (4), как функция температуры, определяется уравнением

$$k = 6,0 \cdot 10^{11} e^{-26800/RT}.$$

Если реакция происходит в проточном реакторе в условиях идеального вытеснения, то

$$r = \frac{d(N_{CO}^0 - N_{CO})}{d\tau_0} = \frac{N_{CO}^0 dx}{d\tau_0},$$

где N_{CO}^0 — мольная доля CO в исходной смеси; x — степень превращения; τ_0 — приведенное время контакта (с), равное $\frac{V_{cl}}{V_0}$, где V_{cl} — объем слоя катализатора; V_0 — объем парогазовой смеси на выходе за 1 с, приведенный к нормальным условиям.

Согласно уравнению (14):

$$\frac{N_{\text{CO}}^0 dx}{d\tau_0} = kP \frac{N_{\text{CO}} N_{\text{H}_2\text{O}} - K_4^{-1} N_{\text{H}_2} N_{\text{CO}_2}}{AN_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{CO}_2}} \quad (15)$$

Интегрируя уравнение (15) при заданном составе исходной смеси, можно определить необходимое время контакта.

С повышением давления от $9,80665 \cdot 10^4$ до $294,1995 \cdot 10^4$ Па на железохромовом катализаторе с размером зерен 1—1,5 мм в кинетической области константа скорости реакции при данной температуре практически не изменяется.

При этом уравнение скорости реакции для определения необходимого времени контактирования имеет следующий вид:

$$-\frac{dp_{\text{CO}}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} M(\alpha),$$

где $M(\alpha)$ — множитель, учитывающий протекание обратной реакции.

Его можно определить согласно выражению

$$M(\alpha) = 1 - \frac{K_p}{K'},$$

где K_p — константа равновесия реакции; $K' = \frac{p'_{\text{CO}_2} p'_{\text{H}_2}}{p'_{\text{CO}} p'_{\text{H}_2\text{O}}}$ — т. е. под-

ставляются не равновесные, а текущие концентрации компонентов.

Для газовых смесей, содержащих CO_2 , после интегрирования уравнение скорости реакции превращается в выражение:

$$\tau = \frac{V p_{\text{CO}}}{k} \left[(l + \alpha_p)^{0,5} \ln \frac{(l + \alpha_p)^{0,5} + (l + \alpha)^{0,5}}{(l + \alpha_p)^{0,5} - (l + \alpha)^{0,5}} - l^{0,5} - 2(l + \alpha)^{0,5} - l^{0,5} \right],$$

где P — давление в системе, Па; c_0 — концентрация CO в исходной смеси, доли ед.; α , α_p — соответственно степень и равновесная степень превращения, доли ед.; τ — время контактирования, с; $l = \frac{p_{\text{CO}_2}^0}{p_{\text{CO}}^0}$ — относительная концентрация CO_2 в исходной смеси.

Если в исходной смеси CO_2 нет, то данное уравнение упрощается:

$$\tau = \frac{P c_0}{k} \left[\alpha_p^{0,5} \ln \frac{\alpha_p + \alpha^{0,5}}{\alpha_p^{0,5} - \alpha^{0,5}} - 2\alpha^{0,5} \right].$$

В производственных условиях на таблетках катализатора диаметром более 4 мм реакция протекает во внутридиффузионной области. Для определения зависимости степени превращения CO

(α) от высоты слоя катализатора (H) в промышленном конверторе на железохромовом катализаторе предложено выражение:

$$H = w_{\text{ср}} \int_0^{\alpha} \frac{dz}{A \sqrt{\int_0^{\alpha_p} f(\alpha) d\alpha}},$$

где $w_{\text{ср}}$ — средняя линейная скорость газа; A — константа скорости реакции в диффузионной области; α_p — равновесная степень конверсии CO ; $f(\alpha)$ — концентрационная часть уравнения кинетики.

Для диффузионной области

$$A = S \sqrt{kD},$$

где S — внешняя (геометрическая) поверхность зерен катализатора; k — константа скорости в кинетической области; D — эффективный коэффициент диффузии в порах катализатора.

Для зерен катализатора сферической формы величина A обратно пропорциональна радиусу зерна.

В интервале давлений $9,80665 \cdot 10^4$ — $294,1995 \cdot 10^4$ Па при протекании реакции во внутридиффузионной области на железохромовом катализаторе производительность катализатора пропорциональна корню квадратному из давления:

$$v = v_1 \sqrt{P},$$

где v и v_1 — объемные скорости для достижения заданной степени превращения CO соответственно при давлении $9,80665 \cdot 10^4$ Па и P .

§ 2. РАСЧЕТ УСТАНОВОК ДЛЯ КОНВЕРСИИ CH_4 И CO

Для протекания с достаточной полнотой эндотермических реакций (1) и (2) при температуре не ниже 800°C необходимо подводить большое количество тепла в реакционную зону. В промышленности применяют два основных метода каталитической конверсии газообразных или жидких углеводородов: с подводом тепла извне и автотермический метод.

По первому методу необходимое для процесса тепло подводится к внешней поверхности труб, изготовленных из жаропрочного сплава и заполненных никелевым катализатором. Тепло поступает от раскаленных стенок топочной камеры, где сжигается газообразное или жидкое топливо с избытком воздуха. Смесь углеводорода с водяным паром или с CO_2 непрерывно проходит через трубы с катализатором.

Для получения технического H_2 , применяемого для различных процессов гидрирования, параметры процесса паровой конверсии CH_4 выбирают из расчета получения после трубчатой печи конвертированного газа с содержанием CH_4 1—2%. Если требуется получить технологический газ для синтеза NH_3 с содержанием

0,2—0,3% CH_4 , процесс проводят в две ступени. В первой ступени — трубчатой печи — при температуре 800—820°C на выходе из слоя катализатора CH_4 реагирует с водяным паром приблизительно на 70%. Затем газ с содержанием 8—10% остаточного CH_4 направляется на вторую ступень — реактор шахтного типа, куда подается воздух в количестве, необходимом для получения азотоводородной смеси стехиометрического состава. За счет сжигания части газа с воздухом температура поднимается примерно до 1000°C и остаточный CH_4 реагирует практически полностью.

По второму методу конверсия углеводородов с получением газа, содержащего 0,2—0,3% CH_4 , происходит в одну ступень в реакторе шахтного типа. При этом к исходной парогазовой смеси добавляют технический O_2 или воздух, обогащенный O_2 (40—45% O_2). Тепло, выделяющееся в начальном слое катализатора при протекании экзотермических реакций углеводородов с O_2 , компенсирует затраты тепла на эндотермические реакции с водяным паром. Это позволяет проводить процесс конверсии автотермично, т. е. без подвода тепла извне.

Газ после конверсии CH_4 (если его не используют для синтеза метанола) охлаждается до 380°C, проходя через теплообменную аппаратуру. CO , входящий в состав газа, подвергается двухстадийной конверсии водяным паром — на среднетемпературном (первая ступень) и низкотемпературном катализаторах. Далее конвертированный газ охлаждают и очищают от CO_2 , остатки CO и CO_2 гидрируют до CH_4 на никелеалюминиевом катализаторе при 350°C. Далее проводят компримирование азотоводородной смеси до $31,38 \cdot 10^6$ Па и синтез NH_3 .

Современные аммиачные установки обычно состоят из одной технологической линии (одноагрегатные) производительностью 1300—1500 т NH_3 в сутки. Давление на стадии конверсии углеводородов поддерживают в интервале $294,2 \cdot 10^4$ — $392,3 \cdot 10^4$ Па. Установки строятся по энерготехнологическому принципу с использованием тепла дымовых и конвертированных газов для получения энергетического пара высоких параметров (давление $98,06 \cdot 10^5$ — $137,3 \cdot 10^5$ Па, температура 300—550°C), который используется для работы турбин, компрессоров, насосов и для технологических целей.

Часть пара срабатывается в паротурбогенераторах до конденсации, и полученная электроэнергия используется для собственных нужд производства. Благодаря этому полностью обеспечивается потребность аммиачных установок в паре и электроэнергии.

§ 3. ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ МЕТОД КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Схема процесса представлена на рис. 1. Природный газ, поступающий из магистрального газопровода под давлением $9,80665 \times 10^5$ Па, сжимается до $41,188 \cdot 10^5$ Па и нагревается до 380—400°C

§ 3. ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ МЕТОД КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

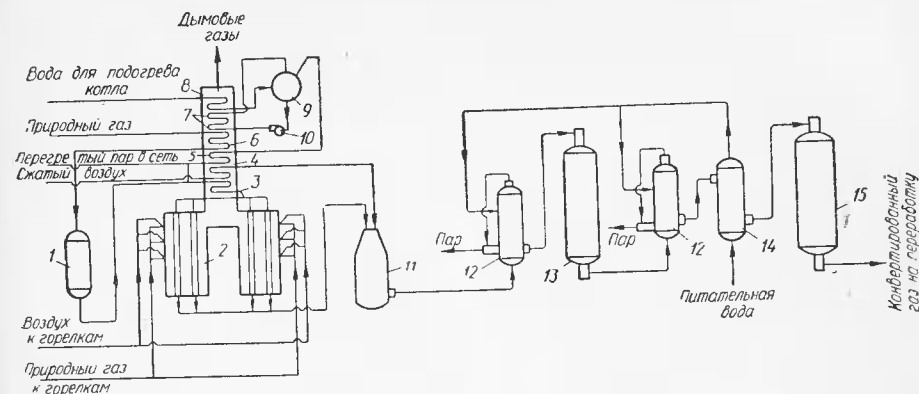


Рис. 1. Схема двухступенчатой конверсии CH_4 и CO под давлением $29,4 \cdot 10^5$ — $39,2 \cdot 10^5$ Па.

в теплообменнике 6 с помощью дымовых газов, отходящих из трубчатой печи 2. Далее газ направляется в реактор сероочистки 1, заполненный поглотителем на основе ZnO , для очистки от органических и неорганических соединений серы.

Если в природном газе наряду с меркаптанами есть дисульфиды и другие устойчивые соединения серы, то их необходимо предварительно гидрировать. Для этого к природному газу добавляют азотоводородную смесь в таком количестве, чтобы в смеси содержалось 5—10% H_2 . Эту смесь при температуре 380—400°C пропускают сначала через поглотитель на основе ZnO , затем через кобальтомолибденовый катализатор для гидрирования устойчивых органических соединений серы в H_2S , который далее адсорбируется поглотителем на основе ZnO .

Очищенный природный газ, содержащий не более 0,2 мг/м³ серы, смешивают с перегретым водяным паром, смесь нагревается дымовыми газами до 520—530°C в подогревателе 3 и направляется в трубчатую печь. Тепло, необходимое для процесса, получают, сжигая природный газ с воздухом в горелках. Конвертированный газ на выходе из реакционных труб содержит около 9% CH_4 и имеет температуру 820°C. Для обеспечения длительного срока службы (не менее 10 лет) температура наружной поверхности реакционных труб поддерживается равной 900—950°C.

Из трубчатой печи газ поступает в смеситель, совмещенный с шахтным конвертором 11, куда турбокомпрессором подается сжатый воздух, предварительно нагретый до 480—500°C в аппарате 4. В незаполненной верхней конической части конвертора протекают экзотермические реакции с участием O_2 воздуха, а в цилиндрической части, заполненной никелевым катализатором, завершается процесс конверсии CH_4 и достигается соотношение $(\text{CO} + \text{H}_2) : \text{N}_2 \cong 3,1$, необходимое для синтеза NH_3 . Температура на выходе из

конвертора CH_4 второй ступени около 1000°C ; содержание CH_4 в конвертированном газе 0,3%.

Тепло дымовых газов, выходящих из радиантной секции трубчатой печи с температурой 1040°C , используют: для нагревания парогазовой смеси в аппарате 3; для подогрева воздуха, идущего в шахтный конвертор метана, в аппарате 4; для перегрева пара в аппарате 5; для подогрева природного газа в теплообменнике 6; для получения пара в котле 7 (вода подается в элеватор парового котла циркуляционным насосом 10); для подогрева питательной воды в экономайзере 8. Для сепарации капель воды из пара предусмотрен паросборник 9. Дымовые газы с температурой $160-170^\circ\text{C}$ удаляются дымососом в атмосферу через выхлопную трубу.

Парогазовая смесь после конвертора CH_4 второй ступени охлаждается с 1000 до 380°C в котле-утилизаторе 12 и поступает в конвертор CO первой ступени 13, заполненный среднетемпературным железохромовым катализатором. Здесь большая часть CO взаимодействует с водяным паром. На выходе из конвертора CO первой ступени температура газа 440°C , а содержание в нем CO 3,5%.

Далее конвертированный газ, охладившись в котле-утилизаторе до 330°C и в водонагревательном теплообменнике 14 до 225°C , поступает в конвертор CO второй ступени 15, заполненный низкотемпературным цинкохромомедным катализатором. На выходе из этого аппарата температура газа 250°C и содержание в нем CO 0,5%. Пройдя теплообменную аппаратуру, газ направляется на очистку от CO_2 и на дальнейшую переработку.

Процессы конверсии полностью автоматизированы и корректируются из центрального пункта управления. Во избежание образования взрывчатых смесей или зауглероживания катализаторов при внезапном прекращении поступления одного из компонентов предусматривается автоматическое отключение всех других компонентов. Для предотвращения обратного хода горячего газа из конвертора CH_4 второй ступени при внезапной остановке воздушного компрессора, помимо обратного клапана и отсекаателя, предусматривается непрерывная подача пара в воздушный трубопровод в количестве $0,15-0,2 \text{ м}^3$ на 1 м^3 природного газа.

§ 4. МАТЕРИАЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Трубчатая печь

Расчеты ведем на 100 м^3 поступающего на конверсию природного газа (табл. 6). Для гидрирования устойчивых органических соединений серы в H_2S к 1 м^3 природного газа добавляем $0,1 \text{ м}^3$ азотоводородной смеси.

Сумма C_1 в углеводородах смешанного газа:

$$93,8 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = 105,47.$$

§ 4. Материальные и тепловые расчеты

Таблица 6. Количества и составы газов на входе в трубчатую печь

Компоненты	Природный газ, м^3 (об. %)	Азотоводородная смесь		Смешанный газ	
		м^3	об. %	м^3	об. %
CO_2	0,08	—	—	0,08	0,07
CH_4	93,70	0,100	1,00	93,80	85,27
C_2H_6	3,20	—	—	3,20	2,90
C_3H_8	1,14	—	—	1,14	1,04
C_4H_{10}	0,32	—	—	0,32	0,29
C_5H_{12}	0,09	—	—	0,09	0,08
C_6H_{14}	0,02	—	—	0,02	0,02
H_2	—	7,416	74,16	7,416	6,74
Ar	—	0,030	0,30	0,03	0,03
N_2	1,45	2,454	24,54	3,904	3,56
Σ	100	10,0	100	110,0	100

Исходные данные. Давление парогазовой смеси: на входе в печь $37,265 \cdot 10^5 \text{ Па}$, на выходе $32,362 \cdot 10^5 - 33,343 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Объемное отношение пар — природный газ равно 3,7:1. Температура парогазовой смеси на входе 525°C . Содержание CH_4 в сухом газе на выходе 9%. Гомологи CH_4 разлагаются нацело. Температура на выходе из реакционных труб: равновесная 805°C , фактическая 825°C . Соотношение между содержанием CO_2 и CO в выходящем газе соответствует состоянию равновесия реакции (4) при 825°C . Температура дымовых газов на выходе из печи 1040°C .

Обозначим (в м^3): V — объем сухого газа на выходе; a — содержание CO_2 в выходящем газе; b — содержание CO в выходящем газе; v — содержание H_2 в выходящем газе; z — количество водяного пара, вступившего в реакцию с углеводородами; x — количество сжигаемого в печи природного газа.

Составляем балансовые уравнения по элементам во влажном газе на входе и выходе из трубчатой печи.

Материальный баланс. Баланс по C

$$0,08 + 93,8 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = \\ = a + b + 0,09V; \\ 105,55 = a + b + 0,09V. \quad (16)$$

Баланс по H_2

$$7,416 + 93,8 \cdot 2 + 3,2 \cdot 3 + 1,14 \cdot 4 + 0,32 \cdot 5 + 0,09 \cdot 6 + 0,02 \cdot 7 + \\ + 370 = v + 0,09V \cdot 2 + (370 - z); \\ z = v + 0,18V - 211,456. \quad (17)$$

Баланс по O_2

$$0,08 + 370 \cdot 0,5 = a + 0,5b + 0,5(370 - z); \\ 0,08 = a + 0,5b - 0,5z. \quad (18)$$

Объем сухого газа на выходе будет равен

$$V = a + b + v + 0,09V + 0,03 + 3,904; \\ -3,934 = a + b + v - 0,91V. \quad (19)$$

Равновесие реакции (4) при 825°C запишется уравнением

$$K_4 = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{av}{b(370-z)} = 0,95. \quad (6a)$$

Определяем v , вычитая уравнение (19) из уравнения (16):

$$v = V - 109,484. \quad (20)$$

Подставляя значение v в уравнение (17), получим

$$z = 1,18V - 320,94. \quad (21)$$

Решаем совместно уравнения (16) и (18):

$$105,47 = 0,56 + 0,09V + 0,5z.$$

Подставляем сюда значение z из уравнения (21):

$$b = 531,88 - 1,36V. \quad (22)$$

После подстановки в уравнение (19) значений b из уравнения (22) и v из уравнения (20) получаем

$$a = 1,27V - 426,33. \quad (23)$$

Подставляя в уравнение равновесия реакции (6) значения a из уравнения (23), v из уравнения (20), b из уравнения (22) и z из уравнения (21), получаем

$$K_4 = \frac{(1,27V - 426,33)(V - 109,484)}{(531,88 - 1,36V)(370 - 1,18V + 320,94)} = 0,95,$$

откуда $V = 364,06$.

Подставляя найденное значение V в уравнения (20)–(23), определяем количества всех компонентов конвертированного газа:

$$a = 36,026; b = 36,76; v = 254,576; z = 108,65.$$

Правильность решения уравнений проверяем подстановкой значений a , b , v и z в уравнение (6a). Получаем $K_4 = 0,954$, что достаточно хорошо совпадает с табличным значением константы равновесия реакции водяного газа (4) при 825°C ($K_4 = 0,95$).

Отношение пар:газ на выходе из печи (табл. 7) равно:

$$\frac{261,35}{364,06} = 0,7179.$$

Степень конверсии CH_4 (по C_1 в углеводородах смешанного газа):

$$\frac{(105,47 - 32,764)100}{105,47} = 68,9\%.$$

Таблица 7. Количество и состав газа после трубчатой печи

Компоненты	Влажный газ		Сухой газ	
	м³	об. %	м³	об. %
CO ₂	36,026	5,76	36,026	9,89
CO	36,760	5,88	36,760	10,10
H ₂	254,576	40,70	254,576	69,93
CH ₄	32,764	5,24	32,764	9,00
N ₂	3,904	0,62	3,904	1,07
Ar	0,030	0,01	0,030	0,01
H ₂ O	261,350	41,79	—	—
Всего	625,41	100	364,06	100

Тепловой баланс

Уравнение теплового баланса трубчатой печи:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

где Q_1 — физическое тепло парогазовой смеси на входе в печь; Q_2 — тепло, выделяющееся при сжигании x м³ природного газа; Q_3 — расход тепла на реакции; Q_4 — физическое тепло парогазовой смеси на выходе из печи; Q_5 — физическое тепло дымовых газов на выходе из печи; Q_6 — потери тепла в окружающую среду.

Приход тепла

$$Q_1 = 110 \cdot 2,1717 \cdot 525 + 370 \cdot 1,5960 \cdot 525 = 435430 \text{ (кДж)},$$

где 110 — объем природного газа, поступающего на конверсию с добавкой азотоводородной смеси; 2,1717 — средняя теплоемкость сухого смешанного газа от 0 до 525°C, кДж/(м³·°C); 370 — общее количество водяного пара, поступившего в печь (261,35 + 108,65); 1,5960 — средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 525°C, кДж/(м³·°C).

Для определения теплотворной способности природного газа принимаем следующие значения теплотворной способности отдельных углеводородов (кДж/м³):

$$\text{CH}_4 - 35840; \text{C}_2\text{H}_6 - 63760; \text{C}_3\text{H}_8 - 91020; \text{C}_4\text{H}_{10} - 118650; \\ \text{C}_5\text{H}_{12} - 146080.$$

Низшую теплотворную способность 1 м³ природного газа можно рассчитать, используя данные табл. 6 (C_6H_{14} приплюсован к C_5H_{12}):

$$0,937 \cdot 35840 + 0,032 \cdot 63760 + 0,0114 \cdot 91020 + 0,0032 \cdot 118650 + \\ + 0,0011 \cdot 146080 = 37180 \text{ (кДж)}.$$

Температуру природного газа и воздуха, поступающих на сжигание в горелках, принимаем равной 0°C, тогда

$$Q_2 = 37180x \text{ кДж}.$$

Всего тепла поступает

$$435430 + 37180x \text{ кДж.}$$

Расход тепла. Тепловой эффект реакции согласно закону Гесса определяем из разности

$$Q_3 = \Sigma Q_K - \Sigma Q_H$$

где ΣQ_K — алгебраическая сумма теплот образования соединений в конечной парогазовой смеси; ΣQ_H — алгебраическая сумма теплот образования соединений в начальной парогазовой смеси.

Принимаем следующие значения теплот образования (ΔH) соединений при 0°C (кДж/м³): CO₂ 17547; CO 4932; H₂O 10789; CH₄ 3295; C₂H₆ 3697; C₃H₈ 4517; C₄H₁₀ 5489; C₅H₁₂ 6364.

Тогда расход тепла с учетом табл. 6 и 7 будет:

$$Q_3 = 36,026 \cdot 17547 + 36,76 \cdot 4932 + 32,764 \cdot 3295 + 261,35 \cdot 10789 - \\ - 0,08 \cdot 17547 - 93,8 \cdot 3295 - 3,2 \cdot 3697 - 1,14 \cdot 4517 - 0,32 \cdot 5489 - \\ - 0,11 \cdot 6364 - 370 \cdot 10789 = -580800 \text{ (кДж);}$$

$$Q_4 = 625,41 \cdot 1,5814 \cdot 825 = 815900 \text{ (кДж),}$$

где 625,41 — объем влажного газа на выходе из печи; 1,5814 — средняя теплоемкость влажного газа на выходе от 0 до 825°C.

Для вычисления Q_5 определяем количество и состав дымовых газов при сжигании 1 м³ природного газа до CO₂ и H₂O.

Теоретический расход O₂ на сжигание:

$$0,937 \cdot 2 + 0,032 \cdot 3,5 + 0,0114 \cdot 5 + 0,0032 \cdot 6,5 + 0,0009 \cdot 8 + \\ + 0,0002 \cdot 9,5 = 2,073 \text{ (м³).}$$

Расход воздуха на сжигание при коэффициенте избытка воздуха α равном 1,25:

$$\frac{2,073 \cdot 1,25}{0,21} = 12,34 \text{ (м³);}$$

в том числе N₂ = 12,34 · 0,78 = 9,625 м³; Ar = 12,34 · 0,01 = 0,123 м³; O₂ = 12,34 · 0,21 = 2,592 м³.

Количество и состав дымовых газов, образующихся при сжигании 1 м³ природного газа при $\alpha = 1,25$:

	м³	об. %
CO ₂	1,055	7,90
O ₂	0,519	3,88
N ₂	9,639	72,07
Ar	0,123	0,91
H ₂ O	2,038	15,24
Всего	13,374	100

При сжигании x м³ природного газа образуется 13,374 м³ дымовых газов. Средняя теплоемкость влажных дымовых газов от 0 до 1040°C равна 1,5180 кДж/(м³·°C). Отсюда

$$Q_5 = 13,374x \cdot 1,5180 \cdot 1040 = 21127x \text{ (кДж).}$$

Потери тепла в окружающую среду Q_6 по практическим данным принимаем равными 83740 кДж на 100 м³ природного газа, подвергаемого конверсии.

Общий расход тепла:

$$580800 + 815900 + 21127x + 83740 = 1480440 + 21127x \text{ кДж.}$$

Уравнение теплового баланса печи:

$$435430 + 37180x = 1480440 + 21127x,$$

откуда $x = 65,1 \text{ м³.}$

Из сводного теплового баланса трубчатой печи (табл. 8) видно, что теплота сгорания природного газа составляет около 85% от общего прихода тепла. Значительное количество тепла, выноси-

Таблица 8. Тепловой баланс трубчатой печи

Приход тепла	Количество		Расход тепла	Количество	
	кДж	%		кДж	%
Со смесью природного газа и водяного пара при 525°C	435430	15,3	С парогазовой смесью на выходе из печи при 825°C	815900	28,6
Теплота сгорания природного газа	2420410	84,7	С дымовыми газами на выходе из печи при 1040°C	1375400	48,2
			Теплота реакций при 0°C	580800	20,3
			Потери в окружающую среду	83740	2,9
Всего	2855840	100		2855840	100

мого дымовыми газами (48% от общего расхода тепла), используется в блоке теплоиспользующей аппаратуры, расположенном на радиантной секции трубчатой печи и имеющем с ней общие металлоконструкции. Здесь дымовые газы охлаждаются с 1040 до 160°C.

Конвертор CH₄ второй ступени

Расчеты ведем на 100 м³ сухого газа после трубчатой печи, что соответствует следующему объему природного газа:

$$\frac{100}{3,6406} = 27,47 \text{ м³,}$$

где 3,6406 — увеличение объема сухого газа в результате конверсии углеводородов в трубчатой печи.

В линию подачи воздуха (в конвертор второй ступени) для безопасности непрерывно добавляется водяной пар: 15 м³ пара на 100 м³ конвертируемого природного газа.

На 100 м³ сухого газа после трубчатой печи добавляется водяного пара

$$\frac{27,47 \cdot 15}{100} = 4,12 \text{ (м}^3\text{)}.$$

С учетом этого пара отношение пар:газ перед конвертором CH₄ второй ступени составляет

$$\frac{71,79 + 4,12}{100} = 0,7591.$$

Исходные данные. На входе в конвертор температура парогазовой смеси 815°C (с учетом ее охлаждения в трубопроводе); температура воздуха 480°C; температура добавляемого пара 480°C.

На выходе из конвертора: давление 31,381 · 10⁵—32,362 · 10⁵ Па; $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = 3,14$; содержание CH₄ в сухом газе 0,3%, температура равновесная 970°C, фактическая 1000°C.

Соотношение между содержанием CO₂ и CO в конвертированном газе соответствует состоянию равновесия реакции (4) при 1000°C.

Обозначим (в м³): z — количество водяного пара, вступившего в реакцию с CH₄, минус количество водяного пара, образовавшегося при сгорании H₂; y — расход воздуха.

Обозначения V , a , b , v — те же, что для трубчатой печи.

Материальный баланс. Составляем балансовые уравнения по элементам для парогазовой смеси на входе и выходе, учитывая данные табл. 7.

Баланс по C

$$\begin{aligned} 9,89 + 10,1 + 9 &= a + b + 0,003V; \\ 28,99 &= a + b + 0,003V. \end{aligned} \quad (24)$$

Баланс по H₂

$$\begin{aligned} 69,93 + 9 \cdot 2 + 75,91 &= v + 0,003V \cdot 2 + (75,91 - z); \\ 87,93 &= v + 0,006V - z. \end{aligned} \quad (25)$$

Баланс по O₂

$$\begin{aligned} 9,89 + 0,5 \cdot 10,1 + 0,5 \cdot 75,91 + 0,21y &= a + 0,5b + 0,5(75,91 - z); \\ 14,94 &= a + 0,5b - 0,5z - 0,21y. \end{aligned} \quad (26)$$

Объем сухого газа на выходе из конвертора:

$$V = a + b + v + 0,003V + 1,07 + 0,01 + 0,78y + 0,01y. \quad (27)$$

Соотношение водорода к азоту должно быть 3, на практике берем 3,14, т. е.

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{b + v}{1,07 + 0,78y} = 3,14. \quad (28)$$

Уравнение равновесия реакции (4) при 1000°C:

$$K_4 = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{av}{b(75,91 - z)} = 0,58. \quad (66)$$

Это значение соответствует табличному.

Вычитая уравнение (27) из уравнения (24), получаем:

$$V = 30,07 + v + 0,79y. \quad (29)$$

Определяем значение b из уравнения (28):

$$b = 3,3598 - v + 2,4492y. \quad (30)$$

Подставляем в уравнение (24) значения b из уравнения (30) и V из уравнения (29):

$$a = 25,54 + 0,997v - 2,45157y. \quad (31)$$

В уравнение (25) подставляем значение V из уравнения (29):

$$z = 1,006v + 0,00474y + 87,7496. \quad (32)$$

После подстановки найденных значений a , b и z в уравнение (26) находим

$$y = 39,014 - 0,0041685v. \quad (33)$$

Аналогично подставляя значения a , b , z и y в уравнение равновесия реакции (4), определяем: $v = 80,219$.

Далее подставляем v в уравнения (30)—(33) и определяем количества всех компонентов конвертированного газа:

$$a = 10,689 \text{ м}^3; b = 17,878 \text{ м}^3; z = -6,866 \text{ м}^3; y = 38,681 \text{ м}^3.$$

Отрицательное значение величины z означает, что количество водяного пара, образовавшегося при сжигании H₂ с O₂ воздуха, превышает расход пара на реакцию с CH₄.

Подстановка значений a , b , v и z в уравнение (66) дает величину $K_4 = 0,579$ (табличное значение K_4 при 1000°C равно 0,58), что подтверждает правильность решения всех уравнений.

Количество и состав газа после конвертора CH₄ второй ступени приведены в табл. 9.

Таблица 9. Количество и состав газа после конвертора CH₄ второй ступени

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	м ³	об. %	м ³	об. %
CO ₂	10,689	4,77	10,689	7,59
CO	17,878	7,98	17,878	12,69
H ₂	80,219	35,91	80,219	56,96
CH ₄	0,423	0,19	0,423	0,30
N ₂	31,241	13,96	31,241	22,18
Ar	0,400	0,18	0,400	0,28
H ₂ O	82,776	37,01	—	—
Всего	223,626	100	140,85	100

Отношение пар:газ на выходе из конвертора CH_4 второй ступени:

$$\frac{82,776}{140,85} = 0,588.$$

Степень конверсии CH_4 (по C_1 в углеводородах смешанного газа на входе в трубчатую печь):

$$\frac{105,47 - 0,423 \cdot 3,6406}{105,47} 100 = 98,54\%.$$

Тепловой баланс. Уравнение теплового баланса конвертора CH_4 второй ступени:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5,$$

где Q_1 — физическое тепло парогазовой смеси на входе; Q_2 — тепловой эффект реакций при 0°C ; Q_3 — физическое тепло воздуха на входе; Q_4 — физическое тепло парогазовой смеси на выходе; Q_5 — потери тепла в окружающую среду.

Приход тепла:

$$Q_1 = 100 \cdot 1,5135 \cdot 815 + 71,79 \cdot 1,6467 \cdot 815 + 4,12 \cdot 1,5847 \cdot 480 = 224240 \text{ (кДж)},$$

где 100 — объем сухого газа, поступающего в конвертор после трубчатой печи; 1,5135 — средняя теплоемкость сухого газа от 0 до 815°C ; 71,79 — количество водяного пара, поступающего в конвертор с газом после трубчатой печи; 1,6467 и 1,5847 — средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 815°C и от 0 до 480°C соответственно; 4,12 — количество водяного пара, добавляемого в конвертор.

Тепловой эффект реакций определяем из разности

$$Q_2 = \sum Q_{\text{к}} - \sum Q_{\text{н}},$$

$$Q_2 = 10,689 \cdot 17547 + 17,878 \cdot 4932 + 0,423 \cdot 3295 + 82,776 \cdot 10789 - 9,89 \cdot 17547 - 10,1 \cdot 4932 - 9 \cdot 3295 - 75,91 \cdot 10789 = 98430 \text{ (кДж)}.$$

$$Q_3 = 38,681 \cdot 1,3398 \cdot 480 = 24830 \text{ (кДж)},$$

где 38,681 — объем воздуха, поступившего в конвертор (y); 1,3398 — средняя теплоемкость воздуха от 0 до 480°C ; 480 — температура.

Всего приход тепла:

$$224240 + 98430 + 24830 = 347500 \text{ (кДж)}.$$

Расход тепла:

$$Q_4 = 223,626 \cdot 1,535 \cdot 1000 = 343300 \text{ (кДж)},$$

где 223,626 — с/ъем влажной парогазовой смеси на выходе; 1,535 — средняя теплоемкость парогазовой смеси от 0 до 1000°C .

Потери тепла в окружающую среду Q_5 принимаем равными 4200 кДж на 100 м^3 сухого газа, поступающего в конвертор CH_4 второй ступени.

Всего расход тепла:

$$343300 + 4200 = 347500 \text{ (кДж)}.$$

Тепловой баланс конвертора CH_4 второй ступени приведен в табл. 10.

Таблица 10. Тепловой баланс конвертора CH_4 второй ступени

Приход тепла	Количество		Расход тепла	Количество	
	кДж	%		кДж	%
С парогазовой смесью после трубчатой печи при 815°C	224240	64,54	С парогазовой смесью при 1000°C на выходе	343300	98,80
С воздухом при 480°C	24830	7,14	Потери в окружающую среду	4200	1,20
Теплота реакций при 0°C	98430	28,32			
Всего	347500	100		347500	100

Конвертор CO первой ступени

Исходные данные: температура парогазовой смеси на выходе 440°C ; степень достижения равновесия 0,9; отношение пар:газ на входе 0,588; давление газа на выходе $27,459 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Расчеты ведем на 100 м^3 сухого газа, поступающего в конвертор CO первой ступени.

Материальный баланс. Обозначим через x количество прореагировавшего CO при достижении равновесия, м^3 .

Константу равновесия реакции (4), при температуре 440°C равную 8,2, можно записать

$$K_4 = \frac{(7,59+x)(59,96+x)}{(12,69-x)(58,8-x)} = 8,2,$$

откуда $x = 9,81 \text{ м}^3$.

Фактически прореагировало CO :

$$9,81 \cdot 0,9 = 8,83 \text{ м}^3.$$

Количество и состав газа после конвертора CO первой ступени приведены в табл. 11.

Отношение пар:газ после конвертора CO первой ступени равно:

$$\frac{49,97}{108,83} = 0,459.$$

Таблица 11. Количество и состав газа после конвертора СО первой ступени

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	м³	об. %	м³	об. %
CO₂	16,42	10,34	16,42	15,09
CO	3,86	2,43	3,86	3,55
H₂	65,79	41,43	65,79	60,45
CH₄	0,30	0,19	0,30	0,27
N₂	22,18	13,97	22,18	20,38
Ar	0,28	0,17	0,28	0,26
H₂O	49,97	31,47	—	—
Всего	158,80	100	108,83	100

Тепловой баланс. Уравнение теплового баланса конвертора СО первой ступени:

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

где Q_1 — тепло парогазовой смеси на входе; Q_2 — теплота реакции; Q_3 — тепло парогазовой смеси на выходе; Q_4 — потери тепла в окружающую среду.

Обозначим температуру парогазовой смеси на входе через $t_{вх}$. Тогда, учитывая данные табл. 11, можно записать:

$$Q_1 = (100 \cdot 1,3574 + 58,8 \cdot 1,5608) t_{вх} = 227,5 t_{вх}, \text{ (кДж)},$$

где 1,3574 — предполагаемая теплоемкость газа при температуре $t_{вх}$; 58,8 — объем водяного пара, поступающего в конвертор; 1,5608 — предполагаемая теплоемкость водяного пара при температуре $t_{вх}$.

$$Q_2 = \frac{8,83 \cdot 41000}{22,4} = 16170 \text{ (кДж)},$$

[см. уравнение (4)].

$$Q_3 = (108,83 \cdot 1,4076 + 49,97 \cdot 1,5776) 440 = 102030 \text{ (кДж)},$$

где 108,83 — объем сухого газа после конвертора СО первой ступени; 1,4076 — средняя теплоемкость сухого газа от 0 до 440°C; 49,97 — количество водяного пара; 1,5776 — средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 440°C; 440 — температура газа на выходе из конвертора.

Q_4 принимаем равным 500 кДж на 100 м³ сухого газа, поступающего в конвертор СО первой ступени.

Уравнение теплового баланса:

$$227,5 t_{вх} + 16170 = 102030 + 500,$$

откуда $t_{вх} = 380^\circ\text{C}$.

Конвертор СО второй ступени

Исходные данные. Температура парогазовой смеси на выходе 250°C; степень достижения равновесия 0,93; отношение пар:газ на входе равно 0,459; давление газа на выходе $25,497 \cdot 10^5$ Па.

Расчет ведем на 100 м³ сухого газа, поступающего в конвертор СО первой ступени, т. е. на 108,83 м³ сухого газа, образовавшегося после конвертора СО первой ступени.

Материальный баланс. Обозначим через x количество прореагировавшего СО при достижении равновесия, м³.

Константу равновесия реакции (4), равную при 250°C 96, можно записать так:

$$K_4 = \frac{(16,42 + x)(65,79 + x)}{(3,86 - x)(49,97 - x)} = 96,$$

откуда $x = 3,55$ м³.

Фактически прореагировало СО:

$$3,55 \cdot 0,93 = 3,30 \text{ м}^3.$$

Количество и состав газа после конвертора СО второй ступени приведены в табл. 12.

Таблица 12. Количество и состав газа после конвертора СО второй ступени

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	м³	об. %	м³	об. %
CO₂	19,72	12,42	19,72	17,58
CO	0,56	0,35	0,56	0,50
H₂	69,09	43,51	69,09	61,61
CH₄	0,30	0,19	0,30	0,27
N₂	22,18	13,96	22,18	19,78
Ar	0,28	0,18	0,28	0,26
H₂O	46,67	29,39	—	—
Всего	158,80	100	112,13	100

Отношение пар:газ

$$\frac{46,67}{112,13} = 0,416.$$

Тепловой баланс. Уравнение теплового баланса для конвертора СО второй ступени:

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

где обозначений $Q_1 - Q_4$ те же, что и для конвертора СО первой ступени.

Учитывая данные табл. 11, можно записать:

$$Q_1 = (108,83 \cdot 1,3787 + 49,97 \cdot 1,5280) t_{вх} = 226,4 t_{вх} \text{ (кДж)},$$

где 108,83 — объем газа, поступающего в конвертор; 1,3787 — предполагаемая теплоемкость газа при температуре $t_{вх}$; 49,97 — объем водяного пара, поступающего в конвертор; 1,5280 — предполагаемая теплоемкость водяного пара при $t_{вх}$; $t_{вх}$ — температура парогазовой смеси на входе, °C.

$$Q_2 = \frac{3,3 \cdot 41000}{22,4} = 6046 \text{ (кДж)}$$

[см. уравнение (4)].

$$Q_3 = (112,13 \cdot 1,3796 + 46,67 \cdot 1,5324) 250 = 56550 \text{ (кДж)},$$

где 112,13 — объем сухого газа после конвертора CO второй ступени; 1,3796 — средняя теплоемкость сухого газа от 0 до 250°C; 46,67 — объем водяного пара после конвертора CO второй ступени; 1,5324 — средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 250°C; 250 — температура на выходе из конвертора.

Q_4 принимаем равным 420 кДж.

Тогда уравнение теплового баланса можно записать так:

$$226,4t_{вх} + 6046 = 56550 + 420,$$

откуда $t_{вх} = 225^\circ\text{C}$.

В табл. 13 приведен сводный газовый баланс по стадиям конверсии CH_4 и CO на 100 м³ природного газа и на 1 т NH_3 . Теоретический расход H_2 на 1 т NH_3 равен 1980 м³. Учитывая, что в дальнейших стадиях подготовки азотоводородной смеси и в процессе синтеза NH_3 при принятой технологической схеме производства теряется около 13% H_2 , расход H_2 на 1 т NH_3 принят равным

$$1980 \cdot 1,13 = 2240 \text{ м}^3,$$

считая на H_2 , содержащийся в газе после конверсии CO второй ступени.

Из табл. 13 видно, что из 100 м³ природного газа, идущего на технологический процесс, после конверсии CO второй ступени получается 354,28 м³ H_2 . Отсюда расход природного газа на технологический процесс для получения 1 т NH_3 составляет

$$\frac{2240 \cdot 100}{354,28} = 632,3 \text{ (м}^3\text{)}.$$

На обогрев трубчатой печи в расчете на 1 т NH_3 необходимо сжигать природного газа

$$\frac{65,1 \cdot 632,3}{100} = 411,6 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Суммарный расход природного газа на 1 т NH_3 :

$$632,3 + 411,6 = 1043,9 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Таблица 13. Газовый баланс при двухступенчатой конверсии природного газа под давлением $39,227 \cdot 10^5$ Па

Компонент	Природный газ, м ³		Смешанный газ на входе в трубчатую печь		Газ после трубчатой печи		Газ после конверсии CH_4 второй ступени		Газ после конверсии CO второй ступени		Газ после конверсии CO второй ступени	
	на технологический процесс	на обогрев трубчатой печи	м ³	об. %	м ³	об. %	м ³	об. %	м ³	об. %	м ³	об. %
CO_2	0,08	0,05	0,08	0,07	36,026	9,89	38,914	7,59	84,198	15,09	101,120	17,58
CO	—	—	—	—	36,760	10,10	65,087	12,69	19,793	3,55	2,872	0,50
H_2	—	—	7,12	6,74	254,576	69,93	292,015	56,96	337,357	60,45	354,278	61,61
CH_4	93,70	61,19	93,80	85,27	32,764	9,00	1,340	0,30	1,538	0,27	1,538	0,27
N_2	1,45	0,95	3,90	3,56	3,904	1,07	113,736	22,18	113,734	20,38	113,734	19,78
Ar	—	—	0,03	0,03	0,030	0,01	1,456	0,28	1,436	0,26	1,436	0,26
C_2H_6	3,20	2,09	3,20	2,90	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3H_8	1,14	0,74	1,14	1,04	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	0,32	0,21	0,32	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	0,09	0,06	0,09	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	0,02	0,01	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—
Всего	100	65,1	110,0	100	364,06	100	512,778	100	558,056	100	574,978	100
На 1 т NH_3	632,3	411,6	693,5	—	2301,9	—	3242,3	—	3528,6	—	3635,6	—

§ 5. РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ АППАРАТОВ

Производительность одного агрегата принимаем равной 1500 т NH_3 в сутки.

Расход природного газа на технологический процесс:

$$632,3 \cdot 1500 = 948450 \text{ (м}^3 \text{ в сутки),}$$

или

$$948450 : 24 = 39500 \text{ (м}^3 \text{/ч).}$$

Сероочистка

Для первой ступени сероочистки — поглотитель на основе ZnO (ГИАП-10); рабочая температура 380—400°C; сероемкость 15% массы поглотителя; объемная скорость 850 ч⁻¹ (по природному газу). Тогда необходимый объем поглотителя

$$\frac{39500}{850} \cong 47 \text{ (м}^3 \text{).}$$

Сероочистной аппарат полочного типа, внутренний диаметр 3,2 м, общая высота слоя поглотителя 5,8 м.

При содержании сернистых соединений в природном газе не более 20 мг/м³ (в расчете на серу) срок службы поглотителя около двух лет.

Во второй ступени очистки проводят гидрирование устойчивых органических соединений S до H_2S на кобальтмолибденовом катализаторе при 350°C. Принимаем объемную скорость 1300 ч⁻¹.

Необходимый объем катализатора:

$$\frac{39500}{1300} \cong 30 \text{ (м}^3 \text{).}$$

При внутреннем диаметре аппарата полочного типа 3,2 м высота слоя катализатора

$$\frac{30}{0,785 \cdot 3,2^2} = 3,7 \text{ (м).}$$

Для поглощения образовавшегося H_2S устанавливается третий аппарат полочного типа внутренним диаметром 3,2 м, заполненный поглотителем на основе ZnO (ГИАП-10-2). Рабочая температура 320°C.

При объемной скорости 1000 ч⁻¹ необходимый объем поглотителя:

$$\frac{39500}{1000} = 39,5 \text{ (м}^3 \text{).}$$

Общая высота слоя поглотителя:

$$\frac{39,5}{0,785 \cdot 3,2^2} = 5 \text{ (м).}$$

Трубчатая печь

Количество тепла, передаваемого через стенки реакционных труб, на основании теплового баланса трубчатой печи (см. табл. 8) составит:

$$(815900 + 580800 - 435430) 395 = 379,7 \cdot 10^6 \text{ (кДж/ч).}$$

Принимаем температуру стенок реакционных труб 950°C, а тепловое напряжение в расчете на внутреннюю поверхность труб $314 \cdot 10^3$ кДж/(м²·ч).

Тогда необходимая внутренняя поверхность нагрева реакционных труб составит:

$$\frac{379,7 \cdot 10^6}{314 \cdot 10^3} = 1210 \text{ (м}^2 \text{).}$$

Принимаем реакционные трубы внутренним диаметром 71 мм, наружным диаметром 114 мм (толщина стенки труб 21,5 мм) и длиной облучаемой части 9,7 м.

Необходимое количество реакционных труб:

$$\frac{1210}{3,14 \cdot 0,071 \cdot 9,7} = \frac{1210}{2,1625} = 560 \text{ (штук).}$$

Материал труб — жаропрочная сталь типа X25H20C2. Принимаем трубчатую печь из четырех реакционных камер по 140 труб в каждой камере.

Общий объем никелевого катализатора в трубах:

$$0,785 \cdot 0,071^2 \cdot 9,7 \cdot 560 = 21,5 \text{ (м}^3 \text{).}$$

Объемная скорость в расчете на природный газ при 0°C и 760 мм рт. ст.:

$$\frac{39500}{21,5} = 1800 \text{ ч}^{-1}.$$

Расход природного газа на обогрев трубчатой печи:

$$65,1 \cdot 395 = 25715 \text{ (м}^3 \text{/ч).}$$

Конвертор CH_4 второй ступени

В верхней части конвертора шахтного типа расположен смеситель воздуха и парогазовой смеси. Воздух поступает по 12 трубкам, парогазовая смесь — двумя тангенциальными вводами. Горение газа с воздухом происходит в верхнем свободном объеме конвертора над катализатором.

Количество O_2 , вводимого с воздухом:

$$38,681 \cdot 3,6406 \cdot 395 \cdot 0,21 = 11681,2 \text{ (м}^3 \text{/ч).}$$

Количество тепла, выделяющегося при взаимодействии H_2 с O_2 по реакции



равно

$$11681,2 \cdot 2 \cdot 10790 = 252 \cdot 10^6 \text{ (кДж/ч)}.$$

Тепловое напряжение незаполненного объема над катализатором принимаем равным $10,5 \cdot 10^6$ кДж/м³. Тогда свободный объем в верхней конической части конвертора составит

$$\frac{2,52}{10,5} = 24 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Для каталитической зоны конвертора принимаем объемную скорость 3300 ч^{-1} по сухому газу после трубчатой печи.

Необходимый объем никелевого катализатора:

$$\frac{364,06 \cdot 395}{3300} = 43,6 \text{ (м}^3\text{)}.$$

При внутреннем диаметре реакционной зоны конвертора 3,8 м высота слоя катализатора составит

$$\frac{43,6}{0,785 \cdot 3,8^2} = 3,8 \text{ (м)}.$$

Конвертор изнутри футерован огнеупорным кирпичом. Для безопасности наружный корпус конвертора защищен водяной рубашкой.

Давление на выходе из конвертора $32,362 \cdot 10^5$ Па.

Котел-утилизатор

В качестве примера приводим расчет котла-утилизатора на конвертированном газе после конвертора CH_4 второй ступени.

Котел предназначен для охлаждения конвертированного газа от 1000 до $380^\circ C$ с получением водяного пара следующих параметров: $P = 103,46 \cdot 10^5$ Па, $t = 314^\circ C$.

Количество сухого газа, выходящего из конвертора CH_4 второй ступени, на 100 м^3 природного газа составляет $512,778 \text{ м}^3$ (см. табл. 13). Отношение пар:газ равно $0,588$.

Уравнение теплового баланса с учетом 1% потерь тепла в окружающую среду в расчете на 100 м^3 природного газа:

$$0,99(Q_1 - Q_2) = g(Q_3 - Q_4),$$

где Q_1 и Q_2 — тепло парогазовой смеси соответственно на входе и выходе из котла, кДж; g — количество образующегося пара, кг; Q_3 — энтальпия пара (при $P = 103,46 \cdot 10^5$ Па, $t = 314^\circ C$ равна $2716,8$ кДж/кг); Q_4 — энтальпия питательной воды (при $P = 117,68 \cdot 10^5$ Па, $t = 299,4^\circ C$ равна $1253,5$ кДж/кг).

Учитывая данные табл. 13, определяем:

$$Q_1 = (512,778 \cdot 1,5353 + 512,778 \cdot 0,588 \cdot 1,6328) 1000 = 127,96 \cdot 10^4 \text{ (кДж)};$$

$$Q_2 = (512,778 \cdot 1,3574 + 512,778 \cdot 0,588 \cdot 1,5608) 380 = 486210 \text{ (кДж)},$$

где $1,5353$ — средняя теплоемкость парогазовой смеси от 0 до $1000^\circ C$; $1,6328$, $1,3574$ — средние теплоемкости водяного пара от 0 до $1000^\circ C$ и от 0 до $380^\circ C$; $1,5608$ — средняя теплоемкость сухого газа от 0 до $380^\circ C$.

Количество передаваемого тепла с учетом 1% потерь:

$$0,99(127,96 \cdot 10^4 - 48,62 \cdot 10^4) = 78,5 \cdot 10^4 \text{ (кДж)}.$$

Количество пара, снимаемого с котла-утилизатора, в расчете на 100 м^3 природного газа:

$$g = \frac{78,5 \cdot 10^4}{2716,8 - 1253,5} = 545,7 \text{ (кг)}.$$

При производительности агрегата по природному газу $39500 \text{ м}^3/\text{ч}$ тепловая нагрузка котла-утилизатора (Q) и общий съем пара G составят:

$$Q = 78,5 \cdot 10^4 \cdot 395 = 315,5 \cdot 10^6 \text{ (кДж/ч)};$$

$$G = 545,7 \cdot 395 = 215550 \text{ (кг/ч)} = 215,5 \text{ (т/ч)}.$$

Конвертор CO первой ступени

Загружен среднетемпературным железохромовым катализатором. Объемную скорость по сухому газу, поступающему в конвертор CO, принимаем равной 2000 м^{-1} .

Тогда необходимый объем катализатора составит:

$$\frac{512,778 \cdot 395}{2000} = 100 \text{ (м}^3\text{)}.$$

При внутреннем диаметре конвертора полочного типа $3,8 \text{ м}$ (толщина стенки корпуса 90 мм) высота слоя составит $8,8 \text{ м}$. Катализатор располагается в двух корзинах, высота слоя в каждой из которых $4,4 \text{ м}$. Конвертор CO может быть и радиального типа.

Конвертор CO второй ступени

Загружен низкотемпературным цинкохромомедным катализатором. При объемной скорости 2800 ч^{-1} по сухому газу, поступающему в конвертор CO второй ступени, необходимый объем катализатора составит:

$$\frac{558,056 \cdot 395}{2800} = 79 \text{ (м}^3\text{)},$$

где $558,056$ — объем сухого газа после конвертора CO первой ступени из 100 м^3 природного газа (см. табл. 13).

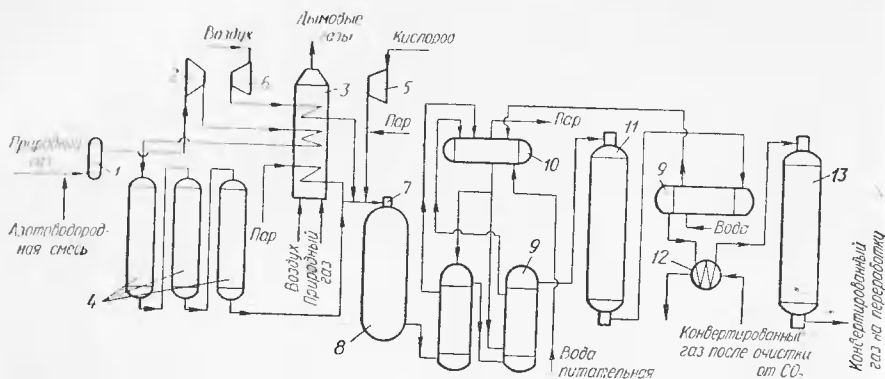


Рис. 2. Схема одноступенчатой конверсии природного газа автотермическим методом под давлением $29,4 \cdot 10^5$ — $39,2 \cdot 10^5$ Па.

При внутреннем диаметре конвертора полочного типа 3,8 м (толщина стенки корпуса 60 мм) общая высота слоя катализатора составит 7 м. Катализатор загружается в две корзины с высотой слоя в каждой 3,5 м. Конвертор может быть и радиальной конструкции. Давление газа после конвертора CO второй ступени $25,5 \cdot 10^5$ Па.

§ 6. ОДНОСТУПЕНЧАТАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА АВТОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для получения технического H_2 или технологического газа синтеза NH_3 , если конвертированный газ очищают от остатков CO промывкой жидким N_2 , процесс конверсии CH_4 ведут парокислородной смесью с использованием технического O_2 , содержащего 95—98% O_2 .

При получении технологического газа для синтеза NH_3 с соотношением $(\text{CO} + \text{H}_2) : \text{N}_2 = 3,1:1$ конверсию углеводородов проводят парокислородовоздушной смесью с использованием воздуха, обогащенного O_2 (40—45% O_2). Расход технического O_2 , по сравнению с парокислородной конверсией, при этом сокращается на 35—40%.

Схема производства технологического газа для синтеза NH_3 автотермическим методом конверсии природного газа под давлением $29,42 \cdot 10^5$ — $39,23 \cdot 10^5$ Па в одноагрегатной установке мощностью 1500 т NH_3 в сутки представлена на рис. 2.

Природный газ поступает в агрегат из магистрального газопровода под давлением $9,8066 \cdot 10^5$ Па. Для гидрирования устойчивых органических сернистых соединений до H_2S к природному газу добавляют азотоводородную смесь после метанирования остаточных оксидов углерода, имеющую давление около $22,555 \cdot 10^5$ Па.

§ 6. ОДНОСТУПЕНЧАТАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Полученный смешанный газ с содержанием около 7% H_2 проходит через сепаратор 1 для отделения жидких углеводородов, сжимается компрессором 2 до $39,227 \cdot 10^5$ Па, нагревается в огневом подогревателе 3 до 400°C и направляется в сероочистные аппараты 4. Здесь газ проходит последовательно через аппарат с поглотительной массой на основе ZnO , затем через аппарат, заполненный гидрирующим кобальтомолибденовым катализатором, и, наконец, через поглотительную массу на основе ZnO для улавливания образовавшегося H_2S .

К очищенному газу, содержащему не более 0,3 мг S на 1 м^3 газа, добавляют водяной пар, нагретый в подогревателе 3 до 450°C , в количестве, соответствующем соотношению H_2O :природный газ равному 2:1.

Технический O_2 , поступающий из блока разделения воздуха, сжимается компрессором 5 до $34,323 \cdot 10^5$ Па, после чего к нему добавляют водяной пар с температурой 450°C в количестве, эквивалентном одному объему пара на один объем природного газа. Таким образом, общее количество дозируемого пара составляет три объема на один объем природного газа. Часть пара в линию O_2 добавляют для лучшего смешения реагирующих компонентов и предотвращения их воспламенения в объеме до поступления на катализатор.

Воздух в количестве, необходимом для получения азотоводородной смеси стехиометрического состава, сжимается компрессором 6 до $34,323 \cdot 10^5$ Па и нагревается в огневом подогревателе 3 до 360°C . Для получения реакционной среды однородного состава парогазовая смесь, воздух и парокислородная смесь проходят через смеситель 7, после чего они при температуре около 390°C поступают в конвертор CH_4 шахтного типа 8.

Здесь в присутствии никелевого катализатора происходит практически полная конверсия CH_4 . Взаимодействие CH_4 с O_2 , начинающееся в указанных условиях (400 — 450°C), протекает очень быстро и заканчивается в верхнем начальном слое катализатора протяженностью 0,1—0,2 м. Здесь на активном катализаторе одновременно с экзотермическими реакциями протекает и эндотермическая реакция CH_4 с водяным паром, благодаря чему максимальная температура в начальном слое катализатора не превышает 1100°C .

При дальнейшем прохождении газовой смеси через слой катализатора оставшийся CH_4 реагирует с водяным паром, вследствие чего температура постепенно падает. В указанных условиях при температуре на выходе из конвертора CH_4 970°C и давлении $31,381 \cdot 10^5$ — $32,362 \cdot 10^5$ Па получается конвертированный газ с содержанием CH_4 около 0,2% (равновесная температура около 930°C).

Газ после конвертора CH_4 охлаждается с 970 до 380°C при последовательном прохождении через два котла-утилизатора 9, в

которых образуется насыщенный пар давлением $103,95 \cdot 10^5$ Па. Пар из всех котлов отводится через паросборник 10.

Пройдя котлы-утилизаторы, парогазовая смесь с соотношением пар:газ около 0,7:1 поступает в конвертор СО первой ступени 11, заполненный среднетемпературным железохромовым катализатором. Здесь реагирует с водяным паром основное количество СО. На выходе из конвертора СО первой ступени температура 440°C , соотношение пар:газ равно 0,56:1, остаточное содержание СО в сухом газе 3,6%.

Газопаровая смесь после конвертора СО первой ступени охлаждается сначала в котле-утилизаторе 9 до 330°C , а затем в подогревателе 12 до 225°C за счет подогрева очищенного от CO_2 конвертированного газа, поступающего на метанирование.

В конверторе СО второй ступени 13, заполненном низкотемпературным катализатором, оставшееся количество СО реагирует с водяным паром. На выходе из конвертора при температуре 250°C и соотношении пар:газ равном 0,51:1 остаточное содержание СО в сухом конвертированном газе составляет 0,5%.

Пройдя теплообменную аппаратуру, конвертированный газ очищается от CO_2 раствором моноэтаноламина, затем от остатков СО и CO_2 гидрированием до CH_4 на никелеалюминиевом катализаторе при 350°C , компримируется с $25,497 \cdot 10^5$ до $313,81 \cdot 10^5$ Па и направляется на синтез NH_3 .

Процесс производства технологического газа автоматизирован. Для поддержания постоянного состава исходной реакционной смеси устанавливаются регуляторы давления, количеств и соотношения пар:газ, газ:кислород и газ:воздух. Для обеспечения безопасности предусматривается установка предохранительных и обратных клапанов, а также блокирующих устройств для автоматической отсечки газа, O_2 и воздуха при возникновении аварийных ситуаций.

§ 7. МАТЕРИАЛЬНЫЕ И ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Конверсия CH_4

Расчеты ведем на 100 м^3 природного газа. Для гидрирования устойчивых органических соединений S в H_2S к 1 м^3 природного газа добавляем $0,1 \text{ м}^3$ очищенной азотоводородной смеси. Составы и количества природного газа и азотоводородной смеси, поступающих в аппараты сероочистки, приведены в табл. 14. В расчетах приняты следующие составы технического O_2 и воздуха (об.%):

	O_2	N_2	Ar
Технический O_2	97,0	1,0	2,0
Воздух	21,00	78,0	1,0

Сумма C_1 в углеводородах смешанного газа

$$93,793 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = 105,463.$$

Таблица 14. Количества и составы газов, поступающих в конвертор CH_4

Компонент	Природный газ, м^3	Азотоводородная смесь		Смешанный газ	
		м^3	об. %	м^3	об. %
CO_2	0,08	—	—	0,08	0,07
CH_4	93,70	0,093	0,93	93,793	85,27
C_2H_6	3,20	—	—	3,20	2,90
C_3H_8	1,14	—	—	1,14	1,04
C_4H_{10}	0,32	—	—	0,32	0,29
C_5H_{12}	0,09	—	—	0,09	0,08
C_6H_{14}	0,02	—	—	0,02	0,02
H_2	—	7,391	73,91	7,391	6,73
Ar	—	0,061	0,61	0,061	0,05
N_2	1,45	2,455	24,55	3,905	3,55
Всего	100	10,00	100	110,00	100

Исходные данные. На входе в конвертор давление $34,323 \times 10^5$ Па; объемное отношение пар:природный газ равно 3:1; температура природного газа и азотоводородной смеси 390°C ; водяного пара 450°C ; воздуха 360°C ; технического O_2 50°C .

На выходе из конвертора давление $32,362 \cdot 10^5$ Па; содержание CH_4 в сухом газе 0,2%; отношение $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = 3,12$. Температура равновесия 940°C , фактическая 970°C .

Соотношение между содержанием СО и CO_2 в конвертированном газе соответствует состоянию равновесия реакции (4) при температуре 970°C .

Обозначим (в м^3): V — объем сухого газа на выходе; a — содержание CO_2 в выходящем газе; b — содержание СО в выходящем газе; c — содержание H_2 в выходящем газе; g — количество водяного пара, вступившего в реакцию с CH_4 , минус количество водяного пара, образовавшегося при сгорании H_2 ; x — расход технического O_2 ; y — расход воздуха.

Материальный баланс. Составляем балансовые уравнения по элементам во влажном исходном и конечном газах.

Баланс по C

$$0,08 + 93,793 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = \\ = a + b + 0,002V; \\ 105,543 = a + b + 0,002V. \quad (34)$$

Баланс по H_2

$$7,391 + 93,793 \cdot 2 + 3,2 \cdot 3 + 1,14 \cdot 4 + 0,32 \cdot 5 + 0,09 \cdot 6 + 0,02 \cdot 7 + \\ + 300 = c + 0,002V \cdot 2 + 300 - g; \\ g = c + 0,004V - 211,417. \quad (35)$$

Баланс по O_2

$$0,08 + 300 \cdot 0,5 + 0,97x + 0,21y = a + 0,5b + 0,5(300 - z);$$

$$0,08 + 0,97x + 0,21y = a + 0,5b - 0,5z. \quad (36)$$

Объем сухого газа на выходе из конвертора:

$$V = a + b + v + 0,002V + 3,905 + 0,01x + 0,78y +$$

$$+ 0,061 + 0,02x + 0,01y;$$

$$V = a + b + v + 0,002V + 3,966 + 0,03x + 0,79y. \quad (37)$$

Для получения азотоводородной смеси стехиометрического состава, с учетом неполноты конверсии CO и механических потерь H_2 следует иметь в газе после конвертора CH_4 отношение $\frac{(CO+H_2)}{N_2} = 3,12:1$.

Отсюда получаем

$$\frac{b+v}{3,905+0,01x+0,78y} = 3,12. \quad (38)$$

Равновесие реакции (4) при $970^\circ C$ выражается уравнением:

$$K_4 = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{av}{b(300-z)} = 0,622, \quad (6в)$$

где 0,622 — значение константы равновесия реакции (4) при $970^\circ C$.

Тепловой баланс. Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7,$$

где Q_1 — тепло природного газа и азотоводородной смеси при $390^\circ C$; Q_2 — тепло водяного пара при $450^\circ C$; Q_3 — тепло воздуха при $360^\circ C$; Q_4 — тепло технического O_2 при $50^\circ C$; Q_5 — теплота реакции при $0^\circ C$; Q_6 — тепло парогазовой смеси на выходе при $970^\circ C$; Q_7 — потери тепла в окружающую среду.

Учитывая данные табл. 14, определяем:

$$Q_1 = 110 \cdot 2,0122 \cdot 390 = 86330 \text{ (кДж)},$$

где 110 — объем газа, поступающего в конвертор; 2,0122 — средняя теплоемкость смешанного газа от 0 до $390^\circ C$; 390 — температура газа на входе.

$$Q_2 = 300 \cdot 1,5776 \cdot 450 = 212980 \text{ (кДж)},$$

$$Q_3 = y \cdot 1,3264 \cdot 360 = 476,743y \text{ (кДж)},$$

$$Q_4 = x \cdot 1,3120 \cdot 50 = 65,586x \text{ (кДж)}.$$

Тепловой эффект реакций определяем из разности:

$$Q_5 = \Sigma Q_K - \Sigma Q_H.$$

$$\Sigma Q_K = 17547a + 4932b + 3295 \cdot 0,002V + 10789(300 - z) =$$

$$= 17547a + 4932b + 6,59V + 10789 \cdot 300 - 10789z.$$

$$\Sigma Q_H = 17547 \cdot 0,08 + 3295 \cdot 93,793 + 3697 \cdot 3,2 + 4517 \cdot 1,14 +$$

$$+ 5489 \cdot 0,32 + 6364 \cdot 0,11 + 10789 \cdot 300;$$

$$\Sigma Q_H = 329888 + 10789 \cdot 300;$$

$$Q_5 = 17547a + 4932b + 6,59V - 10789z - 329888 \text{ (кДж)}.$$

$$Q_6 = 4,1868 \cdot 970 [0,5237a + 0,3365b + 0,317v + 0,6378 \cdot 0,002V +$$

$$+ 0,3328(3,966 + 0,03x + 0,79y) + 0,41(300 - z)];$$

$$Q_6 = 4,1868 [508a + 326,405b + 307,49v + 1,2373V + (1,32 + 0,01x +$$

$$+ 0,2629y) 970 + (123 - 0,41z) \cdot 970].$$

$$Q_6 = 4,1868 [508a + 326,405b + 307,49v + 1,2373V + 9,7x +$$

$$+ 255y - 397,7z + 120590].$$

Потери тепла в окружающую среду Q_7 принимаем равными 12560 кДж.

Уравнение теплового баланса:

$$86330 + 212980 + 476,743y + 65,586x + 17547a + 4932b + 6,59V -$$

$$- 10789z - 329888 = 2125a + 1367,3b + 1284,02v + 5,1709V +$$

$$+ 40,6x + 1065,5y - 1665,6z + 55070 + 12560;$$

$$15422a + 3564,7b - 1284,02v + 1,4191V + 24,986x -$$

$$- 588,757y - 9123,4z = 548210. \quad (39)$$

Получаем шесть уравнений [(34) — (39)] и уравнение равновесия с семью неизвестными.

Решение уравнений. Предварительно задаемся значениями V и x , приближающимися к истинным значениям этих величин.

Принимаем $V = 410,8 \text{ (м}^3\text{)}$. Тогда из уравнения (34) получаем

$$105,543 = a + b + 0,002 \cdot 410,8;$$

$$b = 105,543 - a - 0,8216;$$

$$b = 104,7214 - a. \quad (40)$$

Подставив принятое значение V в уравнение (35), имеем

$$z = v + 0,004 \cdot 410,8 - 211,417;$$

$$v = 209,7738 + z. \quad (41)$$

Предварительно принимаем $x = 52 \text{ м}^3$ и подставляем это значение в уравнение (38):

$$\frac{b+v}{3,905+0,01 \cdot 52+0,78y} = 3,12.$$

Так как коэффициент при x здесь очень мал (0,01), то небольшая погрешность в принятом значении x не повлияет на конечные результаты:

$$b+v = (3,905 + 0,52 + 0,78y) 3,12 = 13,806 + 2,4336y.$$

Подставляем сюда значения b и v из уравнений (40) и (41):

$$104,7214 - a + 209,7738 + z = 13,806 + 2,4335y;$$

$$300,6892 - a + z = 2,433y;$$

$$y = 123,55 - 0,4109a + 0,4109z. \quad (42)$$

Значения b , v , y из уравнений (40) — (42) и принятое значение V подставляем в уравнение теплового баланса (39):

$$15422a + 3564,7(104,7214 - a) - 1284,02(209,7738 + z) + \\ + 1,4191 \cdot 410,8 + 24,986x - 588,757(123,55 - 0,4109a + \\ + 0,4109z) - 9123,4z = 548210.$$

После математических преобразований получаем:

$$12099,3a - 10649,34z + 24,986x = 516417;$$

$$24,986x = 516417 + 10649,34z - 12099,3a;$$

$$x = 20706 - 484,39a + 426,56z. \quad (43)$$

В балансовое уравнение по кислороду (36) подставляем значения b из уравнения (40) и y из уравнения (42):

$$0,08 + 0,97x + 0,21(123,55 - 0,4109a + 0,4109z) = \\ = a + 0,5(104,7214 - a) - 0,5z;$$

После раскрытия скобок и преобразований получаем:

$$0,97x = 0,5863a - 0,5863z + 26,33;$$

$$x = 27,144 + 0,60443a - 0,60443z. \quad (44)$$

Вычитаем уравнение (44) из уравнения (43):

$$x = 20706 - 484,39a + 426,56z$$

$$- \\ x = 27,144 + 0,60443a - 0,60443z$$

$$0 = 20678,8 - 484,99a + 427,16z$$

Отсюда

$$z = 1,1353a - 48,409. \quad (45)$$

Подставляем в уравнение константы равновесия реакции (6) полученные значения b , v и z из уравнений (40), (41) и (45):

$$\frac{a(209,7738 + 1,1353a - 48,409)}{(104,7214 - a)(300 - 1,1353a + 48,409)} = 0,622.$$

После математических преобразований получаем квадратное уравнение:

$$0,42914a^2 + 452,025a - 22694 = 0,$$

откуда $a = 48,02$ (м³).

Из уравнения (40) определяем b :

$$b = 104,7214 - 48,02 = 56,7014 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Из уравнения (45) находим z :

$$z = 1,1353 \cdot 48,02 - 48,409 = 6,108 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Значение v определяем из уравнения (41)

$$v = 209,7738 + 6,108 = 215,882 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Истинное значение x находим из уравнения (44)

$$x = 27,144 + 0,60443 \cdot 48,02 - 0,60443 \cdot 6,108 = 52,48 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Содержание в техническом O₂ газов будет:

$$O_2 - 52,48 \cdot 0,97 = 50,906 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$N_2 - 52,48 \cdot 0,01 = 0,525 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$Ar - 52,48 \cdot 0,02 = 1,049 \text{ (м}^3\text{)}$$

$$\text{Всего: } 52,48 \text{ м}^3.$$

Из уравнения (42) определяем y :

$$y = 123,55 - 0,4109 \cdot 48,02 + 0,4109 \cdot 6,108 = 106,328 \text{ м}^3.$$

Содержание в воздухе газов будет:

$$O_2 - 106,328 \cdot 0,21 = 22,329 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$N_2 - 106,328 \cdot 0,78 = 82,936 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$Ar - 106,328 \cdot 0,01 = 1,063 \text{ (м}^3\text{)}$$

$$\text{Всего: } 106,328 \text{ (м}^3\text{)}$$

Общий объем сухого газа на выходе из конвертора CH₄ определяем из уравнения (37):

$$V = 48,02 + 56,7014 + 215,882 + 0,002V + 3,966 + 0,03 \cdot 52,48 + \\ + 0,79 \cdot 106,328; \\ 0,998V = 410,1438,$$

откуда $V = 410,96$ м³ (предварительно принятое значение $V = 410,8$ м³).

Проверяем правильность решения всех уравнений:

$$48,02 + 56,7014 + 0,002 \cdot 410,96 = 105,543;$$

$$z = 215,882 + 0,004 \cdot 410,96 - 211,417 = 6,108.$$

Левая часть уравнения (36)

$$0,08 + 0,97 \cdot 52,48 + 0,21 \cdot 106,328 = 73,315.$$

Правая часть уравнения (36):

$$48,02 + 0,5 \cdot 56,7014 - 0,5 \cdot 6,108 = 73,316.$$

Проверка уравнения (38):

$$\frac{56,7014 + 215,882}{3,905 + 0,01 \cdot 52,48 \cdot 0,78 \cdot 106,328} = \frac{272,5834}{87,366} = 3,12.$$

Уравнение константы равновесия реакции (4):

$$K_4 = \frac{48,02 \cdot 215,882}{56,7014(300 - 6,108)} = \frac{10366,65}{16664,09} = 0,622.$$

Уравнение теплового баланса (39):

$$15422 \cdot 48,02 + 3564,7 \cdot 56,7014 - 1284,02 \cdot 215,882 + 1,4191 \cdot 410,96 + 24,986 \cdot 52,48 - 588,757 \cdot 106,328 - 9123,4 \cdot 6,108 = 549000 \text{ (кДж)},$$

что хорошо согласуется с уравнением (39).

Определяем значения Q_3 , Q_4 , Q_5 и Q_6 :

$$Q_3 = 476,743 \cdot 106,328 = 50690 \text{ (кДж)};$$

$$Q_4 = 65,586 \cdot 52,48 = 3440 \text{ (кДж)};$$

$$Q_5 = 17547 \cdot 48,02 + 4932 \cdot 56,7014 + 6,59 \cdot 410,9 - 10789 \cdot 6,108 - 329890 = 729180 \text{ (кДж)};$$

$$Q_6 = 2125 \cdot 48,02 + 1367,3 \cdot 56,7014 + 1284,02 \cdot 215,882 + 5,1709 \cdot 410,96 + 40,6 \cdot 52,48 + 1065,5 \cdot 106,328 - 1665,6 \cdot 6,108 + 505070 = 1069220 \text{ (кДж)}.$$

Приход тепла:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 86330 + 212980 + 50690 + 3440 + 729180 = 1082620 \text{ (кДж)}.$$

Расход тепла:

$$Q_6 + Q_7 = 1069220 + 12560 = 1081780 \text{ (кДж)}.$$

Неувязка баланса 0,08%.

Таким образом, все указанные выше уравнения решены правильно.

Сводный тепловой баланс конвертора CH_4 на 100 м³ природного газа приведен в табл. 15. Из нее видно, что около 33% от

Таблица 15. Тепловой баланс конвертора CH_4 на 100 м³ природного газа

Приход тепла	Количество		Расход тепла	Количество	
	кДж	%		кДж	%
С природным газом и азотоводородной смесью при 390°C	86330	7,98	С парогазовой смесью на выходе из конвертора при 970°C	1069220	98,84
С водяным паром при 150°C	212980	19,67	Потери в окружающую среду	12560	1,16
С техническим O_2 при 50°C	3440	0,32			
С воздухом при 360°C	50690	4,68			
Теплота реакции при 0°C	729180	67,35			
Всего	1082620	100	Всего	1081780	100

7. Материальные и тепловые расчеты

общего прихода тепла вносится предварительно нагретыми реагирующими компонентами и около 67% составляет теплота экзотермических реакций. В окружающую среду теряется 1,2% от общего прихода тепла, все остальное тепло (98,2%) выносится из конвертора парогазовой смесью при 970°C.

Определим температуру парогазокислородовоздушной смеси на входе в конвертор CH_4 ($t_{\text{вх}}$).

Общий объем смеси на входе:

$$110 + 300 + 52,5 + 106,3 = 568,8 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 568,8 C_p t_{\text{вх}},$$

где C_p — средняя теплоемкость парогазокислородовоздушной смеси от 0 до 390°C = 1,588 кДж/(м³·°C).

$$t_{\text{вх}} = \frac{86330 + 212980 + 50690 + 3440}{568,8 \cdot 1,588} = \frac{353440}{903,2} = 391^\circ\text{C}.$$

Количество и состав газа после конвертора CH_4 приведены в табл. 16. Отношение пар:газ на выходе из конвертора CH_4 :

$$\frac{293,89}{410,95} = 0,715.$$

Таблица 16. Количество и состав газа после конвертора CH_4

Компоненты	Влажный газ		Сухой газ	
	м ³	об.%	м ³	об.%
CO_2	48,02	6,81	48,02	11,68
CO	56,70	8,04	56,70	13,80
H_2	215,88	30,62	215,88	52,53
CH_4	0,82	0,12	0,82	0,20
N_2	87,36	12,40	87,36	21,26
Ar	2,17	0,31	2,17	0,53
H_2O	293,89	41,70	—	—
Всего	704,84	100	410,95	100

Степень конверсии CH_4 (по C_1 в углеводородах смешанного газа):

$$\frac{105,463 - 0,82}{105,463} \cdot 100 = 99,2\%.$$

Конвертор CO первой ступени. Исходные данные. Отношение пар:газ на входе равно 0,715; температура парогазовой смеси на выходе 440°C; степень достижения равновесия 0,9.

Расчеты ведем на 100 м³ сухого газа, поступающего в конвертор CO первой ступени.

Материальный баланс. Обозначим через x количество прореагировавшего СО при достижении равновесия, м³. Константа равновесия реакции (4) при температуре 440°C равна 8,2:

$$K_4 = \frac{(11,68+x)(52,53+x)}{(13,8-x)(71,5-x)} = 8,2.$$

В результате математического преобразования получаем квадратное уравнение:

$$7,2x^2 - 763,67x + 7477,39 = 0,$$

откуда $x = 10,915$ (м³).

Фактически прореагировало СО:

$$10,915 \cdot 0,9 = 9,82 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Количество и состав газа после конвертора СО первой ступени приведены в табл. 17.

Таблица 17. Количество и состав газа после конвертора СО первой ступени

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	м ³	об. %	м ³	об. %
CO ₂	21,50	12,54	21,50	19,58
CO	3,98	2,32	3,98	3,62
H ₂	62,35	36,35	62,35	56,78
CH ₄	0,20	0,12	0,20	0,18
N ₂	21,26	12,40	21,26	19,36
Ar	0,53	0,31	0,53	0,48
H ₂ O	61,68	35,96	—	—
Всего	171,50	100	109,82	100

Отношение пар:газ после конвертора СО первой ступени:

$$\frac{61,68}{109,82} = 0,562.$$

Тепловой баланс. Уравнение теплового баланса:

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

где Q_1 — тепло парогазовой смеси на входе; Q_2 — тепло реакции; Q_3 — тепло парогазовой смеси на выходе; Q_4 — потери тепла в окружающую среду.

Обозначим температуру парогазовой смеси на входе через $t_{вх}$. Тогда

$$Q_1 = (100 \cdot 1,382 + 71,5 \cdot 1,558) t_{вх} = 249,59 t_{вх} \text{ (кДж)};$$

$$Q_2 = \frac{9,82 \cdot 41000}{22,4} = 17970 \text{ (кДж)},$$

$$Q_3 = (109,82 \cdot 1,438 + 61,68 \cdot 1,575) 440 = 111200 \text{ (кДж)},$$

где 109,82 — объем сухой газовой смеси на выходе; 1,438 — средняя теплоемкость газовой смеси от 0 до 440°C; 61,68 — объем водяного пара; 1,575 — средняя теплоемкость пара от 0 до 440°C; 440 — температура на выходе. Q_4 принимаем равным 500 кДж.

Уравнение теплового баланса:

$$249,6 t_{вх} + 17970 = 111200 + 500,$$

откуда $t_{вх} = 380^\circ\text{C}$.

Конвертор СО второй ступени

Исходные данные. Температура парогазовой смеси на выходе 250°C; степень достижения равновесия 0,93; отношение пар:газ на входе 0,562.

Расчет ведем на 100 м³ сухого газа, поступающего в конвертор СО первой ступени.

Материальный баланс. Обозначим через x количество СО, прореагировавшего при достижении равновесия, м³.

Константа равновесия реакции (4) при 250°C равна 96:

$$K_4 = \frac{(21,5+x)(62,35+x)}{(3,98-x)(61,68-x)} = 96.$$

После математических преобразований получаем квадратное уравнение:

$$95x^2 - 6387,21x + 22226,2 = 0,$$

откуда $x = 3,6816$ (м³).

Фактически прореагировало СО:

$$3,6816 \cdot 0,93 = 3,42 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Количество и состав газа после конвертора СО второй ступени приведены в табл. 18.

Таблица 18. Количество и состав газа после конвертора СО второй ступени

Компонент	Влажный газ		Сухой газ	
	м ³	об. %	м ³	об. %
CO ₂	24,92	14,53	24,92	22,01
CO	0,56	0,33	0,56	0,49
H ₂	65,77	38,35	65,77	58,08
CH ₄	0,20	0,11	0,20	0,18
N ₂	21,26	12,40	21,26	18,77
Ar	0,53	0,31	0,53	0,47
H ₂ O	58,26	33,97	—	—
Всего	171,50	100	113,24	100

Отношение пар—газ:

$$\frac{58,26}{113,24} = 0,514.$$

Тепловой баланс. Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4.$$

Составляем те же уравнения, что и для конвертора СО первой ступени:

$$Q_1 = (109,82 \cdot 1,379 + 61,68 \cdot 1,535) t_{\text{вх}} = 245,6 t_{\text{вх}} \text{ (кДж)};$$

$$Q_2 = \frac{3,42 \cdot 41000}{22,4} = 6260 \text{ (кДж)}.$$

$$Q_3 = (113,24 \cdot 1,532 + 58,26 \cdot 1,379) 250 = 61296 \text{ (кДж)}.$$

Q_4 — принимаем равным 420 кДж.

Уравнение теплового баланса:

$$245,6 t_{\text{вх}} + 6260 = 420 + 61296,$$

откуда $t_{\text{вх}} = 226^\circ\text{C}$.

В табл. 19 приведен сводный газовый баланс по стадиям конверсии CH_4 и СО в расчете на 100 м³ природного газа и на 1 т NH_3 . Как и ранее, расход H_2 на 1 т NH_3 принят равным 2240 м³, считая на H_2 , содержащийся в газе после конверсии СО второй ступени. Из таблицы видно, что из 100 м³ природного газа после конверсии СО второй ступени получается 270,3 м³ H_2 .

Отсюда расход природного газа на 1 т NH_3 составляет:

$$\frac{2240 \cdot 100}{270,3} = 829 \text{ (м}^3\text{)}.$$

При двухступенчатом процессе конверсии CH_4 (табл. 13) суммарный расход природного газа на технологический процесс и обогрев трубчатой печи составляет 1044 м³ на 1 т NH_3 , т. е. на 25% больше. Однако для проведения автотермического процесса с более простым аппаратным оформлением требуется на 1 т NH_3 435 м³ технического O_2 .

Выбору наиболее рационального способа конверсии углеводородов предшествуют предварительные технико-экономические расчеты.

§ 8. РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ АППАРАТОВ

Производительность агрегата принимаем равной 1500 т NH_3 в сутки.

Расход природного газа на технологический процесс:

$$829 \cdot 1500 = 1243500 \text{ (м}^3\text{/сутки)},$$

Таблица 19. Газовый баланс при одноступенчатой автотермической конверсии природного газа под давлением 39,227·10⁵ Па

Компонент	Природный газ, м ³	Смешанный газ на входе в конвертор CH_4		Технический O_2		Воздух		Газ после конвертора CH_4		Газ после конвертора СО первой ступени		Газ после конвертора СО второй ступени	
		м ³	об. %	м ³	об. %	м ³	об. %	м ³	об. %	м ³	об. %	м ³	об. %
CO_2	0,08	0,08	0,07	—	—	—	—	48,02	11,68	88,36	19,58	102,41	22,01
CO	—	—	—	—	—	—	—	56,70	13,80	16,36	3,62	2,30	0,49
H_2	—	7,39	6,73	—	—	—	—	215,88	52,53	256,23	56,78	270,30	58,08
CH_4	93,70	93,79	85,27	—	—	—	—	0,82	0,20	0,82	0,18	0,82	0,18
N_2	1,45	3,91	3,55	0,52	1,0	82,94	78,0	87,36	21,26	87,36	19,36	87,36	18,77
Ar	—	0,06	0,05	1,05	2,0	1,06	1,0	2,17	0,53	2,17	0,48	2,17	0,47
O_2	—	—	—	50,91	97,0	22,33	21,0	—	—	—	—	—	—
C_3H_8	1,14	1,14	1,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_6	3,20	3,20	2,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	0,32	0,32	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	0,09	0,09	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	0,02	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Всего	100	110	100	52,48	100	106,33	100	410,95	100	451,30	100	465,36	100
На 1 т NH_3	829	911,9	—	435,0	—	881,5	—	3406,8	—	3741,3	—	3857,8	—

или

$$1243500:24=51812 \text{ (м}^3/\text{ч)}.$$

Расход азотоводородной смеси

$$51812 \cdot 0,1 = 5181 \text{ (м}^3/\text{ч)}.$$

Аппараты для очистки газа от серы

Для первой ступени очистки устанавливаем аппарат полочного типа, заполненный поглотителем на основе ZnO (ГИАП-10). Принимаем объемную скорость по природному газу равной 850 ч^{-1} и рассчитываем потребный объем поглотителя:

$$\frac{51812}{850} = 61 \text{ (м}^3\text{)}.$$

При внутреннем диаметре аппарата 3,2 м высота слоя поглотителя составит

$$\frac{61}{0,785 \cdot 3,2^2} = \frac{61}{8,0384} = 7,6 \text{ (м)}.$$

Для гидрирования устойчивых органических соединений S до H_2S на кобальтмолибденовом катализаторе принимаем объемную скорость 1300 ч^{-1} и определяем необходимый объем катализатора:

$$\frac{51812}{1300} = 40 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Аппарат полочного типа, внутренний диаметр 3,2 м, высота слоя катализатора 5 м. Катализатор располагается на двух полках.

Для поглощения образовавшегося H_2S устанавливаем третий аппарат полочного типа с внутренним диаметром 3,2 м, заполненный поглотителем на основе ZnO (ГИАП-10-2). Принимаем объемную скорость 1000 ч^{-1} , рассчитываем необходимый объем поглотителя:

$$\frac{51812}{1000} = 52 \text{ (м}^3\text{)}.$$

и высоту слоя поглотителя:

$$\frac{52}{8,0384} = 6,5 \text{ (м)}.$$

Конвертор CH_4

Аппарат шахтного типа с внутренней огнеупорной футеровкой. Корпус из углеродистой стали для безопасности снаружи защищен водяной рубашкой без давления. Нагретые потоки природного газа, водяного пара, O_2 и воздуха для получения смеси по возмож-

ности однородного состава смешиваются в смесителе, конструктивно совмещенном с конвертором.

Для предотвращения воспламенения реакционной смеси в объеме до ее поступления на катализатор линейная скорость на подходе к катализатору должна быть больше скорости распространения пламени. Свободный объем над катализатором должен быть сведен к минимуму.

Конвертор заполнен термостойким никелевым катализатором (например, ГИАП-3-6н) в виде цилиндрических гранул диаметром 8—12 мм.

Температура измеряется на выходе реакционной смеси из смесителя и в трех точках по высоте слоя катализатора. В случае обратного проскака пламени, вызывающего резкое возрастание температуры над слоем катализатора, срабатывает автоблокировка, и подача газа и O_2 в агрегат прекращается. Воспламенение реакционной смеси в объеме недопустимо не только из-за образования сажи в пламени, но и вследствие опасности вывода из строя смесительного устройства, изготовляемого из нержавеющей стали.

Для процесса конверсии углеводородов под давлением около $34,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$ принимаем объемную скорость по природному газу 1800 ч^{-1} . Тогда необходимый объем катализатора:

$$\frac{51812}{1800} = 28,8 \text{ (м}^3\text{)}.$$

При внутреннем диаметре конвертора CH_4 3,2 м общая высота слоя катализатора составит

$$\frac{28,8}{0,785 \cdot 3,2^2} = \frac{28,8}{8,0384} = 3,6 \text{ (м)}.$$

Конвертор CO первой ступени

Конвертор заполнен среднетемпературным железохромовым катализатором. Объемную скорость по сухому газу, поступающему в конвертор, принимаем 2000 ч^{-1} , при этом необходимый объем катализатора будет:

$$\frac{410,95 \cdot 518,12}{2000} = \frac{212921}{2000} = 106 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 410,95 — объем сухого газа после конвертора CH_4 из 100 м^3 природного газа (см. табл. 19).

Принимаем внутренний диаметр конвертора полочного типа 3,8 м. Тогда общая высота слоя катализатора составит:

$$\frac{106}{0,785 \cdot 3,8^2} = \frac{106}{11,3354} = 9,4 \text{ (м)}.$$

Катализатор располагается в двух корзинах.

Конвертор СО второй ступени

Конвертор загружен низкотемпературным цинкохромомедным катализатором. При объемной скорости 2800 ч^{-1} по сухому газу, поступающему в конвертор СО второй ступени, необходимый объем катализатора составит

$$\frac{451,3 \cdot 518,12}{2800} = \frac{233828}{2800} = 83,5 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 451,3 — объем сухого газа после конвертора СО первой ступени из 100 м^3 природного газа.

Принимаем аппарат полочного типа внутренним диаметром 3,8 м. Общая высота слоя катализатора, располагающегося на двух полках, составит

$$\frac{85}{11,3354} = 7,5 \text{ (м)}.$$

Котлы-утилизаторы после конвертора CH_4

Котлы предназначены для охлаждения конвертированного газа с 970 до 380°C с получением насыщенного водяного пара под давлением $P = 103,46 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и при $t = 314^\circ\text{C}$.

Количество сухого газа, выходящего из конвертора CH_4 , составляет $410,95 \text{ м}^3$ на 100 м^3 природного газа. Отношение пар:газ равно $0,715$.

Уравнение теплового баланса с учетом 1% потерь тепла в окружающую среду:

$$0,99(Q_1 - Q_2) = g(Q_3 - Q_4),$$

где Q_1 и Q_2 — тепло парогазовой смеси соответственно на входе и выходе из котла, кДж на 100 м^3 природного газа; g — количество образующегося пара, кг на 100 м^3 природного газа; Q_3 — энтальпия пара ($2716,8 \text{ кДж/кг}$); Q_4 — энтальпия питательной воды ($1253,5 \text{ кДж/кг}$).

$$Q_1 = (410,95 + 410,95 \cdot 0,715) 1,5332 \cdot 970 = 104,816 \cdot 10^4 \text{ (кДж)},$$

где $1,5332$ — средняя теплоемкость парогазовой смеси от 0 до 970°C ; 970 — температура на входе.

$$Q_2 = (410,95 \cdot 1,3482 + 410,95 \cdot 0,715 \cdot 1,5608) 380 = 386230 \text{ (кДж)},$$

где $410,95$ и $410,95 \cdot 0,715$ — объем сухого газа и пара; $1,3482$ и $1,5608$ — средняя теплоемкость газа и пара от 0 до 380°C ; 380 — температура на выходе.

Количество передаваемого тепла с учетом 1% потерь:

$$0,99(104,816 \cdot 10^4 - 386230) = 655310 \text{ (кДж)}.$$

Количество пара, снимаемого с двух котлов-утилизаторов, в расчете на 100 м^3 природного газа:

$$g = \frac{655310}{2716,8 - 1253,5} = 447,8 \text{ (кг)}.$$

При производительности агрегата по природному газу $51812 \text{ м}^3/\text{ч}$ суммарная тепловая нагрузка котлов (Q) и общий сьем пара G составляет:

$$Q = 655310 \cdot 518,12 = 339,5 \cdot 10^6 \text{ (кДж/ч)};$$

$$G = 447,8 \cdot 518,12 = 232 \text{ (т/ч)}.$$

Котел-утилизатор после конвертора СО первой ступени

Котел предназначен для охлаждения конвертированного газа с 440 до 330°C с получением насыщенного водяного пара при $P = 103,46 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $t = 314^\circ\text{C}$.

Количество сухого газа, выходящего из конвертора СО первой ступени, составляет $451,3 \text{ м}^3$ из 100 м^3 природного газа. Отношение пар:газ равно $0,562$.

Уравнение теплового баланса с учетом 1% потерь тепла в окружающую среду:

$$0,99(Q_1 - Q_2) = g(Q_3 - Q_4).$$

Составляем уравнения так же, как для котлов после конвертора CH_4 (обозначения те же):

$$Q_1 = (451,3 \cdot 1,4377 + 451,3 \cdot 0,562 \cdot 1,5751) 440 = 461260 \text{ (кДж)};$$

$$Q_2 = (451,3 \cdot 1,4185 + 451,3 \cdot 0,562 \cdot 1,5483) 330 = 340850 \text{ (кДж)}.$$

Количество передаваемого тепла с учетом 1% потерь:

$$0,99(461260 - 340850) = 119200 \text{ (кДж)}.$$

Количество образующегося пара на 100 м^3 природного газа:

$$g = \frac{119200}{2716,8 - 1253,5} = 81,4 \text{ (кг)}.$$

Суммарная тепловая нагрузка Q и общий сьем пара с котла G :

$$Q = 119200 \cdot 518,12 = 61,76 \cdot 10^6 \text{ (кДж/ч)}.$$

$$G = 81,4 \cdot 518,12 = 42,1 \text{ (т/ч)}.$$

§ 9. РАСЧЕТ ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ О КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Исследования В. И. Атрощенко, Г. Л. Звягинцева и других показали, что паровая каталитическая конверсия природного газа под давлением до $401 \cdot 10^4 \text{ Па}$ описывается уравнением:

$$-\frac{dp_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} \left[1 - \frac{1 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{K_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right], \quad (46)$$

где p_i — парциальное давление соответствующего компонента конвертированного газа, Па; τ — время контакта, с; K_1 — константа

равновесия реакции (1), Па²; k — константа скорости реакции Па·с⁻¹.

В зависимости от температуры газа в слое катализатора на зерне промышленного размера константа скорости может быть рассчитана по формуле

$$k_{\text{пр}} = 3,92 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{10921}{T_r}\right) \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (47)$$

Вследствие конструктивных особенностей радиационной камеры и трубных экранов реальный трубчатый реактор характеризуется ярко выраженными неизо термическими условиями работы как по высоте, так и в горизонтальном сечении трубок. Изменение температуры по высоте наиболее заметно. При этом линия распределения температуры может быть определена по опытным данным (температура парогазовой смеси на входе $t_{\text{вх}} = 523^\circ\text{C}$ и выход реактора $t_{\text{вых}} = 825^\circ\text{C}$).

$$T_r = 100x^{0,46} + 823\text{K},$$

где x — расстояние от входа до данного сечения трубки, м.

Для упрощения расчетов реакционного объема расчет неизо термического реактора сводится к расчету изотермического реактора при среднеинтегральной температуре:

$$T_{\text{ср}} = \frac{1}{H} \int_0^H (100x^{0,46} + 823) dx = 68,5H^{0,46} + 823\text{K}, \quad (49)$$

где H — длина облучаемой части реакционной трубки, м.

Объемную скорость конвертируемого природного газа (v_0 , с⁻¹) в пересчете на нормальные условия определяем по формуле:

$$v_0 = \frac{3,276 \cdot 10^7 m k_{\text{пр}}}{(3+a)T_{\text{ср}} F \Phi}, \quad (50)$$

где m — доля свободного объема между гранулами катализатора; a — объемное соотношение пар:природный газ; F и Φ — функции, зависящие от значений степеней конверсии CH_4 (α , доли ед.) и CO (β , доли ед.), состава конвертируемой парогазовой смеси, давления (P , Па), температуры, содержания CH_4 в сухом конверторном газе (f , доли ед.) и появляющиеся соответственно при интегрировании уравнения (46) и определении объема конвертированного газа.

$$F = \int_0^a \frac{\alpha(a-\alpha)d\alpha}{(4-a_0)\alpha^4 - b\alpha^2 - c\alpha + d}, \quad (51)$$

где $a_0 = \frac{27P^2}{k_1}$; $b = 3a^2 + 2a + 3$; $c = a^3 - a^2 - a + 1$; $d = a(a+1)^2$.

Величины F и Φ с достаточной для технологических расчетов точностью определяют по уравнениям

$$F = \frac{1,15a}{\sqrt{\delta_1}} \left(\lg \left| \frac{2(4-a_0)\alpha^2 - b - \sqrt{\delta_1}}{2(4-a_0)\alpha^2 - b + \sqrt{\delta_1}} \right| - \lg \left| \frac{-b - \sqrt{\delta_1}}{-b + \sqrt{\delta_1}} \right| \right) - \frac{2,3(-b + \sqrt{\delta_1})}{\sqrt{\delta_1} \sqrt{\delta_2}} \lg \left| \frac{4(4-a_0)\alpha - \sqrt{\delta_2}}{4(4-a_0)\alpha + \sqrt{\delta_2}} \right| \frac{2(b + \sqrt{\delta_1})}{\sqrt{\delta_1} \sqrt{-\delta_3}} \operatorname{arctg} \frac{4(4-a_0)\alpha}{\sqrt{\delta_3}}, \quad (51a)$$

где при

$$\begin{aligned} (4-a_0) < 0 \quad \delta_1 &= b^2 - 4(4-a_0)d; \\ \delta_2 &= -8(4-a_0)(-b + \sqrt{\delta_1}); \\ \delta_3 &= 8(4-a_0)(b + \sqrt{\delta_1}) \quad \text{и} \\ \Phi &= 100a - 2fV + M_2, \end{aligned} \quad (52)$$

где V — объем сухого газа на выходе трубчатого реактора (кубические метры, получающиеся из 100 м³ поступающего на конверсию природного газа), M_2 и далее M_i — величина, зависящая от состава газовой смеси.

Величину V находим на ЭВМ в режиме решения алгебраических уравнений из квадратного уравнения, выведенного в соответствии с методикой составления балансовых уравнений (16) — (23):

$$\begin{aligned} V^2 [K_4(8f^2 + 6f + 1) - (1 + 3f)] + V \{M_3 + (1 + 3f)M_1 - \\ - K_4[(1 + 4f)(100a + M_2) + (1 + 2f)M_4]\} + \\ + [K_4(100a + M_2)M_4 - M_1 \cdot M_2] = 0, \end{aligned} \quad (53)$$

где K_4 — константа равновесия реакции (4); $M_1 = \text{H}_{\text{CH}_4} + 2\text{H}_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3\text{H}_{\text{C}_3\text{H}_8} + 4\text{H}_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 5\text{H}_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 6\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + \text{H}_{\text{CO}_2} + \text{H}_{\text{N}_2} + 0,01S(\text{H}'_{\text{CH}_4} + \text{H}'_{\text{N}_2} + \text{H}'_{\text{Ar}})$; $M_2 = 3\text{H}_{\text{CH}_4} + 5\text{H}_{\text{C}_2\text{H}_6} + 7\text{H}_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9\text{H}_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 11\text{H}_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 13\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + \text{H}_{\text{CO}_2} + \text{H}_{\text{N}_2} + 0,01S(3\text{H}'_{\text{CH}_4} + \text{H}'_{\text{N}_2} + \text{H}'_{\text{Ar}} + \text{H}'_{\text{H}_2})$; $M_3 = 4\text{H}_{\text{CH}_4} + 7\text{H}_{\text{C}_2\text{H}_6} + 10\text{H}_{\text{C}_3\text{H}_8} + 13\text{H}_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 16\text{H}_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 19\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + \text{H}_{\text{N}_2} + 0,01S(4\text{H}'_{\text{CH}_4} + \text{H}'_{\text{N}_2} + \text{H}'_{\text{Ar}} + \text{H}'_{\text{H}_2})$; $M_4 = 5\text{H}_{\text{CH}_4} + 9\text{H}_{\text{C}_2\text{H}_6} + 13\text{H}_{\text{C}_3\text{H}_8} + 17\text{H}_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 21\text{H}_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 25\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + \text{H}_{\text{CO}_2} + \text{H}_{\text{N}_2} + 0,01S(5\text{H}'_{\text{CH}_4} + \text{H}'_{\text{N}_2} + \text{H}'_{\text{Ar}} + \text{H}'_{\text{H}_2})$. Здесь приняты следующие обозначения: H_i и H'_i — содержание данного компонента соответственно в природном газе и азотоводородной смеси, подаваемым на конверсию, об.%; S — количество азотоводородной смеси, добавляемое к природному газу перед гидрированием сернистых соединений, м³ на 100 м³ природного газа.

Уравнения (52) и (53) очень удобны для машинного расчета материального баланса конверсии CH_4 . При этом содержания компонентов конвертированного газа H_2'' (кубические метры, по-

лучающиеся из 100 м³ природного газа) следует рассчитывать по формуле

$$H''_{CO_2} = V(1+3f) - M_3; \quad (54)$$

$$H''_{CO} = M_4 - V(1+4f); \quad (54a)$$

$$H''_{H_2} = V - M_1; \quad (54b)$$

$$H''_{H_2O} = 100a - V(1+2f) + M_2; \quad (54b)$$

$$H''_{Ar} = 0,01S'_{Ar}; \quad (54r)$$

$$H''_{N_2} = H_{N_2} + 0,01SH'_{N_2}. \quad (54d)$$

Относительное содержание CH_4 в сухом конвертированном газе находим по формуле

$$f = \frac{1-a}{1+3a+\beta}; \quad (55)$$

α и β определяют графическим методом, решая с помощью ЭВМ уравнения (5), (6). В пределах точности данного метода эти уравнения можно применять для расчета равновесного состава конвертированного газа независимо от состава исходной углеводородной смеси.

После алгебраических преобразований из уравнений (5), (6) получим систему уравнений:

$$Y_1 = \beta^4 + H\beta^3 + M\beta^2 + L\beta + \mathcal{C} = 0; \quad (5a)$$

$$Y_2 = I\beta^2 - \mathcal{Y}\beta + \mathcal{Z} = 0, \quad (6a)$$

где $H = 8a$; $M = 18a^2$; $L = \frac{K_1}{p^2} [4a^3 + 4aa^2 + (a+1)(a-3)a - (a+1)^2]$;

$\mathcal{C} = \frac{K_1}{p^2} [(4-a_0)a^4 - ba^2 - ca + d]$; $I = (K_4 - 1)$; $\mathcal{Y} = (aK_4 + 3a)$; $\mathcal{Z} = K_4a(a-a)$.

Затем для заданных значений p , T и a при изменяющихся (от 0 до 1) с определенным шагом значениях α в автоматическом режиме определяем коэффициенты H , M , L , $\mathcal{C}$, I , $\mathcal{Y}$, $\mathcal{Z}$ и далее в режиме решения алгебраических уравнений находим корни уравнений (5a) и (6a). Из числа действительных корней этих уравнений выбираем корни, наиболее реально соответствующие выбраным условиям конверсии. После этого строим графики функций $\beta = Y_1(\alpha)$ и $\beta = Y_2(\alpha)$ в координатах $\beta - \alpha$.

В точке пересечения этих графиков значения α и β удовлетворяют одновременно решениям уравнений (5a), (6a) или (5), (6) и, следовательно, являются равновесными степенями конверсии CH_4 и CO для соответствующих условий конверсии.

Для определения констант равновесия реакций (1) и (4) при математическом моделировании применяем также аналитические зависимости

$$\lg K_1 = \frac{9840}{T} + 8,3431 \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} T + 0,178 \cdot 10^{-6} T - 11,96 + 9,983, \quad (56)$$

где 9,983 — число, учитывающее перевод размерности величины K_1 из атм² в Па².

$$\lg K_4 = \frac{2217,5}{T} + 0,2971 \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,0508 \cdot 10^{-6} T^2 - 3,26. \quad (57)$$

Скорость превращения парогазовой смеси в конечные продукты зависит от распределения температурных полей, скорости передачи тепла и гидродинамического сопротивления в слое катализатора и, главным образом, от скоростей химических реакций на поверхности катализатора. Математическая модель суммарного процесса включает в себя соответствующие математические описания указанных элементарных процессов.

Материал и толщину стенки трубы выбирают такими, чтобы обеспечивались безопасные условия работы в течение 80000—100000 ч.

Поэтому математическое описание суммарного процесса необходимо дополнить уравнением прочности, включающим в себя допустимую длительную прочность материала труб. Следует также учитывать невозможность стационарности работы катализатора в промышленных условиях. Обычно при расчетах объема катализатора это обстоятельство учитывают с помощью коэффициента запаса.

Если тепловые, гидродинамические и прочностные условия не лимитируют скорость суммарного процесса, максимально возможную объемную скорость природного газа $v_0^{\max}$ рассчитываем по уравнению (50), а объем загруженного в трубы катализатора — по формуле

$$V_p = \frac{c_3 L}{v_0^{\max}}, \quad (58)$$

где L — количество природного газа, подаваемое в реакционные трубы, м³/с; c_3 — коэффициент запаса. Внутренний диаметр реакционных труб (d_b , м) и число труб (n) определяем по формулам:

$$d_b = \frac{4c_3 L q}{Q_p v_0^{\max}}, \quad (59)$$

$$n = \frac{Q_p^2 v_0^{\max}}{4\pi c_3 L q^2 H}, \quad (60)$$

где q — теплонпряжение поверхности труб, Вт/м²; Q_p — количество тепла, передаваемое через стенки реакционных труб (определяем на основании теплового баланса трубчатой печи), Вт.

На основании вышесказанного произведем конструктивный расчет трубчатого конвертора CH_4 .

Исходные данные: $L=10,972 \text{ м}^3/\text{с}$; $a=3,7$; $P_{\text{ср}}=353 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $m=0,5$; $S=10 \text{ м}^3/100 \text{ м}^3$ природного газа; $H=10 \text{ м}$; $f=0,09$; $c_3=-2,0$; $t_{\text{вх}}=525^\circ\text{C}$; $t_{\text{вых}}=825^\circ\text{C}$; $q=8,723 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$.

Состав природного газа и азотоводородной смеси примем такой же, как в табл. 6. Расчеты ведем на ЭВМ «Наири» в счетном режиме.

1. По формуле (49) находим среднеинтегральную температуру в трубах:

$$t_{\text{ср}}=747,53^\circ\text{C}.$$

2. По формуле (47) определяем константу скорости реакции:

$$k_{\text{пром}}=8,83 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{с}^{-1}.$$

3. По формулам (56) и (57) вычисляем значения константы равновесия реакций (1) и (4):

$$K_1=3,750 \cdot 10^{11} \text{ Па}^2; K_4=1,298.$$

4. По уравнению (5а) и (6а) находим равновесные степени конверсии CH_4 и CO

$$\alpha_p=0,530; \beta_p=0,350.$$

В промышленном реакторе принимаем $\alpha=0,98$; $\alpha_p=0,519$; $\beta=0,530$.

5. Для заданных условий по формулам (51) и (51а) находим:

$$\begin{aligned} a_0 &= 897,23; (4-a_0) = -893,23; b = 51,47; \\ c &= 34,27; d = 81,733; \delta_1 = 3572,92; \sqrt{\delta_1} = 542,839; \\ \delta_2 &= 3511244,25; \sqrt{\delta_2} = 1873,831; \delta_3 = -4246837,0; \\ \sqrt{-\delta_3} &= 2060,786. \end{aligned}$$

Тогда согласно формуле (51а) $F(\alpha)=0,0137$.

6. Используя уравнение (55), находим содержание CH_4 в сухом конвертированном газе при среднеинтегральной температуре $f(1020,53)=0,165$.

7. Определяем величину $\Phi(\alpha)$. Предварительно при выбранных составах исходных газов находим: $M_1=109,484$; $M_2=320,94$; $M_3=426,33$; $M_4=531,88$.

Тогда уравнение (53) преобразуется:

$$0,254V^2 - 923,557V + 302445,992 = 0.$$

Отсюда $V=364,0 \text{ м}^3$ на 100 м^3 природного газа. Следовательно, $\Phi(\alpha)=625,42 \text{ м}^3$ природного газа.

Таким образом, с использованием уравнения (50) и найденных выше величин

$$v_o^{\text{max}}=0,704 \text{ с}^{-1},$$

объем загружаемого катализатора $V_p=31,15 \approx 31,2 \text{ м}^3$.

8. Количество тепла, передаваемое через стенки реакционных труб, по данным табл. 8 принимаем равным $1,055 \cdot 10^8 \text{ Вт}$, $d_n=0,103 \text{ м}$.

9. Находим число труб по формулам (60): $n=373,6 \approx 374$ штуки.

При допустимой длительной прочности для материала труб $\sigma_{\text{доп}}$ и коэффициенте запаса прочности 1,5 допускаемые напряжения

$$[\sigma] = \frac{\sigma_{\text{доп}}}{1,5} = 1,795 \cdot 10^7 \text{ Па}.$$

Приняв толщину стенки $\delta=0,02 \text{ м}$ и коэффициент прочности сварного шва $\varphi=0,70$, проверяем реакционную трубу на прочность:

$$\varphi = \frac{P(d_n + \delta)}{2\delta\varphi} = \frac{353 \cdot 10^4 (0,103 + 0,02)}{2 \cdot 0,02 \cdot 0,7} = 1,551 \cdot 10^7 \text{ Па}.$$

Условие прочности выполнено. Таким образом, выбрана труба с наружным диаметром $d_n=0,143 \text{ м}$ ($d_n=d_b+2\delta$).

10. Оцениваем основные габариты трубчатой печи. Выбираем двухрядный экран с постоянным шагом, так как при этом длина печи наименьшая. Число реакционных труб, приходящихся на 1 м печи, составляет: $1:0,143=6,99$. Общая длина трубного экрана равна $374:6,99=53,48 \text{ м}$. При двухкамерном расположении трубного экрана в каждой камере длина камеры будет:

$$l_k=53,48:2=26,74 \text{ (м)}.$$

Количество реакционных труб в каждой камере составляет $374:2=187$. Разбиваем камеру на 10 секций. Тогда в каждой секции получится по 19 труб. Длина трубного экрана в секции $26,7:10=2,7 \text{ м}$. Принимаем общую длину секции равной 3,2 м. Длина радиационной части печи камеры составляет $l_{p,k}=3,2 \times 10=32 \text{ м}$.

Приняв расстояние от трубного экрана до кирпичной кладки и толщину кладки равными соответственно 0,70 и 0,25 м определим общую ширину радиационной камеры:

$$S_{p,k}=4 \cdot 0,25 + (2 \cdot 0,7 + 0,143)2 = 4,29 \approx 4,3 \text{ (м)},$$

где $0,247=1,73d_n=1,73 \cdot 0,143$ — расстояние между рядами труб, м.

Высота реакционной трубы $H_{p,t}=10+4=14 \text{ м}$. Здесь дополнительные 4 м конструктивно выбраны на установку фланцев, компенсаторов и других устройств.

Таким образом, габариты радиационной части трубчатой печи прямоугольного сечения для конверсии природного газа будут такими:

$$l_{p,p} S_{p,p} H_{p,p} = 32 \text{ м} \cdot 4,3 \text{ м} \cdot 14 \text{ м} = 1926 \text{ м}^3.$$

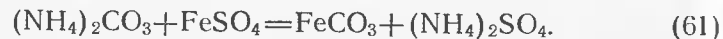
МЕТОД РАСЧЕТА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРА

В настоящее время конверсия СО водяным паром осуществляется в основном на железохромовом среднетемпературном катализаторе, состоящем из оксидов железа и хрома. Этот катализатор разработан сотрудниками ГИАП и выпускается под индексом 481 и 482. Наибольшую активность он проявляет при 380—500°C. Основные характеристики катализатора следующие:

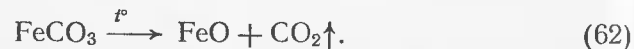
Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 , мас. %	Не менее 89—91
Содержание хрома в пересчете на Cr_2O_3 , мас. %	Не менее 7—7,6
Содержание серы в пересчете на SO_3 , мас. %	Не более 0,3—0,4
Сумма примесей CaO , MgO , SiO_2 , мас. %	Остальное
Диаметр зерен, мм	$(5-8) \pm 0,1$
Насыпная масса, кг/л	1,05—1,25
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,9—2,3
Механическая прочность	
на истираемость, %	Не более 0,4
на раскалывание, кг/см ²	
средняя	15
минимальная	12
Активность, константа скорости при 350°C, $\text{H} \cdot \text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$	1,3
Энергия активации, кДж	86—100
Удельная поверхность, м ² /г	25—30
Пористость, %	57

Производство железохромового катализатора состоит из трех стадий: приготовление исходных растворов; получение оксидного железа; приготовление катализатора.

Предварительно приготовленные растворы FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ соответственно из реакторов-растворителей 1 и 2 (см. рис. 3) насосами перекачиваются в реактор-осадитель 3, где протекает реакция образования FeCO_3 :



Реактор-осадитель снабжен барботером для перемешивания растворов с помощью N_2 и змеевиком для подогрева реакционной смеси паром. Полученная суспензия FeCO_3 самотеком сливается в сгуститель 4, где происходит частичное отделение пульпы от раствора. Из сгустителя пульпа FeCO_3 подается на вакуум-фильтр 5 для фильтрования. Отфильтрованный сырой FeCO_3 поступает в сушильный барабан 6, где за счет тепла топочных газов разлагается с образованием FeO и CO_2 :



Здесь же частично происходит окисление FeO до Fe_2O_3 при помощи O_2 , содержащегося в топочных газах:

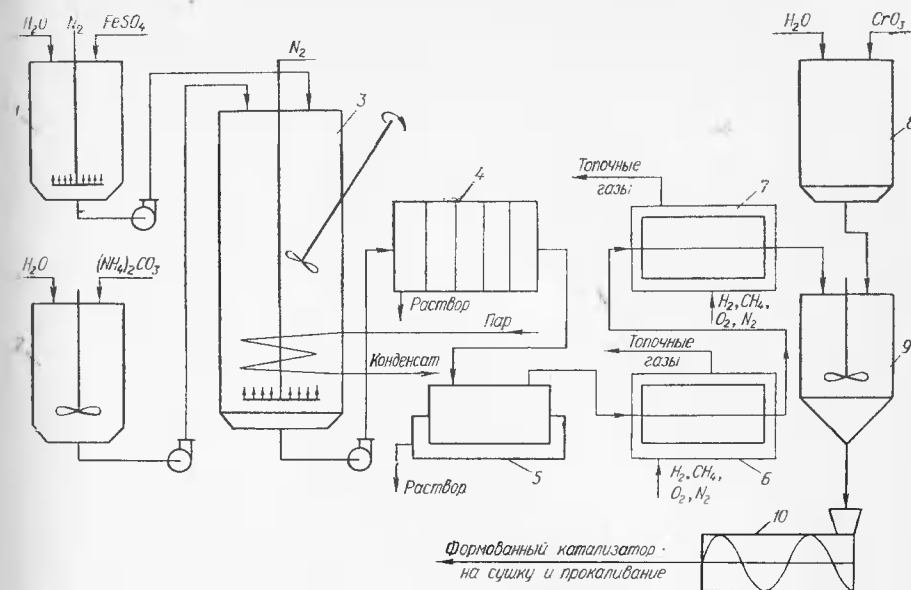
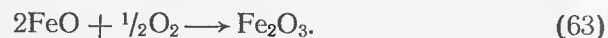
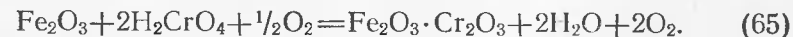


Рис. 3. Схема производства железохромового катализатора.

Сухие FeCO_3 и FeO из сушильного барабана поступают в барабан 7 для прокаливания, где карбонат разлагается полностью

$$2\text{FeCO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + Q = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2. \quad (64)$$

Оксид железа (II) из барабана 7 подается для охлаждения, а затем поступает в снабженный мешалкой смеситель 9, куда из реактора-растворителя 8 добавляют определенное количество раствора хромовой кислоты. Перемешанную массу пропускают через шнековый пресс, проваливают, сушат и прокаливают. При этом хромовая кислота разлагается и образуется структурная решетка железохромового катализатора:



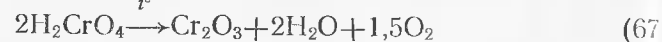
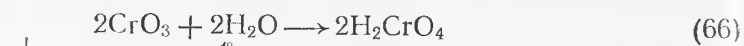
После прокаливания катализатор охлаждают, дробят, просеивают и упаковывают в барабаны.

§ 1. РАСЧЕТ СЫРЬЯ НА 1 Т КАТАЛИЗАТОРА

Задаемся составом готового катализатора (мас. %): Fe_2O_3 — 88,0; Cr_2O_3 — 7,0; SO_3 — 0,4; $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$ — 4,6.

Тогда в 1 т катализатора будет содержаться: Fe_2O_3 — 880 кг; Cr_2O_3 — 70 кг; SO_3 — 4 кг; $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$ — 46 кг. Итого — 1000 кг.

1. Поскольку для получения Cr_2O_3 применяется 99%-ный хромовый ангидрид, рассчитаем сколько его нужно для получения 70 кг Cr_2O_3 в готовом катализаторе согласно уравнению реакций:



$$G_{\text{CrO}_3} = \frac{2 \cdot 100 \cdot 70}{152} = 92,1 \text{ (кг)},$$

где 100 — молекулярная масса CrO_3 , кг; 152 — молекулярная масса Cr_2O_3 , кг; 70 — содержание Cr_2O_3 в готовом катализаторе, кг.

Тогда расход 99%-ного CrO_3 составит

$$\frac{100 \cdot 92,1}{99} = 93 \text{ (кг)}.$$

2. Рассчитаем необходимое количество FeSO_4 , гидратированного семью молекулами воды. В результате взаимодействия растворов FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образуется осадок FeCO_3 , который при прокаливании разлагается до Fe_2O_3 .

Рассчитаем количество FeCO_3 , необходимое для получения 880 кг Fe_2O_3 , по реакции (64):

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{2 \cdot 116 \cdot 880}{160} = 1276 \text{ (кг)},$$

где 116 — молекулярная масса FeCO_3 , кг; 880 — содержание Fe_2O_3 в готовом катализаторе, кг; 160 — молекулярная масса Fe_2O_3 , кг.

Для получения 1276 кг FeCO_3 согласно реакции (61) потребуются FeSO_4 :

$$G_{\text{FeSO}_4} = \frac{152 \cdot 1276}{116} = 1672 \text{ (кг)},$$

где 152 — молекулярная масса FeSO_4 , кг; 1276 — количество FeCO_3 , кг; 116 — молекулярная масса FeCO_3 , кг.

Поскольку исходным сырьем для получения FeCO_3 является $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, его расход составит

$$G_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{1672 \cdot 278}{152} = 3058 \text{ (кг)},$$

где 1672 — количество FeSO_4 , кг; 278 — молекулярная масса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, кг.

В производстве катализатора применяется 53%-ный раствор FeSO_4 , следовательно его потребуется:

$$G = \frac{100 \cdot 1672}{53} = 3154,7 \text{ (кг)}.$$

3. Рассчитаем количество $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, необходимое для осаждения железа по реакции (61):

$$G_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = \frac{1276 \cdot 96}{116} = 1056 \text{ (кг)},$$

где 96 — молекулярная масса $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, кг.

Теоретические расходные коэффициенты сырья на 1 т катализатора без учета потерь будут следующими (кг): CrO_3 — 93,0; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 3154,7; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — 1056,0. Обычно практические расходные коэффициенты на 1 т готового катализатора принимаются следующими (кг): CrO_3 — 99,3; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 3500; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — 1462.

§ 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ПО СТАДИЯМ

Растворение FeSO_4 . Количество FeSO_4 , содержащегося в 3500 кг $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, составит

$$G_{\text{FeSO}_4} = \frac{3500 \cdot 152}{278} = 1913,6 \text{ (кг)},$$

воды будет

$$3500 - 1913,6 = 1586,4 \text{ (кг)}.$$

Из 1913,6 кг FeSO_4 20%-ного раствора получится:

$$\frac{100 \cdot 1913,6}{20} = 9568 \text{ (кг)}.$$

Количество воды, необходимое для приготовления такого количества 20%-ного раствора:

$$9568 - 3500 = 6068 \text{ (кг)}.$$

Согласно практическим данным, при фильтровании 20%-ного раствора FeSO_4 потери его составляют 186 кг на 1 т катализатора, которые затем восполняются катализаторной мелочью. Исходя из этого отфильтрованного раствора FeSO_4 будет

$$9568 - 186 = 9382 \text{ (кг)}.$$

Разбавление раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Определим количество 13%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, получаемого из 1462 кг $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

$$G_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3} = \frac{100 \cdot 1462}{13} = 11246 \text{ (кг)}.$$

Для приготовления 13%-ного раствора потребуется воды:

$$11246 - 1462 = 9784 \text{ (кг)}.$$

Принимая, исходя из практических данных, потери NH_3 при разбавлении 10 кг на 1 т катализатора, определяем, что $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ уменьшается до 11236 кг.

Осаждение железа в виде карбоната. Определим количество суспензии, образующейся при осаждении 20%-ного раствора FeSO_4 , 13%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

$$G_c = 9382 + 11236 = 20618 \text{ (кг)}.$$

Сгущение полученной пульпы. Определяем количество пульпы FeCO_3 , если известно, что она составляет 30% от всего количества суспензии:

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{20618 \cdot 30}{100} = 6185,4 \text{ (кг)}.$$

Осветленного раствора в результате сгущения образуется

$$20618 - 6185,4 = 14432,6 \text{ (кг)}.$$

Первичное фильтрование. В результате фильтрования отделяется 60% пастообразной FeCO_3 , что составляет

$$\frac{6185,4 \cdot 60}{100} = 3711,24 \text{ (кг)}.$$

Для промывки обычно используется 3000 кг воды, тогда всего на фильтрование подается пульпы:

$$6185,4 + 3000 = 9185,4 \text{ (кг)}.$$

При этом маточного раствора будет

$$9185,4 - 3711,24 = 5474,16 \text{ (кг)}.$$

Репульпация пасты. Определим количество 15,4%-ной суспензии FeCO_3 , получающейся из 3711,2 кг, т. е. из пасты FeCO_3 :

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{3711,2 \cdot 100}{15,4} = 24100 \text{ (кг)}.$$

Воды в этом случае потребуется

$$24100 - 3711,24 = 20388,76 \text{ (кг)}.$$

Вторичное фильтрование. Рассчитываем количество пасты, если известно, что в пасте содержится 61,5% FeCO_3 :

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{24100 \cdot 8,7}{100} = 2094 \text{ (кг)}.$$

Сушка FeCO_3 . Задасемся исходными параметрами: начальная влажность $W_1 = 22\%$; конечная влажность $W_2 = 0,5\%$. Тогда количество FeCO_3 , выходящее из сушильного барабана, составит

$$2094 \cdot \frac{(100 - 22)}{(100 - 0,5)} = 1641,5 \text{ (кг)}.$$

Следовательно, количество воды, удаленной в результате сушки, будет

$$2094 - 1641,5 = 452,5 \text{ (кг)}.$$

Прокаливание FeCO_3 . (При прокаливании протекают реакции 62—64). Определяем количество Fe_2O_3 , образующееся при прокаливании FeCO_3 в прокалочном барабане

$$G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{1641,5 \cdot 160}{2 \cdot 116} = 1132,0 \text{ (кг)},$$

где 116 — молекулярная масса FeCO_3 , кг; 160 — молекулярная масса Fe_2O_3 , кг.

Тогда количество 100%-ной Fe_2O_3 составит

$$1132,0 \cdot 0,87 = 984 \text{ (кг)},$$

где 0,87 — содержание основного компонента в Fe_2O_3 .

Растворение хромового ангидрида. Определяем количество раствора хромовой кислоты концентрации 300 г/л, образующейся при растворении 99,3 кг CrO_3 :

$$G_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = \frac{99,3 \cdot 1000}{300} = 331 \text{ (кг)}.$$

В этом количестве раствора содержится воды

$$331 - 99,3 = 231,7 \text{ (кг)}.$$

Смешивание и формование катализаторной массы. Общее количество катализаторной массы: Fe_2O_3 — 984 кг; H_2CrO_4 — 331 кг; катализаторной мелочи — 50 кг. Итого: 1365 кг.

Проявление катализаторной массы. При естественной усушке, исходя из практических данных, обычно удаляется 5,0 кг воды. Тогда формованной катализаторной массы будет

$$1365 - 5 = 1360 \text{ (кг)}.$$

Прокалка формованной катализаторной массы. Определяем количество готового железохромового катализатора, которое получится из 1360 кг катализаторной массы, согласно реакции (65), протекающей в прокалочной печи

$$G_{\text{кат}} = \frac{1360 \cdot 312}{396} = 1072 \text{ (кг)},$$

где 312 — молекулярная масса $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, кг; 396 — молекулярная масса $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{CrO}_4$, кг.

Для прокалки катализатора расходуется отопительный газ следующего состава (об.%): H_2 — 68; CH_4 — 6; N_2 — 22; Ar — 4.

Количество кислорода, необходимое для создания окислительной среды при прокалке катализаторной массы, составит

$$G_{\text{O}_2} = \frac{1360 \cdot 16 \cdot 22,4}{396 \cdot 32} = 38,5 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 16 — атомная масса O_2 ; 22,4 — объем 1 кг-моль газа.

Прирав, что воздух содержит 21% O_2 и 79% N_2 , определим количество N_2 :

$$G_{N_2} = \frac{38,5 \cdot 79}{21} = 145 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Общее количество воздуха $38,5 - 145 = 183,5 \text{ м}^3$.

Дробление, просев и затаривание катализатора. При дроблении потери составляют 6 кг на 1 т катализатора, такие же потери принимаем и при затаривании. С катализаторной мелочью уходит 60 кг. Тогда количество готового железохромового катализатора составит

$$1072 - (6 + 6 + 60) = 1000 \text{ (кг)}.$$

§ 3. ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА

Если принять производительность реактора 7 т в сутки, то на осаждение поступает

$$G_{FeSO_4} = \frac{9382 \cdot 7}{24} = 2736,5 \text{ (кг/ч)}$$

и

$$G_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{11236 \cdot 7}{24} = 3269,5 \text{ (кг/ч)}.$$

Из расчета материального баланса известно, что в процессе приготовления 1 т катализатора образуется 5154,5 кг пульпы $FeCO_3$ и 15463,5 кг осветленного раствора $(NH_4)_2SO_4$.

Количество пульпы $FeCO_3$, образующейся в реакторе, составит

$$G_{FeCO_3} = \frac{5154,5 \cdot 7}{24} = 1500 \text{ (кг/ч)},$$

а количество раствора

$$G_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{15463,5 \cdot 7}{24} = 4500 \text{ (кг/ч)}.$$

Приход тепла. С раствором $FeSO_4$

$$Q_1 = 2736,5 \cdot 1,104 \cdot 75 = 226582 \text{ (кДж/ч)},$$

где 1,104 — средняя теплоемкость раствора $FeSO_4$, кДж/(кг·°C); 75 — температура раствора, °C.

С раствором $(NH_4)_2CO_3$

$$Q_2 = 3269,5 \cdot 3,112 \cdot 35 = 356114 \text{ (кДж/ч)}.$$

С греющим паром

$$Q_3 = xi = 2750x \text{ (кДж/ч)},$$

где x — количество греющего пара, кг; $i = 2750$ — энтальпия пара при 143°C и $p = 4$ атм.

Приход тепла будет

$$Q_{пр} = 226582 + 356114 + 2750x = 582696 + 2750x.$$

Расход тепла. С раствором $FeCO_3$

$$Q'_1 = 1500 \cdot 0,798 \cdot 65 = 77805 \text{ (кДж/ч)}.$$

с раствором $(NH_4)_2SO_4$

$$Q'_2 = 4500 \cdot 3,09 \cdot 65 = 905513 \text{ (кДж/ч)}.$$

Потери тепла в окружающую среду принимаем 5% от прихода

$$Q'_3 = 0,05 (582696 + 2750x) = 29135 + 137,5x.$$

Расход тепла

$$Q_p = 77805 + 905513 + 29135 + 137,5x = 1012453 + 137,5x.$$

$$Q_{пр} = Q_p$$

$$582696 + 2750x = 1012453 + 137,5x.$$

откуда $x = 164,5 \text{ (кг/ч)}.$

Тепловой баланс реактора

Приход тепла ($Q_{пр}$)	кДж	Расход тепла (Q_p)	кДж
с раствором $FeSO_4(Q_1)$	226582	с раствором $FeCO_3(Q'_1)$	77805
с раствором $(NH_4)_2CO_3(Q_2)$	356114	с раствором $(NH_4)_2SO_4(Q'_2)$	905513
с греющим паром (Q_3)	452375	потери (Q'_3)	51753
Итого	1035071	Итого	1035071

Расчет реактора. Согласно практике для более полного осаждения $FeCO_3$ принимаем следующие исходные данные:

Количество 20%-ного раствора $FeSO_4$, загружаемое в реактор (G_1)	6,53 м ³ /т
Количество 13%-ного раствора $(NH_4)_2CO_3$, загружаемое в реактор (G_2)	11,3 м ³ /т
Коэффициент заполнения аппарата γ	0,8
Время пребывания реакционной массы в реакторе τ_1	0,4 ч
Время подготовки реакционной смеси к осаждению τ_2	6 ч
Плотность раствора d	1,21 т/м ³

Объем реактора, исходя из этих данных, подсчитывается согласно уравнению:

$$V = \frac{d(G_1 + G_2)\tau_1\tau_2}{24\gamma} = \frac{1,21(6,53 + 11,3)0,4 \cdot 6}{24 \cdot 0,8} = 2,7 \text{ м}^3.$$

Принимаем $V = 3 \text{ м}^3$.

Следовательно, при таком объеме и диаметре 1,4 м, вы реактора составит:

$$H = \frac{V}{D^2 \cdot 0,785} = \frac{3}{1,96 \cdot 0,785} = 1,95 \approx 2 \text{ (м)}.$$

§ 4. МАТЕРИАЛЬНЫЙ РАСЧЕТ СУШИЛЬНОГО БАРАБАНА

При суточной производительности 7 т катализатора количество FeCO_3 , поступающее в сушильный барабан, составит

$$G^1_{\text{FeCO}_3} = \frac{2094 \cdot 7}{24} = 609 \text{ (кг/ч)}.$$

Выходит из сушильного барабана

$$G^2_{\text{FeCO}_3} = 609 \cdot \frac{100-22}{100-0,5} = 477 \text{ (кг/ч)},$$

где 22 и 0,5 соответственно начальная и конечная влажность FeCO_3 .
Количество удаленной влаги будет равно

$$W = 609 \cdot \frac{22-0,5}{100-0,5} = 132 \text{ (кг/ч)}.$$

Материальный баланс барабана

Приход, кг		Расход, кг	
Влажный FeCO_3	609	Сухой FeCO_3	477
		Влага	132
Итого	609	Итого	609

Для сушки используется отопительный газ состава:

	G, об. %	d, кг/м³	G, кг
H_2	68	0,09	6,12
CH_4	6	0,72	4,32
N_2	22	1,25	27,50
Ar	4	1,78	7,12
Всего	100	—	45,06

Определим количества компонентов, содержащихся в 1 кг газа

$$G_{\text{H}_2} = \frac{6,12}{45,06} = 0,136 \text{ (кг)}; \quad G_{\text{CH}_4} = \frac{4,32}{45,06} = 0,096 \text{ (кг)};$$

$$G_{\text{N}_2} = \frac{27,50}{45,06} = 0,61 \text{ (кг)}; \quad G_{\text{Ar}} = \frac{7,12}{45,06} = 0,158 \text{ (кг)}.$$

Рассчитаем количество O_2 , необходимое для сгорания 1 кг газа



$$G_{\text{O}_2} = \frac{0,096 \cdot 64}{16} = 0,384 \text{ (кг)};$$



$$G'_{\text{O}_2} = \frac{0,136 \cdot 32}{4} = 1,088 \text{ (кг)}.$$

Всего на сжигание требуется

$$\Sigma G = 1,088 + 0,384 = 1,472 \text{ (кг } \text{O}_2 \text{)}.$$

Приняв, что воздух содержит 21% O_2 и 79% N_2 , определим количество N_2

$$G_{\text{N}_2} = \frac{1,472 \cdot 79}{21} = 5,55 \text{ (кг)}.$$

Общее количество сухого воздуха, необходимое для сгорания 1 кг газа:

$$1,472 + 5,55 = 7,022 \text{ (кг)}.$$

Поскольку воздух берут с избытком ($\alpha = 1,25$), расход его составит

$$7,022 \cdot 1,25 = 8,77 \text{ (кг)}.$$

Влажность воздуха при 20°C и $\phi = 0,7$ $d = 0,01042$ кг/кг. Следовательно, расход влажного воздуха будет равен

$$8,77 + 0,01042 \cdot 8,77 = 8,8614 \text{ (кг)}.$$

В 8,77 кг воздуха содержится:

$$\text{N}_2 - 8,77 \cdot 0,79 = 6,93 \text{ кг}; \quad \text{O}_2 - 8,77 \cdot 0,21 = 1,84 \text{ кг}.$$

Определим количество отходящих газов (на 1 кг сжигаемого газа) по реакциям (69) и (70):

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{0,096 \cdot 44}{16} = 0,264 \text{ (кг)};$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,096 \cdot 36}{16} = 0,216 \text{ (кг)};$$

$$G'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,136 \cdot 36}{4} = 1,224 \text{ (кг)}.$$

В отходящих газах содержится: CO_2 — 0,264 кг; H_2O — $0,216 + 1,224 + 0,0914 = 1,5314$ кг (где 0,0914 — влага, поступающая с воздухом); N_2 — $6,93 + 0,61 = 7,54$ кг (где 6,93 — содержание азота в воздухе, кг; 0,61 — содержание азота в газе, кг); O_2 — $1,84 - 1,472 = 0,368$ кг; Ar — 0,158 кг.

Пусть на сжигание поступает X кг/ч газа, тогда состав приходящего и отходящего газов будет следующим:

Приход, кг/ч		Расход, кг/ч
Воздух	8,8614X	7,54X
Газ	X	1,5314X
CO_2	—	0,264X
Ar	—	0,158X
O_2	—	0,368X
Итого	9,8614X	9,8614X

Количество газа (X) определяется из теплового баланса.

Тепловой баланс. 1. Приход тепла с воздухом

$$Q_1 = (m_{O_2}C_{O_2} + m_{N_2}C_{N_2} + m_{H_2O}C_{H_2O})t = (1,84X \cdot 0,920 + 6,93X \cdot 1,041 + 0,0914X \cdot 1,869)20 = 180,9X \text{ кДж/ч.}$$

2. Приход тепла с газом

$$Q_2 = (0,136X \cdot 14,7 + 0,096X \cdot 3,19 + 0,61X \cdot 1,079 + 0,158X \cdot 0,525)600 = 1815X \text{ (кДж/ч).}$$

3. Приход тепла с материалом

$$Q_3 = 0,798 \cdot 609 \cdot 20 = 9718 \text{ (кДж/ч),}$$

где 0,798 — теплоемкость $FeCO_3$, кДж/(кг·°C); 609 — количество материала, кг; 20 — температура материала, °C.

4. Тепло реакций сгорания CH_4 (69) и H_2 (70):

$$Q' = \frac{893718 \cdot 0,096X}{16} = 5359X \text{ (кДж/ч),}$$

где 893718 — удельное теплосодержание CH_4 , кДж/кмоль; 16 — молекулярная масса CH_4 ; 0,096X — содержание CH_4 в отопительном газе;

$$Q'' = \frac{242970 \cdot 0,136X}{2} = 16506X \text{ (кДж/ч),}$$

где 242970 — удельное теплосодержание H_2 , кДж/кмоль; 0,136X — содержание H_2 в отопительном газе; 2 — молекулярная масса H_2 .

Общее тепло реакций

$$Q_4 = 5359X + 16506X = 21865X \text{ (кДж/ч).}$$

Расход тепла. 1. С отходящими газами

$$Q_1 = (m_{N_2}C_{N_2} + m_{H_2O}C_{H_2O} + m_{Ar}C_{Ar} + m_{O_2}C_{O_2})t = (7,54X \cdot 1,045 + 1,5314X \cdot 1,898 + 0,264X \cdot 0,924 + 0,158X \cdot 0,525 + 0,368X \cdot 0,936)200 = 3257X \text{ (кДж/ч).}$$

2. С материалом

$$Q_2 = 477 \cdot 0,798 \cdot 100 = 38064 \text{ (кДж/ч).}$$

3. Тепло испарения

$$Q_3 = m_3\lambda = 132 \cdot 2264 = 298821 \text{ (кДж/ч),}$$

где 2264 — удельная теплота парообразования, кДж/кг.

4. Потери тепла принимаем равными 20% от $Q_{пр}$

$$Q_4 = 0,2(180,9X + 1815X + 9718 + 21865X) = 4772X + 1943,6;$$

$$Q_{пр} = 23861X + 9718;$$

$$Q_{пр} = 3257X + 38064 + 298821 + 4772X + 1943,6 = 8029X + 338828,6.$$

$$Q_{пр} = Q_{р};$$

$$23861X + 9718 = 8029X + 338828,6,$$

откуда $X = 20,8$ кг/ч.

Тепловой баланс

Приход тепла $Q_{пр}$ кДж/ч	Расход тепла кДж/ч
С воздухом $Q_1 = 180,9 \cdot 20,8$	С отходящими газами $Q_1 = 3257 \cdot 20,8$
С газом $Q_2 = 1815 \cdot 20,8$	С материалом Q_2
С материалом Q_3	Тепло испарения Q_3
Тепло реакций $Q_4 = 21865 \cdot 20,8$	Потери тепла $Q_4 = 4772 \cdot 20,8 + 1943,6$
Итого	Итого
505831	505831

Определение размеров сушильного барабана. Объем барабана определяется согласно уравнению

$$V = \frac{W}{A} = \frac{132}{13} = 10,1 \text{ (м}^3\text{),}$$

где W — количество влаги, испаренной в барабане; A — напряжение объема барабана по влаге (согласно опытным данным $A = 13$ кг/м³).

Принимаем диаметр барабана $D = 1220$ мм. Тогда длина его будет равна

$$L = \frac{V}{0,785D^2} = \frac{10,1}{0,785 \cdot 1,48} = 8,7 \text{ (м);}$$

принимая 10,6 м.

Определяем число оборотов барабана из формулы

$$n = \frac{mkL}{\tau D \operatorname{tg} \alpha},$$

где L — длина барабана, м; D — диаметр, м; τ — время пребывания материала в барабане ($\tau = 20$ мин); α — угол наклона барабана ($\alpha = 3^\circ$; $\operatorname{tg} \alpha = 0,0524$); m и k — коэффициенты, зависящие от типа насадки и характера движения материала; выбираются по таблицам ($m = 0,5$; $k = 0,7$).

$$n = \frac{0,5 \cdot 0,7 \cdot 10,6}{20 \cdot 1,22 \cdot 0,0524} = 4,9 \text{ (об./мин).}$$

Принимаем $n = 5$ об./мин.

§ 5. РАСЧЕТ БАРАБАНА ДЛЯ ПРОКАЛИВАНИЯ

Материальный баланс. На прокаливание поступает 1641,5 кг FeCO_3 . При суточной производительности катализатора 7 т количество FeCO_3 , поступающее в прокалочный барабан, составит

$$G_{\text{FeCO}_3} = \frac{1641,5 \cdot 7}{24} = 477 \text{ (кг/ч)}.$$

В прокалочном барабане протекает реакция (64). Определим количество Fe_2O_3 , выходящее из барабана

$$G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{477 \cdot 160}{2 \cdot 116} = 329 \text{ (кг/ч)},$$

где 160 — молекулярная масса Fe_2O_3 , кг; 116 — молекулярная масса FeCO_3 , кг.

Количество O_2 необходимое для окисления 477 кг,

$$G_{\text{O}_2} = \frac{477 \cdot 0,5 \cdot 32}{2 \cdot 116} = 32,6 \text{ (кг/ч)}.$$

CO_2 образуется

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{477 \cdot 2 \cdot 44}{2 \cdot 116} = 180,6 \text{ (кг/ч)}.$$

Составляем материальный баланс:

Приход, кг/ч	Расход, кг/ч
FeCO_3 477	Fe_2O_3 329
O_2 32,6	CO_2 180,6
Итого 509,6	Итого 509,6

Определим количество сухого воздуха, необходимого для окисления 477 кг FeCO_3

$$G_{\text{N}_2} = \frac{32,6 \cdot 79}{21} = 122,6 \text{ (кг)}.$$

Общее количество сухого воздуха составляет

$$122,6 + 32,6 = 155,2 \text{ (кг)}.$$

Количество влаги, поступающей с воздухом (влажность воздуха при 20°C и $\varphi = 0,7$, $d = 0,01402$ кг/кг)

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 155,2 \cdot 0,01402 = 2,17 \text{ (кг)}.$$

Всего воздуха с учетом влаги, содержащейся в нем,

$$155,2 + 2,17 = 157,37 \text{ (кг)}.$$

Для прокаливания FeCO_3 используется тот же газ, что и для сушки, коэффициент избытка воздуха принимается равным 1,25.

Количество газа X , необходимое для прокаливания, также определяется из теплового баланса.

§ 5. Расчет барабана для прокаливания

Тепловой баланс барабана для прокаливания. Приход тепла с воздухом

$$Q_1 = (m_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2} C_{\text{N}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}) t = (1,84X \cdot 0,920 + 6,93X \cdot 1,041 + 0,0914X \cdot 1,869) 20 = 180,9X \text{ (кДж/ч)}.$$

Приход тепла с газом

$$Q_2 = (0,136X \cdot 14,7 + 0,096X \cdot 2,1 + 0,61X \cdot 1,046 + 0,158X \cdot 0,525) 150 = 439,1X \text{ (кДж/ч)}.$$

Приход тепла с FeCO_3

$$Q_3 = 477 \cdot 0,798 \cdot 80 = 30450 \text{ (кДж/ч)},$$

где 0,798 — теплоемкость FeCO_3 , кДж/(кг·°C); 80 — температура материала, °C.

Тепло реакций сгорания газа (см. Тепловой расчет сушильного барабана)

$$Q_4 = 21865X \text{ (кДж/ч)}.$$

Приход тепла с воздухом для окисления FeCO_3

$$Q_5 = (32,6 \cdot 0,920 + 122,6 \cdot 1,041 + 2,17 \cdot 1,869) 20 = 3233 \text{ (кДж/ч)}.$$

Тепло реакции окисления



$$\Sigma Q_{\text{кон}} - \Sigma Q_{\text{нач}} = 819000 + 2 \cdot 395850 - 2 \cdot 721140 = 168420 \text{ (кДж/кмоль)}.$$

$$Q = \frac{168420 \cdot 477}{2 \cdot 116} = 346271 \text{ (кДж/ч)}$$

(теплоты образования веществ взяты из литературы).

$$Q_{\text{пр}} = 180,9X + 439,7X + 30450 + 21865X + 3233 + 346271 = 379954 + 22485X.$$

Расход тепла с Fe_2O_3

$$Q_1 = m_1 c_1 t_1 = 329 \cdot 0,756 \cdot 550 = 136798 \text{ (кДж/ч)},$$

где 0,756 — теплоемкость 1 кг Fe_2O_3 .

Расход тепла с отходящими газами. Состав отходящих газов аналогичен составу газов в сушильном барабане, добавляются лишь компоненты воздуха, подаваемого на окисление FeCO_3 и CO_2 , которые образуются в результате реакции окисления

$$Q_2 = [(7,54X + 122,6) 1,079 + 0,158X \cdot 0,525 + 0,368X \cdot 0,999 + (1,5314X + 2,17) 1,911 + (0,264X + 180,6) 1,045] 600 = 195148 + 7068X \text{ (кДж/ч)}.$$

Потери тепла принимаем равными 18% от $Q_{\text{пр}}$

$$Q_3 = 0,18(379954 + 22485X) = 68391 + 4047X \text{ (кДж/ч)};$$

$$Q_p = 136798 + 195148 + 7068X + 68391 + 4047X \text{ (кДж/ч)};$$

$$Q_{пр} = Q_p;$$

$$379954 + 22485X = 11115X + 400337,$$

откуда $X = 1,8$ кг/ч.

Сводный тепловой баланс прокалочного барабана

Приход тепла	кДж/ч	Расход тепла	кДж/ч
С воздухом		С материалом Q_1	136798
$Q_1 = 180,9 \cdot 1,8$	325,62		
С газом		С отходящими газами	207912
$Q_2 = 439,1 \cdot 1,8$	790,38	$Q_2 = 195148 + 70681,8$	
С материалом Q_3	30450	Потери тепла	75717
Тепло реакций сгорания газа	39357	$Q_3 = 68391 + 4047 \cdot 1,8$	
$Q_4 = 21865 \cdot 1,8$			
С воздухом для окисления Q_5	3233		
Тепло реакции для окисления Q_6	346271		
Итого	420427	Итого	420427

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ОТ CO_2

Газовые смеси очищают от CO_2 методами физической абсорбции и хемосорбции.

При физической абсорбции в качестве абсорбентов используют воду, метиловый спирт, пропиленкарбонат, т. е. вещества, в которых взаимодействие молекул CO_2 в растворе обусловлено силами Ван дер Ваальса.

При хемосорбции используют в качестве абсорбентов этаноламина, аммиак, щелочь, поташ, т. е. вещества, реагирующие с CO_2 .

Выбор метода очистки газовых смесей от CO_2 определяется содержанием CO_2 и дальнейшими стадиями их переработки. Так, промывка газов конверсии углеводородов от остаточных количеств CO жидким N_2 хорошо сочетается с очисткой исходных смесей от CO_2 метиловым спиртом при пониженных температурах. Для коксового газа, содержащего 2% CO_2 , при селективной очистке целесообразно применять аммиачную воду. Водные растворы моноэтаноламина широко используют для очистки от CO_2 под давлением и без давления газов конверсии углеводородов. Тонкая очистка (до 2—5 см³ CO_2 на 1 м³ газа) газовых смесей, подвергаемых низкотемпературному разделению, осуществляется 8—10%-ным раствором едкого натра.

В каждом отдельном случае выбор абсорбента должен быть обоснован технико-экономическим расчетом.

§ 1. ВОДНАЯ ОЧИСТКА

Как все процессы физической абсорбции, очистка газовых смесей от CO_2 производится под давлением 24,5·10⁵—29,4·10⁵ Па.

Принципиальная схема процесса водной очистки приведена на рис. 4. Исходная газовая смесь поступает в нижнюю часть скруббера 1 под слой насадки 2, способствующей лучшему контакту газа с орошающей ее водой, и, пройдя сепарирующее устройство 3, отводится для дальнейшей переработки. Вода подается в разбрызгиватель 4 насосом 6, а энергия отработанной воды рекупируется в турбине 7, укрепленной на одном валу с насосом 6 и мотором 5. Далее вода подвергается дегазации и снова возвращается в цикл.

В зависимости от начального содержания CO_2 в исходной смеси конечное содержание его составляет 0,5—2%. Для тонкой очистки используются методы хемосорбции.

Одновременно с CO_2 в воде растворяются и другие компоненты газовой смеси, в том числе и наиболее ценный — H_2 . Раствори-

f_a — коэффициент, учитывающий активную (эффективную) поверхность насадки.

Коэффициент массопередачи $K_{ж}$ для колец Рашига, линейных скоростей газа 0,03—0,05 м/с, применяемых на практике, плотностей орошения $w=50\div300$ м³ H₂O/(м²·ч) и давлений 14,7·10⁵—29,41·10⁵ Па, может быть определен по приближенной формуле

$$K_{ж}=0,065w^{1/2}.$$

Движущая сила абсорбции

$$\Delta P_{CO_2} = \frac{(p_{CO_2H}^r - p_{CO_2K}^B) - (p_{CO_2K}^r - p_{CO_2H}^B)}{9,806 \cdot 10^4 \cdot 2,3 \lg \frac{p_{CO_2H}^r - p_{CO_2K}^B}{p_{CO_2K}^r - p_{CO_2H}^B}}, \quad (76)$$

где $p_{CO_2H}^r$ и $p_{CO_2K}^r$ — парциальное давление CO₂ соответственно в исходной и очищенной газовой смеси Па; $p_{CO_2H}^B$ и $p_{CO_2K}^B$ — равновесное давление CO₂ над раствором соответственно на входе в абсорбер и на выходе из него.

Активная (эффективная) поверхность насадки из колец Рашига, т. е. та часть ее, на которой происходит массообмен между фазами, в промышленных абсорберах не превышает 60—80%.

Допустимая скорость газа в абсорберах обычно не превышает 80—90% от скорости захлебывания $w_{захл}$, которая может быть определена из соотношения

$$\lg \left[\frac{w_{захл}}{g} \cdot \frac{a}{F_c^3} \cdot \frac{\gamma_r}{\gamma_{ж}} \cdot \mu_{ж}^{0,16} \right] = 0,022 - 1,75 \left(\frac{L_0}{G_0} \right)^{1/4} \left(\frac{\gamma_r}{\gamma_{ж}} \right)^{1/8}, \quad (77)$$

где $w_{захл}$ — линейная скорость газа захлебывания, отнесенная к полному сечению абсорбера, м/с; a — удельная поверхность насадки, м²/м³; γ_r и $\gamma_{ж}$ — соответственно плотности газа и абсорбента, кг/м³; $\mu_{ж}$ — вязкость абсорбента, спз; g — ускорение силы тяжести, м/с²; L_0 и G_0 — соответственно нагрузки абсорбента по абсорбенту и газу, кг/(м²·ч); F_c — свободный объем насадки, м³/м³.

Допустимая линейная скорость газа в абсорбенте обычно принимается на 10—20% ниже скорости, при которой наступает захлебывание насадки — $w_{захл}$.

Пример 1. Газовую смесь в количестве 20000 нм³/ч состава (об.%): H₂ — 51; N₂ — 17; CO₂ — 25; CO — 5 и CH₄ — 2, очищали от CO₂ водой до остаточного содержания CO₂ 2% под давлением 29,4·10⁵ Па и при температуре 20°C.

Определить расходы воды и электроэнергии, диаметр абсорбера и необходимую поверхность контакта, а также состав конвертированного газа после очистки.

Расход воды:

$$L_d = 1,2KG \left(1 - \frac{\alpha y_{ж}}{y_{г}} \right) = 1,2 \cdot 58,5 \cdot \frac{20000}{22,4} \left(1 - \frac{0,02 \cdot 0,74}{0,25} \right);$$

$$L_d = 1,2 \cdot 58,5 \cdot 895 \cdot 0,95 = 60000 \text{ (кмоль/ч)},$$

$$N_{н} = \frac{60000 \cdot 18}{1000} = 1080 \text{ (м}^3\text{/ч)}.$$

Расход электроэнергии на подачу воды на адсорбер:

$$N_{н} = \frac{1080 \cdot 1000 (30 \cdot 10 + 20) 3,6}{3600 \cdot 102 \cdot 0,7} = 4824 \text{ (МДж/ч)},$$

где 0,7 — к.п.д. насоса; 20 — высота подачи воды (расстояние от оси насоса до оси штуцера), м.

Рекуперация энергии в турбине

$$N_{т} = \frac{1080 \cdot 1000 \cdot 300 \cdot 0,4 \cdot 3,6}{3600 \cdot 102} = 1295 \text{ (МДж/ч)},$$

где 0,4 — к.п.д. турбины.

Расход электроэнергии на очистку 20000 нм³/ч газовой смеси

$$N = N_{н} - N_{т} = 3528 \text{ (МДж/ч)}. \quad (78)$$

Диаметр абсорбера (D) рассчитываем из

$$\gamma_r = (0,51 \cdot 0,09 + 0,22 \cdot 1,25 + 0,25 \cdot 1,964 + 0,02 \cdot 0,716) 30 = 0,83 \cdot 30 = 24,8 \text{ кг/м}^3.$$

В качестве насадки принимаем стальные кольца Рашига 50 × 50 × 1,2 мм $a = 100$ м²/м³ и $F_c = 0,93$:

$$\lg \left[\frac{w_{захл}^2}{9,81} \cdot \frac{100}{0,93} \cdot \frac{24,8}{1000} \cdot 1^{0,16} = 0,22 - 1,75 \left(\frac{1080 \cdot 1000}{20000 \cdot 0,83} \right)^{1/4} \frac{24,8}{1000} \right]^{1/8},$$

откуда $w_{захл} = 0,048$ м/с, $w = 0,85$, $w_{захл} = 0,04$ м/с

$$D = \left[\frac{20000 \cdot 303}{30 \cdot 273 \cdot 3600 \cdot 0,04 \cdot 0,785} \right]^{1/2} = 2,56 \text{ м}.$$

Коэффициент массопередачи при плотности орошения

$$w = \frac{1080}{0,785 \cdot 2,56^2} = 210 \text{ (м}^3\text{/(м}^2\text{·ч))}$$

$$K_{ж} = 0,065; w^{1/2} = 0,065 \cdot 210^{1/2} = 0,95 \text{ (м/ч)}.$$

Движущая сила абсорбции при степени насыщения воды CO₂ $\varphi = 0,8$:
а) парциальное давление CO₂ в исходной смеси

$$p_{CO_2H}^r = 0,25 \cdot 30 = 7,3 \cdot 10^5 \text{ (Па)};$$

б) то же в газовой смеси после очистки

$$p_{CO_2K}^r = 0,02 \cdot 30 = 5,88 \cdot 10^4 \text{ (Па)};$$

в) давление CO₂ над водным раствором после очистки при $\varphi = 0,8$

$$p_{CO_2K}^B = 0,8 \cdot 7,5 = 5,88 \cdot 10^5 \text{ (Па)};$$

г) то же после десорбции

$$p_{CO_2K}^B = 3,92 \cdot 10^4 \text{ (Па)};$$

$$\Delta P_{CO_2} = \frac{(7,3 \cdot 10^5 - 5,88 \cdot 10^5) - (5,88 \cdot 10^4 - 3,92 \cdot 10^4)}{2,3 \lg \frac{(7,3 - 5,88) 10^5}{(5,88 - 3,92) 10^4} \cdot 9,806 \cdot 10^4} = \frac{1,265}{1,975} = 0,65.$$

Поверхность колец Рашига определяем из количества CO_2 , растворившегося за час

$$V_{\text{CO}_2} = 20000(1 - 0,74 \cdot 0,02) = 4714 \text{ (нм}^3\text{)};$$

$$S = \frac{4714}{0,95 \cdot 0,9 \cdot 0,65} = 8250 \text{ (м}^2\text{)};$$

Тогда объем колец Рашига в абсорбере

$$V = \frac{8250}{100} = 82,5 \text{ (м}^3\text{)};$$

высота слоя колец Рашига в абсорбере

$$H = \frac{82,5}{0,785 \cdot 2,56^2} = 16 \text{ (м)}.$$

Количества остальных компонентов газовой смеси, растворившихся в 1100 м³ воды (при $\phi=1,0$):

$$V_{\text{N}_2} = 0,17 \cdot 30 \cdot 0,018 \cdot 1080 = 90 \text{ (нм}^3\text{)};$$

$$V_{\text{H}_2} = 0,51 \cdot 30 \cdot 0,016 \cdot 2 \cdot 1080 = 606 \text{ (нм}^3\text{)};$$

$$V_{\text{CH}_4} = 0,02 \cdot 30 \cdot 0,03 \cdot 1080 = 20 \text{ (нм}^3\text{)};$$

$$V_{\text{CO}} = 0,05 \cdot 30 \cdot 0,024 \cdot 1080 = 40 \text{ (нм}^3\text{)}.$$

Количество и состав конвертированного газа после очистки

$$V'_{\text{N}_2} = 0,17 \cdot 20000 - 90 = 3310 \text{ (нм}^3\text{)} = 22,7\%;$$

$$V'_{\text{H}_2} = 0,51 \cdot 20000 - 606 = 9594 \text{ (нм}^3\text{)} = 65,8\%;$$

$$V'_{\text{CH}_4} = 0,02 \cdot 20000 - 20 = 380 \text{ (нм}^3\text{)} = 2,9\%;$$

$$V'_{\text{CO}} = 0,05 \cdot 20000 - 40 = 960 \text{ (нм}^3\text{)} = 6,6\%;$$

$$V'_{\text{CO}_2} = 0,25 \cdot 20000 - 4714 = 286 \text{ (нм}^3\text{)} = 2,0\%.$$

$$\text{Итого} \quad 14530 \text{ нм}^3 = 100\%$$

§ 2. МЕТАНОЛЬНАЯ ОЧИСТКА

Очистка метиловым спиртом проводится при давлениях 9,806—29,4·10⁵ Па и температурах, лежащих в интервале от —30 до —70°C, т. е. в условиях, способствующих физической абсорбции. Пониженные температуры позволяют использовать и другие органические абсорбенты, характеризующиеся высокой растворимостью в них не только CO_2 (табл. 21), но и остальных нежелательных примесей (H_2S и др.), содержащихся в технологических газовых смесях. В зависимости от состава могут быть подобраны органические абсорбенты как для комплексной очистки исходной газовой смеси от ряда примесей, так и для селективной ее очистки от какого-либо компонента.

Таблица 21. Растворимость CO_2 в органических растворителях при пониженных температурах и давлении 1,012·10⁵ Па

Растворитель	Температура замерзания, °C	Растворимость CO_2 , м ³ /т		
		25,2°C	—45,3°C	—60,5°C
Метиловый спирт	—97,8	17,2	36,88	74,91
Ацетон	—95,0	28,04	62,04	135,66
Метилэтилкетон	—88,4	21,55	45,45	96,40
Метилацетат	—98,1	27,31	62,81	131,88
Этилацетат	—83,6	22,39	46,80	102,60
Этилформиат	—80,5	21,0	45,3	107,50

Для очистки газовых смесей от CO_2 применяют метиловый спирт, растворимость CO_2 в котором в интервале температур от —25 до —60°C можно определить по формуле:

$$\lambda_{\text{CO}_2} = \frac{695,7p}{2,35P_0 - p} \text{ (нм}^3\text{/т)}, \quad (79)$$

где p — парциальное давление CO_2 над раствором, Па; P_0 — давление насыщенного пара CO_2 при данной температуре, Па.

Растворимость CO_2 , содержащегося в газовой смеси, можно принять равной растворимости чистого CO_2 при летучести, соответствующей летучести CO_2 в смеси. Растворимость в метиловом спирте других газов представлена на рис. 5. Теплота растворения CO_2 при бесконечном разбавлении 16956,54 кДж/моль.

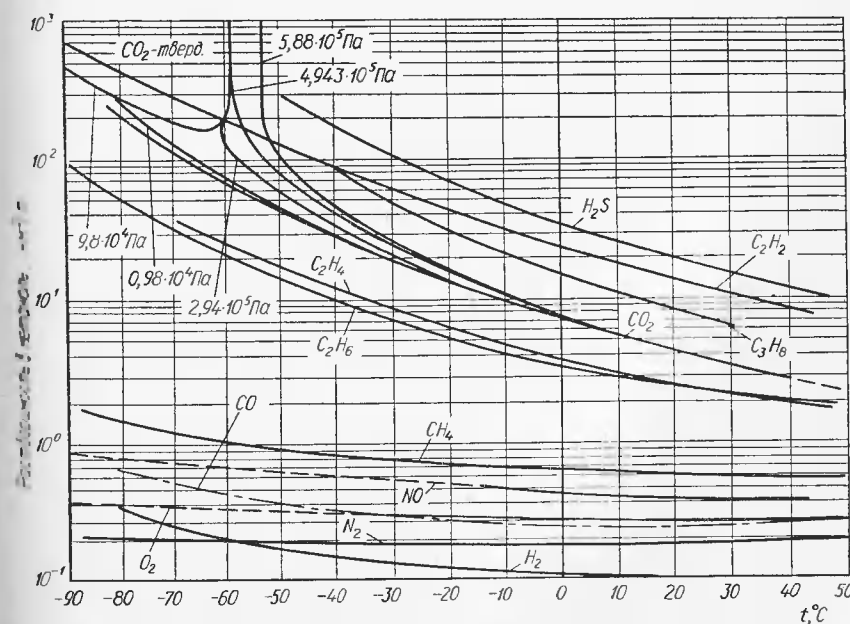
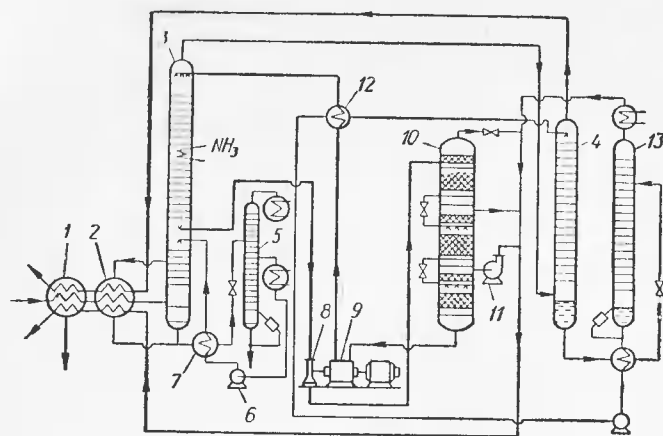


Рис. 5. Растворимость газов в метаноле при давлении 10,132·10⁴ Па.

Рис. 6. Схема метанольной очистки газов от CO_2 .

Существенно, что при очистке от CO_2 метиловым спиртом одновременно газовая смесь сушится, а низкая упругость паров растворителя не приводит к ее загрязнению.

Принципиальная схема процесса очистки газов газификации твердого топлива приведена на рис. 6. Исходная смесь под давлением $19,61\text{--}24,5 \cdot 10^5$ Па проходит последовательно теплообменники 1 и 2, в которых охлаждается обратными потоками до -40°C и одновременно осушается. В теплообменник 2 впрыскивается метиловый спирт, что предотвращает образование льда в нем. Далее смесь проходит I ступень абсорбера 3, где промывается метиловым спиртом, охлажденным до -65°C , от цианистых соединений, газового бензина, органических соединений серы и небольшого количества CO_2 . Во II ступени абсорбера 3, орошаемой большим количеством метилового спирта с температурой, лежащей в интервале от -65 до -70°C , поглощается основная часть CO_2 , H_2S и остаточные количества органических сернистых соединений. Теплота абсорбции CO_2 отводится кипящим жидким NH_3 , которым охлаждается абсорбер 3. Окончательно газовая смесь очищается до остаточного содержания $1,2\%$ CO_2 и $0,2\text{--}0,3$ мг/м³ органической серы (другие вредные примеси не обнаруживаются) в абсорбере 4.

Отработанный растворитель, отводимый из I ступени абсорбера 3, регенерируют в ректификационной колонне 5, метиловый спирт отбирается из средней части колонны насосом 6 и через холодильник 7 подается на орошение абсорбера 3.

Насыщенный растворитель из II ступени абсорбера 3 регенерируют ступенчатым дросселированием до $6,86 \cdot 10^5$, $11,77 \cdot 10^4$ и $1,96 \cdot 10^4$ Па сначала в турбине 8, а затем в десорбере 10. Газы десорбции, включая часть, отсасываемую вакуум-насосом 11, свой

холод рекуперировать в теплообменниках 2 и 1. В десорбере 10 за счет теплоты десорбции метиловый спирт охлаждается от -25 до -75°C , и с такой температурой насосом 9 через холодильник 12 снова подается на орошение абсорбера 3.

Таким образом, основное количество метилового спирта, выделяющего почти весь CO_2 , регенерируется без дополнительного расхода тепла. Небольшое количество метилового спирта, подаваемого на орошение абсорбера 4, регенерируется в ректификационной колонне 13.

Преимуществом рассматриваемого процесса по сравнению с абсорбцией CO_2 водными растворами различных абсорбентов является отсутствие медленной стадии гидратации CO_2 . Скорость процесса определяется только скоростью диффузии CO_2 , которая с понижением температуры уменьшается незначительно.

Экспериментальные данные по кинетике абсорбции CO_2 и H_2S холодным метиловым спиртом в насадочной колонне обобщены уравнением:

$$\text{Nu}_d = 0,562 \cdot 10^{-9} \text{Re}_r^{0,4} \left(\frac{L_d}{G_d} \right)^{0,378} \text{Pr}_{\text{ж}}^{1,6} e^{-\frac{5p}{f}} \left(\frac{d}{h} \right)^{0,65}, \quad (80)$$

где Nu_d — диффузионный критерий Нуссельта; Re_r — критерий Рейнольдса по газу; $\frac{L_d}{G_d}$ — весовое отношение жидкость:инертный газ; $\text{Pr}_{\text{ж}}$ — критерий Прандтля по жидкой фазе; p — парциальное давление в газовой фазе; f — летучесть CO_2 ; d и h — соответственно наружный диаметр и высота элемента насадки.

$$\text{Nu}_d = \frac{K_r d_a}{D_r},$$

где K_r — коэффициент массопередачи, отнесенный к газовой фазе; d_a — эквивалентный диаметр насадки; D_r — коэффициент диффузии CO_2 в газовой фазе.

Пример 2. Для газовой смеси, приведенной в примере 1, определить расход и начальную температуру метилового спирта, если абсорбция CO_2 производится под давлением $24,5 \cdot 10^5$ Па при температуре -25°C . Парциальное давление CO_2 $p = 0,25 \cdot 24,5 \cdot 10^5$ Па $= 5,88 \cdot 10^5$ Па. По рис. 7 находим, что растворимость CO_2 при -25°C и $9,806 \cdot 10^4$ Па составляет 20 нм³ на 1 т CH_3OH . Растворимость CO_2 при $5,88 \cdot 10^5$ Па $\lambda = 6,25 \cdot 20 = 125$ нм³ на 1 т CH_3OH . Расход CH_3OH при степени насыщения $\varphi = 0,8$ составит $4714 \cdot 125 \cdot 0,8 = 47$ т. Теплота, выделяющаяся при абсорбции CO_2 :

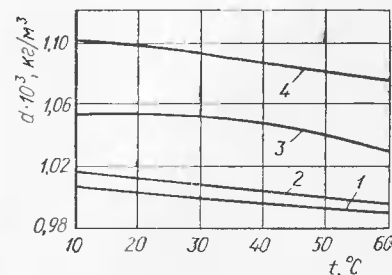


Рис. 7. Зависимость плотности водных растворов МЭА от температуры:

1 — 15% МЭА; 2 — 30% МЭА; 3 — 15% МЭА + 0,4 моль CO_2 /моль МЭА; 4 — 30% МЭА + 0,4 моль CO_2 /моль МЭА.

$$\frac{4714}{22,4} 16956,54 = 3560380 \text{ (кДж/ч)}.$$

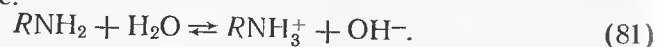
Начальная температура CH_3OH (без учета потерь в окружающую среду)

$$t_n = -25 - \frac{3560380}{47 \cdot 1000 \cdot 2,297} = -58 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

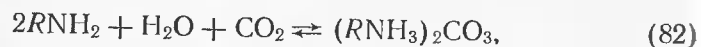
§ 3. ЭТАНОЛАМИНОВАЯ ОЧИСТКА

Очистка газа от CO_2 этаноламинами — типичный процесс хемосорбции.

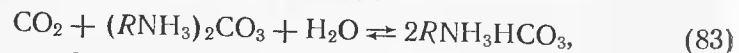
С водой этаноламины смешиваются в любых отношениях. Для очистки газовых смесей от CO_2 в промышленности преимущественно применяется водный раствор моноэтаноламина (МЭА) с концентрацией 10—30 вес.%. В водном растворе МЭА устанавливается равновесие:



В результате взаимодействия CO_2 с МЭА возможно образование как карбоната



так и бикарбоната моноэтаноламиния

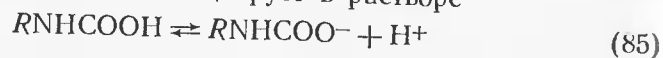


где R — группа OHCH_2CH_2 .

Однако признано, что при небольших степенях карбонизации ($\alpha < 0,5$) CO_2 реагирует с водным раствором МЭА главным образом с образованием замещенной карбаминовой кислоты



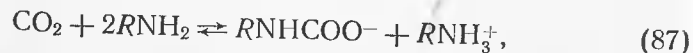
которая почти полностью диссоциирует в растворе



и образует карбамат моноэтаноламиния



Из приведенных выше реакций следует, что на 1 моль CO_2 расходуется 2 моля МЭА



т. е. стехиометрический коэффициент равен двум.

С увеличением содержания МЭА плотность водного раствора растет и достигает максимального значения при 60%-ной концентрации. Значительное влияние на плотность раствора оказывает степень его карбонизации.

На рис. 8, 9, 10, 11 представлены необходимые для расчета процесса зависимости плотности, вязкости, поверхностного натяжения и теплопроводности водных растворов МЭА от температуры.

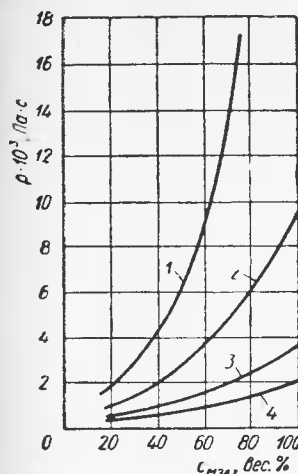


Рис. 8. Зависимость вязкости МЭА от концентрации раствора и его температуры:

1 — при 20°C; 2 — при 50°C; 3 — при 80°C; 4 — при 100°C (вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м²).

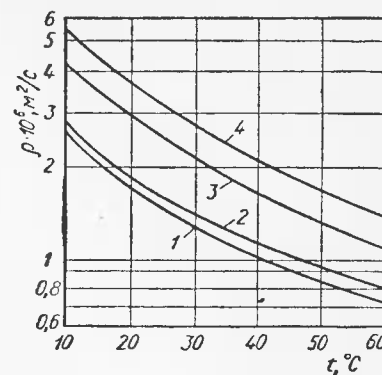


Рис. 9. Зависимость вязкости растворов МЭА от температуры:

1 — 15% МЭА; 2 — 15% МЭА + 0,4 моль CO_2 /моль МЭА; 3 — 30% МЭА; 4 — 30% МЭА + 0,4 моль CO_2 /моль МЭА (вязкость $1 \cdot 10^{-6}$ мПа·с).

Технологическая схема моноэтаноламинной очистки газовых смесей от CO_2 определяется их назначением и дальнейшими стадиями обработки.

При абсорбции медно-аммиачным раствором остаточных количеств CO , содержащегося в конвертированном газе, можно ограничиться грубой очисткой от CO_2 до 1—2,5%, так как в дальнейшем одновременно с CO будет удален и CO_2 .

Если в качестве абсорбента для CO используют жидкий азот, целесообразно более глубоко очистить от CO_2 (до 40 мл/м³) с по-

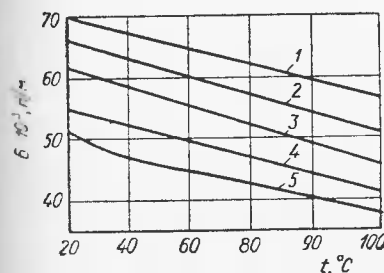


Рис. 10. Зависимость поверхностного натяжения МЭА и его водных растворов от температуры:

1 — 10% МЭА; 2 — 25% МЭА; 3 — 50% МЭА; 4 — 75% МЭА; 5 — 100% МЭА.

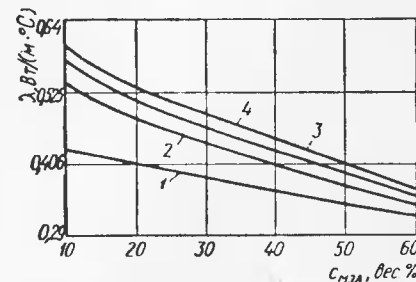


Рис. 11. Зависимость коэффициента теплопроводности растворов МЭА от температуры:

1 — 10°C; 2 — 30°C; 3 — при 50°C; 4 — при 70°C.

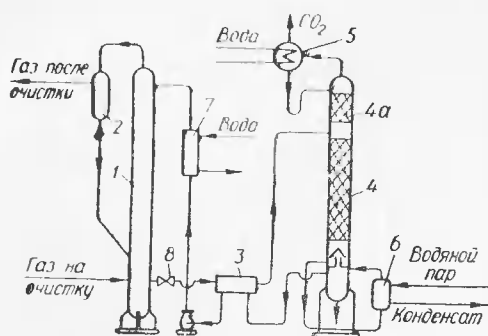


Рис. 12. Схема одноступенчатой моноэтаноламиновой очистки газов от CO_2 .

бая очистка под начальным давлением и доочистка под давлением промежуточной стадии процесса (например, промывка жидким N_2).

На рис. 12 приведена принципиальная схема одноступенчатой моноэтаноламиновой очистки. Газ, подлежащий очистке, поступает при $30\text{--}40^\circ\text{C}$ в абсорбер 1, проходит снизу вверх через насадку, орошаемую $15\text{--}20\%$ -ным водным раствором МЭА и отводится из брызгоуловителя 2. Диаметры абсорберов при осуществлении процесса без давления достигают 5 м, высота 30 м. В качестве насадки чаще всего применяются керамические кольца Рашига, которые обычно укладываются в два яруса: верхний из колец размером $25 \times 25 \times 3$ мм, нижний из колец — $50 \times 50 \times 5$ мм.

Отработанный раствор с температурой $45\text{--}55^\circ\text{C}$ (соответственно теплоте абсорбции) проходит теплообменник 3, в котором подогревается регенерированным раствором до $95\text{--}105^\circ\text{C}$ и поступает в регенератор 4. Если абсорбция CO_2 проводится под небольшим избыточным давлением, то для подачи отработанного раствора вместо дроссельного устройства 8 устанавливается насос. При повышении температуры карбаматы и карбонаты разлагаются, равновесие реакций взаимодействия CO_2 с МЭА сдвигается влево, в результате чего происходит десорбция CO_2 , т. е. регенерация раствора.

Теплота десорбции соответствует примерно теплоте химической реакции разложения карбамата и гидрокарбоната на МЭА и CO_2 и численно равна интегральной теплоте растворения CO_2 в растворе МЭА, среднее значение которой составляет $1507,25$ кДж/кг CO_2 .

Стекающая сверху вниз по насадке регенератора (керамические кольца Рашига $25 \times 25 \times 3$ мм, тарелки), отработанный раствор подогревается парогазовой смесью, поднимающейся из куба регенератора, и с глухой тарелки регенератора стекает в кипятильник 6, где окончательно регенерируется.

следующей тонкой доочисткой щелочью (до $4\text{--}5$ мл/м³) или другим абсорбентом во избежание забивки аппаратуры низкотемпературного блока твердым CO_2 .

При низком давлении газовой смеси, большом содержании CO_2 и дальнейшем использовании ее под повышенным давлением для снижения расхода электроэнергии на сжатие балласта в промышленности применяется двухступенчатая очистка газов от CO_2 : гру-

Регенерированный раствор отводится из куба в теплообменник 3 и насосом подается через холодильник 7 снова в абсорбер 1. Парогазовая смесь проходит отбойный слой 4а, подогревая при этом орошающий его конденсат (флегму), и после охлаждения до $30,15\text{--}41,25^\circ\text{C}$ в конденсаторе 5 выбрасывается в атмосферу, либо отводится к потребителю CO_2 .

При абсорбции CO_2 часть МЭА расходуется на побочные процессы, причем образующиеся продукты (оксазолидон-2, имидазолидон и др.) не регенерируются, они засоряют аппаратуру и способствуют коррозии.

Значительные потери МЭА вызывают серпистые соединения (H_2S , SO_2 , COS), муравьиная кислота, HCN и другие примеси, содержащиеся в технологических газах.

Потери МЭА вызывают также примеси O_2 в технологических газах, которые в конечной стадии приводят к образованию щавелевой кислоты. Возможно также образование комплексов железа с МЭА хелатного типа.

Установлено, что скорости химической деградации МЭА и коррозии зависят от концентраций примесей, содержание которых следует снижать, подвергая часть регенерированного раствора специальной разгонке. Рост агрессивности растворов МЭА характеризуется изменением его цвета, увеличением вязкости и концентрации ионов муравьиной кислоты. Исходя из корродирующего действия на углеродистые стали рекомендуется применять примерно 20% -ный раствор МЭА, а концентрацию CO_2 не превышать $0,4$ моль/моль МЭА.

Больше всего корродируют теплообменник, кипятильник, регенератор и конденсатор флегмы. По этой причине температура в кипятильнике не должна превышать 130°C (греющего пара не выше 150°C), причем желательно избегать в нем десорбции CO_2 . Для предотвращения эрозии скорости раствора в теплообменнике рекомендуется применять не выше 1 м/с, а во избежание коррозии не следует раствор в нем доводить до кипения. Для облегчения очистки теплообменной аппаратуры регенерированный раствор необходимо пропускать по трубному пространству, так как по

Таблица 22. Значения коэффициентов a и b для МЭА при различной концентрации МЭА

$p_{\text{CO}_2} \times 10^{-5}, \text{Па}$	0,5 н.		2 н.		5 н.	
	a	b	a	b	a	b
2,94	0,7	0,0035	3,37	0,010	5,95	0,023
4,9	0,8	0,0042	2,54	0,010	6,30	0,024
9,81	0,92	0,0052	2,70	0,010	6,85	0,026
19,62	1,17	0,0062	3,04	0,11	7,60	0,031
29,42	1,33	0,0078	3,25	0,012	7,90	0,032
39,24	1,65	0,0093	3,49	0,013	8,20	0,0032

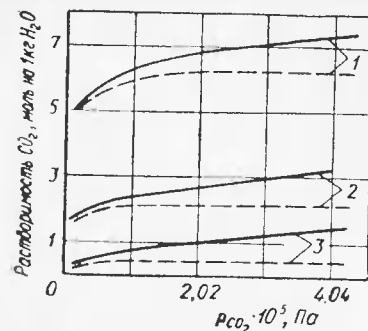


Рис. 13. Соотношение между общей растворимостью CO_2 и содержанием химически связанного CO_2 в растворах МЭА при 25°C :

1 — 5 н. раствор МЭА; 2 — 1 н. раствор МЭА; 3 — 0,5 н. раствор МЭА.

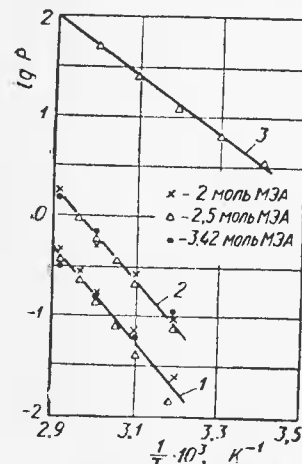


Рис. 14. Логарифмическая зависимость равновесного давления CO_2 над растворами МЭА от температуры:

1 — степень карбонизации = 0,1; 2 — $\alpha = 0,2$; 3 — $\alpha = 0,487$.

раствора МЭА от температуры приведены на рис. 15. При допустимых и принятых на практике температурах полная регенерация раствора невозможна.

Абсорбция CO_2 водным раствором МЭА осложняется химической реакцией в жидкой фазе, которая, ускоряя поглощение CO_2 ,

мере охлаждения растворимости примесей в нем снижается, в результате чего примеси выпадают в виде коллоидного раствора и забивают поверхность теплообмена.

Растворимость CO_2 в водных растворах МЭА для давлений $2,92 \cdot 10^5$ — $39,2 \cdot 10^5$ Па может быть определена по формуле

$$\alpha_{\text{CO}_2} = a - bt, \quad (88)$$

где α_{CO_2} — количество молей CO_2 , растворяющихся в 1 кг растворителя; a и b — коэффициенты, учитывающие влияние давления CO_2 , вид этаноламина и его концентрацию (табл. 22); t — температура, $^\circ\text{C}$.

Увеличение растворимости CO_2 при повышении давления процесса абсорбции, по сравнению со стехиометрическим соотношением, вызвано ростом физической его растворимости в растворителе (воде). На рис. 13 сплошные кривые характеризуют суммарную растворимость CO_2 в водном растворе МЭА, а пунктирные — количество CO_2 , химически связанного с МЭА. Как видно из рисунка, влияние давления на эту величину сказывается до $1,96 \cdot 10^5$ Па. Повышение концентрации МЭА в растворе ведет к снижению удельной растворимости CO_2 .

Равновесные давления CO_2 над растворами МЭА при давлениях $P < 9,806 \cdot 10^4$ Па и различных степенях карбонизации приведены на рис. 14.

Необходимые для расчета процесса регенерации данные о зависимости глубины регенерации

влияет на коэффициент массопередачи и на движущую силу процесса.

В равных условиях значение коэффициентов массопередачи для растворов МЭА в 2—2,5 раза больше, чем для ДЭА и в 20—25 раз больше, чем для ТЭА той же концентрации. Скорость абсорбции CO_2 растворами смесей этаноламинов равна сумме скоростей поглощения CO_2 индивидуальными этаноламинами.

Значительно влияют на коэффициент массопередачи размеры абсорберов. В табл. 23 приведены практические значения объемных коэффициентов массопередачи $K_G a$ в зависимости от диаметров абсорберов.

Снижение коэффициентов массопередачи с увеличением диаметра насадочных абсорберов объясняется неизбежной и значительной поперечной неравномерностью потоков газа и жидкости вследствие плохого их распределения по сечению абсорберов. Несомненным недостатком конструкций распределяющих устройств обоих потоков, применяемых в отдельных абсорберах, очевидно и объясняются широкие пределы колебаний $K_G a$ для абсорберов диаметром 3,6 и 5 м.

Эффективная поверхность насадки в абсорберах большого диаметра составляет около 30%, хотя при хемосорбции в кинетической области она практически должна соответствовать смоченной поверхности. Однако из-за худшей смачиваемости и увеличения доли застойных участков используемая поверхность для насадки $25 \times 25 \times 3$ мм не превышает 50—60%, а для насадки $50 \times 50 \times 3$ — 70—80%.

При давлениях, близких к атмосферному, абсорбция CO_2 протекает в кинетической и переходной областях. В этих условиях диффузионное сопротивление в газовой фазе в среднем не превы-

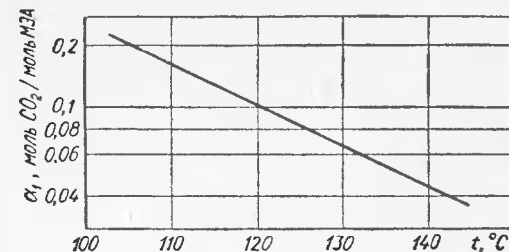


Рис. 15. Зависимость глубины регенерации раствора МЭА от температуры.

Таблица 23. Значение $K_G a$ в промышленных абсорберах, работающих при атмосферном давлении

Диаметр, м	Размер колец, мм	$\frac{w_r}{w_{\text{жидк}}}$	Средняя рабочая скорость газа, м/с	$K_G a$, $\text{км}^3 \text{CO}_2 / (\text{м} \cdot \text{ч})$
1,6	$25 \times 25 \times 3$	0,42—0,43	0,46—0,50	553—565
3,6	$25 \times 25 \times 3$	0,35—0,42	0,33—0,38	267—408
4,5	$50 \times 50 \times 3$	0,52—0,59	0,79—0,90	190—235
5,0	$50 \times 50 \times 3$	0,35—0,58	0,33—0,62	121—336

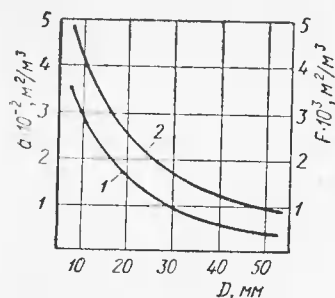


Рис. 16. Зависимость коэффициента F (кривая 1) и удельной поверхности a (кривая 2) для колец Рашига от диаметра насадки.

весная концентрация CO_2 в растворе, моль/моль МЭА; M — молярная концентрация амина в растворе, моль/л; t — температура, °C; p_{CO_2} — парциальное давление CO_2 , атм.

Значение коэффициента F для различных насадок приведены ниже:

Насадка	$F \cdot 10^3$
Кольца Рашига	
стеклянные 5—6 мм	7,1
керамические 10 мм	3,0
» 38—50 мм	0,4—0,6
стальные 25 мм	2,1
Седловидная 25 мм	2,1
«Телеретс» полиэтиленовая 10—50 мм	3,0

Зависимость (89) не учитывает неравномерность состава газовой смеси в поперечном сечении аппарата и сопротивление в газовой фазе, которое при абсорбции CO_2 под давлением составляет 30—35% от общего сопротивления массопередачи.

Соответственно значению высоты слоя насадки, полученное по зависимости (89) для верхней части абсорбера, где хемосорбция протекает в кинетической области, следует увеличить на 30—35%.

В нижней части абсорбера процесс протекает в диффузионной области. Следовательно, кинетический расчет абсорбера надлежит вести по зонам, причем условной их границей является промежуточное сечение абсорбера, где $\alpha=0,5$.

Проведение процесса под давлением позволяет использовать для абсорбции тарельчатые колонны, отличающиеся от насадочных повышенным гидравлическим сопротивлением. Преимуществом тарельчатых абсорберов является равномерное распределение абсорбента в колоннах большого диаметра.

шаст 10% от общего сопротивления массопередачи и $K_1 a$ практически не должен зависеть от скорости газа.

Если опытных данных нет, значения $K_1 a$ могут быть определены по эмпирической зависимости:

$$K_1 a = 5,56 F \left(\frac{L}{\mu_{\text{ж}}} \right)^{2/3} \left[1 + 5,7(c_p - c) M \times \right. \\ \left. \times e^{0,0067 \left(\frac{9}{5} t + 32 \right)} - 3,4 p_{\text{CO}_2} \right], \quad (89)$$

где F — коэффициент, учитывающий влияние размера и типа насадки (см. табл. 23 и рис. 16); L — плотность орошения, кг/(ч·м²); $\mu_{\text{ж}}$ — вязкость раствора, спз; c и c_p — концентрация и равновесная концентрация CO_2 в растворе, моль/моль МЭА; M — молярная концентрация амина в растворе, моль/л; t — температура, °C; p_{CO_2} — парциальное давление CO_2 , атм.

Для расчета коэффициента массопередачи K_1 на тарелках пропального типа может быть использована зависимость:

$$K_1 = 0,56 \omega^{0,75} L^{0,83}, \quad (90)$$

где K_1 — коэффициент массопередачи, отнесенный к единице поверхности тарелки; ω — скорость газа, м/с; L — плотность орошения, м³/(м²·ч).

Зависимость (90) применима при $\omega=0,8 \div 1,5$ м/с; $L=16 \div 42$ м³/(м²·ч); $\alpha=0 \div 0,38$ и концентрации CO_2 в газовой смеси 4—20 об. %.

✓ Пример 3. На очистку от CO_2 поступают 25000 нм³/ч конвертированного газа с давлением $7,9 \cdot 10^5$ Па и температурой 30°C. Начальное содержание CO_2 20%, конечное — 2%. Степень карбонизации раствора $\alpha=0,5$, температура его регенерации 120°C.

Определить необходимое количество 2 н. водного раствора МЭА и расход водяного пара на регенерацию отработанного раствора.

Количество CO_2 , содержащегося в конвертированном газе после очистки

$$\frac{V'_{\text{CO}_2}}{20000 + V'_{\text{CO}_2}} = 0,02 \quad V'_{\text{CO}_2} = 408 \text{ нм}^3.$$

Количество CO_2 , поглощаемое раствором МЭА

$$V'_{\text{CO}_2} = 0,2 \cdot 25000 - 408 = 4592 \text{ (нм}^3/\text{ч)}.$$

Растворимость CO_2 в водном растворе МЭА при $p_{\text{CO}_2}=4,9 \cdot 10^{-5}$ Па и $t=45^\circ\text{C}$ определяем по формуле (88)

$$\alpha_{\text{CO}_2} = a - bt = 2,54 - 0,01 \cdot 45 = 2,09 \text{ (кмоль } \text{CO}_2 \text{ на } 1000 \text{ кг } \text{H}_2\text{O)}.$$

Остаточная концентрация CO_2 в регенерированном растворе при 120°C составляет $\alpha'_{\text{CO}_2}=0,12$ кмоль CO_2 /кмоль МЭА.

Необходимое количество 2 н. водного раствора МЭА для абсорбции 4592 нм³/ч CO_2 при $\alpha=0,5$

$$L_p = \frac{V_{\text{CO}_2}}{22,4(\alpha_1 \lambda_{\text{CO}_2} - 2\lambda'_{\text{CO}_2})} = \frac{4592}{22,4(0,5 \cdot 2,09 - 2 \cdot 0,12)} = 254 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Температура водного раствора МЭА после абсорбции

$$t_a = 30 + \frac{4592 \cdot 44 \cdot 1507,48}{22,4 \cdot 254000 \cdot 3,684} = 45 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Давление паров воды над раствором МЭА мало зависит от содержания в них CO_2 . Приведенные в табл. 25 данные о равновесном давлении паров воды над растворами МЭА различной концентрации в зависимости от температуры показывают, что значения их примерно на 10—15% меньше давления насыщенных паров воды при этих температурах. Таким образом, равновесное давление паров воды внизу регенератора (в кипятильнике при температуре кипения

Таблица 25. Давление паров воды над растворами МЭА, Па·10⁻⁴, при различной температуре

Количество МЭА, вес. %	Давление при температуре, °C		
	100	110	140
6,10	8,9	17,9	33,4
15,25	8,3	—	32,8
30,50	8,05	—	30,4

раствора 120°C) составит $0,9 \cdot 1,986 \cdot 10^5 = 1,784 \cdot 10^5$ Па (где $1,986 \cdot 10^5$ Па давление насыщенного водяного пара при 120°C). Принимаем общее давление внизу регенератора равным $1,863 \cdot 10^5$ Па.

Насыщенный (отработанный) раствор в теплообменнике подогревается до 105°C (регенерированный раствор охлаждается в нем на 60°C). Принимаем, что парогазовая смесь поступает в отбойный слой с температурой 110°C, которой соответствует давление паров воды $0,85 \cdot 1,461 = 1,28$ атм. Гидравлические потери в регенераторе обычно составляют $1,96 \cdot 10^4$ Па, т. е. остаточное давление парогазовой смеси равно $18,63 \cdot 10^4 - 1,96 \cdot 10^4 = 16,67 \cdot 10^4$ Па. Отсюда количество парогазовой смеси, поступающей в отбойный слой

$$V_{см} = \frac{4592 \cdot 1,7}{1,7 - 1,28} = 18600 \text{ (м}^3/\text{ч)},$$

а содержание в ней водяного пара равно

$$G_{в.п} = 18600 \frac{1,28}{1,7} \cdot 0,73 = 10200 \text{ (кг/ч)}.$$

Количество водяных паров, содержащихся в CO_2 при 30°C,

$$G' = 4592 \cdot 0,03 = 160 \text{ (кг/ч)},$$

где 0,03 — содержание водяных паров в 1 м^3 CO_2 .

Количество тепла, отводимого в конденсаторе (с учетом подогрева флегмы в отбойном слое),

$$Q_k = G'_{в.п} (i_n - i_{ж}) + 4592 C_p (t_n - t_k) = 10060 (2685,8 - 438,6) + 4592 \cdot 1,256 (378 - 303) = 22904308 \text{ (кДж)}.$$

Количество тепла, расходуемого на десорбцию CO_2 ,

$$Q_d = \frac{4592}{22,4} \cdot 44 \cdot 1507,25 = 135652 \text{ (кДж/ч)}.$$

Недорекупация тепла регенсированного раствора

$$Q_n = 28500 \cdot 3,68 \cdot 15 = 1573200 \text{ (кДж/ч)}.$$

Расход греющего пара при $4,9 \cdot 10^4$ Па с учетом 5% потерь тепла в окружающую среду

$$G_{г.п} = \frac{Q_k + Q_d + Q_n}{2118,5 \cdot 1000} \cdot 1,05 = \frac{2290430 + 135652}{2118,5 \cdot 1000} + \frac{1573200}{2118,5 \cdot 1000} \cdot 1,05 = 18,85 \text{ (т/ч)}.$$

РАСЧЕТ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТА И КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ГЛУБОКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Чистый (99,998%) N_2 для синтеза NH_3 , а также O_2 (95—98%) для переработки природного газа, окисления NH_3 и других процессов на азотно-туковых заводах получают при помощи различных аппаратов по разделению воздуха методом глубокого охлаждения. Применяются аппараты типа Г-6800, Кт12 (БР-1), КтА12 (БР-1А), АКт15 (БР-6М), АКтК16 (БР-9М) и др. Кроме аппарата Г-6800, работающего по циклу двух давлений с промежуточным аммиачным охлаждением, снятого в настоящее время с производства, все остальные аппараты работают по циклу низкого давления с применением регенераторов и расширения части воздуха в турбодетандерах.

Для получения жидкого O_2 применяются аппараты типа КжАр-1,6 (Кж1-Ар), Кж-1,6 (Кж-1), К-12ж (БР-1ж).

Условные обозначения по типуажу: А — азот газообразный, К — кислород технический 99,2—99,5% (ГОСТ 5583-68), Кт — кислород технологический, Ар — аргон, Аж и Кж — жидкий азот и жидкий кислород. Цифра указывает количество получаемого газообразного продукта (тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$) или количество жидкого продукта (тыс. кг/ч). В скобках указаны старые обозначения типов аппаратов.

Расчет материальных и тепловых потоков установок по разделению воздуха будет приведен ниже, применительно к аппаратам Кт-12, АКт-15 и КжАр-1,6.

§ 1. ОПИСАНИЕ СХЕМ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА И АЗОТА

Схема установки Кт-12 показана на рис. 17. Воздух, сжатый в турбокомпрессоре до давления 0,6 МПа (турбокомпрессор на схеме не показан), разделяется на две части: одна часть (около 80%) поступает в азотные регенераторы 2, а вторая (около 20%) — в кислородные регенераторы 1. Количество перерабатываемого воздуха 62500 $\text{м}^3/\text{ч}$.

В регенераторах воздух охлаждается до температуры, близкой к состоянию сухого насыщенного пара, и одновременно освобождается от примесей влаги и CO_2 . В схеме установлены два кислородных регенератора и три азотных регенератора. Уменьшение разности температур на холодном конце азотных регенераторов достигается применением так называемой петли по методу тройного дутья. Принцип «петли» заключается в том, что часть холодного воздуха после регенераторов используется для дополнительного охлаждения воздуха прямого потока в регенераторах. При

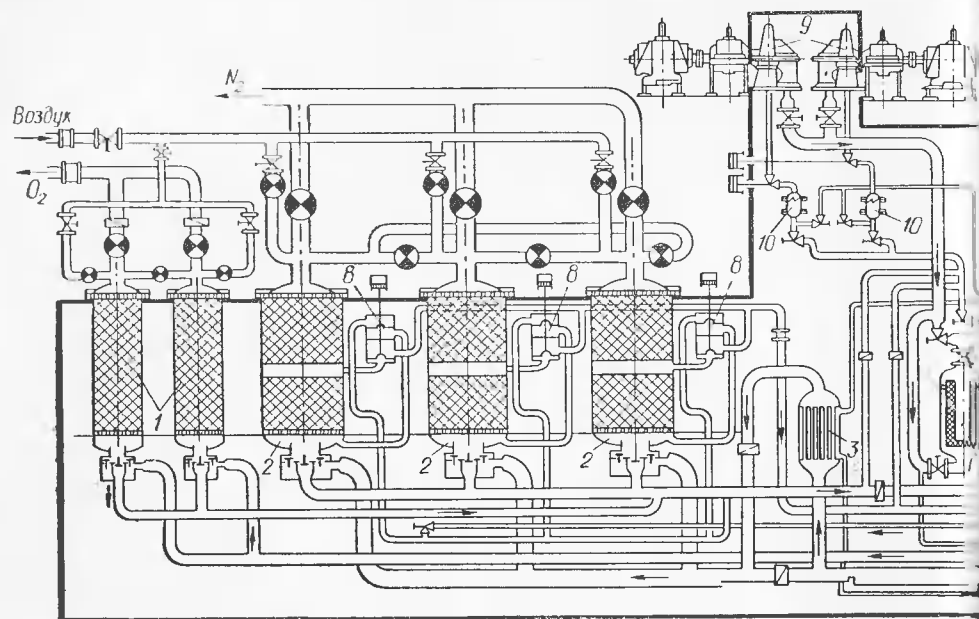
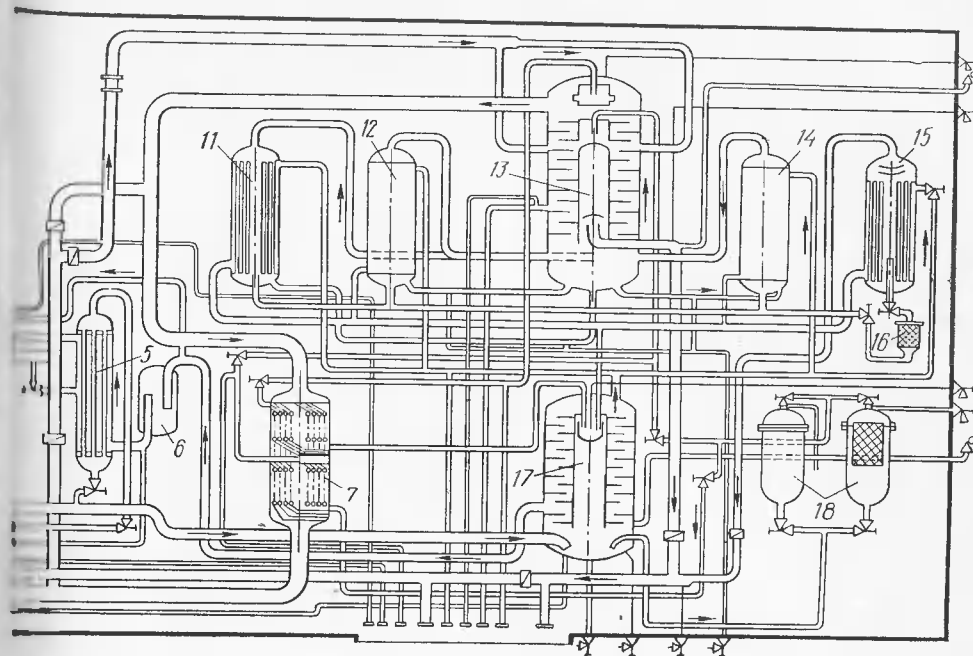


Рис. 17. Схема агрегата разделения воздуха типа Кт-12.

введении «петли» по методу тройного дутья пасадка дополнительно охлаждается потоком холодного (петлевого) воздуха. Регулируя количество петлевого воздуха, среднюю разность температур на холодных концах азотных регенераторов можно поддерживать в пределах 5—6°C. Кислородные и азотные регенераторы переключаются через каждые 3 мин.

После регенераторов большая часть воздуха направляется в нижнюю колонну 17. Другая часть воздуха (петлевой воздух) проходит снизу вверх соответствующий азотный регенератор. Из середины азотного регенератора воздух через клапан 8 отводится в трубки теплообменника 5, где подогревает воздух, идущий в детандер. Затем петлевой воздух смешивается с остальным воздухом, поступающим в нижнюю колонну из регенераторов.

В нижней колонне воздух предварительно разделяется на жидкий N_2 и обогащенный кислородом воздух. Примерно 25% пара после промывки на трех нижних тарелках колонны 17 отбирается и через отделитель жидкости 6 поступает в детандерный теплообменник 5, где нагревается за счет тепла петлевого воздуха. Отобранный пар далее поступает в один из турбодетандеров 9, где расширяется (от 0,58 до 0,14 МПа) и охлаждается до температуры, близкой к температуре насыщения. После турбодетандера воздух направляется в верхнюю колонну 13 через фильтр 10.



(В последнее время из схемы газовые адсорберы ацетилена 4 и 16 исключены, так как на промывных тарелках нижней колонны ацетилен удаляется достаточно полно).

Обогащенная O_2 кубовая жидкость из нижней колонны 17 проходит фильтр-адсорбер 18, где очищается от твердых частиц CO_2 и ацетилена. Затем кубовая жидкость проходит переохладитель 7, где охлаждается и далее дросселируется до давления 0,04 МПа и поступает на 21-ю тарелку верхней колонны 13. Конденсация паров азота, поступающих из нижней колонны 17, происходит в межтрубном пространстве четырех конденсаторов 11, 12, 13, 14. В трубках конденсаторов кипит жидкий O_2 , поступающий из нижней колонны. Газообразный N_2 , отводимый из верхней части верхней колонны 13, подогревается в переохладителе 7. Часть N_2 , пройдя подогреватель азота 3, нагревается до $-178^\circ C$, смешивается с остальным потоком азота и направляется в один из азотных регенераторов. Газообразный O_2 отбирается из продукционного конденсатора 15 и после прохождения через один из кислородных регенераторов 1 поступает в газгольдер.

Схема установки АКт-15 показана на рис. 18. Воздух из турбокомпрессора (на схеме не показан) под давлением 0,6 МПа поступает в азотные 1 и кислородные 2 регенераторы. Примерно 79% воздуха направляется в один из азотных регенераторов, а 21%

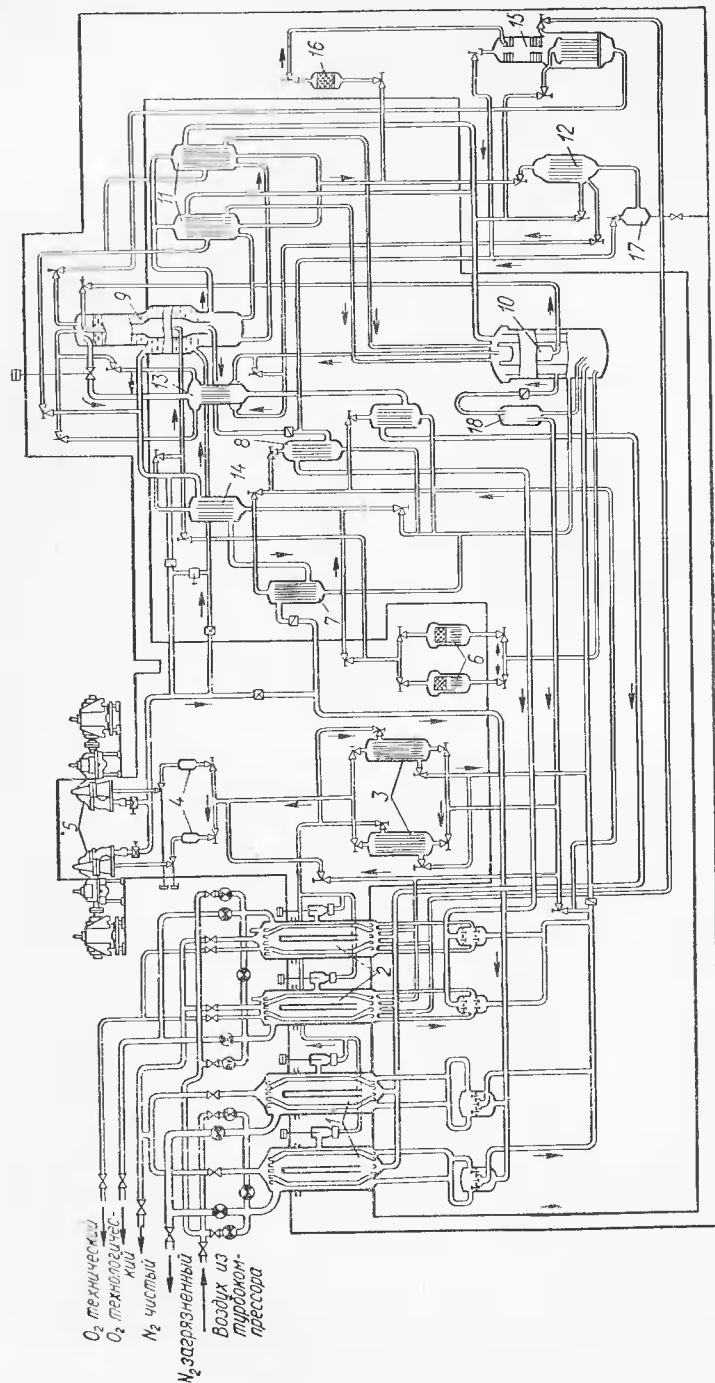


Рис. 18. Схема агрегата разделения воздуха типа АКТ-15:

1 — азотные регенераторы; 2 — кислородные регенераторы; 3 — вымораживатели; 4 — фильтры; 5 — турбодетандеры; 6 — фильтры-адсорберы; 7, 8 — теплообменники; 9 — верхняя ректификационная колонна; 10 — нижняя ректификационная колонна; 11 — конденсатор; 12 — выносной конденсатор; 13, 17 — фильтры; 14 — переохладители; 15 — колонна технического кислорода; 16 — адсорбер ацетилена; 18 — ловушка.

в один из кислородных. Азотные и кислородные регенераторы заполнены базальтовой насадкой, внутри которой вмонтированы змеевики. В азотных регенераторах обратный поток загрязненного N_2 проходит по насадке, а поток чистого (99,998%) N_2 — по змеевику. В кислородных регенераторах обратный поток технологического O_2 проходит по насадке, а потоки чистого N_2 и технического O_2 — по вмонтированным в регенератор змеевикам. Каждая пара регенераторов переключается через 9—15 мин. Период переключения регенераторов регулируется, что позволяет обеспечить хорошую очистку воздуха от CO_2 . Небалансирующийся поток в кислородных и азотных регенераторах создается отводом части сжатого воздуха (10—5%) из средней зоны через автоматические клапаны. Этот воздух поступает в вымораживатели 3 (в новых установках вымораживатели заменены адсорберами). В вымораживателях, работающих поочередно, из петлевого воздуха вымораживается CO_2 , после чего воздух соединяется с остальным потоком воздуха из регенератора и поступает в нижнюю колонну 10. После отмывки на нижних трех тарелках колонны часть воздуха (27%) подогревается в вымораживателях 3 и поступает через фильтры 4 в турбодетандер 5. В турбодетандере воздух расширяется от 0,6 до 0,15 МПа и далее поступает на 14-ю тарелку верхней ректификационной колонны 9.

Остальной воздух подвергается в нижней колонне ректификации, в результате чего получается кубовая жидкость с содержанием 40% O_2 , чистая азотная флегма, содержащая 99,998% и грязная азотная флегма, содержащая 95% N_2 . Кубовая жидкость проходит фильтр-адсорбер 6, где очищается от твердых частичек CO_2 и ацетилена, переохлаждается в переохладителе 14 потоком «грязного» N_2 и поступает в верхнюю колонну. Грязная азотная флегма, дросселируется на 30-ю тарелку верхней колонны.

В результате ректификации в верхней колонне получается чистый N_2 , содержащий до 0,002% O_2 , «грязный» N_2 с примесью до 5% O_2 и технологический 95%-ный O_2 .

Для получения технического O_2 из потока жидкого O_2 , направляемого в выносной конденсатор 12, отбирается часть жидкости, которая дополнительно очищается от ацетилена в адсорбере 16 и поступает в верхнюю часть колонны технического O_2 15, где кислород обогащается до концентрации 99,5%.

Схема установки КжАр-1,6 показана на рис. 19. Воздух, сжатый в компрессоре до 20 МПа и прошедший очистку от CO_2 , поступает в теплообменник-ожижитель 11, где охлаждается отходящим N_2 до температуры 5—6°C. При этом из воздуха конденсируется значительная часть водяного пара. Далее воздух через влагоотделитель 1 направляется в отдельно стоящий блок осушки (на схеме не показан), а затем разделяется на два потока. Один поток воздуха (55%) направляется в поршневой детандер, где расширяется от 20 до 0,6 МПа, затем проходит один из детандерных

фильтров *III* и далее поступает в куб нижней колонны *VIII*. Второй поток воздуха проходит основной теплообменник *V*, где охлаждается обратным потоком N_2 , и далее дросселируется в нижнюю колонну.

Кубовая жидкость из нижней колонны, содержащая 35—40% O_2 , поступает в один из адсорберов ацетилена *IV*, переохлаждается в переохладителе *IX* и дросселируется в верхнюю ректификационную колонну *XII*.

Жидкий N_2 из карманов нижней колонны переохлаждается в переохладителе *IX* и дросселируется в верхнюю колонну. Парообразная аргонная фракция отбирается с середины верхней колонны и подается в нижнюю часть колонны сырого аргона *X*. В межтрубное пространство конденсатора аргонной колонны подается кубовая жидкость, которая после испарения, пройдя отделитель жидкости *XI*, направляется в верхнюю колонну.

Сырой Ar отбирается из верхней части колонны *X* и через аргоннокислородный теплообменник *VI* отводится в газгольдер.

Жидкий O_2 из конденсатора *VII* поступает в переохладитель *XIII*, где переохлаждается за счет отходящего из верхней части колонны N_2 , и через мерник *XIV* и фильтр *XVI* отводится в сборники жидкого O_2 . Жидкий N_2 через мерник *XV* подается в цистерны.

§ 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС УСТАНОВОК ПО РАЗДЕЛЕНИЮ ВОЗДУХА

Если рассматривать воздух как бинарную смесь O_2 и N_2 , а содержащийся в воздухе Ar отнести к N_2 , и обозначить через B — объем перерабатываемого воздуха, m^3 ; K — объем получаемого кислорода, m^3 ; A — объем получаемого азота, m^3 и Φ — объем отводимой фракции, m^3 , то общий материальный баланс установок будет

$$B = A + K + \Phi, \quad (91)$$

или

$$K = B - A - \Phi$$

и баланс по кислороду

$$B_{20,9} = Ab + Ka + \Phi c,$$

или

$$B_{20,9} = Ab + (b - A - \Phi)a + \Phi c, \quad (92)$$

где 20,9 — процентное содержание O_2 в воздухе, откуда

$$A = \frac{B(a - 20,9) - \Phi(a - c)}{a - b}, \quad (93)$$

$$K = \frac{B(20,9 - b) - \Phi(c - b)}{a - b}, \quad (94)$$

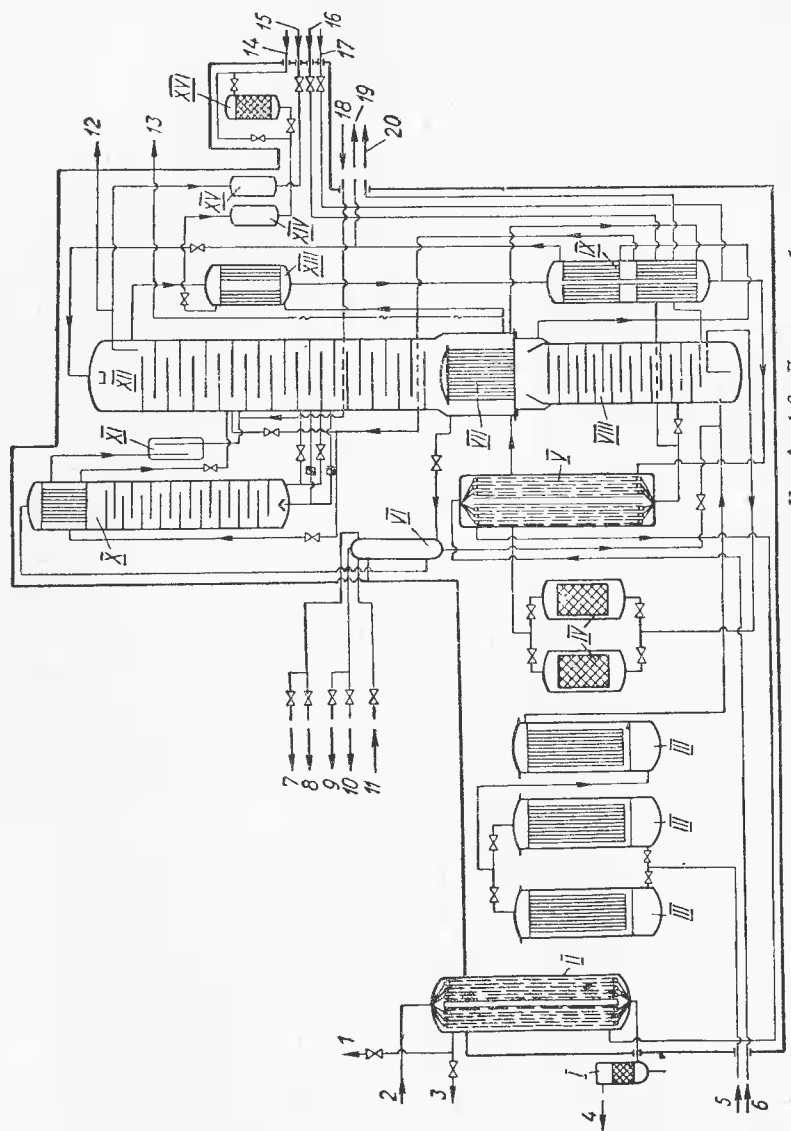


Рис. 19. Схема агрегата разделения воздуха типа Кж Ар-1,6. Линия трубопроводов:

1 — N_2 на азотное охлаждение; 2 — воздух высокого давления из компрессора; 3 — N_2 в атмосферу; 4 — воздух в блок осушки; 5 — воздух из детандера; 6 — воздух высокого давления; 7 — O_2 в атмосферу; 8 — O_2 в газгольдер; 9 — Ar в атмосферу; 10 — Ar в газгольдер; 11 — воздух высокого давления из блока осушки; 12 — слив N_2 в цистерну; 13 — слив O_2 в цистерну; 14 — жидкий O_2 в цистерну; 15 — жидкий N_2 в цистерну; 16 — пар кубовой жидкости в блок БРА-2; 17 — пар кубовой жидкости в блок БРА-2; 18 — пар кубовой жидкости в блок БРА-2; 19 — жидкий N_2 в блок БРА-2; 20 — пар кубовой жидкости в блок БРА-2.

$$\Phi = \frac{B(b-20,9) - K(b-a)}{b-c}, \quad (95)$$

где a — содержание чистого O_2 в полученном кислороде, %; b — содержание O_2 в полученном N_2 , %; c — содержание O_2 в отводимой фракции, %.

Если в качестве конечных продуктов разделения получают только O_2 и N_2 , то объем получаемого N_2 будет

$$A = \frac{a-20,9}{a-b} \quad (96)$$

и объем получаемого O_2

$$K = B \frac{20,9-b}{a-b}. \quad (97)$$

§ 3. БАЛАНС ХОЛОДА В УСТАНОВКАХ ПО РАЗДЕЛЕНИЮ ВОЗДУХА

В установках по разделению воздуха холод расходуется:

а) на недорекупацию, т. е. на потери вследствие разности температур на теплом конце теплообменников и регенераторов между входящим в аппарат воздухом и выходящими продуктами его разделения O_2 и N_2 ; обычно разность температур на теплых концах теплообменников составляет примерно $5-8^\circ C$, а регенераторов примерно $3-4^\circ C$;

б) на потери в окружающую среду, которые зависят от качества изоляции и от производительности аппарата. Удельные потери холода в окружающую среду $q_{o.c}$ уменьшаются с увеличением производительности аппарата. На кислородных установках малой мощности они достигают $9-10$ кДж на 1 м³ перерабатываемого воздуха, а в больших установках производительности свыше $50\,000$ м³/ч достигают $4-6$ кДж/м³;

в) на потери с выводимыми из аппарата сжиженными газами (N_2 , O_2 или жидкой фракцией).

Приход холода получается за счет эффекта дросселирования и за счет расширения газа с отдачей внешней работы. Процесс расширения газа с отдачей внешней работы протекает в поршневых детандерах или турбодетандерах.

Полученная холодопроизводительность при дросселировании определяется (рис. 20) как разность энтальпий в точке a , соответствующей температуре входа воздуха в точку c , лежащей на изоэнтальпии, проходящей через точку b , соответствующую конечному давлению после сжатия.

Изотермический эффект дросселирования при расширении 1 кг воздуха от давления P_k до давления P_n будет равен

$$\Delta i_{др} = i_1 - i_2 \text{ (кДж)}. \quad (98)$$

Холод, полученный в детандере, с учетом коэффициента полезного действия детандера находим из уравнения

$$\Delta i_{дет} = (i_{вх} - i_{вых}) \eta_{дет} \text{ (кДж/кг)}, \quad (99)$$

где $i_{вх}$ — энтальпия газа на входе в детандер; $i_{вых}$ — энтальпия газа на выходе из детандера при адиабатическом расширении; $\eta_{дет}$ — к.п.д. детандера (для поршневых детандеров равен $0,7-0,75$, а для турбодетандеров $0,8-0,82$).

Таким образом, для установок низкого давления с применением регенераторов при получении продуктов разделения воздуха в газообразном виде уравнение теплового баланса будет иметь вид:

$$B \Delta i_{др} + B_{дет} \Delta i_{дет} = B q_{o.c} + K \rho_k C_p^k \Delta t_{рег} + A \rho_a C_p^a \Delta t_{рег} + \Phi \rho_\phi C_p^\phi \Delta t_\tau^\phi. \quad (101)$$

Если O_2 получается одновременно технологический (K_1) и технический (K_2), то уравнение теплового баланса будет:

$$B \Delta i_{др} + B_{дет} \Delta i_{дет} = B q_{o.c} + K_1 \rho_k C_p^k \Delta t_{рег} + K_2 \rho_k C_p^k \Delta t_\tau + A \rho_a C_p^a \Delta t_{рег} + \Phi \rho_\phi C_p^\phi \Delta t_\tau^\phi. \quad (101)$$

Если одновременно получается технический кислород (K_3) под давлением 16 МПа с применением насоса жидкого O_2 , то уравнение примет вид:

$$B \Delta i_{др} + B_{дет} \Delta i_{дет} = B q_{o.c} + K_1 \rho_k C_p^k \Delta t_{рег} + K_2 \rho_k C_p^k \Delta t_\tau + A \rho_a C_p^a \Delta t_{рег} + K_3 \rho_k (C_{p_{100}} \Delta t_\tau + \Delta t_k) + \Phi \rho_\phi C_p^\phi \Delta t_\tau^\phi. \quad (102)$$

Обратный дроссельный эффект при получении технического O_2 с использованием насоса Δi_k можно определить из уравнения

$$\Delta i_k = i_1 - i_{100},$$

где 10 МПа (100 ат) — среднее давление после насоса при наполнении баллонов до $16,5$ МПа (165 ат).

Если один из продуктов разделения воздуха K_4 выводить из аппарата в жидком виде, то уравнение теплового баланса принимает вид:

$$B \Delta i_{др} + B_{дет} \Delta i_{дет} = B q_{o.c} + K_1 \rho_k C_p^k \Delta t_{рег} + K_2 \rho_k C_p^k \Delta t_\tau + A \rho_a C_p^a \Delta t_{рег} + \Phi \rho_\phi C_p^\phi \Delta t_\tau^\phi + K_4 \rho_4 (i_1^{30} - i_i^j). \quad (103)$$

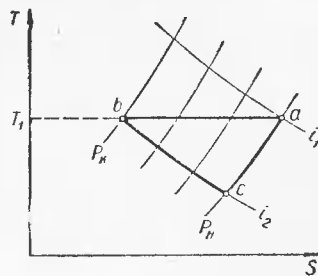


Рис. 20. Определение эффекта дросселирования при расширении 1 кг газа.

Тепловой баланс аппаратов высокого давления с получением одного из продуктов разделения в жидком ($K_{ж}$) и частично в газообразном ($K_{г}$) виде определяется из уравнения:

$$B\Delta i_{др} + B_{дет}\Delta i_{дет} = Bq_{о.с} + K_{ж}(i_1^{30} - i_1^{ж}) + K_{г\rho_k}C_p\Delta t_T^k + A\rho_a C_p\Delta t_T^a. \quad (104)$$

Если из аппарата высокого давления кроме жидкого O_2 отводится еще фракция (например сырой Ar), то уравнение (104) приводится к виду

$$B\Delta i_{др} + B_{дет}\Delta i_{дет} = Bq_{о.с} + K_{ж}(i_1^{30} - i_1^{ж}) + K_{г\rho_k}C_p\Delta t_T^k + A\rho_a C_p\Delta t_T^a + \phi\rho_{ф}C_p^{\phi}\Delta t_T^{\phi}. \quad (105)$$

Принятые для уравнений (100)–(105) обозначения: $B_{дет}$ — объем воздуха, поступающего в детандер, m^3 (обычно определяется из уравнения теплового баланса); $q_{о.с}$ — удельные потери холода в окружающую среду, $кДж/м^3$; ρ — плотность, $кг/м^3$; C_p — теплоемкость, $кДж/(кг \cdot ^\circ C)$; C_{p100} — теплоемкость кислорода при 10 МПа, $кДж/(кг \cdot ^\circ C)$; $\Delta t_{рег}$ — недорекуперация на теплом конце регенератора, $^\circ C$; Δt_T — недорекуперация на теплом конце теплообменника, $^\circ C$; i_1^{30} — энтальпия газа при 0,1 МПа и $30^\circ C$ $кДж/кг$; $i_1^{ж}$ — энтальпия жидкости на граничной кривой жидкость—пар при давлении 0,1 МПа, $кДж/кг$.

Индексы: а — азот, к — кислород, ф — фракция.

§ 4. РАСЧЕТ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ O_2 И N_2

Установка Кт-12

Схема установки показана на рис. 17. При дополнительном блоке в установке получается: технологического O_2 $K_1=12500$ $m^3/ч$; технического O_2 при давлении 0,005 МПа $K_2=425$ $m^3/ч$; технического O_2 при давлении 16,5 МПа $K_3=75$ $m^3/ч$; криптонового концентрата (0,1% Kr) $K_4=70$ $m^3/ч$.

Принимаем для расчета концентрацию технологического O_2 равной 95%, концентрацию технического O_2 — 99,5% и концентрацию N_2 — 98,5%, к.п.д. турбодетандера $\eta_{дет}=0,8$; удельные потери тепла в окружающую среду $q_{о.с}=5,25$ $кДж/м^3$.

Материальный баланс. Количество воздуха B_1 $m^3/ч$, необходимое для получения технологического O_2 , определяем по формуле (97), где $a_1=95$; $b=1,5$; $K_1=12500$.

Количество воздуха B_2 $m^3/ч$, необходимое для получения технического O_2 и криптоновой фракции, составляет

$$B_2 = \frac{a_2 - b}{20,9 - b} (K_2 + K_3 + K_4),$$

где $a_2=99,5$ $b=1,5$.

Общее количество подаваемого в аппарат воздуха ($m^3/ч$):

$$B = B_1 + B_2 = \frac{K_1(a_1 - b) + (K_2 + K_3 + K_4)(a_2 - b)}{20,9 - b}.$$

Подставляя соответствующие значения, находим общий объем перерабатываемого воздуха

$$B = \frac{12500(95 - 1,5) + (425 + 75 + 70)(99,5 - 1,5)}{20,9 - 1,5} = 63100 \text{ (} m^3/ч \text{)}.$$

Количество отводимого из установки N_2

$$A = 63100 - 12500 - (425 + 75 + 70) = 50000 \text{ (} m^3/ч \text{)}$$

(возврат O_2 после дальнейшей переработки криптонового концентрата не учитывается).

Баланс холода. Принимаем начальный температурный уровень $27^\circ C$, давление после турбокомпрессора 0,7 МПа, недорекуперацию на теплых концах кислородных и азотных регенераторов равной $4^\circ C$, давление на входе в турбодетандер 0,6 МПа, на выходе 0,14 МПа, к.п.д. турбодетандера — 0,8, температуру перед турбодетандером — $153^\circ C$.

Составляя уравнение теплового баланса установки (см. формулу 102) и решая его, определяем количество воздуха, подводимого к турбодетандеру — $B_{дет}$:

$$B\Delta i_{др} + B_{дет}\Delta t_{дет} = Bq_{о.с} + K_{1\rho_1}C_p^k\Delta t_{рег} + A\rho_a C_p^a\Delta t_{рег} + K_{2\rho_k}C_p^k\Delta t_T + K_{3\rho_k}(C_{p100}\Delta t_T + \Delta i_k) + K_{4\rho_4}(i_1^{30} + i_1^{ж}).$$

Приход холода, полученный при дросселировании воздуха от 0,7 до 0,1 МПа, равен

$$B\Delta i_{др} = B\rho_v(i_1^{30} - i_1) = 63100 \cdot 1,293(514,9 - 513,7) = 103000 \text{ кДж.}$$

Приход холода, полученный в турбодетандере от расширения воздуха с отдачей внешней работы при температуре перед турбодетандером — $153^\circ C$ и к.п.д. турбодетандера $\eta_{дет}=0,8$, определяем по формуле (99)

$$B_{дет}\Delta i_{дет} = B_{дет}\rho_v(i_6 - i_{1,4})\eta_{дет} = B_{дет}1,293(322,4 - 286,8)0,8 = B_{дет}36,6.$$

Потери холода в окружающую среду при принятых удельных потерях холода $q_{о.с}=5,25$ $кДж$ на 1 m^3 перерабатываемого воздуха, получаем

$$Bq_{о.с} = 63100 \cdot 5,25 = 331300 \text{ (кДж)}.$$

Потери от недорекуперации технологического O_2 равны

$$K_{1\rho_k}C_p^k\Delta t_{рег} = 12500 \cdot 1,429 \cdot 0,915 \cdot 4 = 64900 \text{ (кДж)}.$$

Потери холода от недорекуперации N_2 составляют

$$A\rho_a C_p^a\Delta t_{рег} = 50000 \cdot 1,2507 \cdot 1,027 \cdot 4 = 261500 \text{ (кДж)}.$$

Потери холода от недорекупации технического O_2 низкого давления

$$K_2 \rho_K C_p \Delta t_T = 425 \cdot 1,429 \cdot 0,915 \cdot 10 = 5400 \text{ (кДж)}.$$

Потери холода с техническим O_2 высокого давления

$$K_3 \rho_K (C_{p100} \Delta t_T + \Delta i_K) = 75 \cdot 1,429 (1,205 \cdot 10 + 18,85) = 3300 \text{ (кДж)},$$

где $C_{p100} = 1,205$ — теплоемкость O_2 при 10 МПа (100 ат) и $30^\circ C$;

Δi_K — обратный дроссельный эффект, равный

$$\Delta i_K = i_1 - i_{100} = 466,8 - 447,95 = 18,95 \text{ (кДж/кг)}.$$

Потери холода с жидкой криптоно-ксеноновой фракцией, выводимой из дополнительного блока, составляют

$$K_4 \rho_K (i_1^{30} - i_{1,4}^{ж}) = 70 \cdot 1,429 (472,3 - 62,8) = \\ = 70 \cdot 1,429 (472,3 - 62,8) = 41000 \text{ (кДж)}.$$

Подставляя в уравнение теплового баланса найденные значения, получим

$$103000 + 36,6 B_{\text{дет}} = 331300 + 64900 + 261500 + 5400 + 3300 + 41000,$$

откуда количество воздуха, подаваемое в детандер

$$B_{\text{дет}} = \frac{604400}{36,6} = 16500 \text{ (м}^3/\text{ч)},$$

или $\frac{16500}{63100} = 0,26 \text{ м}^3$ на 1 м^3 перерабатываемого воздуха.

Установка АКТ-15

Схема установки показана на рис. 18. В установке получается: N_2 чистого $A = 15000 \text{ м}^3/\text{ч}$; N_2 «грязного» Φ , $\text{м}^3/\text{ч}$; O_2 технологического $K_1 = 8000 \text{ м}^3/\text{ч}$; O_2 технического $K_2 = 150 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Принимаем для расчета концентрацию N_2 чистого равной 99,988%, N_2 «грязного» — 95%, N_2 и 5% O_2 , технологического O_2 — 95%, технического O_2 — 99,5%.

Материальный баланс. Из материального баланса необходимо определить количество отбираемого «грязного» $N_2 (\Phi)$ и количество поступающего в аппарат воздуха B .

Находим среднюю условную концентрацию O_2

$$a = \frac{(8000 \cdot 0,95 + 150 \cdot 0,995) \cdot 100}{8150} = 95,08 \%.$$

При отборе «грязной» фракции количество отбираемой фракции находим по уравнению (93):

$$15000 = \frac{B(95,08 - 20,9) - \Phi(95,08 - 5)}{95,08 - 0,002}.$$

Подставляя значения величин в формулу (94), получим

$$8150 = \frac{B(20,9 - 0,002) - \Phi(5 - 0,002)}{95,08 - 0,002}.$$

Решая совместно оба уравнения, находим количество отводимого «грязного» $N_2: \Phi = 18525 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Количество перерабатываемого воздуха

$$B = 1500 + 8000 + 150 + 18525 = 41675 \text{ (м}^3/\text{ч)}.$$

Потери при переключении воздуха на регенераторах 3%, откуда количество воздуха, подаваемого турбокомпрессором

$$B_{\text{тк}} = 41675 \cdot 1,03 = 42925 \text{ (м}^3/\text{ч)}.$$

Баланс холода. Принимаем начальный температурный уровень $30^\circ C$, давление после турбокомпрессора 0,6 МПа, недорекупацию на теплых концах кислородных и азотных регенераторов равной $3^\circ C$, недорекупацию в змеевиках регенераторов равную $6^\circ C$, потерю холода в окружающую среду 5,25 кДж на 1 м^3 перерабатываемого воздуха, температуру перед турбодетандером $-148^\circ C$.

Составляем уравнение теплового баланса установки и решая его, определяем количество воздуха, направляемого из нижней колонны к турбодетандеру $B_{\text{дет}}$:

$$B \Delta i_{\text{др}} + B_{\text{дет}} \Delta i_{\text{дет}} = B q_{o.c} + K_1 \rho_K C_p \Delta t_{\text{рег}} + \Phi \rho_{\Phi} C_p \Delta t_{\text{рег}} + \\ + A \rho_A C_p \Delta t_{\text{зм}} + K_2 \rho_K C_p \Delta t_{\text{зм}}.$$

Приход холода, полученный при дросселировании воздуха от 0,6 до 0,1 МПа, равен

$$B \Delta i_{\text{др}} = B \rho_{\Phi} (i_1^{30} - i_6^{30}) = 41675 \cdot 1,293 (514,9 - 53,3) = 90200 \text{ (кДж)}.$$

Приход холода, полученный в турбодетандере при расширении воздуха от 0,6 до 0,14 МПа при начальной температуре воздуха $-153^\circ C$ и к.п.д. турбодетандера 0,8, будет

$$B_{\text{дет}} \Delta i_{\text{дет}} = B_{\text{дет}} \rho_{\Phi} (i_6 - i_{1,4}) \eta_{\text{дет}} = B_{\text{дет}} 1,293 (328,2 - \\ - 293,0) \cdot 0,8 = 37,0 B_{\text{дет}}.$$

Потери холода в окружающую среду при принятых удельных потерях холода $q_{o.c} = 5,25 \text{ кДж}$ на 1 м^3 перерабатываемого воздуха, будут:

$$B q_{o.c} = 41675 \cdot 5,25 = 218800 \text{ (кДж)}.$$

Потери от недорекупации технологического O_2 при прохождении через насадку регенератора равны

$$K_1 \rho_K C_p \Delta t_{\text{рег}} = 8000 \cdot 1,429 \cdot 0,915 \cdot 3 = 31200 \text{ (кДж)}.$$

Потери от недорекуперации грязного N_2 при прохождении через насадку регенератора равны

$$\Phi_{pф} C_p \Delta t_{рег} = 18525 (1,2507 \cdot 0,95 + 1,429 \cdot 0,05) 1,027 \cdot 3 = 72900 \text{ (кДж)}.$$

Потери от недорекуперации чистого N_2 при прохождении через змеевики регенераторов

$$A p_a C_p \Delta t_{рег} = 15000 \cdot 1,2507 \cdot 1,027 \cdot 6 = 117300 \text{ (кДж)}.$$

Потери холода от недорекуперации технического O_2

$$K_2 p_k C_p \Delta t_{зм} = 150 \cdot 1,429 \cdot 0,915 \cdot 6 = 1170 \text{ (кДж)},$$

откуда, подставляя в уравнение теплового баланса, найдем $B_{дет}$:

$$90200 + 37 B_{дет} = 218800 + 31200 + 72900 + 117300 + 1170$$

$$B_{дет} = \frac{351170}{37,0} = 9485 \text{ (м}^3/\text{ч)},$$

т. е. из нижней колонны в детандер поступает 9485 м³ воздуха, что составляет $\frac{9485}{41675} = 0,227$ м³ на 1 м³ перерабатываемого воздуха.

Установка КЖАр-1,6

Схема установки показана на рис. 19. Конечными продуктами разделения воздуха в установке являются: жидкий O_2 — K_1 , газообразный технический O_2 — K_2 , сырой Ar — Φ .

Принимаем для расчета количество воздуха, поступающего в аппарат после очистки от CO_2 и сушки, равным 6000 м³/ч: 90% получаемого O_2 уходит в виде жидкого, а 10% в виде газообразного. Состав жидкого O_2 (ГОСТ 6331—68): O_2 — 99,5%; Ar — 0,5%. Состав технического O_2 (ГОСТ 5583—68) такой же, как и жидкого. Состав сырого аргона: Ar — 92%, O_2 — 5%, N_2 — 3%. Состав отходящего азота: N_2 — 99,0%, O_2 — 0,9%, Ar — 0,1%.

Воздух считаем, как трехкомпонентную смесь состава O_2 — 20,95%, Ar — 0,93%, N_2 — 78,12%.

Материальный баланс. Общий материальный баланс установки

$$B = A + K + \Phi, \text{ или } A = B - K - \Phi,$$

где $K = K_1 + K_2$.

Баланс по O_2

$$B \cdot 20,95 = Ab + Ka + \Phi c.$$

Баланс по Ar

$$B \cdot 0,93 = Ab_{ар} + Ka_{ар} + \Phi c_{ар},$$

где $a_{ар}$ — содержание Ar , в полученном O_2 , %; $b_{ар}$ — содержание Ar в полученном N_2 , %; $c_{ар}$ — содержание Ar в отводимой фракции (сыром Ar), %. Количество отходящего N_2

$$A = B - K - \Phi = 6000 - K - \Phi.$$

Баланс по O_2

$$6000 \cdot 20,95 = (6000 - K - \Phi) 0,9 + K \cdot 99,5 + \Phi \cdot 8.$$

Баланс по аргону

$$6000 \cdot 0,93 = (6000 - K - \Phi) 0,1 + K \cdot 0,5 + \Phi \cdot 92.$$

Решая совместно оба уравнения, находим количество отводимого сырого Ar ($\Phi = 55$ м³/ч) и общее количество полученного O_2 ($K = 1230$ м³/ч). Количество отходящего N_2

$$A = 6000 - 1230 - 55 = 4715 \text{ (м}^3/\text{ч)}.$$

Количество получаемого жидкого O_2

$$K_1 = 0,9 \cdot 1230 = 1107 \text{ (м}^3/\text{ч)}, \text{ или } 1107 \cdot 1,428 = 1580 \text{ (кг/ч)},$$

где 1,428 — плотность жидкого O_2 .

Коэффициент использования Ar

$$\eta_{ар} = \frac{\Phi c_{ар} \cdot 100}{B \cdot 0,93} = \frac{55 \cdot 100}{6000 \cdot 0,93} = 90,6\%.$$

Баланс холода. Принимаем для расчета начальный температурный уровень 30°C, к.п.д. поршневого детандера $\eta_{дет} = 0,75$, давление перед детандером 18 МПа, давление после детандера 0,6 МПа, температура воздуха на входе в детандер 5°C, потери холода в окружающую среду $q_{о.с} = 6,3$ кДж на 1 м³ перерабатываемого воздуха. Недорекуперация в теплообменниках 7°C. Составляем баланс холода установки (уравнение 105)

$$B \Delta i_{др} + B_{дет} \Delta i_{дет} = B q_{о.с} + K_{ж} (i_1^{30} - i_1^*) + K_{гк} C_p \Delta t_t^k + A p_a C_p \Delta t_t^a + \Phi p_{ф} C_p \Delta t_t^f.$$

Приход холода при дросселировании воздуха от 18 до 0,1 МПа равен

$$B \Delta i_{др} = B p_v (i_1^{30} - i_{180}^{30}).$$

По TS -диаграмме для воздуха находим значение энтальпий при 30°C и давлении 0,1 и 18 МПа:

$$i_1^{30} = 515 \text{ кДж/кг}; \quad i_{180}^{30} = 483,6 \text{ кДж/кг}.$$

Следовательно,

$$B \Delta i_{др} = 6000 \cdot 1,293 (515 - 483,6) = 243600 \text{ (кДж)}.$$

Приход холода, полученный в поршневом детандере при расширении воздуха с отдачей внешней работы от 18 до 0,6 МПа при начальной температуре воздуха 5°C и к.п.д. детандера 0,75, можно рассчитать по уравнению:

$$B_{дет} \Delta i_{дет} = B_{дет} p_v = (i_{180}^{55} - i_6^{ад}) \eta_{дет}.$$

По TS -диаграмме из точки с координатами 18 МПа и 5°C проводим адиабату ($S=\text{const}$) до пересечения с изобарой 0,6 МПа.

$$i_{180}^5 = 448 \text{ кДж/кг}; \quad i_6^{\text{ад}} = 302,7 \text{ кДж/кг};$$

$$B_{\text{дет}} \Delta i_{\text{дет}} = B_{\text{дет}} \cdot 1,293 (448 - 302,7) 0,75 = 140,9 B_{\text{дет}}.$$

Потери холода в окружающую среду:

$$Bq_{0,c} = 6000 \cdot 6,3 = 37800 \text{ (кДж)}.$$

Потери холода с жидким O_2 :

$$K_{\text{ж}}(i_1^{30} - i_1^{\text{ж}}).$$

По TS -диаграмме для O_2 находим энтальпию газообразного O_2 при давлении 0,1 МПа и температуре 30°C и на пограничной кривой жидкость — насыщенный пар энтальпию жидкого O_2 при давлении 0,1 МПа:

$$i_1^{30} = 472,2 \text{ кДж/кг}; \quad i_1^{\text{ж}} = 61,9 \text{ кДж/кг}.$$

Учитывая это

$$K_{\text{ж}} = (i_1^{30} - i_1^{\text{ж}}) = 1580 (472,2 - 61,9) = 648000 \text{ (кДж)}.$$

Потери холода с газообразным O_2

$$K_{\text{грк}} C_p^{\text{г}} \Delta t_{\text{г}}^{\text{а}} = 123 \cdot 1,429 \cdot 0,915 \cdot 7 = 1130 \text{ (кДж)}.$$

Потери холода с газообразным N_2

$$A_{\text{ра}} C_p^{\text{г}} \Delta t_{\text{г}}^{\text{а}} = 4715 \cdot 1,2507 \cdot 1,027 \cdot 7 = 42300 \text{ (кДж)}.$$

Потери холода с сырым Ar

$$\Phi_{\text{рф}} C_p^{\text{ф}} \Delta t_{\text{г}}^{\text{ф}}.$$

Плотность сырого Ar

$$\rho_{\text{ф}} = 0,92 \cdot 1,784 + 0,03 \cdot 1,2507 + 0,05 \cdot 1,429 = 1,76 \text{ (кг/м}^3\text{)},$$

где 1,784 кг/м³ — плотность Ar .

Теплоемкость сырого Ar

$$C_p^{\text{ф}} = \frac{0,92 \cdot 1,784 \cdot 0,523 + 0,03 \cdot 1,2507 \cdot 1,027 + 0,05 \cdot 1,429 \cdot 0,915}{1,76} =$$

$$= 0,546 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)},$$

где 0,523 — теплоемкость аргона, кДж/(кг $\cdot$ $^\circ\text{C}$).

Откуда потери холода с сырым Ar равны

$$55 \cdot 1,76 \cdot 0,546 \cdot 7 = 370 \text{ кДж}.$$

Таким образом, тепловой баланс установки имеет вид

$$243600 + 140,9 B_{\text{дет}} = 648000 + 37800 + 1130 + 42300 + 370,$$

откуда

$$B_{\text{дет}} = \frac{486000}{140,9} = 3450 \text{ (м}^3\text{/ч)}.$$

Ректификационная колонна для разделения воздуха

Для расчета колонны двухкратной ректификации воздуха (рис 21) необходимо составить материальный и тепловой балансы отдельно для нижней и верхней колонн.

Составляем материальные балансы нижней колонны:

Общий баланс

$$B=R+D, \quad (106)$$

баланс по O_2

$$Bz_{0,9}=Rx_{\alpha}+Dx_{\beta}, \quad (107)$$

Решая совместно оба уравнения, получим количество кислородной жидкости в кубе колонны

$$R=B \frac{z_{0,9}-x_{\beta}}{x_{\alpha}-x_{\beta}}, \quad (108)$$

и количество азотной флегмы в кармаше конденсатора

$$D=B \frac{z_{0,9}-y_{\alpha}}{y_{\alpha}-y_{\beta}}, \quad (109)$$

где B — количество перерабатываемого воздуха; R — количество кислородной жидкости в кубе колонны, D — количество азотной флегмы в кармаше нижней колонны, x_{α} — содержание O_2 в жидкости куба колонны, y_{α} , x_{β} — содержание O_2 в азотной флегме, y_{β} .

Для верхней колонны также составляем балансы:

Общий баланс

$$B=A+K,$$

баланс по O_2

$$Bz_{0,9}=A\beta+K\alpha.$$

Решая совместно эти уравнения, получим уравнения (96) и (97). Зная давление над уровнем кипения O_2 в конденсаторе и учитывая высоту гидростатического столба жидкости, находим температуру кипения O_2 . Задавшись температурным напором в конденсаторе (обычно от 2,5 до 4°C), находим температуру конденсации N_2 , а следовательно, и давление в нижней колонне.

Тепловая нагрузка конденсатора определяется на основании теплового баланса нижней колонны

$$Bh_0+q_{\alpha}^0=Rh_1+Dh_2+Q_{\kappa},$$

где q_{α}^0 — потери холода в окружающую среду нижней колонной,

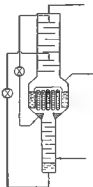


Рис 21. Ректификационная колонна для разделения воздуха

кДж на 1 м³ перерабатываемого воздуха, i_a , i_c , i_d — соответственно энтальпии воздуха, жидкости куба колонны и жидкости карманов конденсатора, кДж/м³; Q_k — тепловая нагрузка конденсатора.

Найденная величина Q_k проверяется по тепловому балансу верхней колонны

$$Ri_r + Qi_d + Bq_{c,k} + Q_k = Ai_d + Ki_k,$$

где $q_{c,k}$ — потери тепла в окружающую среду верхней колонной, кДж на 1 м³ перерабатываемого воздуха; i_a , i_k — соответственно энтальпии N_2 и O_2 на выходе из верхней колонны.

Площадь сечения тарелки F_r определяется по формуле

$$F_r = \frac{GV}{3600w}, \quad (110)$$

где G — наибольшее количество поднимающихся по колонне паров, кг/с; V — удельный объем пара, м³/кг; w — скорость паров, м/с.

В установках по разделению воздуха для ситчатых тарелок скорости на основании практических данных принимают для нижней колонны 0,1—0,25 м/с.

Для верхней колонны на участке выше вылив кубовой жидкости скорости принимают равными 0,1—0,5 м/с, на участке ниже вылив кубовой жидкости 0,25—0,8 м/с.

В обычно применяемых для кислородных установок кольцевых ситчатых тарелках отношение внутреннего диаметра кольцевой тарелки к наружному принимается в пределах

$$\frac{d_{\text{вн}}}{d_{\text{нар}}} = 0,33 - 0,43.$$

Диаметр кольцевой тарелки определяется по формуле

$$d_{\text{нар}} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{F_r}{1 - \left(\frac{d_{\text{вн}}}{d_{\text{нар}}}\right)^2}}. \quad (111)$$

Расстояние между тарелками

из окружающей среды, выносятся обратным потоком проходящего через регенератор N_2 (азотные регенераторы) или O_2 (кислородные регенераторы).

Уравнение теплового баланса азотного регенератора:

$$B_{\text{рег}}^{\text{N}_2}(i_1^{\text{N}_2} - i_2^{\text{N}_2}) + B_{\text{рег}}^{\text{O}_2}q_{\text{O}_2}^{\text{N}_2} = A_{\text{РР}}(i_1^{\text{N}_2} - i_2^{\text{N}_2}). \quad (112)$$

Зная давление прямого и обратного потоков, из уравнения (112) обычно находят энтальпию воздуха на выходе из регенератора и соответствующую температуру выходящего воздуха.

Уравнение теплового баланса кислородного регенератора

$$B_{\text{рег}}^{\text{O}_2}\lambda_{\text{O}_2} = (i_1^{\text{O}_2} - i_2^{\text{O}_2}) + B_{\text{рег}}^{\text{N}_2}q_{\text{N}_2}^{\text{O}_2} \approx K_{\text{РР}}(i_1^{\text{O}_2} - i_2^{\text{O}_2}) \quad (113)$$

Количество тепла, переданного в азотном регенераторе,

$$Q_{\text{рег}}^{\text{N}_2} = B_{\text{рег}}^{\text{O}_2}\lambda_{\text{O}_2}(i_1^{\text{N}_2} - i_2^{\text{N}_2}) = A_{\text{РР}}(i_1^{\text{N}_2} - i_2^{\text{N}_2}) - B_{\text{рег}}^{\text{N}_2}q_{\text{N}_2}^{\text{O}_2}. \quad (14)$$

Аналогично рассчитывается количество тепла, переданного в кислородном регенераторе.

При применении воздушной смеси (см. стр. 99) уравнение теплового баланса азотного регенератора имеет вид:

$$B_{\text{рег}}^{\text{N}_2}\rho_{\text{N}_2}(i_1^{\text{N}_2} - i_2^{\text{N}_2}) + B_{\text{рег}}^{\text{O}_2}q_{\text{O}_2}^{\text{N}_2} - B_{\text{рег}}^{\text{O}_2}\rho_{\text{O}_2}(i_1^{\text{O}_2} - i_2^{\text{O}_2}) = A_{\text{РР}}(i_1^{\text{N}_2} - i_2^{\text{N}_2}). \quad (115)$$

Принятые для уравнений (112)—(115) обозначения: $B_{\text{рег}}^{\text{N}_2}$ — количество воздуха, поступающего в азотные регенераторы, $\text{м}^3/\text{ч}$; $B_{\text{рег}}^{\text{O}_2}$ — количество воздуха, поступающего в кислородные регенераторы, $\text{м}^3/\text{ч}$; $B_{\text{рег}}$ — количество петлевого воздуха, $\text{м}^3/\text{ч}$; $i_1^{\text{O}_2}$ — энтальпия воздуха на теплом конце регенератора (входящего), $i_2^{\text{O}_2}$ — энтальпия воздуха на холодном конце регенератора; $i_1^{\text{N}_2}$ — энтальпия N_2 на теплом конце регенератора (выходящего), $i_2^{\text{N}_2}$ — энтальпия N_2 на холодном конце регенератора (входящего), $i_1^{\text{O}_2}$ — энтальпия O_2 на теплом конце регенератора (выходящего), $i_2^{\text{O}_2}$ — энтальпия O_2 на холодном конце регенератора (входящего), $q_{\text{O}_2}^{\text{N}_2}$ — потери тепла в окружающую среду азотным регенератором; $i_1^{\text{O}_2}$ — энтальпия выходящего петлевого воздуха.

Необходимая поверхность насадки регенераторов определяется по формуле:

$$F_{\text{рег}} = \frac{Q}{K(\Delta t_{\text{ср}} - \Delta t_{\text{ср}}')}, \quad (116)$$

коэффициент теплоотдачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_1}}. \quad (117)$$

коэффициент теплоотдачи от воздуха к насадке, α_2 — коэффициент теплоотдачи от насадки к обратному потоку.

Коэффициенты теплоотдачи могут быть определены из следующих соотношений:

$$Re \frac{d_{\text{н}}}{L} \leq 7 \quad Nu = 2,7; \quad (118)$$

$$Re \frac{d_{\text{н}}}{L} > 7 \quad Nu = 1,5 \left(Re \frac{d_{\text{н}}}{L} \right)^{0,5}, \quad (119)$$

где $d_{\text{н}}$ — диаметр насадки, равный разности ширины диска насадки и ширины ленты; L — длина насадки, м; Re — число Рейнольдса, $\text{м}^2/\text{с}$.

$$d_{\text{н}} = \frac{4}{\pi} - 2b \quad (120)$$

где b — ширина ленты, м; H — удельная пористость насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Среднюю разность температур между потоками газа и воздуха в регенераторах можно определить по формуле

где $\Delta t_{\text{ср}}$ — средняя разность температур, $^{\circ}\text{C}$; Δt_1 — разность температур на входе в регенератор, $^{\circ}\text{C}$; Δt_2 — разность температур на выходе из регенератора, $^{\circ}\text{C}$.

$$\Delta t_{\text{ср}} = \left(1 - \frac{2}{\frac{\alpha_2}{\alpha_1} + 2} \right) (\Delta t_1 + \Delta t_2). \quad (121)$$

где Δt_1 — разность температур потоков на входе в регенератор, $^{\circ}\text{C}$; Δt_2 — разность температур потоков на выходе из регенератора, $^{\circ}\text{C}$; α_1 — коэффициент теплоотдачи от воздуха к насадке, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$; α_2 — коэффициент теплоотдачи от насадки к обратному потоку, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$; b — ширина ленты, м; $\rho_{\text{н}}$ — плотность металла насадки (для алюминия $2700 \text{ кг}/\text{м}^3$); $C_{\text{н}}$ — теплоемкость металла насадки (для алюминия $0,22 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot ^{\circ}\text{C})$).

РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ГЛУБОКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ КОКСОВОГО ГАЗА

В промышленности для разделения газовых смесей низкие температуры применяются при небольших коэффициентах разделения или же, если выделение из смеси отдельных компонентов ее другими методами невозможно или экономически нецелесообразно. Благодаря методу глубокого охлаждения для синтеза NH_3 можно использовать любые газовые смеси, содержащие достаточное количество H_2 .

Одним из важнейших факторов, влияющих на распределение температур в теплообменной аппаратуре низкотемпературных газоразделительных установок, является состав исходной газовой смеси. Конечные температуры охлаждения газов выбирают так, чтобы в отдельных аппаратах происходила преимущественная конденсация какого-либо одного компонента, т. е. фракционная конденсация. Так, в результате постепенного охлаждения коксового газа при определенных температурах последовательно выделяются углеводороды C_3 (и выше), C_2 и C_1 , образующие соответственно пропиленовую, этиленовую и метановую фракции. Иногда, например при разделении газов конверсии углеводородов, конечные температуры охлаждения газов в отдельных аппаратах определяются принятыми методами выделения взрывоопасных компонентов.

От остаточных количеств CH_4 и конденсирующихся в данных условиях газов (O_2 , Ar , CO) H_2 освобождается методом абсорбции. В качестве абсорбента служит жидкий N_2 высокой чистоты (99,998%), так как неизбежное при этом насыщение водорода азотом допустимо и совпадает с задачами получения азотоводородной смеси.

Сочетание фракционной конденсации с промывкой газа жидким N_2 позволяет получать азотоводородную смесь, не содержащую практически инертных для реакции синтеза NH_3 и не требующую очистки от каталитических ядов, что является большим преимуществом метода глубокого охлаждения.

Если для разделения газов применяют рекуперативные теплообменные аппараты, то разделяемые газовые смеси предварительно необходимо очистить от высококипящих (C_{10}H_8 , C_6H_6 , H_2O , CO_2), агрессивных (H_2S) и взрывоопасных примесей (NO , C_2H_2 , $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$). Это обеспечит длительную, безопасную и надежную работу агрегатов глубокого охлаждения.

Содержание вредных примесей в сыром коксовом газе регламентирует ГОСТ 8330—57; $\text{H}_2\text{S} — 0,3 \div 1,4\%$; $\text{CO}_2 < 3,0\%$; $\text{O}_2 \leq 0,8\%$; $\text{C}_{10}\text{H}_8 < 0,2 \text{ г/м}^3$; $\text{C}_6\text{H}_6 \leq 4 \text{ г/м}^3$; $\text{NO} — 0,4 \div 0,8 \text{ см}^3/\text{м}^3$ (определяется перманганатным методом).

Коксовый газ от бензола очищают промывкой соляровым маслом под давлением, либо абсорбцией активированным углем до остаточного содержания не выше 0,7 мг/м³. В обоих случаях это облегчает последующие стадии очистки, так как соляровое масло и активированный уголь одновременно поглощают и часть органических соединений серы.

Примеси бензола в конвертированном газе удаляются адсорбцией его силикагелем или активным Al₂O₃. Одновременно удаляется влага в разделяемых газовых смесях перед их поступлением в низкотемпературные блоки. Допустимое содержание в газах паров воды на входе в эти блоки не выше 0,07 г/м³.

Независимо от метода, применяемого для очистки исходных газовых смесей от CO₂, остаточное его содержание не должно превышать 8 см³/м³.

Коксовый газ и газы конверсии углеводородов содержат микропримеси оксидов азота и непредельных углеводородов, которые при низких температурах в присутствии O₂ образуют взрывоопасные компоненты бризантного действия.

Кроме оксидов азота и диолефинов вредной примесью является также ацетилен. При низких температурах, которые устанавливаются в блоках разделения, он может кристаллизоваться, что приводит к накоплению его в теплообменной аппаратуре во взрывоопасных количествах.

Оксид азота, ацетилен и диолефины удаляют из коксового и других газов каталитическим гидрированием их (катализаторы на основе металлов платиновой группы на носителях). Это исключает образование в паровой фазе нитросмол, представляющих основную опасность для низкотемпературных агрегатов разделения.

Допустимое содержание оксидов азота не должно превышать 0,01 см³/м³.

§ 1. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА
МЕТОДОМ ГЛУБОКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Выбор давления для процесса разделения определяется, главным образом, принятыми циклами. В рассматриваемом агрегате (рис. 22) рабочее давление равно 12,75·10⁵ Па, а основным источником холода является сжатый до 19,61·10⁶ Па N₂.

Независимо от технологической схемы, коксовый газ перед фракционной конденсацией и последующей промывкой жидким N₂ предварительно должен быть тщательно очищен от нафталина, бензольных углеводородов, сероорганических соединений, оксидов азота, CO₂ и H₂S. В агрегате коксовый газ проходит по межтрубному пространству теплообменников 1 и 2, в которых охлаждается обратными газами (продуктами разделения). Теплообменники 2

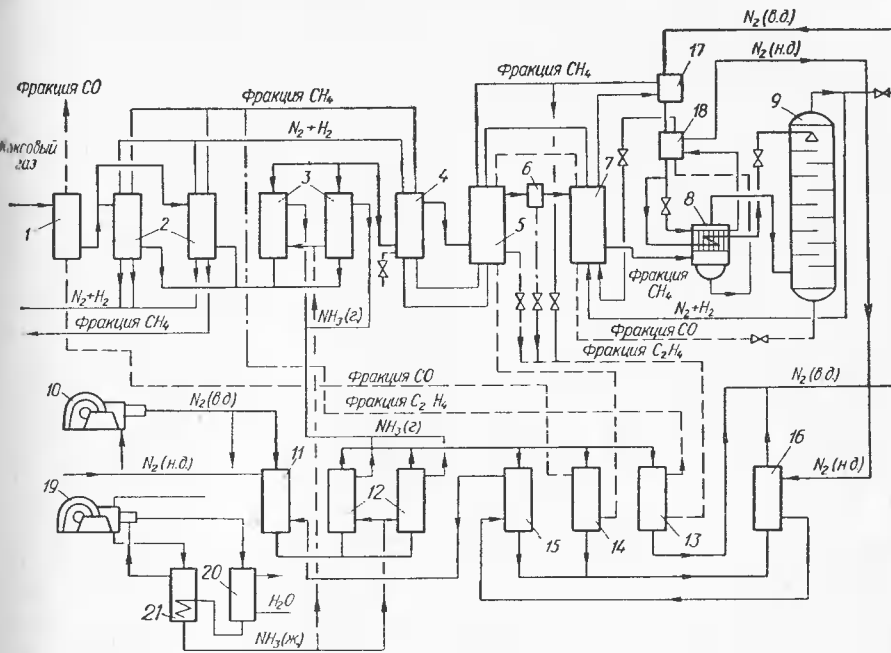


Рис. 22. Схема установки для разделения коксового газа методом глубокого охлаждения (условные обозначения: н. д.— низкое давление; в. д.— высокое давление; ж — жидкость; г — газ).

последовательно включены и периодически переключаются. По мере обледенения первый по ходу теплообменник отогревается коксовым газом, а во втором этот газ охлаждается. Теплообменники 1 и 2 составляют блок предварительного охлаждения.

Далее коксовый газ проходит один из холодильников 3, где охлаждается до —45°С аммиаком, кипящим в вакууме, и направляется в блок разделения.

В «теплой ветви» 4 коксовый газ охлаждается до —95, —100°С азотоводородной смесью и метановой фракцией. Здесь в основном происходит выделение в жидком виде пропилена и других углеводородов, имеющих более высокую температуру конденсации. В «холодной ветви» 5 коксовый газ охлаждается до —140, —145°С азотоводородной смесью, метановой и оксидуглеродной фракциями. Этими же фракциями в добавочном теплообменнике 7 коксовый газ охлаждается до —170, —175°С.

В «холодной ветви» происходит окончательная конденсация углеводородов C₃, основного количества углеводородов C₂ и небольшого количества CH₄. Примерный состав этиленовой фракции следующий (в об. %): C₂H₄ — 40—46; CH₄ — 42—46; N₂ — 1,5—2,5; CO — 2—3; H₂ — 2—3.

Левушка 6 служит для отделения жидкости, увлекаемой коксовым газом. В добавочном теплообменнике 7 конденсируется практически весь C_2H_4 и основное количество CH_4 .

Конденсат, образующийся в добавочном теплообменнике, вместе с коксовым газом перетекает в испаритель 8, в кубе которого смешивается с газами, сжижающимися в испарителе. Примерный состав метановой фракции следующий (в об.%): C_2H_4 — до 1,0; CH_4 — 75—80; N_2 — 8—10; CO — 8—10; H_2 — 2—3; O_2 — до 0,5.

В испарителе азота коксовый газ охлаждается до $-190^\circ C$ с помощью N_2 , кипящего в межтрубном пространстве. После этого он направляется в промывную колонну 9, где жидким N_2 водород отмывается от примесей CH_4 , CO , O_2 , Ar и др.

Выходящий из промывной колонны газ представляет собой бинарную смесь, содержащую в зависимости от температуры 83—85% H_2 и 15—17% N_2 . Специальной дозировкой содержание N_2 в смеси уже после колонны доводится до стехиометрического, т. е. до 25%.

Холод, необходимый для процесса разделения коксового газа, обеспечивается двумя холодильными циклами — аммиачным и азотным. Как указывалось выше, NH_3 используется также для осушки коксового газа перед его поступлением в блок разделения. Азот сжимается в компрессоре 10 до $19,61 \cdot 10^6$ Па, после чего направляется в блок предварительного охлаждения, состоящий из теплообменника 11 и двух попеременно работающих аммиачных холодильников 12, которые переключаются по мере их обледенения. В теплообменнике 11 N_2 высокого давления охлаждается дросселированием N_2 до $-3^\circ C$, а в аммиачном холодильнике 12 до -40 , $-45^\circ C$. В результате аммиачного охлаждения N_2 не только сушится и освобождается от значительного количества растворенных в нем паров масла. При этом, что не менее существенно, одновременно достигается большое увеличение дроссель-эффекта Джоуля—Томсона (холодопроизводительности).

Далее N_2 высокого давления разветвляется на три потока и поступает в блок разделения, где проходит теплообменники 13, 14 и 15, охлаждаясь соответственно метановой, этиленовой и оксид-углеродной фракциями, а также дросселированным N_2 . С помощью регулирующих вентилей эти потоки распределяются так, чтобы разность температур на теплом конце теплообменников была минимальной.

По выходе из теплообменников 14 и 15 N_2 высокого давления соединяется в один поток, охлаждаемый дальше в теплообменнике 16 дросселированным N_2 до $-145^\circ C$. Охлажденные в теплообменниках 13 и 16 потоки N_2 высокого давления далее объединяются в один поток, после чего часть его дросселируется до $11,77 \cdot 10^5$ Па и используется для дозировки с целью получения стехиометрической азотоводородной смеси. Оставшаяся

большая часть N_2 высокого давления дополнительно охлаждается в теплообменнике 17 до $-160^\circ C$ и в теплообменнике 18 до $-180^\circ C$.

По выходе из теплообменника 18 жидкий N_2 высокого давления снова разветвляется на два потока: один дросселируется в межтрубное пространство испарителя азота 8, где кипит под давлением $1,47 \cdot 10^5$ — $1,76 \cdot 10^5$ Па, охлаждая коксовый газ и промывной N_2 ; второй поток дросселируется до $11,77 \cdot 10^5$ Па и, охлажденный в смеси испарителя до $-190^\circ C$, подается в промывную колонну 9 для отмывки из N_2 примесей, нежелательных для синтеза NH_3 .

Азот, испаряющийся в азотном испарителе, отдает свой холод в теплообменниках 18, 16 и 15.

Подача жидкого NH_3 и отсос газообразного NH_3 осуществляется следующим образом. Компрессор 19 отсасывает и сжимает пары NH_3 до $11,77 \cdot 10^5$ — $13,73 \cdot 10^5$ Па (в зависимости от температуры охлаждающей воды), они конденсируются в конденсаторе 20, откуда жидкий NH_3 дросселируется в сосуд среднего давления 21. Из сосуда жидкий NH_3 подводится к соответствующим холодильникам.

Материальные потоки

Поскольку опытных данных по фазовому равновесию для многокомпонентных смесей нет, материальные потоки надо рассчитывать с помощью констант равновесия K , устанавливающих распределение отдельных компонентов данной смеси между паровой и жидкой фазами:

$$K = \frac{y}{x}, \quad (122)$$

где y — доля компонента в паровой фазе; x — равновесная доля того же компонента в жидкой фазе.

Константы равновесия для всех компонентов, входящих в состав коксового газа, приведены на рис. 23. В дальнейших расчетах принимаем константу равновесия для O_2 , равной ее значению для CO .

Метод составления материальных балансов теплообменных аппаратов, в которых газовые смеси конденсируются частично, зависит от того, совпадают направления движения вдоль теплообменной поверхности охлаждаемых газовых смесей и образующихся при этом жидких фаз (конденсатов) или нет, т. е. какая при этом происходит конденсация — прямоточная или противоточная. Все приведенные ниже расчеты условно сделаны на 100 м^3 коксового газа (после очистки от CO_2) следующего состава (в об.%): H_2 — 59, CH_4 — 26, C_2H_4 — 1,8, C_3H_6 — 0,70, N_2 — 6,1, CO — 5,60, O_2 — 0,8.

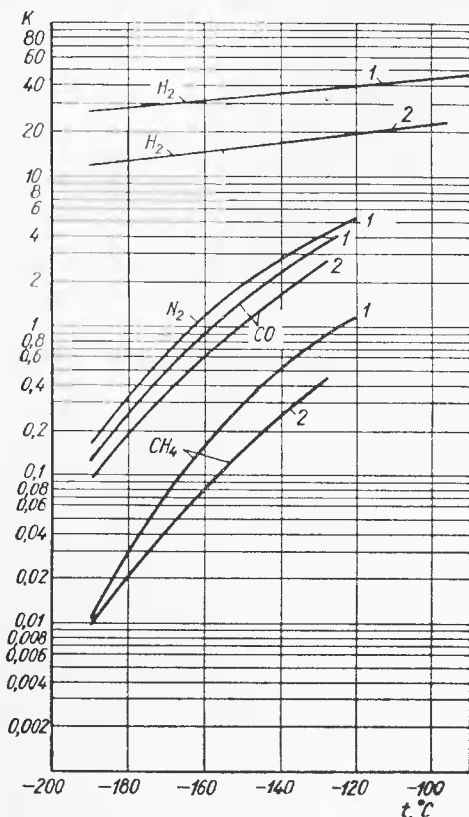


Рис. 23. Константы фазового равновесия K при давлениях $117,48 \cdot 10^4$ (1) и $241,16 \cdot 10^4$ Па (2) при различных температурах.

Блок предварительного охлаждения

В блоке предварительного охлаждения коксовый газ охлаждается до -25°C . При этой температуре и давлении $12,75 \cdot 10^5$ Па конденсация приведенных выше компонентов коксового газа невозможна. В теплообменниках 12 и 13 происходит лишь конденсация водяных паров, количество которых определяем для каждого аппарата отдельно с учетом уменьшения объема газа после сжатия в 13 раз.

Содержание водяных паров в 1 м^3 газа при $1,01 \cdot 10^5$ Па составляет $39,41 \text{ г/м}^3$ при 35°C и $6,82 \text{ г/м}^3$ при 5°C .

Теплообменник 1. Принимаем, что начальная температура коксового газа 35°C , конечная 5°C . Тогда количество сконденсировавшихся водяных паров D будет равно:

$$D = \frac{100(273+35)}{13 \cdot 273} 39,41 - \frac{100(273+5)}{13 \cdot 273} 6,82 = 298,2 \text{ (г)}.$$

Теплообменник 2. Аналогично находим, что в теплообменнике 13 при понижении температуры до -25°C (содержание паров воды $0,64 \text{ г/м}^3$) вымораживается воды:

$$D = \frac{100(273+5)}{13 \cdot 273} 6,82 - \frac{100(273-25)}{13 \cdot 273} 0,64 = 50,0 \text{ (г)}.$$

Аммиачный холодильник 3. В аммиачном холодильнике при дальнейшем охлаждении газа до -45°C (содержание паров воды $0,07 \text{ г/м}^3$) воды вымораживается:

$$D = \frac{100(273-25)}{13 \cdot 273} 0,64 - \frac{100(273-45)}{13 \cdot 273} 0,07 = 3,75 \text{ (г)}.$$

Теплая ветвь

В теплообменнике «теплая ветвь» коксовый газ и образующийся при его охлаждении конденсат вместе омывают теплообменную поверхность и все время движутся в одном направлении. При прямоточной конденсации обе фазы находятся в равновесии и состав их с помощью констант равновесия определяется следующим образом.

Обозначим через L_0 — количество конденсата, образующегося из 100 м^3 исходной газовой смеси, м^3 ; y_1 — начальное содержание какого-либо компонента в 100 м^3 газовой смеси, м^3 ; x_1 — количество того же компонента в $L_0 \text{ м}^3$ образовавшегося конденсата, м^3 .

Очевидно, что молярная доля рассматриваемого компонента в остаточном количестве газовой смеси составит

$$y_1' = \frac{y_1 - x_1}{100 - L_0}, \quad (123)$$

а равновесная ей концентрация в конденсате

$$x_1' = \frac{x_1}{L_0}. \quad (124)$$

Поскольку фазы находятся в равновесии, то, разделив равенство (123) на равенство (124), получаем

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{(y_1 - x_1)L_0}{(100 - L_0)x_1} = K_1, \quad (125)$$

$$\frac{y_1}{x_1} = 1 + \frac{100 - L_0}{L_0} K_1 \text{ и } x_1 = \frac{y_1}{1 + \frac{100 - L_0}{L_0} K_1}.$$

Уравнение (125), в котором L_0 и x_1 — неизвестные, решается методом подбора. Задаются температурой и количеством конденсата L_0 , после чего подставляют в уравнение (125) значение y для каждого компонента исходной газовой смеси и находят соответствующие им значения x , используя константы равновесия K . Решение этого уравнения считается правильным, если $\sum x = L_0$.

В теплой ветви коксовый газ охлаждается до -100°C . Задаемся количеством образующегося конденсата $L_0 = 0,2 \text{ м}^3$ и, пользуясь уравнением (125), составляем таблицу материального баланса (табл. 26).

Значения констант равновесия K для: H_2 — 45; CH_4 — 2,15; C_2H_4 — 0,146; C_3H_6 — 0,007; N_2 — 10,25; CO — 9,0; O_2 — 9,0.

Холодная ветвь

В теплообменнике «холодная ветвь» охлаждаемый коксовый газ поднимается вдоль теплообменной поверхности снизу вверх, а образующийся из него конденсат стекает по трубкам сверху вниз, т. е. навстречу газовому потоку.

Таблица 26. Материальный баланс тепловой ветви

Компонент	Исходный газ		Конденсат		Остаточный газ, м³
	м³	%	$x = \frac{y}{1 + \frac{100 - L_0}{L_0} K}$, м³	%	
H ₂	59,0	59,0	$\frac{59}{1 + \frac{100 - 0,2}{0,2} \cdot 45} = 0,00$	—	59,00
CH ₄	26,0	26,0	$\frac{26}{1 + 499 \cdot 2,15} = 0,020$	10	25,98
C ₂ H ₄	1,8	1,8	$\frac{1,8}{1 + 499 \cdot 1,15} = 0,026$	13	1,774
C ₃ H ₆	0,7	0,7	$\frac{0,7}{1 + 499 \cdot 0,007} = 0,154$	77	0,546
N ₂	6,1	6,1	$\frac{6,1}{1 + 499 \cdot 10,25} = 0,000$	—	6,10
CO	5,5	5,5	$\frac{6,30}{1 + 499 \cdot 9} = 0,000$	—	5,5
O ₂	0,8	0,8	—	—	0,8

Если конденсация противоточная, фазы не находятся в равновесии: температура жидкой фазы всегда ниже температуры паровой фазы, что способствует массообмену между фазами. В результате массообмена жидкая фаза по мере своего стекания вниз обогащается высококипящими компонентами, а паровая ими соответственно обедняется. Поэтому противоточную конденсацию применяют, если нужно получить конденсат с максимально возможным количеством тяжелолетучих компонентов.

В данном случае противоточная конденсация коксового газа обеспечивает получение этиленовой фракции с предельно возможным в этих условиях содержанием C₂H₄. Ниже изложен расчет состава фаз при противоточном охлаждении газовой смеси с частичной конденсацией ее, который применим для расчета холодной ветви и испарителя N₂.

При расчете процесса противоточной конденсации задают степень извлечения C наименее летучего компонента и число ступеней равновесия, которому эквивалентна теплообменная поверхность. Поскольку фазы при противоточной конденсации не находятся в равновесии, расчет ведут пользуясь константами равновесия, отнесенными к средней температуре процесса охлаждения.

Обозначим через L'_0 — количество конденсата, приходящееся на 100 м³ несконденсировавшихся газов, м³; $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ — количества сконденсировавшихся отдельных компонентов, м³; $K_{m_1}, K_{m_2}, \dots, K_{m_n}$ — константы равновесия, отнесенные к средней тем-

пературе процесса охлаждения; $C_1, C_2, \dots, C_n$ — степени извлечения отдельных компонентов. Если допустить, что

$$y' = K_m x',$$

то справедливо и равенство

$$y' = K_m \frac{a}{L'_0} 100.$$

Отсюда количества сжижаемых отдельных компонентов газовой смеси выражают следующими уравнениями:

$$a_1 = \frac{y'_1}{K_{m_1}} \frac{L'_0}{100}; \quad a_2 = \frac{y'_2}{K_{m_2}} \frac{L'_0}{100}; \quad \dots; \quad a_n = \frac{y'_n}{K_{m_n}} \frac{L'_0}{100}.$$

Степени извлечения этих же компонентов соответственно могут быть выражены так:

$$C_1 = \frac{a_1}{y_1} = \frac{\frac{y'_1}{K_{m_1}} \frac{L'_0}{100}}{y_1} = \frac{L'_0}{K_{m_1} 100}; \quad (126)$$

$$C_2 = \frac{L'_0}{K_{m_2} 100}. \quad (127)$$

Следовательно,

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{K_{m_2}}{K_{m_1}}; \quad \frac{C_1}{C_3} = \frac{K_{m_3}}{K_{m_1}}$$

и т. д. Отсюда

$$C_2 = C_1 \frac{K_{m_1}}{K_{m_2}}; \quad C_3 = C_1 \frac{K_{m_1}}{K_{m_3}}$$

и т. д.

Степени извлечения любых двух компонентов газовой смеси обратно пропорциональны константам их фазового равновесия.

Уравнения (126) и (127) могут быть представлены в виде

$$L'_0 = C_1 K_{m_1} 100; \quad L'_0 = C_1 K_{m_2} 100 \text{ и т. д.}$$

Очевидно, что отношение общего количества конденсата ко всему объему несконденсировавшихся газов V и отношение L'_0 к 100 м³ несконденсировавшихся газов должны быть равны между собой, поэтому

$$\frac{L'}{V} = \frac{L'_0}{100} = C_1 K_1. \quad (128)$$

Равенство (128) дает возможность воспользоваться для расчета противоточной конденсации формулой (см. стр. 133)

$$C = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1}. \quad (129)$$

которая устанавливает зависимость между абсорбционным фактором $A = \frac{L}{KV}$, степенью извлечения C и числом ступеней равновесия n , которым эквивалентна теплообменная поверхность. Константы равновесия в этом случае надо брать при средней температуре процесса.

Расчет противоточной конденсации по изложенному выше методу применим к теплообменнику холодной ветви. В этом теплообменнике коксовый газ охлаждается до -145°C . Поэтому константы равновесия для всех компонентов газовой смеси определяем при средней температуре -120°C и $P = 12,75 \cdot 10^5$ Па. Они будут следующими: $\text{H}_2 - 40,0$; $\text{CH}_4 - 1,22$; $\text{C}_2\text{H}_4 - 0,048$; $\text{N}_2 - 5,74$; $\text{CO} - 5,43$; $\text{O}_2 - 5,43$.

В качестве ведущего компонента принимаем этилен, степень его извлечения $C = 0,8$, а эффективность поверхности массообмена приравняем пяти теоретическим тарелкам. Пользуясь формулой (129), определяем величину A :

$$0,8 = \frac{A^{5+1} - A}{A^{5+1} - 1},$$

откуда подбором находим, что

$$A = \frac{L}{VK_1} = 0,94$$

$$\frac{L}{V} = 0,94 \cdot 0,048 = 0,045.$$

Далее пользуясь отношением (128), определяем степени извлечения остальных компонентов:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{L}{VK_{\text{H}_2}} = \frac{0,045}{40,0} = 0,0012;$$

$$C_{\text{CH}_4} = \frac{0,045}{1,22} = 0,0367;$$

$$C_{\text{N}_2} = \frac{0,045}{5,74} = 0,0078;$$

$$C_{\text{CO}} = \frac{0,045}{5,43} = 0,0083;$$

$$C_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1,0.$$

Составляем таблицу материального баланса теплообменника «холодная ветвь» (табл. 27).

Проверим принятую температуру коксового газа на выходе из холодной ветви.

Таблица 27. Материальный баланс теплообменника «холодная ветвь»

Компонент	Исходный газ, м ³	Конденсат		Остаточный газ, м ³
		м ³	%	
H_2	59,00	$0,0012 \cdot 59 = 0,070$	2,1	$59 - 0,07 = 58,93$
CH_4	25,98	$0,0367 \cdot 25,98 = 0,950$	27,8	$25,98 - 0,95 = 25,03$
C_2H_4	1,774	$0,8 \cdot 1,774 = 1,428$	50,8	$1,774 - 1,428 = 0,246$
C_3H_6	0,546	$1,0 \cdot 0,546 = 0,546$	16,2	$0,546 - 0,546 = 0,0$
N_2	6,10	$0,0078 \cdot 6,1 = 0,048$	1,5	$6,1 - 0,05 = 6,05$
CO	5,60	$0,0083 \cdot 5,5 = 0,046$	1,6	$5,6 - 0,05 = 5,55$
O_2	0,80	$0,0083 \cdot 0,8 = 0,007$	0,0	0,80
		$\Sigma = 3,40$		

Значения констант равновесия K компонентов газовой смеси при температуре -145°C следующие: $\text{H}_2 - 35$; $\text{CH}_4 - 0,43$, $\text{C}_2\text{H}_4 - 0,0077$; $\text{N}_2 - 3,0$; $\text{CO} - 2,3$; $\text{O}_2 - 2,3$.

Правильно выбранной температуре должно соответствовать равенство $\Sigma y = \Sigma x$.

	y	$x = \frac{y}{K}$
H_2	59,93	1,67
CH_4	25,03	58,20
C_2H_4	0,246	31,90
N_2	6,06	2,40
CO	5,55	2,40
O_2	0,8	0,35
Всего	97,61	96,92

Добавочный теплообменник

В добавочном теплообменнике коксовый газ охлаждается до температуры -180°C , при которой C_2H_4 конденсируется полностью.

Направление фаз вдоль теплообменной поверхности совпадает (сверху вниз), т. е. конденсация прямоточная, и K равно: $\text{H}_2 - 29,0$; $\text{CH}_4 - 0,035$; $\text{N}_2 - 0,5$; $\text{CO} - 0,42$; $\text{O}_2 - 0,42$.

Методика составления материального баланса для прямоточной конденсации рассмотрена при расчете теплой ветви. Задаемся величиной L_0 и определяем количество сжиженного газа каждого компонента по формуле (125), причем основным требованием является, чтобы $\Sigma x = L_0$. Составляем таблицу материального баланса добавочного теплообменника (табл. 28).

Испаритель азота

В испарителе N_2 коксовый газ охлаждается до -186°C . Конденсация, как и в холодной ветви, здесь противоточная. Константы равновесия при -183°C равны: $\text{H}_2 - 27$; $\text{CH}_4 - 0,022$; $\text{N}_2 - 0,32$; $\text{CO} - 0,26$; $\text{O}_2 - 0,26$.

Таблица 28. Материальный баланс добавочного теплообменника

Компонент	Исходный газ, м³	Конденсат		Остаточный газ	
		$x = \frac{y}{1} + \frac{100-L_0}{L_0} K, \text{ м}^3$	%	м³	%
H ₂	58,93	$\frac{58,93}{1 + \frac{100-30}{30}} = 0,84$	2,8	58,09	87,26
CH ₄	25,03	$\frac{25,03}{1 + 2,33 \cdot 0,36} = 23,0$	76,6	2,03	3,03
C ₂ H ₄	0,246	0,246	0,8	—	—
N ₂	6,05	$\frac{6,05}{1 + 2,33 \cdot 0,5} = 2,77$	9,2	3,28	4,94
CO	5,55	$\frac{5,55}{1 + 2,3 \cdot 0,42} = 2,80$	9,3	2,75	4,14
O ₂	0,80	$\frac{0,8}{1 + 2,33 \cdot 0,42} = 0,40$	1,3	0,40	0,60

Принимаем за ведущий компонент CH₄ со степенью извлечения 0,6. Поверхность массообмена испарителя приравниваем одной теоретической тарелке. Пользуясь формулой (129), определяем величину A :

$$0,6 = \frac{A^{1+1}-A}{A^{1+1}-1},$$

$$\text{откуда } A = 1,50; \frac{L}{V} = 1,50 \cdot 0,022 = 0,033.$$

Далее по формуле (128) определяем степени извлечения остальных компонентов:

$$C_{H_2} = \frac{L}{VK_{H_2}} = \frac{0,033}{27} = 0,0012;$$

$$C_{N_2} = \frac{0,033}{0,32} = 0,1;$$

$$C_{CO} = \frac{0,033}{0,26} = 0,127.$$

Составляем таблицу материального баланса испарителя N₂ (табл. 29).

Проверяем принятую температуру газа на выходе из испарителя. Константы равновесия K компонентов газовой смеси при температуре —186°C следующие: H₂ — 26; CH₄ — 0,02; N₂ — 0,3; CO — 0,22; O₂ — 0,16.

Таблица 29. Материальный баланс испарителя азота

Компонент	Исходный газ, м³	Конденсат, м³	Остаточный газ	
			м³	%
H ₂	58,09	0,0012 · 58,09 = 0,07	58,09 — 0,07 = 58,02	90,0
CH ₄	2,03	0,6 · 2,03 = 1,22	2,03 — 1,22 = 0,81	1,26
N ₂	3,28	0,1 · 3,28 = 0,33	3,28 — 0,33 = 2,95	4,58
CO	2,75	0,127 · 2,75 = 0,35	2,75 — 0,35 = 2,40	3,75
O ₂	0,40	0,127 · 0,4 = 0,05	0,40 — 0,05 = 0,35	0,54

Правильно выбранной температуре должно соответствовать равенство

$$\Sigma x = \Sigma y.$$

	y	$x = \frac{y}{K}$
H ₂	58,02	2,23
CH ₄	0,81	40,50
N ₂	2,95	9,82
CO	2,40	10,09
O ₂	0,35	1,35
Всего	61,53	64,99

Состав смеси конденсатов метановой фракции, образовавшихся в добавочном теплообменнике и в испарителе N₂, приведен в табл. 30. Температуру кипения метановой фракции определяют подбором констант равновесия, чтобы соблюдалось условие $\Sigma y = \Sigma x$.

Таблица 30. Состав метановой фракции

Компонент	Конденсат, образовавшийся в добавочном теплообменнике, м³	Конденсат, образовавшийся в испарителе азота, м³	Общее количество	
			м³	%
H ₂	0,84	0,07	0,91	2,85
CH ₄	23,00	1,22	24,22	75,60
CO	2,80	0,35	3,15	9,75
N ₂	2,77	0,33	3,10	9,60
C ₂ H ₄	0,246	—	0,246	0,78
O ₂	0,40	0,05	0,45	1,42

Промывная колонна

В промывной колонне осуществляется отмывка (абсорбция) CH₄, O₂, Ag, CO жидким N₂, поэтому материальный баланс колонны составляем, используя формулы (128) и (129).

Вывод формулы (129) прост, если принять, что константа равновесия не зависит от концентрации поглощаемого компонента.

Материальный баланс для I тарелки (верхней) абсорбера будет:

$$V(y_2 - y_1) = L(x_1 - x_0),$$

где V — число молей нерастворившихся газов; L — число молей абсорбента; y_2, y_1 — число молей до и после I тарелки поглощаемого компонента, приходящееся на 1 моль нерастворившихся газов; x_0 — начальная концентрация поглощаемого компонента, приходящаяся на 1 моль поглотителя (в данном случае $x_0 = 0$); x_1 — число молей поглощаемого компонента после I тарелки, приходящееся на 1 моль поглотителя.

При $x_0 = 0$

$$V(y_2 - y_1) = x_1 L.$$

При равновесии

$$y_1 = Kx_1,$$

откуда

$$y_2 = \frac{y_1(L + KV)}{KV}.$$

Заменив $\frac{L}{KV}$ через A (абсорбционный фактор), получаем

$$y_2 = y_1(A + 1). \quad (130)$$

Уравнение материального баланса для двух верхних тарелок выразится следующим образом:

$$y_3 - y_1 = x_2,$$

число молей поглощенного компонента

$$V(y_3 - y_1) = Lx_2.$$

Поскольку

$$y_2 = Kx_2,$$

следовательно

$$V(y_3 - y_1) = \frac{L}{K}y_2,$$

или

$$y_3 - y_1 = \frac{L}{KV}y_2 = Ay_2,$$

откуда

$$y_3 = Ay_2 + y_1.$$

Подставляя вместо y_2 его значения из уравнения (130), получаем

$$y_3 = y_1(A^2 + A + 1). \quad (131)$$

Аналогично количество молей поглощаемого вещества, поступающее на III тарелку, будет равным

$$y_4 = y_1(A^3 + A^2 + A + 1),$$

а на нижнюю (n -ю), т. е. на входе в колонну:

$$y_{n+1} = y_1(A^n + A^{n-1} + \dots + A + 1),$$

или

$$y_{n+1} = y_1 \frac{A^{n+1} - 1}{A - 1}. \quad (132)$$

Зная начальное (на входе) и конечное (на выходе) количество вещества, степень извлечения компонента можно определить следующим образом:

$$C = \frac{y_{n+1} - y_1}{y_{n+1}} = 1 - \frac{y_1}{y_{n+1}},$$

откуда

$$y_1 = y_{n+1}(1 - C).$$

Подставим полученное значение y_1 в уравнение (132):

$$y_{n+1} = y_{n+1}(1 - C) \frac{A^{n+1} - 1}{A - 1},$$

решая это равенство, получаем:

$$C = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1},$$

т. е. формулу (129). Она даст возможность определить аналитическим путем необходимое количество теоретических тарелок для процесса абсорбции, если константа равновесия не зависит от концентрации поглощаемого компонента и температура процесса постоянна.

Путем простых преобразований получаем

$$n = \frac{\lg A - C}{\lg A} - 1.$$

Действительное число тарелок в промывной колонне равно 45. При к.п.д. ситчатой тарелки 0,32 теоретическое число тарелок абсорбера составит $45 \cdot 0,32 = 14$.

Предельно допустимое содержание СО в газовой смеси на выходе из промывной колонны не должно превышать $30 \text{ см}^3/\text{м}^3$. Состав смеси H_2 и N_2 после отмывки СО достаточно точно определяется по данным фазового равновесия.

При $P = 12,75 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и -190°C равновесная концентрация N_2 в H_2 составляет 17%. Если пренебречь растворимостью H_2 в оксид-углеродной фракции, то количество H_2 и N_2 , отводимое из промывной колонны, составит $\frac{58,02}{0,83} = 70 \text{ м}^3$, а содержание в них СО

$$70 \cdot 30 \cdot 10^{-6} = 21 \cdot 10^{-4} = 0,0021 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Следовательно, предельно возможная степень извлечения СО будет равной

$$\frac{2,4-0,0021}{2,4} = 0,99875.$$

Количество жидкого N₂, необходимое для отмывки СО, определим по формуле (129):

$$0,99875 = \frac{A^{14+1}-A}{A^{14+1}-1},$$

откуда

$$A = \frac{L}{KV} = 1,49.$$

Константы равновесия при -190°C и 12,75·10⁵ Па равны для СО — 0,16, для N₂ — 26. Таким образом,

$$L = KVA = 0,16 \cdot 64,53 \cdot 1,49 = 15,5 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Одновременно с СО поглотится небольшое количество N₂, степень извлечения которого, согласно формуле (128) равна

$$C_{N_2} = \frac{L}{VK_{N_2}} = \frac{15,5}{64,53 \cdot 26} = 0,0092.$$

Составляем таблицу материального баланса промывной колонны (табл. 31).

Количество жидкого азота L, необходимое для очистки конвертированного газа от СО, можно определить также по опытным данным, приведенным на рис. 24.

Расход жидкого N₂ на абсорбцию СО при прочих равных условиях зависит не только от концентрации СО в конвертированном газе, но также от содержания в исходной смеси N₂ и CH₄. Чем

Таблица 31. Материальный баланс промывной колонны

Компонент	Поступает в промывную колонну		Выходит из промывной колонны			
			Смесь		Фракция	
	Газ из испарителя азота	Жидкий азот, м ³	м ³	%	м ³	
	м ³	%				
N ₂	58,02	90,00	58,02 - 0,52 = 57,5	83,0	50,02 × 0,0092 = 0,52	4,1
CH ₄	0,81	1,26			0,81	7,6
N ₂	2,95	4,58	57,5	17,0	2,95 + 15,5 - 11,8 = 6,65	6,2
CO *	2,40	3,72	0,83		2,4	2,2
O ₂ *	0,35	0,54	—		0,35	3,2

* Содержанием 20—30 см³/м³ O₂ и СО в смеси N₂ и H₂, выходящей из колонны, пренебрегаем.

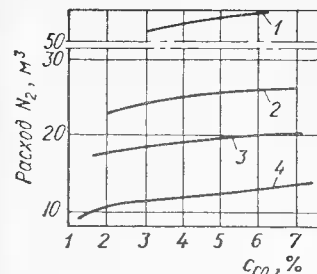


Рис. 24. Зависимость количества азота, расходуемого на промывку газовой смеси, от концентрации СО в смеси при разном давлении:

1 — 49,03·10⁴ Па; 2 — 107,8·10⁴ Па; 3 — 156,8·10⁴ Па; 4 — 255·10⁴ Па.

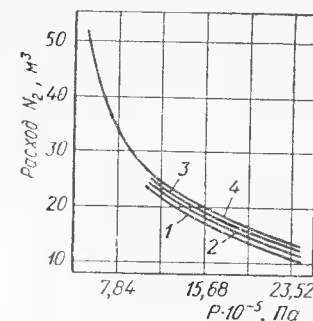


Рис. 25. Зависимость количества N₂, расходуемого на промывку, от давления при разном содержании СО:

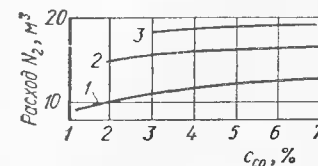
1 — 2%; 2 — 3%; 3 — 4%; 4 — 6%.

меньше в конвертированном газе N₂ и CH₄, тем меньше расход жидкого N₂, так как в процессе абсорбции СО водород насыщается N₂ и, следовательно, температура процесса понижается за счет частичного испарения жидкого N₂.

Расход жидкого N₂ зависит также от температуры и давления.

На рис. 25 представлена зависимость расхода жидкого N₂ от давления и содержания СО при постоянной температуре газа и жидкого N₂ на входе в промывную колонну (-190°C). Увеличение концентрации СО в исходном газе (при постоянном давлении) незначительно повышает расход жидкого N₂, так как растворимость СО возрастает почти пропорционально парциальному давлению. С увеличением давления расход жидкого N₂ уменьшается, особенно резко при избыточном давлении более 10,79·10⁵ Па.

На рис. 26 показана зависимость расхода жидкого N₂ при избыточном давлении 23,52·10⁵ Па от исходной концентрации СО и температуры газовой смеси и поглотителя на входе в промывную колонну. С повышением температуры значительно увеличивается расход жидкого N₂, подаваемого на промывку. Если в конвертированном газе содержится небольшое количество N₂ (до 1%), расход жидкого N₂ может быть снижен на 10—20%.



§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА N₂ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Азот, необходимый для разделения жидкого газа и получения стехиометрической азотоводородной смеси,

Рис. 26. Влияние температуры газа и температуры N₂ на расход жидкого N₂ при промывке:

1 — t_{N₂} = 188°C, t_г = -190°C; 2 — t_{N₂} = 190°C, t_г = 178°C; 3 — t_{N₂} = 183°C, t_г = -188°C.

подается под общим давлением $19,61 \cdot 10^6$ Па. На основании материального баланса промывной колонны было определено количество N_2 , необходимое для отмывки СО и других примесей, содержащихся в газовой смеси на входе в промывную колонну. Кроме этого надо определить количество N_2 для получения стехиометрической азотоводородной смеси, а также количество циркуляционного N_2 , расходуемого в испарителе на доохлаждение коксового газа и переохлаждение промывного N_2 .

Количество дозирочного N_2

Из промывной колонны выходит смесь, содержащая $57,5 \text{ м}^3 N_2$ и $11,8 \text{ м}^3 N_2$. Отсюда количество дозирочного азота A_d составит

$$A_d = \frac{57,5}{0,75} - 57,5 - 11,8 = 7,4 \text{ м}^3.$$

Количество циркуляционного N_2

Для определения количества циркуляционного азота $A_{ц}$ составляем тепловой баланс испарителя N_2 , в котором единственной неизвестной величиной будет $A_{ц}$. Энтальпию отдельных компонентов газовых смесей, входящих и выходящих из испарителя N_2 , находим по соответствующим энтальпийным диаграммам.

Энтальпия потоков, входящих в испаритель $N_2 (i_{вх})$, следующая

Энтальпия коксового газа $1,3 \cdot 9,806 \cdot 10^5$ Па и -180°C

Компонент	H_2	CH_4	N_2	СО	O_2
Объем, м^3	58,09	2,03	3,28	2,75	0,40
Энтальпия, кДж/м^3	113,97	408,52	314,25	-227,52	400,56
Общее количество тепла, кДж	6620,2	829,62	1030,74	-624,31	160,06

Алгебраическая сумма энтальпий всех компонентов $\Sigma = 8016,31$

Энтальпия конденсата при $1,3 \cdot 9,806 \cdot 10^5$ Па и -175°C

Компонент	H_2	C_2H_4	H_4	N_2	СО	O_2
Объем, м^3	0,84	0,246	23,0	2,77	2,80	0,4
Энтальпия, кДж/м^3	76,67	-217,04	-3,56	92,18	-465,09	100,56
Общее количество тепла, кДж	64,94	-53,42	-81,70	255,59	-1303,09	40,22

Сумма энтальпий $\Sigma = 1077,45$

Циркуляционный N_2 подается в испаритель в жидком состоянии и кипит в межтрубном пространстве при $1,6 \cdot 9,806 \cdot 10^4$ Па и $-191,2^\circ\text{C}$. Энтальпия жидкого N_2 в этих условиях равна $4,1868 \times 11,1 \text{ кДж/м}^3$. Общее количество тепла, вносимого циркуляционным N_2 , составляет $4,1868 \cdot 11,1 A_{ц}$ (кДж).

Энтальпия промывного N_2 равна

$$15,5 \cdot 22,5 = 1462,31 \text{ (кДж)}.$$

Энтальпия потоков, выходящих из испарителя $N_2 (i_{вых})$, следующая:

Энтальпия коксового газа при $1,3 \cdot 9,806 \cdot 10^5$ Па и -186°C

Компонент	H_2	CH_4	N_2	СО	O_2
Объем, м^3	58,02	0,81	2,95	2,40	0,35
Энтальпия, кДж/м^3	98,46	388,41	235,89	-246,37	379,61
Общее количество тепла, кДж	5698,4	314,66	871,52	-590,72	132,82

Алгебраическая сумма энтальпий $\Sigma = 6426,61$.

Энтальпия $15,5 \text{ м}^3$ промывного N_2 при $2 \cdot 9,806 \cdot 10^5$ Па и -190°C составляет

$$15,5 \cdot 17,6 = 1143,87 \text{ (кДж)}.$$

Энтальпия паров циркуляционного N_2 при $156,8 \cdot 10^4$ Па и $-191,2^\circ\text{C}$ равна $289,11 A_{ц}$ кДж.

Энтальпия конденсата, поступающего из добавочного теплообменника (в испарителе N_2 не охлаждается), составляет $1077,46 \text{ кДж}$.

Энтальпия конденсата, образующегося в испарителе N_2 , при $1,3 \cdot 9,806 \cdot 10^5$ Па и -183°C следующая:

Энтальпия конденсата при $1,3 \cdot 9,806 \cdot 10^5$ Па и -183°C

Компонент	H_2	CH_4	N_2	СО	O_2
Объем, м^3	0,07	1,22	0,33	0,35	0,05
Энтальпия, кДж/м^3	106,0	-29,74	50,28	-519,56	65,36
Общее количество тепла, кДж	7,45	-36,28	16,59	-181,85	3,27

Алгебраическая сумма энтальпий $\Sigma = -190,81$

Поскольку $i_{вх} = i_{вых}$, то, решая уравнение относительно $A_{ц}$, находим количество циркуляционного N_2 ($A_{ц} = 8,7 \text{ м}^3$).

Общий расход N_2 высокого давления на 100 м^3 исходного коксового газа с учетом 10% запаса промывного N_2 составляет

$$1,1 \cdot 15,5 + 7,4 + 8,7 = 33,15 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Как и при расчете процесса разделения воздуха нужно проверить достаточно ли будет указанного количества N_2 высокого давления, чтобы обеспечить необходимый для процесса разделения холод. Потери холода в окружающую среду можно принять в пределах $4,18-6,27 \text{ кДж}$ на 1 м^3 разделяемого коксового газа, а недокуперацию для всех потоков 5°C .

Методика составления тепловых балансов обычная, но энтальпию отдельных компонентов газовой смеси рекомендуется брать по соответствующим энтальпийным диаграммам.

Исходя из материального и теплового балансов далее рассчитываются поверхности теплообменников и их размеры.

РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ СИНТЕЗА NH_3

Технология синтеза NH_3 состоит из двух стадий. Первая связана с процессом образования NH_3 и определяется реакцией



Вторая стадия производства связана с выделением NH_3 из газовой фазы и удалением жидкого NH_3 из цикла.

Ранее в СССР были широко распространены установки синтеза NH_3 под давлением $29,43 \cdot 10^6$ Па (300 ат) сравнительно небольшой единичной мощности (100—150 т в сутки). Сейчас создаются крупнотоннажные установки единичной мощностью 600—1360 т в сутки под давлением $31,88 \cdot 10^6$ — $34,32 \cdot 10^6$ Па (320—350 ат).

Технико-экономические показатели установок различной мощности за 1975 г. приведены в табл. 32. Как видно из приведенных данных, крупнотоннажные установки позволяют получать более

Таблица 32. Технико-экономические показатели установок синтеза NH_3 различной мощности

Наименование статей расходов на 1 т	Агрегат производительностью 600 т в сутки			Агрегат производительностью 1360 т в сутки		
	количество	цена, руб.	сумма, руб.	количество	цена, руб.	сумма, руб.
Природный газ, тыс. Катализатор	1,067	19,00	20,27 3,16	1,2575	16,00	20,12 2,48
Итого			23,43			22,60
Электроэнергия, тыс. кВт·ч	0,812	15,27	12,40	0,077	10,80	0,83
Пар, ГДж	—	—	—	0,67	4,72	0,76
Вода артезианская, м³	—	—	—	2,0	0,013	0,03
Вода обессоленная, м³	3,0	0,241	0,70	4,99	0,28	1,41
Вода оборотная, м³	452	5,76	2,61	—	—	—
Сжатый воздух, тыс. м³	—	—	—	0,0034	1,56	0,01
Отходящий пар, ГДж	2,19	4,63	—2,43	—	—	—
Итого			13,28			3,04
Содержание и эксплуатация химического оборудования			8,32			7,78
В том числе амортизация оборудования			6,21			5,97
Цеховые расходы			1,81			4,95
Амортизация зданий и сооружений			1,10			2,57
Общезаводские расходы			2,24			1,06
Заводская себестоимость			50,18			42,00

дешевую продукцию, при этом резко снижается удельный объем аппаратуры, капитальные затраты и площадь застройки. Ранее стоимость NH_3 составляла 53—55 руб. за 1 т.

§ 1. ОПИСАНИЕ СХЕМЫ ДЛЯ СИНТЕЗА NH_3

Принципиальная схема синтеза NH_3 приведена на рис. 27. Свежая очищенная от всех примесей азотоводородная смесь сжимается в оппозитных многоцелевых компрессорах 1, в которых компримируется азотоводородная смесь, циркуляционный газ, NH_3 холодильной установки. Пять таких компрессоров — по два рабочих на каждую линию производства NH_3 и один общий резервный соединены по коллекторно-агрегатной системе для возможности работы двух агрегатов получения синтез-газа и любого одного агрегата синтеза NH_3 .

Сжатая до $32,57 \cdot 10^6$ Па (332 ат) свежая азотоводородная смесь смешивается с циркуляционным газом, идущим в трубки холодного теплообменника 7. Проходя по трубкам холодного теплообменника, циркуляционный газ охлаждается от 30 до 16°C газом, проходящим по межтрубному пространству после сепаратора аммиачного испарителя 8. Из теплообменника 7 газовая смесь направляется в испаритель жидкого NH_3 9 для дальнейшего охлаждения. Проходя по трубкам испарителя, циркуляционный газ охлаждается до $-3,0^\circ\text{C}$ испаряющимся в межтрубном пространстве жидким NH_3 . Смесь циркуляционного газа со сконденсировавшейся частью NH_3 поступает в сепаратор 8. Отделенный от жидкого NH_3 газ направляется в межтрубное пространство хо-

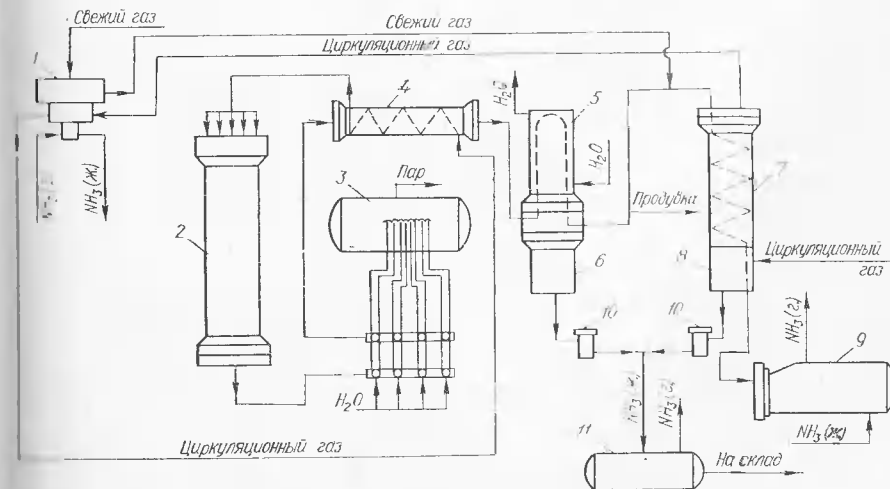


Рис. 27. Схема синтеза аммиака (условные обозначения: ж — жидкость; г — газ).

лодного теплообменника и дальше поступает в компрессор 1 на дожатие.

После компрессора циркуляционный газ с температурой 28°C и давлением $34,33 \cdot 10^6$ Па (350 ат) направляется в межтрубное пространство горячего теплообменника 4, нагревается до 170°C и уходит в колонну синтеза аммиака 2, где на железном промотированном катализаторе при температуре 500—520°C происходит образование NH_3 . Часть тепла реакции синтеза NH_3 используется в колонне для нагревания циркуляционного газа до температуры начала реакции 450°C. Для регулирования температурного режима в колонне синтеза NH_3 имеются байпасные линии подачи вверх колонны и на полки части поступающего в нее циркуляционного газа. Из колонны циркуляционный газ выходит с температурой 380°C. Затем он последовательно охлаждается: до 190°C в паровом котле-утилизаторе 3, с получением $3,97 \cdot 10^6$ Па (40,55 ат) пара; в трубках горячего теплообменника 4 до 60°C газом, идущим по межтрубному пространству в колонну синтеза NH_3 ; до 30°C в водяном конденсаторе 5. Отсепарированный циркуляционный газ направляется из сепаратора 6 в холодный теплообменник 7. По пути часть газа выводится из циркуляции для поддержания инертных газов в цикле циркуляции перед колонной до 10 об.%. После продувки, непосредственно перед холодным теплообменником, добавляют свежий газ. После смешения цикл циркуляционного газа повторяется.

Жидкий NH_3 из сепараторов 6 и 8 направляется в магнитные фильтры 10 для улавливания катализаторной пыли, затем редуцируется до $3,97 \cdot 10^6$ Па (40,55 ат) поступает в сборник 11 и далее направляется на склад. Выделившиеся при дросселировании жидкого NH_3 растворенные газы (H_2 , N_2 , CH_4 , Ar) отводятся из сборника 11 жидкого NH_3 в установку улавливания NH_3 . Сюда же поступает продувочный газ.

Исходные данные для расчета: производительность колонны синтеза 25 т/ч, объемная скорость газовой смеси на входе в колонну — 25000 ч⁻¹.

Состав свежей азотоводородной смеси после гидрирования (%): H_2 — 74,25; N_2 — 24,75; Ar — 0,25; CH_4 — 0,75.

§ 2. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ NH_3 В ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Равновесный процент NH_3 для стехиометрической азотоводородной смеси может быть вычислен из следующего уравнения:

$$c_{\text{NH}_3}^2 - 200c_{\text{NH}_3} - \frac{308 \sqrt{K_p}}{P_{\text{эф}}} c_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0, \quad (134)$$

где c_{NH_3} — равновесная концентрация NH_3 , об.%; K_p — константа равновесия реакции синтеза NH_3 ; $P_{\text{эф}}$ — эффективное (полезное) давление азотоводородной смеси.

§ 2. Расчет содержания NH_3 в газовой смеси

$P_{\text{эф}}$ определяется по формуле

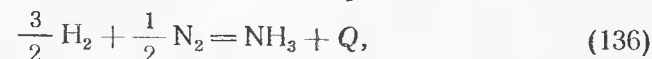
$$P_{\text{эф}} = P(1 - I)^2, \quad (135)$$

где P — давление в колонне синтеза, равное $34,33 \cdot 10^6$ Па (350 ат); I — содержание инертных примесей в газе на входе в колонну, равное 0,1 объемных долей.

Подставляем значения величин в уравнение (135):

$$P_{\text{эф}} = 34,33 \cdot 10^6 (1 - 0,1)^2 = 27,81 \cdot 10^6 \text{ (Па)} = 283,5 \text{ (ат)}.$$

Синтез NH_3 происходит по следующей реакции:



для которой можно записать

$$\lg \sqrt{K_p} = \frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 + J, \quad (137)$$

где T — средняя температура контактирования ($t = 510^\circ\text{C}$), K , $\beta = 1,256 \cdot 10^{-4}$ при $34,33 \cdot 10^6$ Па = 350 ат; J — интегральная константа, равная $-2,1986$.

$$\lg \sqrt{K_p} = - \frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg 783 + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot 783 - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 783^2 - 2,1986,$$

откуда $\sqrt{K_p} = 226,0$.

Подставляя значения $P_{\text{эф}}$ и $\sqrt{K_p}$ в уравнение (134), определяем равновесную концентрацию NH_3 для стехиометрической азотоводородной смеси при $27,81 \cdot 10^6$ Па (283,5 ат) и 237°C :

$$c_{\text{NH}_3}^2 - 200c_{\text{NH}_3} - \frac{308 \cdot 226,0}{283,5} c_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0, \\ c_{\text{NH}_3} = 23,67\%.$$

Процентное содержание NH_3 в газовой смеси после конденсации определяем по формуле Ларсона и Блэка:

$$\lg c_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T}. \quad (138)$$

где P — общее давление в аппарате, ат; T — температура газовой смеси на выходе из аппарата, К.

Содержание NH_3 в газовой смеси после водяного конденсатора:

$$\lg c_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{332}} - \frac{1099,544}{303} = 0,8854,$$

где 332 ат соответствуют $32,57 \cdot 10^6$ Па.

Отсюда $c_{\text{NH}_3} = 7,681\%$.

На выходе из испарителя содержание NH_3 :

$$c''_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{325} - \frac{1099,544}{270} = 0,4346,$$

где 325 ат соответствуют $31,88 \cdot 10^6$ Па.

Отсюда $c''_{\text{NH}_3} = 2,72\%$.

Содержание NH_3 в газовой смеси на выходе из колонны синтеза определяем по формуле Волкова:

$$c^{\text{K}}_{\text{NH}_3} = Av^{-0,278}, \quad (139)$$

где A — коэффициент, зависящий от давления и температуры (при $29,43 \cdot 10^6$ Па (300 ат) и 510°C равен 302); v — объемная скорость газовой смеси на входе в колонну синтеза, равная 25000 ч^{-1} .

Подставляем значения величин в формулу (139):

$$c^{\text{K}}_{\text{NH}_3} = 302 \cdot 25000^{-0,278} = 18,090.$$

По формуле (139) выход NH_3 несколько завышен. Поэтому вводится коэффициент в пределах 0,75—0,85.

С учетом поправки, равной 0,83, процентное содержание NH_3 в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет:

$$c'_{\text{NH}_3} = 0,83 \cdot 18,09 = 15,0\%.$$

Образование NH_3 в колонне синтеза:

$$a_1 = \frac{c'_{\text{NH}_3} - c''_{\text{NH}_3}}{100 - c''_{\text{NH}_3}} \cdot 100 = \frac{15 - 2,72}{100 + 2,72} \cdot 100 = 11,88\%. \quad (140)$$

Сокращение объема газовой смеси вследствие синтеза NH_3 в колонне определяем по формуле

$$\sigma = \frac{100 + c''_{\text{NH}_3}}{100 + c'_{\text{NH}_3}} = \frac{100 + 2,72}{100 + 15} = 0,8932. \quad (141)$$

Производительность колонны синтеза, отнесенная к 1 м^3 катализатора, определяем по формуле

$$q = 0,771 v a \sigma = 0,771 \cdot 25000 \cdot 0,1188 \cdot 0,8932 = 2046,45 \text{ кг/ч}, \quad (142)$$

где 0,771 — плотность газообразного NH_3 , кг/м^3 ; v — объемная скорость газовой смеси, ч^{-1} ; a — образование NH_3 в колонне, в долях единицы.

Для производительности колонны синтеза 25 т/ч NH_3 необходимый объем катализатора составляет

$$v_{\text{кат}} = \frac{25 \cdot 1000}{2046,45} = 12,2163 \text{ м}^3.$$

Производительность колонны синтеза в сутки

$$G = q v_{\text{кат}} \cdot 24 = 2046,45 \cdot 24 \cdot 12,2163 \cdot 10^{-3} = 600 \text{ т}.$$

§ 3. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ЦИКЛА СИНТЕЗА NH_3

Общее количество газовой смеси на входе в колонну синтеза за 1 ч будет:

$$V = v V_{\text{кат}} = 25000 \cdot 12,2163 = 305407,5 \text{ (м}^3\text{)},$$

в том числе:

$$V_{\text{NH}_3} = 305407,5 \cdot 0,0272 = 8305,0 \text{ (м}^3\text{)} = 2,72\%;$$

$$V_{\text{H}_2} = 305407,5 \cdot 0,6546 = 199912,25 \text{ (м}^3\text{)} = 65,46\%;$$

$$V_{\text{N}_2} = 305407,5 \cdot 0,2182 = 66627,25 \text{ (м}^3\text{)} = 21,82\%;$$

$$V_{\text{Ar}} = 305407,5 \cdot 0,025 = 7640,75 \text{ (м}^3\text{)} = 2,5\%;$$

$$V_{\text{CH}_4} = 305407,5 \cdot 0,075 = 22922,25 \text{ (м}^3\text{)} = 7,5\%.$$

$$\text{Всего} — 305407,5 \text{ (м}^3\text{)} = 100,0\%.$$

Содержание инертных в газовой смеси на входе в колонну синтеза принято равным 10%. Общее количество газовой смеси на выходе из колонны синтеза за 1 ч:

$$V_1 = V \sigma = 305407,5 \cdot 0,8932 = 271957,5 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Процентное содержание инертных в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет

$$\frac{10}{0,8932} = 11,23\%.$$

При соотношении $\text{Ar}:\text{CH}_4$ равном 1:3 содержание Ar в смеси будет равно 2,81%, а CH_4 соответственно 8,42%.

Рассчитываем количество и состав газовой смеси на выходе из колонны синтеза:

$$\text{NH}_3 — 271957,5 \cdot 0,15 = 40805,0 \text{ (м}^3\text{)} = 15,0\%;$$

$$\text{H}_2 — 271957,5 \cdot 0,5533 = 150442,0 \text{ (м}^3\text{)} = 55,33\%;$$

$$\text{N}_2 — 271957,5 \cdot 0,1844 = 50147,5 \text{ (м}^3\text{)} = 18,44\%;$$

$$\text{Ar} — 271957,5 \cdot 0,0281 = 7640,75 \text{ (м}^3\text{)} = 2,81\%;$$

$$\text{CH}_4 — 271957,5 \cdot 0,0842 = 22922,25 \text{ (м}^3\text{)} = 8,42\%.$$

$$\text{Всего} — 271957,50 \text{ (м}^3\text{)} = 100,0\%.$$

Производительность водяного конденсатора:

$$V'_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3}(c'_{\text{NH}_3} - c''_{\text{NH}_3})100}{c'_{\text{NH}_3}(100 - c''_{\text{NH}_3})} = \frac{40805(15,0 - 2,72)100}{15,0(100 - 2,72)} = 21566,75 \text{ (м}^3\text{)}. \quad (143)$$

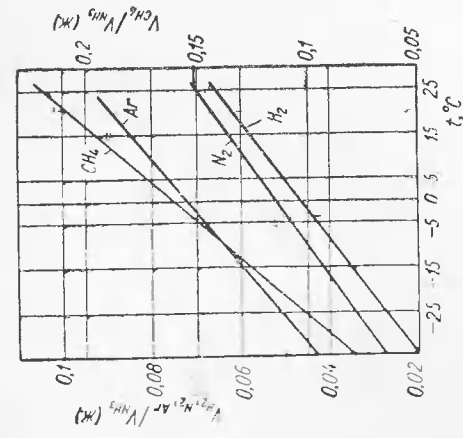


Рис. 28. Зависимость растворимости газов в жидком NH_3 от температуры.

В пересчете на жидкий NH_3 :

$$V'_{\text{NH}_3(\text{ж})} = \frac{17,03 \cdot 21566,75}{595 \cdot 22,049} = 28,01 \text{ (м}^3/\text{ч)},$$

где 595 кг/м^3 — плотность жидкого NH_3 при 30°C .

Определяем количество растворившихся компонентов газовой смеси в жидком NH_3 , сконденсировавшемся в водяном конденсаторе. При 30°C и $9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$ (1 ат) их растворимость: H_2 — $0,072 \text{ м}^3/\text{м}^3$, N_2 — $0,081 \text{ м}^3/\text{м}^3$, Ar — $0,109 \text{ м}^3/\text{м}^3$, CH_4 — $0,22 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

График растворимости газов в жидком NH_3 приведен на рис. 28.

Если в азотоводородной смеси есть CH_4 , его растворимость в жидком NH_3 можно определить по уравнению

$$S = KP, \quad (144)$$

где S — количество CH_4 , растворившегося в жидком NH_3 , $\text{см}^3 \text{ CH}_4$ при 0°C и $9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$ на 1 г NH_3 ; P — парциальное давление CH_4 в циркулирующем газе, Па ; K — коэффициент, значение которого приведено ниже:

Температура конденсации NH_3 , $^\circ\text{C}$	—10	0	10	20	25	30
Коэффициент K	0,15	0,19	0,22	0,256	0,311	0,357

В жидком NH_3 , сконденсировавшемся в водяном конденсаторе при $32,86 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (335 ат), растворяются еще и такие газы:

$$\text{H}_2 — 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,5533 \cdot \frac{0,072}{9,81 \cdot 10^4} = 374,50 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{N}_2 — 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,1844 \cdot \frac{0,081}{9,81 \cdot 10^4} = 140,50 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{Ar} — 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,0281 \cdot \frac{0,109}{9,81 \cdot 10^4} = 28,75 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{CH}_4 — 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,0842 \cdot \frac{0,22}{9,81 \cdot 10^4} = 176,75 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Всего — $720,5 \text{ м}^3$.

Количество и состав газовой смеси после водяного конденсатора и сепаратора будет:

$$\text{NH}_3 — 40805,00 — 21566,75 = 19238,25 \text{ (м}^3\text{)} = 7,7\%;$$

$$\text{H}_2 — 150506,00 — 374,50 = 150067,5 \text{ (м}^3\text{)} = 60,11\%;$$

$$\text{N}_2 — 50158,50 — 140,50 = 50007,0 \text{ (м}^3\text{)} = 20,03\%;$$

$$\text{Ar} — 7640,75 — 28,75 = 7612,0 \text{ (м}^3\text{)} = 3,05\%;$$

$$\text{CH}_4 — 22922,93 — 167,43 = 22745,5 \text{ (м}^3\text{)} = 9,11\%.$$

Всего — $249670,25 \text{ (м}^3\text{)} = 100,0\%$.

Определяем количество продувочных газов и механических потерь:

$$V_{\text{пр}} = \frac{I_{\text{св}} V_{\text{св}} - V_{\text{раств}}}{I_{\text{прод}}}, \quad (145)$$

где $I_{\text{св}}$ — содержание инертных примесей в свежей азотоводородной смеси (1,0%); $I_{\text{прод}}$ — содержание инертных примесей в продувочных газах (12,16%); $V_{\text{св}}$ — часовой расход свежей азотоводородной смеси, м^3 ; $V_{\text{раств}}$ — объем инертных примесей, растворенных в жидком NH_3 , м^3 .

Теоретическое количество свежей азотоводородной смеси, необходимое для получения 25 т за 1 ч, составляет

$$V_{\text{т}} = \frac{2 \cdot 25 \cdot 1000 \cdot 22,4}{17,0} = 65881,95 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Часовой расход азотоводородной смеси с учетом растворимости газов в NH_3 равен

$$65881,95 + 720,5 + 213,69 = 66753,74 \text{ (м}^3\text{)},$$

где $720,5$ — объем газов, растворяющихся в жидком NH_3 водяного конденсатора, м^3 ; $213,63$ — объем газов, растворяющихся в жидком NH_3 аммиачного испарителя, м^3 .

Часовой расход продувочных газов с учетом потерь NH_3 :

$$V'_{\text{пр}} = \frac{0,01 \cdot 66753,74 - 257,83}{0,1216} = 3376,35 \text{ (м}^3\text{)},$$

где $257,83$ — объем инертных, растворившихся в жидком NH_3 водяного конденсатора и аммиачного испарителя, м^3 ; $0,1216$ — доля Ar и CH_4 в газе во время продувки; $0,01$ — доля инертных примесей в свежем газе.

Объем продувочных газов без учета потерь NH_3 (7,7% NH_3)

$$V_{\text{пр}} = V'_{\text{пр}} (1 - 0,077) = 3376,35 \cdot 0,923 = 3241,4 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Общее количество свежей азотоводородной смеси, подаваемой в систему, будет:

$$66753,74 + 3241,4 = 69995,13 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Состав продувочных газов

$$\text{NH}_3 - 3376,35 \cdot 0,077 = 264,99 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{H}_2 - 3376,35 \cdot 0,6011 = 2010,62 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{N}_2 - 3376,35 \cdot 0,2003 = 658,56 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{Ar} - 3376,35 \cdot 0,0305 = 139,1 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{CH}_4 - 3376,35 \cdot 0,0911 = 303,07 \text{ (м}^3\text{)}.$$

$$\text{Всего} - 3376,35 \text{ м}^3.$$

Перед холодным теплообменником добавляется свежая азото-водородная смесь состава:

$$\text{H}_2 - 69995,13 \cdot 0,7425 = 51971,38 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{N}_2 - 69995,13 \cdot 0,2475 = 17323,79 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{Ar} - 69995,13 \cdot 0,0025 = 174,99 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{CH}_4 - 69995,13 \cdot 0,0075 = 524,96 \text{ (м}^3\text{)}.$$

$$\text{Всего} - 69995,13 \text{ м}^3.$$

Тогда количество и состав газа на входе в холодный теплообменник будет:

$$\text{NH}_3 - 19238,25 - 264,99 = 18973,26 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{H}_2 - 150067,5 - 2010,62 + 51971,38 = 200029,29 \text{ (м}^3\text{)} = 63,24\%;$$

$$\text{N}_2 - 50007,0 - 658,56 + 17323,79 = 66671,51 \text{ (м}^3\text{)} = 21,07\%;$$

$$\text{Ar} - 7612 - 139,1 + 174,99 = 7647,9 \text{ (м}^3\text{)} = 2,43\%;$$

$$\text{CH}_4 - 22745,5 - 303,07 + 524,96 = 22967,43 \text{ (м}^3\text{)} = 7,26\%.$$

$$\text{Всего} - 316289,41 \text{ м}^3 = 100,0\%.$$

Газ, проходя холодный теплообменник, охлаждается до $16,5^\circ\text{C}$ и поступает в аммиачный испаритель. Количество и состав газа на входе в аммиачный испаритель те же.

Часовая производительность аммиачного испарителя:

$$V_{\text{NH}_3}'' = \frac{18973,28 \cdot (6,0 - 2,72) \cdot 100}{6,0 \cdot (100 - 2,72)} = 10668,28 \text{ (м}^3\text{)},$$

или в пересчете на жидкий NH_3 :

$$V_{\text{NH}_3(\text{ж})}' = \frac{17,03 \cdot 10668,28}{22,049 \cdot 642,5} = 12,83 \text{ (м}^3\text{)},$$

где $642,5 \text{ кг/м}^3$ — плотность жидкого NH_3 при -3°C .

Растворимость компонентов газовой смеси в жидком NH_3 испарителя при $9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$ (1 ат) и -3°C следующая: $\text{H}_2 - 0,041 \text{ м}^3/\text{м}^3$;

$\text{N}_2 - 0,049 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $\text{Ar} - 0,069 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $\text{CH}_4 - 0,125 \text{ м}^3/\text{м}^3$. С учетом этого определяем количество компонентов, растворяющихся в жидком NH_3 испарителя:

$$\text{H}_2 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,6324 \cdot \frac{0,041}{9,81 \cdot 10^4} = 117,04 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{N}_2 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,2107 \cdot \frac{0,049}{9,81 \cdot 10^4} = 44,32 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{Ar} - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,0243 \cdot \frac{0,069}{9,81 \cdot 10^4} = 7,15 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$\text{CH}_4 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,0726 \cdot \frac{0,125}{9,81 \cdot 10^4} = 45,18 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Всего $213,69 \text{ м}^3$, где $32,18 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (328 ат) — давление в трубках испарителя.

Количество и состав газовой смеси на выходе из испарителя будет:

$$\text{NH}_3 - 18973,28 - 10668,3 = 8305,0 \text{ (м}^3\text{)} = 2,72\%;$$

$$\text{H}_2 - 200029,29 - 117,04 = 199912,25 \text{ (м}^3\text{)} = 65,46\%;$$

$$\text{N}_2 - 66671,51 - 44,32 = 66627,25 \text{ (м}^3\text{)} = 21,82\%;$$

$$\text{Ar} - 7647,90 - 7,15 = 7640,75 \text{ (м}^3\text{)} = 2,5\%;$$

$$\text{CH}_4 - 22967,43 - 45,18 = 22922,25 \text{ (м}^3\text{)} = 7,5\%.$$

$$\text{Всего} - 305407,5 \text{ м}^3 = 100,0\%.$$

§ 4. РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА И СОСТАВА ТАНКОВЫХ ГАЗОВ

Количество танковых газов, выделяющихся из сборников жидкого NH_3 после сепараторов:

$$\frac{720,5 \cdot 40 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{(40 - 10,225) \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 970,0 \text{ (м}^3\text{)},$$

где $40 \cdot 9,81 \cdot 10^4$ — общее давление газа, Па; $10,225 \cdot 9,81 \cdot 10^4$ — упругость паров NH_3 при 25°C .

Количество танковых газов, выделяющихся из сборников NH_3 после конденсационной системы:

$$\frac{213,69 \cdot 40 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{(40 - 3,923) \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 148,0 \text{ (м}^3\text{)},$$

где $3,923 \cdot 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$ — упругость газов NH_3 при -3°C . Общее количество танковых газов:

$$970,0 + 148,0 = 1118,0 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Материальный баланс агрегата сведен в табл. 33.

Таблица 33. Материальный баланс на часовую производительность агрегата

[illegible]

Производительность водяного конденсатора					Выход из водяного конденсатора					
NH ₃	21566,75	962,80	100	16627,96	100	19238,25	858,85	7,71	14832,32	12,28
H ₂						150067,5	6699,48	60,10	13486,56	11,17
N ₂						50007,0	2332,43	20,03	62543,76	51,80
Ar						7612,0	339,82	3,05	13579,05	11,25
CH ₄						22745,5	1015,42	9,11	16303,97	13,5
Всего	21566,75	962,80	100	16627,96	100	249670,25	11146,00	100,0	120745,67	100,0
Жидкий раствор NH ₃										
H ₂	28,01									
N ₂	374,5	16,72								
Ar	140,5	6,27								
CH ₄	28,75	1,28								
	176,75	7,89								
Всего	720,5	32,16								

Продолжение табл. 33.

Наименование компонентов	нм ³	кмоль	об. %	кг	мас. %	нм ³	кмоль	об. %	кг	мас. %
-----------------------------	-----------------	-------	-------	----	--------	-----------------	-------	-------	----	--------

Продуктовые газы					Свежий газ				
NH ₃	264,99	11,83	7,71	203,92	12,18	---	---	---	---
H ₂	2010,62	89,76	60,10	180,60	10,79	51971,38	2320,15	74,25	4670,67
N ₂	658,56	29,40	20,03	824,57	49,24	17323,79	773,38	24,75	21666,87
Ar	139,1	6,21	3,05	248,14	14,82	174,99	7,81	0,25	312,18
CH ₄	303,07	13,53	9,11	217,22	12,97	524,96	23,44	0,75	376,3
Всего	3376,35	150,73	100,0	167,45	100	69995,13	3124,78	100,0	27026,02
Жидкий раствор									
NH ₃									17,2
H ₂									80,17
N ₂									1,16
Ar									1,39
CH ₄									
Всего									

	Вход в холодный теплообменник					Вход в аммиачный испаритель				
NH ₃	18973,26	847,02	6,0	14628,40	10,01	18973,26	847,02	6,0	14628,4	10,01
H ₂	200029,29	8929,87	63,24	17976,63	12,3	200029,29	8929,87	63,24	17876,63	12,3
N ₂	66671,51	2976,41	21,07	83386,06	57,08	66671,51	2976,41	21,07	83386,06	57,08
Ar	7647,90	341,42	2,43	13642,09	9,34	7647,90	341,42	2,43	13643,09	9,34
CH ₄	22967,43	1025,33	7,26	16463,05	11,27	22967,43	1025,33	7,26	16463,05	11,27
Всего	316289,41	14120,07	100,0	146097,23	100	316289,41	14120,07	100	146097,23	100

Наименование компонентов	нм ³	кмоль	об. %	кг	мас. %	нм ³	кмоль	об. %	кг	мас. %
Жидкий раствор										
NH ₃										
H ₂										
N ₂										
Ar										
CH ₄										
Всего										
	10668,28	476,26	100	8225,24	100	8305,0	370,76	2,72	6403,16	4,65
NH ₃						1999,12	8924,65	65,46	17966,11	13,04
H ₂						66627,25	2974,43	21,82	83330,7	60,49
N ₂						7640,75	341,10	2,5	13630,33	9,89
Ar						22922,25	1023,31	7,5	16430,67	11,93
CH ₄										
Всего	10668,28	476,26	100	8225,24	100	305407,5	13634,25	100,0	137760,97	100,0
Жидкий раствор										
NH ₃										
H ₂										
N ₂										
Ar										
CH ₄										
Всего	213,69	9,55		111,09						

Выход из аммиачного испарителя

Производительность аммиачного испарителя

§ 5. ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Тепловой расчет колонны

Приход тепла в колонну синтеза складывается из суммы тепла поступающего газа ($Q_{вх}$) и тепла реакции (Q_p)

$$Q_{цр} = Q_{вх} + Q_p. \quad (146)$$

Тепловой эффект реакции синтеза NH₃, зависящий от температуры и давления, можно вычислить по уравнению

$$q = 9157,1 + \left(0,545 + \frac{840,6}{T} + \frac{459734000}{T^3} \right) \cdot P + 5,34T + 2,525 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,692 \cdot 10^{-6} T^3,$$

где T — абсолютная температура ($t = 510^\circ\text{C}$); P — давление $34,33 \cdot 10^6$ Па (350 ат).

$$q = 9157,1 + 901,95 + 4186,7 + 154,8 + 812,72 =$$

$$= 13587,83 \left(\frac{\text{ккал}}{\text{кмоль}} \right) = 56797,13 \text{ (кДж/кмоль)}.$$

$$Q_p = S q, \quad (146)$$

где S — производительность колонны синтеза, кмоль; q — тепловой эффект реакции синтеза NH₃ при 510°C и $34,33 \cdot 10^6$ Па (350 ат).

$$Q_p = \frac{25000}{17,03} \cdot 56797,12 = 83491590 \text{ (кДж/ч)};$$

$$Q_{вх} = S_{вх} C_{p_{вх}} t_{вх} = \frac{305407,5}{22,4} \cdot 33,92 \cdot 170 = 78573881 \text{ (кДж/ч)},$$

где $S_{вх}$ — количество газовой смеси на входе в колонну синтеза, кмоль;

$C_{p_{вх}}$ — молярная теплоемкость газовой смеси на входе в колонну синтеза при 170°C , кДж/(кмоль·°C).

Теплоемкость определяется с учетом составляющих компонентов и их доли в газовой смеси при 170°C .

$$C_{p_{вх}}^{\text{NH}_3} = 108,31 \cdot 0,0272 = 2,946;$$

$$C_{p_{вх}}^{\text{H}_2} = 29,66 \cdot 0,6546 = 19,415;$$

$$C_{p_{вх}}^{\text{N}_2} = 32,82 \cdot 0,2182 = 7,16;$$

$$C_{p_{вх}}^{\text{Ar}} = 26,3 \cdot 0,025 = 0,526;$$

$$C_{p_{вх}}^{\text{CH}_4} = 51,71 \cdot 0,075 = 3,878;$$

$$C_{p_{вх}}^{\text{с.г.}} = 33,92 \text{ (кДж/кмоль)}.$$

$$Q_{цр} = 83491590 + 78573881 = 162065471 \text{ (кДж)}.$$

Расход тепла в колонне синтеза

Потери тепла в окружающую среду принимаем 1,25% от общего прихода тепла в колонну, тогда количество тепла на выходе из колонны составляет:

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{пр}} 0,9875 = 162065471 \cdot 0,9875 = 160034653 \text{ (кДж)}.$$

Температура газовой смеси на выходе из колонны синтеза:

$$t_{\text{вых}} = \frac{160034653}{34,69 \cdot 12140,96} = 380 \text{ (}^{\circ}\text{C)},$$

где 12140,96 — количество газовой смеси на выходе из колонны, кмоль/ч; 34,69 — теплоемкость газовой смеси на выходе из колонны, кДж/(кмоль·°C).

Теплоемкость газовой смеси при 380°C рассчитывается подобно теплоемкости при 170°C:

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{NH}_3} = 51,37 \cdot 0,15 = 7,706;$$

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{H}_2} = 29,60 \cdot 0,5533 = 16,378;$$

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{N}_2} = 31,275 \cdot 0,1844 = 5,76;$$

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{Ar}} = 24,5 \cdot 0,0241 = 0,50;$$

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{CH}_4} = 51,498 \cdot 0,0842 = 4,34;$$

$$C_{p_{\text{вых}}} = 34,69 \text{ (кДж/кмоль)}.$$

Перепад давления по системе

Давление в системе синтеза NH_3 изменяется от $34,32 \cdot 10^6$ (350) до $31,87 \cdot 10^6$ Па (325 ат) за счет сопротивления прохождения газа по системе, а также конденсации газообразного NH_3 .

Ввиду незначительного изменения давления на участках колонны синтеза, парового котла-утилизатора, горячего теплообменника с некоторой погрешностью принимаем давление $34,32 \cdot 10^6$ Па, в водяном теплообменнике — $32,85 \cdot 10^6$ Па (335 ат), в холодном теплообменнике — $32,55 \cdot 10^6$ Па (332 ат), а после межтрубного пространства холодного теплообменника — $31,87 \cdot 10^6$ Па (325 ат). С этим давлением газ поступает на компримирование до давления $34,32 \cdot 10^6$ Па.

Расчет котла-утилизатора

Паровой котел-утилизатор служит для охлаждения циркуляционного газа, выходящего из колонны синтеза NH_3 , и получения пара. Котел горизонтальный, газотрубный, состоит из четырех

параллельных вертикально расположенных секций-испарителей с экономайзерами и паросборника над секциями (рис. 29). В каждой секции экономайзер и испаритель состоят из U-образных трубок, расположенных в U-образных корпусах. Экономайзер соединен с испарителем по ходу газа калачом, а по ходу воды — трубой, имеющей форму лирообразного компенсатора. Камеры верхнего ряда трубных решеток соединены с коллектором входа газа, а нижнего — с коллектором выхода газа из котла. Межтрубные пространства нижнего ряда соединены с коллектором питания котла водой. Отводы из этого коллектора в котел изогнуты для пространственной компенсации.

Нижние два ряда секций служат экономайзером, а верхние два ряда — испарителем. Испаритель в отличие от экономайзера, соединен с паросборником системой труб для термосифонной циркуляции воды в котле. Кроме того, у испарителя нет циркуляционных трубок на горизонтальных участках U-образных трубок. На паросборнике установлены два предохранительных клапана, а на U-образных элементах — предохранительные разрывные пластины, рассчитанные на повышение давления в котле не больше $5,88 \cdot 10^6$ Па (60 ат) при одновременном разрыве двух газовых трубок.

Техническая характеристика. В трубном пространстве находится азотоводородоаммиачная смесь, в межтрубном пространстве и паросборнике — вода и пар. Давление в трубном пространстве $34,33 \cdot 10^6$ Па (350 ат), в межтрубном пространстве и паросборнике $3,97 \cdot 10^6$ Па (40,55 ат). Температура в трубном пространстве 380°C, а в межтрубном пространстве и паросборнике 250°C.

Размеры паросборника и экономайзера

	Паросборник	Экономайзер
Длина, мм	4980	11320 (вместе с камерой)
Внутренний диаметр, мм	1371	330
Толщина стенки, мм	39	13
Объем паросборника, м³	9,6	—
Толщина трубки, мм	—	30-4,5
Длина U-образных трубок (средняя)	—	8760
Количество трубок в секции	—	24

Поверхность теплообмена одной секции, включающей экономайзер и испаритель, составляет 63,5 м².

Газ с температурой 380°C поступает в котел-утилизатор, где охлаждается до 190°C. За счет отдачи тепла питательная вода, поступающая в котел с температурой 100°C, превращается в пар с давлением $3,97 \cdot 10^6$ Па (40,55 ат) и температурой 250°C.

Количество тепла, идущее на образование пара:

$$Q = 12140,96(380 \cdot 34,69 - 190 \cdot 42,96) = 60945191 \text{ (кДж/ч)} = 16929219 \text{ Вт},$$

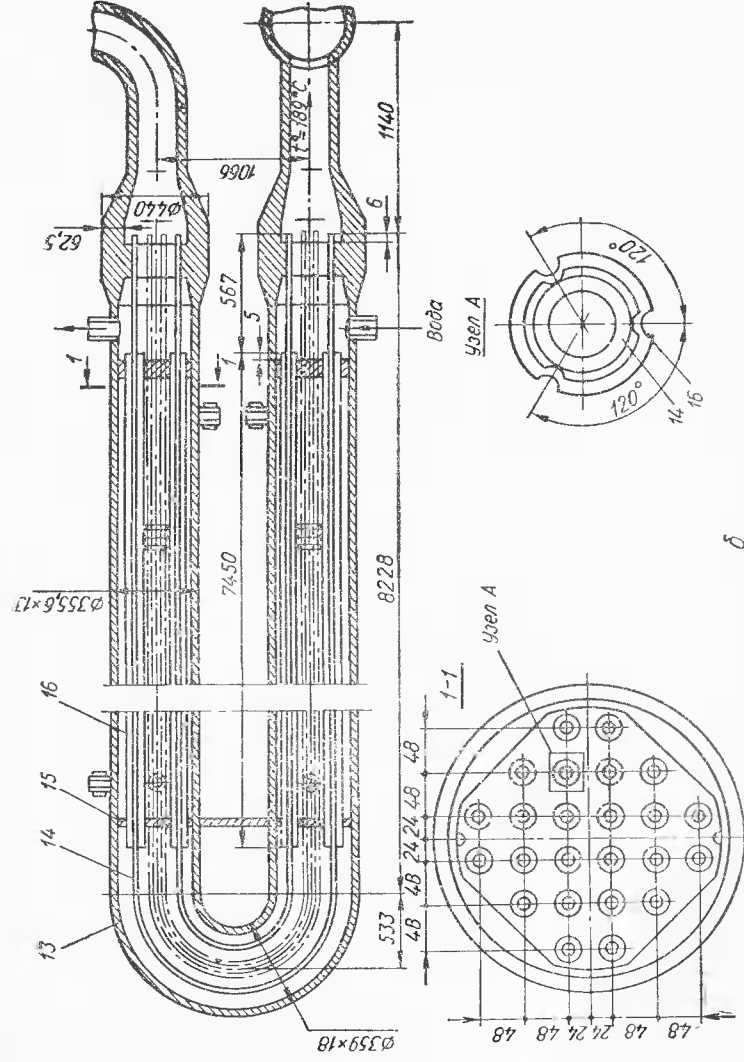
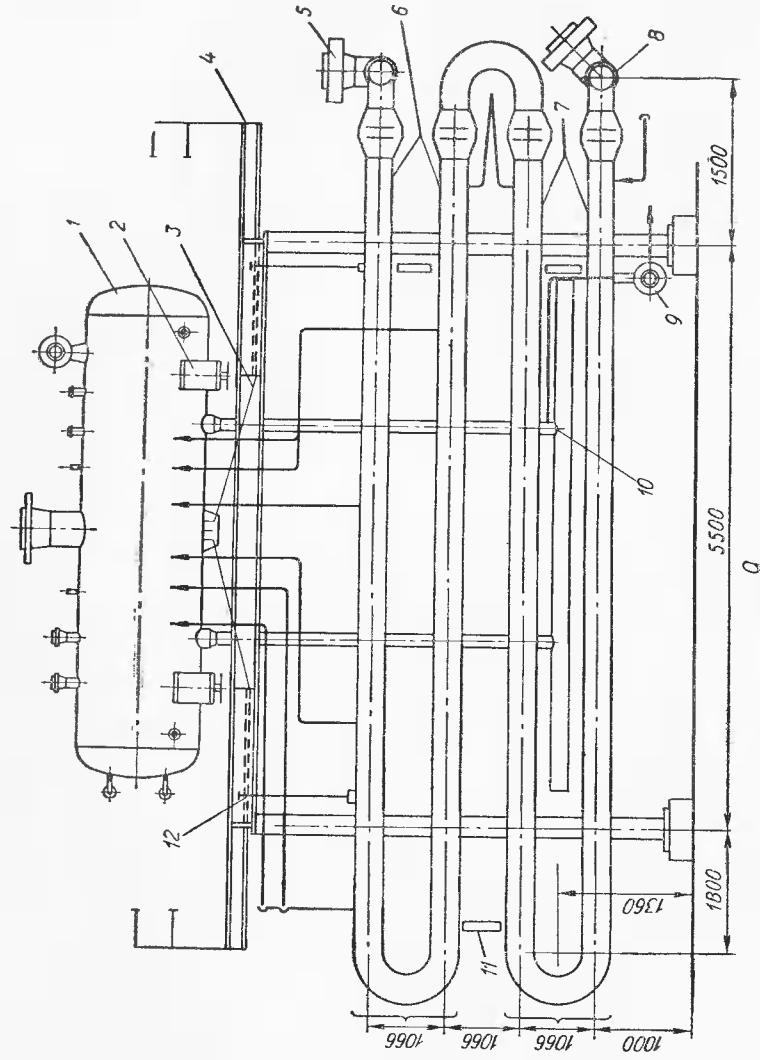


Рис. 29. Паровой котел (а — внешний вид, б — разрезы):

1 — паросборники; 2 — подвижная опора; 3 — тяга; 4 — каркас котла; 5 — коллектор входа газа; 6 — U-образные испарители; 7 — U-экономайзеры; 8 — коллектор выхода газа; 9 — коллектор питательной воды; 10 — трубы системы циркуляции воды; 11 — подвески; 12 — камеры; 13 — корпус; 14 — U-образные трубки; 15 — перегородка; 16 — циркуляционные трубки.

где $12140,96$ — количество газовой смеси, поступающей в трубки, кмоль/ч; $380, 190$ — температуры газа на входе и выходе, °C; $34,69, 42,96$ — теплоемкость газовой смеси на входе и выходе из котла, кДж/(кмоль·°C).

Примем, что теплопотери составляют 5% от количества тепла:

$$60945191 \cdot 0,05 = 3047259,5 \text{ (кДж/ч)} = 846460,95 \text{ (Вт)}.$$

Количество тепла, идущее на получение пара, составит:

$$60945191 \cdot 0,95 = 57891935 \text{ (кДж/ч)} = 16082759 \text{ (Вт)}.$$

Определяем количество пара G :

$$G = \frac{Q}{i_n - i_w} = \frac{57891935}{2790,2 - 418,7} = 24414,05 \text{ (кг/ч)} = 24,414 \text{ (т/ч)},$$

где $i_n = 2790,2$ — энтальпия водяного пара при $3,97 \cdot 10^6$ Па ($40,55$ ат) и 250°C , кДж/кг; $i_w = 418,7$ — энтальпия воды при 100°C , кДж/кг. Количество воды, поступающее на питание парового котла, соответствует количеству пара.

Определение поверхности теплообмена котла-утилизатора. Объем газа, проходящего по трубкам при $P = 34,33 \cdot 10^6$ Па (350 ат) и средней температуре

$$t_{cp} = \frac{380 + 190}{2} = 285 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

за 1 ч составляет

$$V_1' = \frac{271957,5(273 + 285)}{350 \cdot 273} \cdot 2,253 = 3571 \text{ (м}^3\text{)},$$

где $271957,5$ — количество газовой смеси на входе в котел-утилизатор, м³; $2,253$ — коэффициент сжимаемости смеси при данных условиях.

Скорость газовой смеси в трубках

$$w_2 = \frac{3571}{3600 \cdot 0,785 \cdot 0,021^2 \cdot 4,24} = 30,06 \text{ (м/с)},$$

где $0,021$ — внутренний диаметр газовой трубы, м; 4 — число секций; 24 — число трубок в секции.

Плотность газовой смеси

$$\rho = \frac{137760,97}{3571} = 38,58 \text{ (кг/м}^3\text{)},$$

где $137760,97$ — масса газовой смеси, поступающей в котел-утилизатор, кг.

Иногда при расчетах плотности пользуются графиком зависимости плотности от объемных процентов NH_3 (рис. 30), хотя это менее точно.

Вязкость газовой смеси при $P = 34,33 \cdot 10^6$ Па и $t_{cp} = 285^\circ\text{C}$ равна $\mu = 22,81 \cdot 10^{-6}$ Н·с/м².

Теплопроводность смеси при этих же условиях $\lambda = 137,10^{-3}$ Вт/(м·°C).

Теплоемкость газовой смеси C_{p285} можно рассчитать, суммируя теплоемкости компонентов:

$$C_{p285}^{\text{NH}_3} = 79,38 \cdot 0,15 = 11,90;$$

$$C_{p285}^{\text{H}_2} = 29,6 \cdot 0,5533 = 16,37;$$

$$C_{p285}^{\text{N}_2} = 31,9 \cdot 0,1844 = 5,88;$$

$$C_{p285}^{\text{Ar}} = 24,9 \cdot 0,0241 = 0,50;$$

$$C_{p285}^{\text{CH}_4} = 51,50 \cdot 0,0842 = 4,35;$$

$$C_{p285} = 39,0 \text{ кДж/(кмоль} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы

$$\alpha_1 = \frac{\text{Nu} \lambda}{d} \quad (147)$$

Критерий Нуссельта

$$\text{Nu} = 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,4}.$$

Критерий Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{w_2 d \rho}{\mu} = \frac{30,06 \cdot 0,021 \cdot 38,58}{22,81 \cdot 10^{-6}} = 1067690.$$

Критерий Прандтля

$$\text{Pr} = \frac{C_p \mu}{\lambda} = \frac{3,44 \cdot 10^3 \cdot 22,81 \cdot 10^{-6}}{137 \cdot 10^{-3}} = 0,573.$$

$$\text{Nu} = 0,023 \cdot 1067690^{0,8} \cdot 0,573^{0,4} = 1226,47.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси равна:

$$C_p = \frac{39,0}{11,35} = 3,44 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Коэффициент теплоотдачи в трубках

$$\alpha_1 = \frac{1226,47 \cdot 137 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 8001 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Средняя температура воды на линии насыщения

$$t_{cp} = \frac{250 + 100}{2} = 175^\circ\text{C}.$$

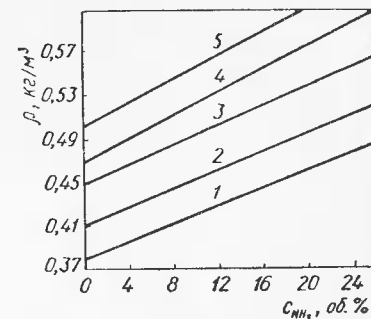


Рис. 30. Плотность азотоводородоаммиачной смеси с различным содержанием инертных ($\text{CH}_4 + \text{Ar}$) при $P = 9,8 \cdot 10^4$ Па и $t = 0^\circ\text{C}$:

1 — кривая без инертных; 2 — 2% Ar; 3 — 3% $\text{CH}_4 + 4\%$ Ar; 4 — 5% $\text{CH}_4 + 5\%$ Ar; 5 — 8,5% $\text{CH}_4 + 6,5\%$ Ar.

Средняя разность температур в котле-утилизаторе

$$\begin{array}{c} \text{Газ} \\ 380 \xrightarrow{\quad} 190 \\ \text{Вода} \\ 250 \xleftarrow{\quad} 100 \\ \Delta t_6 = 130 \quad \Delta t_m = 90 \\ \Delta t_{cp} = \frac{130 + 90}{2} = 110^\circ\text{C}. \end{array}$$

Коэффициенты теплоотдачи для испарительной и экономайзерной зон в межтрубном пространстве по практическим данным соответственно равны $\alpha_2^H = 12400 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ и $\alpha_2^3 = 5700 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$. При этом общие коэффициенты теплопередачи составляют для испарителя

$$K_n = \frac{1}{\frac{1}{8001} + \frac{0,045}{16,86} + 0,00086 + \frac{1}{12400}} = 754,4 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}),$$

для экономайзера

$$K_3 = \frac{1}{\frac{1}{8001} + \frac{0,045}{16,86} + 0,00086 + \frac{1}{5700}} = 704,0 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}).$$

Для расчета принимаем среднее значение общего коэффициента теплопередачи, равное $729,8 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$.

Необходимая поверхность теплообмена в котле-утилизаторе равна

$$F = \frac{Q}{K M_{cp}} = \frac{16929129}{729,8 \cdot 110} = 211,06 \text{ (м}^2\text{)},$$

где 110 — средняя разность температур в котле-утилизаторе, $^\circ\text{C}$. В принятом котле-утилизаторе поверхность теплообмена составляет 254 м^2 .

Запас поверхности равен:

$$\frac{254 - 211,06}{254} \cdot 100\% = 16,9\%.$$

Расчет поверхности горячего теплообменника

После парового котла основной газ проходит горячий теплообменник и, охлаждаясь с 190°C до 60°C , нагревает газ, поступающий в колонну синтеза после компрессора, до 170°C .

Температурный режим в горячем теплообменнике

$$\begin{array}{c} \text{В водяной конденсатор} \\ 190 \xrightarrow{\quad} 60 \quad \Delta t_m = 20^\circ\text{C} \\ \text{В колонну синтеза} \\ 170 \xleftarrow{\quad} 28 \quad \Delta t_6 = 32^\circ\text{C} \end{array}$$

Количество тепла, отдаваемое циркуляционному газу в теплообменнике, равно

$$\begin{aligned} Q &= 12140,96 (190 \cdot 42,96 - 60 \cdot 37,04) = 72117302 \text{ (кДж)} = \\ &= \frac{72117302}{3,6} = 20032583 \text{ (Вт)}, \end{aligned}$$

где 12140,96 — количество газовой смеси, кмоль; 190 и 60 — температура входа и выхода основного газа, $^\circ\text{C}$; 37,04 — теплоемкость газовой смеси при 60°C , кДж/(кмоль $\cdot ^\circ\text{C}$); 42,96 — теплоемкость газовой смеси при 190°C , кДж/(кмоль $\cdot ^\circ\text{C}$).

Теплоемкость газовой смеси можно определить, зная теплоемкости компонентов и температуру. Например, рассчитаем C_p при 60°C

$$C_{p_{60}}^{\text{NH}_3} = 56,65 \cdot 0,15 = 8,50;$$

$$C_{p_{60}}^{\text{H}_2} = 29,89 \cdot 0,5533 = 16,54;$$

$$C_{p_{60}}^{\text{N}_2} = 36,55 \cdot 0,1844 = 6,74;$$

$$C_{p_{60}}^{\text{Ar}} = 31,3 \cdot 0,0241 = 0,75;$$

$$C_{p_{60}}^{\text{CH}_4} = 53,6 \cdot 0,0842 = 4,51;$$

$$C_{p_{60}} = 37,04 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot ^\circ\text{C}).$$

Средняя разность температур

$$\Delta t_{cp} = \frac{20 + 32}{2} = 26^\circ\text{C}.$$

Газ проходит по трубкам диаметром $10 \times 1 \text{ мм}$, число трубок 3105, диаметр корпуса $1064 \times 850 \text{ мм}$, поверхность теплообменника 910 м^2 . Определяем коэффициент теплоотдачи от горячего газа к стенкам трубок по формуле (147).

Критерий

$$\text{Re} = \frac{w_3 d_k}{\mu g},$$

где w_3 — скорость газовой смеси в трубках.

Средняя температура газа, проходящего по трубкам,

$$t_{cp} = \frac{190 + 60}{2} = 125^\circ\text{C}.$$

Объем газа при $t_{cp} = 125^\circ\text{C}$ и $P = 33,16 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (338 ат) составляет:

$$V = \frac{271957 \cdot 1,5153 (273 + 125)}{338 \cdot 273} = 1778 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 1,5153 — коэффициент сжимаемости газовой смеси при данных условиях.

Скорость газовой смеси в трубках

$$w_3 = \frac{1778}{0,785 \cdot 0,008^2 \cdot 3205 \cdot 3600} = 3,06 \text{ (м/с)},$$

где 0,008 — внутренний диаметр газовой трубы, м; 3205 — количество трубок.

Плотность газовой смеси

$$\rho = \frac{137760,97}{1778} = 77,5 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Вязкость газовой смеси при $t_{cp}=125^\circ\text{C}$ равна $\mu=26,19 \times 10^{-6}$ пс/м.

Теплопроводность смеси $\lambda = 175,7 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·°C).

Подставляем значения величины в формулу (146) и определяем критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{3,06 \cdot 0,008 \cdot 77,5}{26,19 \cdot 10^{-6}} = 72440.$$

Теплоемкость газовой смеси при 125°C можно рассчитать суммируя теплоемкости компонентов.

$$C_{p125}^{NH_3} = 88,79 \cdot 0,15 = 13,32;$$

$$C_{p125}^{H_2} = 29,80 \cdot 0,5533 = 16,49;$$

$$C_{p125}^{N_2} = 34,92 \cdot 0,1844 = 6,44;$$

$$C_{p125}^{Ar} = 27,23 \cdot 0,0241 = 0,65;$$

$$C_{p125}^{CH_4} = 51,70 \cdot 0,0842 = 4,35.$$

$$C_{p125} = 41,25 \text{ кДж/(кмоль} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси:

$$C_{p125} = \frac{41,25}{11,35} = 3,63 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

где 11,35 — масса 1 моль газовой смеси.

Критерий

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} = \frac{3,63 \cdot 10^3 \cdot 26,19 \cdot 10^{-6}}{175,7 \cdot 10^{-3}} = 0,541.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 72440^{0,8} \cdot 0,541^{0,4} = 138,99;$$

$$\alpha_1 = \frac{Nu \lambda}{d} = \frac{138,99 \cdot 175,7 \cdot 10^{-3}}{0,008} = 3052 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Определим коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве

$$\alpha_2 = \frac{Nu \lambda}{d},$$

где критерий

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4},$$

критерий

$$Re = \frac{w_4 d_3 \rho}{\mu},$$

критерий

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}.$$

Средняя температура газа

$$t_{cp} = \frac{170 + 28}{2} = 99^\circ\text{C}.$$

Объем газа при $P = 350$ ат ($34,32 \cdot 10^6$ Па) и 99°C составляет:

$$V = \frac{305407,5 \cdot 1,584 \cdot (273 + 99)}{350 \cdot 273} = 1883,4 \text{ (м}^3\text{/ч)},$$

где 1,584 — коэффициент сжимаемости при данных условиях. Плотность газа

$$\rho = \frac{137760,97}{1883,4} = 73,14 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Площадь поперечного сечения межтрубного пространства

$$F = \frac{\pi D^2}{4} - n \frac{\pi d^2}{4} = 0,785 (0,85^2 - 3205 \cdot 0,01^2) = 0,316 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Эквивалентный диаметр для межтрубного пространства

$$d_3 = \frac{D^2 - nd^2}{D + nd} = \frac{0,85^2 - 3205 \cdot 0,01^2}{0,85 + 3205 \cdot 0,01} = 0,0122 \text{ (м)}.$$

Скорость газа в межтрубном пространстве

$$w_4 = \frac{1883,4}{3600 \cdot 0,316} = 1,65 \text{ (м/с)}.$$

Вязкость газовой смеси в межтрубном пространстве:

$$\mu = 18,74 \cdot 10^{-6} \text{ (Н} \cdot \text{с/м}^2\text{)}.$$

Теплопроводность смеси $\lambda = 191,10^{-3}$ Вт/(м·°C)

$$Re = \frac{1,65 \cdot 0,0122 \cdot 73,14}{18,74 \cdot 10^{-6}} = 78565.$$

Теплоемкость газовой смеси при 99°C и $P = 34,32 \cdot 10^6$ Па (350 ат) можно подсчитать, суммируя теплоемкости всех компонентов:

$$C_{p99}^{NH_3} = 87,0 \cdot 0,0272 = 2,37;$$

$$C_{p99}^{H_2} = 29,88 \cdot 0,6546 = 19,56;$$

$$C_{p99}^{N_2} = 35,04 \cdot 0,2182 = 7,65;$$

$$C_{p99}^{Ar} = 29,35 \cdot 0,025 = 0,73;$$

$$C_{p99}^{CH_4} = 51,75 \cdot 0,075 = 3,88.$$

$$C_{p99} = 34,19 \text{ кДж/(кмоль} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Теплоемкость 1 кг смеси:

$$C_p = \frac{34,19}{10,1} = 3,38 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)},$$

где 10,1 — масса 1 моля газовой смеси.

Критерий

$$Pr = \frac{18,74 \cdot 10^{-6} \cdot 3,38 \cdot 10^3}{191,10^{-3}} = 0,33.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 78565^{0,8} \cdot 0,33^{0,4} = 121,7.$$

Коэффициент теплоотдачи газа в межтрубном пространстве:

$$\alpha_2 = \frac{Nu \lambda}{d_s} = \frac{121,7 \cdot 191 \cdot 10^{-3}}{0,0122} = 1905,3 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{3052} + 0,00017 + \frac{0,001}{46,5} + \frac{1}{1905,3}} = 955,7 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)},$$

где 0,001 — толщина стенки трубки, м; 0,00017 — термическое сопротивление загрязнений стенок, Вт/(м²·°C).

Необходимая поверхность теплообмена в теплообменнике

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{cp}} = \frac{20032583}{9557 \cdot 26} = 806,2 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Запас поверхности

$$\frac{910 - 806,2}{806,2} \cdot 100 = 12,87\%,$$

где 910 — принятая поверхность теплообмена, м².

Водяной конденсатор

Температурный режим в водяном конденсаторе

$$\begin{array}{ccc} & \text{Газ основной} & \\ 60 & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & 30 \\ & \text{Вода} & \\ 35 & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & 25 \end{array}$$

Температура начала конденсации NH₃ определяется из уравнения

$$\lg 15 = 4,1856 + \frac{5,98788}{355} - \frac{1099,544}{273 + t_{\text{конд}}},$$

где 335 — давление в ат, соответствующее 32,86·10⁶ Па.

Температуру конденсации NH₃ из газовой смеси принимаем равной средней температуре между температурами начала и конца конденсации

$$t_{\text{ср.конд}} = \frac{56,4 + 30}{2} = 43,2^\circ\text{C}.$$

Уравнение теплового баланса зоны конденсации и охлаждения

$$Q_{\text{конд}} = i_{60} - i_{30} + Q_{\text{конд}43,2} - Q_{\text{ж}30}, \quad (148)$$

где i_{60} — энтальпия газовой смеси при 60°C и 32,85·10⁶ Па; i_{30} — энтальпия газовой смеси при 30°C и 32,85·10⁶ Па; $Q_{\text{конд}43,2}$ — тепло конденсации аммиака (при 43,2°C и 32,85·10⁶ Па равно 1086,18 кДж/кг); $Q_{\text{ж}30}$ — тепло жидкого NH₃ (при 30°C и 32,85·10⁶ Па равно 141,68 кДж/кг).

Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при 30°C и 32,85·10⁶ Па

$$C_{p30}^{NH_3} = 57,7 \cdot 0,0771 = 4,45;$$

$$C_{p30}^{H_2} = 29,97 \cdot 0,601 = 18,01;$$

$$C_{p30}^{N_2} = 37,7 \cdot 0,2003 = 7,55;$$

$$C_{p30}^{Ar} = 33,1 \cdot 0,0305 = 1,01;$$

$$C_{p30}^{CH_4} = 54,85 \cdot 0,0911 = 4,99.$$

$$C_{p30} = 36,01 \text{ кДж/(кмоль} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

$$Q_{\text{конд}} = 12140,96 \cdot 37,04 \cdot 60 - 11146,0 \cdot 36,01 \cdot 30 + 21566,75 \times \\ \times 0,771 (1086,18 - 141,68) = 30646324 \text{ (Кдж)} = 8512867,7 \text{ (Вт)},$$

где 0,771 — плотность газообразного NH₃ при нормальных условиях, кг/м³; 12140,96 — количество газа, поступившего в водяной конденсатор, кмоль; 11146,0 — количество газа, ушедшего из водяного конденсатора, кмоль; 21566,75 — количество сконденсировавшегося NH₃, м³.

Расход воды при нагреве на 10°C

$$\frac{30646324}{4,1868 \cdot 1000 \cdot 10} = 732 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 1000 — масса 1 м³ воды.

Водяной конденсатор — кожухотрубчатый двухходовой теплообменник с U-образными трубками, расположенными в шахматном порядке. Трубки размером $30 \times 4,5$ мм, число трубок 255, наружный диаметр аппарата 1070 мм, толщина стенок — 10 мм. Газ проходит в трубном пространстве, а вода — в межтрубном, которое разделено продольной и поперечными перегородками.

Средняя разность температур в зоне конденсации

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{25-5}{2,3 \cdot \lg \frac{25}{5}} = 12,42^\circ\text{C}.$$

Средняя температура газовой смеси

$$t_{\text{cp}} = \frac{60 + 30}{2} = 45^\circ\text{C}.$$

Объем газа, проходящего по трубкам конденсатора за 1 ч при $32,86 \cdot 10^6$ Па (335 ат) и $t_{\text{cp}} = 45^\circ\text{C}$, составляет:

$$V_5 = \frac{271957,5 \cdot 1,2771 (273 + 45)}{335 \cdot 273} = 1207,66 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 1,2771 — коэффициент сжимаемости газовой смеси при $32,86 \times 10^6$ Па (335 ат) и 45°C .

Скорость газовой смеси в трубках:

$$w_6 = \frac{1207,66}{0,785 \cdot 0,021^2 \cdot 3600 \cdot 255} = 3,80 \text{ (м/с)},$$

где 0,021 — внутренний диаметр трубок, м; 255 — количество трубок конденсатора.

Плотность газовой смеси:

$$\rho = \frac{137760,97}{1207,66} = 114,07 \text{ (кг/м}^3\text{)},$$

где 137760,97 — масса смеси, кг; 1207,66 — объем газовой смеси при $32,86 \cdot 10^6$ Па и 45°C , м³.

При данных условиях вязкость газовой смеси $\mu = 11,05 \times 10^{-6}$ (Н·с/м²) и теплопроводность $\lambda = 120,5 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·°C).

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке в зоне конденсации

$$\alpha_1 = \text{Nu} \frac{\lambda}{d}.$$

Критерий

$$\text{Nu} = 0,023 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,4}.$$

Критерий

$$\text{Re} = \frac{w_6 d \rho}{\mu} = \frac{3,80 \cdot 0,021 \cdot 114,07}{11,05 \cdot 10^{-6}} = 823780.$$

Рассчитываем теплоемкость газовой смеси при данных условиях

$$C_{p_{45}}^{\text{NH}_3} = 58,0 \cdot 0,0771 = 4,47;$$

$$C_{p_{45}}^{\text{H}_2} = 29,89 \cdot 0,601 = 17,96;$$

$$C_{p_{45}}^{\text{N}_2} = 36,48 \cdot 0,2003 = 7,31;$$

$$C_{p_{45}}^{\text{Ar}} = 33,05 \cdot 0,0305 = 1,00;$$

$$C_{p_{45}}^{\text{CH}_4} = 54,43 \cdot 0,0911 = 4,96.$$

$$C_{p_{45}} = 35,70 \text{ кДж/(кмоль} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси:

$$C_p = \frac{35,70}{11,35} = 3,145 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

где 11,35 — масса 1 моля газовой смеси, проходящей по трубкам конденсатора, кг.

Критерий

$$\text{Pr} = \frac{\mu C_p}{\lambda} = \frac{11,05 \cdot 10^{-6} \cdot 3,145 \cdot 10^3}{120,5 \cdot 10^{-3}} = 0,288.$$

Критерий

$$\text{Nu} = 0,023 \cdot 823780^{0,8} \cdot 0,288^{0,4} = 859,97.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке в зоне конденсации

$$\alpha_1 = \frac{\text{Nu} \lambda}{d} = \frac{859,97 \cdot 120,5 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 4934,6 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Определяем коэффициент теплоотдачи от стенок труб к воде:

$$\alpha_2 = \frac{\text{Nu} \lambda}{d_a}.$$

Для определения коэффициента теплоотдачи α при $\text{Re} = 200 - 2 \cdot 10^5$ и шахматном расположении труб применимо следующее уравнение:

$$\text{Nu}_{\text{ж}} = 0,40 \varepsilon_{\varphi} \text{Re}_{\text{ж}}^{0,60} \text{Pr}_{\text{ж}}^{0,36} \left(\frac{\text{Pr}_{\text{ж}}}{\text{Pr}_{\text{ст}}} \right)^{25},$$

где ε_{φ} — коэффициент, учитывающий влияние угла атаки (при угле атаки 60° $\varepsilon_{\varphi} = 0,94$); $\frac{\text{Pr}_{\text{ж}}}{\text{Pr}_{\text{ст}}}$ — поправка, учитывающая направление теплового потока; $\text{Pr}_{\text{ст}} = 3,8$ при средней температуре

стенки, равной 45°C. Площадь поперечного сечения межтрубного пространства в связи с продольной перегородкой равна:

$$F_{\text{мтр}} = 0,785 \left(\frac{D^2}{2} - nd^2 \right),$$

где D — внутренний диаметр аппарата, м; d — наружный диаметр газовых труб, м; n — число труб.

$$F_{\text{мтр}} = 0,785 \left(\frac{1,05^2}{2} - 255 \cdot 0,03^2 \right) = 0,252 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Эквивалентный диаметр для межтрубного пространства:

$$d_3 = \frac{D^2 - 2nd^2}{D + 2nd} = \frac{1,05^2 - 510 \cdot 0,03^2}{1,05 + 510 \cdot 0,03} = 0,03935 \text{ (м)}.$$

Скорость воды

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{732}{0,252 \cdot 3600} = 0,807 \text{ (м/с)};$$

средняя температура воды

$$t_{\text{ср}} = \frac{35 + 25}{2} = 30^\circ\text{C}.$$

Плотность воды при 30°C равна 996 кг/м³. Вязкость воды при этих условиях равна $800,7 \cdot 10^{-6}$ Н·с/м².

Критерий

$$\text{Re} = \frac{w_{\text{H}_2\text{O}} d_3 \rho}{\mu} = \frac{0,807 \cdot 0,03935 \cdot 996}{800,7 \cdot 10^{-6}} = 39501;$$

критерий

$$\text{Pr} = \frac{\mu C_p}{\lambda};$$

теплоемкость воды при 30°C $C_p = 4,174$ кДж/(кг·°C); теплопроводность воды $\lambda = 61,75 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·°C).

$$\text{Pr}_{\text{ж}} = \frac{4,174 \cdot 10^3 \cdot 800 \cdot 10^{-6}}{61,76 \cdot 10^{-2}} = 5,41.$$

Критерий

$$\text{Nu} = 0,40 \cdot 0,94 \cdot 39501^{0,60} \cdot 5,41^{0,36} \left(\frac{5,41}{3,8} \right)^{0,25} = 431,2.$$

Коэффициент теплоотдачи от стенок труб к воде:

$$\alpha_2 = \frac{\text{Nu} \lambda}{d_3} = \frac{431,2 \cdot 61,75 \cdot 10^{-2}}{0,03935} = 6766,6 \text{ Вт/(м}^2\text{·°C)}.$$

Коэффициент теплопередачи в водяном конденсаторе

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{\text{ст}}} + r + \frac{1}{\alpha_2}},$$

где δ — толщина стенки трубки, равная 0,0045 м; r — термическое сопротивление загрязнений, равное 0,0002 м²·°C/Вт; $\lambda_{\text{ст}}$ — теплопроводность стали, равная 46,5 Вт/(м²·°C).

$$K = \frac{1}{\frac{1}{4931,6} + \frac{0,0045}{46,5} + 0,0002 + \frac{1}{6766,6}} = 1545,6 \text{ Вт/(м}^2\text{·°C)}.$$

Поверхность теплопередачи водяного конденсатора равна

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{\text{ср}}} = \frac{8512867,7}{1545,6 \cdot 12,42} = 443,5 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Принятый водяной конденсатор имеет поверхность теплопередачи 490 м².

Запас поверхности теплопередачи

$$\frac{(490 - 443,5) 100\%}{443,5} = 10,5\%.$$

Холодный теплообменник

Газ после водяного конденсатора продувается до определенного содержания инертных в смеси. Продувочные газы присоединяются к тактовым газам и направляются в систему улавливания. Перед холодным теплообменником добавляется свежий газ, смешивается с циркуляционным и с $t = 30^\circ\text{C}$ поступает в трубное пространство, а выходит с $t = 16,5^\circ\text{C}$.

Газ из аммиачного испарителя проходит сепаратор для отделения жидкого NH_3 , с температурой 0°C входит в межтрубное пространство и выходит с температурой 20°C .

Определим поверхность теплообмена в холодном теплообменнике.

Температурный режим

$$\begin{array}{c} 30 \xrightarrow{\text{В испаритель}} 16,5 \\ 20 \xleftarrow{\text{Из испарителя}} 0 \end{array} \quad \Delta t_{\text{ср}} = \frac{16,5 + 10}{2} = 13,25^\circ\text{C}.$$

Средняя температура газовой смеси в трубах

$$t_{\text{ср}} = \frac{30 + 16,5}{2} = 23,25^\circ\text{C}.$$

Холодный теплообменник кожухотрубчатый, внутренний диаметр 684 мм. Теплообменные трубы диаметром 20×2 мм в колл-

честве 505 расположены в шахматном порядке, поверхность теплообмена 197 м². Объем газа, проходящего по трубкам за 1 ч при 32,55·10⁶ Па (332 ат) и температуре 23°C:

$$V_7 = \frac{316289,6(273 + 23)1,428}{332 \cdot 273} = 1289,11 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 316289,6 — объем газа, м³/ч; 1,428 — коэффициент сжимаемости смеси.

Скорость газа:

$$w_3 = \frac{1289,11}{0,785 \cdot 0,016^2 \cdot 505 \cdot 3600} = 3,53 \text{ (м/с)};$$

плотность газовой смеси:

$$\rho = \frac{146097,23}{1289,11} = 113,33 \text{ (кг/м}^3\text{)};$$

вязкость газовой смеси при 23°C равна $\mu = 24,16 \cdot 10^{-6}$ Н·с/м²; теплопроводность смеси $\lambda = 158,3 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·°C).

Критерий

$$Re = \frac{w_3 d \rho}{\mu} = \frac{3,53 \cdot 0,016 \cdot 113,33}{24,16 \cdot 10^{-6}} = 264940.$$

Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при 23°C и 32,55·10⁶ Па

$$C_{p_{23}}^{NH_3} = 56,0 \cdot 0,06 = 3,36;$$

$$C_{p_{23}}^{H_2} = 29,93 \cdot 0,6324 = 18,93;$$

$$C_{p_{23}}^{N_2} = 38,53 \cdot 0,2108 = 8,12;$$

$$C_{p_{23}}^{Ar} = 33,1 \cdot 0,0242 = 0,80;$$

$$C_{p_{23}}^{CH_4} = 55,26 \cdot 0,0726 = 4,01.$$

$$C_{p_{23}} = 35,22 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{°C)}.$$

Теплоемкость газовой смеси в трубках

$$C_p = \frac{35,22 \cdot 14120,07}{146097,23} = 3,40 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{°C)},$$

где 14120,07 — количество газовой смеси, поступающей в холодный теплообменник, кмоль; 146097,23 — масса газовой смеси, поступающей в холодный теплообменник, кг.

Критерий

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} = \frac{3,40 \cdot 10^3 \cdot 24,16 \cdot 10^{-6}}{158,3 \cdot 10^{-3}} = 0,519.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 264940^{0,8} \cdot 0,519^{0,4} = 385,6.$$

Коэффициент теплоотдачи для газа в трубном пространстве

$$\alpha_1 = \frac{Nu \lambda}{d} = \frac{385,6 \cdot 158,3 \cdot 10^{-3}}{0,016} = 3815,03 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°C)}.$$

По межтрубному пространству проходит газ после сепаратора. Средняя температура газа

$$t_{cp} = \frac{0 + 20}{2} = 10^\circ\text{C}.$$

Площадь поперечного сечения межтрубного пространства

$$F = \frac{\pi}{4} (D^2 - nd^2) = 0,785 (0,684^2 - 505 \cdot 0,02^2) = 0,2087 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Эквивалентный диаметр:

$$d_a = \frac{D^2 - nd^2}{D + nd} = \frac{0,684^2 - 505 \cdot 0,02^2}{0,684 + 505 \cdot 0,02} = 0,0246 \text{ (м)}.$$

Скорость газа в межтрубном пространстве

$$w_9 = \frac{V}{PF} \frac{(273 + 10)1,143}{3600 \cdot 273},$$

где 1,143 — коэффициент сжимаемости при $t = 10^\circ\text{C}$ и $P = 31,78 \times 10^6$ Па (325 ат); V — объем газа, проходящего по межтрубному пространству, м³.

$$w_9 = \frac{305407,5 \cdot 1,143 (273 + 10)}{325 \cdot 0,2087 \cdot 3600 \cdot 273} = 1,48 \text{ м/с}.$$

Плотность газовой смеси

$$\rho = \frac{137760,97 \cdot 325 \cdot 273}{305407,5 \cdot 1,143 (273 + 10)} = 123,72 \text{ (кг/м}^3\text{)};$$

вязкость газовой смеси в межтрубном пространстве $\mu = 17,17 \times 10^{-6}$ Н·с/м².

Критерий

$$Re = \frac{w_9 d_a \rho}{\mu} = \frac{1,48 \cdot 0,0246 \cdot 123,77}{17,17 \cdot 10^{-6}} = 263341.$$

Теплопроводность смеси в межтрубном пространстве $\lambda = 154,1 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·°C).

Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при 10°C и 31,87×10⁶ Па (325 ат).

$$C_{p_{10}}^{NH_3} = 55,50 \cdot 0,0272 = 1,51;$$

$$C_{p_{10}}^{H_2} = 29,93 \cdot 0,6546 = 19,60;$$

$$C_{p_{10}}^{N_2} = 39,15 \cdot 0,2182 = 8,54;$$

$$C_{p_{10}}^{Ar} = 33,1 \cdot 0,025 = 0,83;$$

$$C_{p_{10}}^{CH_4} = 55,06 \cdot 0,075 = 4,14.$$

$$C_{p_{10}} = 34,62 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{°C)}.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси равна

$$C_p = \frac{34,62}{10,1} = 3,427 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)},$$

где 10,1 — масса 1 кмоль газовой смеси.

Критерий Pr :

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} = \frac{3,427 \cdot 10^3 \cdot 17,17 \cdot 10^{-6}}{154,1 \cdot 10^{-3}} = 0,382.$$

Критерий Nu :

$$Nu = 0,40 \varepsilon_{\Phi} Re^{0,60} Pr^{0,36} \left(\frac{Pr}{Pr_{ст}} \right)^{0,25},$$

ε_{Φ} примем равным 0,6.

Для газов $\frac{Pr}{Pr_{ст}} = 1$

$$Nu = 0,40 \cdot 0,6 \cdot 263341^{0,6} \cdot 0,382^{0,36} = 303,3.$$

Коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве:

$$\alpha_2 = \frac{Nu \lambda}{d_a} = \frac{303,3 \cdot 154,1 \cdot 10^{-3}}{0,0246} = 1900,2 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{3815,03} + \frac{0,002}{46,5} + 0,0004 + \frac{1}{1900,2}} = 812,1 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)},$$

где 0,0004 — термическое сопротивление загрязнений, $\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C/Вт}$.

Общая поверхность теплообмена

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{cp}}, \quad (149)$$

где Q — количество тепла, идущее на нагревание газа, поступающего в компрессор на дожатие и далее в межтрубное пространство горячего теплообменника.

$$Q = 14120,07 (30 \cdot 35,25 - 16,5 \cdot 34,65) = 6853458,3 \text{ кДж},$$

что соответствует 1903738,4 Вт, где 14120,07 — количество газовой смеси, кмоль/ч; 30 и 16,5 — температура входящей и уходящей газовой смеси, $^\circ\text{C}$; 35,25 и 34,65 — теплоемкость газовой смеси соответственно при 30 и 16°C , кДж/(кмоль $^\circ\text{C}$).

Поверхность теплообмена

Залас поверхности

$$F = \frac{1903738,4}{812,1 \cdot 13,25} = 176,92 \text{ м}^2; \quad \frac{(197 - 176,92) 100\%}{176,92} = 11,3\%.$$

Тепловой баланс аммиачного испарителя

Аммиачный испаритель (рис. 31) служит для охлаждения поступающего из холодного теплообменника циркуляционного газа и конденсации из него NH_3 испарением жидкого NH_3 , подаваемого из холодильной установки. Аппарат представляет собой погружной горизонтальный двухходовой теплообменник с U-образными трубками и закрытым цилиндрическим корпусом. Трубчатый пучок вставлен в корпус через горловину в суженной части корпуса, имеющей форму неправильного конуса. К фланцу корпуса прикреплена трубчатая решетка, а к ней камера.

Над трубным пучком на середине длины корпуса расположен сепаратор. Сепаратор состоит из горизонтальной заглушенной с обоих концов трубы с прорезями сверху и двумя дренажными отверстиями внизу около заглушек. Патрубок выхода газа из сепаратора расположен в середине сепаратора, со стороны прорезей. Циркуляционный газ поступает в верхние половины U-образных трубок и уходит из нижних половин. Трубки размером $30 \times 4,5$ мм в количестве 130 штук, поверхность теплообмена 115 м^2 , заполнены жидким NH_3 . Внутренний диаметр корпуса 1770 мм, толщина стенки кожуха 15 мм, длина аппарата общая 7385 мм, объем межтрубного пространства аппарата $9,7 \text{ м}^3$, трубного пространства $0,7 \text{ м}^3$.

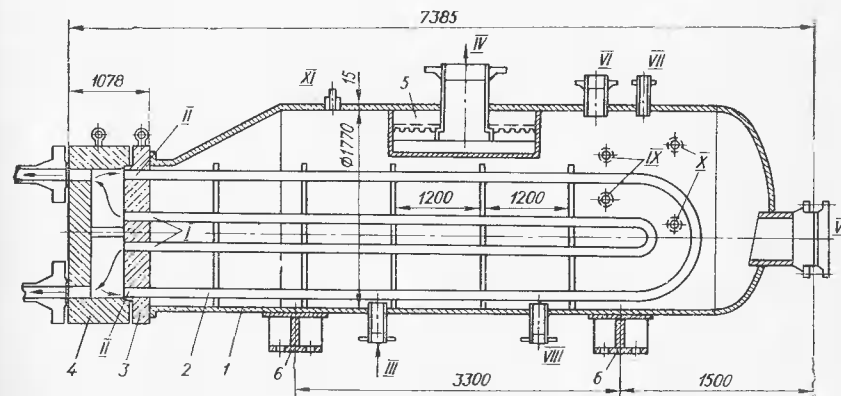


Рис. 31. Испаритель жидкого аммиака:

1 — корпус; 2 — U-образные трубки; 3 — решетка; 4 — камера; 5 — сепаратор; 6 — опоры. Штуцеры — I и II — выхода и входа циркуляционного газа ($d=230$ мм); III — входа жидкого NH_3 ($d=70$ мм); IV — выхода газообразного NH_3 ($d=350$ мм); V — лаз, 500 мм; VI — предохранительного клапана ($d=200$ мм); VII — воздушник ($d=50$ мм); VIII — дренажа ($d=40$ мм); IX — датчик и регулятор уровня ($d=50$ мм); X — датчики сигнализатора уровня ($d=40$ мм); XI — замер давления ($d=20$ мм).

Температурный режим испарителя:

$$\begin{array}{ccc} 16,5^{\circ}\text{C} & \xrightarrow{\text{Газ}} & -3 \\ -10 & \xleftarrow{\text{Испарение}} & -10 \\ \Delta t = 26,5 & & \Delta t = 7 \end{array}$$

Средняя разность температур в испарителе

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{26,5 - 7}{2,3 \lg \frac{26,5}{7}} = 14,7^{\circ}\text{C}.$$

Температура конденсации NH_3 в испарителе равна

$$t_{\text{конд}} = \frac{16,5 - 3}{2} = 6,75^{\circ}\text{C}.$$

Уравнение теплового баланса испарителя запишется:

$$Q_{\text{исп}} = i_{16,5} - i_{-3} + Q_{\text{к}(-3)} - Q_{\text{ж}(-3)}, \quad (150)$$

где $i_{16,5}$ — энтальпия газовой смеси на входе в испаритель; i_{-3} — энтальпия газовой смеси на выходе из испарителя; $Q_{\text{к}(-3)}$ — тепло конденсации NH_3 при -3°C ; $Q_{\text{ж}(-3)}$ — тепло жидкого NH_3 на выходе из испарителя.

$$Q_{\text{исп}} = 14120,07 \cdot 16,5 \cdot 35,2 - 13634,25(-3)34,55 + [1272,8 - 404,8]0,771 \cdot 10668,28 = 16753638 \text{ кДж/ч},$$

где 14120,07 — количество газовой смеси на входе в испаритель, кмоль; 13634,25 — количество газовой смеси на выходе из испарителя, кмоль; 10668,28 — количество сконденсировавшегося NH_3 , кмоль; 1272,8 — теплота конденсации NH_3 при -3°C , кДж/кг; 404,8 — теплосодержание жидкого NH_3 на выходе из испарителя при -3°C , кДж/кг; 35,2 и 34,55 — теплоемкость газовой смеси при 16,5 и -3°C , кДж/(кмоль $\cdot^{\circ}\text{C}$).

С учетом 10% потерь холода

$$Q_{\text{исп}} = 16753638 \cdot 1,1 = 18429001 \text{ кДж/ч} = 5119166,9 \text{ (Вт)}.$$

Расход жидкого NH_3 составит:

$$\frac{18429001}{1296,4} = 14215 \text{ кг/ч},$$

где 1296,4 — теплота испарения жидкого NH_3 при -10°C , кДж/кг.

Расчет поверхности испарителя. Определим коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы

$$\alpha_1 = \frac{\text{Nu}\lambda}{d}.$$

Критерий

$$\text{Nu} = 0,023\text{Re}^{0,8}\text{Pr}^{0,4}.$$

При 7°C и $32,16 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (328 ат) теплопроводность газовой смеси $\lambda = 149,15 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C)}$, вязкость смеси $\mu = 14,07 \times 10^{-6} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$, объем газа, проходящего по трубам за 1 ч, составляет:

$$V_{10} = \frac{316289,41(273 + 7)}{328 \cdot 273} \cdot 1,133 = 1120,56 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 316289,41 — объем газовой смеси на входе в испаритель, м³/ч; 1,133 — коэффициент сжимаемости газовой смеси при данных условиях.

Плотность газовой смеси:

$$\rho = \frac{146097,23}{1120,56} = 130,38 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Скорость газа в трубках:

$$w_{11} = \frac{1120,56}{3600 \cdot 130 \cdot 0,785 \cdot 0,021^2} = 6,92 \text{ (м/с)},$$

где 130 — число трубок с $d_{\text{ти}} = 0,021 \text{ м}$.

Критерий

$$\text{Re} = \frac{w_{11} d \rho}{\mu} = \frac{6,92 \cdot 0,021 \cdot 130 \cdot 38}{14,07 \cdot 10^{-6}} = 1345851.$$

Теплоемкость газовой смеси:

$$C_p = \frac{34,60 \cdot 14120,07}{146097,23} = 3,344 \text{ кДж/(кг} \cdot ^{\circ}\text{C)},$$

где 14120,07 — количество газовой смеси, кг/моль; 146097,23 — масса газовой смеси, кг.

Критерии:

$$\text{Pr} = \frac{C_p \mu}{\lambda} = \frac{3,344 \cdot 10^3 \cdot 14,07 \cdot 10^{-6}}{149,15 \cdot 10^{-3}} = 0,315,$$

$$\text{Nu} = 0,023 \cdot 1345851^{0,8} \cdot 0,315^{0,4} = 1159,4.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы

$$\alpha_1 = \frac{\text{Nu}\lambda}{d} = \frac{1159,4 \cdot 149,15 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 8234,50 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C)}.$$

Для определения коэффициента теплоотдачи жидкого NH_3 принимаем величину удельной тепловой нагрузки испарителя

$$q = \frac{18429001}{115} = 160252,18 \text{ кДж/(м}^2 \cdot \text{ч)} = 38275,6 \text{ (ккал/м}^2 \cdot \text{ч)},$$

где 18429001 — количество тепла с учетом 10% потерь, передаваемое в аммиачном испарителе, кДж/ч; 115 — поверхность теплообмена, м².

Коэффициент теплоотдачи со стороны NH_3 определяем по эмпирической формуле

$$\alpha_2 = 80 \left(\frac{q}{1000} \right)^{0,7} d^{-0,6} (1 - 0,008t),$$

где q — удельная тепловая нагрузка, ккал/м²; t — температура испаряющегося NH_3 , °C; d — наружный диаметр труб, м.

Подставляем значения величин в формулу и определяем α_2 :

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= 80 \left(\frac{38275}{1000} \right)^{0,7} 0,03^{-0,6} [1 - 0,008(-10)] = \\ &= 9083,7 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{°C)} = 10564,3 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°C)}. \end{aligned}$$

Линейный коэффициент теплопередачи равен:

$$K_L = \frac{3,14}{\frac{1}{8234,5 \cdot 0,021} + \frac{1,15}{46,5} \lg \frac{0,03}{0,021} + \frac{1}{10564,3 \cdot 0,03 + 0,00086}} = 230,5 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°C)},$$

где 0,00086 — термическое сопротивление загрязнений, м·°C/Вт; 46,5 — теплопроводность стали, Вт/(м²·°C).

Длина трубок испарителя

$$L = \frac{Q_{\text{исп}}}{K_L \Delta t_{\text{ср}}} = \frac{5119166,9}{230,5 \cdot 14,7} = 1510,8 \text{ пог. м.}$$

Запас поверхности испарителя

$$\frac{1744 - 1510,8}{1744} 100 = 13,37\%,$$

где 1744 — длина трубок стандартного испарителя, пог. м.

§ 6. КОЛОННА СИНТЕЗА

Колонна синтеза служит для получения NH_3 из азотоводородной смеси (рис. 32).

Колонна кованосварная, в нее вставлена насадка, состоящая из катализаторной коробки 1, теплообменника 2 и электроподогревателя. Катализаторная коробка с комбинированной полочной насадкой предназначена для проведения гетерогенно-каталитических экзотермических процессов синтеза NH_3 .

Принципы работы колонны синтеза с комбинированной насадкой заключаются в следующем. Через верхнюю крышку колонны поступает основной поток реагирующей газовой смеси. Двигаясь по кольцевой щели, образованной кожухом катализаторной коробки, соединенной с предварительным теплообменником и внутренней стенкой колонны, поток направляется в межтрубное пространство теплообменника, а отсюда через центральную трубу с электро-

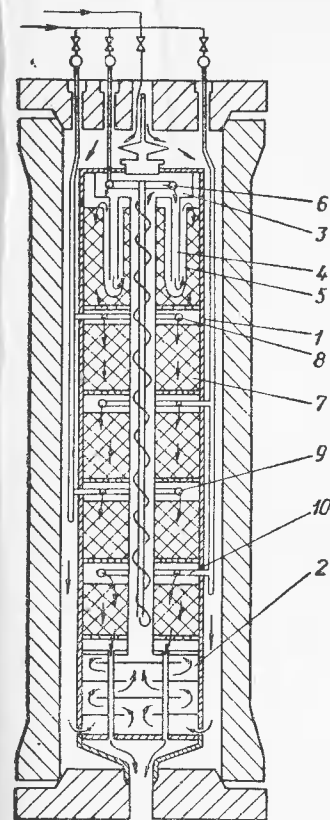


Рис. 32. Колонна синтеза NH_3 с комбинированной полочной насадкой.

подогревателем. Нагретый газ поступает в распределительный коллектор 3 верхней катализаторной полки 7 с трубчатый теплообменником. Потом газовая смесь последовательно проходит через внутренние 4 и наружные 5 трубки теплообменника, в которых она нагревается за счет тепла, выделенного в результате реакции, и поступает в катализатор, находящийся между трубами.

Температурный режим на верхней трубчатой полке регулируется подачей байпасного газа 6 в коллектор 3. Выйдя из трубчатой части катализаторной коробки, газовая смесь последовательно проходит через нижерасположенные полки 8, 9, 10 с катализатором. При этом температурный режим в слое катализатора регулируется на каждой из полок подачей байпасного газа. Выходя из катализаторной коробки, конвертированный газ проходит трубочную часть теплообменника 2, охлаждается и направляется в паровой котел.

Конструкция комбинированной полочной насадки объединяет положительные стороны трубчатой и полочной насадки, которая обеспечивает высокую регулирующую температуру для интенсивного развития реакции, включение в работу нижних катализаторных слоев, возможность регулирования температурного режима по высоте всего слоя катализатора и невысокое гидравлическое сопротивление.

Кожух насадки колонны изолирован с двух сторон по всей высоте. В катализаторную коробку вмонтированы два кармана, в которые через крышку колонны вставляют многослойные термометры.

Крышка колонны с корпусом уплотнена двумя прокладками на обтюраторном кольце. Катализатор в катализаторную коробку загружают при горизонтальном положении коробки через загрузочные люки. Коробка должна быть вне колонны на специальном вибрационном устройстве для плотной укладки катализатора.

Конструктивные данные колонны синтеза. Общая высота корпуса 16700 мм, внутренний диаметр колонны синтеза 1650 мм, толщина стенки обечайки 160 мм. Наружный диаметр кожуха ка-

тализаторной коробки 1580 мм, внутренний диаметр катализаторной коробки 1490 мм, диаметр центральной трубы с изоляцией 290×20 , пиометрические карманы 51×2 , наружные трубки Фильда 45×2 мм, внутренние — 32×2 .

Число трубок Фильда определяем исходя из площади сечения колонны, занимаемой катализатором и трубками, задаваясь шагом между трубками. Принимаем шаг равным 75 мм.

При внутреннем диаметре катализаторной коробки 1,49 м может быть расположено $\frac{1490}{75} = 19,86$ трубок Фильда. Принимаем

19 трубок. Если при размещении труб по шестиугольникам их число по диагонали составляет 19 штук, то число труб на стороне шестиугольника составит 10.

Число трубок Фильда:

$$n = 3 \cdot 10(10 - 1) + 1 = 271,$$

кроме этого следует прибавить 30 труб во всех сегментах, и общее число труб в аппарате составит 301. Однако 19 трубок надо вычесть, так как на этом месте расположена центральная труба. Поэтому общее число труб в катализаторной коробке принимаем 282.

В кольцевую щель колонны подается 70% от общего количества газа, поступающего в колонну синтеза. Перед трубками Фильда подается 10% байпаса, а перед каждой полкой по 5% байпаса.

Это составит:

$$305407,5 \cdot 0,7 = 213785,25 \text{ (м}^3\text{); } 137760,97 \cdot 0,7 = 96432,68 \text{ (кг);}$$

$$305407,5 \cdot 0,1 = 30540,75 \text{ (м}^3\text{); } 137760,97 \cdot 0,1 = 13776,1 \text{ (кг);}$$

$$305407,5 \cdot 0,05 = 15270,38 \text{ (м}^3\text{); } 137760,97 \cdot 0,05 = 6888,05 \text{ (кг).}$$

Сечение кольцевой щели для входа в колонну синтеза равно

$$F = 0,785(1,65^2 - 1,58^2 - 4 \cdot 0,038^2) = 0,2239 \text{ (м}^2\text{)},$$

где 1,65 — внутренний диаметр колонны синтеза, м; 1,58 — наружный диаметр катализаторной коробки с изоляцией, м; 0,038 — наружный диаметр труб, подводящих байпасный газ на катализаторные полки, м.

Газ, проходя по щели, нагревается на 10°C и с температурой 180°C поступает в межтрубное пространство теплообменника, расположенного в нижней части колонны синтеза. В трубки поступает проконтрактивный газ с температурой 490°C и содержанием NH_3 15 об. % и выходит газ при 380°C .

Тепловой баланс теплообменника характеризуется уравнением:

$$G_{\text{вых}}(i_{490} - i_{380}) = G_{\text{вх}}(i_x - i_{180}), \quad (151)$$

где $G_{\text{вых}}$ — количество газовой смеси на выходе из колонны синтеза, равное 137760,97 кг; $G_{\text{вх}}$ — количество газовой смеси, посту-

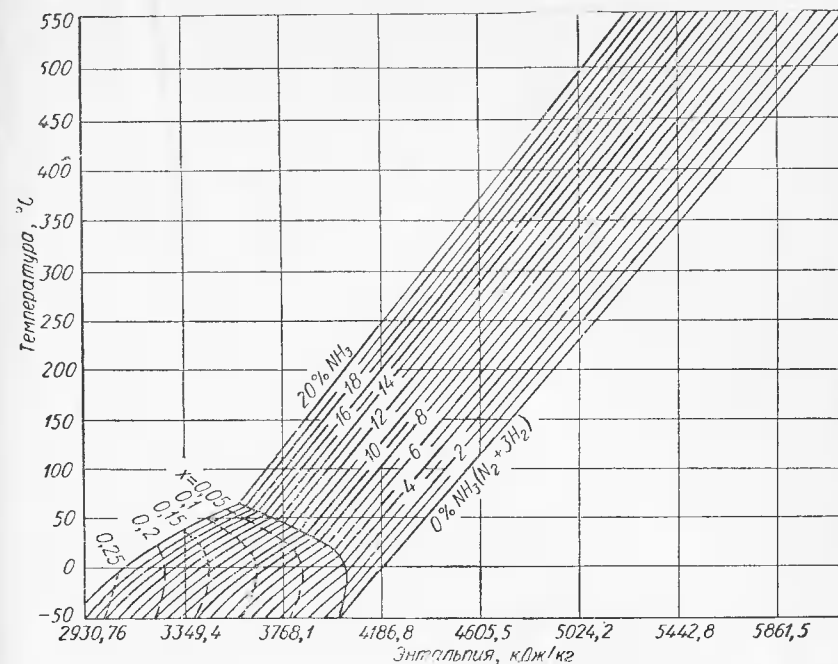


Рис. 33. Диаграмма $i-t$ для 1 кг газовой смеси, содержащей инертные примеси, при $29,4 \cdot 10^6$ Па.

пающей в межтрубное пространство, равное 96432,68 кг; i_{490} , i_{380} — теплосодержание газовой смеси с содержанием NH_3 15 об. %, соответственно на входе и выходе, кДж/кг; i_{180} — теплосодержание газовой смеси на входе в межтрубное пространство при содержании NH_3 2,72 об. %, составляет 4705,96 кДж/кг; i_x — теплосодержание газа на входе в центральную трубу, кДж/кг.

По диаграмме $i-t$ (рис. 33) $i_{490} = 5195,8$ кДж/кг.

$$137760,97(5195,8 - 4831,6) = 96432,7 (i_x - 4705,96).$$

Откуда $i_x = 5223,12$ кДж/кг и $t_{\text{вых}} = 328^\circ\text{C}$.

Температурный режим в теплообменнике колонны следующий:

$$\begin{array}{ccc} & \text{Трубное пространство} & \\ 490 & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & 380 \\ 328 & \xleftarrow{\hspace{1cm}} & 180 \end{array}$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубок теплообменника определяем по формуле

$$\alpha_{\text{тр}} = A_{\text{тр}} g^{0,8} d^{-0,2},$$

где $A_{\text{тр}}$ — вспомогательный коэффициент для газовых смесей, определяемый по рис. 34 (диаграмма ГИАП); он равен 9,6;

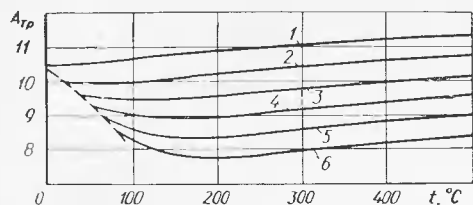


Рис. 34. Вспомогательный коэффициент $A_{тр}$, зависящий от температуры, для параллельного движения газов при давлении $29,4 \times 10^6$ Па:

1 — $N_2 + 3H_2 + 4\% Ag + 3\% CH_4$; 2 — то же и $5\% NH_3$; 3 — то же и $10\% NH_3$; 4 — то же и $15\% NH_3$; 5 — то же и $20\% NH_3$; 6 — то же и $25\% NH_3$.

Площадь сечения трубного пространства теплообменника

$$F = \frac{\pi d^2}{4} n = 0,785 \cdot 0,012^2 \cdot 2410 = 0,272 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Массовая скорость газовой смеси

$$g = \frac{137760,97}{3600 \cdot 0,272} = 140,68 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

Коэффициент теплоотдачи

$$\alpha_{тр} = 9,6 \cdot 140,68^{0,8} \cdot 0,012^{-0,2} = 1220,25 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)} = 1419,15 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Определим коэффициент теплоотдачи газа в межтрубном пространстве по формуле

$$\alpha_{мтр} = 1,3 \cdot 0,96 A_{мтр} g^{0,56} d^{-0,44},$$

где 1,3 — коэффициент, учитывающий механическую неравномерность расположения трубок теплообменника; 0,96 — коэффициент, учитывающий отклонение угла встречи газа с трубками от 90° ; $A_{мтр}$ — вспомогательный коэффициент для газовых смесей, определяемый (рис. 35) по диаграмме ГИАП (равен 14,8); g — массовая скорость газа, $\text{кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$; d — наружный диаметр трубок, м.

Средняя температура газа в межтрубном пространстве

$$t_{ср} = \frac{180 + 328}{2} = 254^\circ\text{C}.$$

Площадь сечения межтрубного пространства

g — массовая скорость газовой смеси, $\text{кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$; d — внутренний диаметр трубок, м.

Теплообменник кожухотрубного типа состоит из 2410 трубок размером 16×2 мм.

Средняя температура газа в трубках

$$t_{ср} = \frac{490 + 380}{2} = 435^\circ\text{C}.$$

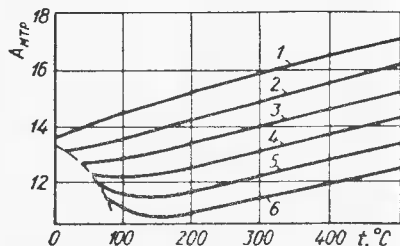


Рис. 35. Вспомогательный коэффициент $A_{мтр}$ для труб, зависящий от температуры, для перпендикулярного движения газов при давлении $29,4 \cdot 10^6$ Па:

1 — $N_2 + 3H_2 + 4\% Ag + 3\% CH_4$; 2 — то же и $5\% NH_3$; 3 — то же и $10\% NH_3$; 4 — то же и $15\% NH_3$; 5 — то же и $20\% NH_3$; 6 — то же и $25\% NH_3$.

$$F = 0,785(1,49^2 - 0,29^2 - 2410 \cdot 0,016^2) = 1,513 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Массовая скорость

$$g = \frac{96432,7}{3600 \cdot 1,513} = 17,7 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)},$$

где 96432,7 — количество газовой смеси (70%), поступающей в межтрубное пространство теплообменника, кг.

Коэффициент теплоотдачи

$$\alpha_{мтр} = 1,3 \cdot 0,96 \cdot 14,8 \cdot 17,7^{0,56} \cdot 0,016^{-0,44} = 569,72 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)} = 662,58 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{ч)}.$$

Коэффициент теплопередачи

$$K_L = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_{тр} d_{вн}} + \frac{1,15}{\lambda_{ст}} \lg \frac{d_n}{d_{вн}} + \frac{1}{\alpha_{мтр} d_n}} = \frac{3,14}{\frac{1}{1419,15 \cdot 0,012} + \frac{1,15}{16,86} \lg \frac{0,016}{0,012} + \frac{1}{662,58 \cdot 0,016}} = 18,47 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)},$$

где 16,86 — теплопроводность нержавеющей стали, $\text{Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$.

Средняя разность температур в теплообменнике

$$\Delta t_{ср} = \frac{200 + 162}{2} = 181^\circ\text{C}.$$

Необходимая длина трубок

$$L = \frac{Q}{K \Delta t_{ср}}.$$

Количество тепла, отдаваемое газом в теплообменнике,

$$Q = G(i_{490} - i_{380}) = 137760,97(5195,8 - 4831,6) = 50172545 \text{ (кДж/ч)} = 13936818 \text{ Вт}.$$

Определяем длину трубок:

$$L = \frac{13936818}{18,47 \cdot 181} = 4168,86 \text{ (м)},$$

тогда длина теплообменника

$$l = \frac{4168,86}{2410} = 1,73 \text{ (м)}.$$

Перед трубками Фильда газ смешивается с байпасом, поступающим в количестве 10% от общего количества газовой смеси. Количество газовой смеси на входе в трубки Фильда:

$$96432,7 + 13776,1 = 110208,8 \text{ (кг)}.$$

Определим температуру газа на входе в трубки Фильда по формуле

$$G_{х.б} = G_{вых} \frac{t_{вых} - t_{вх}}{t_{вх} - t_{х.б}},$$

где $G_{х.б}$ — количество холодного байпасного газа, кг; $G_{вых}$ — количество газа, выходящего из центральной трубы, кг; $t_{вых}$ — температура газа перед смещением, °C; $t_{вх}$ — температура газа после смещения, °C; $t_{х.б}$ — температура байпасного газа, °C.

$$13776,1 = 96432,7 \frac{328 - t_{вх}}{t_{вх} - 170};$$

$$t_{вх} = 308,25^\circ\text{C}.$$

В катализаторной коробке между трубками Фильда расположен катализатор.

Свободное сечение катализаторной коробки, занятое катализатором, равно:

$$F = 0,785(1,49^2 - 0,29^2 - 2 \cdot 0,051^2 - 282 \cdot 0,045^2) = 1,23 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Для расчета условно разбиваем длину катализаторной зоны на ряд участков, и принимаем, что на каждом участке образуется 2 об.% NH_3 . В результате реакции образования NH_3 из азотодородной смеси выделяется тепло, которое повышает температуру газа, находящегося в катализаторной зоне и в трубках Фильда.

Определяем коэффициент теплоотдачи от газа к стенке во внутренних трубках по формуле

$$\alpha_{вн} = A_{тр} g^{0,8} d^{-0,2}.$$

Средняя температура газа во внутренних трубках равна $t_{ср} = 320^\circ\text{C}$.

Сечение внутренних трубок

$$F = 0,785 \cdot 0,028^2 \cdot 282 = 0,141 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Массовая скорость газа

$$g = \frac{110208,8}{3600 \cdot 0,141} = 217,1 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

Вспомогательный коэффициент $A_{тр} = 10,4$ по диаграмме ГИАП. Коэффициент теплоотдачи для внутренних трубок

$$\alpha_{вн} = 10,4 \cdot 217,1^{0,8} \cdot 0,028^{-0,2} = 1573,3 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)} =$$

$$= 1829,7 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Определим коэффициент теплоотдачи для наружных трубок. Сечение наружных трубок

$$F = 0,785(0,041^2 - 0,032^2) 282 = 0,145 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Массовая скорость равна

$$g = \frac{110208,8}{3600 \cdot 0,145} = 211,1 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

Средняя температура газа в наружных трубках $402,5^\circ\text{C}$. Вспомогательный коэффициент $A_{тр} = 10,6$, при этой температуре, и 2,72 об.% NH_3 .

Приведенный диаметр

$$d_{пр} = 0,041 - 0,032 = 0,009 \text{ (м)}.$$

Коэффициент теплоотдачи для наружных трубок

$$\alpha_n = A g^{0,8} d^{-0,2} = 10,6 \cdot 211,1^{0,8} \cdot 0,009^{-0,2} =$$

$$= 1967,93 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)} = 2288,7 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Общий коэффициент теплоотдачи между внутренней и наружной трубками:

$$K_L = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_{вн} d_{вн}} + \frac{1,15}{\lambda_{ст}} \lg \frac{d_n}{d_{вн}} + \frac{1}{\alpha_n d_n}} =$$

$$= \frac{3,14}{\frac{1}{1829,7 \cdot 0,028} + \frac{1,15}{16,86} \lg \frac{0,032}{0,028} + \frac{1}{2288,7 \cdot 0,032}} = 84,86 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)},$$

где $\lambda_{ст} = \text{Вт/(м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)}$.

Определим коэффициент теплоотдачи от катализаторного слоя по формуле:

$$\alpha_\lambda = \frac{8\lambda(R_2^2 - R_1^2)}{2R_1 \left(\frac{9,21R_2^4}{R_2^2 - R_1^2} \lg \frac{R_2}{R_1} - 3R_2^2 + R_1^2 \right)}, \quad (152)$$

где R_1 — наружный радиус трубки, равный 0,0225 м; R_2 — радиус наклона вокруг трубки в катализаторном слое, в пределах которого распределяется тепло от трубки, м; λ — коэффициент теплопроводности зернистого слоя, Вт/(м·ч·°C).

На основании ранее приведенных расчетов сечение катализатора равно 1,23 м².

Сечение катализатора, отнесенное к одной трубке, составляет:

$$f = \frac{1,23}{282} = 0,00434 \text{ м},$$

тогда

$$R_2 = \sqrt{\frac{f}{\pi} + R_1^2} = \sqrt{\frac{0,00434}{3,14} + 0,0225^2} = 0,0434 \text{ (м)}.$$

Коэффициент теплопроводности зернистого слоя можно определить из уравнения

$$\lambda = \lambda_r(10,5 + 0,104 \text{RePr}),$$

где λ_r — коэффициент теплопроводности газа, равен 0,1825 Вт/(м·°С). Критерии

$$Re = \frac{4g_1}{a\mu}; \quad Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda},$$

где a — удельная поверхность катализатора (при среднем размере зерен в 6 мм она равна $a = 960 \text{ м}^2/\text{м}^3$).

Вязкость газовой смеси $\mu = 24,52 \cdot 10^{-6} \text{ Н·с/м}^2$. теплоемкость $C_p = 3,26 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг·°С)}$.

Массовая скорость газа

$$g_1 = \frac{110208,8}{3600 \cdot 1,23} = 24,88 \text{ кг/(м·с)}.$$

Критерий

$$Re = \frac{4 \cdot 24,88}{960 \cdot 24,52 \cdot 10^{-6}} = 4200;$$

критерий

$$Pr = \frac{3,26 \cdot 10^3 \cdot 24,52 \cdot 10^{-6}}{0,1825} = 0,439.$$

Теплопроводность зернистого слоя

$$\lambda = 0,1825(10,5 + 0,104 \cdot 4200 \cdot 0,439) = 36,91 \text{ Вт/(м·°С)}.$$

Коэффициент теплоотдачи от центра катализаторного слоя

$$\alpha_\lambda = \frac{8 \cdot 36,91(0,0434^2 - 0,0225^2)}{2 \cdot 0,0225 \left(\frac{9,21 \cdot 0,0434^4}{0,0434^2 - 0,0225^2} \lg \frac{0,0434}{0,0225} - 3 \cdot 0,0434^2 + 0,0225^2 \right)} = 15314,5 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}.$$

Коэффициент теплоотдачи в граничном слое определяется из уравнения

$$\lambda_{гр.сл} = \frac{Nu \lambda_r}{d_{пр}}.$$

Критерий

$$Nu = 0,1 Re^{0,75} Pr^{1/3}.$$

Приведенный диаметр

$$d_{пр} = \frac{4F}{d} = \frac{4 \cdot 0,465}{960} = 0,00194 \text{ (м)},$$

где F — поправочный коэффициент на пустоты (равен 0,465 м³/м³).

Коэффициент теплоотдачи в граничном слое

$$\alpha_{гр.сл} = \frac{0,1 \cdot 4200^{0,75} \cdot 0,439^{1/3} \cdot 0,1825}{0,00194} = 3730,8 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}.$$

Общий коэффициент теплоотдачи от газа в катализаторной коробке к газу в наружных теплоотводящих трубках

$$K_2 = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_n d_{вн}} + \frac{1}{\alpha_l d_{н-н}} + \frac{1}{\alpha_{гр.сл} d_{н-н}} + \frac{1,15}{\lambda} \lg \frac{d_{н-н}}{d_{вн}}} =$$

$$= \frac{1}{2288,7 \cdot 0,041} + \frac{1}{15314,5 \cdot 0,045} + \frac{1}{3730,8 \cdot 0,045} + \frac{1,15}{16,86} \lg \frac{0,045}{0,041} = 152,43 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{°С)}.$$

Расчет температурного режима по высоте катализаторного слоя

Введем обозначения: $\Delta t'_p$ — нагрев 1 кг газовой смеси за счет тепла реакции в первом участке катализаторной зоны; Δt_1 — изменение температуры газа в трубках первого участка катализаторной зоны; t'_1 — температура газа на входе в первый участок катализаторной зоны; t'_2 — температура газа на выходе из первой зоны в наружных трубках; t'_3 — температура газа на входе в первую зону по внутренним трубкам; t_1 — температура газа на выходе из первого участка катализаторной зоны; t_2 — температура газа на входе в первую зону в наружных трубках; t_3 — температура газа на выходе из внутренних трубок на первом участке; Δl_1 — длина первого участка катализаторной зоны, м.

Нагрев 1 кг газовой смеси за счет тепла реакции определяется по формуле

$$\Delta t_p = \frac{Qg}{100C_p}, \quad (153)$$

где Q — теплота реакции при образовании 1 кг NH_3 , кДж; g — массовый процент NH_3 , определяемый по формуле

$$g = \frac{2Z \cdot 100}{(100 + Z)},$$

где Z — содержание NH_3 в газовой смеси, об.%. Зависимость g (мас.%) от Z (об.%) представлена на рис. 36. Разбиваем катализаторный слой на ряд участков и определяем количество NH_3 , образовавшегося на каждом

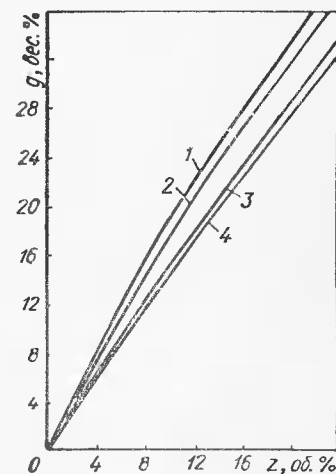


Рис. 36. Зависимость g от Z при различном содержании инертных в азотоводородной смеси:

1 — без инертных; 2 — 3% Ar ; 3 — 3% CH_4 + 4% Ar ; 4 — 5% CH_4 + 5% Ar .

участке катализаторной зоны на 1 кг газовой смеси. Так, на первом участке:

$$g'_{\text{NH}_3} = \frac{g_1}{100} - \frac{g_0}{100} = \frac{2Z_1}{100 + Z_1} - \frac{2Z_0}{100 + Z_0}.$$

Полагаем, что на первом участке катализаторной зоны образуется NH_3 2,28 об. %.

$$g^{\text{I}}_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 5}{100 + 5} - \frac{2 \cdot 2,72}{100 + 2,72} = 0,04227 \text{ кг/кг смеси};$$

$$g^{\text{II}}_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 7}{100 + 7} - \frac{2 \cdot 5}{100 + 5} = 0,03561 \text{ кг/кг смеси};$$

$$g^{\text{III}}_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 9}{100 + 9} - \frac{2 \cdot 7}{100 + 7} = 0,0343 \text{ кг/кг смеси};$$

$$g^{\text{IV}}_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 11}{100 + 11} - \frac{2 \cdot 9}{100 + 9} = 0,0331 \text{ кг/кг смеси};$$

$$g^{\text{V}}_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 13}{100 + 13} - \frac{2 \cdot 11}{100 + 11} = 0,0319 \text{ кг/кг смеси}.$$

Определим температурный режим по участкам катализаторной коробки.

I участок. Нагрев 1 кг газовой смеси в первом участке катализаторной зоны

$$\Delta t'_p = \frac{\frac{56889,53}{17,03} \cdot 0,04227 \cdot 100}{100 \cdot \frac{32,24}{10,1}} = 44,26^\circ\text{C},$$

где 56889,53 — тепловой эффект реакции образования NH_3 при $317,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $t = 510^\circ\text{C}$, кДж/кмоль; 32,24 — теплоемкость газовой смеси при $t_{\text{ср}} = 470^\circ\text{C}$ (2,72 % NH_3), кДж/кмоль; 10,1 — масса 1 кмоль газовой смеси, кг.

Предполагаем, что на выходе из зоны катализатора температура газа будет 490°C , а температура газа на входе в катализатор равна 450°C .

Средняя температура газа в I зоне катализатора равна

$$t_{\text{ср}} = \frac{450 + 490}{2} = 470^\circ\text{C}.$$

Длину участка катализаторной зоны определим по уравнению

$$l_1 = \frac{\Delta V_{\text{K}} \omega_{13} (100 + K_{\text{ВХ}} 1,03)}{f_{\text{К.К}} (100 + K_{\text{ВЫХ}} 1,03) 10^6}, \quad (154)$$

где ΔV_{K} — объем катализатора (отнесенный к выходу) при образовании ΔK аммиака, $\text{см}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$; ω_{13} — объемная скорость газа на входе в колонну, $\text{м}^3/\text{ч}$; $f_{\text{К.К}}$ — свободное сечение катализаторной

коробки, равное $1,23 \text{ м}^2$; $K_{\text{ВХ}}$, $K_{\text{ВЫХ}}$ — % NH_3 на входе и выходе из катализаторной зоны.

$$\Delta K = K_{\text{ВЫХ}} - K_{\text{ВХ}}. \quad (155)$$

Величина ΔV_{K} определяется по диаграмме $t - \Delta V_{\text{K}}$ (рис. 37) при $t_{\text{ср}}$ на данном участке. При 470°C и 5 % NH_3 $\Delta V_{\text{K}} = 1,2 \text{ см}^3$ катализатора на 1 м^3 газа.

Объем газа на входе в катализаторную зону 244326 м^3 . Тогда

$$l_1 = \frac{1,2 \cdot 244326,0 (100 + 2,72 \cdot 1,03)}{1,23 \cdot (100 + 5 \cdot 1,03) 10^6} = 0,233 \text{ (м)}.$$

Определяем изменения температуры газа в трубках

$$\Delta t_1 = A(t'_1 - t'_2 + 0,5 \Delta t_p), \quad (156)$$

$$A = \frac{K_n \Delta l \beta}{g C_p}, \quad (157)$$

где K — коэффициент теплопередачи между катализатором и наружными трубками, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C})$; g — количество газовой смеси, кг; 1,03 — коэффициент, учитывающий различие молярных объемов NH_3 и азотоводородной смеси; C_p — теплоемкость газовой смеси, кДж/(кг · $^\circ\text{C}$); β — коэффициент, зависящий от отношения максимальной разности температур на одной стороне данного участка катализаторной зоны к минимальной разности температур на другой стороне этого же участка, т. е. β есть функция отношения $\Delta t_{\text{max}} : \Delta t_{\text{min}}$.

Значения β следующие:

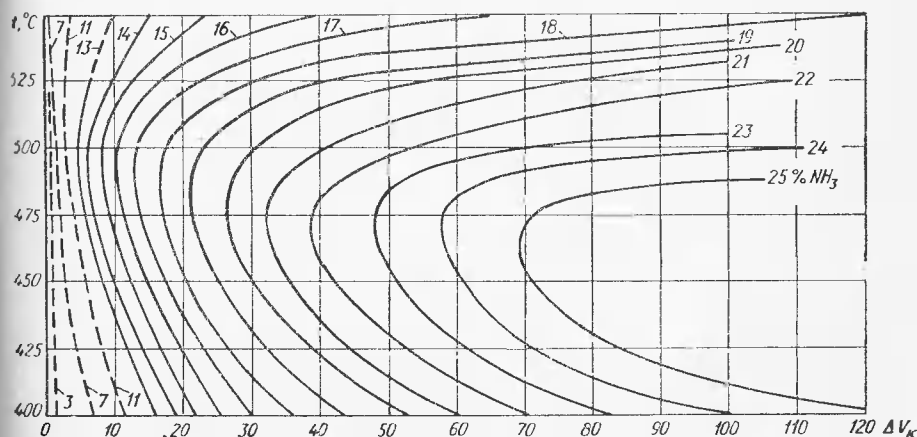


Рис. 37. Зависимость производительности катализатора ГК от температуры процесса и от концентрации NH_3 в газе при $P = 29,4 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (штриховые линии — содержание NH_3 в газе, полученное экстраполяцией).

$\frac{t_{\max}}{t_{\min}}$	1	2	4	6	8	10	25	100
β	1	0,962	0,866	0,798	0,748	0,71	0,575	0,426

Для определения Δt из уравнения сначала вычисляем коэффициент A при $\beta = 1$, затем находим температуры t_1 и t_2 по уравнениям:

$$t_1 = t'_1 + \Delta t_p - \Delta t_1;$$

$$t_2 = t'_2 - \Delta t_1.$$

Далее определяем отношение $\Delta t_{\max} : \Delta t_{\min}$, по нему находим коэффициент β , делаем поправку к коэффициенту A и затем определяем новое значение β . Для расчета t_1 и t'_2 в первом участке катализаторной зоны коэффициент β берется минимальным, т. е. $\beta = 0,426$.

Для I участка $K = 152,43$ Вт/(м·°C); $n = 282$ трубки; $\Delta l = 0,233$ м; $C_p = 3,19$ кДж/(кг·°C); $g = 110208,8$ кг.

$$A = \frac{152,43 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,233 \cdot 0,426}{110208,8 \cdot 3,19} = 0,0436;$$

$$\Delta t_1 = 0,0436(450 - 450 + 0,5 \cdot 44,26) = 0,965^\circ\text{C} \approx 0,97^\circ\text{C};$$

$$t_1 = 450 + 44,26 - 0,97 = 493,29^\circ\text{C};$$

$$t'_2 = 450 - 0,97 = 449,03^\circ\text{C}.$$

Для проверки правильности вычисленных температур решаем следующие уравнения:

$$Q_1 = C_p g \Delta t = 3,19 \cdot 110208,8 \cdot 0,97 = 341019,08 \text{ (кДж)};$$

$$Q_2 = K n l_1 \Delta t_{cp} \beta = 152,43 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,233 \cdot 22,13 \cdot 0,426 = 339914 \text{ (кДж)},$$

где 3,6 — коэффициент перехода от Ватт к Джоулям.

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_{\max} + \Delta t_{\min}}{2} = \frac{(493,29 - 449,03) + (450 - 450)}{2} = 22,13.$$

Для внутренних трубок

$$A' = \frac{K_n n l_1}{g C_p},$$

где K_n — коэффициент теплопередачи между наружными и внутренними трубками (равен 84,86 Вт/(м·°C); n — количество теплообменных трубок; l_1 — длина участка, м; g — количество газовой смеси, кг; C_p — теплоемкость газовой смеси при средней температуре газа во внутренних трубках, кДж/(кг·°C).

Принимаем среднюю температуру газа во внутренних трубках 320°C .

Рассчитываем теплоемкость газа при 320°C :

$$C_{p_{320}}^{\text{NH}_3} = 75,36 \cdot 0,0272 = 2,05;$$

$$C_{p_{320}}^{\text{H}_2} = 29,60 \cdot 0,6546 = 19,37;$$

$$C_{p_{320}}^{\text{N}_2} = 31,86 \cdot 0,2182 = 6,95;$$

$$C_{p_{320}}^{\text{Ar}} = 24,80 \cdot 0,025 = 0,52;$$

$$C_{p_{320}}^{\text{CH}_4} = 51,50 \cdot 0,075 = 3,86;$$

$$C_{p_{320}} = 32,75 \text{ кДж/(кмоль} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Масса 1 кмоль газовой смеси 10,1 кг, тогда теплоемкость 1 кг смеси равна:

$$C_p = \frac{32,75}{10,1} = 3,24 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

При $\beta = 1$

$$A' = \frac{84,86 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,233}{110208,8 \cdot 3,24} = 0,0561;$$

$$\Delta t_1 = 0,0561(450 - 308 + 0,5 \cdot 0,97) = 7,99^\circ\text{C};$$

$$t'_2 = 308 + 7,99 = 315,99^\circ\text{C}.$$

Проверим соотношение

$$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}} = \frac{450 - 308}{449,03 - 315,99} = \frac{142}{133,04} = 1,0673.$$

Откуда $\beta = 0,998$. Значение β близко к 1, поэтому пересчет не производим.

II участок. Нагрев 1 кг газовой смеси

$$\Delta t_{cp} = \frac{3340,54 - 0,03561 \cdot 100}{100 \cdot 3,18} = 37,38^\circ\text{C},$$

где $3340,54 = \frac{56889,53}{17,03}$ кДж/кг; 0,03561 — количество NH_3 , образо-

вавшегося на II участке катализаторной зоны, кг на 1 кг смеси; 3,18 — теплоемкость газовой смеси при 507°C , кДж/(кг·°C).

Средняя температура газа на II участке катализаторной зоны

$$t_{cp} = \frac{493,29 + 520}{2} = 507^\circ\text{C}.$$

Величина ΔV_k при 507°C и 7% NH_3 по диаграмме $t - \Delta V$ (рис. 37) равна $\Delta V_k = 1,2 \text{ см}^3$ катализатора на 1 м^3 газа.

Длина участка

$$l_2 = \frac{1,2 \cdot 244326,0(100 + 5 \cdot 1,03)}{1,23(100 + 7 \cdot 1,03) 10^6} = 0,234 \text{ (м)}.$$

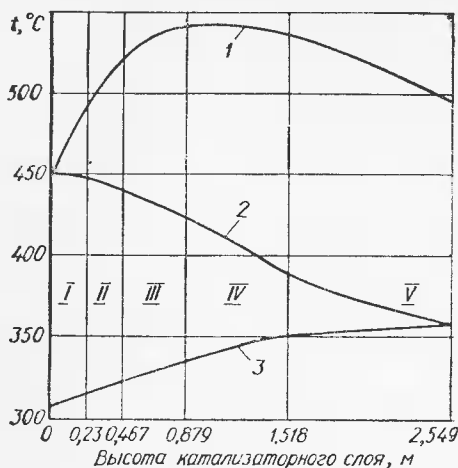


Рис. 38. Изменение температуры по высоте трубок Фишера в зоне катализатора:

1 — температура газа в зоне катализатора; 2 — температура газа между внешними и внутренними трубками; 3 — температура газа во внутренних трубках.

При $\beta = 1$

$$A' = \frac{152,43 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,234}{110208,8 \cdot 3,18} =$$

$$= 0,1033;$$

$$\Delta t_2 = 0,1033 (493,29 - 449,03 + 0,5 \cdot 37,38) = 6,50 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_1'' = 493,29 + 37,38 - 6,50 = 524,17 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_2'' = 449,03 - 6,50 = 442,53 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Проверим отношение

$$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}} = \frac{524,17 - 442,53}{493,29 - 449,03} =$$

$$= \frac{81,64}{44,26} = 1,84;$$

$$\beta = 0,1033 \cdot 0,968 = 0,0999;$$

$$\Delta t_2 = 0,0999 (493,29 - 449,03 + 0,5 \cdot 37,38) = 0,0999 \times 62,95 = 6,29 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_1'' = 493,29 + 37,38 - 6,29 = 524,38 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_2'' = 449,03 - 6,29 = 442,74 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Для внутренних трубок при $\beta = 1$

$$A' = \frac{84,86 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,234}{110208,8 \cdot 3,24} = 0,0564;$$

$$\Delta t_2 = 0,0564 (449,03 - 315,99 + 0,5 \cdot 7,99) = 7,73 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_3'' = 315,99 + 7,73 = 323,72 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Проверим соотношение

$$\frac{449,03 - 315,99}{442,74 - 323,72} = \frac{133,04}{119,02} = 1,12.$$

Новое значение $\beta = 0,995$

$$A' = 0,0564 \cdot 0,995 = 0,0561;$$

$$\Delta t_2 = 0,0561 (133,04 + 0,5 \cdot 6,29) = 0,0561 \cdot 136,185 = 7,64 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_3'' = 315,99 + 7,64 = 323,63 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

III участок. Нагрев 1 кг газовой смеси

$$\Delta t_p'' = \frac{3340,54 \cdot 0,0343 \cdot 100}{100 \cdot 3,17} = 36,14 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Средняя температура газа в зоне

$$t_{\text{ср}} = \frac{524,38 + 535}{2} = 529 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Величина ΔV_k при 529°C и 9% NH_3 по диаграмме $t-\Delta V$ $\Delta V_k = 2,1 \text{ см}^3$ катализатора на 1 м^3 газа.

Длина участка катализаторной зоны

$$l_3 = \frac{2,1 \cdot 244326,0 (100 + 7 \cdot 1,03)}{1,23 (100 + 9 \cdot 1,03) 10^6} = 0,409 \text{ (м)}.$$

При $\beta = 1$

$$A = \frac{152,43 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,409}{110208,8 \cdot 3,17} = 0,181;$$

$$\Delta t = 0,181 (524,38 - 442,74 + 36,14 \cdot 0,5) = 0,181 \times 99,71 = 18,05 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_1'' = 524,38 + 36,14 - 18,05 = 542,47 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_2'' = 442,74 - 18,05 = 424,69 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Проверим отношение

$$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}} = \frac{542,47 - 424,69}{524,38 - 449,03} = \frac{117,78}{75,35} = 1,56,$$

тогда $\beta = 0,979$.

Новое значение

$$A = 0,181 \cdot 0,979 = 0,177;$$

$$\Delta t = 0,177 (524,38 - 442,74 + 36,14 \cdot 0,5) = 0,177 \times 99,71 = 17,66 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_1'' = 524,38 + 36,14 - 17,66 = 542,86 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_2'' = 442,74 - 17,66 = 425,08 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Для внутренних трубок при $\beta = 1$

$$A' = \frac{84,86 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,409}{110208,8 \cdot 3,24} = 0,0986;$$

$$\Delta t_3 = 0,0986 (447,74 + 323,63 + 0,5 \cdot 17,66) = 13,11 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_3'' = 323,63 + 13,11 = 336,74 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Проверим соотношение

$$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}} = \frac{447,74 - 323,63}{425,08 - 336,74} = \frac{124,11}{88,34} = 1,40.$$

Откуда $\beta = 0,985$.

Уточним значения

$$A' = 0,0986 \cdot 0,985 = 0,0971;$$

$$\Delta t_3 = 0,0971(447,74 - 323,63 + 0,5 \cdot 17,66) = 12,91 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_3''' = 323,63 + 12,91 = 336,54 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

IV участок. Нагрев 1 кг газовой смеси

$$\Delta t_p^{IV} = \frac{3340,54 \cdot 0,0331 \cdot 100}{100 \cdot 3,17} = 34,93 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Средняя температура газа в зоне реакции

$$t_{cp} = \frac{542,86 + 525}{2} = 533,93 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Величина ΔV_K при 534°C и 11% NH_3 по диаграмме $t-\Delta V$ (см. рис. 37) $\Delta V_K = 3,30 \text{ см}^3$ катализатора на 1 м^3 газа. Длина участка катализаторной зоны

$$l_4 = \frac{3,30 \cdot 244326,0(100 + 9 \cdot 1,03)}{1,23(100 + 11 \cdot 1,03)10^6} = 0,643 \text{ (м)}.$$

При $\beta = 1$

$$A = \frac{152,43 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,643}{110208,8 \cdot 3,17} = 0,285;$$

$$\Delta t_4 = 0,285(542,86 - 425,08 + 0,5 \cdot 34,93) = 38,55 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_1^{IV} = 542,86 + 34,93 - 38,55 = 539,24 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_2^{IV} = 425,08 - 38,55 = 386,53 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Проверим отношение

$$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}} = \frac{539,24 - 386,53}{542,86 - 425,08} = \frac{152,7}{117,78} = 1,3.$$

Тогда $\beta = 0,989$.

Новое значение

$$A = 0,285 \cdot 0,989 = 0,282;$$

$$\Delta t_4 = 0,282(542,86 - 425,08 + 0,5 \cdot 34,93) = 0,282 \times$$

$$\times 135,25 = 38,14 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_1^{IV} = 542,86 + 34,93 - 38,14 = 539,65 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_2^{IV} = 425,08 - 38,14 = 386,94 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Для внутренних трубок при $\beta = 1$

$$A' = \frac{84,86 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 0,643}{110208,8 \cdot 3,22} = 0,156;$$

$$\Delta t_4 = 0,156(425,08 - 336,54 + 0,5 \cdot 38,14) = 16,79 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_3^{IV} = 336,54 + 16,79 = 353,33 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Проверим соотношение

$$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}} = \frac{425,08 - 336,54}{386,94 - 353,33} = \frac{88,54}{33,61} = 2,63.$$

Тогда $\beta = 0,932$.

Уточним значения

$$A' = 0,156 \cdot 0,932 = 0,145;$$

$$\Delta t_4 = 1,145(425,08 - 336,54 + 0,5 \cdot 38,14) = 15,63 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_3^{IV} = 336,54 + 15,63 = 352,17 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

V участок. Нагрев 1 кг газовой смеси в зоне катализа

$$\Delta t_p^V = \frac{3340,54 \cdot 0,0319}{3,18} = 33,48 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Средняя температура газа в зоне реакции

$$t_{cp} = \frac{539,65 + 480}{2} = 509,8 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Величина ΔV_K при 510°C и 13% NH_3 по диаграмме $t-\Delta V$ (см. рис. 37) равна $\Delta V_K = 5,29 \text{ см}^3$ катализатора на 1 м^3 газа. Длина участка катализаторной зоны.

$$l_5 = \frac{5,29 \cdot 244326,0(100 + 11 \cdot 1,03)}{1,23(100 + 13 \cdot 1,03)10^6} = 1,03 \text{ (м)}.$$

При $\beta = 1$

$$A = \frac{152,43 \cdot 3,6 \cdot 282 \cdot 1,03}{110208,8 \cdot 3,18} = 0,455;$$

$$\Delta t_5 = 0,455(539,65 - 386,94 + 0,5 \cdot 33,48) = 77,1 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_1^V = 539,65 + 33,48 - 77,1 = 496,03 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_2^V = 386,94 - 77,1 = 309,84 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Проверим отношение

$$\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}} = \frac{496,03 - 309,84}{539,65 - 386,94} = \frac{186,19}{152,7} = 1,22.$$

Тогда $\beta = 0,9917$.

Практически температура внизу наружных трубок уменьшается только до 356°C , ввиду того, что внутренние трубки короче наружных и на некотором участке образуется застойная зона без теплообмена.

Новое значение $A = 0,455 \cdot 0,9917 = 0,451$.

Пересчитаем температуры

$$\Delta t_5 = 0,451(539,65 - 386,94 + 0,5 \cdot 33,48) = 0,451 \times$$

$$\times 169,44 = 76,42 \text{ (}^\circ\text{C)};$$

$$t_1^V = 539,65 + 33,48 - 76,42 = 496,71 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Для внутренних трубок $\beta = 0,426$, так как на V участке температуры газа на выходе из внутренних трубок и на входе в наружные трубки должны быть равны.

После слоя катализатора с теплообменными трубками Фильда газ с содержанием 13 об. % NH_3 и $t = 496,71^\circ\text{C}$ поступает в зону катализатора, расположенного на полках.

Расчет температурного режима в катализаторной коробке с одинарными противоточными трубками приведен в книге Атрощенко В. И. и др. «Методы расчетов по технологии связанного азота», Изд-во ХГУ, 1960, с. 137, а расчеты разных типов катализаторных коробок и температурных режимов в колонне синтеза NH_3 приведены в книге Румянцев О. В. «Оборудование цехов синтеза высокого давления в азотной промышленности», М., «Химия», 1970 г.

Общий объем катализатора $12,1263 \text{ м}^3$. В слое с теплообменными трубками находится катализатора

$$V = FL = 1,23 \cdot 2,55 = 3,1365 \text{ (м}^3\text{)},$$

где F — площадь сечения, занимаемая катализатором, м; $L = 2,55$ — длина участков катализаторной зоны, м.

В колонне синтеза расположено четыре полки; на каждую приходится катализатора

$$V = \frac{12,1263 - 3,1365}{4} = 2,27 \text{ (м}^3\text{)}.$$

В слое катализатора с теплообменными трубками Фильда образуется 13 об. % NH_3 или 18,9 вес. %. Количество образовавшегося NH_3

$$110208,8 \cdot 0,189 = 20829,46 \text{ (кг)}.$$

На выходе из колонны должно быть $31460,28 \text{ кг NH}_3$, следовательно, на полках должно образоваться NH_3

$$31460,28 - 20829,46 = 10630,82 \text{ (кг)}.$$

При равномерном распределении на каждой полке должно образоваться NH_3

$$\frac{10630,82}{4} = 2657,71 \text{ (кг)}.$$

С байпасом на каждую полку подается

$$6888,05 \cdot 0,0465 = 320,29 \text{ (кг)}.$$

В результате реакции на полке образуется

$$2657,7 - 320,29 = 2337,41 \text{ кг NH}_3.$$

Расчет I полки. Уравнение теплового баланса I полки

$$Q_{\text{пр}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{б-г}} = Q_{\text{вых}}, \quad (158)$$

где $Q_{\text{пр}}$ — тепло, вносимое газом, кДж; $Q_{\text{р}}$ — тепло, выделяющееся в результате реакции.

$$Q_{\text{р}} = q_{\text{с}} G_{\text{NH}_3},$$

где q — тепловой эффект реакции образования NH_3 при средней температуре в зоне катализа, кДж/кг; G_{NH_3} — количество образовавшегося NH_3 , кг; $Q_{\text{б-г}}$ — тепло, вносимое байпасным газом, кДж.

Перед I полкой подается 5% газа от общего количества газа, поступающего в колонны, или это составляет $6888,05 \text{ кг/ч}$. Тепло байпасного газа равно $6888,05 \cdot 4670 = 32167193 \text{ кДж}$, где 4670 кДж/кг — энтальпия байпасного газа при 170°C и концентрации NH_3 в нем 2,72%.

Определим температуру газа после смешения по уравнению

$$G_{\text{х-б}} = G_{\text{вых}} \frac{t_{\text{вых}} - t_{\text{нх}}}{t_{\text{вх}} - t_{\text{х-б}}}, \quad (159)$$

где $G_{\text{х-б}}$ — количество байпасного газа, кг; $G_{\text{вых}}$ — количество горячего газа, поступающего на смешение, кг; $t_{\text{вых}}$ — температура горячего газа, $^\circ\text{C}$; $t_{\text{х-б}}$ — температура холодного байпасного газа, $^\circ\text{C}$; $t_{\text{вх}}$ — температура газа после смешения, $^\circ\text{C}$.

Подставляем значение величин в уравнение (159):

$$6888,05 = 110208,8 \cdot \frac{496,71 - t_{\text{нх}}}{t_{\text{вх}} - 170},$$

откуда $t_{\text{вх}} = 477,5^\circ\text{C}$.

Эту же температуру можно рассчитать при помощи $(i-t)$ -диаграммы. Результаты будут те же.

Определим концентрацию NH_3 в газе после смешения:

$$\frac{20829,46 + 320,29}{117096,85} \cdot 100 = 18,06 \text{ (мас. \%)},$$

где $20829,46$ — количество NH_3 , поступающего с газом на смешение, кг; $320,29$ — количество NH_3 , поступающего с байпасом, кг; $117096,85$ — масса газовой смеси после смешения. Исходя из диаграммы $q-Z$ это равно 12,35 об. %. На выходе из полки концентрация NH_3 равна

$$\frac{20829,46 + 320,29 + 2337,41}{117096,85} \cdot 100 = 20,06 \text{ (мас. \%)} = 13,7 \text{ об. \%}.$$

Определим температуру газа на выходе из полки по уравнению теплового баланса:

$$110208,77 \cdot 5283 + \frac{56889,53}{17,03} \cdot 2337,41 + 6888,05 \cdot 4670 = 117096,85 i_{\text{х}},$$

где 5283 — энтальпия газовой смеси при $477,5^\circ\text{C}$, кДж/кг; $i_{\text{х}}$ — энтальпия газовой смеси на выходе из полки, кДж/кг.

Решаем уравнение: $i = 5318 \text{ кДж/кг}$.

При содержании NH_3 в смеси 13,7 об. % температура газа на выходе по диаграмме $i-t$ $t_{\text{вых}} = 498^\circ\text{C}$.

Расчет II полки. Температуру газа после смешения с 6888,05 кг газа при $t = 170^\circ\text{C}$ определяем из уравнения

$$6888,05 = 117096,85 \frac{498 - t_{\text{вх}}}{t_{\text{вх}} - 170},$$

$t_{\text{вх}} = 475^\circ\text{C}$. Концентрация NH_3 в газе после смешения

$$\frac{23487,16 + 320,29}{12384,9} \cdot 100 = 19,2 \text{ (мас. \%)} = 13,2 \text{ об. \%}.$$

Концентрация NH_3 в газе на выходе из полки

$$\frac{23807,45 + 2337,41}{123984,9} \cdot 100 = 21,09 \text{ (мас. \%)} = 14,3 \text{ об. \%}.$$

$$i_{475} = 5233,5 \text{ кДж/кг при } 13,2 \text{ об. \% } \text{NH}_3.$$

Определим температуру газа на выходе из полки

$$117096,85 \cdot 5233,5 + \frac{56889,53}{17,03} \cdot 2337,41 + 6888,05 \cdot 4670 = 123984,9 i_x,$$

откуда $i_x = 5265,2 \text{ кДж/кг}$.

При содержании NH_3 в газе 14,3 об. % температура газа на выходе равна 496°C .

Расчет III полки. Количество газа, подаваемого на III полку,

$$123984,9 + 6888,05 = 130872,95 \text{ (кг)}.$$

Концентрация NH_3 после смешения

$$\frac{26144,86 + 320,29}{130872,95} \cdot 100 = 20,22 \text{ (мас. \%)} = 13,8 \text{ об. \%}.$$

Температуру газа после смешения определим из уравнения

$$6888,05 = 123984,6 \frac{496 - t_{\text{вх}}}{t_{\text{вх}} - 170},$$

откуда $t_{\text{вх}} = 497^\circ\text{C}$. Концентрация NH_3 в газе на выходе из полки

$$\frac{26465,15 + 2337,41}{130872,95} \cdot 100 = 22,01 \text{ (мас. \%)} = 14,6 \text{ об. \%};$$

$$i_{479} = 5233,5 \text{ кДж/кг при } 13,8 \text{ об. \% } \text{NH}_3.$$

Определим температуру газа на выходе из полки

$$123984,9 \cdot 5233,5 + \frac{56889,53}{17,03} \cdot 2337 + 6888,05 \cdot 4670 = 130872,95 i_x,$$

откуда $i_x = 5263,5 \text{ кДж/кг}$.

При содержании NH_3 в газе 14,6 об. % $t_{\text{вых}} = 496^\circ\text{C}$.

Расчет IV полки. Количество газовой смеси, поступающей на полку,

$$130872,95 + 6888,05 = 137761 \text{ (кг)}.$$

Температуру газа после смешения определяем из уравнения

$$6888,05 = 130872,95 \frac{496 - t_{\text{вх}}}{t_{\text{вх}} - 170},$$

откуда $t_{\text{вх}} = 480^\circ\text{C}$. Концентрация NH_3 в газе после смешения

$$\frac{28802,56 + 320,29}{137761} \cdot 100 =$$

$$= 21,14 \text{ (мас. \%)} = 14,1 \text{ об. \%}.$$

Энтальпия газа при 14,1 об. % NH_3 и 480°C $i_{480} = 5227,2 \text{ кДж/кг}$. Концентрация на выходе из колонны

$$\frac{29122,85 + 2337,41}{137761} \cdot 100 =$$

$$= 22,84 \text{ (мас. \%)} = 15 \text{ об. \%}.$$

Определим температуру газа на выходе из полки

$$130872,95 \cdot 5227,2 + \frac{56889,53}{17,03} \cdot 2337,41 +$$

$$+ 6888,05 \cdot 4670 = 137761 i_x,$$

откуда $i_x = 5256 \text{ кДж/кг}$. При содержании NH_3 15 об. % $t_{\text{вых}} = 494^\circ\text{C}$.

Принятую ранее температуру газа на входе в теплообменник 490°C считаем действительной.

Результаты расчета сведены в табл. 34. Среднюю разность температур в слое катализатора и в наружных трубках, приведенную в табл. 34, вычисляют по формуле

$$t'_{\text{ср}} = \frac{\Delta t_{\text{max}} + \Delta t_{\text{min}}}{2} \quad (160)$$

Аналогично вычисляется $\Delta t''_{\text{ср}}$ на участках наружных и внутренних труб. $\Delta t_{\text{ср}}$ в катализаторном слое равно среднеарифметической температуре в соответствующем слое.

Графический расчет колонны синтеза представлен на рис. 39.

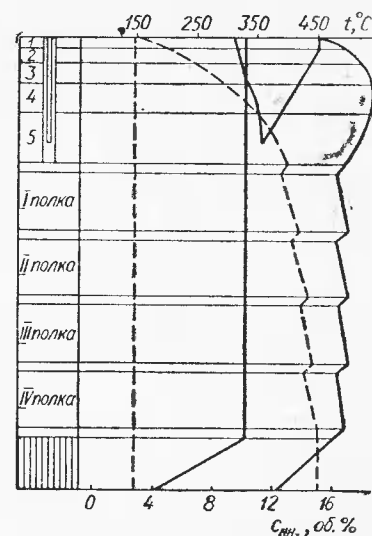


Рис. 39. График образования NH_3 по зонам и температурный режим в колонне (штриховая линия — NH_3 , сплошная — температура).

Таблица 34. Характеристика работы колонны синтеза NH_3

Номер зоны или полки	Количество NH_3 на входе и выходе, об. %	Температура входа и выхода в катализаторной зоне, °C	ΔV_k	Высота катали- затора, л, м	Температура входа и выхода в наружных трубоках, °C	Температура входа и выхода по внутренним трубокам, °C	Перепад температур, °C		
							катали- затор — наруж- ная труба $\Delta t_{\text{кр}}$	наруж- ная тру- ба — вну- тренняя труба $\Delta t'_{\text{кр}}$	в слое катали- затора $\Delta t_{\text{ср}}$
I зона	2,72—5	450—493,29	1,2	0,233	449,03—450	308—315,99	22,13	137,52	471,65
II зона	5—7	493,29—524,38	1,2	0,234	442,74—449,03	315,99—323,63	62,90	126,03	508,83
III зона	7—9	524,38—542,86	2,1	0,409	425,08—442,74	323,63—336,54	96,06	106,22	533,62
IV зона	9—11	542,86—539,65	3,3	0,643	386,53—425,08	336,54—352,17	135,24	61,08	541,26
V зона	11—13	539,65—496,71	5,29	1,03	356 — 386,53	352,17—356	—	—	518,8
I полка	12,35—13,7	477,5 — 498	—	1,36	—	—	—	—	487,5
II полка	13,2—14,3	475 — 496	—	1,36	—	—	—	—	485,5
III полка	13,8—14,6	479 — 496	—	1,36	—	—	—	—	487,5
IV полка	14,1—15,0	480 — 494	—	1,36	—	—	—	—	487,0

РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СИНТЕТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА

До последнего времени метанол в промышленных условиях синтезировали на цинкохромовом катализаторе при высоком давлении ($245,16 \div 392,26$) 10^5 Па (250—400 атм) и температуре 300—400°C. В этих условиях получается метанол-сырец, содержащий 3—6% примесей в пересчете на органическую часть.

В настоящее время для производства метанола разработаны низкотемпературные медьсодержащие катализаторы, обеспечивающие снижение давления и температуры на стадии синтеза. Давление синтеза ($39,23 \div 147,09$) 10^5 Па (40—150 атм), температура 210—320°C.

С целью повышения эффективности производства и улучшения технико-экономических показателей разработаны турбокомпрессоры для компримирования исходного и циркуляционного газов, холодильники-конденсаторы с воздушным охлаждением, безкислородные методы конверсии углеводородного сырья при повышенном давлении, разрабатываются энерготехнологические схемы, предусматривающие максимальную утилизацию тепла.

Вышеперечисленные мероприятия позволили снизить себестоимость метанола, повысить производительность труда, уменьшить количество побочных веществ в метаноле-сырце до 0,2—0,8% (в пересчете на органическую часть), упростить аппаратное оформление и обслуживание агрегата.

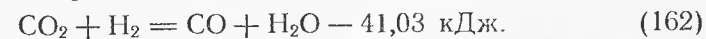
В связи с расширением сфер использования метанола и ростом его потребления на базе новой передовой технологии создаются крупноагрегатные установки мощностью 100—300 тыс. т в год и выше.

При синтезе метанола на медьсодержащем катализаторе в газовой смеси должен быть CO_2 (3—15 об.%), который участвует в фазовых превращениях катализатора, длительное время сохраняет его активность и предохраняет от перегревов.

Синтез метанола происходит по реакции

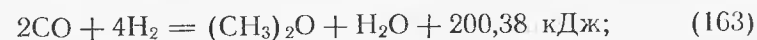


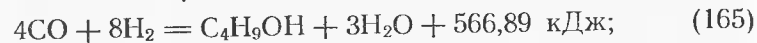
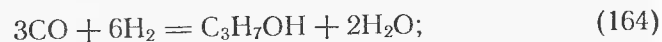
сопровождается образованием воды по реакции



Причем реакция (162) в условиях синтеза метанола протекает практически до равновесия.

В зависимости от катализатора, температуры реакции и времени контакта могут протекать и другие побочные реакции:





При синтезе метанола на медьсодержащем катализаторе в продуктах реакции, в основном, присутствует метанол и вода до 10—18%. Поэтому при расчете равновесных концентраций метанола и воды использовали только реакции (161, 162).

При заданной температуре и давлении константы равновесия рассчитывали по уравнению

$$K_p = \frac{K_f}{K_T}, \quad (167)$$

где K_T — коэффициент, характеризующий отклонение поведения реальных газов от идеальных (определяется по графикам Ньютона); K_f — константы равновесия (рассчитываются с использованием методов статической механики).

При 300°C и давлении $98,07 \cdot 10^5$ Па (100 атм)

$$K_{p_I} = 1,01 \cdot 10^{-3}, \quad K_{p_{II}} = 5,23 \cdot 10^{-2}.$$

Зная P , состав газовой смеси и константы равновесия, выведем формулы для определения количества метанола и воды в равновесной газовой смеси.

Исходная газовая смесь содержит: $\text{CO}_2 - a$, $\text{H}_2 - b$, $\text{CO} - 1$, инертных компонентов — I мольных долей.

Равновесная смесь содержит: $\text{CO}_2 - (a - y)$, $\text{H}_2 - (b - 2x - y)$, $\text{CO} - (1 - x + y)$, инертных компонентов I , метанола — x и воды — y мольных долей. Всего в равновесной смеси — $(a + b + 1 - 2x + I)$ мольных долей.

Парциальные давления соответствующих компонентов составляют

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{a - y}{a + b + 1 - 2x + I} P;$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{b - 2x - y}{a + b + 1 - 2x + I} P \text{ и т. д.}$$

В соответствии с законом действующих масс получено:

$$K_{p_I} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} = \frac{x(a + b + 1 - 2x + I)^2}{(1 - x + y)(b - 2x - y)^2 p^2}; \quad (168)$$

$$K_{p_{II}} = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} = \frac{(1 - x + y)y}{(a - y)(b - 2x - y)}. \quad (169)$$

Состав исходного газа:

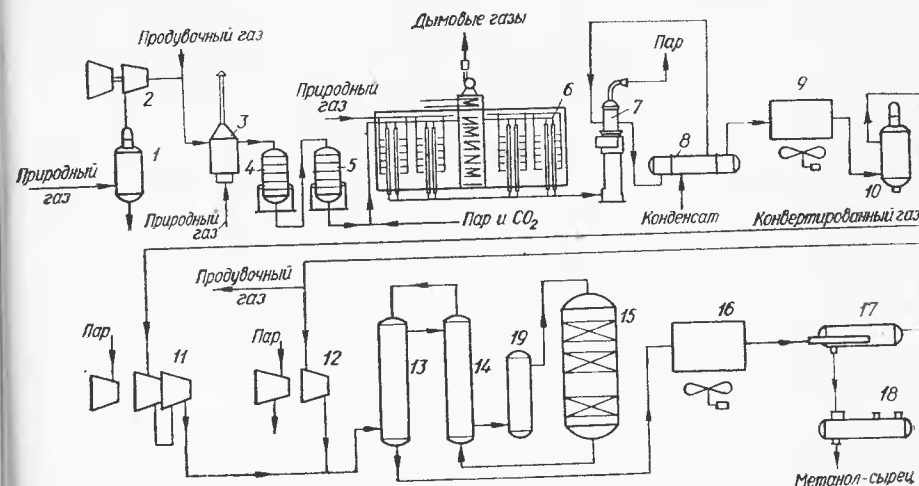


Рис. 40. Схема получения метанола при давлении $49,03 \cdot 10^5$ Па (50 ат).

	об. %	мол. доли
CO	10,6	1,0
CO ₂	1,25	$\frac{1,25}{10,6} = 0,118$
H ₂	74,2	$\frac{74,2}{10,6} = 6,62$
I	13,95	$\frac{13,95}{10,6} = 1,31$
Σ	100,0	Σ 9,048

В результате совместного решения уравнений (168) и (169) получен состав равновесной смеси (об. %): $\text{CO} = 0,38$, $\text{CO}_2 = 0,16$, $\text{H}_2 = 65,10$, $I = 18,08$, $\text{CH}_3\text{OH} = 14,81$, $\text{H}_2\text{O} = 1,47$.

Схема производства метанола при низком давлении на медьсодержащем катализаторе приведена на рис. 40.

Природный газ, пройдя через сепаратор 1 и турбокомпрессор 2, подогревается в аппарате 3. Сероорганические примеси, присутствующие в природном газе, гидрируются в аппарате 4 до H_2S , который затем поглощается ZnO в адсорбере 5.

Очищенный природный газ в смеси с паром и CO_2 поступает на конверсию в трубчатую печь 6 для получения исходного газа необходимого состава. Отходящий из печи 6 конвертированный газ с температурой 750—800°C входит в котел-утилизатор 7, в котором вырабатывается пар, используемый в производстве метанола для конверсии природного газа и для привода турбокомпрессоров 2, 11. Далее конвертированный газ подогревает в водонагре-

вательно теплообменнике 8 питательную воду (конденсат). Через конденсатор 9 и сепаратор 10 он поступает в турбокомпрессор 11, где компримируется до давления $(39,23 \div 58,84) 10^5$ Па (40—60 атм), смешивается с циркуляционным газом и нагревается в выносных теплообменниках 13, 14 до температуры начала реакции за счет тепла газа, выходящего из колонны синтеза 15. Нагретый газ поступает в колонну синтеза 15. Послереакционный газ проходит последовательно теплообменники 14, 13 и затем охлаждается в конденсаторе воздушного охлаждения 16. В сепараторе 17 из парогазовой смеси выделяется метанол-сырец, поступающий в сборник 18 и далее на последующую переработку — на ректификацию. Непрореагировавший газ из сепаратора 17 дожмается турбоциркуляционным компрессором 12 и смешивается с исходным газом — цикл повторяется.

§ 1. МАТЕРИАЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА¹

Примем производительность агрегата синтеза метанола 160 000 т в год. Часовая производительность: $\frac{160000}{333 \cdot 24} = 20$ т CH_3OH ; суточная — 481 т CH_3OH ; где 333 — количество рабочих дней в году.

При изменении линейной скорости газа производительность медьсодержащего катализатора (СНМ-1) при одинаковых параметрах процесса практически не изменяется. В этом случае внешнедиффузионное торможение отсутствует. Ввиду сопоставимости результатов, полученных на опытной и опытно-промышленной установках, можно принять, что процесс синтеза метанола и в условиях крупного промышленного агрегата описывается подобными зависимостями. Определено, что производительность катализатора СНМ-1 при $49,03 \cdot 10^5$ Па (50 атм) в середине срока его эксплуатации составляет 7,5 т CH_3OH на 1 м³ катализатора в сутки.

Объем катализатора в колонне синтеза метанола составляет:

$$\frac{481}{7,5} = 64 \text{ м}^3.$$

Агрегат синтеза метанола укомплектовывается колонной синтеза метанола диаметром 3600 мм и высотой около 8 м.

Вначале расчеты производятся на 1 т метанола-сырца, а затем пересчитывают на заданную производительность установки.

Введем следующие условные обозначения:

¹ Авторы выражают благодарность инженерам-технологам Зотовой Н. И и Гребеник Г. В. за оказание технической помощи и консультацию при выполнении расчетов.

$V_{и.г}$ — количество исходного газа, м³;
 $V_{п.г}$ — количество продувочных газов, м³;
 $V_{р.г}$ — количество растворенных в метаноле-сырце газов, м³;
 V_m — количество паров метанола, м³;
 V_v — количество паров воды, м³;
 $V_{дм.э}$ — количество диметилового эфира, м³;
 $V_{ц.г}$ — количество циркуляционного газа, м³;
 V_I — количество инертных компонентов, м³;
 $[\text{CO}_2]_{и.г}, [\text{CO}]_{и.г}, [\text{H}_2]_{и.г}, I_{и.г}$ — концентрации соответствующих компонентов в исходном газе, об. доли;
 $[\text{CO}_2]_{п.г}, [\text{CO}]_{п.г}, [\text{H}_2]_{п.г}, I_{п.г}$ — концентрации компонентов в продувочном (циркуляционном) газе, об. доли;
 $[\text{CO}_2]_{р.г}, [\text{CO}]_{р.г}, [\text{H}_2]_{р.г}, I_{р.г}$ — концентрации компонентов в растворенном газе, об. доли.

Для выполнения расчетов приняты исходные данные: состав исходного газа (об. %): CO_2 — 10,7, CO — 17,6, H_2 — 69,31, CH_4 — 2,09, $(\text{N}_2 + \text{Ar})$ — 0,3. Расход исходного газа — 2300 м³ на 1 т метанола-сырца; объемная скорость на входе в колонну синтеза — 10 000 м³ на 1 м³ катализатора за 1 ч; превращение CO_2 принимается равным 86% (по исследовательским данным) с учетом CO_2 , растворенного в метаноле и потерянного с продувочными газами.

Количество образовавшегося в колонне синтеза диметилового эфира — 1,5 кг на 1 т метанола-сырца или

$$\frac{1,5 \cdot 22,4}{46} = 0,73 \text{ м}^3 \text{ на 1 т метанола-сырца,}$$

где 46 — молекулярная масса диметилового эфира, кг.

Температура газа на выходе из колонны синтеза — 280°C; на выходе из холодильника-конденсатора — 40°C.

Содержание метанола и воды в циркуляционном газе при 40°C составляет: 0,45 об. % CH_3OH и 0,1 об. % H_2O .

Константа равновесия реакции (162) при 280°C и $49,03 \cdot 10^5$ Па (50 атм) составляет $K_{р.и} = 1,92 \cdot 10^{-2}$.

В циркуляционном газе содержание CO_2 5—8 об. %; соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ 5—7.

Растворимость компонентов газа в метаноле при атмосферном давлении и температуре 30—40°C составляет (м³/т): CO_2 — 2,8, CO — 0,259, H_2 — 0,096, CH_4 — 0,375, $\text{N}_2 + \text{Ar}$ — 0,233.

В результате расчетов определяются: $V_{и.г}$, $V_{р.г}$, $V_{п.г}$, $V_{ц.г}$.

Правильность расчета материального баланса проверяли, сопоставляя экспериментальную константу равновесия реакции (162), рассчитанную на основании состава газа на выходе из колонны синтеза, с теоретической.

Для упрощения расчета материального баланса и ввиду того, что доля побочных продуктов, полученных по реакциям (164—166), составляет менее 0,2% от массы метанола, при вычислениях учитывались лишь реакции (161—163).

Составление балансовых уравнений

По каждому компоненту газовой смеси в соответствии со стехиометрическими коэффициентами реакций (161—163) составляются балансовые уравнения.

CO₂, поступающий с исходным газом, расходуется на реакцию (162), растворяется в жидком метаноле-сырце и выбрасывается с продувочными газами:

$$[\text{CO}_2]_{\text{и.г}} V_{\text{и.г}} = V_{\text{в}} - V_{\text{дм.э}} + [\text{CO}_2]_{\text{р.г}} V_{\text{р.г}} + [\text{CO}_2]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}}. \quad (170)$$

CO₂, поступающий с исходным газом, расходуется на реакции (161) — (163), на пары метанола, теряемые с продувочными газами, и удаляется с продувочными и растворенными газами.

По реакции (162) получается эквимольное количество CO, равное ($V_{\text{в}} - V_{\text{дм.э}}$):

$$\begin{aligned} [\text{CO}]_{\text{и.г}} V_{\text{и.г}} &= V_{\text{м}} + 2V_{\text{дм.э}} + [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + \\ &+ [\text{CO}]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + [\text{CO}]_{\text{р.г}} V_{\text{р.г}} - (V_{\text{в}} - V_{\text{дм.э}}); \\ [\text{CO}]_{\text{и.г}} V_{\text{и.г}} &= V_{\text{м}} + 3V_{\text{дм.э}} + [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + \\ &+ [\text{CO}]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + [\text{CO}]_{\text{р.г}} V_{\text{р.г}} - V_{\text{в}}. \end{aligned} \quad (171)$$

H₂, поступающий с исходным газом, расходуется на реакции (161) — (163), на пары метанола, теряемые с продувочными газами, и удаляется с продувочными и растворенными газами:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2]_{\text{и.г}} V_{\text{и.г}} &= 2V_{\text{м}} + (V_{\text{в}} - V_{\text{дм.э}}) + 4V_{\text{дм.э}} + \\ &+ 2[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + [\text{H}_2]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + [\text{H}_2]_{\text{р.г}} V_{\text{р.г}}; \\ [\text{H}_2]_{\text{и.г}} V_{\text{и.г}} &= 2V_{\text{м}} + V_{\text{в}} + 3V_{\text{дм.э}} + 2[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + \\ &+ [\text{H}_2]_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + [\text{H}_2]_{\text{р.г}} V_{\text{р.г}}. \end{aligned} \quad (172)$$

Инертные компоненты CH₄, N₂, Ar, поступающие с исходным газом, выводятся из системы с продувочными и растворенными в метаноле газами:

$$(I)_{\text{и.г}} V_{\text{и.г}} = (I)_{\text{п.г}} V_{\text{п.г}} + (I)_{\text{р.г}} V_{\text{р.г}}. \quad (173)$$

Тонна метанола-сырца занимает объем, равный 22400 м³:

$$32V_{\text{м}} + 18V_{\text{в}} + 46V_{\text{дм.э}} = 22400. \quad (174)$$

Константа равновесия реакции (162) определяется по уравнению

$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вых}} [\text{CO}]_{\text{вых}}}{[\text{CO}_2]_{\text{вых}} [\text{H}_2]_{\text{вых}}}, \quad (175)$$

где $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{вых}}$, $[\text{CO}]_{\text{вых}}$, $[\text{CO}_2]_{\text{вых}}$, $[\text{H}_2]_{\text{вых}}$ — содержание соответствующих компонентов на выходе из реактора, об. %.

$$[\text{CO}]_{\text{п.г}} + [\text{CO}_2]_{\text{п.г}} + [\text{H}_2]_{\text{п.г}} + [I]_{\text{п.г}} = 1. \quad (176)$$

Содержание паров метанола в циркуляционном газе составляет:

$$\frac{V'_{\text{м}}}{V_{\text{п.г}}} = [\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{п.г}} \text{ (мол. доли)}, \quad (177)$$

где $V'_{\text{м}}$ — количество паров метанола в циркуляционном газе, м³.

Количество диметилового эфира, полученного по отношению к количеству метанола, составляет:

$$\frac{V_{\text{дм.э}}}{V_{\text{м}}} = V'_{\text{дм.э}} \text{ (мол. доли)}. \quad (178)$$

Состав и количество исходного газа (м³ на 1 т метанола-сырца):

$$\text{CO}_2 - \frac{10,7 \cdot 2300}{100} = 245,75;$$

$$\text{CO} - 0,176 \cdot 2300 = 404,8;$$

$$\text{H}_2 - 0,6931 \cdot 2300 = 1594,59;$$

$$\text{CH}_4 - 0,0209 \cdot 2300 = 47,96;$$

$$\text{N}_2 + \text{Ar} - 0,0030 \cdot 2300 = 6,9.$$

$$\text{Всего} - 2300 \text{ (м}^3\text{)}.$$

В соответствии с количеством образовавшегося по реакции (163) диметилового эфира, расход H₂ и CO составит (м³ на 1 т метанола-сырца):

$$V_{\text{H}_2}^{\text{III}} = 0,73 \cdot 4 = 2,92;$$

$$V_{\text{CO}}^{\text{III}} = 0,73 \cdot 2 = 1,46.$$

По реакции (163) образовалось воды на 1 т метанола-сырца 0,73 м³, или

$$0,73 \cdot 0,803 = 0,58 \text{ (кг)},$$

где 0,803 — плотность водяного пара, кг/м³.

При принятой степени превращения CO₂ 86%, количество восстановленного по реакции (162) CO₂ составит на 1 т метанола-сырца:

$$245,75 \cdot 0,86 = 211,34 \text{ (м}^3\text{)},$$

соответственно этому по реакции (162) образовалось: CO — 211,34 м³ и паров воды — 211,34 м³, или

$$211,34 \cdot 0,803 = 169,71 \text{ (кг)}.$$

Общее количество воды, образовавшейся по реакциям (162) и (163), составит на 1 т метанола-сырца:

$$169,71 + 0,58 = 170,29 \text{ (кг)},$$

или

$$\frac{170,29}{0,803} = 212,06 \text{ м}^3.$$

Состав метанола-сырца на 1 т метанола-сырца: $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ — 1,5 кг (0,15 %); H_2O — 170,29 кг (17,03 %); CH_3OH — 828,21 кг (82,82 %).

Количество метанола, полученного по реакции (161), составляет на 1 т метанола-сырца:

$$\frac{828,21}{32} \cdot 22,4 = 579,75 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 32 — молекулярная масса метанола, кг.

Соответственно этому количеству метанола, расход CO на 1 т метанола-сырца составит также 579,75 м³, а H_2 — $579,75 \cdot 2 = 1159,50$ м³.

Теоретический расход газа на 1 т метанола-сырца составляет:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 211,34 \text{ м}^3; \\ \text{CO} &= 579,75 + 1,46 - 211,34 = 369,87 \text{ м}^3; \\ \text{H}_2 &= 1159,5 + 2,92 + 211,34 = 1373,76 \text{ м}^3. \\ \text{Всего} &= 1954,97 \text{ м}^3. \end{aligned}$$

Состав и количество газа, не вступившего в реакцию (потери), на 1 т метанола-сырца:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 245,75 - 211,34 = 34,41 \text{ м}^3 \text{ (9,97 об. \%)}; \\ \text{CO} &= (404,8 + 211,34) - (579,75 + 1,46) = 34,93 \text{ м}^3 \text{ (10,12 об. \%)}; \\ \text{H}_2 &= (1594,59 - 1373,76) = 220,83 \text{ м}^3 \text{ (64,00 об. \%)}; \\ \text{CH}_4 &= 47,96 \text{ м}^3 \text{ (13,90 об. \%)}; \\ \text{N}_2 + \text{Ar} &= 6,9 \text{ м}^3 \text{ (2,0 об. \%)}. \end{aligned}$$

Всего — 345,03 м³ на 1 т метанола-сырца.

Парциальное давление компонентов при общем давлении 50 атм ($49,03 \cdot 10^5$ Па):

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}_2} &= \frac{9,97}{100} \cdot 50 = 4,99 \text{ атм (} 4,89 \cdot 10^5 \text{ Па)}; \\ p_{\text{CO}} &= \frac{10,12}{100} \cdot 50 = 5,06 \text{ атм (} 4,96 \cdot 10^5 \text{ Па)}; \\ p_{\text{H}_2} &= \frac{64}{100} \cdot 50 = 32 \text{ атм (} 31,38 \cdot 10^5 \text{ Па)}; \\ p_{\text{CH}_4} &= \frac{13,9}{100} \cdot 50 = 6,95 \text{ атм (} 6,82 \cdot 10^5 \text{ Па)}; \\ p_{\text{N}_2 + \text{Ar}} &= \frac{2}{100} \cdot 50 = 1,0 \text{ атм (} 0,98 \cdot 10^5 \text{ Па)}. \end{aligned}$$

Количество растворенных в метаноле-сырце компонентов газовой смеси определяется на основании их растворимости в 100%-ном метаноле при атмосферном давлении.

Для определения растворимости компонентов газа в метаноле-сырце необходимо ввести коэффициент, учитывающий концентрацию метанола в сырце около 83 %.

Растворимость компонентов газа в 1 т метанола-сырца (в м³):

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 2,8 \cdot 4,99 \cdot 0,83 = 11,59; \\ \text{CO} &= 0,259 \cdot 5,06 \cdot 0,83 = 1,09; \\ \text{H}_2 &= 0,096 \cdot 32 \cdot 0,83 = 2,55; \\ \text{CH}_4 &= 0,375 \cdot 6,95 \cdot 0,83 = 2,15; \\ \text{N}_2 + \text{Ar} &= 0,233 \cdot 1,0 \cdot 0,83 = 0,19. \end{aligned}$$

Всего — 17,57 м³ на 1 т метанола-сырца.

Состав и количество компонентов постоянной продувки (без учета паров метанола) на 1 т метанола-сырца

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 34,41 - 11,59 = 22,82 \text{ м}^3 \text{ (6,97 об. \%)}; \\ \text{CO} &= 34,93 - 1,09 = 33,84 \text{ м}^3 \text{ (10,33 об. \%)}; \\ \text{H}_2 &= 220,83 - 2,55 = 218,28 \text{ м}^3 \text{ (66,66 об. \%)}; \\ \text{CH}_4 &= 47,96 - 2,15 = 45,81 \text{ м}^3 \text{ (13,99 об. \%)}; \\ \text{N}_2 + \text{Ar} &= 6,9 - 0,19 = 6,71 \text{ м}^3 \text{ (2,05 об. \%)}; \end{aligned}$$

Всего — 327,46 м³ на 1 т метанола-сырца.

Количество газов постоянной продувки с учетом несконденсировавшихся паров метанола и воды составляет:

$$\frac{372,46 \cdot 100}{(100 - 0,55)} = 329,27 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 0,55 об. % — содержание паров метанола и воды в циркуляционном продувочном газе (см. исходные данные).

Количество метанола в продувочных газах составляет

$$0,0045 \cdot 329,27 = 1,48 \text{ (м}^3\text{)}.$$

а воды

$$0,001 \cdot 329,27 = 0,33 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Количество и состав газов постоянной продувки с учетом несконденсировавшихся паров метанола и воды на 1 т метанола-сырца:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 22,82 \text{ м}^3 \text{ (6,93 об. \%)}; \\ \text{CO} &= 33,84 \text{ м}^3 \text{ (10,28 об. \%)}; \\ \text{H}_2 &= 218,28 \text{ м}^3 \text{ (66,29 об. \%)}; \\ \text{CH}_4 &= 45,81 \text{ м}^3 \text{ (13,91 об. \%)}; \\ \text{Ar} + \text{N}_2 &= 6,71 \text{ м}^3 \text{ (2,04 об. \%)}; \\ \text{CH}_3\text{OH} &= 1,48 \text{ м}^3 \text{ (0,45 об. \%)}; \\ \text{H}_2\text{O} &= 0,33 \text{ м}^3 \text{ (0,10 об. \%)}; \end{aligned}$$

Всего — 329,27 м³ на 1 т метанола-сырца.

Количество газа, поступающего в колонну синтеза, определяют, исходя из объемной скорости газа и производительности катализатора.

Выход метанола-сырца $\frac{7,5}{0,83} = 9,06$ т на 1 м³ катализатора в сутки.

Количество газа на входе в реактор:

$$\frac{10000 \cdot 24}{9,06} = 26440 \text{ м}^3 \text{ на 1 т метанола-сырца.}$$

Количество циркуляционного газа (до смешения с исходным газом):

$$26440 - 2300 = 24140 \text{ м}^3 \text{ на 1 т метанола-сырца.}$$

Количество отдельных компонентов в циркуляционном газе после сепаратора определяется на основании количества циркуляционного газа и состава продувочных газов. Так, на 1 т метанола-сырца (в м³):

$$\text{CO}_2 - 0,0693 \cdot 24140 = 1672,9;$$

$$\text{CO} - 0,1028 \cdot 24140 = 2481,59;$$

$$\text{H}_2 - 0,6629 \cdot 24140 = 16002,41;$$

$$\text{CH}_4 - 0,1391 \cdot 24140 = 3357,87;$$

$$\text{Ar} + \text{N}_2 - 0,0204 \cdot 24140 = 492,46;$$

$$\text{CH}_3\text{OH} - 0,0045 \cdot 24140 = 108,63;$$

$$\text{H}_2\text{O} - 0,001 \cdot 24140 = 24,14.$$

Всего — 24140 м³ газа на 1 т метанола-сырца.

Состав и количество газа после смешения циркуляционного и исходного газов (на входе в колонну синтеза) на 1 т метанола-сырца:

$$\text{CO}_2 - 1672,9 + 245,75 = 1918,65 \text{ м}^3 (7,26 \text{ об. \%});$$

$$\text{CO} - 2481,59 + 404,8 = 2886,39 \text{ м}^3 (10,92 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2 - 16002,41 + 1594,59 = 17597,00 \text{ м}^3 (66,55 \text{ об. \%});$$

$$\text{CH}_4 - 3357,87 + 47,96 = 3405,83 \text{ м}^3 (12,88 \text{ об. \%});$$

$$\text{N}_2 + \text{Ar} - 492,46 + 6,9 = 499,36 \text{ м}^3 (1,89 \text{ об. \%});$$

$$\text{CH}_3\text{OH} - 108,63 \text{ м}^3 (0,41 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2\text{O} - 24,14 \text{ м}^3 (0,09 \text{ об. \%}).$$

Всего — 26440 м³ газа на 1 т метанола-сырца.

Состав и количество газа на выходе из колонны синтеза определяется, исходя из расхода реагентов и полученных продуктов по реакциям (161)–(163) на 1 т метанола-сырца:

$$\text{CO}_2 - 1918,65 - 211,34 = 1707,31 \text{ м}^3 (6,76 \text{ об. \%});$$

$$\text{CO} - 2886,39 + 211,34 - 581,21 = 2516,52 \text{ м}^3 (9,95 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2 - 17597,0 - 1373,76 = 16223,24 \text{ м}^3 (64,18 \text{ об. \%});$$

$$\text{CH}_4 - 3405,83 \text{ м}^3 (13,48 \text{ об. \%});$$

$$\text{Ar} + \text{N}_2 - 499,36 \text{ м}^3 (1,98 \text{ об. \%});$$

$$\text{CH}_3\text{OH} - 108,63 + \frac{828,21 \cdot 22,4}{32} = 688,38 \text{ м}^3 (2,72 \text{ об. \%});$$

$$(\text{CH}_3)_2\text{O} - 0,73 \text{ м}^3 (0,003 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2\text{O} - 24,14 + 212,06 = 236,2 \text{ м}^3 (0,93 \text{ об. \%}).$$

Всего — 25277,57 м³ газа на 1 т метанола-сырца.

Количество и состав сконденсировавшихся паров метанола-сырца в холодильнике-конденсаторе на 1 т метанола-сырца:

$$\text{CH}_3\text{OH} - 579,75 - 1,48 = 578,27 \text{ м}^3 (73,11 \text{ об. \%});$$

$$(\text{CH}_3)_2\text{O} - 0,73 \text{ м}^3 (0,09 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2\text{O} - 212,06 - 0,33 = 211,73 \text{ м}^3 (26,80 \text{ об. \%}).$$

Всего — 790,73 м³ на 1 т метанола-сырца.

Количество и состав газа после холодильника-конденсатора на 1 т метанола-сырца:

$$\text{CO}_2 - 1707,31 \text{ м}^3 (6,97 \text{ об. \%});$$

$$\text{CO} - 2516,52 \text{ м}^3 (10,27 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2 - 16223,24 \text{ м}^3 (66,25 \text{ об. \%});$$

$$\text{CH}_4 - 3405,83 \text{ м}^3 (13,92 \text{ об. \%});$$

$$\text{N}_2 + \text{Ar} - 499,36 \text{ м}^3 (2,04 \text{ об. \%});$$

$$\text{CH}_3\text{OH} - 688,38 - 578,27 = 110,11 \text{ м}^3 (0,45 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2\text{O} - 236,2 - 211,73 = 24,47 \text{ м}^3 (0,10 \text{ об. \%}).$$

Всего — 24486,84 м³ газа на 1 т метанола-сырца.

Количество и состав газа после сепаратора (определяется вычитанием из количества газа после холодильника-конденсатора растворенных газов) на 1 т метанола-сырца:

$$\text{CO}_2 - 1707,31 - 11,59 = 1695,72 \text{ м}^3 (6,93 \text{ об. \%});$$

$$\text{CO} - 2516,52 - 1,09 = 2515,43 \text{ м}^3 (10,28 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2 - 16223,25 - 2,55 = 16220,69 \text{ м}^3 (66,29 \text{ об. \%});$$

$$\text{CH}_4 - 3405,83 - 2,15 = 3403,68 \text{ м}^3 (13,91 \text{ об. \%});$$

$$\text{N}_2 + \text{Ar} - 499,36 - 0,19 = 499,17 \text{ м}^3 (2,04 \text{ об. \%});$$

$$\text{CH}_3\text{OH} - 110,11 \text{ м}^3 (0,45 \text{ об. \%});$$

$$\text{H}_2\text{O} - 24,47 \text{ м}^3 (0,10 \text{ об. \%}).$$

Всего — 24469,27 м³ газа на 1 т метанола-сырца.

Количество и состав циркуляционного газа после удаления газов постоянной продувки из цикла на 1 т метанола-сырца:

$$\text{CO}_2 - 1695,72 - 22,82 = 1672,9 \text{ м}^3 (6,93 \text{ об. \%});$$

$$\begin{aligned} \text{CO} & - 2515,43 - 33,84 = 2481,59 \text{ м}^3 (10,28 \text{ об.}\%); \\ \text{H}_2 & - 16220,69 - 218,28 = 16002,41 \text{ м}^3 (66,29 \text{ об.}\%); \\ \text{CH}_4 & - 3403,68 - 45,81 = 3357,87 \text{ м}^3 (13,91 \text{ об.}\%); \\ \text{N}_2 + \text{Ar} & - 499,17 - 6,71 = 492,46 \text{ м}^3 (2,04 \text{ об.}\%); \\ \text{CH}_3\text{OH} & - 110,11 - 1,48 = 108,63 \text{ м}^3 (0,45 \text{ об.}\%); \\ \text{H}_2\text{O} & - 24,47 - 0,33 = 24,14 \text{ м}^3 (0,10 \text{ об.}\%). \end{aligned}$$

Всего — 24140,0 м³ газа на 1 т метанола-сырца.

Поскольку реакция (162) в условиях синтеза метанола протекает практически до равновесия, то правильность составления материального баланса цикла синтеза проверяется по константе равновесия реакции (162). На основании состава газа, выходящего из колонны синтеза, определяется экспериментальное значение

$$K_p^3 = \frac{9,95 \cdot 0,93}{64,18 \cdot 6,76} = 2,13 \cdot 10^{-2}.$$

Теоретическое значение K_p^T при $49,03 \cdot 10^5$ Па (50 атм) и 280°C составляет $1,92 \cdot 10^{-2}$.

Сравнение констант равновесия свидетельствует о том, что расчеты проведены правильно.

Производительность катализатора зависит от многих технологических факторов: состава газа, объемной скорости газа, температуры, давления, времени работы катализатора, размера таблеток катализатора. Разработаны специальные диаграммы и номограммы, позволяющие определить производительность низкотемпературного катализатора (СНМ-1) в зависимости от технологических параметров и времени эксплуатации катализатора.

§ 2. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС И РАСЧЕТ ТЕПЛООБМЕННИКА

Исходные данные

1. Конструктивные

Диаметр трубок — $16 \times 1,4$ мм ($0,016 \times 0,0014$ м)
 Длина трубок — 12000 мм (2×6000 мм) 12 м
 Количество трубок — 3300 штук
 Перегородки — сегментные
 Расстояние между перегородками — 1300 мм (1,3 м)
 Центальный угол сегмента — 160°
 Ширина сегментной перегородки — 985 мм (0,985 м)

II. Технологические

Трубное пространство

Количество газа, поступающее в трубное пространство — $610 \cdot 403$ м³/ч
 Давление — $47,03 \cdot 10^5$ Па (48 атм)
 Температура газа на выходе из колонны синтеза — 270°C
 Состав газа (табл. 35)
 Плотность газа — 0,486 кг/м³

Таблица 35. Сводная таблица материального баланса на 1 т метанола-сырца

Наименование материальных потоков	Единицы измерения	Компоненты								Всего на агрегат за 1 ч (на 100%-ный метанол)	
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂ +Ar	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ O	H ₂ O		
Исходный газ	м ³ об. %	245,75 10,7	404,80 17,6	1594,59 69,31	47,96 2,09	6,90 0,3				2300,0 100,0	55540
Газ на входе в колонну синтеза	м ³ об. %	1918,65 7,26	2886,39 10,92	17597,00 66,55	3405,83 12,88	499,36 1,89	108,63 0,41		24,14 0,09	26440 100	638473
Образовалось в колонне синтеза	м ³		211,34				579,75	0,73	212,06	1003,88	24242
Теоретический расход газа	м ³	211,34	581,21	1373,76						2166,31	52312
Газ на выходе из колонны синтеза	м ³ об. %	1707,31 6,76	2516,52 9,95	16223,24 64,18	3405,83 13,48	499,36 1,98	688,33 2,72	0,73 0,003	236,2 0,93	25277,57 100,0	610403
Метанол-сырец, конденсировавшийся в холодильнике конденсаторе	м ³ об. %						578,27 73,11	0,73 0,09	211,73 26,8	790,73 100,0	19095

Наименование материальных потоков	Ед. и изме- рения	Компоненты								Всего на агрегат за 1 ч (на 100%-ный метанол)
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂ +Ar	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ O	H ₂ O	
Газ после хо- лодильника- конденсатора	м ³ об. %	1707,31 6,97	2516,52 10,27	16223,24 66,25	3405,83 13,92	499,36 2,04	110,11 0,45		24,47 0,10	24486,84 100,0
Газы, раство- ренные в жид- ком метаноле- сырце	м ³ об. %	11,59 65,96	1,09 6,20	2,55 14,52	2,15 12,24	0,19 1,08				17,57 100
Циркуляцион- ный газ после сепаратора	м ³ об. %	1695,72 6,93	2515,43 10,28	16220,69 66,29	3403,68 13,91	499,17 2,04	110,11 0,45		24,47 0,10	24469,27 100
Газы, отду- ваемые из си- стем	м ³ об. %	22,82 6,93	33,83 10,28	218,28 66,29	45,81 13,91	6,71 2,04	1,48 0,45		0,33 0,1	329,27 100,0
Газовая смесь после удале- ния продувоч- ных газов	м ³ об. %	1672,9 6,93	2481,59 10,28	16002,41 66,29	3357,87 13,91	492,46 2,04	108,63 0,45		24,14 0,1	24140 100,0
Метанол-сырец	м ³ кг %							0,73 1,50 0,15	212,06 170,29 17,03	792,54 1000 100,0

Межтрубное пространство

Количество газа, поступающего в межтрубное пространство, — 542702 м³/ч; доля холодных байпасов от общей газовой нагрузки принята 15%, откуда: 638473 × 0,85 = 542702 м³/ч

Давление — 50,01·10⁵ Па (51 атм)

Температура газа

на входе — 50°C

на выходе — 230°C

Состав газа (табл. 35)

Плотность газа — 0,465 кг/м³

Уравнение теплового баланса теплообменника:

$$V_{\text{вх.тр}} \gamma_{\text{тр}} (C_{p_{\text{вх.тр}}} t_{\text{вх.тр}} - C_{p_{\text{вых.тр}}} t_{\text{вых.тр}}) = \\ = V_{\text{вх.мтр}} \gamma_{\text{мтр}} (C_{p_{\text{вых.мтр}}} t_{\text{вых.мтр}} - C_{p_{\text{вх.мтр}}} t_{\text{вх.мтр}}),$$

где индексы обозначают — вх.тр — вход в трубное пространство; вых.мтр — выход из межтрубного пространства.

Теплоемкость газовой смеси в трубном пространстве при 270°C составляет

$$C_{p_{\text{вх.тр}}} = n_{\text{CO}_2} C_{p_{\text{CO}_2}} + n_{\text{CO}} C_{p_{\text{CO}}} + n_{\text{H}_2} C_{p_{\text{H}_2}} + \\ + n_{\text{CH}_4} C_{p_{\text{CH}_4}} + n_{\text{N}_2} C_{p_{\text{N}_2}} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{p_{\text{CH}_3\text{OH}}} + n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где n_{CO_2} , n_{CO} , n_{H_2} и т. д. — массовые доли соответствующих компонентов; $C_{p_{\text{CO}_2}}$, $C_{p_{\text{CO}}}$, $C_{p_{\text{H}_2}}$ и т. д. — теплоемкости компонентов.

$$C_{p_{\text{вх.тр}}} = (0,276 \cdot 0,26 + 0,257 \cdot 0,2621 + 0,119 \cdot 3,479 + 0,2 \times \\ \times 0,7464 + 0,05 \cdot 0,2687 + 0,08 \cdot 0,5767 + 0,015 \cdot 0,8515) \times \\ \times 4186,8 = 3241,83 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{°C)}.$$

В межтрубном пространстве при 50°C

$$C_{p_{\text{вх.мтр}}} = 3205,41 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{°C)}.$$

В межтрубном пространстве при 230°C

$$C_{p_{\text{вых.мтр}}} = 3221,32 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{°C)}.$$

Подставляем значения величин в уравнение теплового баланса:

$$610403 \cdot 0,486 (3241,83 \cdot 543 - 3223,83 t_{\text{вых.тр}}) = \\ = 542702 \cdot 0,465 \cdot (3221,32 \cdot 503 - 3205,41 \cdot 323),$$

откуда $t_{\text{вых.тр}} = 118,66^\circ\text{C}$.

Определение поверхности теплообменника

Поверхность теплообмена определяется по формуле

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{\text{cp}}} (\text{м}^2).$$

Коэффициент теплопередачи (без учета загрязнений стенок трубок):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{тр}}} + \frac{\delta_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{мтр}}}} \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Трубное пространство

Средняя температура газа:

$$t_{\text{ср.тр}} = \frac{270 + 118,66}{2} = 194,33 \text{ } (^\circ\text{C});$$

объем газа при реальных условиях:

$$V_{\text{ртр}} = \frac{610,403(273 + 194)}{48 \cdot 273} = 21730 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Масса газа:

$$G_{\text{тр}} = 610403 \cdot 0,486 = 296656 \text{ (кг)};$$

живое сечение трубного пространства:

$$S_{\text{тр}} = \frac{\pi \cdot 0,0132^2}{4} \cdot 3300 = 0,45 \text{ (м}^2\text{)};$$

линейная скорость газа

$$w_{\text{тр}} = \frac{21730}{3600 \cdot 0,45} = 13,41 \text{ (м/с)}.$$

Массовая скорость газа:

$$g_{\text{тр}} = \frac{296656}{3600 \cdot 0,45} = 183 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

При $P = 47,07 \cdot 10^5$ Па (48 атм) и 194°C теплоемкость газа

$$C_{\text{ртр}} = 0,755 \text{ ккал/(кг} \cdot ^\circ\text{C)} = 3161,03 \text{ Дж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Коэффициент динамической вязкости газа определяется по формуле

$$\mu_{\text{тр}} = \frac{\mu_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} \sqrt{M_{\text{CO}_2} T K_{\text{CO}_2}} + \mu_{\text{CO}} m_{\text{CO}} \sqrt{M_{\text{CO}} T K_{\text{CO}} + \dots}}{m_{\text{CO}_2} \sqrt{M_{\text{CO}_2} T K_{\text{CO}_2}} + m_{\text{CO}} \sqrt{M_{\text{CO}} T K_{\text{CO}} + \dots}},$$

где μ_{CO_2} , μ_{CO} и т. д. — коэффициенты динамической вязкости компонентов, Па·с; m_{CO_2} , m_{CO} и т. д. — мольные доли компонентов; $\mu_{\text{тр}} = 0,028$ спз (0,000028 Па·с).

$$\mu_{\text{тр}} = 0,1008 \text{ кг/(м} \cdot \text{ч)};$$

$$\mu_{\text{тр}} = 0,2854 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{с/м}^2.$$

Теплопроводность газа определяется по формуле

$$\lambda_{\text{тр}} = BC_V \mu_{\text{тр}} g \cdot 3600 \text{ ккал/(м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)};$$

$$C_V = \frac{C_p}{K}; K \approx 1,4; \lambda_{\text{тр}} = 0,1032 \text{ ккал/(м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)} = 432,07 \text{ Дж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Критерий Прандтля:

$$Pr_{\text{тр}} = \frac{C_{\text{ртр}} \mu_{\text{тр}}}{\lambda_{\text{тр}}} = \frac{3161,03 \cdot 0,1008}{432,07} = 0,737.$$

Тепло, переданное газом, выходящим из колонны синтеза:

$$Q_{\text{тр}} = 296656 \cdot 3161,03 (543 - 391,66) \approx 141917,35 \cdot 10^6 \text{ (Дж/ч)}.$$

$$A_{\text{тр}} = 14 \frac{\lambda_{\text{тр}}}{\mu_{\text{тр}}^{0,8}} \left(\frac{Pr_{\text{тр}}}{0,73} \right)^{0,4};$$

$$A_{\text{тр}} = 9,12.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа, проходящего по трубному пространству, к стенкам трубок:

$$\alpha_{\text{тр}} = A_{\text{тр}} g_{\text{тр}}^{0,8} d_{\text{вн}}^{-0,2} = 1398,4 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)} = 5854,82 \text{ кДж/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)} = 1626,34 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Межтрубное пространство

$$t_{\text{ср.мтр}} = \frac{50 + 230}{2} = 140 \text{ } (^\circ\text{C)};$$

$$V_{\text{рмтр}} = \frac{542702(273 + 140)}{51273} = 16098 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$G_{\text{мтр}} = 542702 \cdot 0,465 = 252356 \text{ (кг)}.$$

Живое сечение межтрубного пространства между перегородками:

$$S_{\text{мтр}} = 0,566 \text{ м}^2;$$

линейная скорость газа:

$$w_{\text{тр}} = \frac{16098}{3600 \cdot 0,566} = 7,9 \text{ (м/с)}.$$

Массовая скорость газа:

$$g_{\text{мтр}} = \frac{252356}{3600 \cdot 0,566} = 124 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

При давлении $50,01 \cdot 10^5$ Па (51 ат) и температуре 140°C теплоемкость газа

$$C_{\text{рмтр}} = 0,755 \text{ ккал/(кг} \cdot ^\circ\text{C)} = 3161,03 \text{ Дж/(кг} \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Коэффициент динамической вязкости:

$$\mu_{\text{мтр}} = 0,0207 \text{ спз } (0,0000207 \text{ Па} \cdot \text{с})$$

Теплопроводность газа $\lambda_{\text{мтр}} = 0,0763 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}) = 319,45 \text{ Дж}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$; $R_{\text{гмтр}} = 0,736$.

Коэффициент теплоотдачи от стенок трубок к газу, движущемуся в межтрубном пространстве:

$$\alpha_{\text{мтр}} = K_1 K_2 A_{\text{мтр}} g_{\text{мтр}}^{0,56} d_{\text{н}}^{-0,44},$$

где $K_1 = 1,3$ (при шахматном расположении трубок); $K_2 = 0,6$;

$$A_{\text{мтр}} = 0,385 \cdot 3600^{0,56} \frac{\lambda_{\text{мтр}}}{\mu_{\text{мтр}}} R_{\text{г}}^{0,3} = 11,185.$$

Подставляем значения величин и определяем:

$$\alpha_{\text{мтр}} = 800,3 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}) = 3350,69 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}).$$

Коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{5854,82} + \frac{0,0014}{62,802} + \frac{1}{3350,69}} = 2040,81 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}) = 566,89 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}).$$

Средняя разность температур в теплообменнике

270	Трубное	118
230	Межтрубное	50
40	Пространство	68

$$\Delta t_{\text{ср}} = 54^\circ\text{C}.$$

Поверхность теплообмена:

$$F = \frac{141917,35 \cdot 10^6}{2040,81 \cdot 1000 \cdot 54} = 1287,77 \text{ м} \approx 1288 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Занас поверхности составляет

$$\frac{1990 - 1288}{1288} \cdot 100 = 54,5\%,$$

где 1990 м² — поверхность принятого теплообменника.

§ 3. ТЕПЛОВЫЙ БАЛАНС КОНДЕНСАТОРА

Конденсатор — аппарат воздушного охлаждения; предназначен для охлаждения газовой смеси и конденсации метанола-сырца, образовавшегося в колонне синтеза.

В схеме синтеза метанола принят конденсатор с воздушным охлаждением зигзагообразного типа (рис. 41).

Исходные данные

Скорость газа на входе в конденсатор	$v_{\text{вх}} = 610403 \text{ м}^3/\text{ч}$
Давление	$47,07 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (48 атм)
Состав газа на входе в конденсатор (см. табл. 35)	
Температура газа на входе в конденсатор	$118,66^\circ\text{C}$
на выходе из конденсатора	40°C
Аппарат воздушного охлаждения зигзагообразного типа (АВЗ) одноходовой	
поверхность теплообмена по оребрению	7500 м^2
общее количество труб в аппарате	984 штук
внутренний диаметр трубок	21 мм (0,021 м)
коэффициент оребрения	14,6
коэффициент увеличения поверхности труб	19,6
число рядов труб в аппарате	8
угол установки лопастей вентилятора	20°
принимаям	25°C
Температура охлаждающего воздуха	

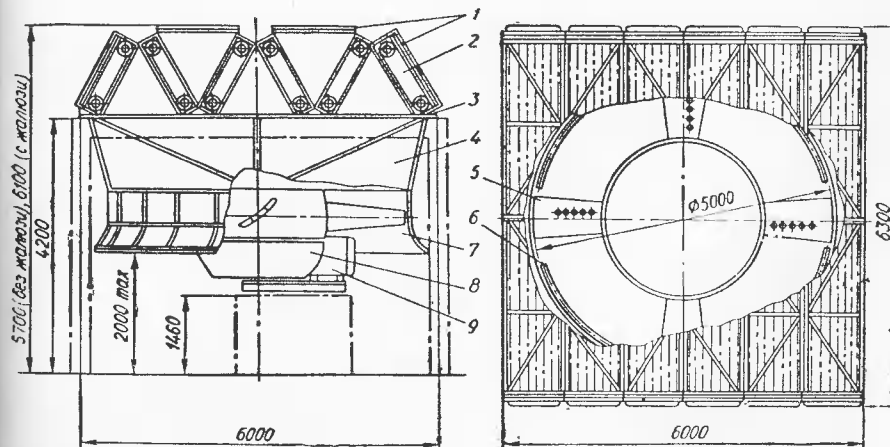


Рис. 41. Аппарат воздушного охлаждения:

1 — жалюзи; 2 — секция; 3 — металлоконструкция; 4 — диффузор; 5 — колесо вентилятора; 6 — увлажнитель; 7 — коллектор; 8 — кок; 9 — привод.

По аэродинамической характеристике вентилятора (рис. 42) в зависимости от угла установки лопастей и расхода воздуха находим:

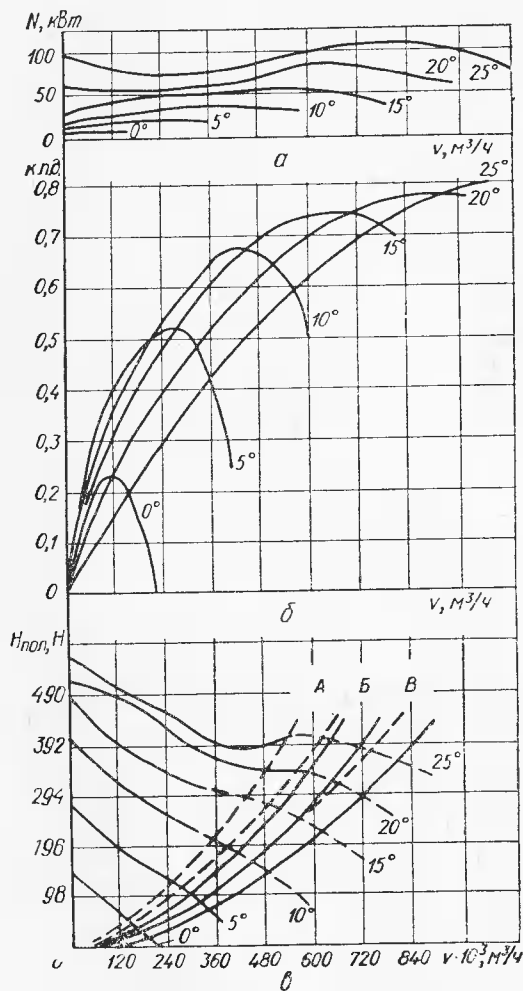


Рис. 42. Зависимость аэродинамических характеристик вентилятора от расхода воздуха, количества секций и угла установки лопастей:

а — мощность вентилятора; б — к.п.д. вентилятора; в — полный напор вентилятора (А, Б, В — характеристики сопротивления: А — 8-рядная секция; Б — 6-рядная секция; В — 4-рядная секция. Штриховые линии — для аппаратов с коэффициентом обрешетки 14,6, сплошные — для аппаратов с коэффициентом обрешетки 9).

Расход охлаждающего воздуха 490000 м³/ч (при 20°C, 10,1·10⁴ Па)
Полный напор вентилятора 36 кг/м² (352,8 Па)
К.п.д. вентилятора 0,63
Мощность вентилятора 75 кВт

Тепловая нагрузка на конденсатор

$$Q = Q'_{\text{охл.г}} + Q_{\text{конд}}^{\text{CH}_3\text{OH}} + Q_{\text{конд}}^{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{охл}}^{\text{CH}_3\text{OH}} + Q_{\text{охл}}^{\text{H}_2\text{O}} + Q''_{\text{охл.г}} \text{ (Дж/ч)},$$

где $Q'_{\text{охл.г}}$ и $Q''_{\text{охл.г}}$ — тепло охлаждения газовой смеси, Дж/ч;

$Q_{\text{конд}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $Q_{\text{конд}}^{\text{H}_2\text{O}}$ — теплота конденсации метанола и воды, Дж/ч;

$Q_{\text{охл}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $Q_{\text{охл}}^{\text{H}_2\text{O}}$ — тепло охлаждения сконденсировавшихся метанола и воды, Дж/ч.

Количество тепла, отнимаемого от газовой смеси при охлаждении от 118°C до температуры начала конденсации метанола,

$$Q'_{\text{охл.г}} = V_{\text{вх}} \gamma'_g C'_p (118 - t_{\text{конд}}^{\text{CH}_3\text{OH}}),$$

где γ'_g — плотность газовой смеси на входе в конденсатор, кг/м³;

C'_p — теплоемкость газовой смеси, Дж/(кг·°C).

При парциальном давлении метанола, равном

$\frac{2,72 \cdot 48}{100} = 1,31 \text{ атм} = 1,28 \cdot 10^5 \text{ Па}$ температура начала конденсации метанола составляет 72°C. Тогда

$$Q'_{\text{охл.г}} = 610,403 \cdot 0,486 \cdot 3098,23 (118,66 - 72) = 42885,61 \cdot 10^6 \text{ (Дж/ч)}.$$

Тепло конденсации метанола

Содержание метанола в газе на выходе из конденсатора при 40°C составляет 0,45 об.% (см. табл. 35), средняя температура конденсации метанола:

$$t = \frac{72 + 40}{2} = 56^\circ\text{C},$$

количество сконденсировавшегося метанола:

$$610,403 \cdot \frac{(2,72 - 0,45)}{100} = 13856,15 \text{ (м³/ч)};$$

$$13856,15 \cdot 1,43 = 19814,29 \text{ (кг/ч)},$$

где 1,43 — плотность паров метанола при нормальных условиях, кг/м³.

Тепло конденсации метанола:

$$Q_{\text{конд}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 19814,29 \cdot 1138809,6 = 22564,7 \cdot 10^6 \text{ (Дж/ч)},$$

где 1138809,6 — теплота конденсации метанола при 56°C, Дж/ч.

Тепло конденсации водяных паров

При парциальном давлении паров воды, равном $\frac{0,93 \cdot 48}{100} = 0,45 \text{ атм}$ (0,44·10⁵ Па) температура конденсации водяных паров 78°C. Количество сконденсировавшихся водяных паров составляет:

$$610403 \cdot \frac{(0,93 - 0,1)}{100} = 5066,34 \text{ (м³/ч)},$$

$$5066,34 \cdot 0,768 = 3890,9 \text{ (кг/ч)},$$

где 0,768 — плотность водяных паров при нормальных условиях, кг/м³.

Средняя температура конденсации водяных паров:

$$t_{\text{ср}} = \frac{78 + 40}{2} = 59^\circ\text{C}.$$

Тогда тепло конденсации водяных паров:

$$Q_{\text{конд}}^{\text{H}_2\text{O}} = 3890,9 \cdot 2360517,8 = 9184,54 \cdot 10^6 \text{ (Дж/ч)},$$

где 2360517,8 — теплота парообразования воды при 59°C.

Тепло охлаждения сконденсировавшегося метанола

$$Q_{\text{охл}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 19814,29 \cdot 2616,75(56 - 40) = 829,58 \cdot 10^6 \text{ (Дж/ч)},$$

где 2616,75 — теплоемкость метанола Дж/(кг·°C).

Тепло охлаждения сконденсировавшихся водяных паров

$$Q_{\text{охл}}^{\text{H}_2\text{O}} = 3890,9 \cdot 4161,67(59 - 40) = 307,66 \cdot 10^6 \text{ (Дж/ч)},$$

где 4161,67 — теплоемкость воды, Дж/(кг·°C).

Количество тепла, отнимаемого от газовой смеси при охлаждении от 72 до 40°C

Количество сконденсировавшегося метанола-сырца за 1 ч:

$$13856,15 + 5066,34 = 18922,49 \text{ (м}^3\text{)},$$

количество остывшего газа

$$610403 - 18922,49 = 591480,51 \text{ (м}^3\text{)}$$

Средняя температура газовой смеси:

$$t_{\text{ср}} = \frac{72 + 40}{2} = 56 \text{ (°C)}.$$

Тепло охлаждения газа:

$$Q_{\text{охл.г}}^* = 591480,51 \cdot 0,455 \cdot 3235,56(72 - 40) = 27864,5 \cdot 10^6 \text{ (Дж/ч)},$$

где 0,455 — плотность газовой смеси, кг/м³.

Общая тепловая нагрузка на конденсатор:

$$Q = (42885,61 + 22564,7 + 9184,54 + 829,58 + 307,66 + 27864,5) 10^6 = 103636,59 \cdot 10^6 \text{ (Дж/ч)}.$$

В последнее время в нашей стране и за рубежом задействованы агрегаты синтеза метанола с использованием низкотемпературных катализаторов. Техно-экономические показатели процесса синтеза метанола при низких давлениях и температуре значительно превосходят показатели процесса синтеза метанола лучшего действующего производства по старой технологии — конверсия природного газа при атмосферном давлении, с использованием O_2 на цинкохромовом катализаторе синтеза метанола и др. (табл. 36).

Годовой экономический эффект на принятую в расчете мощность составит:

$$6,8 \cdot 160000 = 1 \text{ млн. } 88 \text{ тыс. руб.}$$

Таблица 36. Сопоставление основных технико-экономических показателей получения метанола

Показатели	Единицы измерения	Лучшее действующее производство (цинкохромовый катализатор)	Новое производство (медьсодержащий катализатор)	Снижение затрат
Капиталовложения по сравниваемому кругу объектов	руб./т	76,1	48,4	27,70
Заводская себестоимость	руб./т	63,09	59,61	3,48
Приведенные затраты	руб./т	72,22	65,42	6,80
Производительность труда	%	180	100	80

Из табл. 36 очевидны преимущества разработанной схемы — производительность труда увеличивается в 1,8 раза, приведенные затраты снижаются на 10,4 %, а заводская себестоимость — на 6 %.

РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА HNO_3 СРЕДНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Технология производства HNO_3 состоит из двух стадий. Первая стадия связана с процессом окисления NH_3 до NO по реакции



Вторая стадия производства HNO_3 средней концентрации связана с процессом окисления NO и абсорбции полученного NO_2 водой с получением HNO_3



Суммарная реакция образования HNO_3 из NH_3 без учета побочных может быть представлена уравнением



До сих пор при производстве HNO_3 средней концентрации (48—65 % HNO_3) применяли давления газов от $1 \cdot 10^5$ до $9 \cdot 10^5$ Па. В СССР широко распространена схема получения HNO_3 под комбинированным давлением, в которой NH_3 окисляется при атмосферном давлении, а абсорбция NO происходит под давлением

Таблица 37. Техничко-экономические показатели азотнокислотных систем

Показатели	Система		
	башенная	комбинированная ($1 \cdot 10^5$ — $3,5 \cdot 10^5$ Па)	под давлением $7,3 \cdot 10^5$ Па
Степень окисления аммиака, %	97,0	97,0	95,7
Общая степень абсорбции оксидов азота	98	98,5	99,5
Расход на 1 т продукции			
NH_3 , т	0,29	0,29	0,29
платина, г	0,052	0,049	0,165
электроэнергия, кВт·ч	130	220	0
вода, м ³	150	160	170
Удельные капиталовложения на 1 т годовой мощности, руб.	28,6	26,0	15,0
Расход нержавеющей стали, т на 1 т в сутки	2,1	1,05	0,57
Содержание оксидов азота в выхлопных газах, %	0,25	0,15	0,005
Концентрация продукционной кислоты, %	47—49	48—50	56—60
Мощность агрегата, т/сутки	100—200	140	360
Себестоимость, HNO_3 (при стоимости NH_3 60 руб./т), руб.	25,0	26,9	22,4

$3,5 \cdot 10^5$ Па. В последнее время строятся агрегаты для получения HNO_3 под давлением $7,3 \cdot 10^5$ и $11 \cdot 10^5$ Па.

Техничко-экономические показатели азотнокислотных систем приведены в табл. 37.

Как видно из приведенных данных, применение повышенного давления, в особенности при абсорбции оксидов азота, позволяет получить более концентрированную продукцию, уменьшить содержание оксидов азота с выхлопными газами, резко снизить удельный объем аппаратуры, удельные капитальные затраты и площадь застройки, а также себестоимость HNO_3 .

В настоящее время разрабатываются системы получения HNO_3 под давлением $1 \cdot 10^5$ — $12 \cdot 10^5$ Па во всех стадиях и системы комбинированные, в которых NH_3 будет окисляться под давлением $4 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$ — $8 \cdot 10^5$ Па, а газы будут абсорбироваться под давлением $10 \cdot 10^5$ — $16 \cdot 10^5$ — $25 \cdot 10^5$ Па.

Одновременно с этим намечается резкое увеличение мощности установок вплоть до 1100—2500 т кислоты в сутки на одном агрегате.

Все вновь строящиеся системы получения HNO_3 не должны выбрасывать в атмосферу выхлопные газы с содержанием оксидов азота выше санитарной нормы — 0,005 %.

Принимаем основные показатели проектируемого агрегата: давление при окислении NH_3 $8 \cdot 10^5$ Па, при абсорбции оксидов азота $16 \cdot 10^5$ Па; мощность агрегата 1500 т кислоты в сутки; концентрация продукционной кислоты 65 %; содержание оксидов азота в выхлопных газах 0,005 %.

Другие показатели технологического режима и конструктивные особенности агрегата будут выбираться на основе физико-химических закономерностей процесса.

§ 1. СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ HNO_3 СРЕДНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Для расчета установки получения HNO_3 средней концентрации примем схему, приведенную на рис. 43.

Тщательно очищенный от пыли и катализаторных ядов воздух сжимается в турбокомпрессорах K_1 и K_2 до $8 \cdot 10^5$ Па. Затем большая часть воздуха после турбокомпрессора K_2 с температурой около 150°C поступает в теплообменник 1, где подогревается до 350°C и направляется в смеситель 2. Сюда же поступает предварительно очищенный газообразный перегретый NH_3 , полученный в испарителе 3 и в перегревателе 4.

Воздушноаммиачная смесь проходит фильтр 5 и подвергается катализу в контактном аппарате 6.

Полученные нитрозные газы проходят параллельно работающие теплообменники 7 и 8, затем 1 и далее теплообменник 9, в которых снимается тепло реакции окисления NH_3 .

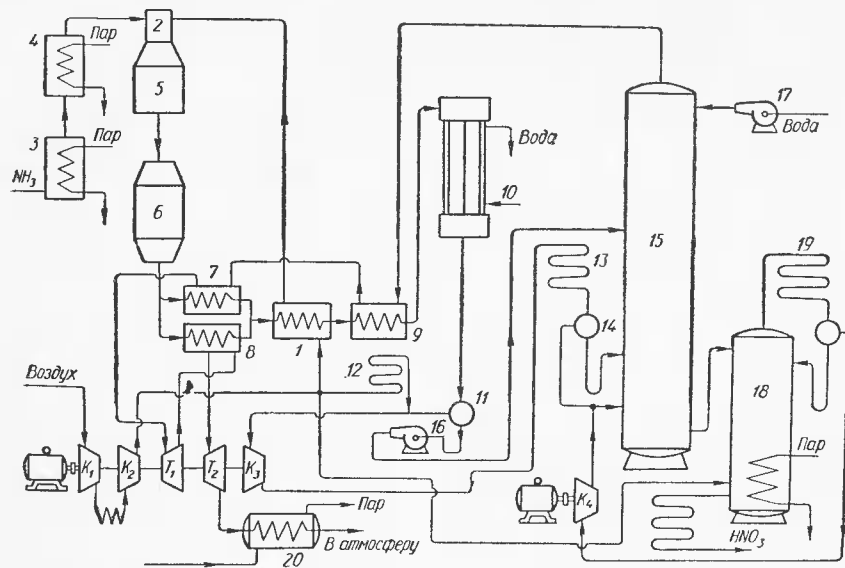


Рис. 43. Схема установки для производства азотной кислоты средней концентрации под комбинированным давлением 0,8–1,6 МПа.

В скоростном холодильнике 10 происходит охлаждение, частичное окисление NO, конденсация паров воды и образование HNO_3 . Полученный конденсат отделяется в сепараторе 11. Далее к охлажденным нитрозным газам вводится добавочный воздух, отбираемый после турбокомпрессора K_2 и охлажденный в холодильнике 12.

Затем нитрозные газы дожимаются в турбокомпрессоре K_3 до $16 \cdot 10^5$ Па, проходят холодильник-конденсатор 13 и после сепаратора 14 поступают в абсорбционную колонну 15. В нее же поступает газ из сепаратора и конденсат HNO_3 . На верхние тарелки поступает конденсат HNO_3 из сепаратора 11, предварительно сжатый в компрессоре 16 до $16 \cdot 10^5$ Па.

В абсорбционную колонну 15 подается с помощью насоса 17 очищенная вода. HNO_3 из низа абсорбционной колонны 15, содержащая растворенные оксиды азота, поступает в отбелочную колонну 18. Здесь продукционная кислота нагревается при низком давлении, и через нее продувают воздух, т. е. происходит отбелка. Для продувки кислоты подается воздух после турбокомпрессора K_2 . Отдувочные газы проходят холодильник 19, турбокомпрессор K_4 и после сжатия до $16 \cdot 10^5$ Па присоединяются к основному потоку нитрозных газов, поступающих в абсорбционную колонну 15. Продувочные газы можно присоединять непосредственно к нитрозным газам перед турбокомпрессором K_3 .

Выхлопные нитрозные газы после абсорбционной колонны 15 подогреваются в теплообменниках 9 и затем 7 и расширяются в газовой турбине T_1 до $8 \cdot 10^5$ Па. Затем подогреваются в теплообменнике 8 и расширяются в турбине T_2 почти до атмосферного давления. Выхлопные газы оставшееся тепло отдают в паровом котле 20 и выбрасываются в атмосферу.

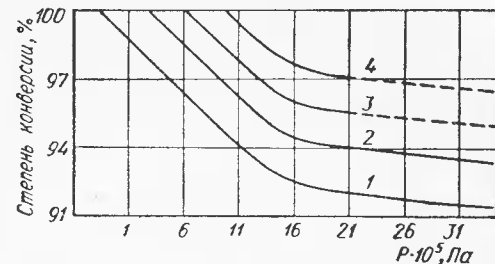


Рис. 44. Выход NO в зависимости от температуры и давления при оптимальном времени контакта газа с катализатором: 1 — 900°C; 2 — 950°C; 3 — 980°C; 4 — 1010°C.

§ 2. РАСЧЕТ КОНТАКТНОГО УЗЛА

Обоснование технологического режима

При окислении NH_3 на платинородиевопалладиевом катализаторе под давлением необходимо соответственно повышать температурный режим процесса, что видно из рис. 44. При выборе температуры конверсии NH_3 необходимо учитывать возрастание удельных потерь платинового катализатора, которые (рис. 45) сильно увеличиваются выше 950°C. Удельные потери платинового катализатора (93% Pt, 3% Rh, 4% Pd) можно определить по эмпирическому уравнению

$$\beta = 1,54 \cdot 10^{-12} T^4 - 3,94, \quad (183)$$

где β — удельные потери платины, г/т HNO_3 ; T — температура конверсии, К.

Достижение высокого выхода NO и уменьшение потерь катализатора определяет выбор температурного режима конверсии NH_3 .

Оптимальную температуру катализа можно определить по формуле Е. И. Перлова:

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 111 \lg \left[\frac{\theta_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^n \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{0,21}}{\theta_2 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^n \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{0,21}} \right], \quad (184)$$

где Δt — приращение оптимальной температуры контактного окисления NH_3 при изменении переменных; t_1 , θ_1 , P_1 и m_1 — соответ-

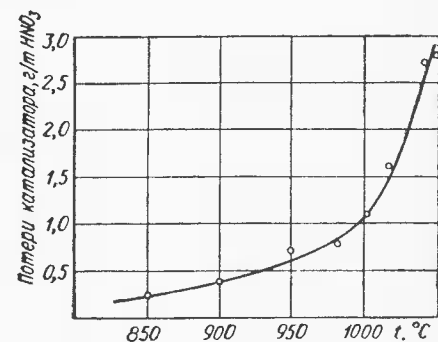


Рис. 45. Потери катализатора (93% Pt; 3% Rh и 4% Pd) в зависимости от температуры конверсии NH_3 при 0,1 МПа.

ственно оптимальная температура контактного окисления NH_3 , критерий подобия, давление и количество сеток при атмосферном давлении; t_2 — оптимальная температура контактного окисления NH_3 при заданных значениях критерия подобия Θ , давления P_2 и количества сеток m_2 ; n — показатель, зависящий от состава и длительности работы платинородиевопалладиевых сеток, изменяющийся от 0,7 до 1; $t_2 - t_1$ можно определить при $n = 1$ по номограмме (В. И. Атрощенко, Е. И. Перлов «Номограммы в технологии азотной кислоты». Л., «Химия», 1972, с. 12).

При условии $t_1 = 810^\circ\text{C}$; $\Theta = 0,0230$; $P_1 = 1 \cdot 10^5$ Па; $m_1 = 3$; $\Theta_2 = 0,014$; $P_2 = 8 \cdot 10^5$ Па; $m_2 = 14$ получим

$$\frac{\Theta_2 P_2}{\Theta_1 P_1} = \frac{0,023 \cdot 8 \cdot 10^5}{0,014 \cdot 1 \cdot 10^5} = 13,1;$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{14}{3} = 4,65.$$

По номограмме имеем $t_2 - t_1 = 110^\circ\text{C}$, т. е. $t_1 = 810 + 110 = 920^\circ\text{C}$. При увеличении степени улавливания Pt и снижения затрат на катализатор оптимальная температура катализа повышается до 930°C . Для обеспечения 96%-ного выхода NO под давлением $8 \cdot 10^5$ Па необходимо температуру довести до 930°C .

На определение оптимального содержания NH_3 в аммиачновоздушной смеси влияет несколько факторов. Так, повышение температуры катализа до 930°C вызывает необходимость соответственно повышать температуру подогрева аммиачновоздушной смеси и концентрацию NH_3 в газе. Как видно из рис. 46 для устранения предварительного окисления NH_3 , связанного с его превращением в N_2 , необходимо понижать степень подогрева аммиачновоздушной смеси и стремиться по возможности использовать повышение содержания NH_3 в аммиачновоздушной смеси. Предельно допустимое содержание NH_3 в аммиачновоздушной смеси, как это

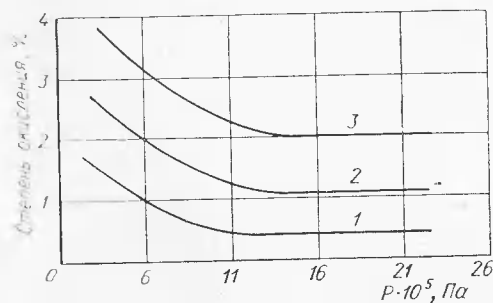


Рис. 46. Влияние давления и температуры подогрева аммиачновоздушной смеси на степень предварительного окисления NH_3 до N_2 :
1 — 250°C ; 2 — 300°C ; 3 — 400°C .

видно из рис. 47, составляет около 11,5%. Получение более концентрированных оксидов азота после катализа, обедненных O_2 , позволяет снизить степень образования HNO_3 в скоростном холодильнике и тем самым добиться повышения содержания оксидов азота, поступающих в абсорбционную колонну. Изменение концентрации HNO_3 , образующейся в скоростном холодильнике, при-

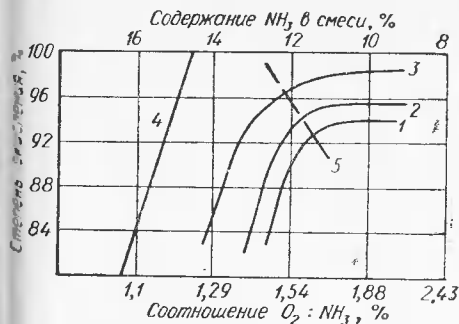


Рис. 47. Влияние соотношения $\text{O}_2:\text{NH}_3$ на выход NO на платинородиевопалладиевом катализаторе при давлении 0,8 МПа:

1, 2, 3 — температура конверсии соответственно 870°C , 900°C и 950°C ; 4 — теоретическое соотношение $\text{O}_2:\text{NH}_3$; 5 — оптимальное соотношение $\text{O}_2:\text{NH}_3$.

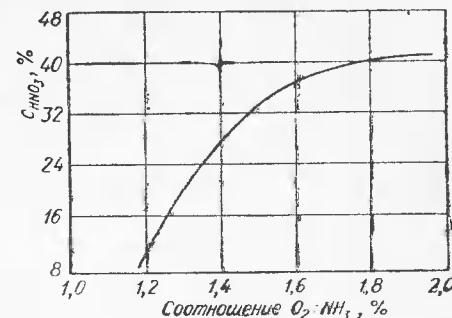


Рис. 48. Влияние соотношения $\text{O}_2:\text{NH}_3$ в аммиачновоздушной смеси и давления на изменение концентрации HNO_3 в скоростном холодильнике (давление 0,8 МПа, температура охлаждения газа от 330 до 45°C , время охлаждения 0,78 с).

ведено на рис. 48. Поддержание содержания NH_3 в аммиачновоздушной смеси 11,5% позволит получить конденсат в скоростном холодильнике около 36% HNO_3 и повысить парциальное давление нитрозных газов, направляемых в абсорбционную колонну.

Составление материального баланса контактного узла

Теоретический расход NH_3 на 1 т HNO_3 согласно уравнению (182) составит:

$$\frac{17}{63} \cdot 1000 = 270 \text{ (кг)}.$$

Фактический расход NH_3 при степени конверсии 96% и степени абсорбции оксидов азота 99,99% составит:

$$\frac{270}{0,96 \cdot 0,9999} = 282 \text{ (кг)}.$$

Общий расход NH_3 за 1 ч

$$\frac{1500 \cdot 282}{24} = 17600 \text{ (кг)}, \text{ или } \frac{17600}{17} = 1035 \text{ (кмоль)}.$$

Часовой расход воздуха при содержании в аммиачновоздушной смеси 11,5% NH_3 составит:

$$\frac{1035(100 - 11,5)}{11,5} = 7970 \text{ (кмоль)}.$$

В нем содержится O_2

$$7970 \cdot 0,21 = 1670 \text{ кмоль, или } 53500 \text{ кг}.$$

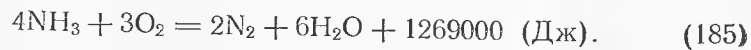
Количество других газов, поступающих с воздухом, составит $7970 \cdot 0,79 = 6300$ (кмоль), или 176400 кг.

Содержание паров воды даже при полном насыщении воздуха при 25°C и $8 \cdot 10^5$ Па 0,4 %, поэтому в расчете эту цифру не учитываем.

Количество и состав аммиачновоздушной смеси, поступающей в контактный аппарат:

	кмоль	об. %	кг	мас. %
NH_3	1035	11,5	17600	7,12
O_2	1670	18,6	53500	21,60
N_2	6300	69,9	176400	71,28
Всего	9005	100,0	247500	100,00

В контактном реакторе реакция (179) протекает на 96 %, а реакция



на 4 %.

Образованием N_2O пренебрегаем.

Образуется NO и N_2 :

$$1035 \cdot 0,96 = 994 \text{ (кмоль)}, \text{ или } 29820 \text{ кг};$$

$$1035 \cdot 0,04 \cdot 0,5 = 20,5 \text{ кмоль};$$

паров воды

$$1035 \cdot 1,5 = 1552 \text{ (кмоль)}, \text{ или } 27980 \text{ кг}.$$

При образовании NO и N_2 связалось O_2

$$1035 \cdot 0,96 \cdot 1,25 + 1035 \cdot 0,04 \cdot 0,75 = 1272 \text{ (кмоль)},$$

осталось O_2 в нитрозном газе

$$1670 - 1272 = 398 \text{ (кмоль)}, \text{ или } 12740 \text{ кг}.$$

Количество N_2 в нитрозном газе

$$6300 + 20,5 = 6320,5 \text{ (кмоль)}, \text{ или } 176960 \text{ кг}.$$

Количество и состав нитрозных газов, выходящих из контактного реактора:

	кмоль	об. %	кг	мас. %
NO	994,0	10,7	29800	12,00
O_2	398,0	4,3	127200	5,20
H_2O	1552,0	16,75	28000	11,30
N_2	6320,5	68,25	176800	71,50
Всего	9264,5	100,00	247320	100,00

Расчет необходимого количества катализатора

Предельная степень превращения NH_3 в NO определяется по уравнению

$$\alpha_{\text{пр}} = 3,9 T_{\text{K}}^{0,46} P^{-0,02}, \quad (186)$$

где T_{K} — температура катализа, К; P — давление газа при катализе, ат.

$$\alpha_{\text{пр}} = 3,9(930 + 273)^{0,46} \cdot 8^{-0,02} = 97,7\% = 0,977.$$

Время контакта аммиачновоздушной смеси с катализатором определяем из уравнения

$$\frac{dp_{\text{NO}}}{d\tau} = K \frac{p_{\text{NH}_3} - p_{\text{NH}_3\text{по}}}{p_{\text{NO}}}. \quad (187)$$

Откуда

$$\tau = \frac{1}{K} \left[\alpha_{\text{пр}} \ln \frac{\alpha_{\text{пр}}}{\alpha_{\text{пр}} - \alpha} - \alpha \right], \quad (188)$$

где $\alpha_{\text{пр}}$ — предельная степень превращения; α — степень превращения NH_3 в оксиды азота за время τ ; τ — время контакта газа с катализаторными сетками; K — константа скорости реакции. Она равна

$$K = A \cdot 10^5 e^{-\frac{33494}{RT}}, \quad (189)$$

где R — газовая постоянная (8,29 Дж/(моль·°C)); 33494 — энергия активации, Дж/моль. Подставляем значения величин и определяем

$$\begin{aligned} A \cdot 10^6 &= 9 \cdot 10^5 e^{-0,013 P^2} - 3,5 \cdot 10^3 P + 7,8 \cdot 10^5 = \\ &= 9 \cdot 10^5 e^{-0,013 \cdot 8^2} - 3,5 \cdot 10^3 \cdot 8 + 7,8 \cdot 10^5 = 1143600. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} K &= 1143600 e^{-\frac{33494}{8,29 \cdot 1203}} = 32500, \\ \tau &= \frac{1}{32500} \left[0,977 \cdot 2,31 \lg \frac{0,977}{0,977 - 0,96} - 0,96 \right] = 0,95 \cdot 10^{-4} \text{ с}. \end{aligned}$$

Количество необходимых платинородиевопалладиевых сеток, диаметром ниток 0,009 см и числом плетения 1024 на 1 см², рассчитываем по уравнению

$$m = 1,43 + 1,57P,$$

где P — давление газа, Па. Подставляем значения величин

$$m = 1,43 + 1,57P = 1,43 + 1,57 \cdot 8 = 14 \text{ шт.}$$

Берем с запасом (16 штук) с учетом постепенного отравления их.

Расчет предельной степени превращения NH_3 в NO ($\alpha_{\text{пр}}$, %) и времени контакта газа с катализатором можно определить по номограммам (рис. 49 и 50).

Соединяем прямой линией заданные значения m (количество платиновых сеток, штук) и P (давление, Па) и продолжаем ее до пересечения с немой шкалой I (рис. 49). Полученную по ней

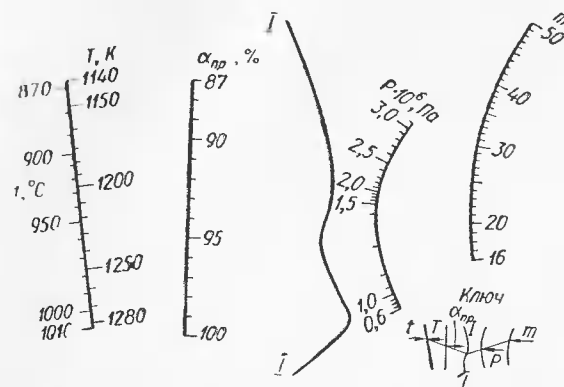


Рис. 49. Номограмма для определения предельного выхода NO на платинородиевопалладиевом катализаторе.

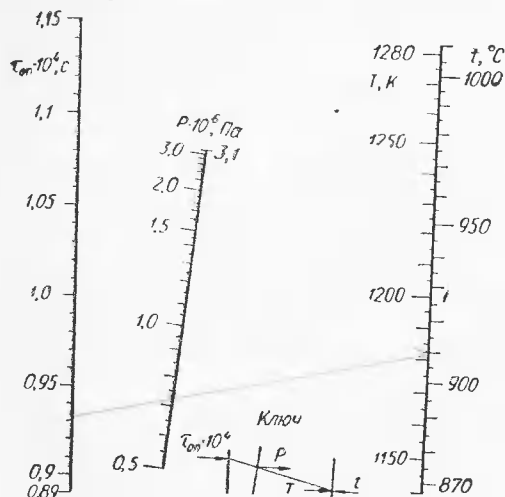


Рис. 50. Номограмма для определения оптимального времени конверсии NH_3 в NO на платинородиевопалладиевом катализаторе.

вавшийся катализатор (платиноидные сетки и слой неплатинового катализатора — активного и стойкого при данной температуре), расчет производим, исходя из экспериментальных исследований.

Количество платиноидных сеток диаметром нитей 0,009 см должно составлять не менее половины от нормального, расчетного количества.

Слой неплатинового катализатора в 50 мм заменяет две пла-

точку соединим с заданным значением $T(K)$ и отсчитываем $\alpha_{пр}$ (предельный выход NO, %) в точке пересечения I и T .

По этой номограмме можно находить температуру, отвечающую предельному значению выхода NO.

По номограмме (рис. 50) можно определить оптимальное время конверсии NH_3 в NO. Для получения ответа необходимо провести прямую, проходящую через точки T и P до τ .

При усредненных данных ($1 \cdot 10^5$ — $8 \cdot 10^5$ Па и концентрации NH_3 10—11%) время контакта газа с катализатором при $900^\circ C$ можно определить по эмпирическому уравнению:

$$\lg \tau = -0,1075 \times \alpha + 7,02 \times 10^{-6} \alpha^3, \quad (191)$$

где α — степень конверсии NH_3 , об. %.

По номограмме (рис. 49) $\alpha_{пр} = 96\%$ и по номограмме (рис. 50) $\tau \cdot 10^4 = 0,94$. Если применяется комбиниро-

тиноидные сетки. Высота слоя в данном случае активированного и термостойкого железохромового катализатора составит

$$h = \frac{50 \cdot \frac{m}{2}}{2} = \frac{50 \cdot 8}{2} = 200 \text{ мм.}$$

Площадь сечения контактных платиноидных сеток будет равна

$$S = \frac{100 \tau V_0 T_K P_H}{1,1 m d P_K 273 (1 - 1,57 d \sqrt{n})}, \quad (192)$$

где τ — время катализа, с ($0,95 \cdot 10^{-4}$ с); V_0 — объем аммиачновоздушной смеси при $0^\circ C$ и атмосферном давлении; T_K — температура конверсии ($1203 K$); m — расчетное количество платиноидных сеток (14 штук); d — диаметр нитей сеток (0,009 см); P_H — начальное давление газа ($1 \cdot 10^5$ Па); P_K — давление газа при катализе ($8 \cdot 10^5$ Па); n — число плетений на 1 см^2 сетки (1024).

Объем аммиачновоздушной смеси, проходящей за 1 с через катализатор:

$$V_0 = \frac{9005 + 9264,5}{2} \cdot 22,4 = 56,8 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Площадь сечения:

$$S = \frac{100 \cdot 0,95 \cdot 10^{-4} \cdot 56,8 \cdot 1203 \cdot 1 \cdot 10^5}{1,1 \cdot 14 \cdot 0,009 \cdot 8 \cdot 10^5 \cdot 273 (1 - 1,57 \cdot 0,009 \sqrt{1024})} = 3,92 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Далее определяем диаметр контактных сеток

$$D = \sqrt{\frac{4S}{n}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 3,92}{3,14}} = 2,24 \text{ (м)}.$$

Таким же будет и внутренний диаметр кольца, в котором зажимаются платиноидные сетки. Общий диаметр сеток с учетом их зажима в кольцо составит

$$2,24 + 2 \cdot 0,05 = 2,34 \text{ (м)}.$$

Поверхность 1 м^2 сетки

$$\frac{3,14 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10000} = 1,81 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Общая поверхность всех сеток равна

$$F = 1,81 \cdot 16 \cdot 3,92 = 114 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Напряженность 1 м^2 активной поверхности сеток в сутки составит:

$$\frac{17600 \cdot 24}{114} = 4220 \text{ (кг } NH_3\text{)}.$$

Общая масса сеток при массе 1 м² сеток 875 г.

$$875 \cdot 16 \cdot 3,92 = 55000 \text{ г.}$$

Напряженность 1 г платиноидных сеток в сутки составит:

$$\frac{17600 \cdot 24}{55000} = 7,7 \text{ (кг NH}_3\text{)}.$$

Составление теплового баланса контактного узла

Приход тепла вследствие реакций окисления NH₃ (179) и (185) в час (в кДж/кмоль):

$$Q_1 = \frac{908000}{4} \cdot 0,96 \cdot 1035 = 225200000,$$

$$Q_2 = \frac{1269000}{4} \cdot 0,04 \cdot 1035 = 13120000.$$

Приход тепла с аммиачновоздушной смесью

$$Q_3 = mC_p t_x,$$

где m — количество поступающей аммиачновоздушной смеси, кмоль; C_p — средние молярные теплоемкости компонентов газа, кДж/(кмоль·°C) (при температурах 0—300°C $C_p^{\text{NH}_3} = 39,4$ кДж/(кмоль·°C), $C_p^{\text{O}_2} = 30,5$; $C_p^{\text{N}_2} = 29,43$); t_x — температура аммиачновоздушной смеси, °C.

$$Q_3 = [1035 \cdot 39,4 + 1670 \cdot 30,5 + 6300 \cdot 29,43] t_x = 277050 t_x.$$

Расход тепла с выходящими после катализа нитрозными газами будет:

$$Q_4 = (994 \cdot 32,1 + 398 \cdot 32,8 + 1552 \cdot 38,3 + 6320 \cdot 31,2) 930 = 281000000 \text{ кДж,}$$

где средние молярные теплоемкости в пределах 0—950°C соответственно $C_p^{\text{NO}} = 32,1$; $C_p^{\text{O}_2} = 32,8$; $C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 38,3$; $C_p^{\text{N}_2} = 31,2$ кДж/(кмоль·°C).

Потери тепла путем излучения, вызывающие снижение температуры сеток, принимаем 1%, т. е.:

$$Q_5 = 0,01 \cdot 281000000 = 2810000 \text{ (кДж)}.$$

Исходя из прихода и расхода тепла определяем температуру аммиачновоздушной смеси, поступающей в контактный аппарат

$$225200000 + 13120000 + 277050 t_x = 281000000 + 2810000,$$

$$t_x = 165^\circ\text{C}.$$

Определим тепло, приносимое NH₃ при 120°C

$$Q_6 = mC_p t = 1035 \cdot 36,2 \cdot 120 = 4480000 \text{ (кДж)}.$$

Тогда для обеспечения температуры аммиачновоздушной смеси, поступающей в конвертор, 165°C необходимо подогревать воздух до температуры

$$t_{\text{возд}} = \frac{277050 \cdot 165 - 4480000}{(6300 + 1670) 29,5} = 174^\circ\text{C},$$

где 6300 + 1670 — количество воздуха; 29,5 средняя теплоемкость воздуха в пределах 0—200°C.

С учетом потерь температура воздуха составит 185°C.

Количество тепла, приносимого воздухом, будет

$$Q_7 = (6300 + 1670) 29,5 \cdot 185 = 43550000 \text{ (кДж)}.$$

Примем температуру нитрозного газа, выходящего из теплообменника 9 (см. рис. 43) и входящего в скоростной холодильник 10, равной 200°C. Тогда количество уносимого из теплообменника тепла, составит

$$Q_8 = (994 \cdot 29,45 + 398 \cdot 30,05 + 1552 \cdot 33,85 + 6320 \cdot 29,05) 200 = 55350000 \text{ (кДж)},$$

где средние молярные теплоемкости в пределах 0—200°C соответственно $C_p^{\text{NO}} = 29,45$; $C_p^{\text{O}_2} = 30,05$; $C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 33,85$; $C_p^{\text{N}_2} = 29,05$ кДж/(кмоль·°C).

Количество тепла, передаваемое в теплообменниках 7, 8, 1 и 9, составит

$$Q_9 = Q_4 - Q_8 = 281000000 - 55350000 = 225650000 \text{ (кДж)}.$$

Количество тепла, забираемое воздухом в теплообменнике 1, при температуре его поступления из компрессора 150°C составит

$$Q_{10} = 7970 \cdot 29,5 (185 - 150) = 8250000 \text{ (кДж)}.$$

Тогда количество тепла, передаваемое нитрозным газом в теплообменниках 7, 8 и 9, составит

$$Q_{11} = Q_9 - Q_{10} = 225650000 - 8250000 \approx 217 \cdot 10^6 \text{ (кДж)}.$$

§ 3. СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА СКОРОСТНОГО ХОЛОДИЛЬНИКА

По практическим данным в первом холодильнике погружного типа при охлаждении нитрозного газа с содержанием O₂ 6,5—7% до 35—40°C под давлением 8·10⁵ Па образуется конденсат в виде 48%-ного раствора HNO₃ (рис. 51).

По нашим данным (см. рис. 49) при малом содержании O₂ в нитрозном газе (соотношение O₂:NH₃ равно 1,6) в холодильнике погружного типа образуется 36%-ный раствор HNO₃.

Применяя пластинчатый тип холодильника, можно добиться содержания HNO₃ в конденсате до 30%.

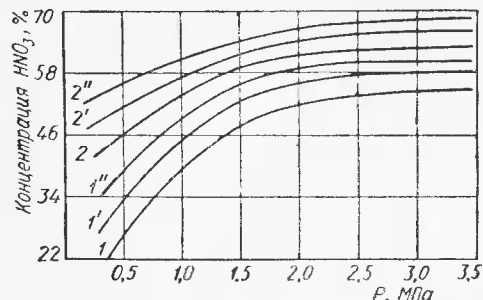


Рис. 51. Концентрация HNO_3 , образующейся в первом холодильнике (1) при охлаждении до 40–70°C и во втором холодильнике (2) при охлаждении до 20–30°C при времени охлаждения нитрозного газа: 1—1 с; 1'—0,8 с; 1''—0,6 с; 2—1,4 с; 2'—1 с; 2''—0,7 с (соотношение $\text{O}_2:\text{NH}_3$ при получении NO равно 1,9–2).

22,6%-ная степень превращения оксидов азота в HNO_3 .

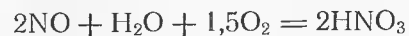
Состав нитрозного газа, поступающего из теплообменников в скоростной холодильник, следующий:

	кмоль	об. %	кг	мас. %
NO	994,0	10,7	29842	12,0
O_2	398,0	4,3	12720	5,2
H_2O	1552,0	16,75	28000	11,3
N_2	6320,5	68,25	176800	71,5
Всего	9264,5	100,00	247300	100,0

Количество NO, превращенного в HNO_3 :

$$994 \cdot 0,226 = 224 \text{ (кмоль)}.$$

На образование HNO_3 по реакции



расходуется воды

$$224 \cdot 0,5 = 112 \text{ (кмоль)}.$$

Количество конденсирующейся воды (x) при образовании 36%-ного раствора HNO_3 составит:

$$\frac{224 \cdot 63 \cdot 100}{224 \cdot 63 + x \cdot 18} = 36x.$$

Откуда $x = 1392$ кмоль.

Для расчета примем, что при охлаждении газа до 45°C образуется 36%-ный раствор HNO_3 .

Парциальное давление паров воды при этих условиях составляет $5 \cdot 10^3$ Па, что соответствует

$$\frac{38 \cdot 100 \cdot 0,1}{760 \cdot 0,8} = 0,62 \text{ (}\%)$$

паров воды в выходящем газе. Степень конденсации паров воды

$$\frac{16,75 - 0,62}{16,75} \cdot 100 = 96,3 \text{ (}\%).$$

Как видно из рис. 52, этим данным соответствует

22,6%-ная степень превращения оксидов азота в HNO_3 .

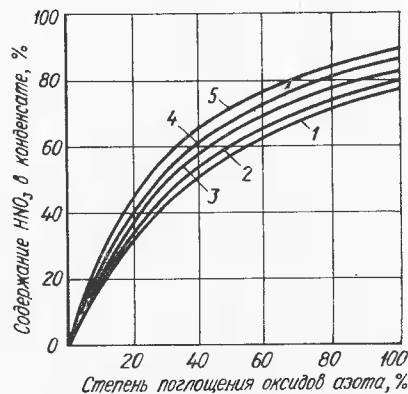


Рис. 52. Зависимость содержания HNO_3 в конденсате от степени к конденсации водяных паров и поглощения оксидов азота:

1—степень конденсации водяных паров 100%; 2—90%; 3—80%; 4—70%; 5—60%.

Общее количество выделившейся воды:

$$112 + 1392 = 1504 \text{ (кмоль)}.$$

Количество паров воды, остающейся в газе,

$$1552 - 1504 = 48 \text{ (кмоль)}.$$

Количество образующейся HNO_3 в виде 36%-ного раствора:

$$224 + 1392 = 1616 \text{ кмоль}.$$

Состав конденсата

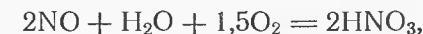
$$\text{HNO}_3 - 224 \cdot 63 = 14200 \text{ (кг) или } 36\%;$$

$$\text{H}_2\text{O} - 1392 \cdot 18 = 25100 \text{ (кг) или } 64\%.$$

Всего — 39300 кг.

Этот конденсат направляется с помощью насоса в среднюю часть абсорбционной колонны.

Количество O_2 , израсходованного на образование HNO_3 по реакции



равно $224 \cdot 0,75 = 168$ (кмоль).

Количество O_2 , израсходованного на дополнительное окисление NO по реакции (180), равно

$$(994 - 224) \cdot 0,5 \cdot 0,09 = 34,6 \text{ (кмоль)},$$

где 0,09 — принятая степень окисления.

Тогда в газе O_2 останется:

$$398 - 168 - 34,6 = 195,4 \text{ (кмоль)},$$

NO_2 образуется:

$$(994 - 224) \cdot 0,09 = 69,4 \text{ (кмоль)},$$

а NO остается:

$$(994 - 224) \cdot 0,91 = 700,6 \text{ (кмоль)}.$$

Газ, выходящий из скоростного холодильника, будет следующего состава:

	кмоль	об. %	кг
NO	700,6	9,53	21000
NO_2	69,4	0,95	3180
O_2	195,4	2,56	6240
H_2O	48,0	0,65	860
N_2	6320,5	86,31	176800
Всего	7333,9	100,00	208080

Соотношение между парциальным давлением NO и NO_2 в выходящем газе должно соответствовать равновесному давлению над 36%-ным раствором HNO_3 при 45°C.

$$p_{\text{NO}} = 0,0953 \cdot 8 \cdot 10^5 = 0,762 \cdot 10^5 \text{ Па (0,762 атм);}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,0095 \cdot 8 \cdot 10^5 = 0,0760 \cdot 10^5 \text{ Па (0,076 атм).}$$

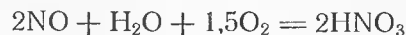
$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} = \frac{0,762}{0,076^3} = 1740; \lg K_1 = 3,24.$$

Это соответствует значениям константы равновесия системы. Размеры скоростного холодильника рассчитываются по коэффициентам теплопередачи и по времени окисления NO, равному

$$\frac{994 - 700,6}{994} 100 = 29,1 \%$$

§ 4. РАСЧЕТ ДОБАВОЧНОГО ВОЗДУХА И ВОДЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ HNO_3

Общее количество O_2 , необходимого для получения из NO азотной кислоты при 99,96%-ной абсорбции (0,005% NO на выходе), соответственно уравнению



составит

$$994 \cdot 0,9996 \cdot 1,5 \cdot 0,5 = 745 \text{ (кмоль).}$$

Добавочно O_2 необходимо

$$745 - 398 = 347 \text{ (кмоль).}$$

N_2 , вводимый с этим O_2 воздуха,

$$347 \cdot \frac{0,79}{0,21} = 1305 \text{ (кмоль).}$$

Для ускорения процесса образования HNO_3 необходим избыток O_2 . Максимальная скорость реакции окисления NO при использовании воздуха достигается при содержании O_2 в нитрозных газах 6,9%.

Минимальный объем абсорбционной колонны достигается при избытке O_2 в количестве 5,2%.

Если исходить из экономии энергии на продвижение газа и снижения капитальных затрат на абсорбционный узел, то оптимальное содержание O_2 в выхлопном газе составляет около 2—3%. Примем избыточное количество O_2 в отходящем газе 4%. На практике добавочное количество воздуха можно уменьшить или перераспределить. Вместе с ним вводится N_2 в количестве

$$4 \cdot \frac{0,79}{0,21} = 15,05 \text{ (%).}$$

Содержание паров воды в выхлопных газах при 30°C (упругость паров $4,2 \cdot 10^3$ Па) и давлении $15 \cdot 10^5$ Па составляет

$$\frac{31,5}{760} \cdot \frac{100 \cdot 1 \cdot 10^5}{15 \cdot 10^5} = 0,28 \text{ (%).}$$

Потери оксидов азота составляют

$$994 \cdot \frac{100 - 99,96}{100} = 0,04 \text{ (кмоль).}$$

Общее количество выхлопных газов можно вычислить из уравнения

$$x = 0,04 + 0,04x + 0,0028x + 6320,5 + 1305 + 0,1505x.$$

Откуда $x = 9460$ кмоль.

Из них на долю избыточного O_2 приходится:

$$9460 \cdot 0,04 = 378 \text{ (кмоль),}$$

а на долю N_2 :

$$9460 \cdot 0,1505 = 1422 \text{ (кмоль).}$$

Общее количество воздуха, вводимого в отбелочную и поглотительную колонну:

$$\text{O}_2 - 347 + 378 = 725 \text{ (кмоль);}$$

$$\text{N}_2 - 1305 + 1422 = 2727 \text{ (кмоль).}$$

$$\text{Всего} - 3452 \text{ кмоль.}$$

Количество паров воды:

$$9460 \cdot 0,0028 = 26,4 \text{ (кмоль).}$$

Состав выхлопных паров будет следующим:

	кмоль	об. %
NO	0,04	0,005
O_2	378,00	4,000
N_2	9047,50	95,715
H_2O	26,40	0,280
Всего	9451,94	100,000

Количество воды, необходимой для образования 100%-ной HNO_3 , составляет:

$$994 \cdot 0,5 = 492 \text{ (кмоль).}$$

Количество воды, необходимой для получения 65%-го раствора HNO_3 :

$$\frac{994 \cdot 63(100 - 65)}{65 \cdot 18} = 1880 \text{ (кмоль).}$$

С учетом влажности выхлопного газа и реакционной воды в колонну следует вводить чистой воды

$$492 + 1880 + 26,4 - 1552 = 846,4 \text{ (кмоль).}$$

§ 5. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ НА КОМПРЕССИЮ ВОЗДУХА И НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

Газ, выходящий из скоростного холодильника, имеет состав:

	кмоль	об. %	кг
NO	700,6	9,53	21000
NO ₂	69,4	0,95	3180
O ₂	195,4	2,56	6240
H ₂ O	48,0	0,65	860
N ₂	6320,5	86,31	176800
Всего	7333,9	100,00	208080

К этому газу вводится дополнительный воздух, после чего полученная смесь сжимается турбокомпрессором до $16 \cdot 10^5$ Па и поступает через холодильник-конденсатор в абсорбционную колонну. Часть воздуха проходит через отбелочную колонну и затем с продувочными газами также направляется в колонну. Для упрощения расчета примем, что в холодильник-конденсатор поступает весь воздух сразу и что образовавшийся в нем конденсат вместе с нитрозными газами также идет в абсорбционную колонну.

Количество воздуха, добавленного в холодильник-конденсатор и в отбелочную колонну, будет: O₂ — 725 кмоль; N₂ — 2727 кмоль; всего — 3452 кмоль.

Ниже приводится состав нитрозного газа, поступающего в компрессор нитрозного газа, где он сжимается от $7,6 \cdot 10^5$ до $16 \cdot 10^5$ Па:

	кмоль	об. %	кг
NO	700,6	6,50	21000
NO ₂	69,4	0,64	3280
O ₂	920,4	8,53	29420
H ₂ O	48,0	0,44	860
N ₂	9047,5	83,79	253400
Всего	10785,9	100,00	307760

Воздух, который необходим для окисления NH₃ и дополнительный сжимаются от $0,95 \cdot 10^5$ до $8 \cdot 10^5$ Па.

Количество этого воздуха следующее:

$$\begin{aligned} \text{O}_2 &= 1670 + 725 = 2395 \text{ (кмоль)}; \\ \text{N}_2 &= 6300 + 2727 = 9027 \text{ (кмоль)}. \end{aligned}$$

$$\text{Всего} = 7970 + 3452 = 11422 \text{ (кмоль)}.$$

Для сжатия воздуха и нитрозных газов берем трехступенчатый турбокомпрессор центробежного типа с промежуточным охлаждением.

Определим температуру газа на выходе из первой ступени компрессии

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K} \cdot \frac{1}{\eta}}, \quad (194)$$

где T_1 — температура газа на входе, равная 303 К; P_1 — давление газа на входе, равное $0,95 \cdot 10^5$ Па; P_2 — давление газа после первой ступени сжатия, равное $2,75 \cdot 10^5$ Па; K — показатель адиабаты, равный 1,4; η — адиабатический коэффициент полезного действия, равный 0,8.

$$T_2 = 303 \left(\frac{2,75 \cdot 10^5}{0,95 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 443 \text{ (К)}.$$

Работу, потребляемую первой ступенью турбокомпрессора, определяем по уравнению

$$L = 8,31 \nu T_1 \frac{K}{K-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right] \text{ (кДж)}, \quad (195)$$

где ν — количество сжимаемого воздуха равное 11422 кмоль/ч; T_1 — температура поступающего воздуха, равна 303 К; P_1 и P_2 — начальное и конечное давление воздуха, равные соответственно $0,95 \cdot 10^5$ и $2,75 \cdot 10^5$ Па.

$$\begin{aligned} L_1 &= 8,31 \cdot 11422 \cdot 303 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \left[\left(\frac{2,75 \cdot 10^5}{0,95 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = \\ &= 3626 \cdot 10^4 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

При внутреннем к.п.д. = 0,8 и механическом к.п.д. = 0,98 мощность, потребляемая первой ступенью турбокомпрессора, составляет

$$N_1 = \frac{3626 \cdot 10^4}{3600 \cdot 0,8 \cdot 0,98} = 12850 \text{ (кВт)}.$$

В промежуточном холодильнике между первой и второй ступенью компрессора воздух охлаждается от 170 до 40°C.

Определим температуру воздуха после второй ступени сжатия

$$T_3 = (273 + 40) \left(\frac{8 \cdot 10^5}{2,75 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 456 \text{ (К)} = 183^\circ\text{C}.$$

Примем, что на пути до теплообменника температура воздуха снижается до 150°C.

Работа, потребляемая второй ступенью компрессора, составляет:

$$\begin{aligned} L_2 &= 8,31 \cdot 11422 \cdot 313 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \left[\left(\frac{8 \cdot 10^5}{2,75 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = \\ &= 3745 \cdot 10^4 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

Тогда мощность второй ступени компрессора составит:

$$N_2 = \frac{3745 \cdot 10^4}{3600 \cdot 0,8 \cdot 0,98} = 13220 \text{ (кВт)}.$$

Определим температуру нитрозных газов после третьей ступени компрессора.

Газ сжимается от $8 \cdot 10^5$ до $16 \cdot 10^5$ Па. Начальную температуру газа примем 40°C . Тогда

$$T_4 = (273 + 40) \left(\frac{16 \cdot 10^5}{8 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 402 \text{ (K)}.$$

Работа, потребляемая третьей ступенью компрессора, составляет:

$$L_3 = 8,31 \cdot 10785,9 \cdot 313 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \left[\left(\frac{16 \cdot 10^5}{8 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = 2155 \cdot 10^4 \text{ (кДж)}.$$

Тогда

$$N_3 = \frac{2155 \cdot 10^4}{3600 \cdot 0,8 \cdot 0,98} = 7650 \text{ (кВт)}.$$

Общая мощность привода компрессора составит:

$$12850 + 13320 + 7650 = 33720 \text{ (кВт)}.$$

Затраты на сжатие газа до $16 \cdot 10^5$ Па на 1 т продукции (HNO_3) будут:

$$\frac{33720 \cdot 24}{1500} = 540 \text{ кВт} \cdot \text{ч} (1944 \cdot 10^3 \text{ кДж}).$$

§ 6. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ, ВЫРАБАТЫВАЕМОЙ В ГАЗОВЫХ ТУРБИНАХ

Состав выхлопных газов:

	кмоль	об. %
NO	0,04	0,005
O ₂	378,00	4,0
N ₂	9047,50	95,715
H ₂ O	26,4	0,28
Всего	9451,94	100,000

Этот газ подогревается в теплообменнике 9 (см. рис. 43), затем в теплообменнике 7, расширяется в газовой турбине от $13 \cdot 10^5$ до $4,5 \cdot 10^5$ Па, подогревается в теплообменнике 8, далее расширяется до $1,5 \cdot 10^5$ Па и поступает в паровой котел.

В первую ступень газовой турбины выхлопной газ поступает с температурой 790°C .

Определим температуру газа после расширения в первой ступени по уравнению (194)

$$T_2 = (790 + 273) \left(\frac{4,5 \cdot 10^5}{13 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 833 \text{ (K)} = 560^\circ\text{C}.$$

Определим температуру газа после расширения во второй ступени

$$T_3 = (790 + 273) \left(\frac{1,5 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 850 \text{ (K)} = 577^\circ\text{C}.$$

Найдем количество тепла, которое несут 9451,94 кмоль выхлопных газов, при температурах 790, 560 и 577°C .

$$Q_1 = 9451,94 \cdot 30,9 \cdot 790 = 230 \cdot 10^6 \text{ (кДж)};$$

$$Q_2 = 9451,94 \cdot 30,05 \cdot 560 = 159 \cdot 10^6 \text{ (кДж)};$$

$$Q_3 = 9451,94 \cdot 30,05 \cdot 577 = 163 \cdot 10^6 \text{ (кДж)}.$$

Количество энергии, возвращаемое газовой турбиной в первой и второй ступенях

$$(230 \cdot 10^6 - 159 \cdot 10^6) + 230 \cdot 10^6 - 163 \cdot 10^6 = 138 \cdot 10^6 \text{ (кДж)}.$$

Мощность газовой турбины при механическом к.п.д. = 0,98 составит:

$$\frac{138 \cdot 10^6 \cdot 0,98}{3600} = 38500 \text{ (кВт)}$$

при потребности компрессоров 33720 кВт.

Однако общая передача тепла в теплообменниках 7, 8 и 9 $218 \cdot 10^6$ кДж. Недостающую энергию можно взять, если вместо парового котла установить теплообменник с использованием поступающего в него тепла для предварительного подогрева выхлопного газа между теплообменниками 9 и 1.

$$Q = 163 \cdot 10^6 - (218 \cdot 10^6 - 138 \cdot 10^6) = 83,8 \cdot 10^6 \text{ (кДж)}.$$

§ 7. РАСЧЕТ ХОЛОДИЛЬНИКА-КОНДЕНСАТОРА

Считаем, что температура нитрозного газа понизится до 35°C , а давление нитрозного газа упадет до $158 \cdot 10^5$ Па.

Упругость паров воды над 65%-ным раствором HNO_3 при этой температуре составляет $1,6 \cdot 10^3$ Па (11,6 мм рт. ст.). Это соответствует:

$$\frac{11,6 \cdot 100 \cdot 1 \cdot 10^5}{760 \cdot 15,8 \cdot 10^5} = 0,096 \text{ (\%)}.$$

Допускаем, что NO окислится на 95%. Тогда на его окисление уйдет O_2

$$\frac{700,6 \cdot 0,95}{2} = 333 \text{ (кмоль)}.$$

На выходе из холодильника газ содержит x паров воды. Это количество можно определить, составив равенство.

$$\frac{x}{x + (10785,9 - 333)} = \frac{11,6 \cdot 1 \cdot 10^5}{760 \cdot 15,8 \cdot 10^5},$$

откуда $x = 10,1$ кмоль.

Сконденсируется паров воды

$$48 - 10,1 = 37,9 \text{ (кмоль)}.$$

В этом количестве воды будет растворено y моногидрата с образованием 65%-ного раствора HNO_3 :

$$\frac{y}{y + 37,9 \cdot 18 \frac{18y}{63,2}} \cdot 100 = 65;$$

$$y = 1000 \text{ кг} = 15,9 \text{ кмоль}.$$

Состав конденсата: HNO_3 — 15,9 кмоль (1000 кг); H_2O — 29,9 кмоль (539 кг). Всего — 45,8 кмоль (1539 кг).

Вследствие окисления получится NO_2

$$69,4 + 700,6 \cdot 0,95 = 735,0 \text{ (кмоль)},$$

останется NO

$$700,6(1 - 0,95) = 35,0 \text{ (кмоль)}.$$

Образование HNO_3 определяют по уравнению достижения равновесия второй реакции с учетом коэффициентов достижения равновесия, зависящих от основных технологических параметров и конструктивных особенностей тарелок.

Расчет ведем от тарелки к тарелке до достижения расчетной степени поглощения оксидов азота. Этим определяем необходимое число тарелок.

Объемная скорость нитрозного газа v при 35°C и среднем давлении

$$P = \frac{15,8 + 14,8 \cdot 10^5}{2} = 15,3 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$v = \frac{(10399,1 + 9451,94) \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot 22,4(273 + 35)}{2 \cdot 15,3 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot 3600} = 4,56 \text{ (м}^3/\text{с)}.$$

Принимая линейную скорость газа w в свободном объеме равной 0,4 м/с, найдем площадь сечения абсорбционной колонны

$$F = \frac{v}{w} = \frac{4,56}{0,4} = 11,4 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Диаметр колонны будет равен

$$D = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 11,4}{\pi}} = 3,8 \text{ (м)}.$$

Примем расстояние между слоем жидкости в нижней части колонны и первой тарелкой равной 1 м. Тогда окислительный объем под первой тарелкой составит

$$\frac{\pi D^2}{4} h = \frac{3,14 \cdot 3,8^2}{4} \cdot 1 = 11,35 \text{ (м}^3\text{)},$$

а секундный объем проходящего газа:

$$\frac{10399,1 \cdot 22,4(273 + 35) \cdot 1 \cdot 10^5}{15,8 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot 3600} = 4,63 \text{ (м}^3/\text{с)}.$$

Время пребывания нитрозного газа в окислительном объеме под первой тарелкой составит:

$$\tau = \frac{11,35}{4,63} = 2,45 \text{ (с)}.$$

Для определения степени окисления NO за это время воспользуемся уравнением

$$\tau K a^2 P^2 = \frac{\alpha}{(\gamma - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(\gamma - 1)^2} 2,31g \frac{\gamma(1 - \alpha)}{(\gamma - \alpha)}, \quad (196):$$

где τ — время окисления, с; K — константа скорости реакции; $2a$ — концентрация NO, об.%; P — общее давление газа, ат; γ — отношение содержания O_2 к половинному количеству NO, $\gamma = \frac{b}{a}$.

Представляем следующие значения величин в уравнение (196): $2a = 0,41$; $a = 0,205$; $b = 5,64$; $P = 15,8$; $\tau = 2,45$; $\gamma = \frac{5,64}{0,205} = 27,5$; при 35°C $K = 0,00408$, и определяем α :

$$2,45 = \frac{1}{0,00408 \cdot 0,205^2 \cdot 15,8^2} \left[\frac{\alpha}{(27,5 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(27,5 - 1)^2} \cdot 2,31g \frac{27,5(1 - \alpha)}{(27,5 - \alpha)} \right].$$

Откуда $\alpha = 0,72$.

Степень окисления NO можно определить по номограмме В. А. Каржавина и В. С. Багдасаряна (рис. 53). Находим значение $\tau K a^2 P^2$ и γ и по этим значениям определяем α .

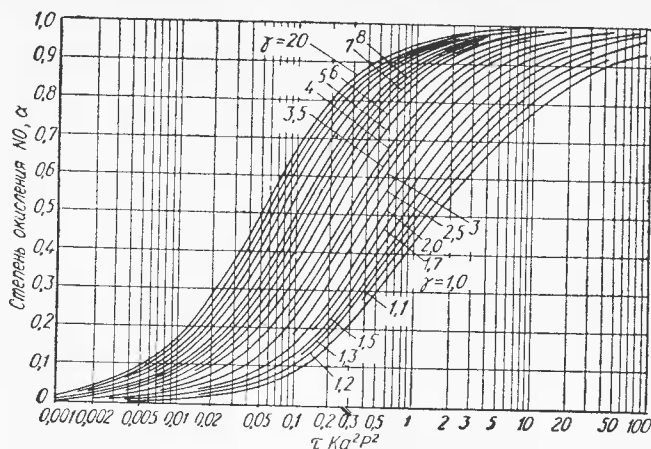


Рис. 53. Помограмма для определения времени окисления NO.

Образовалось NO₂, останется O₂

$$920,4 - 333 = 587,4 \text{ (кмоль)}.$$

После реакции (181) останется NO₂

$$735 - 1,5 \cdot 15,9 = 711,1 \text{ (кмоль)}$$

и образуется NO

$$35 + 0,5 \cdot 15,9 = 43,0 \text{ (кмоль)}.$$

Состав газа после холодильника-конденсатора:

	кмоль	об. %
NO	43,0	0,41
NO ₂	711,1	6,73
O ₂	587,4	5,64
H ₂ O	10,1	0,10
N ₂	9047,5	87,12
Всего	10399,1	100,00

Правильность результата будет проверена дальше.

§ 8. РАСЧЕТ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ ПО ТАРЕЛКАМ

Число тарелок абсорбционной колонны рассчитывают по реакциям (180) и (181), определяющим скорость процесса образования HNO₃.

Образование NO₂ рассчитывают по времени пребывания нитрозных газов в свободном окислительном объеме между тарелками:

$$43 \cdot 0,72 = 32 \text{ (кмоль)}.$$

После окисления получается NO₂

$$711,1 + 43 \cdot 0,72 = 742,1,$$

остается NO

$$43(1 - 0,72) = 12,0$$

и O₂ в газе:

$$587,4 - 43 \cdot 0,72 \cdot 0,5 = 571,9.$$

Состав газа после окисления под первой тарелкой будет следующим:

	кмоль	об. %
NO	12,0	0,11
NO ₂	742,1	7,12
O ₂	571,9	5,48
H ₂ O	10,1	0,10
N ₂	9047,5	87,11
Всего	10383,6	100,00

Скорость массообмена между оксидами азота и растворами HNO₃ рассчитаем по коэффициентам скорости достижения равновесного состояния.

Равновесную концентрацию NO₂ x над 65%-ным раствором HNO₃ на первой тарелке согласно реакции (181) определяем по уравнению

$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 3a + b + 2c, \quad (197)$$

где $K_1 = \frac{p_{NO}}{p_{NO_2}^3}$ — константа равновесия, ат⁻²; $K_2 = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$ — кон-

станта равновесия, ат; x — равновесное парциальное давление NO₂, ат; a, b, c — парциальное давление начального газа, соответственно NO, NO₂, N₂O₄, ат.

Частную константу равновесия K_1 можно найти по таблице, составленной В. С. Багдасаряном и Е. И. Перловым, или по диаграмме (рис. 54), составленной по данным Бердика и Фрида, а также по уравнениям:

$$\lg K_1 = 8,561 - 0,1114c_{HNO_3} \text{ при } 25^\circ\text{C};$$

$$\lg K_1 = 8,1137 - 0,1114c_{HNO_3} \text{ при } 30^\circ\text{C};$$

$$\lg K_1 = 7,957 - 0,1114c_{HNO_3} \text{ при } 40^\circ\text{C};$$

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114c_{HNO_3} \text{ при } 40^\circ\text{C}.$$

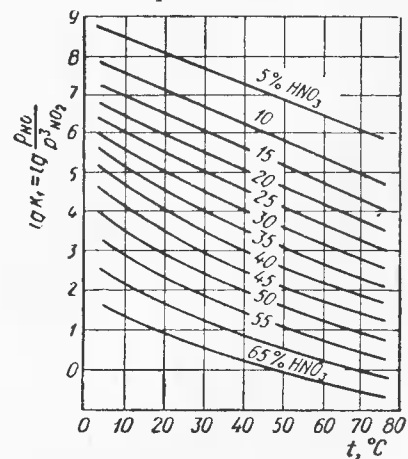


Рис. 54. Зависимость частных констант равновесия реакции оксидов азота с растворами HNO₃.

Е. И. Перлов вывел уравнения для расчета частной константы равновесия при низких концентрациях HNO_3 (от 10% до 0,01%) и при температурах от 20 до 70°C:

$$\lg K_1 = 10,8 - 0,039t - 3\lg[c_{\text{HNO}_3}(1 - 0,02c_{\text{HNO}_3} + 0,001 \cdot c_{\text{HNO}_3}^2)], \quad (198)$$

(по данным Бердика и Фрида)

$$\lg K_1 = 12,0 - 0,064t - 3\lg[c_{\text{HNO}_3}(1 - 0,046c_{\text{HNO}_3} + 0,0026c_{\text{HNO}_3}^2)]. \quad (199)$$

(по данным Терещенко, Панова, Позина)

По исследованиям Л. Я. Терещенко, В. П. Панова и М. Е. Позина значение K_1 можно определить по уравнениям: для растворов HNO_3 от 0% до 62%-ной концентрации:

$$\lg K_1 = 2,188 \cdot 10^7 T^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 T^{-1,424} c_{\text{HNO}_3} \quad (200)$$

или растворов HNO_3 62—80%-ной концентрации:

$$\lg K_1 = 14,55 - 3,6 \cdot 10^2 T - (3,67 - 5,56 \cdot 10^{-3} T) \lg c_{\text{HNO}_3}. \quad (201)$$

Значение K_2 нужно рассчитывать по уравнению Боденштейна

$$\lg K_2 = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00484T - 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,062. \quad (202)$$

Значение константы равновесия K_2 находим по тому уравнению, которым пользовались исследователи при расчете K_1 , в данном случае (при пользовании K_1 , найденными названными выше авторами) по уравнению Боденштейна

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251.$$

Для 65%-ного раствора HNO_3 ($c_{\text{HNO}_3} = 65\%$) при 35°C

$$\lg K_1 = 7,957 - 0,1114 \cdot 65,$$

откуда $K_1 = 5,3$.

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{(273 + 35)} + \lg(273 + 35) + 6,251;$$

откуда $K_2 = 0,26$.

Парциальное давление оксидов азота в газе, поступающем на первую тарелку под давлением 15,8 ат, следующее:

	NO	NO ₂ +2N ₂ O ₄
Количество, кмоль	12	742,1
Давление, ат	0,018	1,13

Подставляем значение величин в уравнение (197) и определяем x :

$$3 \cdot 5,3x^3 + \frac{2x^2}{0,26} + x = 3 \cdot 0,018 + 1,13,$$

откуда $x = 0,275$ ат = $0,278 \cdot 10^5$ Па.

Парциальное давление всех оксидов азота в состоянии равновесия (в конечном газе):

$$p_p = K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 5,3 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{0,26} + x = 5,3 \cdot 0,275^3 + \frac{2 \cdot 0,275^2}{0,26} + 0,275 = 0,967 \text{ (ат)} = 0,98 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Парциальное давление всех оксидов азота в начальном газе

$$p_n = a + b + 2c = 0,018 + 1,13 = 1,148 \text{ (ат)} = 1,16 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Уменьшение парциального давления оксидов азота вследствие их частичного превращения в HNO_3 составит:

$$\Delta p_T = p_n - p_p = 1,148 - 0,967 = 0,181 \text{ (ат)} = 0,183 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

К.п.д. тарелки, или кинетический фактор — коэффициент достижения равновесия η , зависит от многих факторов. На основе экспериментальных исследований по абсорбции оксидов азота под давлением от 7 до 40 ат ($7 \cdot 10^5$ — $40 \cdot 10^5$ Па) В. И. Атрощенко, Л. В. Конвисар и В. И. Конвисар вывели уравнение, которое применяют для расчета новых схем получения HNO_3 под давлением 7—25 ат ($7 \cdot 10^5$ — $2,5 \cdot 10^5$ Па):

$$\eta = \frac{8,73 P^{0,15} c_{\text{NO}+\text{NO}_2}^{0,1} \alpha^{0,4} H^{0,15} c_{\text{HNO}_3}^{0,1}}{\omega^{0,26} d^{0,15} S^{0,13} T^{0,87}}, \quad (203)$$

где η — к.п.д. тарелки, доли ед.; P — давление газа, атм; $c_{\text{NO}+\text{NO}_2}$ — концентрация исходного газного газа, об.%; α — окисленность газного газа, доли ед.; H — высота перелива жидкости на тарелке, м; c_{HNO_3} — концентрация HNO_3 , %; ω — скорость газа в полном сечении колонны, м/с; d — диаметр отверстий в ситчатой тарелке, м; S — свободное сечение ситчатой тарелки, доли ед.; T — температура кислоты, К; 8,73 — коэффициент A , учитывающий изменение концентрации газа.

Этот коэффициент для концентрации газного газа до 0,25 об. % ($\text{NO} + \text{NO}_2$) будет $A = 8,73$; для концентрации газа от 0,25 до 0,06 об. % ($\text{NO} + \text{NO}_2$)

$$A_1 = 15,4 - 18,8 c_{\text{NO}+\text{NO}_2},$$

а для концентрации газа менее 0,06 об. % ($\text{NO} + \text{NO}_2$):

$$A_2 = \frac{1}{0,0201 + 0,814 c_{\text{NO} + \text{NO}_2}}.$$

На основе исследований, проведенных В. И. Атрощенко, Е. И. Кордышем, В. И. Конвисаром, М. Т. Ивахненко и другими, Е. И. Перлов вывел общие уравнения, дающие, правда, в области повышенных давлений завышенные коэффициенты:

при $Re_n \leq 2300$:

$$\frac{\rho_a}{1,5} = \frac{0,165(abh)^{0,185} P^{0,296} c_{\text{HNO}_3}^{0,2} h_{\text{сл}}^{0,5}}{w^{0,185} d^{0,3} \left(\frac{T}{273}\right)^{1,7} \exp(2,6S)} \quad (204)$$

и при $Re_n > 2300$

$$\frac{\eta_a}{1,5} = \frac{0,044(abh)^{0,185} P^{0,296} c_{\text{HNO}_3}^{0,2} h_{\text{сл}}^{0,5}}{w^{0,635} d^{0,45} \left(\frac{T}{273}\right)^{1,7} \exp(2,6S)} \quad (205)$$

$$\text{где } Re_n = \frac{wd_n}{\gamma'}; \quad d_n = \sqrt{\frac{6\sigma'd}{\gamma'}};$$

η — к.п.д. тарелки, доли ед.; γ' — кинематическая вязкость раствора, $\text{м}^2/\text{с}$; σ' — поверхностное натяжение, $\text{кг}/\text{м}$; γ' — плотность жидкой фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$; d — диаметр отверстий в тарелке, м ; α — степень окисленности питрозного исходного газа, доли ед.; a — суммарное содержание оксидов азота в газе, доли ед.; b — содержание O_2 в газе, доли ед.; h — расстояние между тарелками, м ; $h_{\text{сл}}$ — высота сливного порога, м ; S — свободное сечение отверстий тарелки, доли ед.; T — температура, К ; c_{HNO_3} — концентрация HNO_3 , мас.%; w — скорость газа в общем сечении колонны, $\text{м}/\text{с}$.

Вести процесс желательно в режиме $Re_n \leq 2300$.

Некоторые обоснования к выбранным условиям процесса и конструкции колонны. Уменьшение диаметра отверстий на тарелках и их свободного сечения позволяет увеличивать массообмен, но одновременно это приводит к увеличению гидравлического сопротивления и соответственно к потере давления в колонне. Кроме того, изготовление тарелок с малым размером отверстий технически сложно. На основании исследований целесообразно диаметр отверстий на тарелках принять 1,5 мм, а площадь свободного сечения $S = 4\%$.

Окислительный размер между тарелками в нижней части колонны можно было бы взять незначительным, но здесь он контролируется относительно большим по размеру холодильником. Поэтому расстояние между тарелками примем равным 0,57 м, а высоту перелива жидкости на тарелке — 70 мм

$$\eta = \frac{8,73 \cdot 15,8^{0,15} \cdot 7,23^{0,1} \cdot 0,98^{0,4} \cdot 65^{0,1}}{0,4^{0,26} \cdot 0,0015^{0,15} \cdot 0,04^{0,13} (273 + 35)^{0,87}} = 0,568.$$

С учетом к.п.д. тарелки практическое уменьшение парциального давления оксидов азота:

$$\Delta p_{\text{пр}} = \Delta p_{\text{т}} \eta = 0,181 \cdot 0,568 = 0,1028 \text{ (ат)} = 0,104 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Количество оксидов азота, превращенных в HNO_3 , составляет:

$$f = \frac{\Delta p_{\text{пр}}}{a + b + 2c} Q = \frac{\Delta p_{\text{пр}}}{P_{\text{н}}} Q,$$

где Q — количество оксидов азота в поступающем газе, кмоль .

$$f = (742,1 + 12,0) \frac{0,1028}{1,148} = 67,53 \text{ (кмоль)}.$$

На образование кислоты по реакции (181) расходуется NO_2 :

$$1,5f = 1,5 \cdot 67,53 = 101,3 \text{ (кмоль)}.$$

При этом по той же реакции регенерировалось NO

$$0,5f = 0,5 \cdot 67,53 = 33,77 \text{ (кмоль)}.$$

После первой тарелки в газе содержится

$$\text{NO}_2 - 742,1 - 101,3 = 640,8 \text{ (кмоль)};$$

$$\text{NO} - 12,0 + 33,77 = 45,77 \text{ (кмоль)}.$$

На образование моногидрата кислоты расходуется воды:

$$0,5f = 0,5 \cdot 67,53 = 33,77 \text{ (кмоль)}.$$

Состав газа после первой тарелки будет следующим:

	кмоль	об. %
NO	45,77	0,44
NO ₂	640,8	6,21
O ₂	571,9	5,54
H ₂ O	10,0	0,10
N ₂	9047,5	87,71
Всего	10316,07	100,00

Определим количество кислоты, образующейся на верхних тарелках колонны

$$994,0 \cdot 0,9999 - 67,53 = 926,37 \text{ (кмоль)},$$

где 994,0 — общее количество оксидов азота; 0,9999 — степень абсорбции оксидов азота; 67,53 — количество кислоты, образовавшейся на первой тарелке.

Количество H_2O в кислоте, стекающей с первой тарелки

$$1880 + 33,77 = 1913,77 \text{ (кмоль)},$$

где 1880 — количество H_2O , заключенное в продукционной HNO_3 ; 33,77 — количество H_2O , необходимое для образования моногидрата на первой тарелке.

Определим концентрацию кислоты, стекающей со второй тарелки

$$\frac{926,37 \cdot 63 \cdot 100}{926,37 \cdot 63 + 1913,77 \cdot 18} = 63,56 \text{ (\%)}. \quad (206)$$

Снижение давления за счет гидравлического сопротивления составит:

$$\Delta P = 4978 \frac{(w + 0,127)}{(d + 1,075)(S + 5,185)} \frac{\gamma_{65}}{\gamma_{26}}, \quad (206)$$

где w — линейная скорость газа в свободном сечении колонны, м/с; d — диаметр отверстий на тарелках, мм; S — свободное сечение отверстий на тарелках, %; γ — плотность 65 и 26%-ной кислоты, кг/м³.

Тогда

$$\Delta P = 4978 \frac{(0,4 + 0,127)}{(1,5 + 1,075)(4 + 5,185)} \cdot \frac{1377}{1153} = 150 \text{ (мм вод. ст.)} = 0,15 \text{ ат} = 0,152 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Определим объемную скорость газа

$$\frac{10316,07 \cdot 22,4(273 + 35)}{3600 \cdot 273(15,8 - 0,15)} = 4,63 \text{ (м}^3/\text{с)}.$$

Слой жидкости на тарелках принимаем равным 70 мм, высоту свободного окислительного объема 0,5 м, расстояние между тарелками 0,57 м.

Тогда свободный окислительный объем между первой и второй тарелками составит:

$$V_{св} = \frac{\pi D^2}{4} h = \frac{3,14 \cdot 3,8^2}{4} \cdot 0,5 = 5,67 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Продолжительность пребывания газа между первой и второй тарелками

$$\tau = \frac{V_{св}}{V_r} = \frac{5,67}{4,63} = 1,22 \text{ (с)}.$$

По этому времени определяем степень окисления NO между первой и второй тарелками и состав газа, поступающего на вторую тарелку.

Затем расчет повторяется так же, как и при расчете первой тарелки.

Тарелка, на которой концентрация HNO₃ будет равна концентрации конденсата, образовавшегося в скоростном холодильнике, и будет той, куда следует вводить этот конденсат (36%-ный раствор HNO₃).

Далее рассчитывают количество кислоты, которое должно образоваться на более верхних тарелках, и воды, поступающей с верхней тарелки.

От числа молей оксидов азота, поступивших на тарелку, отнимают число молей HNO₃, поступивших с конденсатом. Аналогично от количества молей воды на данной тарелке отнимают количество молей воды в конденсате.

Далее расчет продолжают до достижения заданного состава газа. Количество воды, поступающей в колонну, должно соответствовать ранее рассчитанному.

§ 9. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПЕРВОЙ ТАРЕЛКЕ

Приход тепла с газом

$$Q_1 = mC_p t,$$

где m — количество поступающих газов, равное 10399,1 кмоль; C_p — средняя молярная теплоемкость газов, равная в пределах 0—100°C 30,0 кДж/(кмоль·°C); t — температура поступающего газа, °C.

$$Q_1 = 10399,1 \cdot 30,0 \cdot 35 = 10800000 \text{ (кДж)}.$$

Приход тепла в результате окисления NO по реакции (180) равен

$$Q_2 = m q,$$

где m — количество окислившегося NO (равно 32 кмоль).

$$Q_2 = 32 \cdot \frac{112600}{2} = 1805000 \text{ (кДж)}.$$

Приход тепла от образования безводной HNO₃ по реакции (181)

$$Q_3 = m q = 80,8 \cdot \frac{73600}{2} = 2985000 \text{ (кДж)}.$$

Приход тепла от разбавления моногидрата до 65%-го раствора HNO₃

$$Q_4 = m q = 80,8 \cdot 19700 = 1590000 \text{ (кДж)}.$$

Если происходит конденсация паров воды, нужно учесть тепло конденсации. При большой разнице в температурах кислоты, стекающей с верхней тарелки, и кислоты на данной тарелке нужно учесть физическое тепло кислоты.

При более точных расчетах необходимо учитывать также тепло полимеризации NO₂.

Расход тепла с уходящими газами

$$Q_1 = mC_p t = 10302,8 \cdot 29,7 \cdot 35 = 10720000 \text{ (кДж)}.$$

Определим количество тепла, уносимого охлаждающей водой

$$Q = 10800000 + 1805000 + 2985000 + 1590000 - 10720000 = 6400000 \text{ (кДж)}.$$

Рассчитываем расход воды на отнятие тепла реакции при начальной температуре воды 20°C и конечной 25°C:

$$v = \frac{6400000}{4,187(25 - 20)1000} = 310 \text{ (м}^3/\text{ч)}.$$

Для определения поверхности змеевиков принимаем диаметр труб змеевиков $38 \times 2,5$ мм и количество труб в секции 36.

Скорость воды в трубках составляет:

$$w_{H_2O} = \frac{4v}{3600\pi d^2 n} = \frac{4 \cdot 310}{3600 \cdot 3,14 \cdot 0,033^2 \cdot 36} = 2,8 \text{ (м/с)}.$$

Коэффициент теплоотдачи от кислоты к стенке принимаем равным $2326 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}$.

Коэффициент теплоотдачи от стенки к воде определяем по уравнению:

$$\alpha_2 = \left(1 + 1,77 \cdot \frac{d}{R}\right) (1190 + 21,5 t_{cp} - 0,045 t)_{cp}^2 \cdot \frac{w^{0,8}}{w^{0,2}},$$

где d — диаметр трубок, равный $0,033$ м; R — радиус кривизны змеевика, равный $0,95$ м; t_{cp} — средняя температура воды, равная $22,5^\circ\text{C}$; w_{H_2O} — скорость движения воды, равная $2,8$ м/с.

$$\alpha_2 = \left(1 + 1,77 \cdot \frac{0,033}{0,95}\right) (1190 + 21,5 \cdot 22,5 - 0,045 \cdot 22,5^2) \frac{2,8^{0,8}}{0,033^{0,2}} = 7850 \text{ (ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}) = 9130 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Находим коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}},$$

где δ_1 — толщина стояка трубки ($0,0025$ м); δ_2 — толщина накипи на стенках ($0,0005$ м); λ_1 — коэффициент теплопроводности хромоникелевой стали, равный $17,45 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$; λ_2 — коэффициент теплопроводности накипи, $2,33 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$.

$$K = \frac{1}{\frac{1}{2326} + \frac{1}{9130} + \frac{0,0025}{17,45} + \frac{0,0005}{2,33}} = 1115 \text{ Вт/(м}^2 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

Средняя разность температур составляет:

$$\Delta t = \frac{35 - 35}{20 - 25} = \frac{10 + 15}{2} = 12,5.$$

Поверхность змеевиков на первой тарелке будет:

$$F = \frac{Q}{K \Delta t} = \frac{6400000}{4015 \cdot 12,5} = 129 \text{ (м}^2\text{)};$$

длина трубок

$$L = \frac{F}{\pi d} = \frac{129}{3,14 \cdot 0,0365} = 1120 \text{ (м)};$$

объем труб

$$n \frac{\pi \cdot d^2}{4} l = 36 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,038^2}{4} \cdot 1120 = 4,6 \text{ (м}^3\text{)},$$

объем межтарелочного пространства

$$\frac{\pi D^2}{4} l \cdot 0,57 = \frac{3,14 \cdot 3,8^2}{4} \cdot 0,57 = 6,4 \text{ (м}^3\text{)}.$$

По мере снижения скорости окисления вследствие уменьшения концентрации NO и NO_2 в верхней части колонны можно увеличивать расстояние между тарелками в соответствии с уравнением

$$h_n = \frac{13,2}{P_n} \left(1 + \frac{2A_n^{0,22}}{(100A_n)^{0,78}}\right),$$

где h_n — свободное расстояние между тарелками, м; P_n — давление на данной тарелке, Па; A_n — общая степень абсорбции, достигаемая на n -й тарелке, %.

В. И. Атрошенко совместно с В. С. Багдасаряном, Е. И. Перловым и В. К. Фурсиковой разработан метод расчета равновесного состава нитрозных газов над растворами HNO_3 через степень его окисленности и составлены соответствующие номограммы.

Используется известное уравнение равновесия для реакции (181) и реакции



$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x = 3a + b + c = A, \quad (208)$$

где K_1 — частная константа равновесия NO и NO_2 с HNO_3 , ат⁻² [$K_1 = f(c_{\text{HNO}_3}, t)$]; K_2 — константа равновесия NO_2 с N_2O_4 , ат [$K_2 = f(t)$]; a — парциальное давление NO до абсорбции, ат; b — парциальное давление NO_2 до абсорбции, ат; c — парциальное давление N_2O_4 до абсорбции, ат; x — парциальное давление NO_2 при равновесии, ат.

Обозначим через P — общее давление газа, ат; a_n — начальную концентрацию всех оксидов азота в исходном газе, в долях ед.; p_n — парциальное давление оксидов в начальном газе, ат; α_n — степень окисления оксидов азота в начальном газе, доли ед.; Тогда:

$$A = Pa_n(3 - 2\alpha_n); \quad (209)$$

или

$$A = p_n(3 - 2\alpha_n) = 2p_n(1,5 - \alpha_n). \quad (210)$$

Для определения равновесной степени окисления α_p составлена таблица, в которой α_p приведены в зависимости от $\lg \frac{A}{K_2}$ и $\lg K_1 K_2$.

Определив по таблице α_p , можно вычислить равновесный состав газа по уравнениям

$$p_p = \frac{p_n(1,5 - \alpha_p)}{1,5 - \alpha_p}; \quad (211)$$

$$p_{\text{NO}+2\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{2}{K_2} x^2 + x = \frac{p_n(1,5 - \alpha_p)\alpha_p}{1,5 - \alpha_p}, \quad (212)$$

где p_p — парциальное давление всех оксидов азота при равновесии, ат; $p_{\text{NO}+2\text{N}_2\text{O}_4}$ — парциальное давление $\text{NO} + 2\text{N}_2\text{O}_4$ при равновесии, ат.

Эти уравнения не учитывают изменения объема газа вследствие реакции.

Ниже приведена номограмма (рис. 55) для определения α_p , в которой вместо K_1 и K_2 даются сразу температуры и концентрация HNO_3 .

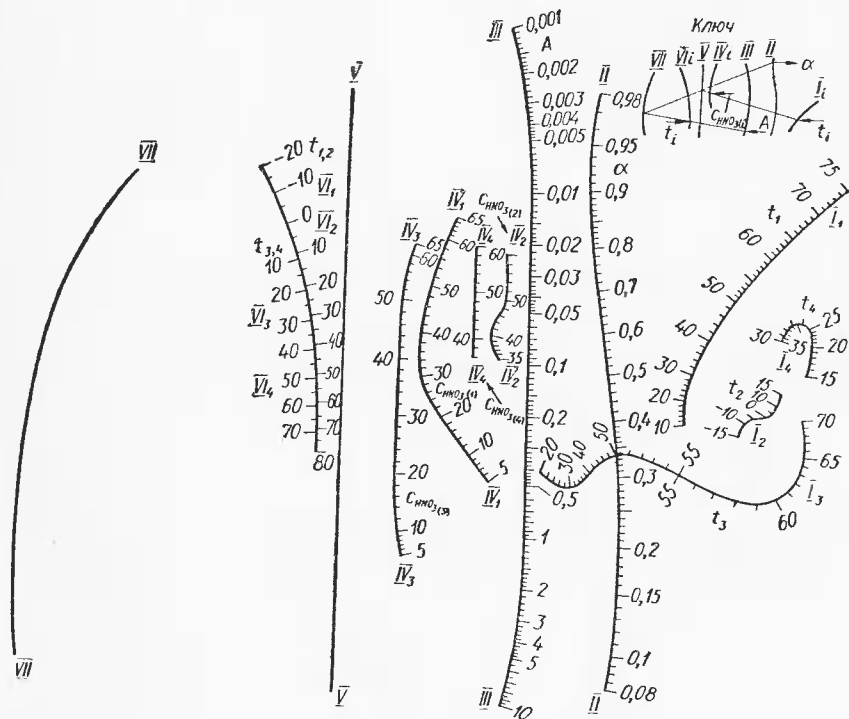


Рис. 55. Номограмма для нахождения равновесия степени окисления нитрозных газов в зависимости от температуры и концентрации азотной кислоты (индексы относятся):

1 — к данным Бердика и Фрида; 2 — Перова и Торочешникова; 3 — Терещенко, Панова и Позина; 4 — Чемберса и Шервуда.

Ключ нахождения α_p указан на номограмме. Индексы 1, 2, 3, 4 относятся последовательно к данным, полученным на основе константы равновесия Бердика и Фрида, Перова и Торочешникова, Терещенко, Панова и Позина, Чемберса и Шервуда.

Температура дается в градусах Цельсия, концентрация HNO_3 (с) в весовых процентах, величина A в атмосферах и α_p в долях единицы.

По таблице при

$$\lg A/K_2 = \lg \frac{1,148}{0,26} = 0,645$$

и

$$\lg K_1 K_2 = \lg 5,3 \cdot 0,26^2 = -0,446$$

равновесная степень окисления оксидов азота составит $\alpha_p \approx 0,89$, что соответствует предыдущему расчету

$$\alpha_p = \frac{\frac{2x_2}{K_2} + x}{K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x} = \frac{0,583 + 0,275}{0,11 + 0,583 + 0,275} = 0,89.$$

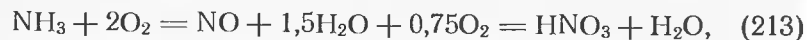
В таком случае парциальное давление оксидов азота при равновесии

$$p_p = \frac{1,148(1,5 - 0,985)}{1,5 - 0,89} = 0,967 \text{ (ат)},$$

такое же, как это получено при расчете.

По номограмме при $A = 1,13 + 0,018 = 1,148$ ат температура 35°C и $c_{\text{HNO}_3} = 65\%$ получаем по константам Бердика и Фрида (индекс 1) $\alpha_p \approx 0,9$.

В скоростном холодильнике отделяется избыточная реакционная вода. Количество ее, согласно реакции



составляет 1:1,5, т. е. $\frac{2}{3}$ от общего количества (без учета воды, вносимой воздухом и NH_3).

В холодильнике-конденсаторе 1 газ охлаждается, частично окисляются оксиды азота и конденсируются пары воды с образованием слабой HNO_3 . Аналогично идет процесс и в холодильнике 3. В окислительной колонне 4 происходит дальнейшее окисление NO . В доокислителе 5 остатки NO окисляются концентрированной HNO_3 .

В нитроолеумной колонне происходит поглощение NO_2 и образование нитроолеума:



В отбелочной колонне 11 нитроолеум разлагается с выделением концентрированных оксидов азота по реакции

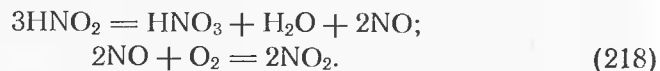


В холодильниках 12 и 13 оксиды азота сжижаются в виде N_2O_4 .

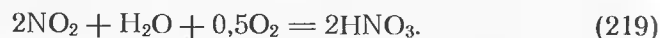
В автоклаве образуется концентрированная HNO_3 по реакциям



и частично по реакциям



Суммарная реакция:



При полуторакратном избытке в растворе N_2O_4 суммарную реакцию лучше изобразить следующим уравнением:



Для примерного расчета принимаем, что газ, поступающий из холодильника 3 в окислительную колонну 4, имеет следующий состав:

	кмоль	об. %
NO_2	73,42	10,42
NO	18,34	2,6
O_2	40,6	5,76
H_2O	24,55	3,44
N_2	547,48	77,78
Всего	704,39	100,00

В систему поступает из холодильника-конденсатора 1—2,22 кмоль HNO_3 , а всего 560,12 кг 25%-ного раствора HNO_3 в час.

При 99%-ной абсорбции оксидов азота общее количество моногидрата в системе составит

$$(73,42 + 18,34 + 2,22)0,99 = 93,04 \text{ (кмоль)}.$$

§ 1. РАСЧЕТ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОННЫ

В окислительную колонну поступают продувочные газы из автоклава. Определяем количество и состав их.

Упругость паров оксидов азота при температуре выходящего из дефлегматора газа 20°C по уравнению П. И. Пронина составляет

$$\lg P = 14,6 \lg T - 33,157 = 14,6 \lg 293 - 33,157,$$

откуда $P = 745$ мм рт. ст. или $0,983$ ат ($0,99 \cdot 10^5$ Па).

Степень диссоциации $\text{N}_2\text{O}_4(x)$ при этих условиях ($t = 20^\circ\text{C}$) $K_2 = 0,11$

$$x = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4P}{K_2}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,983}{0,11}}} = 0,163,$$

или 16,3%.

Тогда

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2Px}{1+x} = \frac{2 \cdot 0,983 \cdot 0,163}{1+0,163} = 0,275 \text{ (ат)} = 2,69 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{P(1-x)}{1+x} = \frac{0,983(1-0,163)}{1+0,163} = 0,708 \text{ (ат)} = 6,94 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

При общем давлении газа в $50,662 \cdot 10^5$ Па (50 ат), продувочный газ содержит оксидов азота в пересчете на NO_2

$$\frac{0,275 + 2 \cdot 0,708}{50} = 3,4 \text{ (}\% \text{)}.$$

Остальное количество (96,6%) составляют O_2 и N_2 .

Теоретическое количество O_2 для получения моногидрата HNO_3 определяют по уравнению (219)

$$93,04 \cdot 22,4 \cdot \frac{0,5}{2} = 522 \text{ (м}^3 \text{)}.$$

Практически расходуется в 1,4 раза больше, а именно: $522 \times 1,4 = 730 \text{ м}^3$. Избыток составляет 208 м^3 .

При содержании в O_2 , поступающем в автоклав, 2% N_2 общее количество газа равно

$$\text{O}_2 - 730 \cdot 0,98 = 522 = 193,4;$$

$$\text{N}_2 - 730 \cdot 0,02 = 14,6;$$

$$\text{Всего} - 208,0 \text{ м}^3.$$

При содержании в продувочных газах 3,4% NO_2 количество последнего составляет

$$\frac{208 \cdot 3,4}{100 - 3,4} = 7,3 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Состав продувочных газов:

	м ³	кмоль	об. %
NO_2	7,3	0,33	3,4
N_2	14,6	0,65	6,8
O_2	193,4	8,63	89,8
Всего	215,3	9,61	100,0

Состав нитрозных газов на входе в окислительную колонну с учетом продувочных газов:

	кмоль	об. %
NO	18,34	2,58
NO_2	73,75	10,31
O_2	49,23	6,90
N_2	548,13	76,78
H_2O	24,55	3,43
Всего	714,0	100,00

Определяем степень полимеризации NO_2

$$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4a(1-\alpha)^2P}{(1-\alpha a)\alpha}, \quad (221)$$

где $2a$ — начальная концентрация NO_2 (0,1031 моля); P — общее давление, 6 ат ($6,079 \cdot 10^5$ Па); α — степень полимеризации NO_2 .

При 60°C $K_2 = 1,47$. После подстановки числовых значений вычисляем степень полимеризации NO_2 :

$$1,47 = \frac{4 \cdot 0,05155(1-\alpha)^2}{(1-\alpha \cdot 0,05155)\alpha}; \quad \alpha = 0,355.$$

Находим содержание в газе N_2O_4 и NO_2 :

$$\text{N}_2\text{O}_4 = \frac{73,75 \cdot 0,355}{2} = 13,1 \text{ (кмоль)};$$

$$\text{NO}_2 = 73,75(1 - 0,355) = 47,55 \text{ (кмоль)}.$$

Состав газа, поступающего в окислительную колонну:

	кмоль	об. %
NO	18,34	2,62
N_2O_4	13,1	1,87
NO_2	47,55	6,78
O_2	49,23	7,04
H_2O	24,55	3,51
N_2	548,13	78,18
Всего	700,9	100,00

Чтобы абсорбция NO_2 в нитроолеумной колонне не ухудшалась, необходимо практически полное окисление NO в окислителе 4 и доокислителе 5. При определении наиболее оптимальных соотношений между степенью окисления NO кислородом воздуха в окислителе 4 и степенью окисления концентрированной HNO_3 в доокислителе 5 следует исходить из таких соображений. С увеличением степени окисления NO кислородом воздуха резко увеличиваются размеры колонны, а следовательно, амортизационные и эксплуатационные расходы. Перенесение же окисления NO в доокислитель увеличивает расход HNO_3 , переработка которой снова в концентрированную вызывает дополнительные затраты. Для системы, работающей под давлением, оптимальная степень окисления NO кислородом находится в пределах 96—97%.

Принимаем диаметр окислительной колонны 2,5 м, расстояние между тарелками — 0,25 м.

Секундный объем поступающего под давлением 6 ат ($6,079 \times 10^5$ Па) и при температуре 60°C газа составляет:

$$V = \frac{700,9 \cdot 22,4(273 + 60)}{6 \cdot 273 \cdot 3600} = 0,887 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Свободный объем между слоем жидкости и первой тарелкой равен

$$V_{\text{св}} = \frac{\pi D^2 h}{4} = \frac{3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 0,25}{4} = 1,22 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Время пребывания нитрозного газа в свободном окислительном объеме

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{г}}} = \frac{0,122}{0,887} = 1,38 \text{ (с)}.$$

Степень окисления NO по реакции (180) при заданных условиях процесса определяем по уравнению (196), в котором $2a = 2,62$; $b = 7,04$; $K = 0,00292$; $P = 6$ ат ($6,079 \cdot 10^5$ Па); $\tau = 1,38$ с;

$$\gamma = \frac{b}{a} = \frac{7,04}{1,31} = 5,37.$$

Подставляем числовые значения и решаем относительно α :

$$0,00292 \cdot 1,31^2 \cdot 1,38 \cdot 6^2 = \frac{\alpha}{(5,37 - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(5,37 - 1)^2} 2,31 \lg \frac{5,37(1 - \alpha)}{5,37 - \alpha}.$$

По номограмме (см. рис. 55) находим при $\gamma = 5,37$ и $Ka^2\tau P^2 = 0,248$ $\alpha = 0,55$ или 55%. Значение α можно найти многократной подстановкой.

После окисления NO получаем газ следующего состава:

	кмоль	об. %
NO	8,24	1,16
NO ₂	83,85	11,78
O ₂	44,18	6,25
H ₂ O	24,55	3,46
N ₂	548,13	77,35
Всего	708,95	100,00

Определяем степень полимеризации NO₂ по реакции (207) и уравнению

$$K_2 = \frac{4(1-\alpha)^2 P}{(1-\alpha\alpha)a},$$

где K_2 — константа равновесия реакции (при 60°C равна 1,47); a — начальная концентрация NO₂, равная $0,1178:2 = 0,0589$ моля; α — степень полимеризации; P — давление газа, равное 6 ат ($6,079 \cdot 10^5$ Па).

После полимеризации NO₂ получаем газ такого состава:

	кмоль	об. %
NO	8,24	1,19
N ₂ O ₄	15,92	2,3
NO ₂	52,01	7,48
O ₂	44,18	6,4
H ₂ O	24,55	3,54
N ₂	548,13	79,09
Всего	693,00	100,00

Определяем температуру газа после окисления и полимеризации оксидов азота.

Приход тепла от окисления NO по реакции (180) будет:

$$Q_1 = (18,34 - 8,24) \frac{26920}{2} = 136000 \text{ (ккал)} = 569404,8 \text{ кДж.}$$

Приход тепла от полимеризации NO₂ по реакции (207):

$$Q_2 = (15,92 - 13,1) 13600 = 38400 \text{ (ккал)} = 160773,12 \text{ кДж.}$$

Общий приход тепла составляет

$$Q = Q_1 + Q_2 = 136000 + 38400 = 174400 \text{ (ккал)} = 730177,9 \text{ кДж.}$$

Средняя молярная теплоемкость газа равна $7,20 \text{ ккал/(кмоль} \times ^\circ\text{C)} = 30,1449 \text{ кДж/(кмоль} \cdot ^\circ\text{C)}$.

Температура газа перед поступлением на первую тарелку составляет

$$t = 60 + \Delta t = 60 + \frac{174400}{7,2 \cdot 693,96} = 95 \text{ (} ^\circ\text{C)}.$$

Определяем равновесную концентрацию кислоты, соприкасающейся с газом на первой тарелке, по уравнению (197), определив значение K_2 при 70°C по уравнению Боденштейна ($K_2 = 2,72$).

Парциальное давление NO в начальном газе

$$a = 0,0119(6 - 0,01) = 0,0714 \text{ (ат)} = 0,07234 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Парциальное давление NO₂ и N₂O₄ в пересчете на NO₂

$$b + 2c = (0,0748 + 2 \cdot 0,0230)(6 - 0,01) = 0,725 \text{ (ат)} = 0,7246 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

В окислительной колонне желательно вести процесс без поглощения оксидов азота. Тогда

$$3K_1x^3 + \frac{2x^2}{2,72} + x = 3 \cdot 0,0714 + 0,725 = 0,939;$$

$$K_1x^3 + \frac{2x^2}{2,72} + x = 0,0714 + 0,725 = 0,796.$$

Из уравнений находим:

$$K_1 = 5,02; x = 0,522.$$

Конечное парциальное давление оксидов азота

$$p_k = K_1x^3 + \frac{2x^2}{K_2} + x;$$

$$p_k = 5,02 \cdot 0,522^3 + \frac{2 \cdot 0,522^2}{2,72} + 0,522 = 0,796 \text{ (ат)} = 0,80654 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Этой же величине соответствует и начальное парциальное давление оксидов азота. Следовательно

$$\Delta p = p_n - p_k = 0.$$

Пользуясь диаграммой (см. рис. 53), по значению $\lg K_1 = 0,701$ при температуре 70°C находим равновесную концентрацию HNO₃, равную 57,5%.

В окислительной колонне нитрозные газы в межтарелочном пространстве окисляются и затем при соприкосновении с кислотой на тарелках охлаждаются. На тарелках в жидкости расположены змеевики, по которым проходит охлажденная вода. По мере прохождения по тарелкам колонны газ окисляется и встречается со все более концентрированной HNO₃.

Определяем время, необходимое для окисления NO, на 96%. Содержание NO в газе при достижении 96% окисления будет

$$(8,24 + 83,35)(1 - 0,96) = 3,68 \text{ (кмоль).}$$

Следовательно, необходимая степень окисления NO равна

$$\frac{8,24 - 3,68}{8,24} 100 = 55,4 \text{ \%}.$$

Определяем состав газа после окисления NO:

$$\text{NO}_2 = 83,85 + 8,24 \cdot 0,554 = 88,41 \text{ (кмоль)};$$

$$\text{NO} = 8,24(1 - 0,554) = 3,68 \text{ (кмоль)};$$

$$\text{O}_2 = 44,18 - \frac{8,24 \cdot 0,554}{2} = 41,91 \text{ (кмоль)}.$$

Упругость паров над 90%-ным раствором HNO_3 при 25°C (параметры газа на выходе из окислительной колонны) составляет $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,1$ мм рт. ст. (279,976 Па) и $p_{\text{HNO}_3} = 29,8$ мм рт. ст. ($0,397 \cdot 10^4$ Па).

Определяем количество сухих газов на выходе из окислительной колонны:

$$G = 88,41 + 3,68 + 41,91 + 548,13 = 682,12 \text{ (кмоль)}.$$

Тогда при общем давлении газа 5,8 ат ($5,877 \cdot 10^5$ Па) количество паров воды и кислоты в нитрозном газе составит

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{2,1}{760 \cdot 5,8 - 2,1} 682,12 = 0,32 \text{ (кмоль)};$$

$$\text{HNO}_3 = \frac{29,8}{760 \cdot 5,8 - 29,8} 682,12 = 4,64 \text{ (кмоль)}.$$

Состав газа после окисления и конденсации паров воды:

	кмоль	об. %
NO	3,68	0,54
NO ₂	88,41	12,8
O ₂	41,91	6,1
H ₂ O	0,32	0,05
HNO ₃	4,64	0,68
N ₂	548,13	79,83
Всего	687,09	100,00

Определяем степень полимеризации NO₂ (при 25°C $K_2 = 0,126$):

$$0,126 = \frac{4 \cdot 0,064(1 - \alpha)^{25,8}}{(1 - \alpha \cdot 0,064)\alpha}; \quad \alpha = 0,755.$$

После полимеризации NO₂ получаем

$$\text{N}_2\text{O}_4 = \frac{88,41 \cdot 0,755}{2} = 33,40 \text{ (кмоль)}.$$

$$\text{N}_2\text{O} = 88,41(1 - 0,755) = 21,61 \text{ (кмоль)}.$$

Состав газа на выходе из колонны:

	кмоль	об. %
NO	3,68	0,56
NO ₂	21,61	3,31
N ₂ O ₄	33,4	5,12
O ₂	41,91	6,43
H ₂ O	0,32	0,05
HNO ₃	4,64	0,71
N ₂	548,13	83,82
Всего	653,69	100,00

Определяем количество сконденсировавшихся из газов паров воды:

$$24,55 - 0,32 = 24,23 \text{ (кмоль)} = 436 \text{ кг}.$$

Определяем объем проходящего через колонну газа (при средней температуре 45°C и среднем давлении 5,9 ат ($5,978 \cdot 10^5$ Па) за 1 с:

$$v_r = \frac{700,9 + 653,63}{2} \cdot \frac{22,4(273 + 45)}{273 \cdot 5,9 \cdot 3600} = 0,833 \text{ (м}^3/\text{с)}.$$

Свободный объем между тарелками при расстоянии между ними 0,25 м и высоте слоя жидкости 0,05 и составляет

$$V_{\text{св}} = \frac{\pi d^2 h}{4} = \frac{3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 0,2}{4} = 0,98 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Время пребывания газа между тарелками:

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{v_r} = \frac{0,98}{0,833} = 1,17 \text{ (с)}.$$

Определяем время, необходимое для окисления NO на 55,4%. При 45°C $K = 0,0036$; $2a = 1,19$; $b = 6,4$; $\gamma = \frac{b}{a} = \frac{6,4}{0,595} = 10,75$; $\alpha = 0,554$; $P = 5,9$ ат ($5,978 \cdot 10^5$ Па).

Подставляем значения величин в уравнение (196) и определяем τ :

$$0,0036 \cdot 0,595^2 \cdot \tau \cdot 5,9^2 = \frac{0,554}{(10,75 - 1)(1 - 0,554)} + \\ + \frac{1}{(10,75 - 1)^2} 2,31g \frac{10,75(1 - 0,554)}{10,75 - 0,554},$$

откуда $\tau = 2,72$.

Зная общее время пребывания газа в колонне и время пребывания его между двумя смежными тарелками, находим необходимое количество тарелок:

$$n = \frac{\tau_{\text{об}}}{\tau_r} = \frac{2,72}{1,17} = 2,3.$$

Принимаем три тарелки, вместе с нижней получают четыре тарелки. С учетом отбойных тарелок для данного состава исходного газа нужно минимум шесть тарелок. При невысоком содержании кислорода в газе количество тарелок, необходимых для окисления NO, возрастает в несколько раз.

Необходимое число тарелок проверяется по тепловому балансу, причем нужно учитывать возможность размещения холодильных труб на тарелках для отвода тепла реакции.

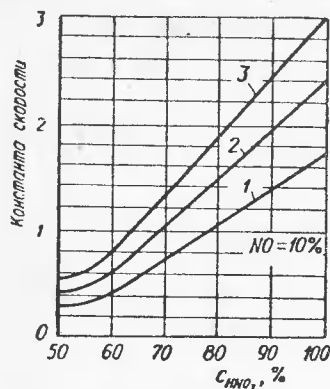
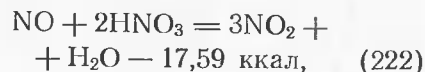


Рис. 57. Значения констант скорости реакции окисления NO концентрированной HNO_3 :

1 — $t=25^\circ\text{C}$; 2 — $t=50^\circ\text{C}$; 3 — $t=75^\circ\text{C}$.

§ 2. РАСЧЕТ ДООКСИЛИТЕЛЯ

Равновесие реакции, протекающей в доокислителе:



если применяется 28%-ный раствор HNO_3 при 25°C не позволяет доводить степень окисления NO при давлении 6 ат ($6,078 \cdot 10^5$ Па) до 100%. Если процесс окисления NO кислородом под давлением выгоден, то при окислении NO концентрированной HNO_3 под давлением нельзя достичь полного окисления из-за наступления равновесия реакции. Для упрощения расчета принимаем, что NO окисляется полностью.

Кинетика окисления NO концентрированной HNO_3 определяется уравнением первого порядка:

$$-\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = Kp_{\text{NO}}. \quad (223)$$

Скорость реакции, как это видно из рис. 57, увеличивается с повышением температуры и концентрации HNO_3 . Но так как скорость реакции достаточно велика и при обычных температурах, а унос с газом паров HNO_3 уменьшается при пониженных температурах, то температура 25°C наиболее близка к оптимальной.

Принимаем концентрацию вытекающей кислоты равной 90%. Определим количество образующегося по реакции (222) NO_2 :

$$3,68 \cdot 3 = 11,04 \text{ (кмоль)}.$$

Согласно этой же реакции, на окисление NO расходуется моногидрат HNO_3

$$3,68 \cdot 2 = 7,36 \text{ (кмоль)} = 7,36 \cdot 63 = 462 \text{ кг}.$$

Расходуется 98%-ного раствора HNO_3

$$\frac{462}{0,98} = 471,2 \text{ кг},$$

в том числе HNO_3 462 кг и H_2O 9,2 кг.

Получается воды

$$3,68 \cdot 1 = 3,68 \text{ (кмоль)} = 3,68 \cdot 18 = 66,2 \text{ кг}.$$

Определяем количество паров воды и кислоты, уносимых газами.

Упругость паров 98%-ного раствора HNO_3 при 23°C составляет 39 мм рт. ст. ($5199,56$ Па). Считая, что пары содержат 98%-ный раствор HNO_3 , получаем:

$$p_{\text{HNO}_3} = 36,4 \text{ мм рт. ст. } (0,4852 \cdot 10^4 \text{ Па})$$

$$\text{и } p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,6 \text{ мм рт. ст. } (346,637 \text{ Па}).$$

Количество сухого газа составляет

$$653,49 - 0,32 - 4,64 = 648,53 \text{ (кмоль)}.$$

При общем давлении газа 5,75 ат ($5,826 \cdot 10^5$ Па) количество паров воды и кислоты в нитрозном газе составляет

$$\text{HNO}_3 = \frac{36,4 \cdot 648,53}{760 \cdot 5,75 - 36,4} = 5,45 \text{ (кмоль)} = 343 \text{ кг};$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{2,6 \cdot 648,53}{760 \cdot 5,75 - 2,6} = 0,39 \text{ (кмоль)} = 7 \text{ кг}.$$

Определяем количество паров:

$$\text{HNO}_3 - (5,45 - 4,64) 63 = 51 \text{ (кг)};$$

$$\text{H}_2\text{O} - (0,39 - 0,32) 18 = 1,26 \text{ (кг)}.$$

Выводится из окислительной и доокислительной зон колонны воды

$$436 + 66,2 + 1,26 = 503,46 \text{ (кг)}.$$

Количество $\text{HNO}_3(x)$, уходящее с этим количеством воды, при концентрации кислоты 57,5%, находим по уравнению

$$\frac{x \cdot 0,98 \cdot 100}{x + 503,46} = 57,5,$$

откуда $x = 717$ кг 98%-ного раствора кислоты, или 702,7 кг моногидрата.

Вместе с кислотой, уносимой с нитрозными газами, расход 98%-ного раствора кислоты составляет

$$717 + 350 = 1067 \text{ (кг)}.$$

Определяем концентрацию кислоты, поступающей в окислительную колонну:

$$\frac{717 \cdot 0,98 - 51,0 \cdot 100}{717 + 66,2 - 1,26 - 51,0} = 90,8 \text{ (\%)},$$

что близко к принятой (90%).

Количество NO_2 в газе после доокислителя

$$88,41 + 11,04 = 99,45 \text{ (кмоль)}.$$

Состав газа на выходе из доокислителя:

	кмоль	об. %
NO ₂	99,45	14,3
HNO ₃	5,45	0,79
H ₂ O	0,39	0,06
O ₂	41,91	6,04
N ₂	548,13	78,81
Всего	695,33	100,00

Состав газа на выходе из доокислителя после полимеризации при 23°C:

	кмоль	об. %
NO ₂	21,45	3,27
N ₂ O ₄	39,0	5,95
HNO ₃	5,45	0,83
H ₂ O	0,39	0,06
O ₂	41,91	6,38
N ₂	548,13	83,51
Всего	656,33	100,00

Составляем тепловой баланс доокислителя.

Приход тепла с HNO₃

$$Q_1 = 717 \cdot 0,438 \cdot 25 = 7850 \text{ (ккал)} = 32866,38 \text{ кДж};$$

с нитрозными газами

$$Q_2 = 653,69 \cdot 7,1 \cdot 25 = 116000 \text{ (ккал)} = 485668,8 \text{ кДж};$$

от разбавления HNO₃ с 98 до 90,8%

$$Q_3 = \frac{717}{63} \cdot 1500 = 17060 \text{ (ккал)} = 71426,808 \text{ кДж};$$

от полимеризации NO₂

$$Q_4 = (39,00 - 33,4) 13600 = 76100 \text{ (ккал)} = 318615,48 \text{ кДж}.$$

Общий приход тепла 217010 ккал = 908577,47 кДж.

Расход тепла на окисление NO

$$Q_1 = 3,68 \cdot 17590 = 64800 \text{ (ккал)} = 271304,64 \text{ кДж};$$

на испарение HNO₃

$$Q_2 = 350 \cdot 115 = 31900 \text{ (ккал)} = 133558,92 \text{ кДж};$$

тепло, уносимое с нитрозными газами (температура газа обозначена через x),

$$Q_3 = 656,33 \cdot 7,1x = 4650x;$$

тепло, уносимое с HNO₃

$$Q_4 = (717 - 51) 0,496 \cdot 25 = 8240 \text{ (ккал)} = 34499,232 \text{ кДж}.$$

$$\text{Всего } 104940 + 4650x \text{ (ккал)}.$$

Приравнивая приход расходу, находим температуру газов, выходящих из доокислительной колонны:

$$21701 = 104940 + 4650x; \quad x = 24,3^\circ\text{C},$$

что близко к ранее принятой 23°C.

Определяем среднее количество газа, проходящего доокислитель за 1 с:

$$\frac{656,33 + 653,69}{2} \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{296}{273} \cdot \frac{1}{5,75} = 0,770 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Определим время, необходимое для окисления NO. Константы скорости реакций при разных температурах можно определить по уравнениям

$$K_{15} = 1,43 - 0,033(100 - c_{\text{HNO}_3}) \text{ (см/с)};$$

$$K_{25} = 1,76 - 0,0407(100 - c_{\text{HNO}_3}) \text{ (см/с)};$$

$$K_{35} = 2,03 - 0,0467(100 - c_{\text{HNO}_3}) \text{ (см/с)},$$

где c_{HNO_3} — концентрация HNO₃, мас. %.

Находим значение K для средней температуры 24°C:

$$K_{24} = 1,73 - 0,04(100 - c_{\text{HNO}_3});$$

для 98%-ного раствора HNO₃

$$K = 1,73 - 0,04(100 - 98) = 1,65 \text{ (см/с)};$$

для 90,8%-ного раствора HNO₃

$$K = 1,73 - 0,04(100 - 90,8) = 0,994 \text{ (см/с)}.$$

Среднелогарифмическое значение K составляет

$$K = \frac{1,65 - 0,994}{2,3 \lg \frac{1,65}{0,994}} = 1,29 \text{ (см/с)}.$$

Уравнение скорости реакции следующее:

$$\tau = \frac{\rho}{K} \ln \frac{P^0}{P_\tau},$$

где ρ — гидравлический радиус насадки, см.

Линейная скорость газа в свободном сечении колонны равна

$$w = \frac{V_\Gamma}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{0,77 \cdot 4}{3,14 \cdot 2,5^2} = 0,156 \text{ (м/с)}.$$

По нашим данным, в ситчатых колоннах при скоростях газа от 0,15 до 0,2 м/с до 40—50% объема обрабатываемой жидкости занято газом. Принимая средний диаметр пузырька 0,5 см, находим гидравлический радиус ρ , как отношение свободного объема пузырька к его поверхности, равным 0,05 см.

Принимаем, что NO окисляется на 99,9% (практически на 100%). Тогда

$$\tau = \frac{0,05}{1,29} 2,31g \frac{1}{1 - 0,999} = 0,27 \text{ (с)}.$$

При данной линейной скорости газа высота слоя раствора на тарелках составляет примерно 80 мм. Линейная скорость газа в растворе при 40% свободного объема раствора будет:

$$w = \frac{0,156}{0,4} = 0,39 \text{ (м/с)}.$$

Определяем время взаимодействия газа с жидкостью, т. е. время пребывания газа между двумя тарелками:

$$\tau_T = \frac{0,08}{0,39} = 0,205 \text{ (с)}.$$

Необходимое число тарелок для доокисления NO определяем из следующего уравнения:

$$n = \frac{\tau_{\text{обм}}}{\tau_T} = \frac{0,27}{0,205} = 1,3.$$

Принимаем две тарелки и ставим еще две отбойные тарелки.

§ 3. РАСЧЕТ РАССОЛЬНОГО ХОЛОДИЛЬНИКА

В рассольном холодильнике трубчатого типа газ охлаждается холодным рассолом до -5°C . Охлаждение газа непосредственным соприкосновением его с холодной кислотой на тарелках нецелесообразно, так как в кислоте будет растворяться NO_2 .

При расчете материального баланса допускаем, что степень полимеризации NO_2 и степень конденсации паров воды и кислоты из газа достигает 100%. Тогда N_2O_4 будет:

$$\text{N}_2\text{O}_4 = \frac{99,45}{2} = 49,725 \text{ (кмоль)}.$$

Из газа конденсируется HNO_3 — 5,45 кмоль (343 кг); H_2O — 0,39 кмоль (7 кг). Всего — 350 кг.

Эта кислота стекает в доокислительную колонну при 0°C . Общий расход 98%-ного раствора кислоты, поступающей в доокислитель, составляет

$$1067 - 350 = 717 \text{ кг}.$$

Состав газа на выходе рассольного холодильника:

	кмоль	об. %
N_2O_4	49,72	7,78
O_2	41,91	6,56
N_2	548,13	85,66
Всего	639,76	100,00

§ 4. РАСЧЕТ НИТРООЛЕУМНОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ

В нитроолеумном поглотителе NO_2 поглощается 98%-ным раствором HNO_3 , причем образуется раствор HNO_3 — NO_2 . Принимаем, что потери оксидов азота составляют 1% или 0,94 кмоль от общего количества продукции. В нитроолеумных поглотителях поглощается NO_2

$$99,45 - 0,94 = 98,51 \text{ (кмоль)}$$

или, по отношению ко всем поступившим оксидам азота,

$$\frac{98,51}{99,45} \cdot 100 = 99,05 \text{ (\%)}.$$

Общее давление паров HNO_3 и воды над 98%-ным раствором HNO_3 при 0°C составляет 11,8 мм рт. ст. ($0,1573 \cdot 10^4$ Па).

Определяем количество уносимых паров при общем давлении газа 5,6 ат ($5,674 \cdot 10^5$ Па)

$$\frac{11,8}{760 \cdot 5,6 - 11,8} (548,13 + 41,91 + 0,94) = 1,64 \text{ (кмоль)},$$

в том числе 1,53 кмоль HNO_3 и 0,11 кмоль H_2O .

Состав газа на выходе из поглотителя:

	кмоль	об. %
N_2O	0,94	0,16
HNO_3	1,53	0,26
H_2O	0,11	0,02
O_2	41,91	7,08
N_2	548,13	92,48
Всего	592,62	100,00

На рис. 58 приведены данные об упругости паров над 98%-ным раствором HNO_3 + N_2O_4 .

Давление оксидов азота в начальном газе

$$p_{\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4} = 0,078 \cdot 760 \cdot 5,75 = 340 \text{ (мм рт. ст.)} = 45329,4 \text{ Па}.$$

При таком давлении содержание NO_2 в растворе может достигнуть 45 мас. %.

И. Р. Кричевский, Н. П. Марков и Н. И. Иоффе приводят следующие данные о растворимости NO_2 в 97%-ном растворе HNO_3 :

Содержание NO_2 в газе, об. %	5	10	15	20	25	30
Содержание NO_2 в растворе						
HNO_3 — H_2O — NO_2 , мас. %						
0°C	18,0	24,4	28,8	32,4	34,6	37,2
10°C	21,6	29,4	34,0	37,2	41,0	45,0

В заводских условиях 98%-ный раствор HNO_3 при -10°C может содержать 28—30% NO_2 , если поглощение оксидов азота происходит под атмосферным давлением, и 40—45% NO_2 , если

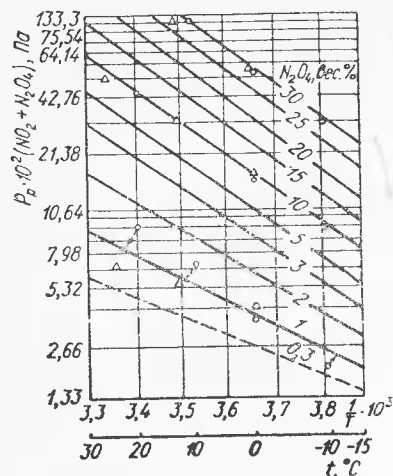


Рис. 58. Зависимость равновесного давления паров $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ над раствором, содержащим 98% HNO_3 и N_2O_4 , от температуры.

$$\text{HNO}_3 = 7898,8 + 1,53 \cdot 63 = 7995,2 \text{ (кг);}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 161,2 + 0,11 \cdot 18 = 163 \text{ (кг).}$$

Всего — 8158,2 кг.

Приводим состав и количество образующегося в поглотительной колонне раствора: N_2O_4 — $98,51 \cdot 46 = 4530$ кг; HNO_3 — 7898,8 кг; H_2O — 161,2 кг. Всего — 12590,0 кг.

Определяем время, необходимое для поглощения оксидов азота концентрированной HNO_3 , по уравнению:

$$\tau = \frac{\rho}{K} \ln \frac{p_q^0 - p_i^c}{p_q^c - p_i^0}, \quad (224)$$

где ρ — гидравлический радиус насадки, см; τ — время соприкосновения газа с жидкостью, с; p_q^0 , p_i^c — парциальное давление NO_2 на входе и выходе из абсорбера, мм рт. ст.; p_i^0 , p_q^c — упругость паров NO_2 над раствором в начальный и конечный период, мм рт. ст.; K — константа скорости, зависящая от температуры, содержания NO_2 в растворе, концентрации кислоты и линейной скорости газа, см/с.

Зависимость константы скорости от линейной скорости газа w (м/с), температуры T (К) и концентрации HNO_3 c (%), не содержащей NO_2 , можно рассчитать по уравнению

$$\lg K = 1,655 + 0,31 \lg w - 1,371 \lg T + 0,0149c. \quad (225)$$

поглощение происходит под давлением 6 ат ($6,0795 \cdot 10^5$ Па). Вследствие того, что равновесие не достигается, содержание N_2O_4 в нитроолеуме равно 36%. При этом расход 98%-ного раствора кислоты составляет

$$\frac{98,51 \cdot 46(100 - 36)}{36} = 8060 \text{ (кг),}$$

в том числе HNO_3 7898,8 кг и H_2O 161,2 кг.

Чистый, без оксидов, 98%-ный раствор HNO_3 , охлажденный до 0°C , поступает на верхнюю тарелку. Охлаждается газ и кислота рассолом, циркулирующим по змеевикам, расположенным в жидкости на тарелках.

При учете кислоты, уносимой нитрозными газами, общий расход HNO_3 составляет:

Для 98%-ного раствора кислоты, содержащей растворенный NO_2 x (мас. %), при скорости газа $w = 0,4$ м/с значение констант скорости реакций определяется по уравнениям:

при 10°C

$$\lg(0,564 - K) = 0,0251x - 1,018;$$

при 0°C

$$\lg(0,812 - K) = 0,0139x - 0,44.$$

Логарифм константы скорости для чистой (без оксидов) концентрированной HNO_3 ($x = 98\%$) при $w = 0,4$ м/с и 0°C равен

$$\lg K = 1,655 + 0,31 \lg 0,4 - 1,371 \lg 273 + 0,014 \cdot 98,$$

откуда $K = 0,455$ см/с.

При тех же условиях, но при накоплении в растворе оксидов азота до 36%, константа скорости равна нулю:

$$\lg(0,812 - K) = 0,0139 \cdot 36 - 0,44; K = 0.$$

Значения констант скорости поглощения NO_2 раствором нитроолеума в зависимости от температуры и степени насыщения нитроолеума N_2O_4 можно найти по диаграмме (рис. 59).

Среднее значение константы скорости

$$K_{\text{ср}} = \frac{K_1 + K_2}{2} = \frac{0,455}{2} = 0,2275 \text{ (см/с).}$$

Находим далее парциальные давления NO_2 , при общем давлении на входе в поглотитель $5,75$ ат ($5,874 \cdot 10^5$ Па) и на выходе $5,6$ ат ($5,674 \cdot 10^5$ Па),

$$p_g^0 = 5,75 \cdot 760 \cdot 2 \cdot 0,078 = 681,0 \text{ (мм рт. ст.)} = 9,0792 \cdot 10^4 \text{ Па;}$$

$$p_g^c = 5,6 \cdot 760 \cdot 2 \cdot 0,0016 = 13,6 \text{ (мм рт. ст.)} = 0,1813 \cdot 10^4 \text{ Па;}$$

$$p_i^0 \text{ — над чистой } \text{HNO}_3 \text{ равно } 1 \text{ мм рт. ст.} = 0,0133 \cdot 10^4 \text{ Па;}$$

$$p_i^c \text{ — над раствором нитроолеума, содержащим } 36\% \text{ } \text{NO}_2, \text{ равно } 72 \text{ мм рт. ст.} = 0,9599 \cdot 10^4 \text{ Па,}$$

где 760 — коэффициент пересчета давления в мм рт. ст.; 2 — коэффициент пересчета N_2O_4 в NO_2 ; 0,078 и 0,0016 содержание N_2O_4 в газе соответственно на входе и выходе поглотителя.

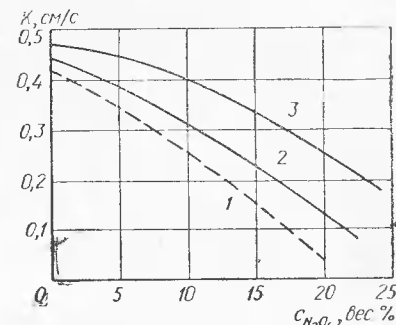


Рис. 59. Зависимость константы скорости абсорбции NO_2 раствором нитроолеума от его насыщения:

1 — $t = 10^\circ\text{C}$; 2 — $t = 0^\circ\text{C}$; 3 — $t = -10^\circ\text{C}$.

Гидравлический радиус пузырьков принимаем, как раньше, равным 0,05 см. Тогда время пребывания нитрозного газа в адсорбирующей HNO_3 составит:

$$\tau = \frac{0,05}{0,2275} 2,31g \frac{681 - 72}{13,6 - 1} = 0,854 \text{ (с)}.$$

Время взаимодействия газов с жидкостью на тарелках при линейной скорости газа в растворе 0,39 м/с, высоте слоя жидкости 50 мм в спокойном состоянии и 80 мм в состоянии барботажа составляет

$$\tau_T = \frac{0,08}{0,39} = 0,205 \text{ (с)}.$$

Определяем необходимое число тарелок для поглощения NO_2

$$n = \frac{\tau_{\text{общ}}}{\tau_T} = \frac{0,854}{0,205} = 4,16.$$

Принимаем 5 тарелок, но учитывая запас, а также необходимость размещения на тарелках змеевиков, берем 10 тарелок: $n = 10$.

Среднее количество газа, проходящего за 1 с, составляет

$$V_{\text{ср}} = \frac{639,765 + 592,62}{2} \cdot \frac{22,4}{3600} \cdot \frac{273}{273} \cdot \frac{1}{5,675} = 0,675 \text{ (м}^3\text{)}.$$

При линейной скорости газа 0,156 м/с в свободном объеме колонны (0,39 м/с в растворе) сечение нитроолеумной колонны составляет

$$S = \frac{V_{\text{ср}}}{w} = \frac{0,675}{0,156} = 4,32 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Диаметр колонны можно рассчитывать из равенства

$$\frac{\pi D^2}{4} = S = 4,32,$$

откуда $D = 2,34 \text{ м}$.

При расположении первой тарелки на 1 м от дна колонны общая высота нитроолеумной колонны составляет

$$1 + 0,5 \cdot 10 = 6 \text{ (м)}.$$

Определяем тепловой баланс нитроолеумной колонны.

Приход тепла

от конденсации N_2O_4

$$Q_1 = 98,51 \cdot 0,5 \cdot 8600 = 424500 \text{ (ккал)} = 1777296,0 \text{ кДж},$$

где 8600 — тепло конденсации N_2O_4 , ккал/кмоль;

от растворения N_2O_4 в HNO_3

$$Q_2 = 12590 \cdot 11,10 = 139800 \text{ (ккал)} = 585314,64 \text{ кДж},$$

где 11,1 — тепло растворения N_2O_4 , ккал/кг.

Общее количество выделяющегося тепла в колонне составляет

$$Q = 424500 + 139800 = 564300 \text{ (ккал)} = 2362611,2 \text{ кДж}.$$

Зная количество выделяющегося тепла и количество циркулирующей жидкости, рассчитываем поверхность змеевиков холодильников, устанавливаемых на тарелках.

§ 5. РАСЧЕТ ПРОМЫВНОЙ БАШНИ

В промывной башне пары HNO_3 поглощаются водой: 1,53 кмоль HNO_3 и 0,11 кмоль H_2O , или HNO_3 $1,53 \cdot 63 = 96,7 \text{ кг}$ и $\text{H}_2\text{O} = 0,11 \cdot 18 = 1,98 \text{ кг}$.

С этой кислотой вводится в автоклав количество воды, необходимое для производства концентрированной HNO_3 . Задаемся количеством воды, равным 108,4 кг (1,98 + 106,38 кг), и проверяем его последующими расчетами.

Концентрация кислоты, вытекающей из промывной башни, равна

$$\frac{96,7}{96,7 + 108,4} \cdot 100 = 46,8 \text{ (\%)}.$$

Промывная башня состоит из двух-трех тарелок колпачкового типа и является верхней частью поглотительной колонны.

§ 6. РАСЧЕТ ОТБЕЛОЧНОЙ КОЛОННЫ

Количество кислоты прямой переработки нитроолеума, поступающей из нитроолеумной колонны, составляет: N_2O_4 — 4530 кг, HNO_3 — 7898,8 кг, H_2O — 161,2 кг, всего — 12590 кг.

В отбелочной колонне разлагается раствор нитроолеума, поступающий из автоклава. Считаем, что количество циркулирующей N_2O_4 в 1,75 раза больше количества свежей смеси, подлежащей переработке в HNO_3 .

Количество раствора, поступающего из автоклава,

$$(4530 - 0,33 \cdot 46) 0,75 = 3386 \text{ (кг)},$$

где $0,33 \cdot 46 = 15,2 \text{ кг}$ — количество NO_2 в продувочных газах.

Общее количество отгоняемых из колонны оксидов азота равно

$$4530 + 3386 = 7916 \text{ (кг)}.$$

Согласно данным табл. 38, представленным Л. И. Кузнецовым-Фетисовым, при $P = 1013 \text{ МПа}$ над нитроолеумом температура кипения раствора, содержащего 36% NO_2 , составит 33°C , а в парах будет находиться 98% $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ и 2 мас.% HNO_3 .

В отходящих газах, без учета процесса дефлегмации, содержится HNO_3

$$7916 \frac{2}{100 - 2} = 162 \text{ (кг)}.$$

Таблица 38. Равновесное содержание оксидов азота в газе в зависимости от температуры и общего давления

Содержание в растворе, мас. %	760 мм рт. ст. (1,013·10 ⁵ Па)		600 мм рт. ст. (6,799·10 ⁴ Па)	
	температура кипения, °С	содержание NO ₂ +N ₂ O ₄ в парах, мас. %	температура кипения, °С	содержание NO ₂ +N ₂ O ₄ в парах, мас. %
4	77	59	67	54
8	68	80	60	74
12	62	88	54	84
16	54	92	49	88
20	51	93	44	92
24	46	95	39	93
28	42	96	35	94
32	37	97	31	96
36	33	98	27	97
40	29	98	23	98
44	25	99	20	99

Таблица 39. Состав жидкости (кг), поступающей на переработку

Жидкость	HNO ₃	H ₂ O	N ₂ O ₄	Всего
Из холодильника-конденсатора	140	420,12	—	560,12
Из окислительной и доокислительной колонн	702,7	503,46	—	1206,16
Из нитроолеумной колонны	162	—	7916	8078,0
Из нитроолеумной колонны	96,7	109,4	—	206,1
Из промывной колонны	1101,4	1032,98	7916	10050,38

Выделяющиеся из отбелочной колонны газы после конденсации будут содержать: NO₂ — 7916 кг; HNO₃ — 162 кг; всего — 8078 кг.

Таким образом, жидкость, переработанная в HNO₃, имеет состав, представленный в табл. 39.

§ 7. РАСЧЕТ АВТОКЛАВА

В автоклаве вследствие воздействия N₂O₄, H₂O и O₂ получается концентрированная HNO₃ по уравнению:



Соотношение между компонентами реакции следующее:

	N ₂ O ₄	O ₂	H ₂ O	HNO ₃
Молярное	92	16	18	2,63
Весовое	0,73	0,127	0,143	1

Из перерабатываемого N₂O₄ можно получить моногидрат HNO₃:

$$\frac{126}{92} (4530 - 15,2) = \frac{4514,8}{0,73} = 6183,5 \text{ (кг)}.$$

Для образования HNO₃ требуется воды

$$\frac{6183,5 \cdot 18}{126} = 884 \text{ (кг)},$$

а для получения 98%-ного раствора HNO₃:

$$(6183,5 + 1101,4) \frac{2}{98} = 148 \text{ (кг)}.$$

Всего требуется воды

$$884 + 148 = 1032 \text{ (кг)}.$$

Воду вводим из промывной башни в количестве

$$1032 - 420,12 - 503,48 = 108,4 \text{ (кг)}.$$

В автоклаве получается кислоты

$$6183,5 + 1101,4 = 7284,9 \text{ (кг)}.$$

Для смещения равновесия реакции в сторону образования HNO₃, а также для увеличения скорости реакции необходимо, чтобы в смеси, поступающей в автоклав, был избыток N₂O₄.

На рис. 60 приведены данные о скорости образования концентрированной HNO₃ в зависимости от избытка в нитроолеуме N₂O₄. Как видно из кривых, с увеличением отношения N₂O₄:H₂O от 5,11 до 7,62 и 10,22 скорость реакции значительно увеличивается.

Необходимый избыток N₂O₄ определяется расходами, связанными с переработкой нитроолеума в автоклаве и с отгонкой из автоклавной кислоты избыточного N₂O₄ и его конденсацией. Как видно из рис. 61 с повышением соотношения N₂O₄:H₂O расходы, связанные с собственным автоклавным процессом уменьшаются, а расходы на отгонку избыточного N₂O₄ азота резко увеличиваются. Оптимум соотношения N₂O₄:H₂O составляет около 7,5 и 9 (избыток 1,5—1,75). По данным К. Т. Коженовой и М. А. Миниовича оптимум лежит около 8. Принимаем, что избыток N₂O₄ должен практически превышать стехиометрический расчет в 1,75 раза. Тогда количество добавочно вводимого в автоклав N₂O₄ составит

$$(4530 - 15,2) 0,75 = 3386 \text{ (кг)}.$$

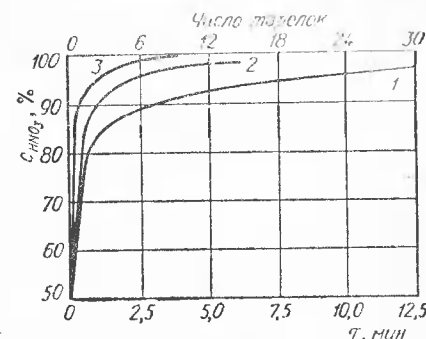


Рис. 60. Скорость образования HNO₃ в зависимости от избытка N₂O₄ в нитроолеуме при P=49·10⁵ Па и t=70°C:

1 — m₁=5,11; 2 — m₂=7,62; 3 — m₃=10,22.

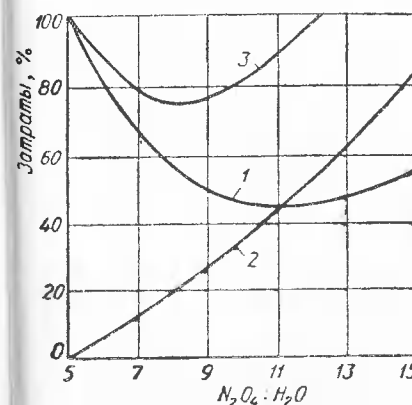


Рис. 61. К определению оптимального соотношения N₂O₄:H₂O при получении концентрированной HNO₃:

1 — затраты на автоклавирование; 2 — затраты на конденсацию N₂O₄ и отгонку HNO₃; 3 — суммарные затраты.

Общее количество N_2O_4 , поступающего в автоклав, равно
 $4530 + 3386 = 7916$ (кг).

Состав смеси, поступающей в автоклав:

	кг	мас. %
HNO_3	1101,4	11,1
H_2O	1032,0	10,3
N_2O_4	7916,0	78,6
Всего	10049,4	100,0

На реакцию окисления N_2O_4 до HNO_3 требуется O_2

$$(4530 - 15,2) \frac{16}{92} = 784,7 \text{ (кг)},$$

или $548 \text{ м}^3/\text{ч}$, что в пересчете на 98%-ный O_2 составляет 560 м^3 .

В автоклаве поглощается $784,7 \text{ кг } O_2$ и выделяется в газовую фазу с продувочными газами $15,2 \text{ кг } NO_2$:

$$10049,4 + 784,7 - 15,2 = 10818,9 \text{ (кг)}.$$

Состав жидкости после реакции:

	кг	мас. %
HNO_3	7284,9	67,3
N_2O_4	3386,0	31,3
H_2O	148,0	1,4
Всего	10818,9	100,0

Для расчетов принимаем автоклав непрерывного действия тарельчатого типа (рис. 62) или насадочного (рис. 63).

Скорость реакции определяем по уравнению

$$-\frac{dc_{NO_2}}{d\tau} = Kc_{NO_2}^2 c_{H_2O}, \quad (227)$$

или в интегральной форме:

$$\tau = \frac{1}{K(a-b)^2} \left[\ln \frac{1 - \frac{b}{a} \alpha}{1 - \alpha} - \frac{(a-b)\alpha}{\left(\frac{a}{b} - \alpha\right)a} \right], \quad (228)$$

где a — начальная концентрация NO_2 в растворе, гмоль/л; b — начальная концентрация H_2O в растворе, гмоль/л; α — степень превращения H_2O в HNO_3 , доли ед.; τ — время, мин; K — константа скорости реакции.

Константу скорости реакции можно определить по диаграмме рис. 64 в зависимости от температуры и давления или по уравнениям

$$\begin{aligned} \text{при } 50^\circ\text{C} \quad K \cdot 10^{-3} &= 0,18P - 1,2; \\ \text{при } 70^\circ\text{C} \quad K \cdot 10^{-3} &= 0,18P - 0,3; \\ \text{при } 90^\circ\text{C} \quad K \cdot 10^{-3} &= 0,18P + 6,12. \end{aligned}$$

Задаваясь температурой 70°C и давлением $50 \text{ ат } O_2$ ($50,6625 \cdot 10^5 \text{ Па}$), найдем K

$$K \cdot 10^{-3} = 0,18 \cdot 50 - 0,3;$$

$$K = 0,0087.$$

Количество молей NO_2 и H_2O в начальной смеси составляет

$$NO_2 - \frac{7917 \cdot 1000}{46} = 172000;$$

$$H_2O - \frac{1032 \cdot 1000}{48} = 57400.$$

При плотности раствора $1,5 \text{ кг/л}$ общее количество раствора

$$\frac{10049,4}{1,5} = 6710 \text{ (л)}.$$

Тогда

$$2a = \frac{172000}{6710} = 25,7;$$

$$a = 12,85 \text{ моль/л};$$

$$b = \frac{57400}{6710} = 8,56 \text{ (моль/л)};$$

$$\alpha = \frac{1033 - 149}{1033} = 0,855;$$

$$\tau = \frac{1}{0,0087(12,85 - 8,56)^2} \left[2,3 \lg \frac{1 - \frac{8,56}{12,85} \cdot 0,855}{1 - 0,855} - \frac{(12,85 - 8,56)0,855}{\left(\frac{12,85}{8,56} - 0,855\right)12,85} \right] = 4,1 \text{ (мин)}.$$

Принимаем $\tau = 5 \text{ мин}$.

Согласно кривым рис. 64, при заданных условиях для получения концентрированной HNO_3 необходимо 12 тарелок. Принимаем внутренний диаметр автоклава $0,94 \text{ м}$, диаметр барботажного колпака (всего три колпака) — $0,22 \text{ м}$, диаметр концентрической трубы для подачи O_2 и выдачи продукции — $0,14 \text{ м}$. Получаем — свободное сечение слоя жидкости на тарелке равно

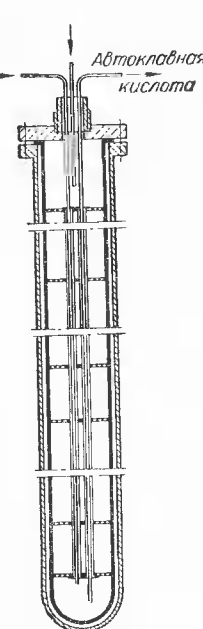


Рис. 62. Схема автоклава с тарелками.

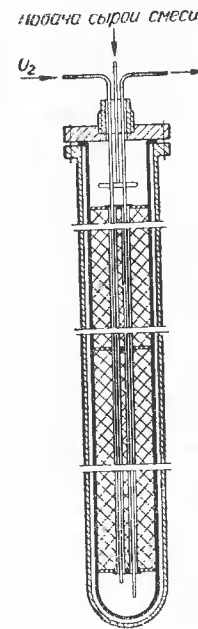


Рис. 63. Схема автоклава с орошаемой насадкой.

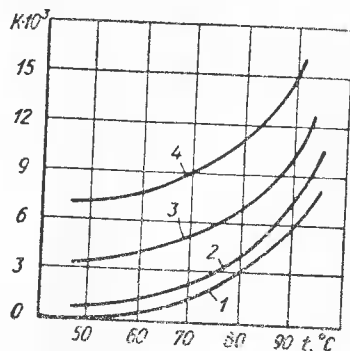


Рис. 64. Зависимость константы скорости реакции от температуры и давления:

1 — $P = 49 \cdot 10^4$ Па; 2 — $P = 98 \cdot 10^4$ Па;
3 — $P = 25 \cdot 10^5$ Па; 4 — $P = 50 \cdot 10^5$ Па.

$$S = \frac{3,14 \cdot 0,94^2}{4} - 3 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,22^2}{4} - \frac{3,14 \cdot 0,14^2}{4} = 0,565 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Определяем, что среднее количество жидкости, проходящей через автоклав в 1 мин, равно

$$v = \frac{10066,2 + 10850,9}{2} \cdot \frac{1}{1000} \times \times \frac{1}{1,5} \cdot \frac{1}{60} = 0,116 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Если считать, что реакция заканчивается в течение 5 мин, количество раствора, пребывающего в автоклаве, должно составлять

$$V_{\text{общ}} = v\tau = 0,116 \cdot 5 = 0,58 \text{ (м}^3\text{)}.$$

При 12 тарелках в автоклаве высота слоя жидкости на каждой тарелке будет

$$\frac{0,58}{0,565 \cdot 12} = 0,087 \text{ (м)},$$

принимаем 0,1 м.

Переливные стаканы ставим такой же высоты. Высота рабочей части автоклава составляет 8,5 м.

Определяем состав газа, выходящего из автоклава. По сравнению с теоретически необходимым избыточное количество O_2 составляет 208 м^3 (98%-ного O_2), всего O_2 в автоклаве будет $208 + 560 = 768 \text{ м}^3$.

Унос паров N_2O_4 , HNO_3 , H_2O определяем по упругости паров над входящим в автоклав нитроолеумом, содержащим 65%-ный раствор HNO_3 и N_2O_4 в количестве 160% от теоретически необходимого.

При 70°C давление паров составляет (5):

$$p_{NO_2} = 2,9 \text{ ат} = 2,93842 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{N_2O_4} = 2,5 \text{ ат} = 2,533 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{HNO_3} = 1,2 \text{ ат} = 1,215 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{H_2O} = 1 \text{ ат} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P_{\text{общ}} = 7,6 \text{ ат} = 7,70 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Количество продуваемого O_2

$$768 - 548 = 220 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Парциальное давление O_2 и N_2 при общем давлении 50 ат ($50,6625 \cdot 10^5$ Па):

$$50 - 7,6 = 42,4 \text{ (ат)} = 42,96 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

В дефлегматор поступают оксиды азота и пары HNO_3 в следующих количествах:

$$NO_2 - 220 \frac{2,9}{42,4} = 15,1 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$N_2O_4 - 220 \frac{2,5}{42,4} = 13,0 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$HNO_3 - 220 \frac{1,2}{42,4} = 6,3 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$H_2O - 220 \frac{1}{42,4} = 5,2 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Состав продувочного газа:

	м ³	$p \cdot 10^5$ Па
$O_2 + N_2$	220	415,5
NO_2	15,1	28,42
N_2O_4	13,0	24,5
HNO_3	6,3	11,76
H_2O	5,2	9,8
Всего	259,6	489,98

После охлаждения газа в дефлегматоре до +20°C жидкость стекает обратно в автоклав, а продувочные газы поступают в систему после компрессора.

Уточним состав газов, выходящих из дефлегматора.

При 20°C упругость паров оксидов азота составляет: $P_{\text{общ}} = 0,983$ ат ($0,996 \cdot 10^5$ Па); $p_{NO_2} = 0,275$ ат ($0,27864 \cdot 10^5$ Па); $p_{N_2O_4} = 0,708$ ат ($0,71738 \cdot 10^5$ Па). В продувочных газах содержится

$$NO_2 - \frac{0,275}{50 - 0,983} 220 = 1,24 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$N_2O_4 - \frac{0,708}{60 - 0,983} 220 = 3,17 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Всего в пересчете на NO_2 :

$$1,24 + 2 \cdot 3,17 = 7,56 \text{ (м}^3\text{)},$$

что близко к данным предыдущего расчета (7,3 м³).

Из дефлегматора обратно в автоклав возвращается газ состава:

	м ³	кг
NO_2	13,86	28,4
N_2O_4	9,83	40,3
HNO_3	6,30	17,7
H_2O	5,20	7,2
Всего	35,19	90,6

Составляем тепловой баланс автоклава.

Приход тепла

с сырой смесью при 0°C $Q_1 = 0$;

с O_2 при 20°C

$$Q_2 = \frac{768}{22,4} \cdot 7,07 \cdot 20 = 4850 \text{ (ккал)} = 20305,98 \text{ кДж};$$

с флегмой из дефлегматора при 20°C

$$Q_3 = 90,6 \cdot 0,5 = 900 \text{ (ккал)} = 3768,12 \text{ кДж},$$

где 0,5 — теплоемкость флегмы в ккал/(кг·°C);
от реакции (226)

$$Q_4 = \frac{4514,8}{92} \cdot \frac{18840}{2} = 453000 \text{ (ккал)} = 1896620,4 \text{ кДж}.$$

Общий приход тепла составляет

$$Q = 4850 + 900 + 453000 = 458750 \text{ (ккал)} = 1920694,5 \text{ кДж}.$$

Расход тепла

на испарение газов, уходящих с продувочными газами

$$Q_1 = \frac{15,1 \cdot 46}{22,4} \cdot \frac{15,7}{2} + \frac{13,0 \cdot 92}{22,4} \cdot 93,5 + \frac{6,3 \cdot 63}{22,4} \cdot 115 + \\ + \frac{5,2 \cdot 18}{22,4} \cdot 597 = 9760 \text{ (ккал)} = 40863,168 \text{ кДж},$$

где $\frac{15,7}{2}$ — тепло выделения NO_2 из раствора, ккал/кг; 93,5 — тепло испарения N_2O_4 ккал/кг; 115 — тепло испарения HNO_3 ккал/кг; 597 — тепло испарения H_2O ккал/кг; для диссоциации N_2O_4 на 62%

$$Q_2 = \frac{13,0}{22,4} \cdot 0,62 \cdot 13600 = 4900 \text{ (ккал)} = 20515,32 \text{ кДж};$$

с продувочными газами

$$Q_3 = \frac{259,6}{22,4} \cdot 7,3 \cdot 70 = 5920 \text{ (ккал)} = 24785,856 \text{ кДж},$$

где 7,3 — теплоемкость газа, ккал/(моль·°C), или 30,563 кДж/(моль·°C);

с выводимым нитроолеумом

$$Q_4 = (7299,2 + 148) \cdot 0,444 + 3386 \cdot 0,477 \cdot 70 = 345000 \text{ (ккал)} = \\ = 1444446,0 \text{ кДж},$$

где 0,444 — теплоемкость 98%-ного раствора HNO_3 , ккал/(кг·°C), или 1,8589 кДж/(кг·°C); 0,477 — теплоемкость N_2O_4 ккал/(кг·°C), или 1,997 кДж/(кг·°C).

Общий расход тепла равен

$$Q = 4900 + 9760 + 5920 + 345000 = 365580 \text{ (ккал)} = \\ = 1530610,3 \text{ кДж}.$$

Разность между приходом и расходом тепла

$$458750 - 365580 = 93170 \text{ (ккал)} = 390084,1 \text{ кДж}.$$

Это тепло идет на потери в окружающую среду. Путем увеличения избытка N_2O_4 в автоклавном растворе можно добиться снижения температуры его ниже принятой.

§ 8. РАСЧЕТ ОТБЕЛОЧНОЙ КОЛОННЫ

В отбелочную колонну поступает раствор следующего состава:

	Со свежим раствором, кг	С циркуля- ционным рас- твором, кг	Всего, кг
HNO_3	7898,8	7284,9	15183,7
H_2O	161,2	148,0	309,2
N_2O_4	4530,0	3386,0	7916,0
Всего	12590,0	10818,9	23408,9

Состав отгонной части раствора: NO_2 — 7916 кг, или 98 мас.%; HNO_3 — 162 кг, или 2 мас.%. Всего — 8078 кг.

Состав полученной в отбелочной колонне кислоты: HNO_3 — 15021,7 кг, или 98 мас.%; H_2O — 309,2 кг, или 2 мас.%. Всего — 15330,9 кг.

Кислота распределяется в следующем порядке: на доокисление NO уходит 471,2 кг; на закрепление HNO_3 в доокислителе — 717,0 кг; на поглощение NO_2 в нитроолеумном поглотителе — 8158,4 кг.

Образуется в виде конечной продукции — 5981,1 кг. Всего 15327,7 кг. Расхождение 3,2 кг.

Определяем тепловой баланс отбелочной колонны.

Приход тепла

со свежим нитроолеумом при 0°C: $Q_1 = 0$;

с автоклавным нитроолеумом при 60°C:

$$Q_2 = 10818,9 \cdot 0,45 \cdot 60 = 292000 \text{ (ккал)} = 1222545,6 \text{ кДж};$$

с водяным паром Q_3 , количество которого будет рассчитано ниже.

Общий приход тепла равен $292000 + Q_3$.

Расход тепла

на выделение N_2O_4 из раствора

$$Q_1 = 23408,9 \cdot 10,27 = 240500 \text{ (ккал)} = 1006925,4 \text{ кДж};$$

на испарение N_2O_4 и HNO_3

$$Q_2 = 7918 \cdot 93,5 + 162 \cdot 115 = 759600 \text{ (ккал)} = 3180293,3 \text{ кДж};$$

на диссоциацию N_2O_4 при температуре выходящих паров $33^\circ C$ и степени диссоциации, равной 25%:

$$Q_3 = 7918 \cdot 0,25 \cdot \frac{13600}{2} = 293000 \text{ (ккал)} = 1226732,4 \text{ кДж};$$

с отогнанными газами при $33^\circ C$

$$Q_4 = 7918 \cdot 0,13 \cdot 33 + 162 \cdot 0,2 \cdot 33 = 35070 \text{ (ккал)} = 146831,07 \text{ кДж};$$

с отбеленной кислотой при $86^\circ C$:

$$Q_5 = 15330,9 \cdot 0,47 \cdot 86 = 620000 \text{ (ккал)} = 2595816 \text{ кДж}.$$

Общий расход тепла составляет

$$Q = 240500 + 759600 + 293000 + 35070 + 620000 = 1948170 \text{ (ккал)} = 8156598,1 \text{ кДж}.$$

Количество тепла, приносимое с паром, определяем из теплового баланса по разности

$$292000 + Q_3 = 1948170 \text{ (ккал)} = 8156598,1 \text{ кДж};$$

$$Q_3 = 1656170 \text{ (ккал)} = 6934052,5 \text{ кДж}.$$

Расход пара

$$V = \frac{1656170}{531} = 3120 \text{ (кг)},$$

где 531 — тепло конденсации пара, ккал/кг, или 2223,2 кДж/кг.

Определяем количество тарелок в отбелочной колонне.

Соотношение содержания NO_2 в паровой и жидкой фазах при атмосферном давлении, по данным Л. И. Кузнецова-Фетисова, представлено на рис. 65.

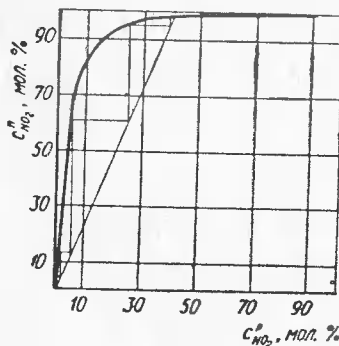


Рис. 65. Соотношение между содержанием NO_2 в паровой $c_{NO_2}^п$ и жидкой $c_{NO_2}^ж$ фазах в нитроолеуме при атмосферном давлении.

Общее содержание NO_2 в поступающем растворе составляет 33,8 мас.%, или 39,1 мол.%. Содержание NO_2 в парах составляет 98 мас.%, или 98,5 мол.%.
Содержание NO_2 в отходящей из колонны кислоте примем равным нулю. Свежий раствор вводится в колонну выше циркулирующего раствора. Так как он имеет более низкую температуру, чем циркулирующий, то можно получить флегму, обогащенную NO_2 . Поэтому отбелочную колонну рассчитывают как колонну одноклонного типа без дефлегматора.

Нанося на рис. 65 рабочую линию, находим, что теоретически тре-

буется 6 тарелок. Практическое же число тарелок составит 12—18.

Жидкость в отбелочной колонне нагревают через паровую рубашку, общая поверхность которой определяется по тепловой нагрузке. Соотношение между диаметром и высотой отбелочной колонны выбираем из конструктивных соображений.

Для разгонки всего нитроолеума ставим четыре отбелочные колонны. Тогда тепловая нагрузка одной колонны

$$Q = \frac{1656170}{4} = 414040 \text{ (ккал)} = 173350296 \text{ кДж}.$$

Принимаем диаметр колонны равным 450 мм и диаметр рубашки — 520 мм. Коэффициент теплоотдачи от кипящего нитроолеума составляет практически около 2500 ккал/(м²·°C·ч), или 10467,0 кДж/(м²·°C·ч). Коэффициент теплоотдачи для конденсирующегося пара в рубашке составляет около 5000 ккал/(м²·°C·ч), или 20934,0 кДж/(м²·°C·ч). Коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{2500} + \frac{0,008}{170} + \frac{1}{5000}} = 1560 \text{ ккал/(м}^2 \cdot ^\circ C \cdot \text{ч)} = 6531,408 \text{ кДж/(м}^2 \cdot ^\circ C \cdot \text{ч)},$$

где 0,008 — толщина стенки колонны, м; 175 — коэффициент теплопроводности алюминия, ккал/(м·ч·°C).

Средняя скорость температур:

$$\text{Пар: } 112,7 \leftarrow 112,7;$$

$$\text{Нитроолеум: } 33^\circ \rightarrow 86^\circ \Delta t = 48,5^\circ C.$$

Необходимая поверхность равна

$$\frac{414040}{1560 \cdot 48,5} = 5,5 \text{ (м}^2 \text{)}.$$

Тогда высоту греющей части колонны l можно рассчитать:

$$\pi D l = 5,5; 3,14 \cdot 0,45 l = 5,5 \text{ м},$$

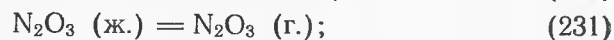
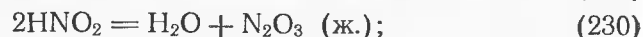
откуда $l = 3,9$ м. Общая высота отбелочной колонны — 6 м.

Для охлаждения выделяющихся оксидов азота после отбелочной колонны ставят водяной холодильник и рассольный конденсатор. Для охлаждения получаемой кислоты ставят водяной холодильник. Рассчитывают их аналогично приведенным выше расчетам холодильников.

РАСЧЕТ ДЕНИТРАТОРА НИТРОЗЫ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЗОТА

Комбинированный способ получения HNO_3 и H_2SO_4 основан на поглощении H_2SO_4 оксидов азота малой концентрации и последующем разложении полученной нитрозы. При этом получают концентрированные оксиды азота, легко перерабатываемые в HNO_3 высокой концентрации.

Процесс денитрации представляется следующими реакциями:



Нитрозу денитрируют термическим способом, т. е. нагревают через стенку или острым паром, или же комбинированием этих способов. После денитрации нитрозы нагревом через стенку получают относительно сухие оксиды азота высокой концентрации без значительного изменения концентрации H_2SO_4 . На практике денитрацию нитрозы этим способом проводят в аппаратах пленочного типа, причем нагревать нитрозу наиболее удобно глухим паром. Можно также применять аппараты тарельчатого типа с нагревом нитрозы на каждой тарелке (подобно колонне для абсорбции оксидов азота под давлением).

Поскольку при снижении содержания оксидов азота в нитрозе скорость денитрации резко уменьшается, что приводит к увеличению размеров аппаратов, целесообразно проводить частичную денитрацию (при температуре $170\text{--}190^\circ\text{C}$) с последующим обогащением полученной слабой нитрозы оксидами азота в абсорберах.

Денитрация нитрозы острым паром протекает с большей скоростью, чем денитрация нагревом через стенку. Причиной этого является разбавление H_2SO_4 и связанное с ним повышение температуры, уменьшение парциального давления оксидов азота в газовой фазе и турбулизация жидкой фазы. Денитрацию нитрозы этим способом лучше всего проводить в барботажных аппаратах, подобных колонне для концентрирования разбавленной HNO_3 . Скорость денитрации зависит от гидродинамических условий, состава и температуры нитроз.

Скорость денитрации нитроз можно выразить общим уравнением:

$$G = K F c_{\text{N}_2\text{O}_3}^n c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m \tau, \quad (233)$$

где G — количество выделившихся оксидов азота, кг; K — кон-

станта скорости денитрации; F — поверхность денитрации, м^2 ; $c_{\text{N}_2\text{O}_3}$ и $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — средние концентрации оксидов азота и H_2SO_4 в нитрозе, доли моля; τ — время денитрации, ч;

При денитрации нитрозы путем нагрева ее через стенку, если начальное содержание H_2SO_4 в исходной нитрозе колеблется в пределах $79\text{--}82\%$, показатели степени имеют значения: $n = 2$; $m = -8,5$.

При денитрации нитрозы острым паром, если концентрация H_2SO_4 в нитрозе снижается до $68\text{--}72\%$, показатели степени имеют значения $n = 1$; $m = -10$.

Зависимость констант скорости $[\text{в кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})]$ денитрации нитрозы от температуры можно представить следующими уравнениями: при денитрации в аппаратах поверхностного типа и нагреве нитрозы через стенку

$$\lg K = 5,18 - \frac{2460}{T}; \quad (234)$$

при денитрации паром в аппаратах пленочного типа с дополнительным нагревом нитрозы через стенку

$$\lg K = 0,81 - \frac{382,3}{T}, \quad (235)$$

При денитрации нитрозы с помощью острого пара в колонне барботажного типа при постоянном разбавлении H_2SO_4 от $79\text{--}80\%$ до $68\text{--}70\%$ время денитрации связано со степенью денитрации уравнением

$$\tau = \frac{1}{K_1} \lg \frac{1}{1-\alpha}, \quad (236)$$

где τ — время, мин; α — степень денитрации нитрозы, доли ед.; K_1 — константа скорости денитрации, мин^{-1} .

Константа скорости денитрации нитрозы в зависимости от температуры для указанных условий выражается уравнением:

$$\lg K = 9,045 - \frac{3700}{T}. \quad (237)$$

Скорость денитрации нитрозы в зависимости от гидродинамических условий выражается приведенными ниже уравнениями.

При денитрации острым паром в насадочных аппаратах

$$\text{Nu}_{\text{ж}} = A \text{Re}_{\text{ж}}^{0,8} \text{Pr}_{\text{ж}}^2, \quad (238)$$

где $A = (12,5094 + 0,079 - 0,33c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 0,5c_{\text{N}_2\text{O}_3}) 10^{-7}$ ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и $c_{\text{N}_2\text{O}_3}$ — начальное содержание H_2SO_4 и оксидов азота в исходной нитрозе, %).

При денитрации в барботажных аппаратах

$$\text{Nu}_{\text{ж}} = B \text{Re}_{\text{ж}}, \quad (239)$$

где $B = 17t - 1290$, при интенсивности орошения $4,3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и $B = 17t - 656$ при интенсивности орошения $8,2 \div 8,3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (t — температура нитрозы).

Для формул (238) и (239) критерии можно записать

$$\text{Re}_{\text{ж}} = \frac{4w_{\text{ж}}}{fg\nu_{\text{ж}}}; \text{Pr}_{\text{ж}} = \frac{3600\mu_{\text{ж}}g}{D\gamma}; \text{Nu}_{\text{ж}} = \frac{Kd_{\text{экв}}}{D\gamma}$$

где $w_{\text{ж}}$ — весовая скорость жидкости, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; f — удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; g — ускорение силы тяжести, $\text{м}/\text{с}^2$; $\mu_{\text{ж}}$ — вязкость жидкости, $\text{кг} \cdot \text{с}/\text{м}^2$; D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{ч}$; γ — плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; K — константа скорости денитрации, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; $d_{\text{экв}}$ — эквивалентный диаметр аппарата, м .

§ 1. РАСЧЕТ ДЕНИТРАТОРА НИТРОЗЫ БАРБОТАЖНОГО ТИПА

Примем диаметр денитрационной колонны 1000 мм, высоту царг 360 мм, диаметр колпака 660 мм, толщину слоя жидкости, находящейся на тарелке, 50 мм (рис. 66).

Состав нитрозы (в %): N_2O_3 — 7,5; H_2SO_4 — 74,0; H_2O — 18,5; H_2SO_4 (исходная) — 80.

Пар подается перегретым до 250°C под давлением 2026,5 Па; температура нитрозы 30°C ; оптимальная температура выходящих из денитратора нитрозных газов 80°C . При этой температуре унос паров воды будет минимальным. Температура выходящей H_2SO_4 70—68%-ной концентрации 162°C .

Примем для производственной колонны нагрузку по N_2O_3 равной 25 т в сутки, или 1,042 т/ч. Тогда расход нитрозы составит

$$\frac{1,042}{0,075} = 13,89 \text{ (т/ч)}.$$

Расход пара определим из материально-теплового баланса колонны.

Приход тепла с нитрозой

$$Q_1 = mct = 13,89 \cdot 1000 \cdot 0,442 \cdot 30 = 184200 \text{ (ккал)} = 771208,56 \text{ кДж},$$

где 0,442 — теплоемкость нитрозы, $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$.

Приход тепла с паром

$$Q_2 = x(i - t) = x(710 - 30) = 680x \text{ (ккал)},$$

где x — расход пара, кг ; 710 — энтальпия пара, $\text{ккал}/\text{кг}$.

Приход тепла от разбавления кислоты

$$Q_3 = mq_{\text{H}_2\text{SO}_4},$$

§ 1. Расчет денитратора нитрозы барботажного типа

где m — количество моногидрата H_2SO_4 , кг ; $q_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — теплота разбавления кислоты, $\text{ккал}/\text{кг}$.

$$m = 13,89 \cdot 1000 \cdot 0,74 = 10340 \text{ (кг)};$$

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 272 \left[\frac{100 - a_{\text{к}}}{150 - a_{\text{к}}} - \frac{100 - a_{\text{н}}}{150 - a_{\text{н}}} \right],$$

где $a_{\text{к}}$ и $a_{\text{н}}$ — концентрация конечной и начальной H_2SO_4 , %.

Примем, что концентрация вытекающей кислоты из колонны составляет 70%, тогда

$$q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 272 \left[\frac{100 - 70}{150 - 70} - \frac{100 - 80}{150 - 80} \right] = 24,4 \text{ (ккал/кг)} = 102,1579 \text{ кДж/кг};$$

$$Q_3 = 10340 \cdot 24,4 = 252000 \text{ (ккал)} = 1055073,6 \text{ кДж}.$$

Общий приход тепла

$$Q = 184200 + 680x + 252000 = 680x + 436200 \text{ (ккал)}.$$

Расход тепла с вытекающей кислотой составляет

$$Q'_1 = mct,$$

где $m = 10340 + (13,89 \cdot 1000 \cdot 0,185) + x = 10340 + 2560 + x$ (кг); c — теплоемкость 70%-ного раствора H_2SO_4 , равная 0,4894 $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ или 2,0490 $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$.

$$Q'_1 = (10340 + 2560 + x) \cdot 0,4894 \cdot 162 = 79,2x + 1024000 \text{ (ккал)}.$$

Расход тепла на диссоциацию N_2O_3 по реакции

$$\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO} + \text{NO}_2 + 9,6 \text{ ккал (40,1932 кДж)}.$$

$$Q'_2 = \frac{1042}{76} 9600 = 131500 \text{ (ккал)} = 550564 \text{ кДж}.$$

Расход тепла на денитрацию N_2O_3 составляет

$$Q'_3 = mq_{\text{N}_2\text{O}_3},$$

где $q_{\text{N}_2\text{O}_3}$ — теплота денитрации, равная 271 $\text{ккал}/\text{кг}$, или 1134,6228 $\text{кДж}/\text{кг}$.

$$Q'_3 = 271 \cdot 1042 = 272000 \text{ (ккал)} = 1138809,6 \text{ кДж}.$$

Расход тепла с уходящими газами при 80°C

$$Q'_4 = V_2 C_{\text{ср}} t = (V_{\text{NO}+\text{NO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}) C_{\text{ср}} t,$$

$$\text{где } V_{\text{NO}+\text{NO}_2} = \frac{1042 \cdot 22,4 \cdot 2}{76} = 615 \text{ (м}^3\text{)}.$$

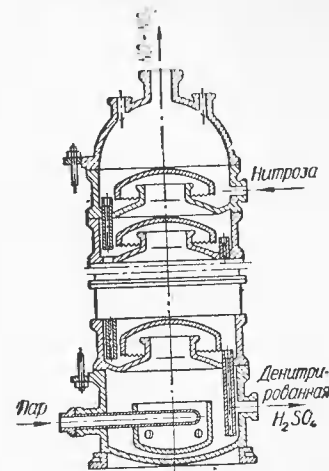


Рис. 66. Денитратор для разложения нитрозы острым паром.

Содержание паров воды в нитрозных газах при 80°C составляет 6,0 об.%. Тогда $\frac{V_{H_2O}}{615 + V_{H_2O}} = 0,06$; $V_{H_2O} = 39,2 \text{ м}^3$, или 31,5 кг.

Средняя молярная теплоемкость газов

$$C_{\text{ср}} = 6,92 \cdot 0,94 + 7,91 \cdot 0,06 = 6,98 \text{ (ккал/кмоль)} = \\ = 29,2238 \text{ кДж/кмоль, или } 0,311 \text{ ккал/(м}^3 \cdot ^\circ\text{C)} = \\ = 1,3020 \text{ кДж/(м}^3 \cdot ^\circ\text{C)}.$$

$$Q'_4 = (615 + 39,2) 0,311 \cdot 80 = 16300 \text{ (ккал)} = 68244,84 \text{ кДж}.$$

Расход тепла на испарение оксидов азота и паров воды

$$Q'_5 = mq = 100 \cdot 1042 + (631,4 - 80) 31,5 = \\ = 120700 \text{ (ккал)} = 505346,76 \text{ кДж},$$

где 100 — теплота испарения N_2O_3 (418,68 кДж/кг); 631,4 — энтальпия паров воды (2643,5455 кДж/кг). Если учесть потери в окружающее пространство сверх основных статей расхода 3%, общий расход тепла составит

$$Q = 1,03(79,2x + 1024000 + 131500 + 272000 + 16300 + \\ + 120700) = 81,7x + 1612000 \text{ (ккал)}.$$

Приравнявая приход расходу, найдем количество вводимого в колонну пара x :

$$680x + 436200 = 81,7x + 1612000.$$

Откуда $x = 1970 \text{ кг}$.

Тогда концентрация выходящей кислоты составит

$$\frac{10340}{10340 + 2570 + 1970} 100 = 69,7 \text{ (\%)}.$$

Удельный расход пара на 1 т нитрозы

$$\frac{1,97}{13,89} = 0,142 \text{ (т/т)}.$$

Среднее количество нитрозы, проходящей колонну, будет равно

$$\frac{13890 + (10340 + 2570 + 1790)}{2} = 14385 \text{ (кг/ч)}.$$

Примем следующее распределение температур жидкости на тарелках (по ходу пара): I — 162°C; II — 160°C; III — 158°C; IV — 156°C; V — 153°C; VI — 148°C.

Средняя температура жидкости на тарелках

$$t_{\text{ср}} = \frac{162 + 160 + 158 + 156 + 153 + 148}{6} = 157 \text{ (}^\circ\text{C)}.$$

Определим константу скорости денитрации нитрозы по уравнению

$$\lg K_1 = 9,045 - \frac{3700}{492},$$

откуда $K_1 = 2,72 \text{ мин}^{-1}$.

Время, необходимое для денитрации нитрозы при этих температурах, определим из уравнения (184):

$$\tau = \frac{1}{K_1} \lg \frac{1}{1 - \alpha}.$$

Примем $\alpha = 0,99$, тогда

$$\tau = \frac{1}{K_1} \lg \frac{1}{1 - 0,99} = \frac{2}{2,72} = 0,735 \text{ (мин)}.$$

Средний объем жидкости, находящейся на тарелке колонны, составляет:

$$\left(\frac{3,14 \cdot 0,95^2}{4} + \frac{3,14 \cdot 0,66^2}{4} - 2 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,1^2}{4} \right) 0,05 = 0,0179 \text{ (м}^3\text{)},$$

где 0,95 — внутренний диаметр колонны, м; 0,66 — диаметр колпака барботера, м; 0,1 — диаметр переливной трубы, м.

При средней плотности раствора кислоты (при 156°C) 1570 кг/м³ количество находящейся на тарелке кислоты составит $0,0179 \cdot 1570 = 28,1 \text{ (кг)}$.

Количество жидкости, проходящей колонну за 1 мин,

$$\frac{13890}{60} = 232 \text{ (кг/мин)}.$$

С учетом необходимого времени пребывания кислоты в колонне (0,735 мин) количество проходящей жидкости составит $232 \cdot 0,735 = 171 \text{ (кг)}$.

Необходимое число тарелок

$$n_T = \frac{171}{28,1} = 6,08 \approx 6.$$

Чтобы теплообмен выходящего горячего газа с поступающей холодной нитрозой был более полным, необходимо поставить еще одну-две тарелки, доведя общее количество тарелок до семи-восьми.

Определим, насколько охлаждаются газы при взаимодействии с поступающей нитрозой при температуре газа 149°C и температуре нитрозы 30°C на верхней тарелке

$$Q_T = (615 + 39,1) 0,311 (149 - t_x) = 30300 - 203t_x;$$

$$Q_H = 13890 \cdot 0,422 (t_x - 30) = 6130t_x - 184000,$$

тогда

$$30300 - 203t_x = 6130t_x - 184000,$$

откуда $t_x = 34^\circ\text{C}$.

С учетом тепла конденсации паров и тепла полимеризации оксидов азота эта температура газа будет в пределах 80—70°C.

Времени для охлаждения газа на верхних I и II тарелках по условиям интенсивной теплопередачи, по нашим расчетам, будет вполне достаточно. Таким образом, общее количество тарелок при заданных условиях составляет

$$n_{\text{т}} = 6 + 2 = 8 \text{ штук};$$

Общий объем денитратора

$$V = n_{\text{т}} \frac{\pi D^2}{4} h = 8 \frac{3,14 \cdot 1^2}{4} 0,36 = 2,26 \text{ (м}^3\text{)},$$

или на 1 т денитрируемой нитрозы за час:

$$\frac{2,26}{13,89} = 0,163 \text{ (м}^3\text{)}.$$

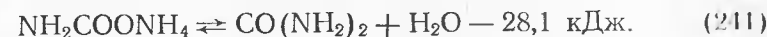
Если нитрозу нагревать дополнительно сухим паром, проходящим через змеевики на тарелках денитратора, или если ее предварительно нагреть, то можно значительно уменьшить разбавление отработанной H_2SO_4 . Но при этом производительность денитратора значительно снизится.

УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАРБАМИДА

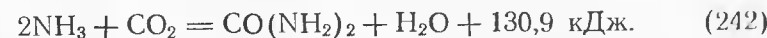
Современный способ производства карбамида основан на прямом действии NH_3 с CO_2 , которое протекает в две стадии. Вначале из CO_2 и NH_3 образуется карбамат аммония:



затем происходит его дегидратация с образованием карбамида:



Суммарная реакция запишется:



Синтез карбамида протекает в жидкой фазе и степень превращения CO_2 в карбамид зависит от температуры, давления, соотношения компонентов реакции, продолжительности процесса и некоторых других факторов.

Реакция образования карбамата аммония из NH_3 и CO_2 протекает быстро и практически до конца, реакция же дегидратации карбамата, определяющая выход карбамида, обратима.

Теплоты реакции недостаточно для начала реакции, поэтому исходные продукты необходимо подогревать.

Превращение карбамата аммония в карбамид происходит в жидкой фазе, а поэтому синтез необходимо проводить при высокой температуре и соответствующем высоком давлении. Минимальная температура реакций определяется температурой плавления карбамида равной 152°C при давлении $81,6 \cdot 10^5$ Па (83,3 ат). С повышением давления область температур, при которых существует жидкая фаза, расширяется.

При взаимодействии NH_3 с CO_2 в присутствии H_2O , наряду с образованием карбамата аммония и карбамида, образуются карбонат и гидрокарбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4HCO_3 . Карбамат аммония в растворе тоже может превращаться в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

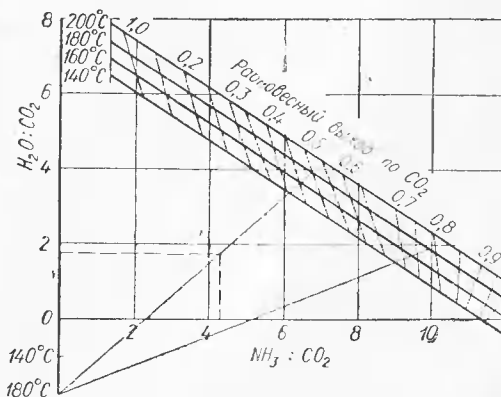


Рис. 68. Номограмма для определения равновесного выхода карбамида в зависимости от температуры и других факторов.

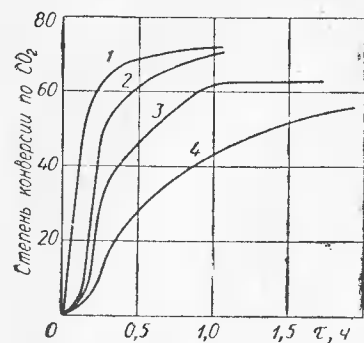


Рис. 67. Степень конверсии в зависимости от времени и температуры конверсии:

1 — $t=210^{\circ}\text{C}$; 2 — $t=190^{\circ}\text{C}$; 3 — $t=175^{\circ}\text{C}$; 4 — $t=165^{\circ}\text{C}$.

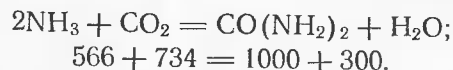
Равновесный выход карбамида можно определить по номограмме М. Фрежака (рис. 67). Например, при 190°C , соотношении $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ 4,5 и без H_2O , равновесный выход карбамида по CO_2 составляет 0,75 (75%). При тех же температуре и соотношении, но с добавкой 1 моль H_2O и 1 моль CO_2 , выход карбамида составит уже 0,63.

Взаимозависимость степеней превращения CO_2 и NH_3 в карбамид выражается уравнением

$$U_{\text{NH}_3} = \frac{2U_{\text{CO}_2}}{L}, \quad (243)$$

где U_{NH_3} , U_{CO_2} — степени превращения NH_3 и CO_2 в карбамид; L — молярное отношение $\text{NH}_3:\text{CO}_2$.

Соотношение компонентов и продуктов реакции определяется реакцией



Концентрация карбамида в плаве по этой реакции может достигать

$$\frac{1000}{1000 + 300} \cdot 100 = 76,9\%.$$

Если с повышением температуры степень превращения карбамата аммония увеличивается медленно, то скорость реакции образования карбамида возрастает значительно быстрее (рис. 68). Из кривых (изотерм), задавая степень превращения, можно определить необходимое для этого время.

Исходя из технико-экономических предпосылок, синтез карбамида ведут при температурах $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$, давлениях $180\text{--}200 \times 10^5$ Па и соотношениях $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, равных 4—4,5. В этих условиях и времени пребывания реакционной смеси в колонне синтеза 50—60 мин выход карбамида достигает 55—65%.

Процесс производства синтетического карбамида состоит из синтеза, дистилляции продуктов синтеза и переработки карбамида в сухую соль. Технологические системы отличаются друг от друга, главным образом, способами использования газов дистилляции — NH_3 и CO_2 .

§ 1. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

В настоящее время разработаны и внедрены в промышленность разнообразные технологические системы производства карбамида. Применяются системы без рециркуляции газов, с частичной или

полной их рециркуляцией. Наиболее современной и эффективной является система с жидкостным рециклом. В этой системе часть непрореагировавшего NH_3 возвращается в производство в жидком виде, а остальная часть вместе с CO_2 , в виде раствора аммонийных солей угольной кислоты (КА).

CO_2 , поступающий из газгольдера, сжимается в пятиступенчатом компрессоре 4 (рис. 69) до $180\text{--}200 \cdot 10^5$ Па и поступает в смеситель 1. Жидкий NH_3 со склада проходит фильтр для очистки от механических примесей и под давлением $25 \cdot 10^5$ Па. поступает в буферный бак 13, где смешивается с непрореагировавшим возвращающимся NH_3 . Жидкий NH_3 из буферного бака плунжерным насосом под давлением $180\text{--}200 \cdot 10^5$ Па после подогрева до $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$ в паровом подогревателе 5 подается в смеситель. В смесителе NH_3 смешивается с CO_2 и раствором карбонатов аммония.

Эта смесь в колонне синтеза 2 превращается в карбамат аммония и карбамид.

По выходе из колонны плав карбамида, состоящий из 24—25% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 20—22% $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, 34—36% NH_3 и 12—20% H_2O , дросселируется до давления $21\text{--}23 \cdot 10^5$ Па и направляется в сепаратор 6, где из него отделяется часть избыточного NH_3 , и поступает в абсорбер I ступени 7. Жидкая фаза затем подогревается в подогревателе 8 до 125°C , в результате чего выделяется 90—95% избыточного NH_3 и примерно 28—30% карбамата аммония разлагается на NH_3 , CO_2 и H_2O . Жидкая и газообразная фазы разделяются в сепараторе 9. Газы поступают в абсорбер первой сту-

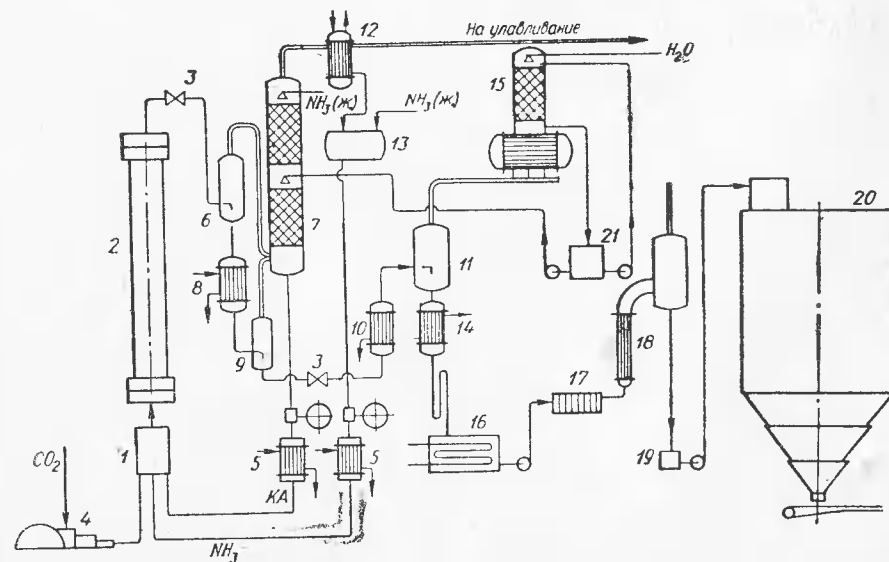


Рис. 69. Схема синтеза карбамида с полным жидкостным рециклом.

пени, где орошаются при 60°C раствором КА для улавливания CO₂. Окончательно NH₃ от CO₂ очищается в верхней части данного абсорбера, которая орошается жидким NH₃.

Газообразный NH₃ из абсорбера с 0,2% влаги поступает в конденсатор 12, а оттуда жидкий NH₃ возвращается в производство через буферную емкость 13. Раствор КА из абсорбера 7, подогретый до 100—110°C, перекачивается в смеситель 1. Жидкая фаза из сепаратора 9, содержащая 40—41% карбамида, 24—25% карбамата аммония, 30—31% H₂O и около 3% NH₃, после дросселирования через дроссельный вентиль 3 до абсолютного давления 2·10⁵ Па и подогрева в подогревателе 10 до 110°C выделяет избыточный NH₃, а карбамат аммония разлагается. Жидкость, представляющая собой 60—67%-ный раствор карбамида, охлаждается в холодильнике 14 до 80°C для предотвращения образования нежелательной примеси биурета (H₂N—CO—NH—CO—NH₂), затем, пройдя сборник 16, в фильтр-прессе очищается от масла и перекачивается на переработку в готовый продукт.

Газы из сепаратора 11 (35—36% NH₃, 37—38% CO₂, 25—26% H₂O) направляются в абсорбер 15, орошаемый водой, в котором при давлении 2·10⁵ Па и температуре 50—55°C образуется раствор карбонатов аммония, собираемых в сборнике 21. Часть раствора при 45°C возвращается на орошение абсорбера 15, а остальная часть подается на орошение абсорбера I ступени 7.

Раствор карбамида после очистки от масла и механических примесей упаривается в две ступени в вакуум-выпарном аппарате 18, а затем, пройдя гидрозатвор 19, кристаллизуется в грануляционной башне 20.

§ 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС

Исходные данные

Производительность одного агрегата (2 колонны)	750 т в сутки, или
Размеры колонны	260 тыс. т в год
диаметр	17 м
высота	24 м
Давление	200·10 ⁵ Па
Температура	190°C
Соотношение компонентов	NH ₃ :CO ₂ :H ₂ O 4,5:1:1

На 1 т карбамида чистотой 99% по суммарной реакции (242) требуется NH₃ и CO₂ соответственно:

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{2M_{\text{NH}_3} 1000}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000}{60} = 566,6 \text{ (кг)};$$

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2} 1000}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}} = \frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,33 \text{ (кг)},$$

где 17, 44 и 60 — молекулярные массы NH₃, CO₂ и карбамида.

На 1 т 99,5%-ного карбамида необходимо

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000 \cdot 0,995}{60} = 563,8 \text{ (кг)};$$

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{44 \cdot 1000 \cdot 0,995}{60} = 729,7 \text{ (кг)}.$$

В колонне синтеза с учетом 7% потерь (5% при дистилляции и 2% при упаривании) должно образоваться карбамида

$$995 \cdot 1,07 = 1065 \text{ (кг)}.$$

На образование этого количества карбамида необходимо

$$G_{\text{NH}_3} = 563,8 \cdot 1,07 = 604 \text{ (кг)};$$

$$G_{\text{CO}_2} = 729,7 \cdot 1,07 = 780 \text{ (кг)}.$$

Экспанзерный газ содержит CO₂ — 97%, остальное инертны (H₂, N₂, CO, CH₄), NH₃ — 99,0% и 1% влаги. С учетом этого расход исходных компонентов составит:

$$\text{NH}_3 - \frac{604}{0,99} = 610 \text{ (кг)},$$

$$\text{экспанзерного газа} - \frac{780}{0,97} = 804 \text{ (кг)}.$$

Практический расход реагентов на 1 т карбамида при степени конверсии 0,63 составит

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{aM_{\text{NH}_3}q_{\text{пот}}1000a'}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}\alpha\varphi}, \quad (244)$$

где a — избыток NH₃ против стехиометрического; M_{NH_3} — молекулярная масса NH₃; $q_{\text{пот}}$ — потери продукта; $M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$ — молекулярная масса карбамида; α — степень конверсии карбамата в карбамид; φ — чистота NH₃; a' — чистота продукта.

Подставляем значения величин в уравнении (244):

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{4,5 \cdot 17 \cdot 1,07 \cdot 1000 \cdot 0,995}{60 \cdot 0,63 \cdot 0,99} = 2180 \text{ (кг)};$$

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{44 \cdot 1,07 \cdot 1000 \cdot 0,995}{60 \cdot 0,63 \cdot 0,97} = 1278 \text{ (кг)}.$$

С техническим NH₃ поступает влаги

$$2180 \cdot 0,01 = 21,8 \text{ (кг)},$$

и соответственно NH₃:

$$2180 - 21,8 = 2158,2 \text{ (кг)}.$$

С CO₂ поступает инертнов:

$$1278 \cdot 0,03 = 38,3 \text{ (кг)}$$

и собственно CO₂:

$$1278 - 38,3 = 1239,7 \text{ (кг)}.$$

Количество циркуляционной воды из условия соотношения реагентов:

$$1239,7 \cdot \frac{18}{44} = 507 \text{ (кг)}.$$

Образуется карбамата аммония:

$$1239,7 \cdot \frac{78}{44} = 2200 \text{ (кг)}.$$

На образование этого количества карбамата аммония расходуется NH_3 :

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 2200}{78} = 960 \text{ (кг)};$$

остается непрореагировавшего NH_3 :

$$2158,2 - 960 = 1198,2 \text{ (кг)};$$

образуется карбамида из карбамата аммония:

$$2200 \frac{60}{78} \cdot 0,63 = 1066 \text{ (кг)};$$

остается карбамата аммония:

$$2200 \cdot 0,37 = 814 \text{ (кг)}.$$

При образовании карбамида выделится H_2O :

$$220 \cdot \frac{18}{78} = 319,7 \text{ (кг)},$$

всего воды будет:

$$319,7 + 21,8 = 341,5 \text{ (кг)}.$$

Все эти расчеты сведены в табл. 40.

Таблица 40. Сводный материальный баланс отделения синтеза карбамида

Приход		Расход		
компоненты	кг/т	компоненты	кг/т	%
Технический NH_3	2158,2	Карбамид	1066	26,9
H_2O	21,8	Карбамат аммония	814	20,5
Экспансерный газ		H_2O	341,5	8,6
CO_2	1239,7	NH_3 избыточный	1198,2	30,2
Инерты	38,3	Инерты	38,3	1,0
Циркуляционная H_2O	507	Циркуляционная вода	507	12,8
Всего	3965		3965	100

Отделение дистилляции I ступени

Исходные данные

Давление в процессе	22·10 ⁵ Па
Температура дистилляции	125°C
Степень выделения NH_3	90%
Разложение карбамата аммония	30%

В подогревателе при 22·10⁵ Па и 125°C в газовую фазу выделяется 90% избыточного NH_3 (из практических данных), а именно

$$1198,2 \cdot 0,9 = 1078,4 \text{ (кг)},$$

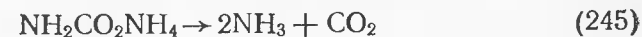
остается NH_3 в плаве

$$1198,2 - 1078,4 = 119,8 \text{ (кг)}$$

и разлагается карбамата аммония

$$814 \cdot 0,3 = 244,2 \text{ (кг)}.$$

По реакции разложения карбамата аммония



образуется NH_3 и CO_2 :

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{2M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}} = 244,2 \frac{2 \cdot 17}{78} = 106,1 \text{ (кг)};$$

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}} = 244,2 \frac{44}{78} = 137,8 \text{ (кг)}.$$

Тогда карбамата аммония остается:

$$814 - 244,2 = 569,8 \text{ (кг)},$$

переходит NH_3 в газовую фазу:

$$1078,4 + 106,1 = 1184,5 \text{ (кг)}.$$

Объем газов

$$V_{\text{NH}_3} = 1184,5 \cdot \frac{22,4}{17} = 1562 \text{ (м}^3\text{)},$$

$$V_{\text{CO}_2} = 137,8 \cdot \frac{22,4}{44} = 70,1 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Общий объем газов

$$V = 1562 + 70,1 = 1632,1 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Воды в газовой фазе из расчета 5% (из практических данных) будет:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 1632,1 \cdot \frac{5}{95} = 85,8 \text{ (м}^3\text{)},$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 85,8 \cdot \frac{18}{22,4} = 69 \text{ (кг)}.$$

Остается H_2O в плаве

$$341,8 - 69 = 272,8 \text{ (кг)}.$$

Расчеты сведены в табл. 41.

Таблица 41. Сводный материальный баланс отделения дистилляции I ступени

Приход		Расход	
компоненты	кг/т	компоненты	кг/т
Карбамид	1066	Жидкая фаза	
Карбамат аммония	814	карбамат	1066
H_2O	341,8	карбамид	569,8
NH_3	1198,2	H_2O	272,8
Циркуляционная H_2O	507	NH_3	119,8
Инерты	38,3	циркуляционная H_2O	507
Всего	3965	Газообразная фаза	
		NH_3	1184,5
		CO_2	137,8
		H_2O	69
		инерты	38,3
		Всего	3965

Отделение дистилляции II ступени

Исходные данные: $P = 2 \cdot 10^5$ Па; $t = 110^\circ C$.

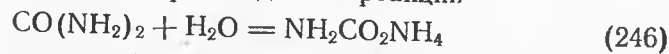
В отделении происходит окончательное разложение карбамата аммония и выделение избыточного NH_3 .

При разложении карбамата аммония выделяется:

$$NH_3 - 569,8 \frac{2 \cdot 17}{78} = 248 \text{ (кг)};$$

$$CO_2 - 569,8 \frac{44}{78} = 321 \text{ (кг)}.$$

Разложение карбамида происходит по реакции



на 5%, или в количестве 50 кг. При этом затрачивается H_2O

$$50 \cdot \frac{18}{60} = 15 \text{ (кг)}$$

и образуется карбамата аммония:

$$50 \cdot \frac{78}{60} = 65 \text{ (кг)}.$$

При разложении карбамата аммония образуется:

$$NH_3 - 65 \frac{2 \cdot 17}{78} = 28,3 \text{ (кг)};$$

$$CO_2 - 65 \frac{44}{78} = 36,6 \text{ (кг)}.$$

§ 2. Материальный баланс

Общее количество газов будет

$$NH_3 - 248 + 29 + 119,8 = 396,8 \text{ (кг)}.$$

$$CO_2 - 321 + 36,6 = 357,6 \text{ (кг)}.$$

Объем газов в условиях дистилляции составит

$$V_{NH_3} = \frac{396,8 \cdot 22,4(273 + 110)}{17 \cdot 273 \cdot 2} = 367 \text{ (м}^3\text{)};$$

$$V_{CO_2} = \frac{357,6 \cdot 22,4(273 + 110)}{44 \cdot 273 \cdot 2} = 128 \text{ (м}^3\text{)}.$$

Степень насыщения этих газов парами воды примем 75%, тогда

$$V_{H_2O} = (V_{NH_3} + V_{CO_2}) 0,75 = (367 + 128) 0,75 = 372 \text{ (м}^3\text{)}.$$

При нормальных условиях это составит

$$V_{H_2O} = \frac{372 \cdot 273 \cdot 2}{273 + 110} = 530 \text{ (м}^3\text{)},$$

или

$$530 \frac{18}{22,4} = 425 \text{ (кг)}.$$

Карбамида выходит из колонны

$$1065 - 50 = 1015 \text{ (кг)},$$

и воды с ним

$$272,8 + 507 - 15 - 425 = 339,8 \text{ (кг)}.$$

Расчеты сведены в табл. 42.

Таблица 42. Материальный баланс отделения дистилляции II ступени

Приход		Расход	
компоненты	кг/т	компоненты	кг/т
Карбамид	1065	Жидкая фаза	
Карбамат аммония	569,8	карбамид	1015
H_2O	272,8	H_2O	339,8
NH_3 избыточный	119,8	Газообразная фаза	
Циркуляционная H_2O	507	NH_3	396,8
Всего	2534,4	CO_2	357,6
		H_2O	425
		Всего	2534,2

Отделение образования карбонатов аммония

Газообразная фаза из отделения дистилляции II ступени поступает в абсорбер, где происходит образование карбонатов аммония (КА) по реакциям:



Если принять, что в основном протекает вторая реакция и что весь поступающий CO_2 превращается в КА, то на образование $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ расходуется:

$$\text{NH}_3 - 357,6 \cdot \frac{2 \cdot 17}{14} = 276 \text{ (кг);}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 357,6 \cdot \frac{18}{44} = 146 \text{ (кг).}$$

Образуется $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$$357,6 \cdot \frac{96}{44} = 780 \text{ (кг).}$$

Остается H_2O и NH_3 соответственно:

$$357,6 - 146 = 279 \text{ (кг);}$$

$$396,8 - 276 = 120,8 \text{ (кг).}$$

В нижней части абсорбера образуется дополнительное количество КА из CO_2 , поступающей из дистилляции I ступени в количестве 137,8 кг. Количество КА будет

$$137,8 \cdot \frac{96}{44} = 300 \text{ (кг).}$$

На него расходуется

$$\text{NH}_3 - 137,8 \cdot \frac{2 \cdot 17}{44} = 106 \text{ (кг).}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 137,8 \cdot \frac{18}{44} = 56,2 \text{ (кг).}$$

Остается в газе

$$\text{NH}_3 - 120,8 + 1184,5 - 106 = 1199,3 \text{ (кг);}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 279 + 69 - 56,2 = 291,8 \text{ (кг).}$$

Расчеты сведены в табл. 43.

Таблица 43. Материальный баланс абсорбции

Приход		Расход	
компоненты	кг/т	компоненты	кг/т
Газовая фаза из дистилляции II ступени		$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$780 + 300 = 1080$
NH_3	396,8	H_2O	291,8
CO_2	357,6	NH_3	1199,3
H_2O	425	Инерты	33,8
Газовая фаза из дистилляции I ступени	1179,4	Всего	2609,4
NH_3	1184,5		
CO_2	137,8		
H_2O	69		
Инерты	38,3		
Всего	2609,4		

С карбонатами в колонну синтеза поступает

$$\text{H}_2\text{O} \quad 146 + 52,2 = 202,2 \text{ (кг).}$$

$$\text{NH}_3 \quad 276 + 106 = 382 \text{ (кг);}$$

$$\text{CO}_2 \quad 357,6 + 137,8 = 495,4 \text{ (кг).}$$

Всего поступает NH_3 (избыточного и с КА):

$$1199,3 + 382 = 1580,2 \text{ (кг).}$$

В колонну синтеза следует подать

$$\text{свежего } \text{NH}_3 \quad 2180 + 1580,2 = 599,8 \text{ (кг);}$$

$$\text{CO}_2 \quad 1278 + 495,4 = 782,6 \text{ (кг).}$$

Полный материальный баланс приведен в табл. 44.

Таблица 44. Материальный баланс отделения синтеза карбамида

Приход		Расход	
компоненты	кг/т	компоненты	кг/т
NH_3		Карбамид	1066
свежий	576,9	Карбамат аммония	814
с КА	382	H_2O	320
избыточный	1199,3	NH_3 избыточный	1198,2
CO_2		Циркуляционная H_2O	500
свежий	744,3	Всего	3898
с КА	495,4		
H_2O			
с газами	291,8		
с КА	202,2		
с NH_3	5,8		
Всего	3898		

§ 3. ТЕПЛОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Отделение синтеза карбамида

Температура реагентов на входе в смеситель	°C
NH_3 жидкого	105
CO_2	35
Температура в колонне	190
Критическая температура NH_3	132,9

Тепло образования карбамата аммония в зависимости от избытка NH_3 против стехиометрического при 155—210°C по Болотову:

Избыток NH_3 , %	0	50	100	200	300
Q, кДж/кмоль	14246	16340	18435	20780	22626

Расчет при подаче в колонну только NH_3 и CO_2 (при пуске системы):

Приход тепла:

с экспанзерным газом

$$Q_1 = 1278 \cdot 1,026 \cdot 35 = 45880 \text{ (кДж);}$$

с жидким NH_3 при 105°C

$$Q_2 = 2158,2 \cdot 553,5 = 1192893 \text{ (кДж),}$$

где 553,5 — энтальпия жидкого NH_3 при 105°C ;

с H_2O , поступающей с NH_3

$$Q_3 = 21,8 \cdot 4,19 \cdot 105 = 9595 \text{ (кДж);}$$

с парами воды при 105°C

$$Q_4 = 21,8 \cdot 1,84 \cdot 105 = 4219 \text{ (кДж),}$$

где 1,84 — теплоемкость паров воды при данных условиях, кДж/кмоль;

теплота реакции образования карбамата аммония

$$Q_5 = \frac{2200}{78} (159470 + 77515) = 2308690 \text{ (кДж),}$$

где 159470 — теплота реакции образования твердого карбамата аммония, кДж/кмоль; 77515 — теплота плавления карбамата аммония, кДж/кмоль.

Вода, находящаяся в плаве, реагирует с NH_3 , образуя NH_4OH . Из 341,8 кг H_2O образуется NH_4OH :

$$341,8 \cdot \frac{35}{18} = 664 \text{ (кг).}$$

Тепло образования NH_4OH

$$Q_6 = 664 \cdot \frac{10634}{35} = 205938 \text{ (кДж).}$$

На образование 664 кг NH_4OH необходимо NH_3 :

$$66 \cdot \frac{17}{35} = 323 \text{ (кг).}$$

Остается свободного NH_3 :

$$1198,2 - 323 = 875,2 \text{ (кг).}$$

Суммарный приход тепла

$$Q_{\text{пр}} = 45880 + 1192893 + 9595 + 4219 + 2308690 + 205938 = 3767191 \text{ (кДж).}$$

Расход тепла:

на образование карбамида

$$Q_1 = \frac{1066}{60} \cdot 18980 = 336876 \text{ (кДж);}$$

на подогрев жидкого NH_3 от 105 до $132,9^\circ\text{C}$

$$Q_2 = 2158,2(940,7 - 553,5) = 827105 \text{ (кДж);}$$

на подогрев CO_2 от 35 до $132,9^\circ\text{C}$

$$Q_3 = 1278 \cdot 1,026(132,9 - 35) = 12821 \text{ (кДж);}$$

на подогрев образующегося карбамата аммония до 190°C

$$Q_4 = 2200 \cdot 1,952(190 - 132,9) = 245115 \text{ (кДж);}$$

на подогрев NH_4OH от $132,9$ до 190°C

$$Q_5 = 664 \cdot 4,19(190 - 132,9) = 158801 \text{ (кДж);}$$

на подогрев избыточного газообразного NH_3

$$Q_6 = 875,2 \cdot 2,47(190 - 132,9) = 119415 \text{ (кДж);}$$

тепло, уходящее с плавом карбамида при температуре $t^\circ\text{C}$

$$Q_7 = 3965 \cdot 2,312t = 9176t,$$

где $2,312 = 0,269 \cdot 1,345 + 0,205 \cdot 1,953 + 0,086 \cdot 4,19 + 0,302 \cdot 0,59 + 0,01 \cdot 1,047 = C_{\text{ср}}$, кДж/(кг $\cdot^\circ\text{C}$).

Потери тепла в окружающее пространство примем 5% от прихода тепла, т. е.

$$Q_8 = 3767191 \cdot 0,05 = 188131 \text{ (кДж).}$$

Суммарный расход тепла

$$Q_{\text{расх}} = 336876 + 827105 + 128214 + 245115 + 158801 + 119415 + 9176t + 188131 = 2003657 + 9176t \text{ (кДж).}$$

Из равенства $Q_{\text{пр}} = Q_{\text{расх}}$ находим t

$$3767191 = 2003657 + 9176t;$$

$$t = \frac{1749773}{9176} = 190,6^\circ\text{C}.$$

Принято было 190°C .

Тепловой расчет отделения синтеза карбамида при подаче в колонну углеаммонийных солей (по уточненному материальному балансу)

Приход тепла:

с NH_3 при 105°C

со свежим

$$Q_1 = 2417 \cdot 132,9 = 319278 \text{ (кДж);}$$

с избыточным

$$Q_2 = 5025 \cdot 132,9 = 662858 \text{ (кДж);}$$

всего — 982136 кДж;

с CO_2 при 35°C

$$Q_2 = 744,3 \cdot 1,026 \cdot 35 = 26690 \text{ (кДж);}$$

с карбонатами при 105°C

$$Q_3 = 1079,6 \cdot 2,01 \cdot 105 = 227517 \text{ (кДж);}$$

с H_2O при 105°C

$$Q_4 = 297,63 \cdot 4,19 \cdot 105 = 190728 \text{ (кДж).}$$

Тепло образования карбамата аммония

$$Q_5 = \frac{2200}{78} (159471 - 77515) = 2308690 \text{ (кДж).}$$

Вода в плаве реагирует с избыточным NH_3 , образуя NH_4OH .
Из 297,69 кг H_2O образуется NH_4OH :

$$G = 297,63 \cdot \frac{35}{18} = 578 \text{ (кг).}$$

Тепло образования NH_4OH :

$$Q_6 = 578 \cdot \frac{10634}{35} = 175581 \text{ (кДж).}$$

Суммарный приход тепла

$$Q_{\text{пр}} = 982136 + 26690 + 227517 + 190728 + 2308690 + 175581 = 3851322 \text{ (кДж).}$$

Расход тепла остается тот же, а именно

$$Q_{\text{расх}} = 2003658 + 9176t.$$

Из равенства прихода и расхода тепла определяем

$$3851322 = 2003658 + 9176t,$$

$$\text{откуда } t = \frac{1847664}{9176} = 200^\circ\text{C}.$$

Отделение дистилляции I ступени

Исходные данные

Температура поступающего плава (до дросселирования)

Температура жидкости в нижней части колонны

Температура плава вверху колонны (после дросселирования)

$^\circ\text{C}$

190

110

90

Приход тепла:

с плавом карбамида

$$Q_1 = mC_p t \text{ (кДж),}$$

§ 3. Тепловые расчеты

$$\text{где } mC_p = 1066 \cdot 1,345 + 814 \cdot 1,952 + 341,8 \cdot 4,19 + 1198,2 \cdot 4,777 = 10176,7 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C).}$$

$$Q_1 = 10176,7 \cdot 190 = 1927400 \text{ кДж;}$$

тепло, выделяющееся при охлаждении инертных газов,

$$Q_2 = 38,3 \cdot 0,922 (190 - 90) = 3532 \text{ (кДж);}$$

с греющим водяным паром

$$Q_3 = x \text{ (кДж).}$$

Общий приход тепла

$$Q_{\text{пр}} = 1927400 + 3532 + x = 1930932 + x \text{ (кДж).}$$

Расход тепла:

с плавом карбамида

$$Q_1 = mC_p t \text{ (кДж),}$$

$$\text{где } mC_p = 1066 \cdot 1,345 + 569,8 \cdot 1,952 + 272,8 \cdot 4,19 + 119,8 \cdot 4,777 = 4263,0 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C).}$$

$$Q_1 = 4263 \cdot 110 = 469280 \text{ кДж;}$$

тепло, расходуемое на разложение карбамата аммония,

$$Q_2 = \frac{244,2(159471 - 77515)}{78} = 256847 \text{ (кДж);}$$

тепло, расходуемое на выделение избыточного NH_3 ,

$$Q_3 = \frac{1184,5 \cdot 32682}{17} = 2273075 \text{ (кДж),}$$

где 32682 — тепло, выделяющееся при растворении NH_3 , кДж/моль;
тепло, расходуемое на испарение H_2O ,

$$Q_4 = 69 \cdot 1844 = 127166 \text{ (кДж),}$$

где 1844 — теплота испарения H_2O при $22 \cdot 10^5$ Па, кДж/кг;
тепло, уносимое газами дистилляции,

$$Q_5 = (1430 - 38,3) C_p \text{ (кДж),}$$

$$\text{где } C_p = 0,852 \cdot 2,472 + 0,099 \cdot 1,026 + 0,049 \cdot 4,19 = 2,41 \text{ кДж/(кг} \cdot ^\circ\text{C);}$$

$$Q_5 = 1391,7 \cdot 0,576 \cdot 90 = 302099 \text{ (кДж).}$$

Общий расход тепла

$$Q_{\text{расх}} = 469280 + 256847 + 2273075 + 127166 + 302099 = 3428427 \text{ (кДж).}$$

Потери тепла в окружающее пространство — 3% от $Q_{\text{расх}}$, т. е.

$$Q_6 = 0,03 \cdot 3428427 = 1028841 \text{ (кДж),}$$

тогда $Q_{\text{расх}} = 3531319$ кДж.

Приравнивая приход тепла к расходу, получим

$$1930932 + x = 3531319,$$

откуда $x = 1600387$ кДж.

Отсюда расход пара на дистилляцию составит

$$G = \frac{1600387}{2167,5} = 740 \text{ (кг)}.$$

Отделение дистилляции II ступени

Приход тепла:

с плавом карбамида

$$Q_1 = 2535,4 \cdot 2,397 \cdot 110 = 668305 \text{ (кДж)};$$

тепло, выделяющееся при разложении 50 кг карбамида,

$$Q_2 = 50 \cdot \frac{19023}{60} = 15922 \text{ (кДж)}.$$

Общий приход тепла

$$Q_{\text{пр}} = 668305 + 15922 = 684227 \text{ (кДж)}.$$

Расход тепла:

тепло, расходуемое на разложение аммония,

$$Q_1 = \frac{634,8(159471 - 77515)}{78} = 666210 \text{ (кДж)};$$

тепло, расходуемое на выделение избыточного NH_3 ,

$$Q_2 = 396,8 \cdot \frac{32682}{17} = 762580 \text{ (кДж)};$$

тепло, расходуемое на испарение H_2O ,

$$Q_3 = 425 \cdot 2246 = 953225 \text{ (кДж)};$$

тепло, уносимое газами дистилляции,

$$Q_4 = 1179,4 C_p,$$

где $C_p = 396,8 \cdot 2,472 + 357,6 \cdot 1,026 + 425 \cdot 4,19 = 3130$ кДж/(кг·°С),

$$Q_4 = 3130 \cdot 110 = 344837 \text{ (кДж)};$$

тепло, уносимое раствором карбамида,

$$Q_5 = 1955,8 \cdot 1,915 \cdot 110 = 412715 \text{ (кДж)}.$$

Потери тепла в окружающее пространство 3% от $Q_{\text{пр}}$.

$$Q_6 = 0,03 \cdot 684227 = 20527 \text{ (кДж)}.$$

Расход тепла

$$Q_{\text{расх}} = 668305 + 762580 + 953225 + 344837 + 412715 + 20527 = 3160094 \text{ (кДж)}.$$

Из равенства $Q_{\text{пр}} = Q_{\text{расх}}$ находим

$$3160094 - 684227 = 2475867 \text{ (кДж)},$$

т. е. получается неувязка баланса. Для ее покрытия необходимо дополнительно пара

$$G = \frac{2475867}{2167} = 1142,5 \text{ (кг)}.$$

§ 4. РАСЧЕТ РАЗМЕРОВ КОЛОННЫ СИНТЕЗА

Производительность колонны синтеза диаметром 1,7 м и высотой 26,5 м равна 375 т в сутки, или 15,625 т/ч, или 130 тыс. т в год.

Из материального баланса следует, что в колонну поступает:

$$\text{NH}_3 - 2158,2 \cdot 15,625 = 33722 \text{ (кг/ч)};$$

$$\text{CO}_2 - 1239,7 \cdot 15,625 = 19370 \text{ (кг/ч)}.$$

$$\text{Всего} - 53092 \text{ кг/ч.}$$

Из колонны выходит плава

$$3920,3 \cdot 15,625 = 61255 \text{ (кг/ч)}.$$

Объемная скорость этого плава при плотности 0,9 т/м³

$$v_{\text{пл}} = \frac{61255}{1000 \cdot 0,9} = 68,0 \text{ (м³/ч)}.$$

Если плав находится в колонне 45 мин, его объем в колонне составит

$$V_{\text{пл}} = 68,0 \cdot \frac{45}{60} = 51 \text{ (м³)}.$$

При высоте колонны 26,5 м 12—15% высоты приходится на газовый объем над плавом, что составит

$$26,5 \cdot 0,15 = 3,975 \text{ (м)},$$

на долю плава остается высоты

$$26,5 - 3,975 = 22,525 \text{ (м)}.$$

Сечение колонны из расчета плава будет равно

$$S = \frac{51}{22,525} = 2,26 \text{ (м²)},$$

диаметр колонны

$$d = \sqrt{\frac{2,26}{0,785}} = 1,7 \text{ (м)}.$$

При этих условиях удельная производительность колонны будет:

$$P = \frac{60}{44} v_{\text{CO}_2} \frac{1}{v_p} = 1,36 \frac{v_0}{1 + \varphi} \cdot \frac{\alpha_{\text{CO}_2}}{SL\tau}, \quad (249)$$

где v_0 — скорость подачи смеси NH_3 и CO_2 в колонну, кг/ч; φ — начальное массовое отношение NH_3 к CO_2 ; α_{CO_2} — степень превращения CO_2 в карбамид, доли ед.; SL — поперечное сечение колонны и длина реакционного пути в колонне, м³:

Тогда

$$P = 1,36 \frac{53092}{2,74} \cdot \frac{0,63}{51} = 325 \text{ кг/(м}^3 \cdot \text{ч)}.$$

- Справочник азотчика. М., «Химия», 1967, т. 1, с. 491, т. 2, с. 455.
- Лейбуш А. Г., Агронат Б. Д. Расчет положения равновесия при конверсии гомологов метана и непредельных углеводородов под давлением. — «Хим. пром-сть», 1964, № 11, с. 17—19.
- Корнилов Б. П., Лейбуш А. Г. Получение технологических газов для синтеза аммиака и метанола методом каталитической конверсии метана с водяным паром, кислородом и углекислотой. — «Труды ГИАП», 1954, вып. 3, с. 71—86.
- Атрощенко В. И., Раман Ш. К., Звягинцев Г. Л. Кинетика процесса конверсии природного газа водяным паром под давлением. — «Журн. прикл. хим.», 1969, т. 42, № 1, с. 176—178.
- Атрощенко В. И., Звягинцев Г. Л. Исследование кинетики процесса конверсии природного газа водяными парами под давлением. — «Хим. пром-сть», 1970, № 1, с. 36—38.
- Щибря Г. Г., Морозов Н. М., Темкин М. И. Кинетика и механизм каталитической реакции окиси углерода с водяным паром. — «Кинетика и катализ», 1965, т. 6, вып. 6, с. 1057—1068.
- Атрощенко В. И., Лобойко А. Я., Засорин А. П. Исследование кинетики конверсии окиси углерода парами воды на железохромовом катализаторе под повышенным давлением. — «Укр. хим. журн.», 1972, т. 38, вып. 3, с. 252—255.
- Гельперин И. И., Зеликсон Г. М., Раппопорт Л. Л. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения. М., Госхимиздат, 1963, с. 512.
- Атрощенко В. И., Конвисар В. И., Засорин А. П. и др. Курс технологии связанного азота. М., «Химия», 1969, с. 382.
- Атрощенко В. И., Конвисар В. И., Крайняя А. Я. и др. Методы расчетов по технологии связанного азота. Харьков, Изд-во при Харьк. ун-те, 1960, с. 302.
- Опыт строительства и освоение нового производства на Черкасском химическом комбинате. М., 1973, с. 246. (ГИАП).
- Сидоров И. П. Упрощенный метод расчета температурного режима в катализаторной коробке колонны синтеза аммиака. — «Труды ГИАП», 1956, т. 6, с. 264—271.
- Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. М., Гостехиздат, 1961, с. 125.
- Леонов В. Е., Караваев М. М., Цыбина Е. Н. Исследование кинетики синтеза метанола на низкотемпературном катализаторе. — «Кинетика и катализ», т. 14, 1973, № 4, с. 970—975.
- Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. М., «Химия», 1970, с. 493.
- Атрощенко В. И., Засорин А. П., Савенков А. С. и др. Исследование процесса окисления аммиака. — «Вісн. АН УРСР», 1970, № 5, с. 84—87.
- Атрощенко В. И., Савенков А. С., Засорин А. П. Исследование кинетики окисления аммиака под давлением на платиновом катализаторе. — «Катализ и катализаторы», 1970, № 6, с. 23—25.
- Атрощенко В. И., Караваев М. М., Засорин А. П. и др. Повышение степени конверсии аммиака при контактном окислении кислородом воздуха под давлением. — «Укр. хим. журн.», 1966, т. 32, № 6, с. 655—657.
- Атрощенко В. И., Засорин А. П., Мининвич М. А. О перспективах использования кислорода в производстве азотной кислоты. — «Хим. пром-сть», 1965, № 10, с. 23—26.

Атрощенко В. И., Шапка А. В., Цейтлин А. Н. Окисление окиси азота кислородом в растворах азотной кислоты.— «Хим. пром-сть», 1969, № 1, с. 37—39.

Попов И. Г. и др. Определение производительности низкотемпературного катализатора синтеза метанола СММ-1.— «Хим. пром-сть», 1974, № 9, с. 665.

Черномордик Л. И., Атрощенко В. И. и др. Способ получения азотной кислоты. Авт. свид. № 197530 от 9/IX—1961.— Бюл. изобрет., 1967, № 13.

Атрощенко В. И., Перлов Е. П. Номограммы в технологии азотной кислоты. Л., «Химия», 1972, с. 111.

Атрощенко В. И., Конвисар В. И., Кордыш Е. И. Об эффективности абсорбции окислов азота в барботажных колоннах.— «Журн. прикл. хим.», 1960, т. 33, № 2, с. 289—295.

Атрощенко В. И., Ивахненко М. Т., Конвисар В. И. Исследование ситчатых тарелок для поглощения окислов азота.— «Хим. пром-сть», 1965, № 9, с. 38—40.

Глушенко В. И., Атрощенко В. И. Оптимальное распределение окислительных объемов в абсорбционных ситчатых колоннах.— «Хим. пром-сть», 1969, № 11, с. 45—48.

Атрощенко В. И., Ефимов В. Т. О кинетике взаимодействия жидкой четырехокси азота с азотной кислотой.— «Укр. хим. журн.», 1957, т. 13, № 5, с. 675—677.

Атрощенко В. И., Каут В. М. Кинетика поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой.— «Журн. прикл. хим.», 1958, т. 31, № 3, с. 352—354.

Атрощенко В. И., Ефимов В. Т. Автоматизация автоклава непрерывного действия для производства азотной кислоты и жидких окислов азота.— «Вестн. Харьк. политехн. ин-та. Сер. Химическое машиностроение», 1968, № 34, вып. 2, с. 30—34.

Атрощенко В. И., Ефимов В. Т., Кутовой В. В. и др. Исследование скорости образования концентрированной азотной кислоты в зависимости от расхода кислорода.— «Вестн. Харьк. политехн. ин-та. Сер. Технология неорганических веществ», 1970, № 40, вып. 3, с. 6—8.

Мельников Б. П., Кудрявцева И. А. Производство мочевины. М., «Химия», 1965, с. 167.

Кучерявый В. И., Горбушенков В. А. Кинетическое уравнение для реакции синтеза мочевины из аммиака и двуокси углерода в проточной колонне при постоянном давлении.— «Журн. прикл. хим.», 1970, т. 43, № 9, с. 2102—2107.

Зотов А. Т. Мочевина. М., Госуд. ин-т издательств. хим. лит., 1963, с. 173.

Кинетика гетерогенно-каталитических процессов под давлением. Под редакцией В. И. Атрощенко. Харьков, «Вища школа», Изд-во при Харьк. ун-те, 1974, с. 168.

Кинетика абсорбционных процессов. Под редакцией В. И. Атрощенко. Харьков, «Вища школа», Изд-во при Харьк. ун-те, 1976, с. 163.

Предисловие	5
Введение	7
Глава I. Получение водорода и синтез-газа методом каталитической конверсии углеводородных газов	9
Глава II. Метод расчета установки для производства катализатора	66
Глава III. Очистка газовых смесей от CO ₂	81
Глава IV. Расчет установок для получения азота и кислорода методом глубокого охлаждения	99
Глава V. Расчет установки для получения азото-водородной смеси методом глубокого охлаждения коксового газа	119
Глава VI. Расчет установки для синтеза NH ₃	138
Глава VII. Расчет установки для получения синтетического метанола	197
Глава VIII. Расчет установки для производства HNO ₃ средней концентрации	220
Глава IX. Расчет установки для получения концентрированной HNO ₃ непосредственно из оксидов азота	254
Глава X. Расчет денитратора нитрозы с целью получения концентрированных оксидов азота	284
Глава XI. Установка для производства синтетического карбамида	291
Список литературы	309