**Раздел 11. Тепловые процессы в химической технологии**

В химической технологии сложно найти аппарат, в котором не происходят процессы масса и теплообмена. Большинство химических реакций протекают с поглощением или выделением тепла и требуют использования теплоносителей и, как следствие, специализированного реактора.

Химическое производство принадлежит к числу наиболее энергоемких. Доля затрат на энергию в продукции химической отрасли в среднем 8,9 %, в отдельных технологиях может достигать 24 % (производство алюминия). При средней доле затрат на энергию в продукции всей промышленности 2,5 %.

Химическая отрасль промышленности, производит около 6 % промышленной продукции, при этом потребляет до 12 % всей вырабатываемой электроэнергии. Высокая энергоемкость обусловлена значительным потреблением энергии такими химическими производствами как производство аммиака, фосфора, карбида кальция, карбоната натрия, химических волокон и пластмасс, которое составляет более 60 % электрической и 50 % тепловой энергии всей отрасли.

Потребление энергии химическим производством оценивается его энергоемкостью. Энергоемкостью производства называется количество энергии, затрачиваемое на получение единицы продукции. Она выражается в кВт-ч (кДж) или в тоннах условного топлива (т.у.т.) на тонну продукции. По энергоемкости химические производства делятся на три класса.

**I класс.** Производства с расходом т.у.т. более 2 тонн (> 58·103 кДж) на тонну продукции. К ним относятся производства химических волокон, ацетилена, капролактама, полиэтилена, акрилонитрила и др.

**II класс.** Производства с расходом т.у.т. от 1 до 2 тонн (29·103 — 58·103 кДж) на тонну продукции. К ним относятся производства карбоната натрия, аммиака, карбида кальция, метанола и др.

**III класс.** Производства с расходом т.у.т. менее 1 тонны (< 29-103 кДж) на тонну продукции. К ним относятся производства разбавленной азотной кислоты, этиленгликоля, уксусной кислоты, анилина, полистирола, двойного суперфосфата и др.

Энергоемкость отдельных производств колеблется в очень широких пределах: от 20 – 10 кВт-ч для алюминия до 60 – 100 кВт-ч для серной кислоты на тонну продукции.

В химическом производстве энергия используется для проведения химических реакций, сжатия газов и жидкостей, нагрева материалов, осуществления тепловых процессов (сублимация, испарение и др.), проведения механических и гидродинамических процессов (измельчение, фильтрование и др.), транспортировки материалов. Для этих целей используется электрическая, тепловая, топливная, механическая, световая, ядерная и химическая энергии

Тепловая энергия высокого потенциала (более 623 К) применяется для высокотемпературной обработки сырья (обжиг и др.) и интенсификации химических реакций. Ее получают за счет сжигания различных видов топлива в технологических устройствах. Тепловая энергия среднего (423 – 623 К) и низкого (323 – 423 К) потенциала используется в производственных процессах, связанных с изменением физических свойств материалов (нагрев, плавление, дистилляция, выпаривание), для нагрева компонентов при химических процессах, а также для проведения некоторых химических процессов.

Топливная энергия при сжигании топлива используется для производства тепла и электроэнергии в ТЭЦ и печах особого назначения и составляет в общем балансе энергии, используемой в химической промышленности, около 50 %.

Из всей потребляемой химической промышленностью энергии 40% составляет электрическая, 50 % - тепловая (в виде теплоносителей – пара и воды) и 10 % – топливная энергия.

Основными источниками энергии, потребляемой промыш­ленностью, являются горючие ископаемые и продукты их переработки, энергия воды, биомасса и ядерное топливо. В значительно меньшей степени используются энергия ветра, солнца, приливов, геотермальная энергия. Мировые запасы основных видов топлива оцениваются в 1,28·1013 тонн т.у.т., в том числе, ископаемые угли 1,12·1013 тонн, нефть 7,4·1011 тонн и природный газ 6,3·1011 тонн т.у.т.

Выработка энергии на планете в настоящее время составляет 2,93·1014 кВт ч или 3,35·107 МВт год.

Все энергетические ресурсы подразделяются на первичные и вторичные, возобновляемые и невозобновляемые, топливные и нетопливные.

Эксплуатация невозобновляемых энергоресурсов приводит к их исчерпанию и уменьшению энергетического потенциала планеты, а с другой стороны повышению температуры среды обитания. Поэтому они называются также «добавляющими» тепло источниками энергии. Эксплуатация возобновляемых энергоресурсов сохраняет энергетический потенциал планеты и не изменяет температуру среды обитания. Они называются, поэтому, «недобавляющими» тепло источниками энергии.

К топливным энергетическим ресурсам относятся уголь, нефть, природный газ, сланцы, битуминозные пески, торф, биомасса. К нетопливным – гидроэнергия, энергия ветра, лучистая энергия Солнца, глубинная теплота Земли и др.

Вторичными энергоресурсами называют энергетический потенциал конечных, побочных и промежуточных продуктов и отходов химического производства, используемый для энергоснабжения агрегатов и установок. К вторичным энергоресурсами относят эффекты экзотермических реакций, теплосодержание отходящих продуктов процесса, а также потенциальная энергия сжатых газов и жидкостей.

Главным источником энергии является химическое топливо (ископаемые угли, нефтепродукты, природные и технические газы и др.), составляющие в балансе энергоресурсов химической промышленности 70%.

**Топливо**

Топливом называется одно- или многокомпонентная система, представляющая в результате протекающих в ней процессов источник энергии.

По природе процессов, протекающих в топливах при их использовании, топлива делят на ядерные и химические.

В ядерных топливах энергия выделяется в результате деления ядер тяжелых элементов. В химических топливах энергия выделяется в результате протекающих в них экзотермических реакций окисления – восстановления.

Химическая или ядерная энергия топлива переводится в различные виды энергии, и чаще всего через преобразование выделяемого при реакциях тепла тепловыми двигателями.

Промышленное топливо по назначению разделяют на энергетическое и технологическое. Топливо, сжигаемое в теплосиловых установках с целью получения энергии, называют энергетическим. Технологическим – считают топливо, сжигаемое в заводских печах, топках сушилок и других установках для использования тепла в технологических процессах производства.

Выбор технологического топлива, для какого-либо производства, определяется особенностями его технологии и конструкцией установок.

По физическому состоянию различают топливо твердое, жидкое и газообразное. По происхождению топливо делят на естественное и искусственное, последнее получают в результате технологической переработки естественного топлива.

Топливо состоит из горючей и негорючей частей. К горючей части топлива относят углерод С, водород Н, кислород О, азот N и серу S. Так как кислород и азот не горят, то включение их в состав горючей массы является условным. Горючая часть топлива поэтому называется условно горючей массой. Негорючая часть топлива называемая балластом, состоит из влаги*W* и золы*А.* Органически массу топлива составляют углерод, водород, кислород и сера.

Топливо в том виде, в каком оно поступает в топки и в печи для сжигания, называют рабочим топливом.

Органическая масса топлива дает представление о топливе без примеси золы, серы и влаги и помогает выяснить характер его происхождения.

Свойствами твердого топлива являются его теплотворность, температура воспламенения, температура плавления золы, механическая прочность, погодостойкость, склонность к самовозгоранию. Для жидких топлив кроме теплотворности важны еще вязкость и температура вспышки.

Основной показатель топлива – ***теплотворная способность*** (теплота сгорания). Для сопоставления различных видов топлива по их теплотворности и для сравнения тепловой экономичности установок, работающих на различных топливах, а также для планово-производственных расчетов, связанных с расходом топлива, применяют понятие условного топлива. Теплота сгорания одного килограмма «условного топлива» (т.у.т.) составляет 29,3 МДж или 7000 ккал, что соответствует низшей теплотворной способности чистого антрацита.

***Теплотворность*** характеризуют количеством тепла, выделяющимся при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива, либо

1 м3 газового топлива. Обозначают эту величину буквой *Q* с верхним индексом, соответствующим массе топлива, и с нижним индексом *в* или *н*, обозначающим соответственно высшую или низшую теплотворность. Высшая теплотворность включает теплоту конденсации водяных паров, образовавшихся при горении топлива, а низшая – предусматривает сохранение водяных паров в продуктах горения в газообразном состоянии. Практическое значение в расчетах промышленных тепловых установок имеет низшая теплотворность рабочего топлива *QPH*, которая приводится в справочных таблицах по топливу.

Теплоту сгорания можно вычислить по его элементарному составу, зная тепловые эффекты отдельных реакций горения составных частей топлива. Для всех видов топлива, применяемых в промышленности и энергетике, определены и опубликованы в справочных таблицах величины теплотворности, которыми и пользуются в инженерных теплотехнических расчетах.

**Виды топлива**

**Газообразное топливо.** Особенности: не содержит золы и не загрязняет золой обжигаемый материал; легко сжигается и хорошо смешивается с воздухом; легко транспортируется.

По происхождению газообразное топливо делится на естественное (природный газ) и искусственное (генераторный, доменный, коксовый и другие горючие газы).

Природный газ представляет собой высококалорийное топливо. Состоит в основном из метана (СН4), содержание которого достигает 90% и выше. Удельная теплота сгорания природного газа составляет 31400-37700 кДж/м3.

Из всех видов искусственного газообразного топлива наибольшее значение имеет генераторный газ. Процесс получения генераторного газа из твердого топлива называется газификацией топлива (неполное сжигание кускового топлива при недостатке воздуха). Удельная теплота сгорания 5860 кДж/м3. Удельная теплота сгорания доменного газа 3350 - 4190 кДж/м3, коксового газа около 1800 кДж/м3.

Газообразные топлива:

1. Бутан;
2. Метан, природный газ, метан угольных пластов, сланцевый газ рудничный газ, болотный газ, биогаз, лэндфилл-газ, гидрат метана;
3. Водород;
4. Сжатый (компримированный) природный газ (CNG);
5. Продукты газификации твёрдого топлива (угля – (синтез-генераторный, коксовый) газы, возможна подземная газификация углей, древесины);
6. Смеси (пропан-бутановая смесь (LPG), смесь водорода и природного газа (HCNG)) и др.

**Жидкое топливо.** Основными видами жидкого промышленного топлива являются продукты переработки нефти. Нефть представляет собой смесь парафиновых *(СпН2n+2)* нафтеновых (*СпН2п*), и ароматических (*СпН2п-6*) углеводородов, которые могут находиться в различных соотношениях.

Зольность и влажность нефтяного топлива ничтожно малы, так как нефть и продукты ее переработки не растворяют минеральных веществ и не смешиваются с водой. Сернистые примеси содержатся также в малых количествах. Удельная теплота сгорания нефти около 40000 кДж/кг.

Сырая нефть представляет собой ценное сырье для получения продуктов, используемых в различных отраслях промышленности. Нефтяные остатки, остающиеся после извлечения из нефти различных продуктов, называют мазутом. Его используют как промышленное топливо.

В зависимости от содержания предельных и непредельных углеводородов мазут делится на парафинистый и непарафинистый.

В отличие от прочих видов топлива мазут характеризуется вязкостью, температурой вспышки паров и температурой застывания. Температура застывания мазута имеет большое значение при эксплуатации мазутопроводов. Температура застывания мазута тем выше, чем больше парафиновых углеводородов.

Жидкие топлива:

1. Нефтяные топлива (мазут, дизельное топливо (газойль, соляровое масло), топливо печное бытовое, керосин, лигроин, бензин, газолин);
2. Масла (сланцевое масло, отработавшее машинное масло, растительные (рапсовое, арахисовое) или животные масла (жиры));
3. Спирты (этанол, метанол, пропанол);
4. Жидкое ракетное топливо и др.

Из видов котельного топлива самым распространенным является мазут, получаемый из нефти. Он в больших объемах может храниться поблизости от места применения, что позволяет обойтись без трубопроводов. Но отходящие дымовые газы сжигания мазута содержат большой объем вредных веществ (SO2) и подлежат последующей очистке.

**Твердое топливо. Уголь**. Уголь бывает: бурый, каменный или кокс. В качестве энергоносителя его используют преимущественно для генерации тока и пара. Газообразные продукты горения угля также содержат вредные вещества (SO2, пыль) и должны проходить очистку в специальных установках.

В развитых странах для получения энергии за счет сжигания используют отходы (отработавшие горючие газы предприятий, отходящие газы мусорных свалок, обезвоженные шламы из систем очистки сточных вод). Они сжигаются в специальных установках и частично покрывают потребность предприятий в энергоносителях.

При прямом (огневом) сжигании газообразных или пылевидных горючих материалов, выделяющаяся при этом тепловая энергия расходуется на протекание химических реакций и нагрев содержимого печи. Кроме того, дымовые газы могут вступать в реакцию с печным материалом, в качестве восстановителя.

Значительная часть первичных энергоносителей служит для подготовки греющего пара в специальных установках химического производства или для генерации электрического тока в сочетании с греющим паром для эксплуатации заводских электростанций. Аккумулированная в горючих веществах энергия используется затем в качестве тепловой либо электрической энергии.

Коэффициент полезного действия топочных устройств составляет от 70 до 90 %.

*Температурой воспламенения топлива* называют ту низшую температуру, при достижении которой топливо воспламеняется без участия горящего очага. Температура воспламенения повышается по мере увеличения возраста топлива и уменьшается с ростом содержания в нем летучих горючих веществ. Примерные температуры воспламенения различных видов топлива в °С таковы: дрова 250-300; торф 250-300; бурые угли 350-450; каменные угли 400-500; антрацит и кокс 700-800.

В отличие от температуры воспламенения *температура вспышки* является специфическим свойством жидкого топлива и характеризует температуру, при которой топливо загорается в присутствии горящего очага.

*Огнеупорность золы -* температура ее плавления обусловливает агрегатное состояние золы при температуре горения топлива, а также физическую структуру зольного остатка после удаления его из топочного пространства. По огнеупорности различают 4 группы зол с температурой плавления в °С: легкоплавкая – до 1160; среднеплавкая – 1160-1350; тугоплавкая – 1350-1500 и огнеупорная – более 1500.

При сжигании топлив, зола которых огнеупорна, она после сжигания получается в виде тонкодисперсного порошка, а при легкоплавких золах – в виде пористого ноздреватого омоноличенного конгломерата – шлака. После сжигания топлив со среднеплавкой и тугоплавкой золами минеральный остаток получается в виде золошлаковой смеси. Характеристика зольного остатка после сжигания топлива, помимо огнеупорности золы, зависит еще от действительной температуры горения топлива и от способа золоудаления.

При сжигании топлива путем его ввода (запрессовки) в обжигаемый материал, точнее в сырьевую смесь (принцип «черного брикета») приходится учитывать состав и минеральную природу золы, так как в этих случаях она участвует в формировании свойств готового продукта (его состава, структуры и т. п.) и, следовательно, влияет на его физико-технические свойства.

*Погодостойкость* топлива определяет его транспортабельность и возможность длительного хранения, которая в свою очередь зависит от склонности топлива к выветриванию и самовозгоранию. Последнее вызывается наличием в топливе сульфидов железа, которые, окисляясь при взаимодействии с кислородом воздуха, переходят в сульфаты с выделением тепла. Этот процесс сопровождается разрыхлением и нагреванием угля, которое приводит к его самовозгоранию. Присуще это в основном бурым и частично каменным углям. В связи с этим высота штабелей бурого угля должна быть не более 2-2,5 м при сроке хранения до 2 месяцев и 1,5-2 м при хранении более 2 месяцев. Для каменных углей (кроме тощих) допустимые высоты составляют соответственно 2,5-3,5 и 2-2,5 м. Угли Канско-Ачинекого и Экибастузского бассейнов вследствие низкой погодостойкости совершенно нетранспортабельны. Поэтому принято решение на базе этих месторождений (которые по мощнощности являются уникальными) строить крупные электростанции и,следовательно, «транспортировать» электроэнергию, а не угли.

*Повышенная влажность углей* затрудняет их сжигание, приводит к потере сыпучести и замазыванию транспортирующих устройств, что вызывает большие осложнения в эксплуатации механизированных топок. Предельные влажности в %, при которых различные угли теряют сыпучесть, колеблются в довольно широком диапазоне: от 7-9 % для Воркутинских, Донецких тощих углей и антрацитов до 34-35 % для Подмосковных углей. Предельная влажность угля, при которой наступает замазывание, превышает на 2-3 % влажность при потере сыпучести.

В качестве жидкого топлива практически используют только мазут, который является продуктом термической переработки нефти I наиболее тяжелой ее фракцией. Для приема (слива), транспортирования, хранения и процесса сжигания мазута большое значение имеет его вязкость. По этой характеристике мазут маркируется. Различают товарные марки мазута 20; 40; 60; 80; 100. Марка мазута соответствует условной его вязкости в градусах Энглера при температуре 50°С.

*Градусом Энглера* называют отношение продолжительности истечения 200 см3 нефтетоплива в вискозиметре Энглера при температуре испытания к времени истечения того же объема дистиллированной воды при 20°С.

*Температура вспышки паров* мазута составляет 80 - 125 °С. *Температура застывания мазута* равна 5 - 25 °С в зависимости от его марки. Механические примеси допускаются только для марок «80» и «100» в количестве до 2,5 %. В зависимости от содержания сернистых соединений, % по массе, различают мазуты: малосернистый – до 0,5 %; сернистый – до 1 %; высокосернистый – до 3,5 %. Плотность мазута – 0,9 г/см3.

Природный газ*,* если он не содержит сернистых соединений, не токсичен. Однако ненасыщенные углеводороды, из которых он в основном состоит, обладают наркотическими свойствами. В природном газе месторождений Поволжья, Башкирии иБугурусланасодержится до 4 % сероводорода H2S. Этот газ имеет неприятный резкий запах и является сильным ядом. Концентрация его в воздухедопустима до 0,01 мг/л, а в газообразном топливе, поступающем в городские сети – до 2 г/м . H2S, сгорая, образует ядовитый сернистыи газ и водяные пары, при конденсации которых образуется серная кислота, разъедающая металлы. Теплота сгорания H2S – 23520кДж/м3.