

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

Основная образовательная программа

020100.62 «Химия», общий профиль, квалификация (степень) бакалавр

240100.62 «Химическая технология», общий профиль,
квалификация (степень) бакалавр

020201.65 «Фундаментальная и прикладная химия», общий профиль,
квалификация (степень) специалист

Учебно-методический комплекс по дисциплине
«Химическая технология»

Петьков В.И., Корытцева А.К.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Электронное учебно-методическое пособие

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Нижний Новгород
2012

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ. Петьков В.И., Корытцева А.К. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 71 с.

В учебно-методическом пособии рассматриваются основы теории химических реакторов, алгоритмы их расчета, анализируются вопросы интенсификации работы таких аппаратов. Дано описание 3-х лабораторных работ – «Реактор периодического действия», «Обжиг колчедана в псевдооживленном слое» и «Обжиг колчедана в неподвижном (стационарном) слое», порядок их выполнения, рекомендации по выполнению расчетно-аналитических исследований химических процессов в реакторах различного типа и представлению результатов работы. Предложены интегрирующие упражнения для аудиторной и самостоятельной работы по сравнению эффективности работы химических реакторов идеального смешения и вытеснения, оптимальному выбору реактора требуемой производительности с учетом различных параметров.

Учебно-методическое пособие соответствует образовательным стандартам третьего поколения и предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки 020100 «Химия» и 240100 «Химическая технология», а также специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия», предусматривающим изучение дисциплины «Химическая технология».

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Раздел 1. Основы теории химических реакторов	9
1.1. Реакторы для гомогенных процессов	9
1.2. Гетерогенные процессы и реакторы.....	16
Раздел 2. Описание лабораторных работ.....	44
Работа 1. Реактор периодического действия.....	44
Работы 2 и 3. Обжиг сульфидного сырья	52
Работа 2. Обжиг колчедана в псевдоожиженном слое	54
Работа 3. Обжиг колчедана в неподвижном (стационарном) слое.....	57
Раздел 3. Задачи для самостоятельного решения.....	63
Литература.....	70

Введение

Промышленный химический процесс – это экономически и экологически целесообразное производство требуемого продукта из исходного сырья. Химико-технологический процесс включает в себя ряд последовательных стадий: физические операции, подготавливающие исходные вещества для

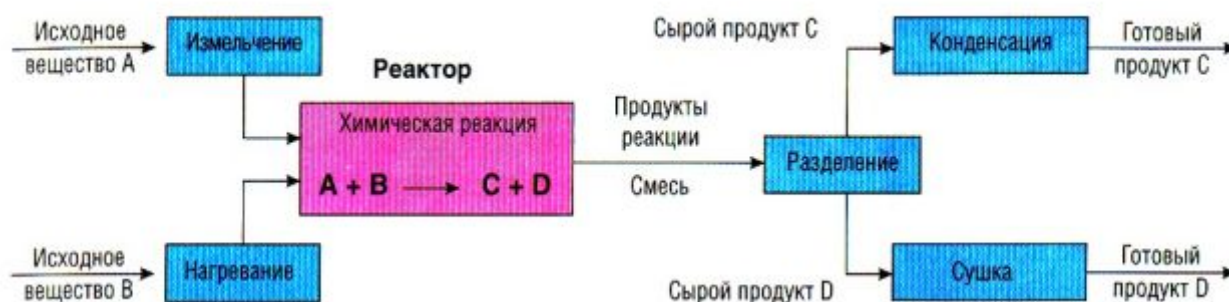


Рис. 1. Основные стадии химико-технологического процесса.

химической реакции (например, измельчение, нагревание и т.п.); собственно химическое превращение; далее продукты реакции и непрореагировавшие реагенты перерабатывают, применяя различные способы разделения, очистки и т.п. (рис. 1). В большинстве случаев химическая стадия является самой важной частью процесса. Поэтому «сердцем» процесса является химический реактор.

Выбор типа и конструкции химического реактора, его расчет, создание системы управления его работой являются важными задачами химической технологии. **Конструирование реактора не поддается шаблону**, и для проведения процесса можно предложить много разных конструкций. В поисках оптимальной конструкции не обязательно останавливаться на наиболее дешевой. Реактор может иметь низкую стоимость, однако дополнительная переработка получаемых в нем продуктов будет стоить довольно дорого. Поэтому при проектировании нужно учитывать экономичность всего процесса в целом.

Применяемые в промышленности реакторы по своему устройству могут быть самыми разнообразными: простой резервуар или емкость с мешалкой, полая или с насадкой колонна, доменная печь или сложный аппарат с катализатором, атомный реактор и многие другие. Разнообразие химических реакторов затрудняет проведение их полной классификации. В зависимости от критерия, положенного в основу классификации, один и тот же реактор может быть отнесен к разным классам.

Наиболее употребимы следующие признаки классификации химических реакторов: гидродинамическая обстановка, условия теплообмена, фазовый состав реакционной смеси, способ организации процесса, характер изменения параметров процесса во времени, конструктивные характеристики. Рассмотрим наиболее важные из них.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

По режиму движения реакционной среды все реакторы можно разделить на реакторы смешения и реакторы вытеснения.

Реакторы смешения – это емкостные аппараты с мешалкой или циркуляционным насосом. Реакторы вытеснения – трубчатые аппараты, имеющие вид удлиненного канала. В трубчатых реакторах перемешивание имеет локальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока и ее флуктуациями, а также завихрениями.

В теории химических реакторов сначала рассматривают два идеальных реактора: реактор идеального (полного) смешения и реактор идеального (полного) вытеснения. Для идеального смешения характерно абсолютно полное выравнивание всех параметров реакции по объему реактора. Идеальное вытеснение предполагает, что любое количество реагентов и продуктов через реактор перемещается как твердый поршень, и в соответствии с особенностями реакции устанавливается определенное распределение ее параметров по длине реактора (в пространстве).

Реальные реакторы в той или иной степени приближаются к моделям идеального смешения или идеального вытеснения. Введение поправок на неидеальность в математическое описание идеального реактора позволяет использовать его для реального реактора.

Уравнение материального баланса, составленное по одному из компонентов реакционной смеси, является исходным при расчете реактора любого типа.

УСЛОВИЯ ТЕПЛООБМЕНА С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

В большинстве случаев температура оказывает существенное влияние на кинетику, статику, селективность химических реакций. Поэтому выбор оптимального теплового режима в реакторах и разработка методов его поддержания имеют большое практическое значение. В зависимости от теплового эффекта реакций, а также от оптимального температурного режима, который необходимо поддерживать в реакторе, от реакционной смеси либо отводят тепло, либо подводят или же температурный режим в реакторе сохраняется таким, каким он самопроизвольно устанавливается в соответствии с тепловым эффектом реакции.

Для каждого типа реактора составляют уравнения, отражающие работу реактора с учетом влияния температуры, – уравнения теплового баланса. Затем в эти уравнения вводят необходимые данные из уравнений материального баланса, так как тепловой баланс зависит от количества прореагировавшего исходного реагента, от массы реакционной смеси и др. показателей.

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

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

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

Адиабатический и изотермический режимы представляют собой предельные идеальные случаи. Однако режимы многих реакторов в производственных условиях приближаются к этим моделям.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

По фазовому составу реагирующей смеси реакторы подразделяют на гомогенные (служащие для проведения реакции в одной фазе) и гетерогенные (предназначенные для проведения химических превращений в многофазных системах). Среди аппаратов для проведения гомогенных процессов различают реакторы для проведения газофазных и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения гетерогенных процессов подразделяют на газожидкостные реакторы, реакторы для проведения процессов в системах газ – твердое вещество, жидкость – твердое вещество и др. Важную подгруппу составляют реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов.

СПОСОБ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА

По способу подвода реагентов и отвода продуктов реакторы подразделяют на периодические, непрерывные и полунепрерывные (полупериодические).

В реактор периодического действия все реагенты загружают до начала реакции, а смесь продуктов отводят по окончании процесса (рис. 2). Параметры технологического процесса в периодически действующем реакторе изменяются во времени. Между отдельными реакционными циклами выполняют

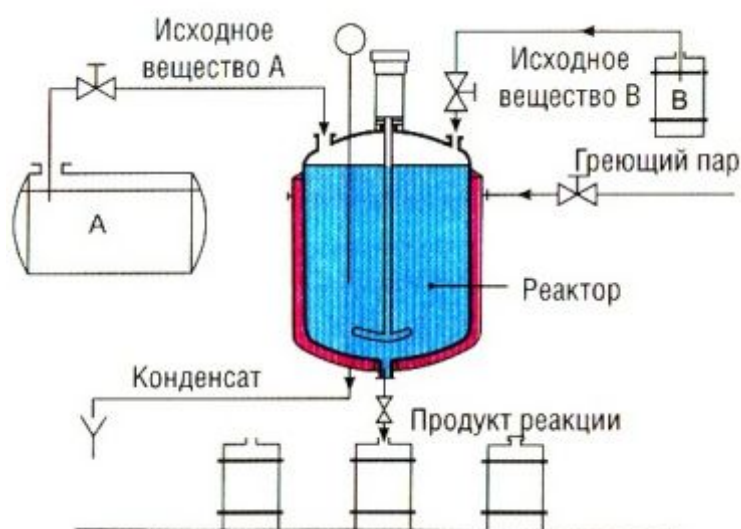


Рис. 2. Реактор периодического действия.

вспомогательные операции – загрузку реагентов и выгрузку продуктов, чистку реактора. Наличие этого вспомогательного времени обуславливает снижение производительности периодического реактора по сравнению с непрерывным.

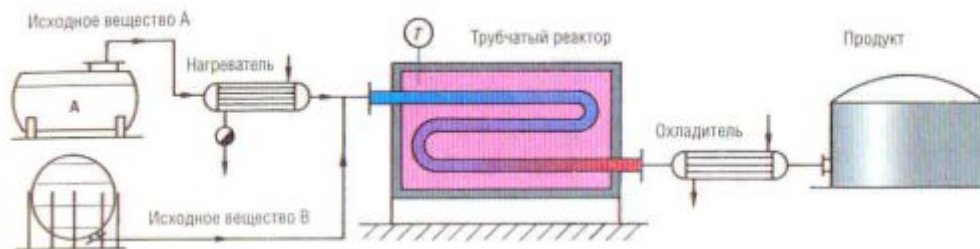


Рис. 3. Непрерывно-действующий трубчатый реактор.

В реакторе непрерывного действия (проточном) все стадии процесса – подача реагентов, химическая реакция, вывод готового продукта – осуществляются одновременно, т.е. как бы параллельно друг другу (рис. 3). В данном случае вспомогательные операции отсутствуют, поэтому такие реакторы характеризуются высокой производительностью. Современные крупнотоннажные производства реализуются в непрерывно-действующих реакторах. Истинное время пребывания отдельных частиц потока в непрерывном реакторе – это случайная величина. Она зависит от характера структуры потоков. А от вида функции распределения времени пребывания частиц зависит средняя степень превращения реагентов.

В реактор полунепрерывного (полупериодического) действия один из реагентов поступает непрерывно, а другой периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся из него непрерывно, или наоборот.

КОНСТРУКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

По типу конструкции химические реакторы подразделяют на емкостные, колонные, трубчатые.

Емкостные реакторы – это полые аппараты, часто снабженные перемешивающим устройством (рис. 4а). Перемешивание газо-жидкостных систем может производиться барботированием газообразного реагента. Теплообмен осуществляется через поверхность химических реакторов или путем частичного испарения жидкого компонента реакционной смеси. К реакторам этого типа относят также аппараты с неподвижным или псевдооживленным слоем (одним или несколькими) катализатора (рис. 4б). В многослойных реакторах теплообмен осуществляется смешением потоков реагентов или в теплообменных элементах аппарата. В емкостных реакторах проводят непрерывные, периодические и полупериодические процессы.

Колонные химические реакторы могут быть пустотелыми либо заполненными катализатором или насадкой (рис. 5). Для улучшения межфазного массообмена применяют диспергирование с помощью разбрызгивателей, барботеров, механические воздействия (вибрация тарельчатой насадки, пульсация потоков фаз) или насадки, обеспечивающей

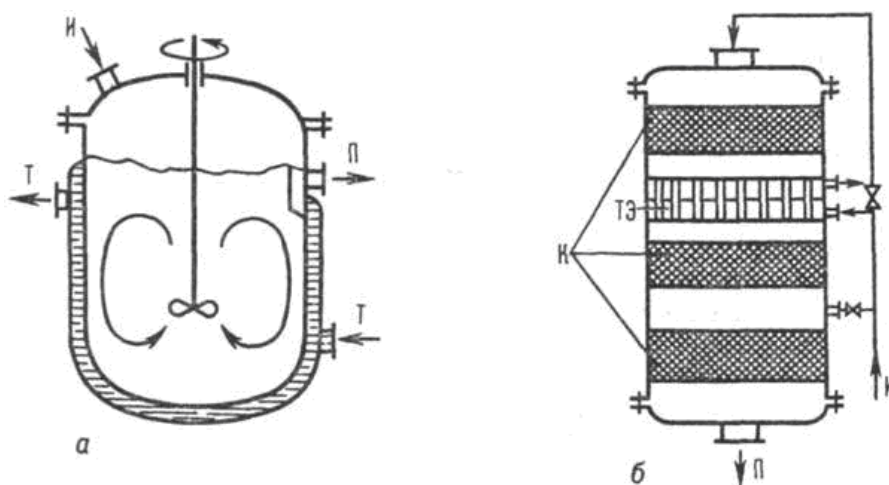


Рис. 4. Основные типы емкостных реакторов: *а* – проточный емкостный реактор с мешалкой и теплообменной рубашкой, *б* – многослойный каталитический реактор с промежуточными и теплообменными элементами.

И – исходные вещества, П – продукты реакции, Т – теплоноситель, К – катализатор, Н – насадка, ТЭ – теплообменные элементы.

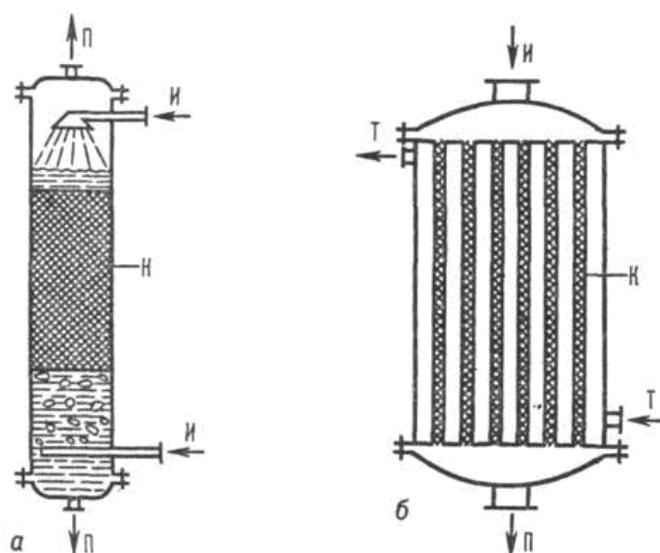


Рис. 5. Колонный реактор с насадкой для двухфазного процесса (*а*) и трубчатый реактор (*б*). И – исходные вещества, П – продукты реакции, Т – теплоноситель, К – катализатор, Н – насадка, ТЭ – теплообменные элементы.

высокоскоростное пленочное движение фаз. Реакторы данного типа используют в основном для проведения непрерывных процессов в двух- или трехфазных системах. Трубчатые химические реакторы применяют часто для каталитических реакций с теплообменом в реакционной зоне через стенки трубок и для осуществления высокотемпературных процессов газификации. При одновременном скоростном движении нескольких фаз в таких реакторах достигается наиболее интенсивный межфазный массообмен.

Специфическими особенностями отличаются реакторы для электрохимических, плазмохимических и радиационно-химических процессов.

Раздел 1. Основы теории химических реакторов

Методы расчета и проектирования химических реакторов основаны на математическом моделировании химических реакторов и протекающих в них процессов.

1.1. Реакторы для гомогенных процессов

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

$$\tau = f(C_0, x, r), \quad (1)$$

где τ – время пребывания реагентов в реакторе; C_0 – начальная концентрация исходного реагента; x – степень превращения исходного реагента; r – скорость химической реакции. Уравнение (1), связывающее четыре указанных параметра, является математическим описанием модели реактора и называется характеристическим уравнением реактора.

Исходным уравнением для получения характеристического уравнения реактора любого типа является материальный баланс, составленный по одному из компонентов реакционной смеси. Уравнение материального баланса по компоненту А при проведении простой необратимой реакции $A + B \rightarrow R + S$ будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A, \quad (2)$$

где C_A – концентрация реагента А в реакционной смеси; τ – время пребывания любого элемента объема в реакторе; $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ – скорости потоков вдоль осей x, y, z соответственно; D – коэффициент молекулярной и турбулентной диффузии; r_A – скорость химической реакции (скорость расходования вещества А);

$\frac{\partial C_A}{\partial \tau}$ – общее изменение концентрации реагента А во времени;

$-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z}$ – произведения составляющих скорости потока

вдоль осей координат на градиенты концентраций – изменение концентрации реагента А в элементарном объеме вследствие переноса его реакционной средой (вместе с самой средой) в направлении, совпадающем с направлением общего потока (конвективный перенос);

$D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$ – изменение концентрации реагента А в элементарном объеме в результате переноса его путем диффузии (диффузионный перенос).

Используя уравнение материального баланса (2), нетрудно вывести расчетные математические модели (характеристические и расчетные уравнения) для реакторов идеального смешения периодического действия (**РИС-П**), идеального смешения непрерывного действия (**РИС-Н**) и идеального вытеснения непрерывного действия (**РИВ**).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

РИС-П – это аппарат с мешалкой или циркуляционным насосом (рис. 2), в который периодически загружают исходное сырье, перемешивают и выдерживают в течение времени, необходимого для достижения заданной степени превращения исходных реагентов. Затем исходную смесь выгружают, и реактор подготавливают к следующей операции, после чего цикл повторяется. Состав реакционной массы меняется во времени, но в каждый определенный момент времени одинаков во всех точках объема (рис. 6). Скорость химической реакции является функцией времени и, как правило, для большинства реакций с увеличением времени уменьшается (рис. 6).

Математическая модель РИС-П получается на основе уравнения материального баланса (2):

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A$$

Так как концентрация реакционной массы одинакова во всех точках объема в каждый определенный момент времени, то

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial C_A}{\partial y} \right) = \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = 0,$$

тогда
$$-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad \text{и} \quad D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0,$$

в итоге получаем:
$$-\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = r_A, \tag{3}$$

то есть гидродинамика реактора не влияет на кинетику процесса.

Если объем реакционной смеси не изменяется в течение процесса, то

$$dC_A = -C_{A,0} dx_A$$

Подставляя полученное выражение в уравнение (3), получаем:

$$d\tau = C_{A,0} \frac{dx_A}{r_A} \quad \text{или}$$

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \tag{4}$$

Полученное уравнение (4) – характеристическое уравнение реактора периодического действия – позволяет определить время, необходимое для достижения заданной степени превращения.


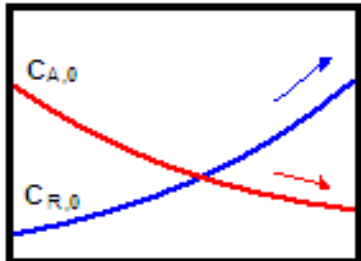
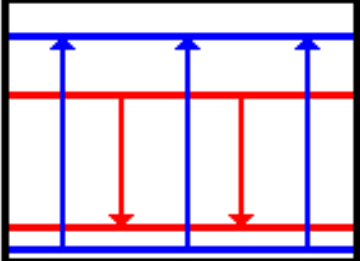
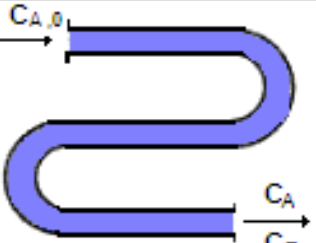
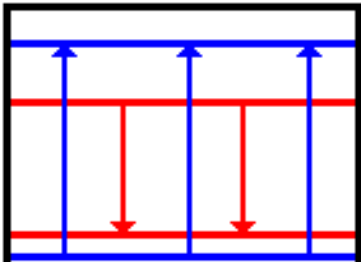
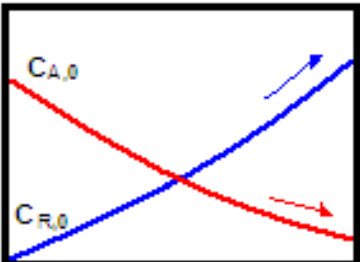
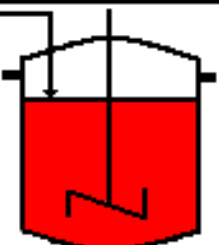
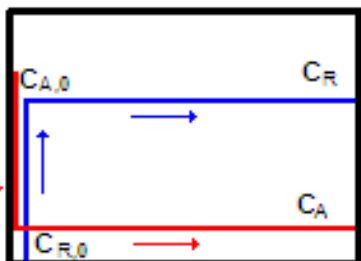
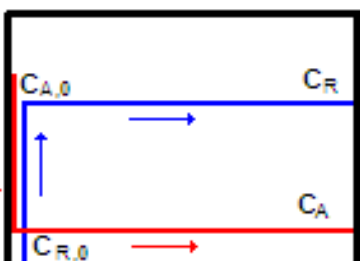
Принцип действия	Тип реактора	Изменение концентрации в зависимости от времени	Изменение концентрации в зависимости от места
Периодический режим работы	 <p>Реактор идеального смешения периодического действия</p>	 <p>Концентрация</p> <p>Время</p>	 <p>Межосевое расстояние</p>
Непрерывный режим работы	 <p>Реактор идеального вытеснения</p>	 <p>Концентрация</p> <p>Время</p>	 <p>Длина трубы</p>
	 <p>Проточный реактор идеального смешения</p>	 <p>Концентрация</p> <p>Время</p>	 <p>Межосевое расстояние</p>

Рис. 6. Основные характеристики идеальных реакторов.

Время одного цикла работы РИС-П $\tau_{\text{п}}$ складывается из времени реакции τ , рассчитанного из уравнения (4), и времени вспомогательных операций $\tau_{\text{всп}}$ (время, затраченное на загрузку реагентов, выгрузку продуктов реакции, чистку и т.д.) :

$$\tau_{\text{п}} = \tau + \tau_{\text{всп}} \quad (5)$$

Объем реактора можно рассчитать по формуле:

$$V_r = \frac{V_{\text{сут}} \tau_n}{24\alpha} \quad (6)$$

где $V_{\text{сут}}$ – суточный объем перерабатываемых материалов; α – степень заполнения реактора смесью. Можно определить также число партий продукта (циклов) в сутки:

$$m = \frac{24}{\tau_n} \quad (7)$$

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

РИВ – это проточный аппарат (рис. 3), в котором каждое сечение потока движется строго параллельно самому себе. По форме такое движение потока можно рассматривать как движение поршня в трубе. В трубчатом реакторе концентрация, степень превращения и скорость химической реакции непрерывно изменяются в направлении движения жидкости (рис. 6).

Для вывода характеристического уравнения воспользуемся уравнением материального баланса (2):

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A$$

Так как реакционная смесь движется только по оси l (по оси потока), то, приняв направление оси x совпадающим с l , можно записать:

$$-\omega_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\omega \frac{\partial C_A}{\partial l},$$

где ω – линейная скорость потока в направлении движения. Тогда

$$-\omega_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = -\omega_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$

Так как продольная и радиальная диффузии отсутствуют, а молекулярная диффузия мала, то

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

В итоге получаем:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -\omega \frac{\partial C_A}{\partial l} - r_A \quad (8)$$

Уравнение (8) – математическая модель РИВ, работающего в нестационарных условиях. Нестационарный режим характерен для периодов пуска и остановки реактора.

В случае стационарного режима: $\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = 0$ и

$$-\omega \frac{\partial C_A}{dl} = r_A \quad (9)$$

Решая уравнение (9) с учетом замен: $C_A = C_{A,0}(1 - x_A)$ и $l = \omega \tau$, получаем характеристическое уравнение РИВ:

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \quad (10)$$

Уравнение (10) для РИВ в общем виде аналогично уравнению (4), полученному для РИС-периодического. В уравнении для РИС-П время τ есть время проведения реакции от загрузки сырья до выгрузки продуктов, а в уравнении для РИВ τ – время, в течение которого реакционная смесь проходит через РИВ от входа в реактор до выхода из него (при условии, что реакция идет без изменения объема).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Реактор представляет собой аппарат (рис. 4а), в который непрерывно подают реагенты и непрерывно их выводят в виде продуктов реакции. В реакторе наблюдается резкое изменение концентрации исходного вещества при входе в реактор в результате мгновенного смешения с реакционной массой. Изменение концентрации по времени и по длине реактора, а также изменение скорости реакции по длине реактора показано на рис. б.

Учитывая, что текущая концентрация C_A и скорость превращения (рис. б) мгновенно принимают конечные значения на выходе из реактора, а реагенты достигают конечной степени превращения x_A , использовать уравнение (2) в дифференциальной форме нет смысла. Воспользуемся уравнением материального баланса в общем виде:

$$V_{A \text{ накл}} = V_{A \text{ конв}} - V_{A \text{ х.р.}}, \quad (11)$$

где $V_{A \text{ накл}}$ – количество реагента А, накапливающееся в реакционном объеме в единицу времени; $V_{A \text{ конв}}$ – количество вещества А, переносимое конвективным потоком; $V_{A \text{ х.р.}}$ – количество вещества А, вступающего в реакцию в реакционном объеме в единицу времени.

При стационарном режиме $V_{A \text{ накл}} = 0$ и $V_{A \text{ х.р.}} = V_{A \text{ конв}}$. Учитывая, что $V_{A \text{ х.р.}} = r_A V_r$ и $V_{A \text{ конв}} = V(C_{A,0} - C_A) = VC_{A,0}x_A$ (V – объемный расход реакционной смеси), имеем: $C_{A,0}Vx_A = r_A V_r$ и

$$\tau = \frac{V_r}{V} = \frac{C_{A,0}x_A}{r_A} \quad (12)$$

Это характеристическое уравнение реактора идеального смешения непрерывного действия.

Пример 1

Описание процесса: гомогенная жидкофазная реакция типа $A+B \rightarrow R+S$ протекает в РИВ

Исходные данные:

- константа скорости реакции $4.8 \cdot 10^{-2} \frac{м^3}{кмоль \cdot сек}$,
- начальные концентрации веществ $C_{A,0} = C_{B,0} = 7 \cdot 10^{-2} кмоль/м^3$,
- концентрация вещества А на выходе из реактора равна $1.4 \cdot 10^{-2} кмоль/м^3$,
- объем реактора $V_p = 0.2 м^3$.

Определите производительность реактора.

Решение:

Составим алгоритм решения задачи:

1. Рассчитаем степень превращения реагента А по данным из условия задачи:

$$x_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}} = \frac{0.07 - 0.014}{0.07} = 0.8$$

2. Запишем кинетическое выражение для данной реакции второго порядка по закону действующих масс: $r_A = kC_A C_B$, где C_A и C_B – рабочие (текущие) концентрации А и В. Исходя из стехиометрического уравнения процесса и заданного в условии соотношения начальных концентраций реагентов, установим связь между начальной, конечной концентрациями и степенью превращения реагентов: $C_A = C_B = C_{A,0}(1 - x_A)$; тогда итоговое кинетическое выражение будет иметь вид: $r_A = kC_{A,0}^2(1 - x_A)^2$.

3. По характеристическому уравнению рассчитаем время пребывания реагентов в РИВ:

$$\bar{\tau} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} = C_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_{A,0}^2(1 - x_A)^2} = \frac{1}{kC_{A,0}} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{1}{0.48 \cdot 0.07} \cdot \frac{0.8}{0.2} \cdot \frac{1}{3600} = 0.33 \text{ часа}$$

4. Производительность по продукту для реакторов непрерывного действия выражается следующим образом:

$$П = \nu C_R,$$

где ν – объемный расход смеси ($\frac{м^3}{час}$); C_R – концентрация продукта ($\frac{кмоль}{м^3}$)

Рассчитаем эти величины:

$$\nu = \frac{V_p}{\tau} = \frac{0.2 м^3}{0.33 \text{ час}} = 0.61 \frac{м^3}{час}; C_R = C_{A,0} \cdot x_A = 0.07 \cdot 0.8 = 0.056 \frac{кмоль}{м^3}$$

и найдем искомую производительность:

$$П = \nu \cdot C_R = 0.61 \frac{м^3}{час} \cdot 56 \frac{моль}{час} = 33.9 \frac{моль}{час}$$

Ответ: $П = 33.9 \frac{моль}{час}$.

Пример 2.

Решим пример 1 для условий проточного реактора идеального смешения.

Решение:

1. Отличие в решении проявится в среднем времени пребывания реагентов в РИС-Н

$$\tau = \frac{C_{A,0} \cdot x_A}{r_A} = \frac{C_{A,0} x_A}{k C_{A,0}^2 \cdot (1 - x_A)^2} = \frac{x_A}{k C_{A,0} (1 - x_A)^2} \frac{0.8}{0.048 \cdot 0.07 \cdot 0.2^2} \cdot \frac{1}{3600} = 1.65 \text{ч}$$

2. Объемный расход смеси: $v = \frac{V_p}{\tau} = \frac{0.2}{1.65} = 0.12 \frac{\text{м}^3}{\text{час}}$

3. Производительность РИС-Н по продукту:

$$P = v C_R = 0.12 \frac{\text{м}^3}{\text{час}} \cdot 56 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} = 6.8 \frac{\text{моль}}{\text{час}}$$

Ответ: $P = 6.8 \frac{\text{моль}}{\text{час}}$

Вывод:

в случае проточных реакторов РИВ и РИС-Н, имеющих одинаковый объем, в которых протекает одна и та же реакция, производительность РИВ будет выше, чем РИС-Н (см. примеры 1 и 2).

Пример 3.

Описание процесса: жидкофазная обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons 2R$ может быть проведена, как в проточном РИС, так и в реакторе РИВ.

Исходные данные:

- константы скоростей прямой и обратной реакций равны соответственно $k_1 = 2.3 \cdot 10^{-2}$ и $k_2 = 0.41 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$,
- объемная скорость подачи вещества А $0.008 \text{ м}^3/\text{сек}$,
- начальная концентрация вещества А в потоке $C_{A,0(\text{пот})} = 0.12 \text{ кмоль}/\text{м}^3$,
- скорость подачи вещества В составляет $0.006 \text{ м}^3/\text{сек}$, $C_{B,0(\text{пот})} = 0.15 \text{ кмоль}/\text{м}^3$,
- степень превращения $x_B = 0.30$.
- Продукт в исходном растворе отсутствует. Плотность реакционной смеси постоянна.

Рассчитать объем реактора для достижения степени превращения по веществу В 30% при отдельной подаче исходных веществ.

Решение:

Проточный реактор идеального вытеснения (РИС-Н). Определяем начальные концентрации реагентов в точке их смешения:

$$C_{A,0} = \frac{C_{A,0(\text{пот})} \cdot v_A}{v_A + v_B} = \frac{0.12 \cdot 0.008}{0.008 + 0.006} = 0.0686 \text{ кмоль}/\text{м}^3;$$

$$C_{B,0} = \frac{C_{B,0(\text{пот})} \cdot v_B}{v_A + v_B} = \frac{0.15 \cdot 0.006}{0.008 + 0.006} = 0.0643 \text{ кмоль}/\text{м}^3.$$

Рассчитываем рабочие концентрации реагентов, которые в условиях РИС-Н равны их конечным концентрациям:

$$C_B = C_{B,0} - C_{B,0} \cdot x_B = 0.0643(1 - 0.3) = 0.0450 \text{ кмоль}/\text{м}^3;$$

$$C_A = C_{A,0} - C_{B,0} \cdot x_B = 0.0686 - 0.0643 \cdot 0.3 = 0.0493 \text{ кмоль}/\text{м}^3;$$

$$C_R = 2C_{B,0} \cdot x_B = 2 \cdot 0.0643 \cdot 0.3 = 0.0386 \text{ кмоль}/\text{м}^3.$$

Уравнение скорости обратимой реакции:

$$r_B = r_{пр} - r_{обр} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R^2$$

$$r_B = 2.3 \cdot 10^{-2} \cdot 0.0493 \cdot 0.045 - 0.42 \cdot 10^{-2} \cdot 0.0386^2 = 5.1 \cdot 10^{-5} - 0.626 \cdot 10^{-5} =$$

$$= 4.474 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}.$$

По характеристическому уравнению РИС-Н рассчитываем время пребывания реагентов в реакторе и далее определяем объем реактора:

$$\bar{\phi} = \frac{C_{B,0} x_B}{r_B} = \frac{0.0643 \cdot 0.3}{4.474 \cdot 10^{-5}} = 431 \text{ с};$$

$V_p = (v_A + v_B) \bar{\phi} = 0.014 \cdot 431 = 6.1 \text{ м}^3$ (при отдельной подаче веществ в формулу для расчета объема реактора подставляется суммарный расход веществ А и В).

Реактор идеального вытеснения.

1. Поскольку в данном реакторе будет наблюдаться градиент всех параметров процесса по его длине; то скорость реакции будет меняться в соответствии с выражением:

$$r_B = k_1 \cdot C_A C_B - k_2 C_R^2 = k_1 C_{B,0}^2 (1 - x_B) \left(\frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} - x_B \right) - k_2 C_{B,0}^2 x_B^2$$

$$C_B = C_{B,0} (1 - x_B)$$

$$C_A = C_{A,0} - C_{B,0} x_B = C_{B,0} \left(\frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} - x_B \right)$$

$$C_R = C_{B,0} x_B$$

2. Характеристическое уравнение РИВ позволит рассчитать время

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{v} = C_{B,0} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{r_B} = \frac{1}{k_1 C_{B,0}} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(1 - x_B) \left(\frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} - x_B \right) - \frac{k_2}{k_1} x_B^2}$$

3. После интегрирования последнего выражения получаем искомый объем $V_p = 3.94 \text{ м}^3$.

Ответ: $V_p(\text{РИС-Н}) = 6.1 \text{ м}^3$; $V_p(\text{РИВ}) = 3.94 \text{ м}^3$.

Вывод:

при проведении одной и той же реакции в проточных реакторах РИС и РИВ для достижения одинакового результата (одной и той же степени превращения) объем РИВ может быть значительно меньше, чем объем РИС-Н. В условиях примера 3 объем РИВ может быть в полтора раза меньше, чем объем РИС-Н.

1.2. Гетерогенные процессы и реакторы

Гетерогенные химико-технологические процессы основаны на реакциях между реагентами, находящимися в разных фазах. Общее уравнение скорости гетерогенного процесса, кроме химической кинетики, должно отражать кинетику массопередачи, причем выражение скорости массопередачи зависит от фазового состава взаимодействующих веществ.

Гетерогенные процессы делят на процессы в системах газ – жидкость, газ (или жидкость) – твердое вещество (без участия катализатора), газ – твердый катализатор, жидкость – жидкость и т. д. В данном пособии рассмотрен класс гетерогенных процессов, в которых газ (г) или жидкость (ж) контактируют с твердым телом (ТВ) и взаимодействуют с ним, образуя целевой продукт (рис. 7). Такие реакции могут протекать по следующим схемам:

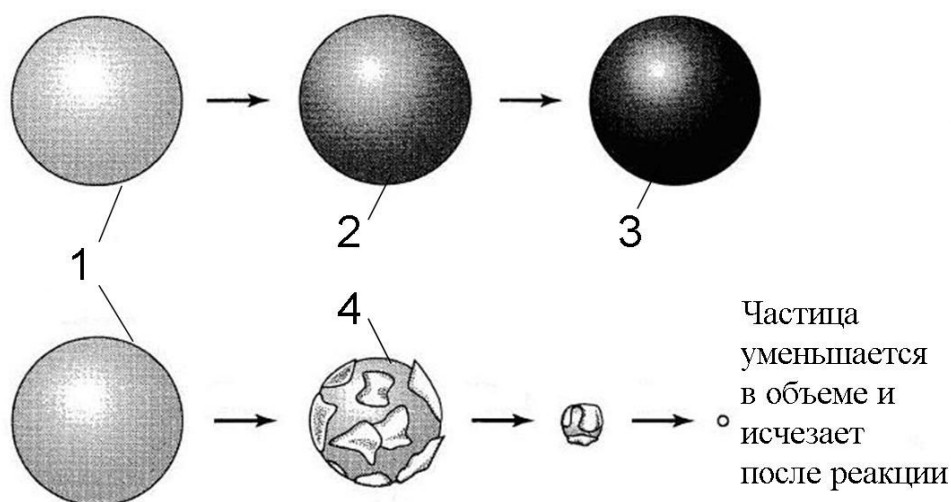
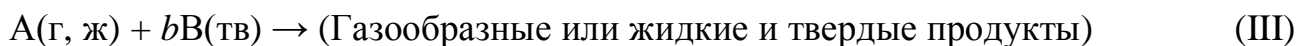
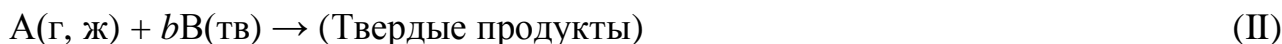


Рис. 7. Изменения частицы твердого вещества по мере ее взаимодействия с окружающей средой:

1 – начальное состояние частицы до реакции;

2 – не полностью прореагировавшая частица;

3 – полностью прореагировавшая частица, сохранившая размеры, прочность и твердость;

4 – образование в ходе реакции опадающей в виде хлопьев “золы” или газообразных продуктов приводит к уменьшению размеров частицы.

Твердые частицы практически не изменяют размеров в ходе реакции, если в них содержится большое количество примесей, остающихся в конце процесса в виде своеобразного зольного скелета или переходящих в твердые продукты (схемы II и III). Частицы уменьшают размеры при протекании реакций, в ходе которых они распадаются на мелкие твердые инертные остатки и целевые продукты, если чистый компонент В реагирует по схеме I.

Процессы взаимодействия газов или жидкостей с твердыми телами весьма многочисленны и имеют большое промышленное значение, особенно процессы, при которых твердые частицы не изменяют размеров. Важнейшим из этих процессов является обжиг твердых материалов.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗА С ЧАСТИЦАМИ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ И ПОСТОЯННЫХ РАЗМЕРОВ

Рассмотрим вывод уравнений для скорости химических реакций, протекающих в системе газ (жидкость) – твердое тело, которыми в дальнейшем воспользуемся для расчета процессов. Каждое подобное уравнение является упрощенным математическим представлением предварительно выбранной мысленной модели явления.

Для некаталитических реакций твердых частиц, окруженных газом или жидкостью, ограничимся описанием двух простых идеализированных моделей – квазигомогенной и частицы с невзаимодействующим ядром.

Квазигомогенная модель основана на представлении о том, что внешний газ проникает внутрь частицы и взаимодействует с ее веществом во всем объеме и в течение всего времени пребывания частицы в зоне реакции. При этом скорость реакции одинакова на различных участках частицы. Таким образом, все вещество ее постепенно превращается в продукты реакции (рис. 8)

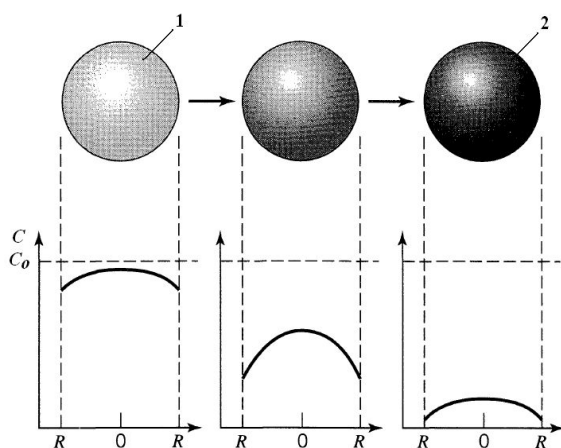


Рис. 8. Согласно квазигомогенной модели реакция протекает в течение всего времени взаимодействия во всем объеме твердой частицы:

1 – низкая степень превращения твердого реагента;
2 – высокая степень превращения твердого реагента;
 C – концентрация твердого реагента в частице;
 R – радиус частицы.

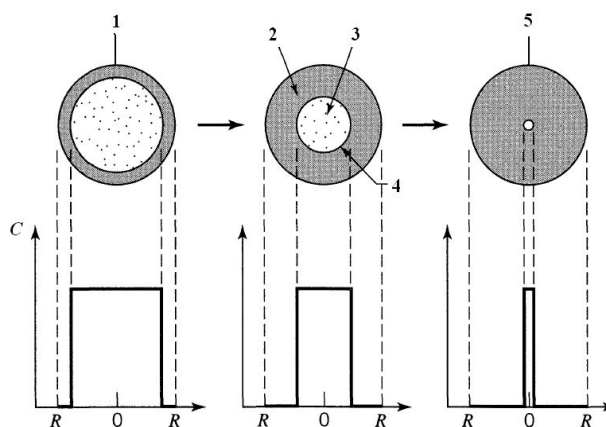


Рис. 9. Согласно модели частицы с невзаимодействующим ядром реакция протекает на ее наружной поверхности и зона реакции фронтально продвигается внутрь частицы, оставляя за собой вещество частицы, полностью превращенное в продукты реакции:

1 – низкая степень превращения; 2 – зола;
3 – невзаимодействующее ядро частицы;
4 – зона реакции; 5 – высокая степень превращения;
 C – концентрация твердого реагента в частице; R – радиус частицы.

Модель частицы с невзаимодействующим ядром (часто эту модель называют “моделью с фронтальным перемещением зоны реакции”) предполагает, что химическая реакция в первую очередь протекает на внешней поверхности частицы. Зона реакции постепенно продвигается внутрь частицы с образованием твердых и газообразных продуктов реакции. В произвольный момент времени

твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента. Окружающая его оболочка состоит из твердого продукта и инертных веществ, условно называемых "золой". Следовательно, в любой момент имеется невзаимодействующее ядро твердого материала, размер которого в ходе реакции постепенно уменьшается (рис. 9).

Рассматривая и анализируя поперечное сечение не полностью прореагировавшей твердой частицы, обычно можно видеть, что не вступивший в реакцию твердый материал окружен слоем "золы". Простое наблюдение за процессом горения угля, дров, брикетов, а также туго свернутого рулона бумаги, дает представление о модели частицы с невзаимодействующим ядром.

Квазигомогенная модель иногда может лучше отражать конкретные явления, чем модель частицы с невзаимодействующим ядром, например, при очень медленных реакциях, в которых участвуют сильно пористые тела. Иллюстрацией такого процесса служит медленное отравление зерен катализатора.

Поскольку модель частицы с невзаимодействующим ядром в большинстве случаев достаточно хорошо описывает действительную картину явления, в дальнейшем при выводе кинетических уравнений будем исходить именно из этой модели.

СКОРОСТЬ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗА С ЧАСТИЦАМИ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ И ПОСТОЯННЫХ РАЗМЕРОВ

Для количественной характеристики гетерогенного процесса в системе "газ – твердое вещество" допустимо расчленение его на отдельные последовательные стадии и анализ каждой из них:

1. Внешняя диффузия – диффузия газообразного реагента А из потока газа к поверхности твердой частицы.
2. Внутренняя диффузия – проникновение газообразного реагента через слой твердых продуктов реакции ("золы") к ядру твердого реагента В.
3. Химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра.
4. Внутренняя диффузия газообразных продуктов реакции через слой "золы" обратно к поверхности частицы.
5. Внешняя диффузия газообразных продуктов через пограничный слой газа (газовую пленку) в основную массу газового потока.

В реальных условиях некоторые из указанных стадий обычно отсутствуют. Если, например, не образуются газообразных продуктов и если реакция необратима, то две последние стадии не сказываются непосредственно на протекании химического процесса.

Общее кинетическое уравнение процесса с участием газообразных и твердых реагентов для рассматриваемой модели частицы с невзаимодействующим ядром можно получить, определяя среднюю скорость реакции u за время, необходимое для продвижения реакции до центра частицы:

$$u = KF\Delta C = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k}} F\Delta C \quad (13)$$

где K – коэффициент скорости гетерогенного процесса; β – коэффициент массоотдачи по газу из потока газа к поверхности твердой частицы ($1/\beta$ – сопротивление пограничной газовой пленки); β' – коэффициент массоотдачи по газу через слой твердых продуктов реакции к поверхности ядра твердого реагента ($1/\beta'$ – сопротивление слоя продуктов реакции); k – константа скорости поверхностной химической реакции; F – поверхность контакта фаз, через которую осуществляется массообмен; ΔC – движущая сила процесса, в качестве которой используют разность между концентрациями газообразного реагента в газовом потоке и равновесной (если химическая реакция необратима, то концентрация газообразного реагента уменьшается до его полного расходования).

Математическое исследование структуры коэффициента скорости гетерогенного процесса (см. уравнение 13) показывает, что K меньше самой малой из величин β , β' , k . Возможны случаи, когда две из этих величин велики, а третья мала, тогда коэффициент скорости гетерогенного процесса ей и ограничен, т. е. $K < \min(\beta, \beta', k)$. Эта малая величина характеризует скорость самой затрудненной медленной (лимитирующей) стадии и определяет скорость гетерогенного процесса в целом.

Исходя из модели частицы с непрореагировавшим ядром, рассмотрим три случая взаимодействия, когда процесс лимитируется внешней диффузией, внутренней диффузией, либо скоростью химической реакции.

Задача состоит в том, чтобы установить влияние различных факторов на интенсивность процесса. В данном случае интенсивность процесса характеризуют временем τ , в течение которого сферическая частица твердого реагента B первоначального радиуса R_0 прореагирует настолько, что ее радиус станет равным R , или же прореагирует полностью, когда $R = 0$.

РАСЧЕТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ВРЕМЕНЕМ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА И СТЕПЕНЬЮ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДОГО РЕАГЕНТА

Первый случай взаимодействия – процесс лимитируется внешней диффузией. На рис. 10а изображен профиль изменения концентрации газообразного реагента A , отвечающий протеканию процесса во внешнедиффузионной области. Так как в этом случае стадии, следующие за диффузией реагента A через пограничную газовую пленку не оказывают сопротивления дальнейшему проникновению A через слой твердых продуктов реакции и взаимодействию с ядром реагента B , то можно принять, что концентрация реагента A на поверхности твердой частицы равна нулю и концентрационная движущая сила, равная C_A , неизменна в течение всего периода взаимодействия материала частицы с газом.

Скорость процесса, равную в этом случае скорости конвективной диффузии, можно выразить уравнением:

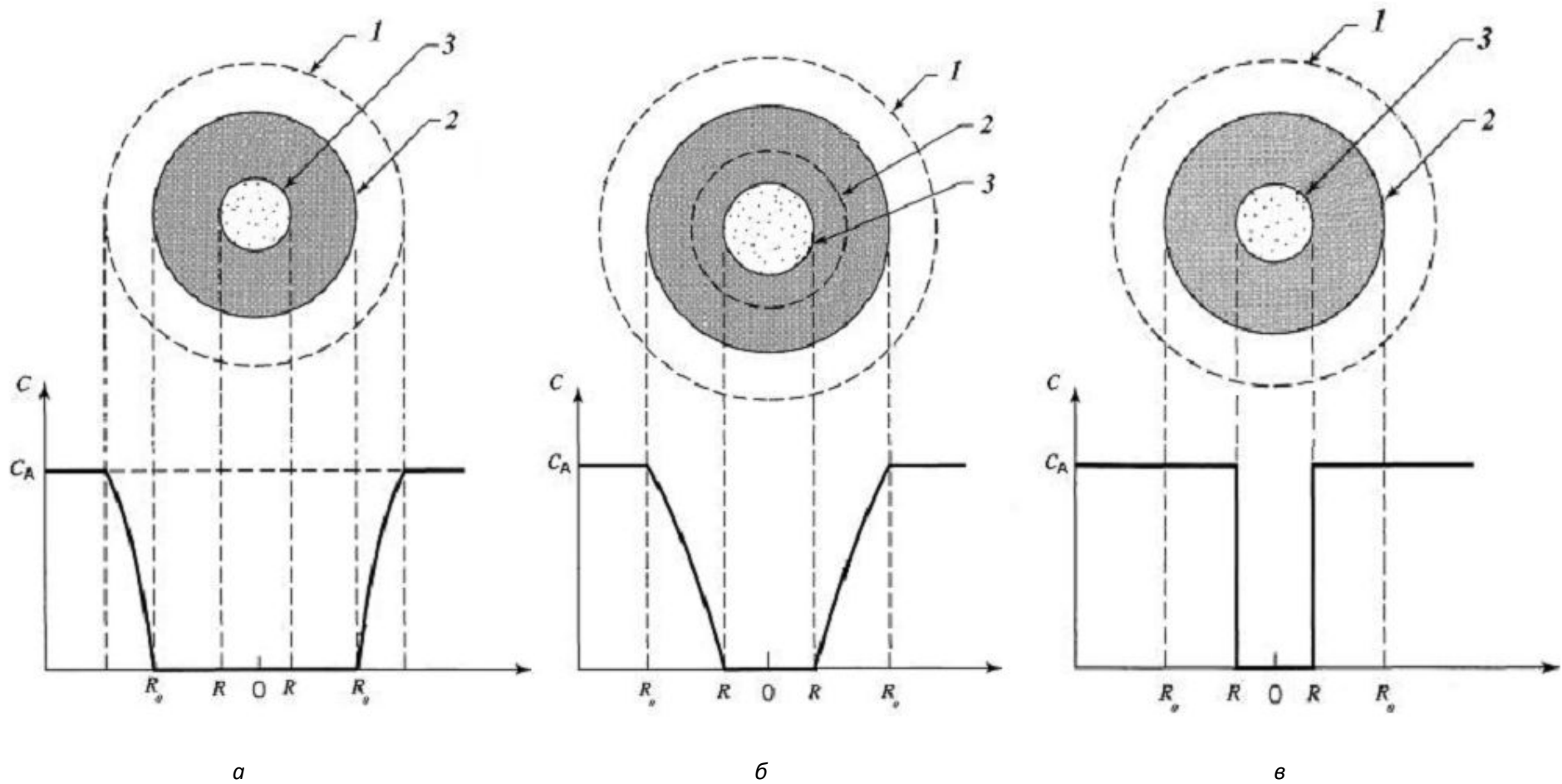


Рис. 10. Изменение концентрации газообразного реагента А в ходе реакции лимитируемой: *a* – внешней диффузией; *б* – внутренней диффузией; *в* – химической реакцией. 1 – пограничная газовая плёнка, окружающая частицу с концентрацией реагента А ниже, чем в газовом потоке; 2 – слой твёрдых продуктов реакции (зола); 3 – уменьшающееся ядро непрореагировавшего реагента В; C_A – концентрация вещества А в окружающем газе; R – радиальная координата.

$$u = -\frac{1}{F} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{F} \frac{dn_B}{bd\tau} = \beta C_A$$

где n_A и n_B – количества исходных реагентов А и В; b – количество молей твердого вещества, реагирующее с 1 молем газа.

Поскольку начальная межфазная поверхность F эквивалентна поверхности сферической частицы, то $F = 4\pi R_0^2$ и

$$u = -\frac{1}{4\pi R_0^2} \frac{dn_B}{bd\tau} = \beta C_A \quad (14)$$

где $n_B = \rho_B V$; ρ_B – плотность частицы; V – ее объем.

Количества прореагировавших реагентов А и В определяют из уравнений:

$$bdn_A = dn_B = \rho_B dV = \rho_B d(4/3\pi R^3) = 4\pi\rho_B R^2 dR \quad (15)$$

Подставляя (15) в (14), имеем:

$$d\tau = -\frac{\rho_B}{b\beta C_A R_0^2} R^2 dR$$

Интегрируя это уравнение в пределах изменения τ от 0 до τ и R от R_0 до R , получим

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{3b\beta C_A} \left[1 - \frac{R^3}{R_0^3} \right]$$

Отношение R^3/R_0^3 можно заменить на отношение объема ядра к объему всей твердой частицы ($\frac{V_{B,R}}{V_{B,R_0}} = \frac{R^3}{R_0^3}$) и, умножив числитель и знаменатель на ρ_B , получаем:

$$\frac{R^3}{R_0^3} = \frac{V_{B,R}}{V_{B,R_0}} = \frac{V_{B,R} \cdot \rho_B}{V_{B,R_0} \cdot \rho_B} = \frac{n_B}{n_{B_0}} = 1 - x_B \quad (16)$$

где x_B – степень превращения твердого реагента В.

С учетом (16)

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{3b\beta C_A} x_B \quad (17)$$

При $x_B = 1$ (весь реагент В прореагировал) уравнение (17) позволит определить время полного превращения твердой частицы τ_n :

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0}{3b\beta C_A} \quad (18)$$

Следовательно, для внешнедиффузионной области протекания гетерогенного процесса зависимость между τ и x_B имеет линейный характер:

$$\tau = \tau_n x_B \quad (19)$$

При проведении гетерогенной реакции в промышленном реакторе можно условно рассматривать каждую твердую частицу как самостоятельный микрореактор. Для увеличения производительности реактора нужно стремиться к уменьшению времени полного превращения твердой частицы τ_n . При протекании процесса во внешнедиффузионной области это возможно за счет уменьшения

размера твердых частиц (поскольку R_0 входит в числитель правой части уравнения (18) и с уменьшением его значения снижается и τ_n) и увеличения концентрации газообразного реагента C_A , а также за счет увеличения коэффициента массоотдачи по газу β . Последнее возможно при увеличении скорости газового потока и его турбулизации (интенсивное перемешивание частиц твердой фазы достигается применением аппаратов с псевдооживленным слоем твердой фазы).

Второй случай взаимодействия – процесс лимитируется внутренней диффузией. В этом случае концентрация газообразного реагента меняется от C_A до нуля на пространстве от внешней оболочки частицы до ядра (рис. 10б).

Скорость диффузии реагента А через слой продуктов реакции в соответствии с законом Фика выражается уравнением

$$u = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn_B}{bd\tau} = D \frac{dC_A}{dR} \quad (20)$$

где D – коэффициент диффузии реагента А через слой твердых продуктов реакции.

Решение уравнения (20) приводит к выражению:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{6bDC_A} \left[1 - 3 \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \right] \quad (21)$$

Уравнение (21) позволяет определить время, за которое радиус частицы изменится от R_0 до R , в случае протекания процесса обжига во внутреннедиффузионной области.

С учетом соотношения (16)

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{6bDC_A} \left[1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \right] \quad (22)$$

При $x_B = 1$ уравнение (22) позволит рассчитать время полного превращения твердой частицы τ_n :

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0^2}{6bDC_A} \quad (23)$$

Итак, для внутреннедиффузионной области процесса обжига

$$\tau = \tau_n \left[1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \right] \quad (24)$$

Из уравнений (21) и (23) следует, что интенсивность процесса, протекающего во внутреннедиффузионной области, сильно зависит от степени измельчения, поскольку радиус частицы входит в числитель во второй степени. Для интенсификации процесса необходимо также создавать условия, ускоряющие диффузию газа через слой твердых продуктов реакции (в частности, повышать пористость этого слоя) и увеличить концентрацию реагента А в газовой фазе (C_A).

Третий случай взаимодействия – процесс лимитируется химической реакцией (протекает в кинетической области). Так как скорости процессов внешней и внутренней диффузии велики и не лимитируют общий процесс, то концентрация реагента А по толщине пограничного слоя газа и по толщине слоя твердых продуктов реакции практически не изменяется и может быть принята постоянной, равной C_A . В зоне реакции (у поверхности ядра частицы) она скачкообразно снижается до нуля (рис. 10в). Общая скорость процесса целиком определяется скоростью химической реакции.

Для поверхностной химической реакции первого порядка для кинетической области гетерогенного взаимодействия

$$u = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dn_B}{bd\tau} = kC_A \quad (25)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bkC_A} \left[1 - \frac{R}{R_0} \right] = \tau_n \left[1 - (1 - x_B)^{1/3} \right] \quad (26)$$

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0}{bkC_A} \quad (27)$$

Величина τ_n в значительной степени определяет производительность и интенсивность реактора для проведения процесса. В этом случае она зависит от величин R_0 и C_A , входящих также в уравнения (18) и (23) для определения времени полного превращения твердых частиц при протекании процесса в диффузионных областях, так и от константы скорости поверхностной химической реакции k . Увеличение k приведет к резкому росту интенсивности процесса, протекающего в кинетической области. Так как k зависит в основном от температуры, то наиболее целесообразным способом управления процессом обжига, лимитируемым химической реакцией, является изменение температуры.

Замечание

Уравнения (17), (22) и (26), связывающие время и степень превращения твердого вещества в рамках модели частицы с невзаимодействующим ядром, были получены для сферических частиц. Подобные уравнения можно получить для частиц другой формы. Так, для частиц в форме цилиндра степень превращения:

$$x_B = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2.$$

Тогда время превращения, например, в случае протекания процесса в кинетической области

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{bkC_A} \cdot \left(1 - (1 - x_B)^{1/2} \right).$$

Для частиц в форме плоских таблеток степень превращения

$$x_B = 1 - \frac{l}{R},$$

где l – половина толщины, а время превращения для кинетической области:

$$\tau = \frac{\rho_B l}{bkC_A} x_B.$$

Аналогично можно получить соответствующие функциональные зависимости $t = f(x_B)$ для диффузионных областей протекания процесса.

СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРОВ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Гетерогенный процесс может протекать без образования слоя “зола”, например, в случае горения чистого углерода. При этом реагирующая частица постепенно уменьшается в объеме и, наконец, исчезает. В таком случае можно выделить три этапа взаимодействия:

1. Диффузия реагента А из потока газа через газовую пленку к поверхности твердого реагента В.
2. Химическая реакция между А и В.
3. Диффузия продуктов реакции от поверхности частицы через пленку газа обратно в поток газа.

Следует обратить внимание, что слой “зола” отсутствует и никакого сопротивления протеканию процесса не оказывает. Как и в случае частиц постоянного размера, в данной ситуации надо исходить из того, что уравнение для общей скорости гетерогенного процесса определяется тем или иным лимитирующим фактором. Если процесс лимитируется необратимой химической реакцией, то уравнения (26–27) справедливы как для частицы постоянного, так и переменного размера.

Если процесс лимитируется внешней диффузией через газовую пленку, то описать его сложнее, т. к. сопротивление пленки газа на поверхности частицы зависит от скоростей газового потока и частицы, свойств газа и размера частицы, поэтому взаимосвязь этих величин определяется экспериментально и выражается в виде полуэмпирических уравнений.

Пример 4.

Рассчитайте время, необходимое для полного сжигания графита в 8%-ном потоке кислорода. Радиус частиц 3 мм, плотность графита 2.2 г/см³, температура процесса 900°С, константа скорости реакции горения 20 см/с.

Решение:

Для высоких скоростей газа можно считать, что внешняя диффузия кислорода к поверхности графита не вносит вклад в общее сопротивление процесса. А поскольку частицы графита полностью сгорают, то скорость рассматриваемого гетерогенного процесса определяется скоростью химической реакции. Поэтому время полного превращения будем рассчитывать по уравнению (27):

$$\tau_n = \frac{\rho_B R_0}{bkC_A}$$

$$\rho_B = \frac{2.2 \text{ г / см}^3}{12 \text{ г / моль}} = 0.183 \text{ моль / см}^3 - \text{плотность графита,}$$

$$C_A = \frac{0.08 \text{ моль}}{22400 \text{ см}^3} \cdot \frac{273}{1173} = 8.31 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3 - \text{концентрация кислорода в газовом}$$

потоке,

$b = 1$ – стехиометрический коэффициент углерода в реакции $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

Подстановка величин в формулу приводит к результату:

$$\tau_n = \frac{0.183 \text{ моль/см}^3 \cdot 0.003 \text{ м}}{1 \cdot 0.2 \text{ м/с} \cdot 8.31 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3} = 3300 \text{ с} = 55 \text{ мин}$$

Ответ: 55 минут.

Уравнения (17), (22) и (26) соответствуют таким условиям проведения гетерогенных процессов в системах «газ – твердое тело», когда одно из выделенных сопротивлений лимитирует скорость превращения. Однако по мере возрастания степени превращения исходного вещества в зерне соотношение этих сопротивлений изменяется. Например, для частиц постоянного размера

- сопротивление газовой пленки остается неизменным,
- сопротивление химической реакции увеличивается по мере уменьшения поверхности непрореагировавшего ядра,
- сопротивление внутренней диффузии в начальный момент времени отсутствует (т.к. нет “золы”), но по мере протекания процесса (и увеличения слоя “золы”) становится все более значительным.

Поскольку в нашем случае все процессы протекают последовательно и линейно зависят от концентрации, то, объединяя уравнения (14), (20), (25) с движущими силами соответствующих процессов и исключая промежуточные концентрации, можно показать, что время, необходимое для достижения той или иной степени превращения является суммой времен каждого из сопротивлений (внешнедиффузионного $\tau_{\text{вн.д.}}$ отдельно, внутريدиффузионного $\tau_{\text{внутр.д.}}$ отдельно, реакции $\tau_{\text{хим.}}$ реакции отдельно):

$$\tau = \tau_{\text{вн.д.}} + \tau_{\text{внутр.д.}} + \tau_{\text{хим.}}$$

или для полного времени превращения:

$$\tau_{\text{п}} = \tau_{\text{п вн.д.}} + \tau_{\text{п внутр.д.}} + \tau_{\text{п хим.}}$$

Зависимость, описывающая ход превращения, когда все три сопротивления соизмеримы, имеет вид:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{b C_A} \left\{ \frac{x_B}{3\beta} + \frac{R_0}{6D} \left[1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B) \right] + \frac{1}{k} \left[1 - (1 - x_B)^{1/3} \right] \right\} \quad (28)$$

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ

Лимитирующую стадию можно определить экспериментально, находя зависимость x_B (или u) от времени контакта, размеров частиц или температуры.

Сравнение кривых $x_B = f\left(\frac{\tau}{\tau_n}\right)$, построенных по опытным данным с

теоретическими кривыми, представленными на рис. 5 и отвечающими уравнениям (19), (24) и (26), позволяет определить лимитирующую область рассматриваемого процесса.

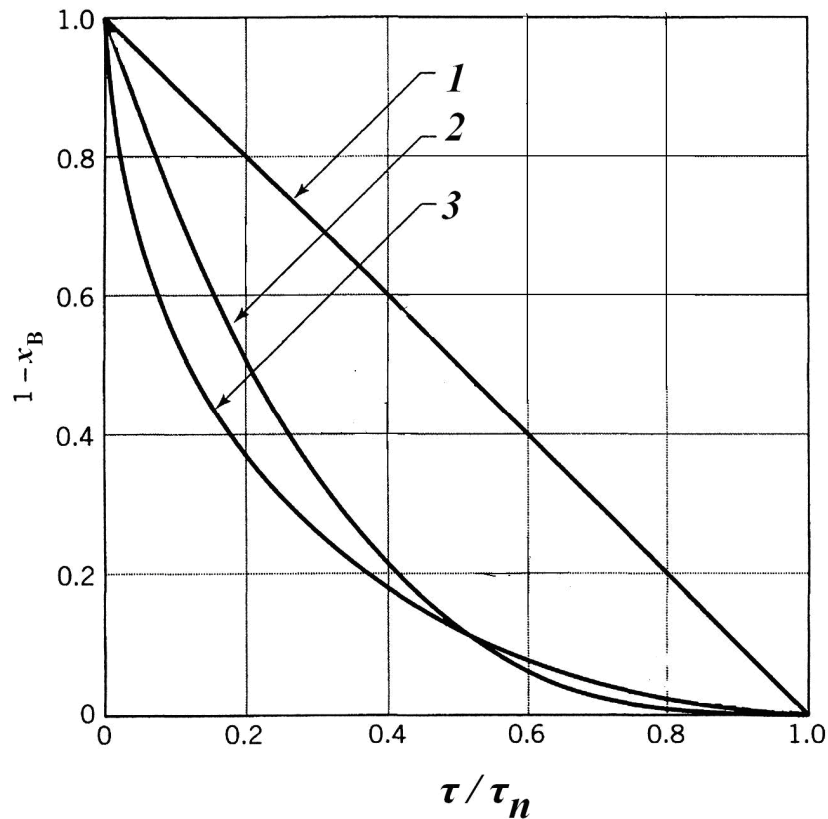


Рис. 11. Зависимость степени превращения x_B от относительного времени пребывания твердой частицы в реакторе τ/τ_n при лимитировании процесса: 1 – внешней диффузией; 2 – поверхностной химической реакцией; 3 – внутренней диффузией.

Для частиц различных размеров можно установить лимитирующую стадию процесса, используя уравнения (18), (23) и (27). Эти зависимости показывают, что для достижения одинаковой степени превращения при использовании двух видов зерен, отличающимися размерами (R_1 и R_2), необходимы различные отрезки времени (τ_1 и τ_2).

Полученные отношения τ_2/τ_1 характеризуют соответствующие лимитирующие стадии:

$$\text{внешнюю диффузию} \quad \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_{n_2}}{\tau_{n_1}} \approx \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^{1.2 \div 2} \quad (29)$$

$$\text{внутреннюю диффузию} \quad \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_{n_2}}{\tau_{n_1}} \approx \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 \quad (30)$$

$$\text{химическую реакцию первого порядка} \quad \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_{n_2}}{\tau_{n_1}} \approx \frac{R_2}{R_1} \quad (31)$$

Химическая реакция значительно чувствительнее к изменению температуры, чем остальные чисто физические факторы. Таким образом, проводя процесс при разных температурах, можно быстро установить, что лимитирует его скорость: химическая реакция или сопротивления слоя "зола" и пленки газа.

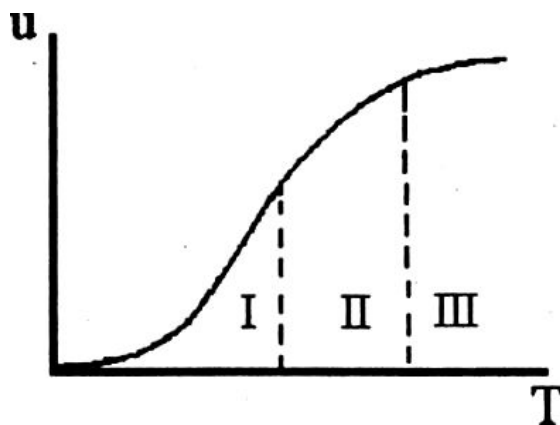


Рис. 12. Зависимость скорости гетерогенного процесса u от температуры T :
 I – кинетическая область; II – переходная область; III – диффузионная область.

На рис. 12 графически представлена зависимость общей скорости процесса от температуры. На кривой можно выделить три характерных участка. Участок сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной. Очевидно, что в этом температурном интервале процесс лимитируется химической реакцией (кинетическая область). Переходный участок между кинетической и диффузионной областями характеризуется соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (лимитирующей стадии нет).

Пример 5.

Описание процесса: сферические частицы вещества В изотермически обжигаются в печи газом постоянного состава
 $A(г) + B(тв) = P(г) + S(тв)$.

Исходные данные:

- концентрация газа $C_A = 0.01$ кмоль/м³,
- плотность твердого вещества $\rho_B = 20$ кмоль/м³,
- диаметр частиц 1 мм,
- за 2 секунды частицы реагируют на 30%,
а за 5 с – на 75%.

Определите лимитирующую стадию гетерогенного процесса, если он подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции.

Решение:

По физическому смыслу полное время превращения τ_n в модели с фронтальным перемещением зоны реакции является константой, не зависящей от времени пребывания частиц в реакторе. Поэтому, если лимитирующая стадия существует, то подстановка экспериментальных данных в одно из уравнений (18, 23, 27) покажет, что τ_n останется постоянным при любых x .

1. Подставляем $x = 0.3$ и 0.75 в уравнение (27), делая предположение, что процесс обжига лимитирует химическая реакция:

$$\tau_n(x=0.3) = \frac{2c}{1 - (1-0.3)^{1/3}} = 17.9 \text{ с}$$

$$\tau_n(x=0.75) = \frac{5 \text{ с}}{1 - (1 - 0.75)^{1/3}} = 13.5 \text{ с}$$

2. Подставляем $x = 0.3$ и 0.75 в уравнение (23), предполагая, что процесс лимитирует внутренняя диффузия:

$$\tau_n(x=0.3) = 56.9 \text{ с}$$

$$\tau_n(x=0.75) = 16.1 \text{ с}$$

3. Подставляем $x = 0.3$ и 0.75 в уравнение (18), предполагая, что процесс лимитирует внешняя диффузия:

$$\tau_n(x=0.3) = 6.7 \text{ с}$$

$$\tau_n(x=0.75) = 6.7 \text{ с}$$

4. По постоянству времени полного превращения делаем вывод, что гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией.

Ответ: внешняя диффузия.

РАСЧЕТЫ АППАРАТОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ «ГАЗ (ИЛИ ЖИДКОСТЬ) – ТВЕРДОЕ ТЕЛО» БЕЗ УЧАСТИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Виды контактирования реакционных систем «газ – твердое тело» представлены в таблице 1.

При расчете аппаратов для проведения таких гетерогенных процессов необходимо учитывать три фактора:

- кинетику химической реакции, протекающей на поверхности одиночной частицы;
- распределение частиц по размерам в исследуемом слое материала;
- гидродинамический режим движения фаз в реакторе.

В данном разделе мы рассмотрим ряд идеальных систем, для которых указанные факторы известны. На рис. 13 показаны основные типы аппаратов для проведения гетерогенных процессов в системах «газ (или жидкость) – твердое тело». Для упрощения расчетов примем также, что состав газа одинаков по всему объему реактора.

ТВЕРДАЯ ФАЗА ДВИЖЕТСЯ В РЕЖИМЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Способы движения твердых и газообразных фаз могут быть следующими:

- противоток (доменный процесс, обжиг в производстве цемента),
- прямоток (сушка полимерных материалов),
- перекрестный ток (топки с колосниковыми решетками),
- комбинация способов (реакторы с движущимся слоем катализатора).

При режиме идеального вытеснения степень превращения реагентов

Таблица 1. Виды контактирования реакционных систем «газ – твердое тело»

Характеристика процесса в аппарате	Область применения		Распределение температуры в слое	Характеристики частиц	Гидравлическое сопротивление слоя	Теплоперенос	Конверсия
	каталитические реакции	некаталитические реакции					
Неподвижный слой	Только при малоактивных и недезактивирующихся катализаторах	Непригоден для непрерывных процессов. В реакторах периодического действия продукт однороден	При больших тепловыделениях возможны большие температурные градиенты	Весьма крупные и одинаковые. При неудовлетворительном контроле температуры они могут спекаться и закупоривать реактор	Вследствие малых скоростей газа и крупных размеров частиц падение давления не представляет серьезной проблемы, за исключением систем низкого давления	Обмен неинтенсивен, поэтому требуются большие поверхности. Часто это является лимитирующим фактором при укрупнении агрегатов	При поршневом течении газа и надлежащем температурном контроле (что затруднительно) близка к 100% от теоретически возможной
Движущийся слой	При крупном гранулированном легко дезактивирующемся катализаторе на крупномасштабных установках	При совершенно одинаковом по размеру исходном материале с незначительным содержанием фракций применим на крупномасштабных установках	Неравномерное, управляемое газовым потоком; при достаточно больших циркуляционных потоках частиц может быть сведено к минимуму	Весьма крупные и одинаковые; максимальный размер определяется скоростью газа или пневмотранспорта в циркуляционной системе, минимальный – наибольшей скоростью псевдооживления в реакторе	Промежуточное значение между величинами, характеризующими плотный и псевдооживленный слой	Обмен неинтенсивен, но благодаря высокой теплоемкости твердых частиц перенос тепла циркулирующими частицами может быть велик	Управляема и близка к идеальному смешению; в противотоке и однонаправленном токе возможно достижение теоретической величины
Псевдооживленный слой	При мелком гранулированном или пылевидном	На материале, представляющем собою широкую фракцию с	Близкое к постоянному во всем объеме. Температура	Широкое распределение по размерам и наличие мелких фракций.	При большой высоте слоя сопротивление велико,	Характерен интенсивный теплообмен и большой	Для непрерывных процессов обратное

	не крошащемся быстро дезактивирующемся катализаторе; надежное регулирование температуры позволяет вести процесс в крупном масштабе	большим содержанием мелочи. Осуществимы крупномасштабные процессы в изотермических условиях. Особенно хороши для периодических реакторов, поскольку обеспечивают однородный продукт	регулируется за счет теплообмена, либо подачи и удаления материала	Характерны эрозия сосудов и трубопроводов, истирание частиц и их унос	обуславливает большие энергетические затраты	перенос тепла циркулирующими частицами, вследствие чего вопросы теплообмена почти никогда не лимитируют масштаб установки	перемешивание частиц и плохое контактирование с газом приводит к худшим характеристикам, чем у реакторов других типов. Секционирование позволяет обеспечить высокую конверсию
Поток в режиме пневмотранспорта	Только для быстро протекающих реакций	Только для быстро протекающих реакций	Неравномерное; может быть сведено к минимуму за счет циркуляции твердой фазы	То же. Максимальный размер определяется минимальной скоростью пневмотранспорта.	При мелких частицах мало, но может быть значительным для крупных	Промежуточный между двумя предыдущими случаями	Движение газа и частиц близко к однонаправленному поршневому режиму; достижимы высокие степени превращения

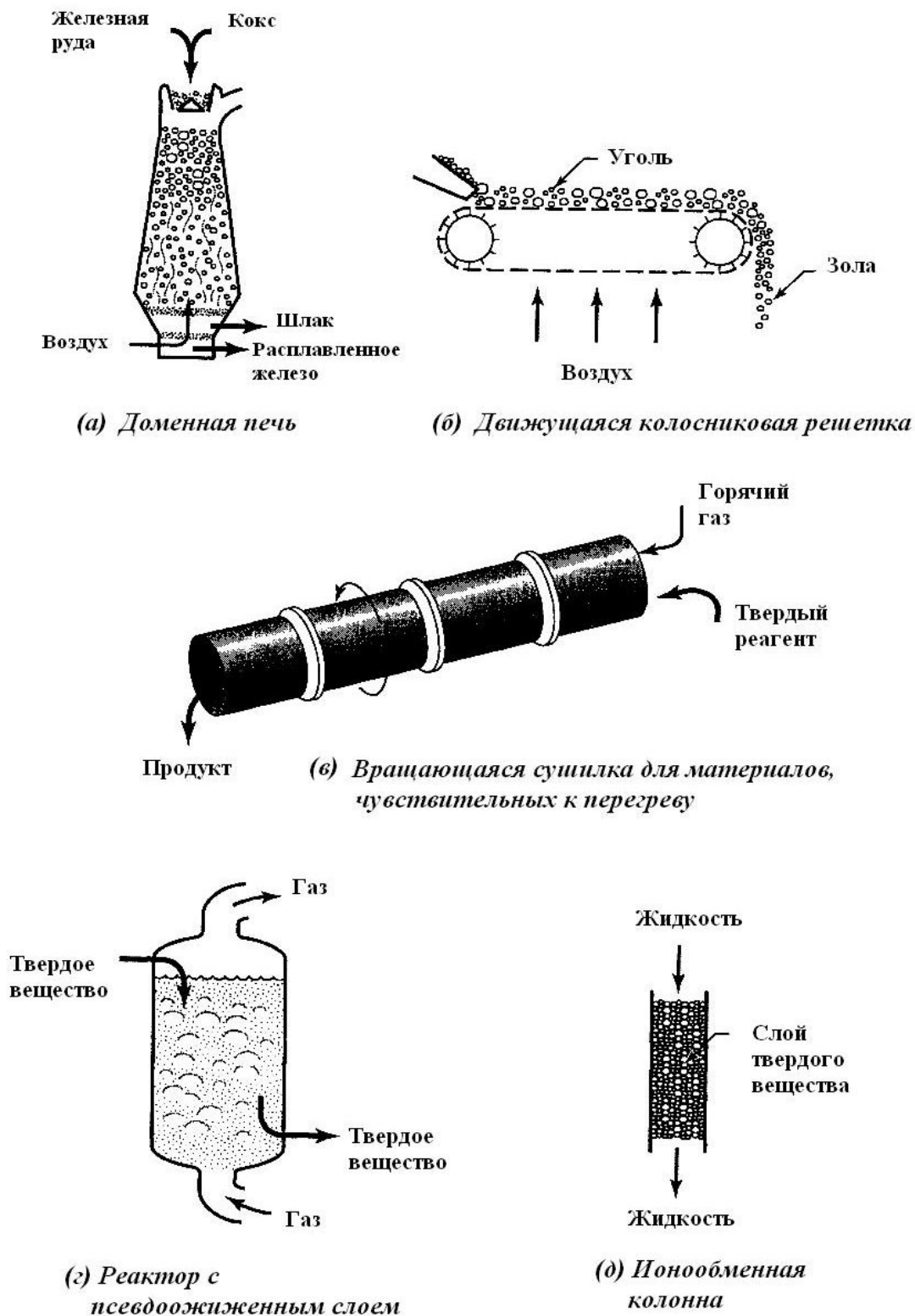


Рис. 13. Различные типы аппаратов для проведения гетерогенных процессов в системах газ (или жидкость) – твердое тело: (а) – противоточный аппарат, работающий в режиме идеального вытеснения; (б) – аппарат с перекрестным током, работающий в режиме идеального вытеснения; (в) – аппарат с параллельным током, работающий в режиме идеального вытеснения; (г) – смешанный процесс (газ в режиме промежуточном между идеальным смешением и идеальным вытеснением, твердая фаза в режиме идеального смешения); (д) – полупериодический процесс (жидкость в режиме, близком к идеальному вытеснению).

изменяется по мере их прохождения через реактор. Как правило, такие процессы неизотермичны.

Частицы твердой фазы в реакторе идеального вытеснения имеют равные размеры

В данном случае время процесса, необходимое для достижения заданной степени превращения твердого вещества, определяется непосредственно из уравнений (19, 24, 26), полученных для таких вариантов проведения процесса, когда он лимитируется или внешней диффузией, или внутренней диффузией, или химической реакцией.

Частицы твердой фазы в РИВ имеют разные, но постоянные в ходе реакции размеры

Распределение частиц по размерам считают дискретным, т. к. эта форма представления соответствует экспериментально найденному распределению по результатам ситового анализа.

Введем обозначения:

F – массовая скорость загрузки твердой фазы,

$F(R_i)$ – количество подаваемого в реактор в единицу времени твердого материала, содержащего частицы размером R_i ,

R_m – максимальный размер частиц, поступающих в реактор.

Тогда для потока твердой фазы, состоящего из частиц, размеры которых не изменяются в ходе реакции, получаем следующий вид дискретного распределения:

$$F = \sum_{R_i=0}^{R_i=R_m} F(R_i) \quad (32)$$

Он показан на рис. 14.

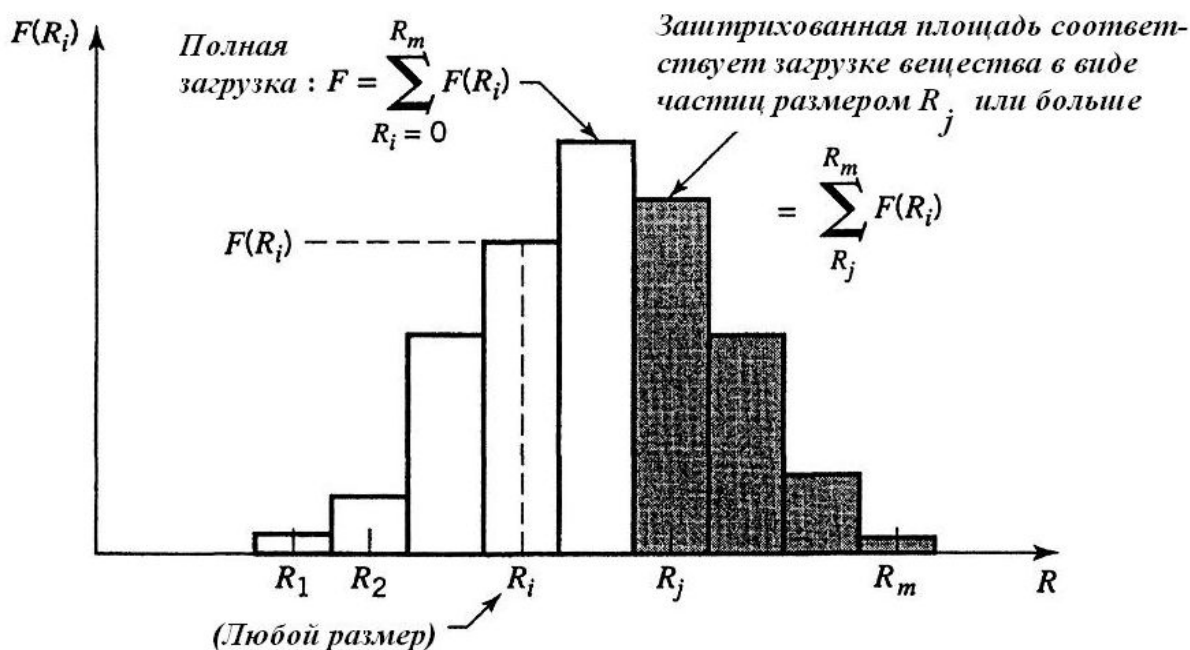


Рис. 14. Распределение частиц по размерам в исходном твердом веществе. $F(R_i)$ – скорость подачи исходного вещества в виде частиц размером R_i , R – размер частиц загружаемого вещества.

В РИВ каждая частица твердого вещества находится в течение времени τ . Степень превращения $x(R_i)$ для частиц любого размера R_i определяют из этого времени τ и кинетического выражения для лимитирующей стадии процесса. Поэтому средняя степень превращения \bar{x} для твердого вещества, выходящего из реактора, будет представлять собой сумму степеней превращения n частиц разных размеров:

$$\left(\begin{array}{l} \text{средняя доля} \\ \text{непревращенного} \\ \text{вещества В} \end{array} \right) = \sum^n \left(\begin{array}{l} \text{доля непревращенного} \\ \text{вещества В} \\ \text{в частицах размером } R_i \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{доля загруженного} \\ \text{твердого вещества В,} \\ \text{состоящая из частиц размером } R_i \end{array} \right)$$

или:

$$1 - \bar{x} = \sum_{R_i=0}^{R_i=R_m} (1 - x(R_i)) \cdot \frac{F(R_i)}{F}, \quad 0 \leq x \leq 1. \quad (33)$$

По определению понятия «идеальное вытеснение», время пребывания τ в РИВ одинаково для всех частиц. Однако очевидно, что частицы меньших размеров реагируют с газом быстрее, чем крупные частицы. Поэтому некоторые частицы успевают полностью прореагировать за время меньшее, чем τ и степень превращения x составит величину большую единицы, что не имеет физического смысла. Поэтому при подобной форме записи нельзя допускать значений $x > 1$. Если записать указанную формулу (33) в виде (34), то такого ограничения можно придерживаться не строго, так как частицы размером меньше, чем $R(\tau = \tau_n)$ прореагируют полностью и не внесут вклад в величину $(1 - \bar{x})$.

$$1 - \bar{x} = \sum_{R(\tau=\tau_n)}^{R_m} (1 - x(R_i)) \cdot \frac{F(R_i)}{F} \quad (34)$$

где $R(\tau = \tau_n)$ – радиус наибольшей частицы, полностью превращенной в реакторе за время τ .

Величины $(1 - \bar{x}(R_i))$ определяют из кинетических уравнений в зависимости от лимитирующей стадии гетерогенного процесса и рассчитывают среднюю степень превращения твердого вещества.

Пример 6.

Описание процесса: смесь твердых частиц реагирует с газом в реакторе с движущимся слоем по принципу перекрестного тока.

Исходные данные:

- состав исходной смеси:
 - 30% частиц радиусом 50 мк,
 - 40% частиц радиусом 100 мк,
 - 30% частиц радиусом 200 мк,
- время полного превращения частиц составляет 300, 600 и 1200 с соответственно,

- время пребывания смеси твердых частиц в реакторе 480 с.

Рассчитайте степень превращения твердого вещества.

Решение:

1. По условию задачи можно считать, что смесь твердых частиц движется в режиме идеального вытеснения.

2. Частицы размером 50 мк успевают полностью прореагировать ко времени $\tau = 480$ с, поэтому не будут влиять на определяемую степень превращения твердого вещества. Тогда, согласно (34), выражение для степени превращения примет вид:

$$1 - \bar{x} = (1 - x(100 \text{ мк})) \cdot \frac{F(100)}{F} + (1 - x(200 \text{ мк})) \cdot \frac{F(200)}{F},$$

где $\frac{F(100)}{F} = 0.4$ и $\frac{F(200)}{F} = 0.3$ по условию задачи.

3. Определим лимитирующую стадию гетерогенного процесса. Для этого установим, как влияет размер частиц на время полного превращения.

$$R_1 : R_2 : R_3 = 50 : 100 : 200 = 1 : 2 : 4$$

$$(\tau_n)_1 : (\tau_n)_2 : (\tau_n)_3 = 300 : 600 : 1200 = 1 : 2 : 4$$

Равенство полученных соотношений (см. формулу (31)) указывает, что лимитирующей стадией является химическая реакция.

4. Так как процесс лимитирует химическая реакция, степень превращения будет связана со временем процесса следующим образом:

$$(1 - x(R_i)) = \left(1 - \frac{\tau}{\tau_n(R_i)}\right)^3$$

5. Подставляя эту формулу в (34), получим:

$$\left(1 - \bar{x}\right) = \left(1 - \frac{480}{600}\right)^3 \cdot (0.4) + \left(1 - \frac{480}{1200}\right)^3 \cdot (0.3) = 0.068$$

Поэтому искомая средняя степень превращения твердого материала 93.2%.

Ответ: $\bar{x} = 93.2\%$.

ТВЕРДАЯ ФАЗА ДВИЖЕТСЯ В РЕЖИМЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Лучшим примером реакторов с идеальным смешением твердой фазы являются реакторы с псевдооживленным слоем. Характеристики газового потока в таких реакторах трудно определимы. Считают, что в реальном реакторе режим движения газа находится в промежуточной области между режимами идеального смешения и идеального вытеснения. Вследствие большой эффективной теплопроводности псевдооживленного слоя процессы в этих реакторах считают изотермическими.

Рассмотрим модель идеального реактора, в котором:

- состав газа будет одинаков по всему объему реактора,

- твердая фаза и газ поступают в реактор постоянными потоками,
- твердая фаза движется в режиме идеального смешения.

Эту модель можно принять для описания реактора с псевдооживленным слоем при отсутствии уноса твердых частиц из него.

Степень превращения одиночной частицы твердого вещества x определяется временем ее пребывания в указанном слое и в зависимости от лимитирующей стадии гетерогенного процесса рассчитывается по уравнениям (19, 24 и 26). Однако, по определению понятия «идеальное смешение», действительное время пребывания в псевдооживленном слое неодинаково для частиц равного размера, поэтому их степени превращения тоже отличаются, и мы должны вычислить среднюю степень превращения твердого вещества \bar{x} .

Рассмотрим особенности расчета таких реакторов. Время пребывания частиц в них задается интегральной $F(\tau)$ или дифференциальной $f(\tau)$ функцией распределения.

Частицы в реакторе идеального смешения (РИС) имеют равные размеры

Доля частиц, находившихся в реакторе в течение промежутка времени от τ_i до $\tau_i + \Delta\tau_i$, составляет $f(\tau_i)\Delta\tau_i$. Степень превращения за время τ_i определяется кинетикой процесса.

Доля реагента, не вступившего в реакцию за это время:

$$1 - x(\tau_i) = \frac{C_A(\tau_i)}{C_{A,0}},$$

тогда средняя доля непревращенного вещества, выходящего из реактора, будет суммой долей непрореагировавшего реагента для каждой группы частиц с разным временем пребывания в реакторе с учетом их статистического веса:

$$\left(\begin{array}{l} \text{средняя доля} \\ \text{непревращенного} \\ \text{вещества} \end{array} \right) = \sum_N \left(\begin{array}{l} \text{доля непревращенного вещества} \\ \text{для частиц со временем} \\ \text{пребывания от } \tau_i \text{ до } \tau_i + \Delta\tau \end{array} \right) \times$$

$$\times \left(\begin{array}{l} \text{доля потока твердого вещества,} \\ \text{выходящая из реактора и состоящая} \\ \text{из частиц со временем пребывания от } \tau_i \text{ до } \tau_i + \Delta\tau \end{array} \right),$$

где N – частицы со всеми временами пребывания.

Переходя к математическому выражению, получаем:

$$1 - \bar{x} = \frac{C_A}{C_{A,0}} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \sum_{\tau_i \rightarrow 0}^{\tau_i \rightarrow \infty} (1 - x(\tau_i)) \cdot f(\tau_i) \Delta\tau = \int_0^{\infty} (1 - x(\tau)) f(\tau) d\tau \quad (35)$$

В данном случае также как и для РИВ, если частица присутствует в реакторе дольше, чем требуется для её полного превращения, то \bar{x} , определенная

по этому уравнению, будет больше единицы. Такая величина не имеет физического смысла, и необходимо считать, что частицы, находящиеся в реакторе в течении $\tau_i > \tau_n$ прореагировали на 100%. Чтобы такие частицы не оказывали влияние на долю непревращенного реагента, формулу (35) представим в виде:

$$1 - \bar{x} = \int_0^{\tau_n} (1 - x) f(\tau) d\tau \quad (36)$$

Полученное выражение является общим. Далее в него необходимо подставить конкретный вид входящих величин: дифференциальную функцию распределения, определяющую гидродинамическую обстановку в реакторе (а) и степень превращения (б).

В условиях нашей модели:

(а) дифференциальная функция распределения $f(\tau)$ для режима идеального смешения твердых частиц со средним временем пребывания \bar{t} имеет вид:

$$f(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) = \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} \quad (37)$$

и для потока идеального смешения твердого вещества, состоящего из частиц одинакового размера, получаем:

$$1 - \bar{x} = \int_0^{\tau_n} (1 - x) \cdot \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau \quad (38)$$

(б) в зависимости от лимитирующей стадии величина x может быть выражена по формулам (19, 24, 26).

- Если гетерогенный процесс лимитируется *внешней диффузией*, то подставляя (19) в уравнение (38) получаем:

$$1 - \bar{x} = \int_0^{\tau_n} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_n}\right) \cdot \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau \quad (39)$$

Интегрирование которого по частям дает:

$$\bar{x} = \frac{\bar{\tau}}{\tau_n} - \left(1 - e^{-\tau/\bar{\tau}}\right) \quad (40)$$

или эквивалентное ему уравнение в виде ряда:

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{2} \frac{\tau_n}{\bar{\tau}} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^3 - \dots \quad (41)$$

- Если гетерогенный процесс лимитируется *химической реакцией*, то подставляя (26) в уравнение (38) получаем:

$$1 - \bar{x} = \int_0^{\tau_n} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_n}\right)^3 \cdot \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau \quad (42)$$

Интегрируя это уравнение по частям с использованием рекуррентных формул и таблиц интегралов, получаем:

$$\bar{x} = 3 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_n}\right) - 6 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_n}\right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_n}\right)^3 \left(1 - e^{-\tau_n/\bar{\tau}}\right) \quad (43)$$

В эквивалентной форме, удобной для больших величин $\left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_n}\right)$ или для высоких степеней конверсии:

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{4} \frac{\tau_n}{\bar{\tau}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^3 - \dots \quad (44)$$

- Если процесс лимитируется *внутренней диффузией*, то, подставляя (24) в уравнение (38), получаем довольно сложное выражение, которое для практических расчетов было преобразовано к виду:

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{5} \frac{\tau_n}{\bar{\tau}} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^3 - 0.00149 \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}}\right)^4 + \dots \quad (45)$$

Сравнение времени пребывания необходимого для достижения заданной степени превращения твердого вещества в РИС и РИВ показывает, что в РИС оно больше, причем с увеличением x это различие возрастает.

Пример 7.

Описание процесса: обжиг железного колчедана в реакторе с псевдооживленным слоем твердой фазы.

Исходные данные:

- исходный продукт однороден по размеру частиц,
- полное время превращения каждой частицы 20 минут,
- среднее время пребывания частиц в аппарате 60 минут,
- время полного превращения частицы связано с ее размером соотношением $\tau_n \sim R^{1.5}$.

Рассчитайте, какая доля исходного FeS_2 останется не превращенной после выхода продукта из реактора.

Решение:

Если во время реакции на поверхности частицы образуется твердая пленка продукта, то внешней диффузией при анализе гетерогенного процесса можно пренебречь. Если процесс лимитирует химическая реакция, то $\tau_n \sim R$, если внутренняя диффузия, то $\tau_n \sim R^2$. Данные, приведенные в условии задачи, показывают, что необходимо принимать во внимание оба фактора. Учитывая сказанное, определим ожидаемую нижнюю и верхнюю границы степени превращения.

В псевдооживленном слое вещество ведет себя аналогично потоку в РИС.

Если лимитирует химическая реакция, то:

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{4} \frac{\tau_n}{\bar{\tau}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau_n}{\bar{\tau}} \right)^3 - \dots = \frac{1}{4} \left(\frac{20}{60} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{20}{60} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{20}{60} \right)^3 - \dots = 0.078$$

Если лимитирует внутренняя диффузия, то:

$$1 - \bar{x} = \frac{1}{5} \left(\frac{20}{60} \right) - \frac{19}{420} \left(\frac{20}{60} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{20}{60} \right)^3 - \dots = 0.062$$

Таким образом, фактическая доля непревращенного вещества находится между 7.8% и 6.2% или, $\bar{x} = 0.07$, т. е. 7%.

Ответ: 7%.

Частицы в РИС имеют различные, но постоянные размеры

При поступлении в реактор смеси частиц разного размера и при отсутствии их уноса из реактора степень превращения рассчитывают методом, основанном на комбинации уравнений (33, 34) и (38).

Рассмотрим реактор на рис. 15. Так как в ходе реакции размеры частиц не изменяются и условия в выходящем потоке аналогичны условиям в псевдооживленном слое, то распределения частиц по размерам одинаковы как в исходном веществе, так и в псевдооживленном слое и в выходящем потоке:

$$\frac{F(R_i)}{F} = \frac{W(R_i)}{W} \quad (46)$$

где W – количество твердого материала в реакторе;

$W(R_i)$ – количество твердого материала, присутствующего в реакторе в виде частиц размером R_i .

В данном случае среднее время пребывания частиц размером R_i в реакторе равно среднему времени пребывания твердого вещества в псевдооживленном слое:

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}(R_i) = \frac{W}{F} = \frac{\text{Весовое количество твердого вещества в реакторе}}{\text{Скорость подачи твердого вещества в реакторе}} \quad (47)$$

Обозначим среднюю степень превращения частиц размером R_i в псевдооживленном слое $\bar{x}(R_i)$. Тогда из уравнения (36) находим:

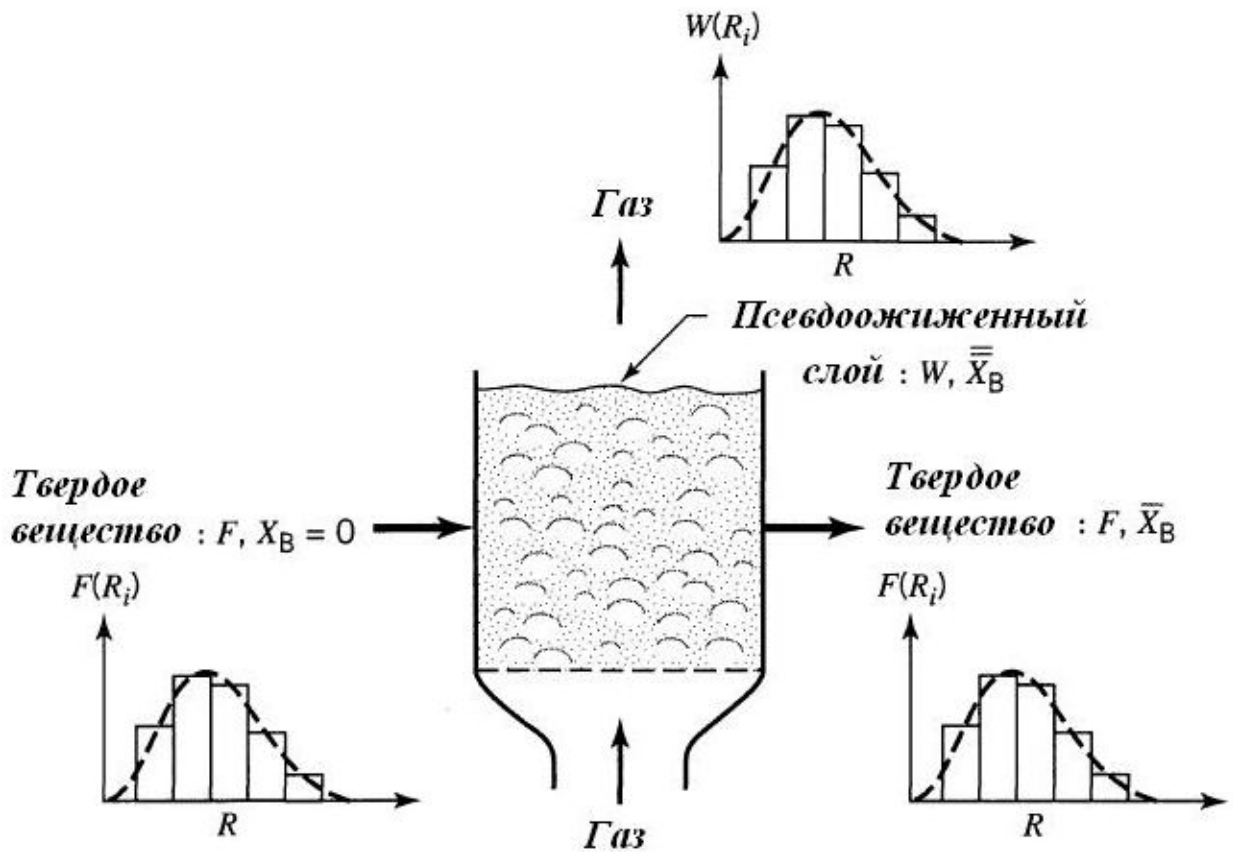


Рис. 15. Реактор с псевдооживленным слоем с одним выходящим потоком. Исходный твердый реагент подается в виде смеси частиц разного размера. распределение частиц по размерам в потоках и в псевдооживленном слое одинаковы.

$$1 - \bar{x}(R_i) = \int_0^{\tau_n(R_i)} (1 - x(R_i)) \frac{e^{-\tau/\bar{\tau}}}{\bar{\tau}} d\tau \quad (48)$$

Поскольку исходный материал содержит частицы различных размеров, то общая доля непрореагировавшего вещества составит:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Средняя доля} \\ \text{непревращенного} \\ \text{вещества} \end{array} \right) = \sum_n \left(\begin{array}{l} \text{Доля} \\ \text{непревращенных} \\ \text{частиц размером } R_i \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{Доля выходящего из реактора} \\ \text{потока твердого вещества,} \\ \text{содержащего частицы} \\ \text{размером } R_i \end{array} \right)$$

где n – частицы всех размеров.

Математическое выражение имеет вид:

$$1 - \bar{x} = \sum_{R=0}^{R_m} \left(1 - x(\bar{R}_i) \right) \cdot \left(\frac{F(R_i)}{F} \right) \quad (49)$$

Объединяя уравнения (48) и (49) с учетом уравнений (39), (44) и (45) для степени превращения, получаем:

- для гетерогенного процесса лимитируемого **внешней диффузией**:

$$1 - x = \sum_{R_m} \left(\frac{1}{2} \frac{\tau_{n(R_i)}}{\bar{\tau}} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\tau_{n(R_i)}}{\bar{\tau}} \right)^2 + \dots \right) \cdot \left(\frac{F(R_i)}{F} \right) \quad (50)$$

- для гетерогенного процесса лимитируемого **химической реакцией**

$$1 - x = \sum_{R_m} \left(\frac{1}{4} \frac{\tau_{n(R_i)}}{\bar{\tau}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau_{n(R_i)}}{\bar{\tau}} \right)^2 + \dots \right) \cdot \left(\frac{F(R_i)}{F} \right) \quad (51)$$

- для гетерогенного процесса лимитируемого **внутренней диффузией**

$$1 - x = \sum_{R_m} \left(\frac{1}{5} \frac{\tau_{n(R_i)}}{\bar{\tau}} - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau_{n(R_i)}}{\bar{\tau}} \right)^2 + \dots \right) \cdot \left(\frac{F(R_i)}{F} \right) \quad (52)$$

где $\tau_n(R_i)$ – время полного превращения частицы размером R_i .

Пример 8.

Описание процесса: в реакторе с псевдооживленным слоем твердое вещество реагирует с газом, который одновременно создает режим псевдооживления и является реагентом.

Исходные данные:

- исходный реагент представляет собой смесь частиц разного размера (по условию примера б):
30% радиусом 50 мк,
40% радиусом 100 мк,
30% радиусом 200 мк,
- время полного превращения частиц составляет (по условию примера б) 300, 600 и 1200 с соответственно,
- скорость подачи исходного вещества 1 кг/мин,
- количество продукта, находящегося в псевдооживленном слое 10 кг,
- частицы продукта остаются в ходе реакции твердыми, не изменяют размеров и массы,
- частицы, которые могут быть вынесены из аппарата потоком газа, улавливаются в циклоне и возвращаются в реактор,
- состав газа по мере его прохождения через псевдооживленный слой изменяется незначительно.

Рассчитайте степень превращения твердого вещества.

Решение:

1. По условиям задачи псевдооживленный слой можно считать РИС.
2. Ранее (см. пример б) было определено, что лимитирующей стадией является химическая реакция.

3. Определим среднее время пребывания твердого вещества в псевдооживленном слое:

$$\bar{\tau} = \frac{W}{F} = \frac{10 \text{ кг}}{1 \text{ кг/мин}} = 10 \text{ мин} = 600 \text{ с}$$

4. Определим скорости подачи в реактор частиц разного размера

$$F(R = 50 \text{ мк}) = 0.3F = 0.3 \text{ кг/мин} = 0.005 \text{ кг/с}$$

$$F(R = 100 \text{ мк}) = 0.4F = 0.4 \text{ кг/мин} = 0.0067 \text{ кг/с}$$

$$F(R = 200 \text{ мк}) = 0.3F = 0.3 \text{ кг/мин} = 0.005 \text{ кг/с}$$

5. Далее воспользуемся уравнением (39):

$$1 - \bar{x} = \left[\frac{1}{4} \left(\frac{300}{600} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{300}{600} \right)^2 + \dots \right]_{R=50 \text{ мк}} \times \left(\frac{0.3}{1} \right) + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{600}{600} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{600}{600} \right)^2 + \dots \right]_{R=100 \text{ мк}} \times \left(\frac{0.4}{1} \right) + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1200}{600} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{1200}{600} \right)^2 + \dots \right]_{R=200 \text{ мк}} \times \left(\frac{0.3}{1} \right) = 0.222$$

Таким образом, степень превращения твердого вещества 77.8%.

Ответ: 77.8%.

Пример 9.

Описание процесса:

в потоке газа частицы вещества В превращаются в твердый продукт по реакции: $A(\text{г}) + B(\text{тв}) = R(\text{г}) + S(\text{тв})$. Гетерогенный процесс подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции и протекает в кинетической области.

Исходные данные:

- скорость подачи исходного вещества В 1 т/ч,
- вещество А подается в стехиометрическом количестве относительно вещества В с начальной концентрацией $C_{A,0}$,
- время полного превращения частиц для концентрации $C_{A,0}$ равно 1 ч,
- заданная степень превращения вещества В 90%.

Определите размер псевдооживленного слоя, т.е. рассчитайте массу твердых частиц в нем.

Решение:

1. Определим время полного превращения частиц в псевдооживленном слое. Если процесс лимитируется химической реакцией, то для концентрации газообразного реагента $C_{A,0}$ полное время превращения твердых частиц вещества В будет выражаться следующим образом:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R}{k C_{A,0}} = 1 \text{ час}$$

и для любой другой концентрации газообразного реагента $\tau_n \sim \frac{1}{C_A}$.

Для равных стехиометрических количеств исходных реагентов их степени превращения также будут равны $x_A = \bar{x}_B$.

Тогда концентрация газа А в псевдооживленном слое $C_{A,раб}$ и в выходящем потоке $C_{A,кон}$ будут:

$$C_{A,раб} = C_{A,кон} = (1 - x_A)C_{A,0} = 0.1C_{A,0}.$$

Так как псевдооживленный слой описывается моделью идеального смешения, то твердое вещество реагирует с газом, имеющим эту концентрацию ($0.1C_{A,0}$), тогда

$$\tau_n \sim \frac{1}{0.1C_A} = 10 \text{ часов}$$

2. Определим среднее время пребывания частиц В в псевдооживленном слое по уравнению (51):

$$1 - 0.9 = \frac{1}{4} \left(\frac{10}{\bar{\tau}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{10}{\bar{\tau}} \right)^2 + \dots, \text{ тогда } \bar{\tau} = 23 \text{ часа.}$$

3. Определим массу частиц в псевдооживленном слое:

$$W = \bar{\tau} F_0 = 23 \text{ ч} \cdot 1 \text{ т/час} = 23 \text{ т}$$

Ответ: $W = 23 \text{ т}$.

Раздел 2. Описание лабораторных работ

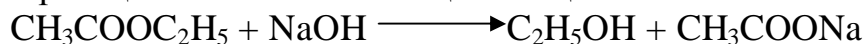
Работа 1

Реактор периодического действия

Цель работы:

1. исследование работы реактора периодического действия при проведении в нем реакции омыления этилацетата щелочью, включающее контроль изменения состава реакционной смеси в зависимости от времени, определение текущих концентраций исходных веществ и образующихся продуктов реакции, скорости химической реакции, объема реактора при заданной производительности, количества переработанных партий в течение суток.
2. расчет объема реакторов: РИС-П, РИВ, РИС-Н для требуемой степени превращения при заданной производительности и константе скорости реакции; сравнение реакторов и выбор типа реактора для омыления этилацетата щелочью.

Для исследования работы реактора смешения периодического действия в нем проводится реакция омыления этилацетата щелочью:



или в общем виде:



Учитывая, что реакция омыления – реакция второго порядка и молярные концентрации исходных веществ взяты в равных количествах ($C_A = C_B$), скорость реакции можно определить по формуле:

$$r = k C_A C_B = k C_B^2, \quad (53)$$

где C_B – текущая концентрация щелочи; k – константа скорости реакции, которая определяется по уравнению:

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (54)$$

где предэкспоненциальный множитель $k_0 = 2 \cdot 10^7 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$, энергия активации $E = 4715 \text{ кДж/моль}$, T – температура эксперимента в К.

Подставляя полученные значения k , r и $C_{B,0}$ в характеристическое уравнение (4), определяют продолжительность процесса τ , необходимую для достижения требуемой степени превращения.

Зная время пребывания жидкости в реакторе, определяют количество партий, которые можно переработать в течение суток:

$$24/(\tau + \tau_{\text{вс}}) = m \text{ партий}. \quad (55)$$

Для определения объема реактора необходимо знать среднюю производительность реактора $V_{\text{ср}}$, т.е. количество этилового спирта, которое можно получить при переработке 1 м^3 реакционной смеси. Среднюю производительность можно найти по уравнению

$$V_{\text{ср}} = C_{\text{Рк}} \cdot M_{\text{R}} \cdot m, \text{ кг/м}^3, \quad (56)$$

где $C_{\text{Рк}}$ – количество этилового спирта в конце процесса, кмоль/м^3 , M_{R} – молекулярный вес этилового спирта, кг/кмоль , m – количество переработанных партий в течение суток. Тогда общий объем реактора при производительности Π кг/сутки этилового спирта составит:

$$V_{\text{р}} = \Pi/V_{\text{ср}}, \text{ м}^3. \quad (57)$$

Химические реактивы, посуда, приборы

- Реактор периодического действия
- Термостат жидкостный (модель Alpha A-24)
- Стационарный рН-метр FiveEasy™ FE20
- Стеклоанный электрод Kit LE409
- Контрольные термометры
- Воронка для залива реагентов
- Этилацетат, 0.1 н раствор
- Гидроксид натрия, 0.1 н раствор

Описание установки

На рис. 16 представлена экспериментальная установка, состоящая из реактора, в котором проводится процесс омыления этилацетата щёлочью, стационарного рН-метра для контроля за ходом процесса и жидкостного термостата для поддержания заданного температурного режима реакционной смеси.

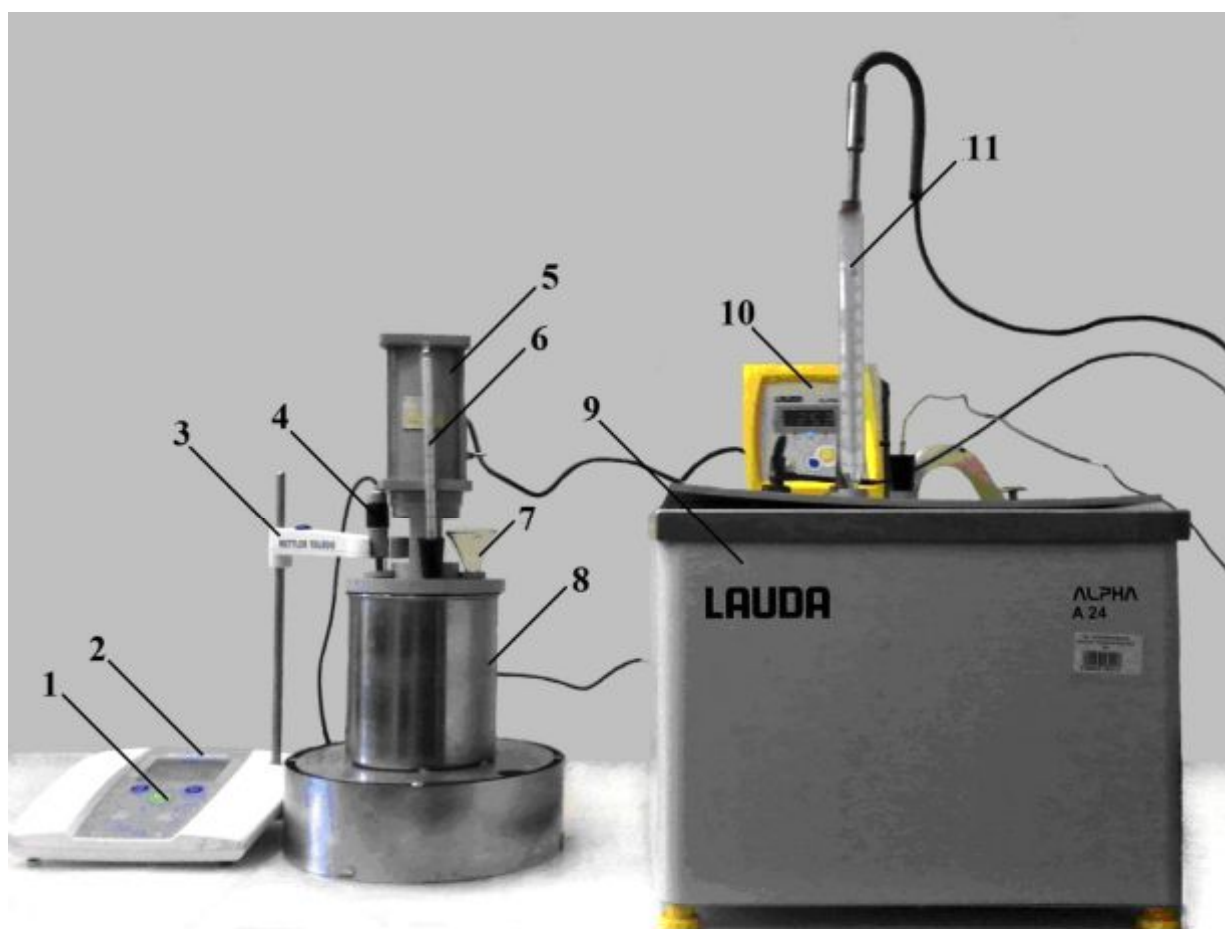


Рис. 16. Экспериментальная установка по омылению этилацетата щёлочью: 1 – кнопка включения рН-метра, 2 – стационарный рН-метр FiveEasy™ FE20, 3 – держатель для электрода, 4 – стеклянный электрод Kit LE409, 5 – мотор реактора, 6 – контрольный термометр, 7 – воронка, 8 – реактор, 9 – термостат жидкостный Alpha A-24, 10 – панель управления термостата, 11 – контрольный термометр.

Реактор 8 представляет собой аппарат периодического действия с перемешиванием механической мешалкой 5, которая приводится в действие с помощью электронного регулятора числа оборотов. В реактор 8 помещены контрольный термометр 6 и воронка 7 для залива реагентов, он имеет отверстие для стеклянного электрода 4 рН-метра. Электрод 4 установлен в держателе 3. Теплоноситель из термостата 9 в рубашку термостатирования химического реактора 8 подаётся с помощью шланга.

Для измерения рН реакционной смеси в процессе протекания химической реакции омыления эфира щёлочью используется рН-метр FiveEasy™ FE20 со стеклянным электродом Kit LE409. Функции кнопок на панели управления рН-метра приведены в таблице 2.

Таблица 2 . Функции кнопок на панели управления рН-метра

Символ кнопки	Включение/ выключение	Включение и удерживание в течение 3 секунд
	– начало или окончание измерений; – подтверждение установки (значения), сохранение введенного значения	– автоматическое изменение значения с / на
	– вызов опции «калибровка»	– просмотр данных последней калибровки
	– активация (измерение) значения; – отключение измерений	– прекращение измерений
	– активация режима настройки; – увеличение значения во время регулировки	
	– переключатель между режимами измерения рН и mV; – уменьшение значения во время регулировки	
	– активация самодиагностики	

Термостат Alpha A-24 предназначен для нагревания, охлаждения, поддержания заданного температурного режима и перекачивания жидкостей.

Панель управления термостата изображена на рис. 17. Общие функции кнопок и индикаторов на контрольной панели термостата Alpha приведены в таблице 3.





Рис 17. Панель управления термостата Alpha: 1 – выключатель питания, 2 – регулятор температуры с 4-х разрядным ЖК дисплеем, 3 – нагреватель включен (горит желтый индикатор), 4 – охлаждение включено (горит синий индикатор), 5 – сигнал об ошибке (горит красный индикатор), 6 – функции меню, кнопки выбора и ввода (Enter).

Таблица 3. Общие функции кнопок и индикаторов термостата Alpha.

Символ кнопки / индикатора	Функция
 Enter	– переход от изображения текущей температуры к главному меню; – активация ввода, дисплей мигает; – сохранение ввода, дисплей перестает мигать и меню снимается.
 или 	– переключение между пунктами соответствующего меню, или установка буквенных или цифровых значений. Ускорение ввода перемещения положения счета влево: кнопки нажаты и удерживаются. Перемещение положения ввода вправо: переключение на один знак вправо при кратком (1 секунда) прекращении нажатия на кнопку, за которым следует еще одно нажатие.
	Применимы следующие принципы: после завершения важных установок сохранение происходит автоматически через 4 секунды или установка принимается после нажатия кнопки Enter.
	– сигнал о неисправности; мигает красный предупреждающий и акустический сигнал.
	– нагревание активно при включении желтого индикатора.
	– включено охлаждение. При снижении температуры установленного значения, включение индикатора может занять до минуты.

Методика проведения работы

Получают задание у преподавателя. Обычно задаются температура в реакторе ($T = 20\text{--}25^\circ\text{C}$), объемы исходных реагентов (200–250 мл), концентрация водного раствора щелочи (0.10–0.15 Н), продолжительность измерений (30–40 мин.).

Включают термостат при помощи кнопки 1 на панели управления термостата (рис. 17). Нажимают кнопку Enter, затем двумя кнопками  или  вводят на дисплей значение температуры, которое термостат должен достичь и поддерживать постоянно. Подождите 4 секунды: дисплей мигает 4 секунды → новое значение сохранено или значение принято автоматически кнопкой Enter.

Включают рН-метр 2 (рис. 16) с помощью вилки в электросеть, после чего кнопкой 1 включают прибор. Стекланный электрод должен находиться в стаканчике с дистиллированной водой. Для проверки работы рН-метра произвести замер рН дистиллированной воды. Для этого нажать кнопку «Call» на его панели. Исправный рН-метр показывает рН дистиллированной воды близкое к 7.

ОСТОРОЖНО! Вынуть электрод 4 из стаканчика и установить его в гнездо держателя 3 (рис. 16). Опустить в химический реактор 8 контрольный термометр 6.

По достижении заданной температуры (сверяться по контрольному термометру 12) залить полученные реагенты с помощью воронки 7 в реактор 8 (сначала этилацетат, а затем щёлочь). Включить мотор реактора 5, установить тумблер электронного регулятора числа оборотов на максимальное перемешивание (биение мешалки недопустимо!) и произвести замер рН через 30 с, а в дальнейшем снимать показания рН с интервалами времени, указанными в табл. 4.

Полученные значения рН пересчитать в кмоль/м^3 по уравнению (58), а затем рассчитать в соответствии с этими значениями степень превращения по уравнению (59). Результаты расчёта свести в табл. 4 и представить её на подпись инженеру.

После окончания работы выключить все приборы. Электрод 4 вынуть из реактора и установить в стаканчик, предварительно сполоснув их в дистиллированной воде. Сдать рабочее место инженеру.

Обработка результатов эксперимента

Первичные опытные данные и результаты расчетов рекомендуется занести в таблицы 4 и 5.

Таблица 4. Опытные данные по омылению этилацетата щёлочью.

Время замера рН, с	0	30	60	120	300	600	1200	1800
Значение рН								
Концентрация щёлочи, C_B , кмоль/м^3								
Степень превращения								

Для каждого, приведенного в таблице 4, показания рН-метра, концентрация щелочи определяется по формуле:

$$C_B = K_W \cdot 10^{\text{pH}}, \quad (58)$$

где K_W – ионное произведение воды, $K_W = 10^{-14}$ кмоль/м³.

Степень превращения (в массовых долях), выраженная через концентрацию щелочи, определяется по уравнению:

$$X_B = (C_{B,0} - C_B) / C_{B,0} \quad (59)$$

Расчёт текущих концентраций исходных веществ и образующихся продуктов реакции в кмоль/м³ производят по уравнениям:

$$C_B = C_{B,0}(1 - X_B) \dots\dots\dots \text{щелочь}$$

$$C_A = C_{A,0} - C_{B,0} X_B \dots\dots\dots \text{этилацетат}$$

$$C_R = C_{R,0} + C_{B,0} X_B \dots\dots\dots \text{этиловый спирт}$$

$$C_S = C_{S,0} + C_{B,0} X_B \dots\dots\dots \text{ацетат натрия,}$$

где C_B, C_A, C_R, C_S – значения текущих мольных концентраций (кмоль/м³), соответствующие интервалам времени, приведенным в таблице 4;

$C_{B,0}, C_{A,0}, C_{R,0}, C_{S,0}$ – значения начальных концентраций реагентов.

Учитывая, что реакция омыления – реакция второго порядка и мольные концентрации исходных веществ взяты в равных количествах, скорость реакции можно определить по уравнению (53):

$$r = kC_B C_A = kC_B^2,$$

где C_B – текущая концентрация щелочи, соответствующая интервалам времени таблице 4; константу скорости k рассчитывают по уравнению (54).

Таблица 5. Зависимость скорости r от концентрации щелочи C_B

Время замера рН, с	0	30	60	120	300	600	1200	1800
Концентрация щёлочи, C_B , кмоль/м ³								
Скорость r по текущему компоненту C_B , кмоль/(м ³ ·с)								

Используя полученные данные (см. таблицы 4 и 5), рассчитать объем реактора периодического действия производительностью 100 кг/сутки этилового спирта и число партий продукта, которое может быть выпущено за сутки (см. формулы 55–57). Плотность реакционной смеси и ее температура остаются постоянными. Время на загрузку, чистку и другие операции принять равным 1 час.

Расчет объема реакторов РИВ и РИС-Н для реакции омыления этилацетата щелочью для требуемой степени превращения при заданной производительности и константе скорости

Известно, что расчетные уравнения для определения времени пребывания жидкости в реакторе РИС-П и реакторе РИВ одинаковы, но РИВ работает непрерывно в течение суток, и, следовательно, средняя производительность в нем

будет больше на величину вспомогательного времени. С учетом сказанного средняя производительность в РИВ

$$V_{cp} = C_{Rk} M_R m',$$

где C_{Rk} – концентрация этилового спирта в конце процесса, кмоль/м³; M_R – молекулярный вес этилового спирта в кг/кмоль; m' – количество переработанных партий, равное количеству объемов, переработанных в течение суток:

$$m' = 24 / \tau_{РИС-П}.$$

Объем реактора при производительности 100 кг/сутки этилового спирта составит:

$$V_p = 100 / V_{cp}, \text{ м}^3.$$

Учитывая, что концентрация реагента и скорость реакции в реакторе РИС-Н принимают мгновенно конечные значения и остаются в течение всего процесса постоянными, а мольная скорость образования этилового спирта равна скорости превращения щелочи (значение ее в конце процесса приведено в таблице 5) $r_{Bk} = r_{Rk}$, найдем мольную скорость образования этилового спирта при переработке 1 м³ реакционной смеси по уравнению:

$$r_R = M_R r_{Rk}, \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}).$$

Полную производительность реактора РИС-Н можно найти по уравнению

$$P_{РИС-Н} = r_R V_{p(РИС-Н)}, \text{ кг/с},$$

где M_R – молекулярный вес этилового спирта; r_R – скорость образования этилового спирта, кг/(м³·с); V_p – объем реактора. При этом примем, что объем реактора РИС-Н равен объему реактора РИС-П. Переходя от производительности в кг/с к производительности в т/сутки, получим:

$$P_{РИС-Н} (\text{т/сутки}) = P_{РИС-Н} (\text{кг/с}) \cdot 3600 \cdot 24 / 1000, \text{ т/сутки}.$$

Зная производительность и объем реактора РИС-П и производительность РИС-Н, найдем из пропорции объем реактора РИС-Н:

$$V_{p(РИС-Н)} = V_{p(РИС-П)} \cdot 0.1 / P_{РИС-Н}, \text{ м}^3.$$

Полученный объем реактора рассчитан на производительность $P_{РИС-Н}$ т/сутки, и необходимо пересчитать все на заданную производительность 0.1 т/сутки.

Выбор реактора для производительности 0.1 т/сутки

На основании выполненных расчетов (пересчитав объемы на заданную производительность 0.1 т/сутки) выбрать необходимый реактор для производства этилового спирта. Результаты расчета свести в таблицу 6.

Таблица 6. Сравнение реакционных объемов и производительности реакторов.

Реактор	Производительность	Реакционный объем, м ³
РИВ	100 кг/сутки	
РИС-Н	100 кг/сутки	
РИС-П	100 кг/сутки	

Итогом выполнения лабораторной работы является или устное выступление в сопровождении презентации в формате Microsoft PowerPoint (если работа проводится группой из 2–3 студентов) или письменный отчет.

Рекомендации по подготовке презентации

При подготовке к устному выступлению выделите важные и интересные пункты, раскрывающие тему вашего сообщения. При необходимости найдите по ним дополнительный материал. Составьте план выступления (проверьте, отражены ли в нем обязательные пункты). Напишите текст выступления по плану. Обратите внимание на глубину раскрытия темы, логичность изложения, плавность переходов от одного пункта к другому. Проверьте, соответствует ли ваше выступление временным рамкам (как правило, 7–10 минут).

Подготовьте PowerPoint презентацию в поддержку своего выступления. Презентация должна помогать вам доносить материал для слушателей, но не отвлекать их внимание. Используйте фото, рисунки, схемы, видеофрагменты, но не перегружайте ими свою презентацию, иначе вас перестанут слушать. Текст на ваших слайдах не должен полностью дублировать то, что вы говорите – помещайте на слайды краткое, тезисное изложение материала. Убедитесь, что текст на слайдах можно прочесть из дальнего угла аудитории, а цвет фона не мешает восприятию. Не увлекайтесь анимацией и спецэффектами.

Подготовьте несколько вопросов для аудитории по содержанию презентации. Подумайте, о чем еще ваши слушатели могут спросить вас.

Выучите текст своего выступления, отрепетируйте его презентацию вместе с PowerPoint. Свой текст нужно рассказывать, а не читать. Можно пользоваться кратким планом выступления.

Вопросы для самоконтроля и собеседования

1. Каковы основные типы химических реакторов, предъявляемые к ним требования, приведите примеры их использования в технологии важнейших химических продуктов.
2. Напишите уравнение материального баланса реактора в общем виде.
2. Сопоставьте изменение основных параметров (концентрации, степени превращения и скорости химической реакции) в пространстве и времени в реакторах идеального смешения периодического действия (РИС-П), идеального смешения непрерывного действия (РИС-Н), каскаде реакторов (К-РИС) и реакторе идеального вытеснения (РИВ).
3. Составьте математические модели (характеристические и расчетные уравнения) для реакторов РИС-П, РИС-Н, РИВ, каскада реакторов К-РИС.
4. Проанализируйте достоинства и недостатки реакторов РИС-П, РИС-Н, РИВ, К-РИС.
5. Сравните эффективность реакторов идеального вытеснения и идеального смешения для различных типов реакций. Как влияет структура потока на селективность и выход целевого продукта?
6. Как подобрать тип реактора, обеспечивающего максимальную селективность для параллельной реакции по продукту R (целевому)?
7. Чем вызвано отклонение от идеальных моделей в реальных реакторах?
8. С какой целью вводят индикаторы в реакторы? Способы их ввода. Требования к индикаторам.

Обжиг сульфидного сырья

Цель работы:

исследование основных закономерностей гетерогенного некаталитического процесса в системе «газ – твердое тело» и определение лимитирующей стадии на примере обжига пирита (дисульфид железа, то же серный колчедан, железный колчедан).



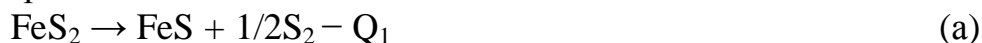
Рис. 18. Пирит – один из самых распространенных в Земной коре сульфидов.

Обжиг пирита (рис. 10) в потоке воздуха проводится с целью получения диоксида серы, последний служит исходным веществом для производства сульфатной (серной) кислоты.

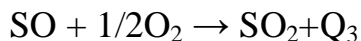
Обжиг колчедана – типичный гетерогенный процесс в системе "газ – твердое тело", который можно описать моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. В соответствии с этой моделью процесс включает ряд диффузионных стадий и саму химическую реакцию, также многостадийную.

В промышленных условиях сжигание колчедана с целью повышения интенсивности обжига проводят при температуре выше 600°C, в связи с чем механизм этого процесса можно представить рядом следующих уравнений:

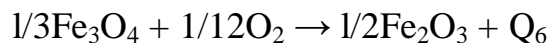
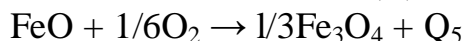
1 фаза – термическая диссоциация пирита с отщеплением одного атома серы и горением ее паров



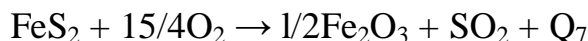
2 фаза – горение сульфида железа с образованием оксида железа (II) и оксида серы



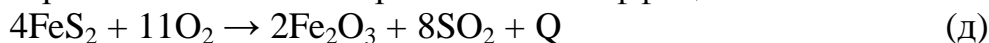
3 фаза – окисление оксида железа (II) до магнетита и гематита



Суммарно:



или с обычно принятыми стехиометрическими коэффициентами:



При образовании на конечной стадии оксида железа (II, III) реакция горения пирита описывается следующим суммарным уравнением:



При горении серного колчедана лишь первая фаза (диссоциация пирита) идет с поглощением тепла. Все последующие фазы сопровождаются выделением тепла, чем и определяется суммарный экзотермический эффект процесса горения.

Скорость процесса обжига пирита FeS_2 определяется скоростью окисления сульфида железа (II) по реакции (г), так как разложение пирита по реакциям (б, в) протекают со значительно большей скоростью, чем окисление FeS . Зерна сульфида железа в процессе окисления покрываются пленкой окислов железа, затрудняющей диффузию кислорода к неокисленному ядру FeS и обратную диффузию двуокиси серы в газовую фазу. Поэтому влияние различных факторов на скорость горения пирита исследуют на реакции окисления FeS . Результаты исследований, проведенных в условиях, близких к производственным, показывают, что при низкой температуре ($<500^\circ\text{C}$) процесс обжига пирита в псевдоожиге протекает в кинетической области, а при высокой температуре ($>700^\circ\text{C}$) в диффузионной области.

Температура обжига FeS_2 устанавливается равной $750\text{--}850^\circ\text{C}$ из следующих соображений: выше нижнего предела воспламенения (т. е. интенсивного самопроизвольного процесса горения по всей массе материала), что обеспечивает высокую скорость реакции, и ниже температуры спекания частиц колчедана в комья, что увеличивает время полного превращения твердых частиц вследствие увеличения их размеров и понижает производительность печи (FeS и FeO при 940°C образуют легкоплавкую эвтектику. В зависимости от примесей колчедана температура спекания его частиц в комья может наступить уже при 850°C).

Закономерности, лежащие в основе обжига пирита справедливы для обжига любого сульфидного сырья: пирротина Fe_7S_8 , халькопирита CuFeS_2 , медного блеска Cu_2S , цинковой обманки ZnS , а также PbS , CoS , NiS и др.

Общая скорость обжига сульфидных руд цветных металлов при температурах выше 600°C лимитируется, как и в случае железного колчедана, диффузионными стадиями подвода реагентов (кислорода воздуха) и отвода продукта (диоксида серы) из зоны реакции. Для увеличения скорости процесса стремятся, прежде всего, уменьшить сопротивление диффузионных стадий. Это может быть достигнуто измельчением твердой фазы и увеличением интенсивности перемешивания твердого материала с газом. Поэтому наиболее рациональным является обжиг сульфидного сырья в псевдоожиге, при котором резко снижается сопротивление всех диффузионных процессов.

Химические реактивы, посуда, приборы

- Печь муфельная ПМ-12М-1 или лабораторная трубчатая печь
- Автотрансформатор (ЛАТР)
- Кварцевый реактор
- Лодочки керамические
- Термопара
- Регистрирующий прибор типа М-64
- Нагнетатель воздуха
- Реометр
- Поглотительные склянки (Дрекселя)
- Стеклянные краны
- Бюретка объемом 25 мл

- Иод, 0.1 н раствор
- Тиосульфат натрия, 0.1 н раствор
- Измельченный колчедан с известным содержанием серы

Работа 2. Обжиг колчедана в псевдооживленном слое

Описание установки

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 19. Реактор для обжига колчедана в псевдооживленном слое представляет собой кварцевую трубку 1 с перетяжкой. Реактор помещен в вертикальную электрическую печь 2. Температура псевдооживленного слоя измеряется термопарой 3, соединенной с регистрирующим прибором 12, и поддерживается постоянной в течение опыта с помощью лабораторного автотрансформатора 13.

Необходимый для создания псевдооживленного слоя воздух подается через стеклянный патрубкок, расположенный в нижней части реактора 1. Скорость подачи воздуха регулируется кранами 8 и 11 и измеряется реометром 9. Соотношение между расходом воздуха и перепадом давления по реометру приводится на графике (около установки). Трубчатый реактор 1 в верхней своей части имеет больший диаметр, что ведет к снижению скорости потока газа и прекращению псевдооживления в этой части реактора.

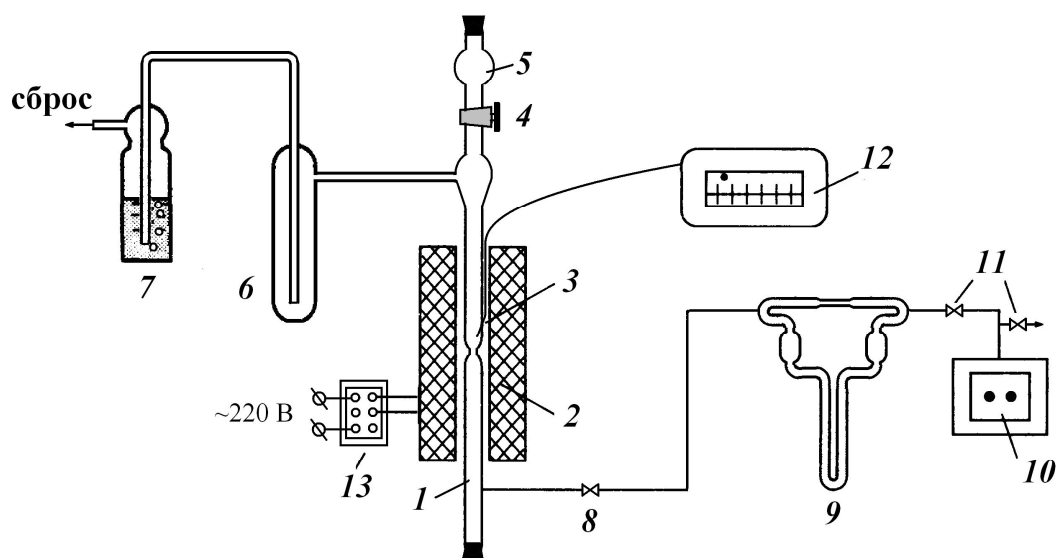


Рис. 19. Схема установки периодического действия для обжига серного колчедана в псевдооживленном слое: 1 – кварцевый реактор; 2 – электрическая печь; 3 – термопара; 4, 8, 11 – краны; 5 – загрузочное устройство; 6 – циклон; 7 – поглотительный сосуд; 9 – реометр, 10 – нагнетатель воздуха; 12 – регистрирующий прибор термопары; 13 – лабораторный автотрансформатор.

Шихта вводится в реактор 1 через загрузочное устройство 5. Двухходовой кран 4 обеспечивает ее быстрое высыпание в реакционную зону. Воронка при загрузке закрывается пробкой.

Через газоотвод обжиговый газ поступает в циклон 6, где освобождается от пыли, и, пройдя его, направляется в поглотительную склянку 7 с раствором иода и на сброс в тягу.

При поглощении оксида серы (II) раствором иода протекает реакция



во время поглощения работает одна склянка. Огарок выгружается через отверстие внизу реактора.

Методика проведения работы

Получают задание у преподавателя. Обычно задаются навеска колчедана в пределах 0.4–0.6 г и температура в печи 500–900°C. Во всех опытах навеска колчедана должна быть неизменной с точностью до 0.002 г.

Первый этап работы состоит в проведении холостого опыта. Для этого навеску колчедана вводят в загрузочное устройство 5, которое закрывают пробкой. В поглотительную склянку 7 наливают 0.2 мл 0.5 н раствора иода и дистиллированной водой доводят объем раствора в склянке до 100 мл.

Включают печь 2 в электросеть при повернутой до отказа влево ручке лабораторного автотрансформатора (ЛАТР) 13. Поворотом ручки ЛАТРа вправо поднимают напряжение и следят за повышением температуры печи по показанию регистрирующего прибора 12, шкала которого отградуирована в градусах Цельсия.

По достижении требуемой температуры, которую затем поддерживают постоянной в течение опыта, осторожно (во избежании переброса в реактор жидкости, находящейся в реометре) открывают кран 8. Если установка герметична, то наблюдается барботирование газа через раствор склянки 7. Открывают двухходовый кран 4 загрузочного устройства. Высыпание навески в реакционную зону считается началом холостого опыта. В это время включают секундомер.

Выделяющийся при обжиге колчедана сернистый газ подхватывается потоком воздуха и подается в поглотительную склянку 7. В момент начала обесцвечивания поглощающей жидкости секундомер выключают. Измеренное время есть поправка на холостой объем прибора, включающий объем верхней расширенной части реактора 1, циклона 6 и коммуникаций.

Не выключая установки (в присутствии твердых частиц в реакторе), корректируют температуру в печи и скорость потока воздуха. Краном 8 регулируют расход воздуха с таким расчетом, чтобы псевдооживленный слой был устойчивым и унос шихты потоком воздуха не наблюдался. В дальнейшем положение крана 8 не изменяют.

Прекращают подачу воздуха. Выгружают огарок через отверстие в нижней части реактора.

Холостой опыт повторяют несколько раз, добиваясь воспроизводимости времени срабатывания установки (поправки на холостой объем прибора) и следя за постоянством температуры в печи и расходом воздуха.

Перед проведением каждого холостого и рабочего опытов установку продувают воздухом. Если в течении 2-х минут раствор иода в поглотительной

склянке не обесцвечивается, прибор готов к работе. В противном случае поглощающий раствор меняют и продувку проводят снова.

Рабочие опыты проводят при последовательном увеличении количества 0.5 н раствора иода в поглотительной склянке (2, 4, 6 мл и т. д.) и сохранении массы навески колчедана неизменной. Время начала опыта и время обесцвечивания раствора иода в поглотительной склянке фиксируют с помощью секундомера. Рабочие опыты прекращают, когда поглощающий раствор перестает обесцвечиваться. При этом считают, что полное превращение пирита наступило в предыдущем опыте.

По окончании работы выключают печь, снижая напряжение на ЛАТРе до нуля, и отсоединяют его от электросети. Выключают нагнетатель воздуха. Выгружают огарок. Сливают раствор из поглотительной склянки.

Обработка результатов эксперимента

Первичные опытные данные и результаты расчетов рекомендуется занести в таблицу 7.

Таблица 7. Данные опытов по определению лимитирующей стадии обжига серного колчедана

Масса навески колчедана, г	Температура в печи, °С	Расход воздуха по реометру, мм. вод. ст.	Объём залитого 0.5 н раствора иода, мл	Объём добавленной воды, мл	Время обесцвечивания, мин	Относительное время пребывания твёрдой частицы в реакторе, τ/τ_n	Степень превращения колчедана, x_B

В графу "время обесцвечивания" вносят значения времени с учетом поправки на время, соответствующее холостому объему прибора.

Значение τ/τ_n для каждого рабочего опыта вычисляют по данным графы "время обесцвечивания".

Степень превращения колчедана x_B рассчитывают как отношение объема 0.5 н раствора иода, заливаемого в поглотительную склянку, к объему 0.5 н раствора иода, соответствующему полному превращению пирита.

В координатах $x_B - \tau/\tau_n$ или $(1-x_B) - \tau/\tau_n$ строят теоретические кривые по таблице 8 и на этот график наносят опытные точки. По степени приближения опытных точек к теоретическим кривым определяют лимитирующую стадию процесса (лимитирует та стадия, к теоретической кривой которой ближе располагаются опытные точки).

Таблица 8. Значения относительного времени процесса τ/τ_n , вычисленные по уравнениям 7, 12, 14.

τ/τ_n	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
По уравнению (19)	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
По уравнению (24)	1	0.55	0.37	0.26	0.17	0.11	0.07	0.04	0.015	0.004
По уравнению (26)	1	0.536	0.415	0.331	0.263	0.206	0.157	0.112	0.072	0.035

Работа 3. Обжиг колчедана в неподвижном (стационарном) слое

Описание установки

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 20. Печь для обжига колчедана представляет собой кварцевую трубку 8, расположенную внутри муфельной печи ПМ-12М-1 или горизонтальной трубчатой печи 7, обогреваемой электротокком. Обжигаемый колчедан помещают внутрь печи в лодочке 9.

Температура в печи (кварцевой трубке 8) измеряется термопарой 10, соединенной с регистрирующим прибором 11, шкала которого отградуирована в градусах Цельсия, и поддерживается постоянной в течении опыта с помощью лабораторного автотрансформатора 6.

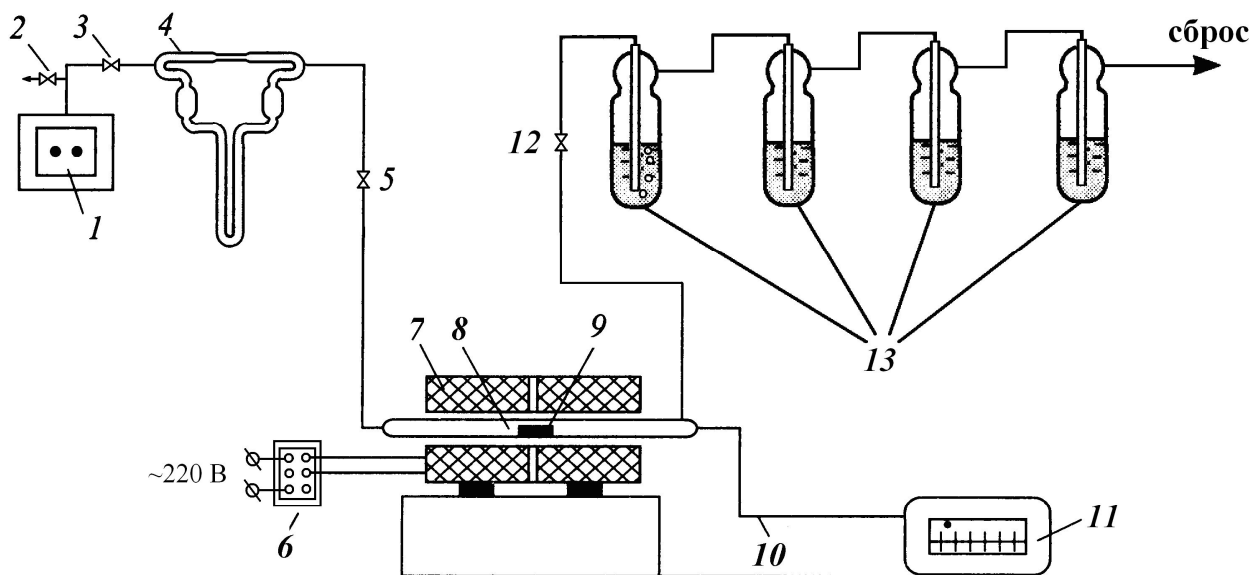


Рис. 20. Схема установки обжига колчедана в неподвижном слое:

1 – нагнетатель воздуха; 2, 3, 5, 12 – краны; 4 – реометр; 6 – лабораторный автотрансформатор; 7 – электрическая печь; 8 – кварцевый реактор; 9 – керамическая лодочка; 10 – термопара, 11 – регистрирующий прибор термопары; 13 – поглотительные сосуды.

Воздух в печь подается при помощи нагнетателя 1 с определенной скоростью, регулируемой кранами 2, 3 и 5 и измеряемой реометром 4. Соотношение между расходом воздуха и перепадом давления по реометру приводится на графике (около установки).

Отходящие из печи газы поступают на анализ в поглотительные склянки 13, содержащие отмеренное количество титрованного раствора иода, и на сброс в тягу.

При поглощении оксида серы (II) раствором иода протекает реакция (е).

Методика проведения работы

Получают задание у преподавателя. Обычно задаются навеска колчедана в пределах 0.25–0.5 г, температура в печи 400–800°C и расход воздуха 2–6 л/ч.

Рассчитывают количество 0.1 н раствора иода, необходимого для полного поглощения SO₂, получаемого из данной навески колчедана по реакции (е).

Содержание серы в колчедане принимается равным 42%.

Необходимый объем раствора иода поровну разливают во все поглотительные склянки 13 и дистиллированной водой доводят объем в каждой склянке до 100 мл.

Включают в сеть обогреваемую обмотку печи 7 при повернутой до отказа влево ручки ЛАТРа 6. Поворотом ручки ЛАТРа вправо поднимают напряжение и следят за повышением температуры по показанию регистрирующего прибора 11, шкала которого отградуирована в градусах Цельсия.








При использовании в работе печи муфельной ПМ-12М-1 порядок введения термической программы в память регулятора температуры РТ-1200 следующий. Включить прибор в сеть напряжением 220 В, 50 Гц, при этом должен засветиться индикатор температуры, на индикаторе должно быть показание текущей температуры в месте установки термопары. Прибор может оказаться в режиме автоматического регулирования (не был произведен режим выключения регулирования при отключении от сети прибора). Для выключения регулирования необходимо нажать кнопку  и, удерживая ее, нажать кнопку «ПУСК». Прибор прекратит регулирование.



Рис. 21. Панель управления регулятора температуры РТ-1200: 1 – индикатор значений текущей температуры и значения времени участка регулирования температуры в минутах, 2 – кнопки установки необходимых значений, 3 – кнопка перехода из дежурного режима в автоматический (ПУСК), 4 – кнопка ввода термической программы (ПРОГ).

Затем нажать кнопку «ПРОГ». На индикаторе загорится значение ранее установленной температуры уставки, при этом будут мигать два старших разряда, что указывает на возможность изменения значения двух старших разрядов уставки по температуре. Нажимая кнопки  или , установить необходимое значение. При этом кратковременное нажатие вызывает изменение параметра на единицу, а длительное – изменение со скоростью 5 единиц в секунду.


Нажать кнопку «ПРОГ» во второй раз, при этом будут мигать два младших разряда, что указывает на возможность изменения значения двух младших разрядов уставки по температуре. Нажимая кнопки  или , установить необходимое значение.

При нажатии кнопки «ПРОГ» в третий раз на экране высветится уставка времени регулирования в минутах. Установить необходимое значение путем нажатия кнопок  или .

Нажать кнопку «ПРОГ» – прибор возвратится в исходное состояние.

Нажать кнопку «ПУСК». Прибор начнет осуществлять нагрев до установленной температуры. При этом горит постоянно точка слева от второго старшего разряда. О подаче напряжения на трубчатый электронагреватель (ТЭН) сигнализирует загорание точки слева от первого старшего разряда.

При достижении температуры уставки включается таймер, о чем сигнализирует мигающая точка слева от второго старшего разряда индикатора. Это говорит о том, что прибор вышел на участок стабилизации температуры. Прибор поддерживает температуру в течение установленного времени выдержки.

Для принудительного прекращения регулирования и переходе регулятора в дежурный режим нажать кнопку  и, удерживая ее нажать кнопку «ПУСК». Затем отпустить обе кнопки – прибор прекратит регулирование и остановится. Точки на индикаторе исчезнут. Индикатор будет показывать текущую температуру.

После достижения заданной температуры в кварцевую трубку 8 помещают лодочку 9 с навеской колчедана (по возможности ближе к спая термопары 10). Затем отверстие трубки необходимо быстро и плотно закрыть резиновой пробкой, с которой соединен реометр 4.

Как можно быстрее устанавливают заданную скорость воздуха по реометру 4, включив нагнетатель воздуха 1 и регулируя кран 3 (при этом кран 2 установлен в положение "открыто", кран 12 в положение "закрыто", трехходовый кран 5 сообщается с атмосферой). Если перепад давления недостаточен, частично прикрывают кран 2.

Трехходовый кран 5 ставят в положение, при котором воздух подается в печь, и одновременно открывают кран 12. Начало пропускания газа через поглотительные склянки фиксируют секундомером как начало опыта.

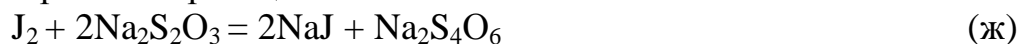
В процессе обжига FeS_2 происходит последовательное обесцвечивание раствора иода в поглотительных склянках 13. Время обесцвечивания раствора в каждой склянке фиксируется. Опыт заканчивают, когда раствор иода либо обесцветится во всех склянках 13, либо в последней склянке не обесцвечивается в течение 10 мин.

Выключают печь, снижая напряжение на ЛАТРе до нуля и отсоединяя от электросети. Выключают нагнетатель воздуха. Открывают резиновую пробку и осторожно пинцетом вынимают лодочку 9. После охлаждения лодочку с огарком взвешивают на аналитических весах.

Из склянки, через которую пропускали газ и в которой не обесцветился раствор иода, отбирают пипеткой 15–25 мл раствора и переносят в плоскодонную

колбу. Добавляют примерно 100 мл дистиллированной воды и 3 капли крахмала. Титруют 0.1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания.

При титровании протекает реакция



Записывают количество отобранной пробы и пошедшего на титрование тиосульфата натрия.

Первичные опытные данные рекомендуется занести в таблицу 9.

Таблица 9. Первичные опытные данные процесса обжига колчедана

Масса навески колчедана, г	Температура в печи, °С	Расход воздуха, л/мин	Номер поглотительной склянки	Объем залитого 0.1 н раствора иода, мл	Объем добавленной воды, мл	Время обесцвечивания, мин

Объем пробы раствора иода на титрование тиосульфатом, мл - .

Объем 0.1 н раствора тиосульфата на титрование, мл - .

Обработка результатов эксперимента

1. Расчет степени превращения для различных промежутков времени, коэффициента избытка воздуха и составление материального баланса

Степень выгорания серы (степень превращения) определяется по формуле:

$$x_s = \frac{G_s}{G_{SH}} \quad (з)$$

где G_s – количество выгоревшей серы ко времени τ , г; G_{SH} – количество серы в исходной навеске колчедана, г.

Количество выгоревшей серы рассчитывают по формуле:

$$G_s = 0.016 N_{J_2} V_{J_2}, \quad (и)$$

где 0.016 – количество серы в граммах, соответствующее 1 мл 1 н раствора иода по реакции (е); V_{J_2} – объем раствора иода, залитого в поглотительную склянку, мл; N_{J_2} – его нормальность.

Последняя формула справедлива для расчета количества серы, поглощенной в склянке, когда опыт ведут до обесцвечивания раствора иода (для первых склянок).

Расчет количества серы, поглощенной в склянке, в которой раствор иода не обесцветился, производят по формуле:

$$G_s = 0.016 \left(N_{J_2} V_{J_2} - \frac{N_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3} V_{J_2}''}{V_{J_2}'} \right) \quad (к)$$

где $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование раствора иода, взятого из необесцвеченной склянки мл; $N_{Na_2S_2O_3}$ – нормальность раствора тиосульфата; V_{J_2}' – объем раствора иода, взятого из необесцвеченной склянки для титрования тиосульфатом, мл; V_{J_2}'' – полный объем раствора иода в необесцвеченной склянке, мл. Остальные обозначения те же, что в формуле (и).

Количество серы G_s в исходном колчедане рассчитывают по формуле:

$$G_s = \frac{G_0 C_{SH}}{100} \quad (л)$$

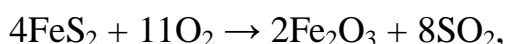
где G_0 – масса навески колчедана, г; C_{SH} – начальная концентрация серы в колчедане, мас. %.

Вначале определяют степень превращения для времени от начала опыта до момента обесцвечивания раствора иода в первой склянке. Затем определяют степень превращения для времени от начала опыта до момента обесцвечивания раствора иода во второй склянке. Во втором случае суммируется время обесцвечивания в первой и второй склянках, а также количество серы, соответствующее обесцвечиванию раствора в первой и второй склянках. Далее поступают аналогично. И, наконец, определяют степень превращения для времени от начала опыта до его окончания. Здесь суммируется время работы всех склянок, а также количество серы, поглощенное во всех склянках.

Коэффициент избытка воздуха, усредненный за весь опыт, определяют по уравнению:

$$g = \frac{G_{np.возд}}{G_{т.возд}},$$

где $G_{т.возд}$ – теоретическое количество воздуха, требуемое для полного выгорания серы из навески колчедана данного состава и определяемое по реакции



содержание кислорода в воздухе принять равным 23.1 мас. %;

$G_{np.возд}$ – практическое количество воздуха, прошедшего через поглотительные склянки, определяемое по уравнению:

$$G_{np.возд} = V\rho\tau,$$

где V – расход воздуха по реометру, л/мин; ρ – плотность воздуха при температуре на входе в реометр, г/л (принять равной 1.2 г/л); τ – время обжига, мин.

Все расчетные данные оформляют в виде таблиц 10 и 11.

Таблица 10. Результаты кинетических измерений выгорания серы из колчедана

Масса серы в колчедане, г	Номер поглотительной склянки	Время от начала опыта, мин	Количество выгоревшей серы с начала опыта, г	% выгоревшей серы с начала опыта, α_s	Коэффициент избытка воздуха, γ

Таблица 11. Материальный баланс процесса обжига серного колчедана

Приход	Количество, г	Расход	Количество, г
1. Серный колчедан, в том числе примеси		1. Обжиговый газ, в том числе	
2. Воздух, в том числе O ₂		SO ₂	
N ₂		O ₂	
		N ₂	
		2. Огарок	
Всего		Всего	

2. Определение лимитирующей стадии процесса

Вычисляют значения τ/τ_n для промежутков времени от начала опыта до момента обесцвечивания раствора иода в склянках. В координатах $x_B - \tau/\tau_n$ или $(1-x_B) - \tau/\tau_n$ строят теоретические кривые по таблице 2 и на этот график наносят опытные точки. По степени приближения опытных точек к теоретическим кривым определяют лимитирующую стадию процесса (лимитирует та стадия, к теоретической кривой которой ближе располагаются опытные точки).

Итогом выполнения лабораторных работ 2 и 3 является или устное выступление в сопровождении презентации в формате Microsoft PowerPoint (если работа проводится группой из 2–3 студентов) или письменный отчет. Рекомендации для создания презентаций в формате Microsoft PowerPoint даны на странице 51.

Вопросы для самоконтроля и собеседования

1. Какие процессы относятся к гетерогенным? Перечислите стадии гетерогенного процесса. Назовите области протекания гетерогенного процесса.
2. Какие кинетические модели обычно используют для описания гетерогенных процессов, в которых газ или жидкость контактируют с твердым телом и взаимодействуют с ним, образуя целевой продукт? Дайте понятие «модель частицы с невзаимодействующим ядром».
3. Какое общее кинетическое уравнение описывает процесс взаимодействия частиц твердого вещества с окружающим газом в модели «частицы с невзаимодействующим ядром»?
4. Что понимается под лимитирующей стадией процесса? Какие стадии могут быть лимитирующими при протекании процесса в системе «газ – твердое тело»?
5. Приведите характеристические уравнения гетерогенного процесса в системе «газ – твердое тело» при различных лимитирующих стадиях. Предложите пути интенсификации процесса.
6. Укажите практические способы определения области протекания процесса в системе «газ – твердое тело». Какой из методов использован вами?
7. В чем заключаются различия в расчете реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ – твердое тело» в случаях, когда твердая фаза состоит из частиц одного размера и когда она характеризуется каким-то распределением частиц по размерам?

Раздел 3

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить, какое количество вещества можно переработать в реакторе идеального смешения периодического действия объемом 5 м^3 за сутки, если в нем проводить реакцию типа $A \rightarrow C$ до степени превращения, равной 0.9. Константа скорости реакции $k = 0.04 \text{ мин}^{-1}$. Начальная концентрация реагента $C_{A,0} = 2 \text{ моль/л}$. Время загрузки и выгрузки продукта составляет 30 минут (за одну операцию). Коэффициент заполнения реактора равен 0.8.

2. Сравнить объемы единичного реактора идеального смешения, каскада, состоящего из n реакторов идеального смешения объемом $0.1V_{\text{РИС-Н}}$ каждый и реактора идеального вытеснения при проведении жидкофазного процесса, описываемого реакцией $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции, равной $0.6 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{мин}$. Степень превращения вещества A составляет 80%, объемный расход вещества A с концентрацией $24 \text{ кмоль/м}^3 - 2.8 \text{ м}^3/\text{ч}$.

3. Реакция $A + B \leftrightarrow R + S$ протекает в жидкой фазе и проводится в проточном реакторе идеального смешения объемом 0.12 м^3 ; $k_1 = 0.118 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$; $k_2 = 0.05 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$. В реактор поступают непрерывно с одинаковыми объемными скоростями два потока жидкости, в одном из которых содержится 2.8 кмоль/м^3 вещества A , а в другом 1.6 кмоль/м^3 вещества B . Требуется определить, с какой скоростью необходимо подавать каждый раствор, чтобы за время пребывания в аппарате прореагировало 75% вещества B . Принять, что плотность жидкости в процессе реакции не изменяется.

4. Реакция типа $2A \rightarrow R$ проводится в РИВ, на выходе из которого концентрация продукта 0.8 моль/л . Константа скорости реакции $0.24 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин})$. Начальная концентрация реагента A 1.8 кмоль/м^3 . Определите объем реактора и конечную степень превращения вещества A , если производительность составляет 3.8 кмоль R в час.

5. Реакцию типа $A \rightleftharpoons C + D$ проводят в идеальных реакторах смешения и вытеснения. Объемный расход реагента составляет $2.8 \text{ м}^3/\text{ч}$, его начальная концентрация 12 кмоль/м^3 . Константа скорости прямой реакции $k_1 = 0.625 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{ч}$, а константа равновесия $K_c = 16$. Необходимая степень превращения должна составлять 80% от равновесной степени. Скорость реакции выражается

уравнением $r_A = k_1 \left(C_A^2 - \frac{C_C C_D}{K_C} \right)$. Определить необходимый объем обоих реакторов.

6. В РИС-П протекает жидкофазная реакция второго порядка $A + B \rightarrow R + S$ при постоянном объеме и соотношении $(C_{A,0}/C_{B,0}) = 0.55/0.45$. Известно, что за 80

сек. в РИС-П достигается степень превращения по веществу В 30%. Определите x_A и x_B при проведении реакции в РИВ и РИС-Н, если $(C_{A,0}/C_{B,0})$ остается прежним, а подача исходных веществ осуществляется раздельно: объемная скорость подачи вещества А $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, а вещества В $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Объемы РИВ и РИС-Н равны по 5.2 м^3 каждый.

7. Реакция гидролиза уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$ проводится в большом избытке воды, поэтому скорость ее можно представить уравнением первого порядка. Объемный расход реагентов равен 20 л/мин. Константа скорости реакции $k = 0.38 \text{ мин}^{-1}$. Степень превращения ангидрида составляет 0.9. Определить необходимые объемы проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения.

8. Реакция типа $A + B \rightarrow \text{Продукты}$ проводится в РИВ, объемом 0.1 л. Константа скорости $8.33 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{сек}$. Объемная скорость подачи исходных веществ $8.33 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{сек}$. Концентрации реагентов в исходной смеси $C_{A,0} = C_{B,0} = 0.01 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Какую степень превращения можно ожидать для каждого из реагирующих веществ? Каков должен быть объем проточного РИС для достижения той же степени превращения, что и в РИВ? Какую степень превращения можно ожидать в проточном РИС, имеющем объем, равный по объему РИВ?

9. Изменим в примере 8 условие на входе в РИВ, увеличив концентрацию вещества В на 50% ($C_{B,0} = 0.015 \text{ кмоль}/\text{м}^3$) при неизменном содержании вещества А ($C_{A,0} = 0.010 \text{ кмоль}/\text{м}^3$). Какую степень превращения по веществу А можно ожидать в рассмотренном выше РИВ при подаче исходных веществ с объемной скоростью $8.33 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{сек}$? На сколько надо увеличить объемную скорость подачи исходных веществ, чтобы при новых начальных концентрациях сохранить прежнюю степень превращения по веществу А? Какова должна быть объемная скорость подачи смеси нового состава в промышленный проточный реактор идеального смешения объемом 0.1 м^3 , при которой степень превращения по веществу А будет 99%?

10. Процесс описывается реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Исходная концентрация вещества А в потоке равна $0.8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Требуемая степень превращения по веществу А составляет 0.85. Определите часовую производительность по продукту R в реакторе вытеснения объемом 0.6 м^3 и в реакторе смешения объемом 2 м^3 .

11. В наклонном вращающемся трубчатом реакторе типа цементной печи твердое вещество В взаимодействует с газом А постоянного состава по уравнению: $A(\text{г}) + B(\text{тв}) = P(\text{тв})$. Исходная смесь состоит из частиц разного размера: 1.58 мм и меньше (50 мас.%); 3.175 мм (25 мас.%); 6.35 мм (25 мас.%). Для определения таких конструктивных параметров реактора, как длина, диаметр, угол наклона, скорость вращения, необходимо знать время пребывания

твёрдого вещества в аппарате. С целью расчёта указанной величины провели следующий опыт: две порции твёрдого материала ввели в смесь, аналогичную той, которая, как предполагалось, будет в реакторе, и выдержав в течение 1 часа подвергли пробы анализу. Было обнаружено, что частицы размером 3.175 мм прореагировали на 87.5%, а частицы размером 6.35 мм – на 58%.

Найдите время пребывания частиц в указанном реакторе (считая, что поток в нём подчиняется законам идеального вытеснения), необходимое для превращения вещества В: а) на 98%, б) на 95%.

12. Твёрдые частицы размером 6.35 мм реагируют с газом постоянного состава и за 300 с превращаются в целевой продукт на 87.5%. В процессе реакции размер частиц остаётся неизменным. Гетерогенный процесс лимитируется химической реакцией.

Рассчитайте время пребывания твёрдого вещества в реакторе с псевдооживленным слоем для достижения той же степени превращения, если при тех же условиях исходный твёрдый реагент представляет собой смесь частиц размером 3.175 мм и 1.588 мм в равных массовых долях.

13. Для проведения гетерогенного процесса с участием твёрдого вещества В проектируется проточный реактор с псевдооживленным слоем. С целью определения времени пребывания твёрдых частиц в указанном аппарате провели соответствующие опыты в периодическом реакторе с псевдооживленным слоем. Экспериментальные данные представлены в таблице:

Размеры частиц в периодическом реакторе, мм	3.175	9.525
Температура процесса, °С	549	587.5
Время, за которое твёрдое вещество реагирует на 50 %, мин.	15	20

Рассчитайте время пребывания частиц в проточном реакторе с псевдооживленным слоем, необходимое для достижения степени превращения по веществу В равной 98%, если температура процесса 549°С, а исходный материал состоит из частиц размером 1.588 мм. Сопротивлением пленки газа в расчётах можно пренебречь, т. к. частицы вещества В сохраняют свой размер неизменным в течение всего процесса.

14. Решить пример 13, если лимитирующей стадией гетерогенного процесса является внутренняя диффузия при $\tau_n (R = 100 \text{ мк}) = 600 \text{ с}$.

15. На опытной установке проводили опыты по обжигу сульфида цинка в псевдооживленном слое без уноса частиц. Исходный ZnS состоял на 40 % из частиц диаметром 20 мк и на 60% из частиц диаметром 80 мк и поступал в реактор с массовой скоростью 0.591 г/с. С учётом порозности псевдооживленного слоя количество твёрдого материала в нём составляло 1100 кг. Полное время превращения частиц при выбранной температуре процесса:

$\tau_{п}(10 \text{ мк}) = 150 \text{ с}$ и $\tau_{п}(40 \text{ мк}) = 600 \text{ с}$.

Определите, какая в данных условиях достигается степень превращения ZnS.

16. Сферические частицы цинковой обманки радиусом $R = 1 \text{ мм}$ обжигают в 8% потоке кислорода при 900°C и 1 атм. Считая, что данный гетерогенный процесс подчиняется модели с невзаимодействующим ядром, рассчитайте время, необходимое для полного превращения частиц.

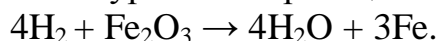
Оцените относительный вклад внутридиффузионного сопротивления в общее сопротивление гетерогенного процесса.

17. Частицы сульфида цинка диаметром 0.11 мм непрерывно подаются в печь обжига при температуре 900°C . Масса псевдоожиженного слоя в печи поддерживается постоянной. Экспериментальные данные по определению степени превращения приведены в таблице:

τ , мин.	3	10	30	50
\bar{x}	0.84	0.94	0.985	0.999

Определите, какой кинетической модели “квазигомогенной” или с фронтальным перемещением зоны реакции соответствует гетерогенный процесс.

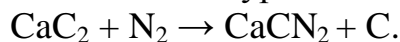
18. Процесс восстановления железной руды водородом можно приближенно описать моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Если пары воды отсутствуют, то стехиометрическое уравнение реакции можно представить так:



Скорость реакции примерно пропорциональна концентрации водорода в газовой фазе. Константа скорости, см/с, определяется так: $K_c = 1.93 \cdot 10^5 e^{-2400/(RT)}$. Плотность частиц $\rho = 4.6 \text{ г/см}^3$, их диаметр $d = 0.1 \text{ см}$, среднее значение коэффициента диффузии водорода через слой продукта $0.03 \text{ см}^2/\text{с}$.

Рассчитайте время, необходимое для полного извлечения металла из оксида при 600°C .

19. Небольшие частицы карбида кальция подаются в слой диаметром 5.7 см, где они реагируют с чистым азотом согласно уравнению:



Частицы не изменяются в размерах; время их полного превращения 200 мин.

Задание:

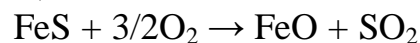
а) выберите модель, подходящую для описания кинетики этого процесса, и определите константы скорости;

б) рассчитайте промышленный реактор с псевдоожиженным слоем, работающий при $T = 1120^\circ\text{C}$. Средний диаметр частиц 0.3 мм; выход продукта $F_1 = 3.6 \text{ т/ч}$ 98% цианмида кальция, т. е. $\bar{x}_B = 0.98$;

в) произведите вычисления, указанные в пункте б), для двух слоев одинакового размера;

г) рассчитайте реакторную систему, первой ступенью которой является псевдооживленный слой, второй – движущийся слой, приняв среднюю степень превращения в псевдооживленном слое 0.8, высоту псевдооживленного слоя $L = 0.5d$, $\rho = 2.29 \text{ г/см}^3$, порозность $\varepsilon = 0.45$.

20. Предполагается осуществить процесс удаления свободной серы из серосодержащих пиритных руд в две стадии. На первой стадии нагретая смесь двуокиси серы и азота контактирует со свежими частицами, при этом из частиц испаряется свободная сера. На второй – оставшийся сульфид серы подвергается обжигу воздухом, а образующиеся при этом горячие газы используются на первой стадии. Уравнение реакции обжига:



Разработать испаритель первой стадии.

Исследования опытного испарителя показали, что время полного испарения свободной серы $\tau_{\text{п}} = 15 \text{ с}$, при $T = 400^\circ\text{C}$ и диаметр частиц 0.22 мм. Габариты испарителя определить для производительности 36 т/ч и 99.5% очистке от свободной серы. Принять, что плотность твердого вещества 2.5 г/см^3 ; порозность псевдооживленного слоя 0.45 и его высота 0.3 м.

21. Твердое вещество В реагирует с газом постоянного состава по модели с фронтальным перемещением зоны реакции. За 1 час частицы реагируют на 7/8, а за 2 часа – полностью.

Какой механизм лимитирует общую скорость гетерогенного процесса, если размер частиц остается постоянным?

22. При удвоении размера частиц от R до $2R$ время их полного превращения увеличивается в три раза.

Каков вклад внутренней диффузии в общее сопротивление гетерогенного процесса, если размер частиц: а) R , б) $2R$?

23. Сферические твердые частицы вещества В изотермически обжигаются газом постоянного состава. Протекающий гетерогенный процесс $A(\text{г}) + B(\text{тв}) = P(\text{г}) + S(\text{тв})$ можно описать моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Определите лимитирующую стадию этого процесса, если в ходе эксперимента были получены следующие данные:

а) частицы диаметром 1 мм полностью реагируют за 4 мин., а диаметром 1.5 мм – за 6 мин;

б) частицы диаметром 1 мм полностью реагируют за 200 с, а диаметром 1.5 мм – за 450 с;

в) частицы диаметром 1 мм за 1 с реагируют на 87.5%, а диаметром 1 мм за 1 с реагируют полностью.

24. Кинетические данные по восстановлению UO_3 до UO_2 представлены в виде таблицы:

$\tau, \text{ч}$	0.180	0.347	0.453	0.567	0.733
\bar{x}	0.45	0.68	0.80	0.95	0.98

Определите лимитирующую стадию данного гетерогенного процесса, считая, что он подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции. Составьте также уравнение скорости для данного восстановительного процесса.

25. Твердые частицы одного размера реагируют на 80% при прохождении через реактор. Гетерогенный процесс протекает согласно модели с фронтальным перемещением зоны реакции во внешнедиффузионной области.

Определите степень превращения твердого вещества при увеличении объема реактора в 2 раза при прочих равных условиях (состав газа, скорость подачи реагентов и т. д.), если реактор: а) РИВ, б) РИС.

26. Смесь твердых частиц, состоящая из 20 мас.% частиц размером 1 мм и менее, 30 мас.% частиц размером 2 мм, 50 мас.% 4 мм, проходит через вращающийся трубчатый реактор (типа цементной печи). Взаимодействие твердого вещества с газом приводит к образованию твердого продукта. Экспериментально установлено, что процесс подчиняется модели с фронтальным перемещением зоны реакции и протекает в кинетической области, причем для частиц размером 4 мм время полного превращения составляет 4 ч.

Определите:

а) время полного превращения для смеси частиц;

б) среднюю степень превращения для смеси твердых частиц с псевдооживленным слоем, если время их пребывания в реакторе составляет 15 минут.

27. Твердое вещество реагирует с газом в стационарном реакторе с псевдооживленным слоем. При массовой скорости загрузки исходного реагента 0.6 кг/мин и массе частиц в псевдооживленном слое 1 кг достигается средняя степень превращения 75%. Гетерогенный процесс лимитируется скоростью химической реакции.

Определите размеры реактора с псевдооживленным слоем (найдите массу частиц в слое), необходимого для переработки 4 т/ч твердого вещества до 98% степени превращения, если радиус частиц 0.3 мм.

28. Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин. степень превращения ZnS составляет 70%.

Определите длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится: а) в кинетической области, б) во внешнедиффузионной области.

29. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A(г) + B(тв) = P(г) + S(тв)$, в котором твердые частицы размером 12 мм за 20 мин. реагируют на 75% при лимитирующей стадии внутренней диффузии.

На сколько сократится время пребывания частиц в зоне реакции при той же степени превращения, если размер частиц уменьшить в 2 раза?

30. Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем. Фракционный состав колчедана следующий: 10 мас.% частиц с $R_0 = 3$ мм; 70 мас.% частиц с $R_0 = 6$ мм. Среднее время пребывания частиц в зоне реакции равно 6 мин. Время полного сгорания частиц равно соответственно 3.5 мин, 5 и 8 мин.

Определите среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется: а) химической реакцией, б) внешней диффузией, в) внутренней диффузией.

31. Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A(г) + B(тв) = P(тв) + S(г)$ в реакторе типа РИС за 400 с на 90%. Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Какое должно быть время пребывания вещества для достижения 95%-ной степени превращения по твердому веществу, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 15% – частицы размером 2 мм, 60% – частицы размером 3 мм и 25% – частицы размером 4 мм?

32. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A(г) + B(тв) = P(г)$, в которой твердые частицы размером 6 мм имеют степень превращения 95%. Константа скорости реакции – 0.8 см/с, а коэффициент массоотдачи – 0.3 см/с. Концентрация реагента А в газовом потоке – 0.2 моль/л.

Рассчитайте скорость превращения газового реагента, отнесенную к единице объема твердой фазы при заданной степени превращения твердого вещества.

33. При сжигании большой кучи угля каждый элемент его поверхности находился в состоянии горения. За 24 часа линейный размер кучи, измеренный по общим очертаниям, уменьшился на 5%.

Определите массу сгоревшего угля. Когда само собой прекратилось горение? Укажите допущения, на которых базировалась Ваша оценка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология. М. : ИКЦ “Академкнига”, 2005. 528 с.
2. Амелин А.Г., Малахов А.И. Общая химическая технология / Под ред. Амелина А.Г. М.: Химия, 1977. 400 с.
3. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969. 624 с.
4. Вейлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967. 416 с.
5. Денбиг К.Д. Теория химических реакторов. М.: Наука, 1968. 191 с.
6. Крамерс Х., Вестертерп К. Химические реакторы. Расчет и управление ими. М.: Химия, 1967. 264 с.
7. Арис Р. Оптимальное проектирование химических реакторов. М.: ИЛ, 1963. 238 с.
8. Терновская А. Н., Коренберг Я. Г. Обжиг серного колчедана в кипящем слое. М. : Химия, 1971. 198 с.
9. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. М. : Химия, 1983. 340 с.
10. Кунии Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдооживление / Пер с англ.; под ред. М.Г.Слинько, Г.С.Яблонского. М.:Химия, 1971. 447 с.
11. Игнатович Э. Химическая техника. Процессы и аппараты. М.: Техносфера, 2007. 656 с.
12. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. 3 rd edition. New York: John Wiley & Sons. 1998. 684 p.

Химические реакторы

Владимир Ильич Петьков
Анастасия Константиновна Корытцева

Электронное учебно-методическое пособие

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»