

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебно-методическое пособие подготовлено для выполнения одного из основных разделов практикума по химической технологии студентами 4-го курса химического факультета МГУ, а именно, блока расчетных занятий по освоению метода интегральных балансовых уравнений и основанных на них критериев эффективности химико-технологических систем.

Метод интегральных уравнений баланса массы, энергии и эксергии занимает особое положение в теоретическом арсенале химической технологии.

Интегральные уравнения выражают количественные соотношения между химическими составами и термодинамическими параметрами материальных потоков, поступающих в технологическую систему, и покидающих ее. Таким образом, *интегральные* уравнения характеризуют происходящие в системе превращения в целом, в отличие от *дифференциальных* уравнений баланса, характеризующих локальные изменения состояния исследуемой системы.

Значение метода интегральных балансов в химической технологии определяется следующими обстоятельствами.

Во-первых, интегральные соотношения являются следствием прямого приложения фундаментальных законов естествознания к химико-технологическим системам, а именно *законов сохранения массы вещества и массы каждого из химических элементов**, *сохранения энергии и роста энтропии*.

Во-вторых, применение метода не предполагает знания детальной структуры исследуемой системы и механизма протекающих в системе процессов и, тем не менее, позволяет сделать очень важные заключения об эффективности использования сырья и энергоресурсов в конкретном технологическом процессе и об имеющихся потенциальных резервах в сбережении ресурсов.

Наконец, в данном методе используются самые скромные математические средства: в применении к стационарным технологическим процессам интегральные соотношения представляют собой алгебраические уравнения; для периодических процессов эти соотношения выражаются через интегралы по периоду процесса, то есть через средние по периоду параметры потоков.

Можно выделить две сферы приложений интегральных балансовых уравнений. Первая – анализ эффективности *действующих* технологических объектов или опытных установок, включая контроль точности используемых экспериментальных методов определения состава и термодинамических параметров потоков. Вторая сфера – *математическое моделирование* технологических объектов. Полноценные математические модели технологических процессов, как правило, представляют собой системы дифференциальных уравнений в частных производных. Однако при всех условиях решения дифференциальных уравнений должны удовлетворять

* В радиохимических технологиях необходим учет радиоактивного распада элементов и перехода освобождаемой при этом ядерной энергии в химическую и тепловую.

элементарным балансовым соотношениям, выражающим первичные законы природы. Поэтому балансовые соотношения служат как для проверки точности вычислительных процедур, так и для итоговой оценки показателей эффективности рассчитываемых вариантов моделируемой системы.

В качестве представительного примера для иллюстрации метода выбрана распространенная и достаточно полно изучаемая в лекционном курсе технологическая схема паровоздушной конверсии природного газа в производстве аммиака. Данный пример показателен с той точки зрения, что взаимосвязанные балансы потоков вещества и энергии заложены в самую основу сложной технологической схемы. Многоступенчатый процесс конверсии газа также весьма удобен для рассмотрения различных тепловых режимов химических реакторов. Фактические данные по этому процессу исчерпывающе отражены в справочной литературе, подготовленной специалистами ГИАП (бывший Государственный институт азотной промышленности).

Пособие включает две группы расчетных задач по данному производству:

- применение уравнений баланса потоков массы и энергии в анализе процессов первичного и вторичного реформинга метана;
- расчет потерь эксергии в этих процессах с целью выявления термодинамически неэффективных стадий.

Следует заметить, что рассматриваемая схема конверсии природного газа позволяет легко расширить круг предложенных задач, дополнив их, например, анализом процесса паровой конверсии монооксида углерода.

Решению задач данного раздела практикума должно предшествовать изучение теоретической части данного пособия, в значительной мере опирающейся на содержание ранее прослушанного курса физической химии – его раздела “Химическая термодинамика”. В приложении к проблемам химической технологии ранее изученные положения термодинамики предстают перед изучающим в новых «одеждах» - в «потокном» выражении. Поэтому перед началом выполнения практических (расчетных) заданий преподаватель должен акцентировать внимание студентов на этих особенностях.

Уравнения термодинамики характеризуют теперь изменение состояния не статичной *порции вещества*, а *потока вещества*, проходящего через технологическую систему. Аналогичным образом вместо *количества энергии, теплоты* или *работы*, воспринимаемых или отдаваемых порцией вещества, в термодинамическую модель технологической системы входят *потоки теплоты и работы*; вместо *прироста энтропии* – *скорость возникновения энтропии* в системе.

В предлагаемом пособии особый акцент сделан на дополнительные возможности в применении балансовых уравнений, когда к ним присоединяют асимптотические соотношения, выражающие те или иные гипотезы о различии характерных временных масштабов протекающих в системе процессов. Примером такого рода гипотез может служить представление о малых временах протекания необратимых реакций окисления горючих газов в головной части реактора вторичного реформинга метана по сравнению с характерным временем целевой реакции. Другие примеры – модель квазиравновесного протекания

реакции взаимодействия монооксида углерода с водяным паром как при первичном, так и вторичном реформинге метана, а также представление об асимптотическом приближении к полному химическому равновесию в реакционной смеси при достаточно больших временах пребывания смеси в каталитическом реакторе. Во всех перечисленных случаях балансовые уравнения позволяют вывести полезные предельные соотношения, не прибегая к интегрированию нелинейных дифференциальных уравнений.

Материал пособия служит иллюстрацией приложения к задачам технологии целого ряда методов физической химии: расчета равновесий газофазных реакций; выделения линейно независимых уравнений химических реакций, полностью характеризующих макроскопическое изменение состава смеси; принципа квазиравновесного прохождения реакции; представления об адиабатном разогреве (охлаждении) реакционной смеси в каталитическом реакторе.

На выполнение данного раздела практикума отводится не менее трех расчетных занятий (12 аудиторных часов) с использованием вычислительной техники, а приведенные в пособии упражнения могут быть предложены студентам в качестве домашних самостоятельных заданий.

Предлагаемое пособие объединяет в себе содержание трех ранее изданных и прошедших апробацию пособий по данному разделу практикума:

- М.С.Сафонов. Критерии термодинамического совершенства технологических систем. М.: Химфак МГУ, 1998;
- С.Б.Пожарский, М.С.Сафонов. Уравнения баланса вещества и энергии в анализе процессов в химических реакторах. М.: Химфак МГУ, 1999;
- С.Б.Пожарский. Эксергетический анализ технологических процессов. М.: Химфак МГУ, 2000.

Ради сокращения объема в настоящее издание не включена Глава 2 (“Производство энтропии – количественная мера неравновесности процесса”) первого из вышеназванных учебных пособий; содержание этой главы следует рассматривать как дополнительный материал для самостоятельной работы студентов.

Авторы выражают благодарность своим коллегам доц. Л.В.Кубасовой – за ценные методические замечания и ст. науч. сотр. Н.М.Воскресенскому – за большой труд по компьютерной подготовке издания.

Теоретическая часть