



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»
(ОГУ)

Тепловые, массообменные и химические процессы

доцент кафедры химии
Левенец Т.В.

Тепловые процессы

Тепловыми называются процессы, скорость протекания которых определяется скоростью подвода или отвода тепла. В тепловых процессах принимают участие минимум две среды с различными температурами, причем теплота передается самопроизвольно (без затраты работы) от среды с более высокой температурой T_1 к среде с более низкой температурой T_2 , то есть если соблюдается неравенство $T_1 > T_2$.

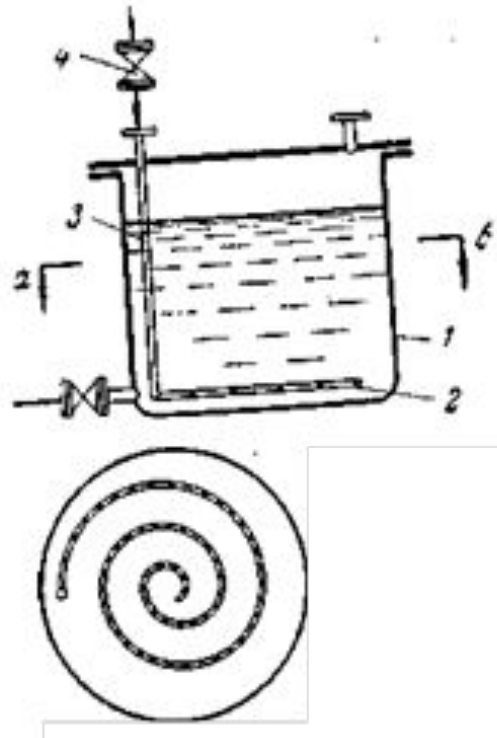
При этом среда с температурой T_1 называется теплоносителем, а среда с температурой T_2 — хладагентом. Для тепловых процессов, используемых в химическом производстве, эти температуры колеблются в широких пределах — от близких к 0^0 до тысяч градусов.

Основная характеристика теплового процесса — количество передаваемого тепла, по которому рассчитывается теплопередающая поверхность аппарата.

К тепловым процессам относятся:

1. нагревание,
2. охлаждение,
3. конденсация,
4. испарение и выпаривание,
5. теплообмен.

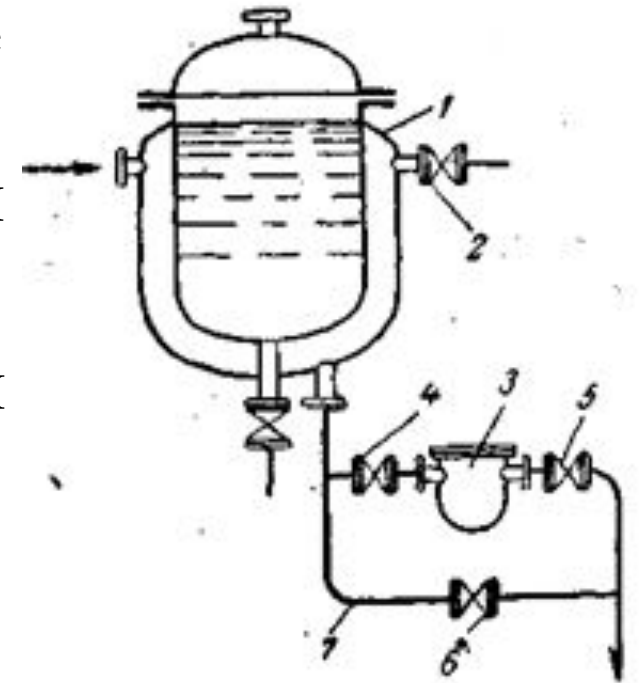
Нагревание — процесс повышения температуры перерабатываемых материалов путем подвода к ним тепла. Нагревание применяется в химической технологии для ускорения массообменных и химических процессов.



Паровой барботер:
 1 – резервуар; 2 – барботер;
 3 – паропровод;
 4 – запорный вентиль

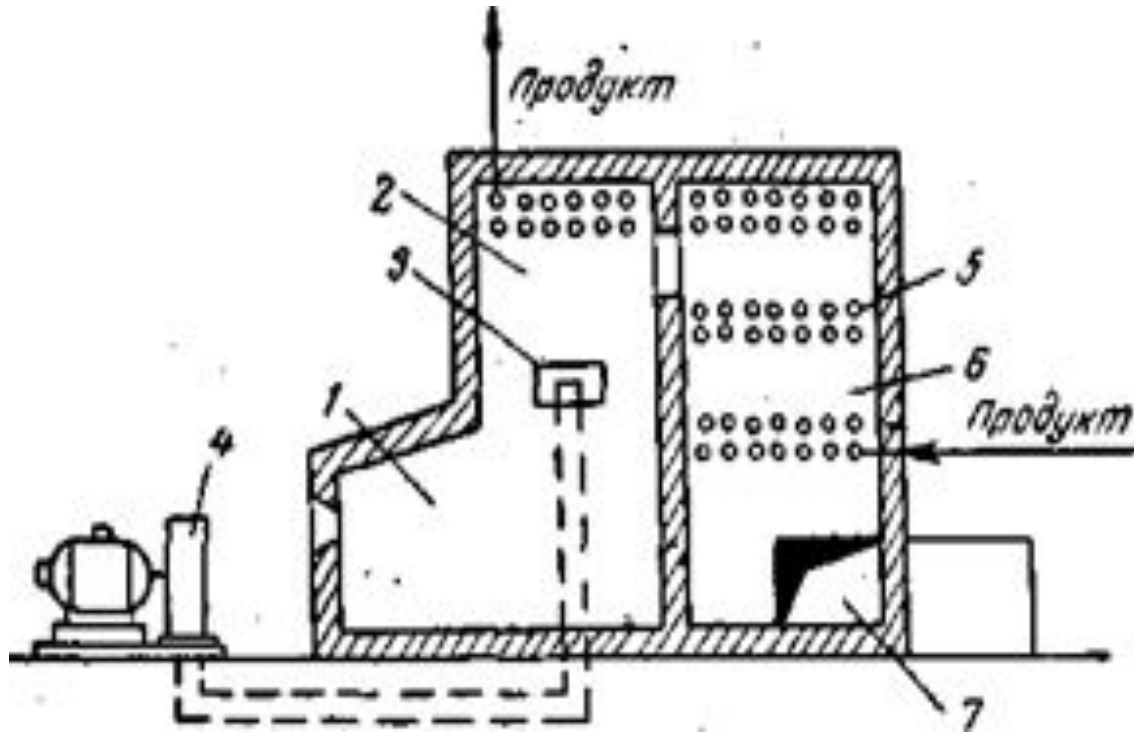
По природе применяемого для нагревания теплоносителя различают:

- 1.нагревание острым водяным паром через барботер или глухим водяным паром через змеевик или рубашку;



аппарата с рубашкой для нагревания глухим паром:
 1 – нагревательный аппарат (рубашка); 2 – отдувочный вентиль; 3 – водоотводчик; 4,5 – запорные вентили; 6 – запорный вентиль; 7 – обводная линия.

2. нагревание топочными газами через стенку аппарата или непосредственным контактом;

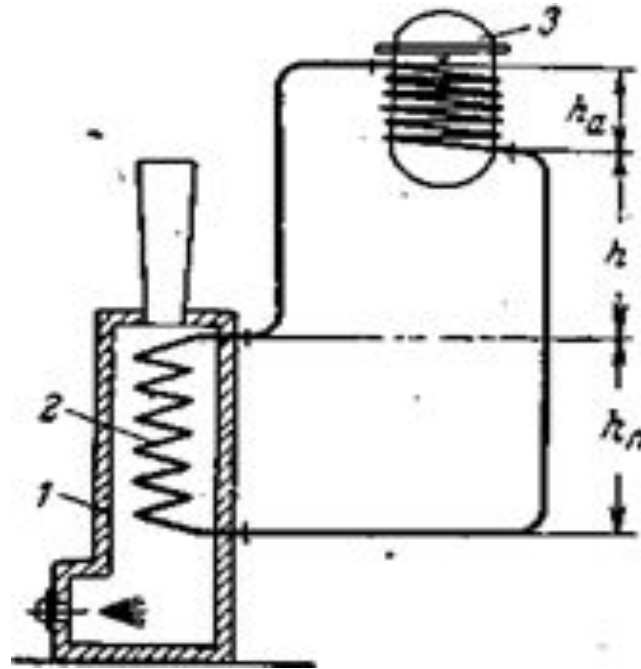


Трубчатая печь:

- 1 – топка; 2 – топочная камера;
- 3 – окно; 4 – вентилятор;
- 5 – змеевик; 6 – шахта; 7 – боров.

Топочные газы образуются в топке 1, куда вводится топлива (твердое, жидкое, газообразное) и необходимый для горения воздух. Для понижения температуры газов в топочном пространстве в топочную камеру 2 через окно 3 вентилятором 4 нагнетается воздух. Топочные газы омывают трубчатый змеевик 5, расположенный в шахте 6, а затем удаляется через боров 7.

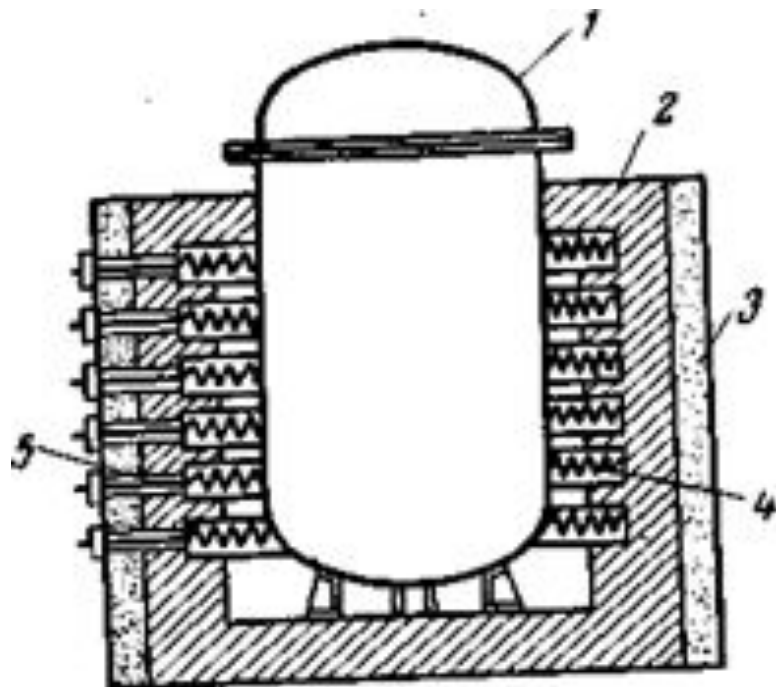
3. нагревание предварительно нагретыми промежуточными теплоносителями водой: минеральными маслами, расплавами солей;



Жидкий теплоноситель нагревается в змеевике 2 печи 1. В результате уменьшения при нагревании удельного веса теплоносителя он перемещается по трубопроводу вверх к обогреваемому аппарату 3. Теплоноситель проходит по змеевику, расположенному вокруг этого аппарата, и отдает тепло нагреваемому материалу.

Принципиальная схема нагревательной установки с естественной циркуляцией жидкого промежуточного теплоносителя:
1 — печь; 2 — змеевик; 3 — обогреваемый аппарат

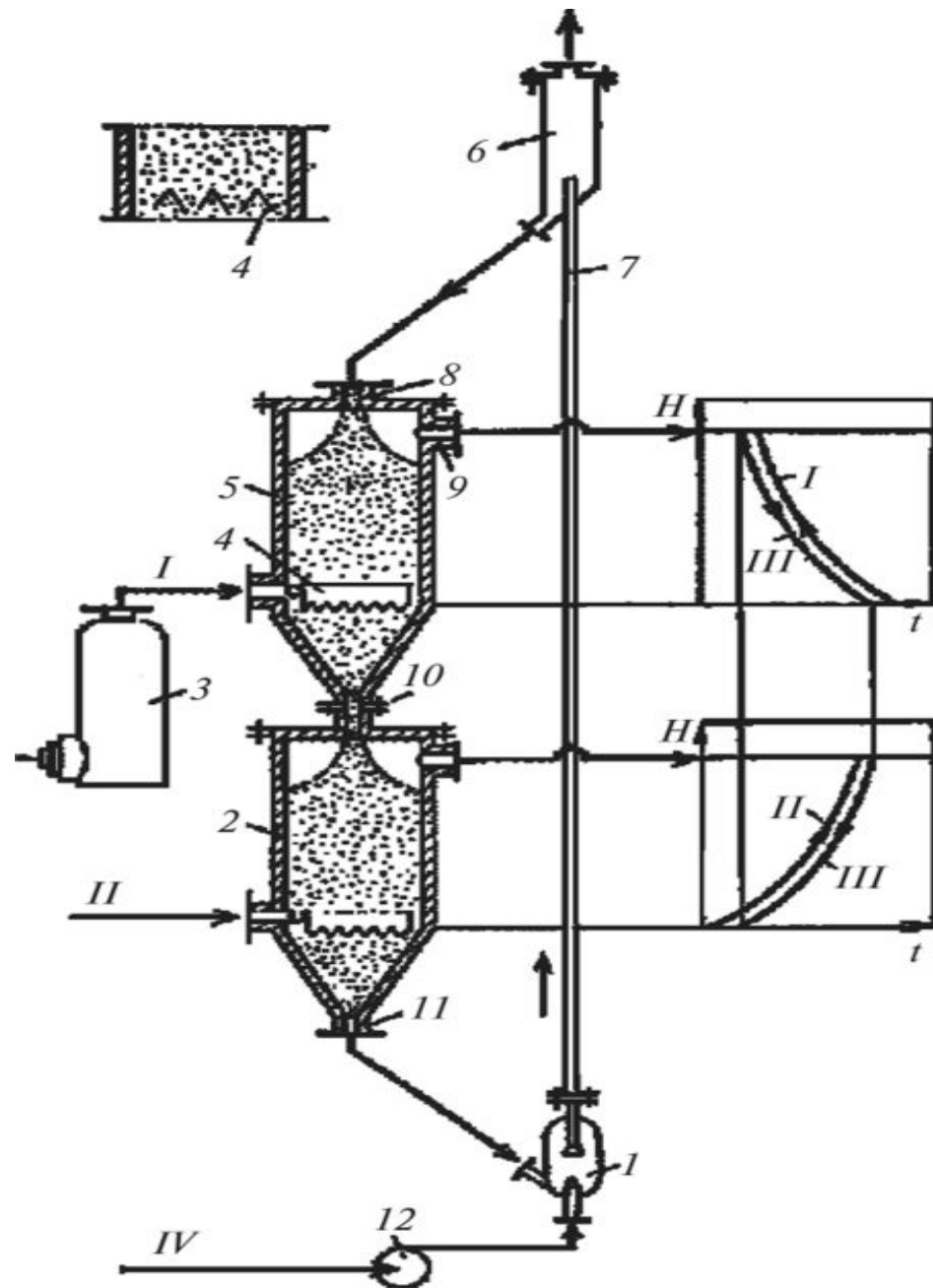
4. нагревание электрическим током в электрических печах различного типа (индукционных, дуговых, сопротивления);



Электрические печи сопротивления косвенного действия получили большое распространение. В них тепло выделяется при прохождении электрического тока по специальным нагревательным элементам; выделяющееся тепло передается материалу лучеиспусканием, теплопроводностью и конвекцией. В таких печах осуществляется нагревание до температур 1000—1100° С.

Электрическая печь сопротивления косвенного действия:

- 1 — обогреваемый аппарат;
- 2 — футеровка печи; 3 — тепловая изоляция;
- 4 — спиральные нагревательные элементы;
- 5 — выводные электрошины.



5.нагревание твердым зернистым теплоносителем, в том числе, катализатором в потоке газа.

Нагревательная установка с циркулирующим зернистым материалом, движущимся сплошным потоком:

1 — загрузочное устройство; 2,5 — аппараты; 3 — печь; 4 — газораспределительная решетка; 6 — бункерный сепаратор; 7— пневмогранспортная труба; 8— патрубок загрузки зернистого материала; 9 — выход топочных газов; 10— патрубок; 11 — патрубок выгрузки зернистого материала; 12 — газодувка;

I — нагретые топочные газы; II — поток технологического газа; III — поток зернистого материала; IV— поток транспортирующего газа

В футерованном огнеупорном кирпичном аппарате 5 находится зернистый материал. Через распределительное устройство 4 в аппарат из топки 3, работающей под давлением, поступают топочные газы. Устройство 4, выполненное, например, в виде нескольких перевернутых желобов, обеспечивает равномерное распределение потока топочных газов по сечению аппарата. Топочные газы, взаимодействуя противоточно с зернистым материалом, охлаждаются и выводятся через патрубок 9. Зернистый материал поступает через патрубок 8 и движется в аппарате сплошным потоком по всему сечению, нагреваясь при этом топочными газами. Нагретый зернистый материал непрерывно выгружается через патрубок 10. Аппарат 2 работает аналогично аппарату 5. В нем осуществляется нагревание технологических газов за счет взаимодействия с поступающим в верхнюю часть нагретым зернистым материалом. Охлажденный зернистый материал непрерывно отводится из аппарата 2 через патрубок 11 в загрузочное устройство 1 пневматической системы, куда воздуходувкой 12 подается транспортирующий газ. Последний подхватывает частицы зернистого материала и направляет их по пневмотранспортной трубе 7 в бункер-сепаратор 6. Здесь частицы осаждаются и пересыпаются в аппарат 5, а транспортирующий газ, освобожденный от твердых частиц, удаляется из аппарата.

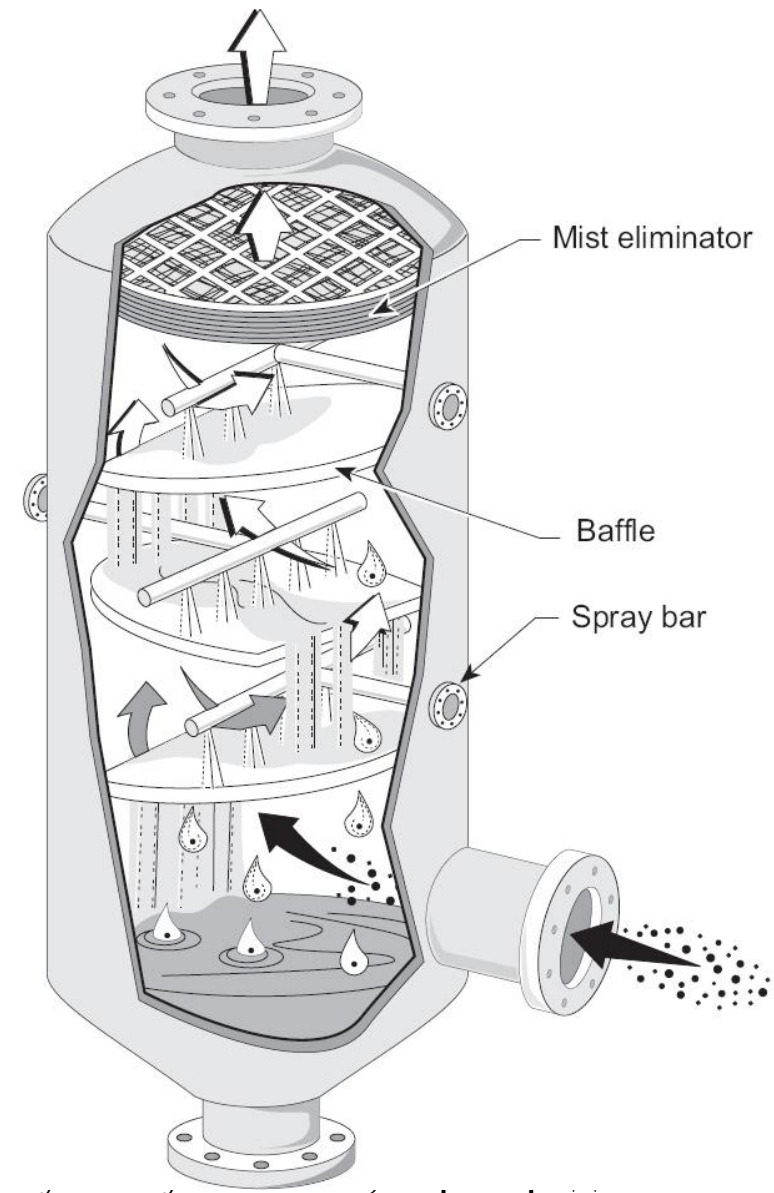
Циркулирующий таким образом зернистый материал воспринимает тепло топочных газов в аппарате 5 и передает его нагреваемым технологическим газам в аппарате 2. Графики на рис. 4.14 показывают характер изменения температур газов и зернистого материала в результате противоточного взаимодействия их. В аппарате 5 можно нагреть зернистый материал до температуры на 5—10°С меньшей, чем температура поступающего в аппарат материала. Работа этих аппаратов протекает в условиях, соответствующих условиям работы аппаратов идеального вытеснения. Температура нагретых в установке технологических газов лишь на 10—20°С ниже температуры поступающих топочных газов. Описанная установка может работать при скоростях газов в аппаратах 5 и 2 меньших, чем скорость псевдоожижения. Стремление повысить производительность установки увеличением скорости газов приводит к необходимости работать с частицами больших размеров (2—8 мм). Однако при этом уменьшается удельная поверхность зернистого материала и, следовательно, возрастают габариты аппаратуры. Кроме того, пневмотранспорт частиц больших размеров затруднителен и осуществляется при повышенных расходах транспортирующего газа.

Охлаждение - процесс понижения температуры перерабатываемых материалов путем отвода от них тепла.

В качестве хладагентов для охлаждения применяются: вода, воздух, холодильные растворы. Аппараты для охлаждения подразделяются на:

1. аппараты косвенного контакта охлаждаемого материала с хладоносителем через стенку (холодильники)
2. аппараты непосредственного контакта охлаждаемого материала с хладагентом (холодильные башни или скрубберы).

Выбор конструкции аппарата определяется природой охлаждаемого материала и хладагента.



Очистка газов от примесей и их охлаждение с помощью скрубберов относится к мокрым способам очистки. Этот способ основан на промывке газа жидкостью (обычно водой) при максимально развитой поверхности контакта жидкости с частицами аэрозоля и возможно более интенсивном перемешивании очищаемого газа с жидкостью. Данный метод позволяет удалить из газа частицы пыли, дыма, тумана и аэрозолей (обычно нежелательные или вредные) практически любых размеров

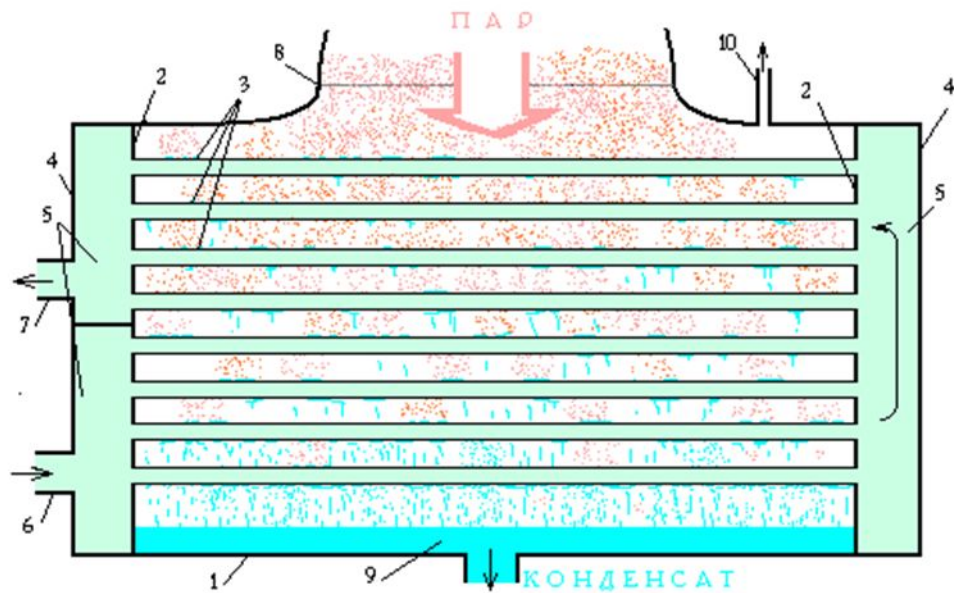
распылитель

Конденсация — процесс сжижения паров вещества путем отвода от них тепла.

По принципу контакта хладагента с конденсируемым паром различают следующие виды конденсации:

- 1.поверхностная конденсация*, при которой сжижение паров происходит на поверхности охлаждаемой водой стенки аппарата,
- 2.конденсация смешением*, при которой охлаждение и сжижение паров происходит при непосредственном контакте их с охлаждающей водой.

Аппараты первого типа называются **поверхностными конденсаторами**, аппараты второго типа — **конденсаторами смешения и барометрическими конденсаторами**.



I В поверхностных конденсаторах нет прямого контакта конденсата с охлаждающей водой, поэтому они применяются для любых систем прямого и обратного охлаждения, в том числе и с охлаждением морской водой.

В корпусе 1 поверхностного конденсатора установлены трубные доски 2, в отверстия которых завальцованы тонкостенные трубки 3. Охлаждающая поверхность конденсатора образуется совокупностью поверхностей трубок, называемых «трубными пучками». Трубки выполняются из латуни или нержавеющей стали, они имеют, как правило, диаметр 24-28 мм и толщину 1-2 мм. Места вальцовки — основной путь попадания примесей в конденсат.

Пространство между трубными досками и боковыми стенками конденсатора 4 представляют собой водяные камеры 5 и могут быть разделены перегородками на несколько отделений. Охлаждающая циркуляционная вода подводится под напором через патрубок 6 к нижнему отсеку водяной камеры, проходит по трубкам в поворотную камеру, проходит по другому пучку трубок и удаляется через патрубок 7. При этом вода нагревается примерно на 10 °С.

Пар входит в конденсатор через горловину 8 цилиндра низкого давления турбины, попадает на холодную поверхность трубок 3, конденсируется, стекает вниз и скапливается в сборнике конденсата 9, откуда откачивается конденсатными насосами. При конденсации в паровой части конденсатора образуется разрежение, то есть давление становится ниже атмосферного. При этом через неплотности в корпусе и через места вальцовки трубок проникает наружный воздух и воздух, растворённый в воде (примерно 0,05-0,1 % массового расхода пара). Воздух отсасывается пароструйным или водоструйным эжектором через патрубок 10.

Конденсаторы смешения

На рис 1 приведена схема мокрого прямоточного конденсатора с переливными полками. Вода разбрызгивается в верхней части аппарата и перетекает с полки на полку, орошая и конденсируя пар, который движется в том же направлении. Схема конденсатора, работающего по принципу противотока, показана на рис. 2.

На рис. 3 показан сухой прямоточный конденсатор с разбрызгиванием воды при помощи системы сопел. В верхней части аппарата смешиваются вода и пар, газы откачиваются через штуцер, расположенный в средней части аппарата, а конденсат и вода удаляются из нижней части центробежным водяным насосом.

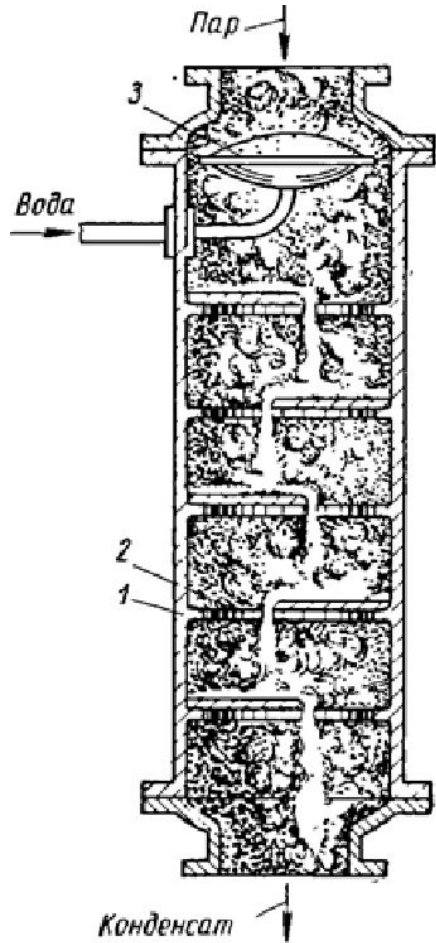


Рис. 1 Мокрый прямоточный конденсатор смешения с переливными полками:
1 — корпус; 2 — полка; 3 — разбрызгиватель

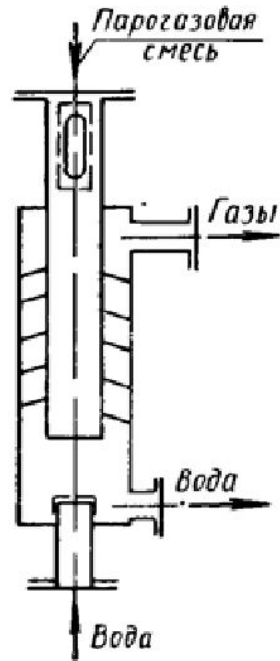


Рис. 2 Схема противоточного конденсатора

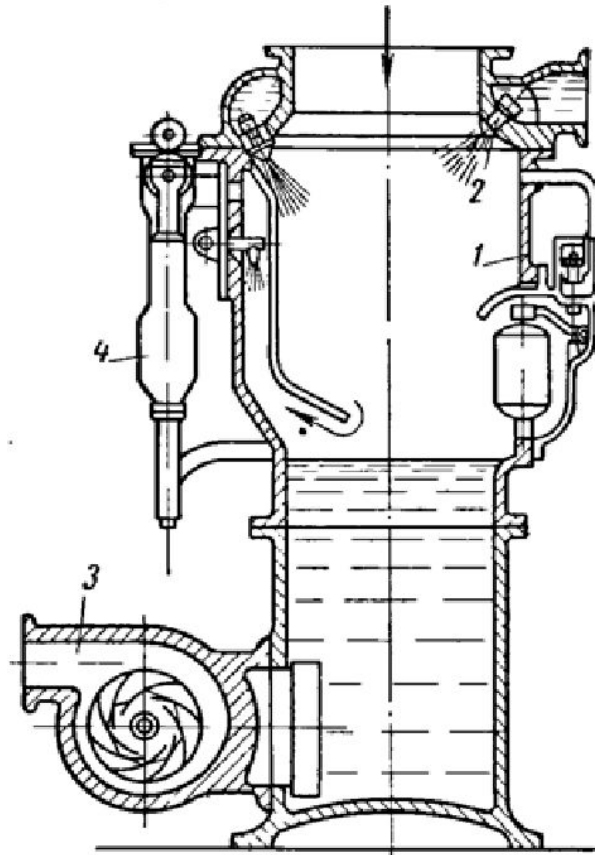


Рис. 3 Сухой прямоточный конденсатор низкого уровня:
1 — корпус; 2 — сопло; 3 — центробежный насос; 4 — воздушный насос

Выпаривание — процесс концентрирования растворов твердых нелетучих веществ путем удаления из них летучего растворителя в виде пара.

Выпаривание представляет собой разновидность теплового процесса испарения. Условием протекания процесса выпаривания является равенство давления пара над раствором давлению пара в рабочем объеме выпарного аппарата.

При соблюдении этого условия температура вторичного пара, образующегося над кипящим растворителем, теоретически равна температуре насыщенного пара растворителя. Выпаривание может производиться под давлением или в вакууме, что позволяет снизить температуру процесса. Выпаривание может проводиться в двух вариантах: многократное выпаривание и выпаривание с тепловым насосом.

Многократным выпариванием называется процесс выпаривания с использованием в качестве греющего пара вторичного пара. Для этого выпаривание проводится в вакууме, или с применением греющего пара высокого давления.

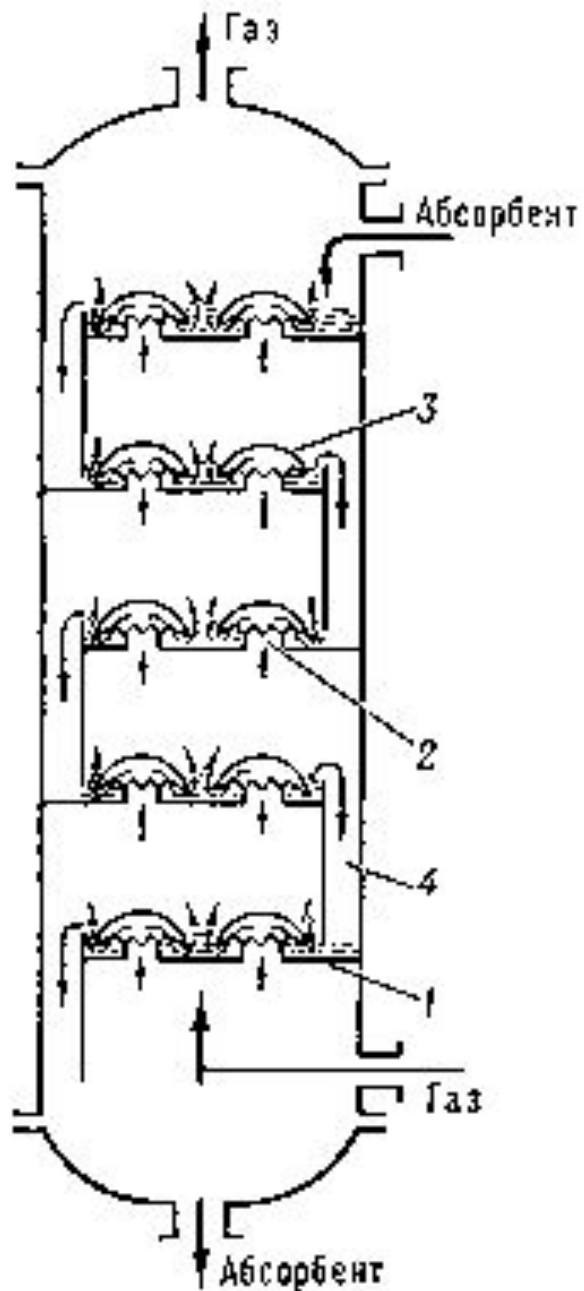
Массообменные процессы

Массообменными называются процессы, скорость которых определяется скоростью переноса вещества из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия (скоростью массопередачи). В процессе массообмена принимают участие три компонента: распределяющее вещество, составляющее первую фазу, распределяющее вещество, составляющее вторую фазу и распределяемое вещество, переходящее из первой фазы во вторую.

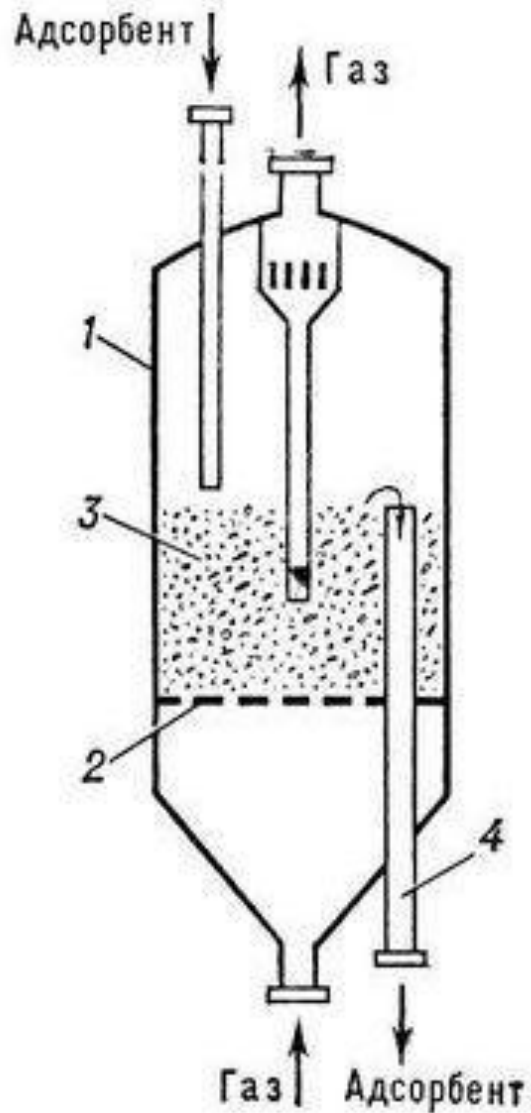
К массообменным процессам относятся:

1. абсорбция,
2. адсорбция,
3. растворение,
4. экстракция,
5. ректификация,
6. сушка.

Абсорбцией называется поглощение газа (или компонента газовой смеси) жидкостью с образованием раствора. Абсорбция происходит при непосредственном соприкосновении жидкости и газа, причем газовые молекулы проникают (диффундируют) в жидкость. В ряде случаев абсорбция сопровождается химическими реакциями в жидкой фазе. Такие процессы называются хемосорбционными.



Абсорбционные и хемосорбционные процессы распространены и применяются в производстве серной, соляной, азотной, фосфорной кислот, аммиака, кальцинированной соды, при переработке коксового газа и газов нефтепереработки, при очистке промышленных газов (коксового, нефтяного, генераторного и др.), в технологии основного органического синтеза (разделение газообразных углеводородов, получение формальдегида, дивинила, получение ацетилена из метана и т. п.), в производстве целлюлозы, при концентрировании газов и т. п. Хемосорбция является важным этапом ряда синтезов в жидкой фазе, например, прямой синтез азотной кислоты происходит путем хемосорбции кислорода раствором четырехоксида азота в азотной кислоте под давлением; процессы оксосинтеза основаны на хемосорбции водорода и окиси углерода жидкими олефинами с образованием альдегидов и кетонов.



Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами применяется в промышленности как для очистки растворов от примесей, так и для извлечения и переработки ценных растворенных веществ.

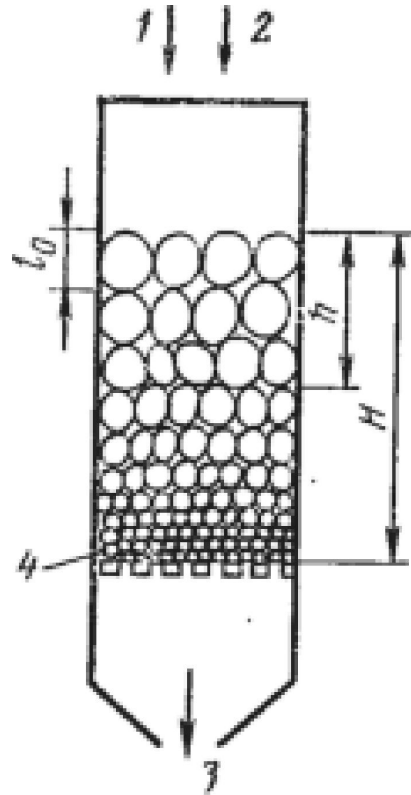
Адсорбцией на активированном угле, отбеливающих глинах и других адсорбентах очищают нефтепродукты и смазочные масла, осветляют технические растворы (например, сахарные сиропы), выделяют йод из буровых вод, разделяют сложные смеси растворенных веществ в производстве лекарств, витаминов, пищевых продуктов. Особенно важное значение как адсорбенты имеют высокомолекулярные и ионообменные смолы, при помощи которых ведут такие крупномасштабные операции, как очистку воды от катионов жесткости (умягчение воды), извлечение редких металлов, например урана, из растворов и пульп, очистку от примесей формалина, спиртов, сахаров, витаминов. После адсорбции производят десорбцию поглощенных веществ для получения их в чистом виде и регенерации адсорбентов.

Растворение твердых веществ в жидкости можно ориентировочно разграничить на физическое и химическое. Физическое растворение, при котором происходит лишь разрушение кристаллической решетки, обратимо, т. е. возможна обратная кристаллизация растворенного вещества. Этот тип растворения встречается в технологии минеральных удобрений и солей. На различной растворимости солей часто основано их разделение; этот прием применяется, например, в производстве хлористого калия из сильвинита и карналлита, медного купороса и т. п.

Химическое необратимое растворение сопровождается такого рода взаимодействиями растворенного вещества с растворителем или с химически активными веществами, присутствующими в растворе, при котором меняется природа растворенного вещества, и его кристаллизация в первоначальном виде невозможна. Характерным примером химического растворения является растворение металлов в кислотах при травлении поверхности металлов (в обработке металлов, в гальваностегии, в цинкографии) при получении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из медных отходов, ZnSO_4 из цинковых отходов в производстве литопона и т. п.

Наибольшее применение в технике имеет избирательное растворение твердых веществ — экстрагирование или выщелачивание.

Экстрагированием, или экстракцией, в общем случае называется разделение твердых или жидких смесей обработкой их растворителями, в которых компоненты смеси растворяются неодинаково.



- 1 - вход твердого вещества;
- 2 - вход растворителя; 3 - выход раствора;
- 4 - удаление твердого нерастворимого остатка

Экстрагирование из смеси твердых веществ производят различными растворителями, как органическими жидкостями (бензин, керосин, четыреххлористый углерод, спирты, трибутилфосфат), так и минеральными кислотами, щелочами и водой. Растворитель подбирается таким образом, чтобы в нем хорошо растворялся извлекаемый компонент, и слабо растворялись другие составные части смеси.

Процесс экстракции в неподвижном слое заключается в фильтровании жидкости (растворителя) сквозь слой пористого кускового материала. Растворение можно проводить периодически или непрерывно при уменьшении во времени высоты слоя

Экстрагирование из смеси твердых веществ (выщелачивание) широко применяется в гидрометаллургии, т. е. при мокром извлечении металлов и их соединений из руд, рудных концентратов и промышленных отходов, так, например, отделение урана от продуктов деления после ядерного реактора. Экстрагирование применяется также в производстве минеральных солей и удобрений, в производстве пищевых продуктов, лекарств и т. п. При выщелачивании в качестве растворителя часто используется вода и оборотные водные растворы (щелока). В качестве примеров можно привести выщелачивание едкого натра из спека феррита натрия, сернистых натрия и бария из пластов, алюмината натрия в производстве глинозема методом спекания.

Процессы растворения, экстрагирования, выщелачивания на практике чаще всего сопровождаются **кристаллизацией** из растворов, т. е. выделением из раствора в твердом состоянии растворенных твердых веществ, их гидратов или новых соединений, полученных в результате химических реакций в растворе.

Кристаллизация является способом разделения веществ, находящихся в водных растворах, а также очистки этих веществ. Кристаллизацию твердых веществ (например, солей) из водных растворов производят, применяя различные способы пересыщения растворов; в зависимости от этих способов различают несколько видов кристаллизации.

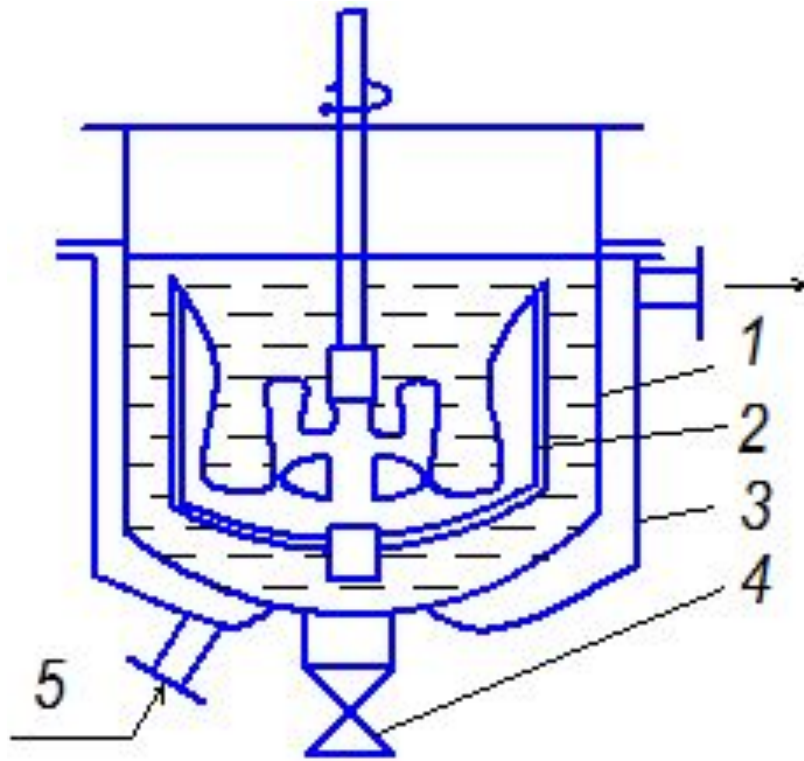
Полиитермическая кристаллизация осуществляется охлаждением насыщенных растворов и применяется для веществ, растворимость которых при повышенных температурах заметно выше, чем при низких.

Изотермическая кристаллизация, производимая испарением воды из растворов при постоянной температуре, используется для солей, растворимость которых мало зависит от температуры. В ряде случаев кристаллизацию производят введением в раствор веществ, понижающих растворимость основной соли. Такой тип кристаллизации называется *высаливанием*.

Разделение растворенных веществ проводят также *осаждением* из раствора основного компонента или примесей, добавлением осаждающих реагентов. Осаждение реагентами также является кристаллизацией, поскольку оно связано с образованием пересыщенного раствора новой твердой фазы.

Очистку твердых веществ производят *перекристаллизацией*, повторенной несколько раз. Однако перекристаллизация не всегда дает полную очистку из-за *соосаждения* примесей при кристаллизации основного вещества. Соосаждение происходит при наличии изоморфизма между компонентами, образования смешанных кристаллов в результате поверхностной адсорбции примесей образовавшимся осадком и по другим причинам.

Кристаллизация из растворов — типовой процесс химической технологии, особенно характерный для производства солей и минеральных удобрений, гидрометаллургических процессов, а также для производства ряда органических полупродуктов и продуктов, например, сульфокислот, фенола, салициловой кислоты, ядохимикатов, нафталина и его производных, красителей и многих других.



Кристаллизатор представляет собой цилиндрический аппарат с охлаждающей рубашкой. Горячий насыщенный раствор заливается в аппарат 1 с непрерывно работающей мешалкой 2. После заполнения кристаллизатора в рубашку 3 подается охлаждающая вода. Образовавшаяся суспензия кристаллов сливается через разгрузочное устройство и направляется на фильтр или центрифугу для отделения кристаллов от маточного раствора.

кристаллизатор периодического действия:

- 1 – корпус; 2 – мешалка;
- 3 – охлаждающая рубашка;
- 4 – разгрузочное устройство;
- 5 – подвод охлаждающей воды

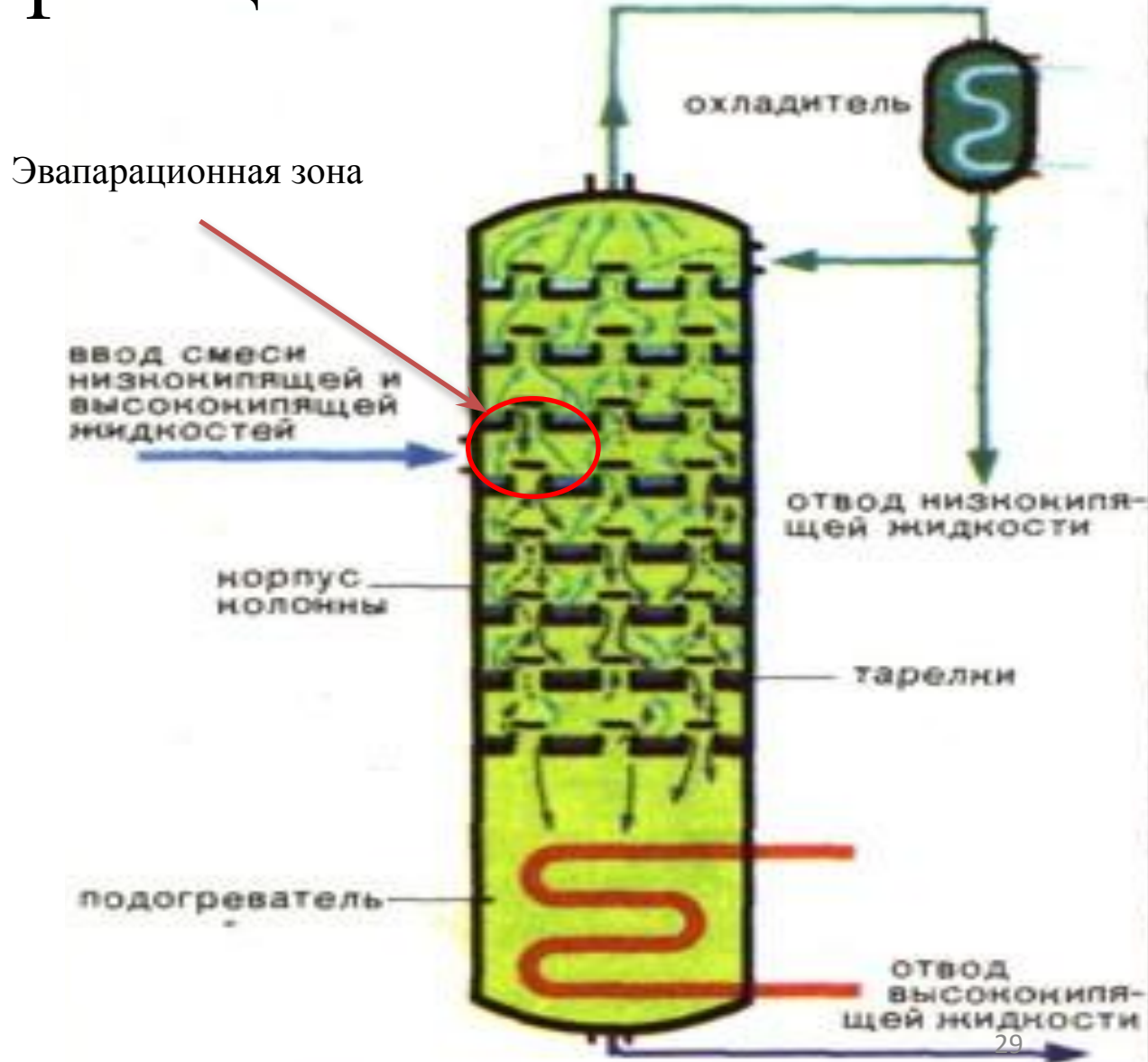
Ректификация—процесс разделения жидких однородных смесей на составляющие их компоненты или группы компонентов (фракции) в результате взаимодействия паровой и жидкой фаз.

Процесс ректификации основан на различии состава пара над жидкостью и самой жидкости в условиях равновесия между паровой и жидкой фазами.

При ректификации происходит многократное испарение жидкости и конденсации паров, движущихся противотоком, в результате чего осуществляется непрерывный массо- и теплообмен между ними. При этом на нижней ступени из жидкой смеси извлекается низкокипящий компонент, который переходит на верхнюю ступень, а высококипящий компонент переходит из паровой фазы в жидкую. В результате после конденсирования паров смесь разделяется на дистиллят и остаток .

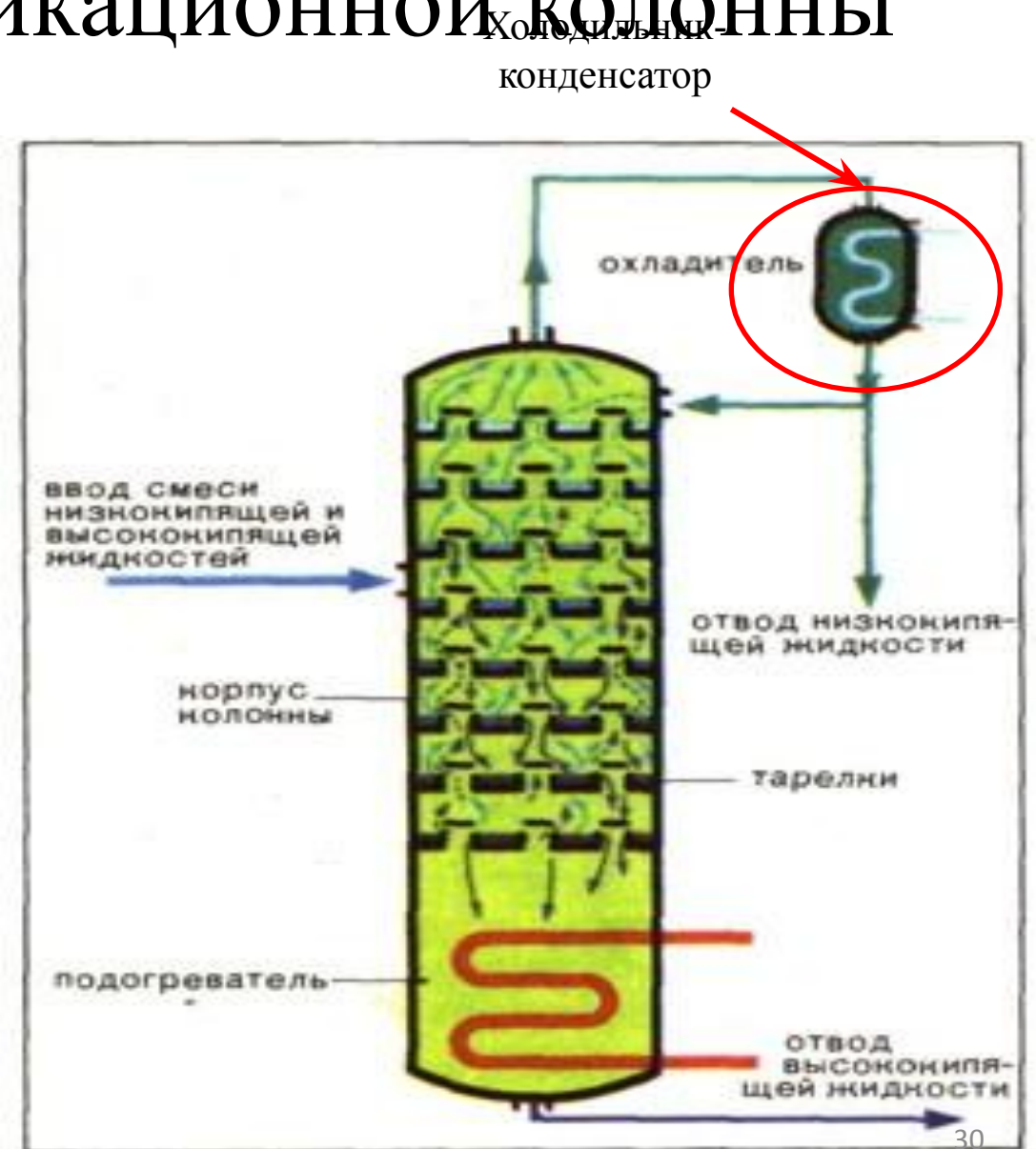
Принцип работы ректификационной колонны

Исходная смесь (нефть), нагретая до температуры питания в паровой, парожидкостной или жидкой фазе поступает в колонну в качестве питания. Зона, в которую подаётся питание называют *эвапорационной*, так как там происходит процесс *эвапарации* - однократного отделения пара от жидкости.



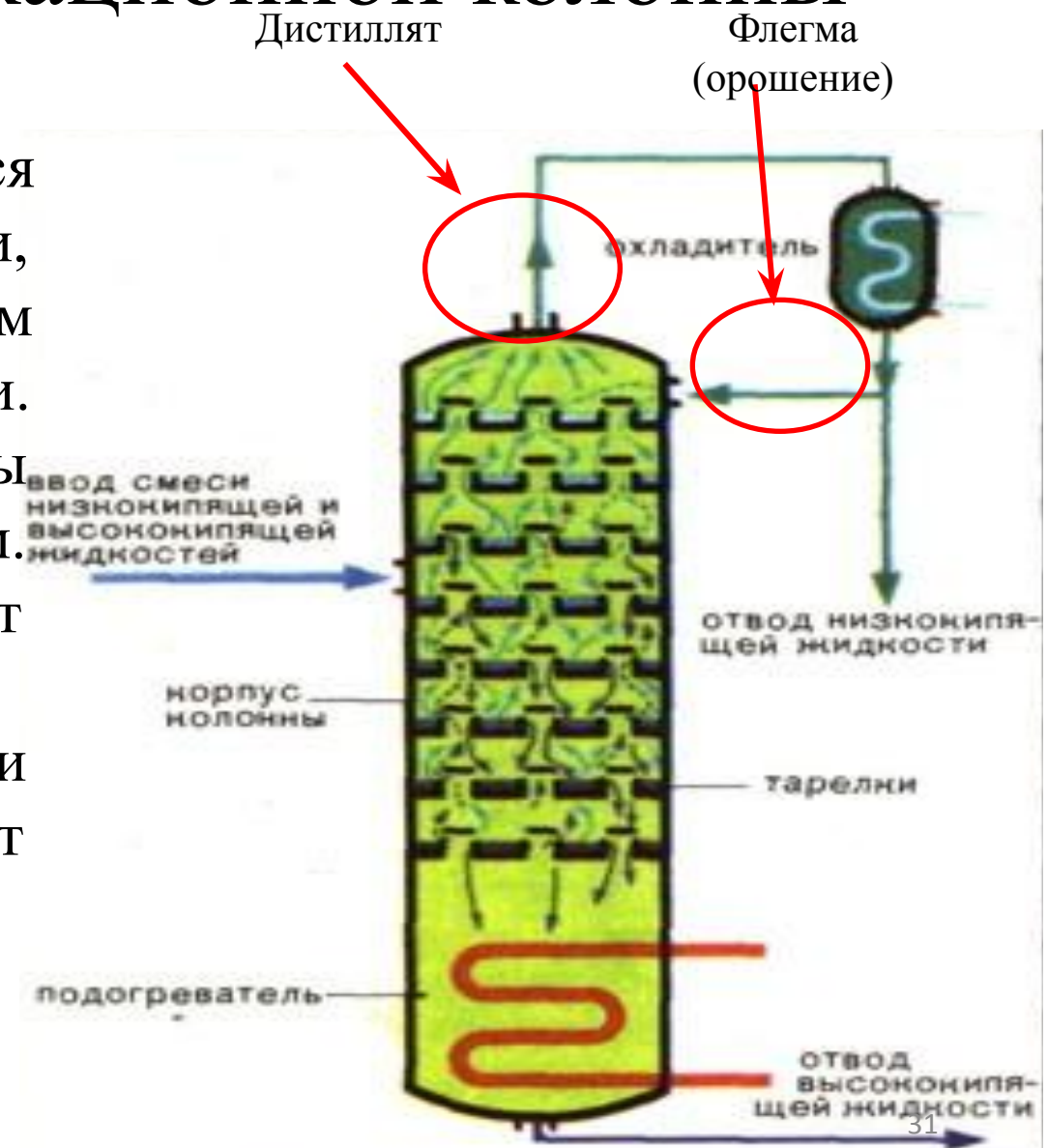
Принцип работы ректификационной колонны

Пары поднимаются в верхнюю часть колонны, охлаждаются и конденсируются в *холодильнике-конденсаторе* и подаются обратно на верхнюю тарелку колонны в качестве орошения. Таким образом в верхней части колонны (*укрепляющей*) противотоком движутся пары (снизу вверх) и стекает жидкость (сверху вниз).



Принцип работы ректификационной колонны

Стекая вниз по тарелкам жидкость обогащается высококипящим (высококипящими) компонентами, а пары, чем выше поднимаются в верх колонны, тем более обогащаются легкокипящими компонентами. Таким образом, отводимый с верха колонны продукт обогащен легкокипящим компонентом. Продукт, отводимый с верха колонны, называют *дистиллятом*. Часть дистиллята, сконденсированного в холодильнике и возвращенного обратно в колонну, называют *орошением* или *флегмой*.

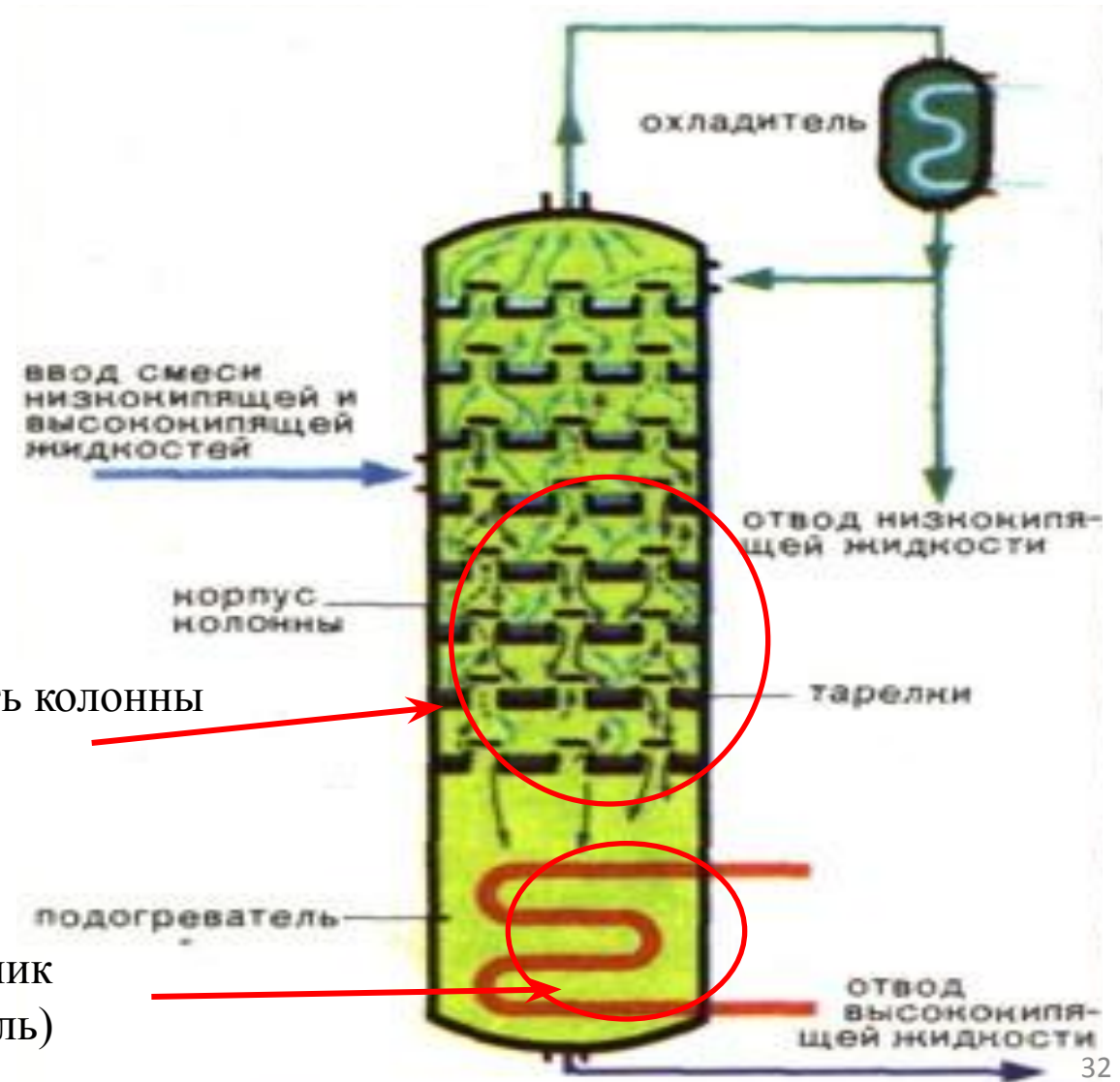


Принцип работы ректификационной колонны

Для создания восходящего потока паров в *кубовой* (нижней, отгонной) части ректификационной колонны часть кубовой жидкости направляют в теплообменник, образовавшиеся пары подают обратно под нижнюю тарелку колонны.

Кубовая часть колонны

Теплообменник
(подогреватель)

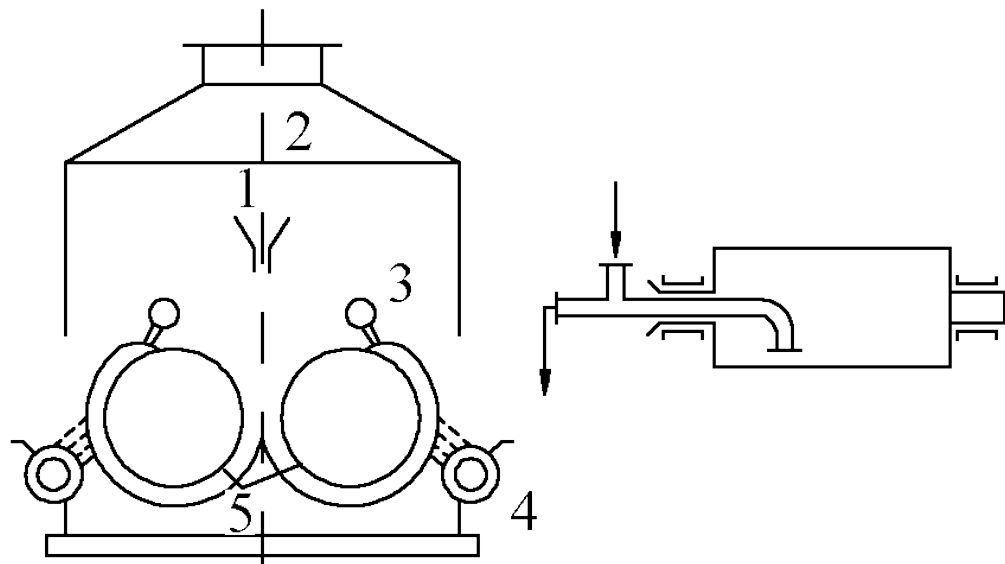


Сушка — процесс удаления летучего компонента (чаще всего влаги) из твердых материалов путем его испарения и отвода образующегося пара.

Существуют следующие варианты процесса сушки:

- контактная сушка с нагревом материала через стенку (непосредственная сушка нагретым газом или воздухом; сушка нагревом токами высокой частоты);
- радиационная сушка нагревом инфракрасным излучением.

В соответствии с этими вариантами для сушки используются аппараты — сушилки различной конструкции: для контактной сушки — сушильные шкафы, сушилки, оборудованные мешалками, вальцовые сушилки.



Двухвальцовая сушилка:

- 1 - загрузочная воронка;
- 2 - вытяжное устройство;
- 3 - ножи-скребки;
- 4 - шнек; 5 - вальцы.

Двухвальцовая сушилка состоит из полых барабанов-валяцов 5, вращающихся навстречу друг другу и обогреваемых изнутри паром. Подвод пара внутрь барабана и отвод конденсата производится через полую цапфу. Материал поступает сверху через загрузочную воронку 1. При вращении вальцов к ним прилипает тонкий слой материала, который высыхает за время одного оборота. Сухой материал снимается неподвижными ножами-скребками 3 и удаляется шнеками 4 или другим транспортным устройством. Для отвода образующегося при сушке пара служит вытяжное устройство 2.

Химический процесс

Этот процесс представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых явлениями тепло - и массообмена .

Химические реакции подразделяются :

- по фазовому составу – на гомогенные и гетерогенные;
- по механизму взаимодействия реагентов – на гомолитические и гетеролитические;
- по тепловому эффекту – на экзотермические и эндотермические;
- по температуре – на низкотемпературные и высокотемпературные;
- по виду реакции – на простые и сложные;
- по использованию катализатора – на каталитические и некаталитические