І.М. АСТРЄЛІН, А. К. ЗАПОЛЬСЬКИЙ,
В. І. СУПРУНЧУК, Г. М. ПРОКОФ'ЄВА

ТЕОРІЯ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

За редакцією д-ра техн. наук проф.
А. К. Запольського

Затверджено
Міністерством освіти України як навчальний посібник
для студентів вузів,
які навчаються за спеціальністю «Хімічна технологія
неорганічних речовин»

КИЇВ
«ВИЩА ШКОЛА» 1992

ББК 35.20я73
тзз
УДК 66:546(07)

Рецензенти: д-р техн. наук професор *В. Т. Яворський* (Львівський політехнічний інститут), д-р техн. наук професор І. М. *Поганський* (Одеський політехнічний інститут)

Редакційна група літератури з сільського господарства і хімії Редактор *И, А, Микитюк*

Теорія процесів виробництв неорганічних речовин: Навч. ТЗЗ посібник/І. М. Астрелін, А. К. Запольський, В. І, Супрунчук, Г. М. Прокофьева.; За ред. А. К. Запольського.— К.: Вища шк., 1992,— 399 с.: іл.

ІЗВІЧ 5-П-002512-6

Викладено теоретичні основи хімічної технології процесів виробництв неорганічних речовин, основи хімічної термодинаміки умови рівнонаги. Описано термодинаміку реальних газів і розчинів, а також діаграми фазових рівноваг, основні поняття хімічної кінетики. Розглянуто кінетику гомогенних і гетерогенних (некаталітичних і каталітичних) процесів технології неорганічних речовин. Обговорено принципи оптимізації технологічних процесів, вибору ефективної апаратури та застосування раціональних технологічних схем.

Для студентів вузів, які навчаються за спеціальностю «Хімічна технологія неорганічних речовин».

Т $\frac{2803000000-002}{211-92}$ 97—92

ББК 35.20я73

ISBN 5-11-002512-6

© І. М. Астрелін, А. К. Запольський,
В. І. Супрунчук, Г. М. Прокоф'єва,
1992

S — площа реакційної поверхні; міжфазна поверхня; ентропія
ν_i — стехіометричний коефіцієнт реагента або продукту реакції
ν — частота розпаду комплексу
υ — швидкість хімічного процесу; швидкість переміщений речовини або системи; об’ємна швидкість
N_i — кількість молів реагенія або продукту реакції, віднесена до одиниці поверхні; мольна частка
τ — час; приведена температура
D — кінетичний коефіцієнт взаємної дифузії в суміші речовин; коефіцієнт молекулярної дифузії: дисипація енергії; діаметр
c_i — молярна концентрація і-го компонента
n_i — кількість молів речовини; порядок реакції; кількість молекул речовини
$K_м$ — коефіцієнт масопередач (константа швидкості гетерогенного процесу)
k — константа швидкості реакції; стала Больцмана
β — коефіцієнт масовіддачі; стехіометричний коефіцієнт
H_A — константа Генрі; коефіцієнт міжфазного розподілу речовини *A*
Nu —дифузійний критерій Нуссельта (Шервуда)
Pr—дифузний критерій Прандтля (Шмідта)
ρ — густина; стисливість газу
μ — динамічна в’язкість; хімічний потенціал; іонна сила розчину
ω — лінійна швидкість
λ — коефіцієнт тертя; показник адіабати *(α= cp/cv)*
σ — поверхневий натяг рідини; діаметр молекули
Г — лінійна масова густина зрошення
δ — товщина плівки
Ha—критерій (число) Хатта
ξ — коефіцієнт прискорення абсорбції при одночасному проходженні хімічної реакції; міра повноти реакції
Re — критерій Рейнольдса
K_P, K_S, K_f, K_v — константи рівноваги
— число зіткнень молекул; вісь; коефіцієнт стисливості
M_i — маса 1 моль речовини
Z_i —заряд іона
ΔS — зміна ентропії
E — енергія; енергія активації
m — маса речовини
h — висота; стала Планка
V — об’єм речовини, системи, реактора
p — тиск; стеричний ефект (фактор)
A — робота
U — внутрішня енергія
T — температура
H — ентальпія
Cv, Cp — теплоємності при сталих об'ємі і тиску

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

Q — теплота; тепловий ефект реакції

$Q_т$, $Q_р$, $Q_г$ — теплоємність речовини, що знаходиться відповідно у твердому, рідкому або газоподібному стані

η_E — енергетичний ККД; η -фактор ефективності (ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора)

p_i — парціальний тиск

F — площа перерізу реактора

L — довжина реактора; витрата рідини

X, x — ступінь перетворення; вісь.

f_i — коефіцієнт активності. фугітивності

α — активність; емпіричний коефіцієнт

F_a — фактор кінетичної активності

Z_i— кратність заряду (валентність) і-то іона

θ — частина поверхні, зайнята адсорбованим реагентом, від загальної поверхні каталізатора; крановий кут змочування

b — адсорбційний коефіцієнт

G — енергія Гіббса; витрата газу; відносний тиск пари $G= P/P_0$

I, i — питома ентальпія газу (рідини), теплоємність

k_S — константа швидкості поверхневої хімічної реакції

Z — критерій Піллінга—Ведвордса (відношення об’ємів продукту реакції і вихідної речовини)

φ — модуль Тіле; приведений об’єм

r — радіус

$K_т$ — коефіцієнт теплопередачі

$K_р$ — коефіцієнт розкладу

α — коефіцієнт у низькотемпературному рівнянні теплоємності; об'ємна поправка реального газу

П — приведений тиск

γ — коефіцієнт фугіїивноеті

R — універсальна газова стала

S_i — розчинність

ПЕРЕДМОВА

Досягнення й ефективність сучасного народного господарства в цілому і кожної його галузі зокрема значною мірою визначаються рівнем хімізації — обсягом і кількістю хімічної продукції, що випускається, раціональним її застосуванням і широким використанням хімічних методів у промисловості й сільському господарстві. Успішне вирішення завдань хімізації і дальший прогрес хімічної промисловості залежать від рівнів розвитку науки й техніки.

Великий і різноманітний асортимент неорганічних речовин, що їх і виробляє хімічна промисловість. Багато з них виготовляються мільйонами тонн (глинозем, кислоти, аміак, мінеральні добрива), деякі десятками або сотнями кілограмів (реактиви, матеріали для електронної та обчислювальної техніки тощо). Одночасно із збільшенням асортименту й об’єму випуску хімічної продукції розробляються нові раціональні способи виробництва, високоефективні технологічні процеси, конструюються і споруджуються агрегати великої одиничної потужності, комбінуються фізичні виробництва.

Вітчизняна хімічна промисловість чітко зорієнтована на розвиток енерго- і матеріалозберігаючих технологій, інтенсифікацію і модернізацію діючих виробництв, значне поліпшення якості продукції підвищення продуктивності праці, укрупнення й комбінування виробництв створення гнучких технологічних схем та екологічно чистих маловідходних і безвідходних технологій.

З урахуванням поставлених перед хімічною промисловістю завдань значно зростає значення теорії процесів хімічної технології в підготовці інженерів хіміків-технологів широкого профілю, здатних керувати комбінованими виробництвами і забезпечувати випуск високоякісної продукції при мінімальних затратах сировини, енергії, матеріалів і трудових ресурсів.

У початковий період розвитку хімічної промисловості теоретичні основи хімічної технології включали теорію хімічних і фізичних процесів без виділення їх у самостійні наукові напрями. З розширенням і поглибленням знань у галузі теорії хіміко-технологічних процесів фізичні питання сформулювалися в окремий напрям науки — «Процеси та апарати хімічної технології», предметом якої є фізичні процеси (механічні, гідродинамічні, дифузійні, теплотехнічні тощо), пов’язані з підготовкою і переробкою сировини, а також виробництвом товарного високоякісного продукту.

Автори поставили перед собою завдання створити посібник, орієнтований також і на самостійну роботу студентів і молодих інженерів.

З цією метою у кожному розділі подано приклади задач і їх розв'язування. Для самоконтролю і закріплення вивченого матеріалу в кінці кожного розділу подано запитання і задачі для самостійної роботи.

При підготовці посібника автори використали багаторічний досвід викладання курсу «Теорія технологічних процесів» у Київському політехнічному інституті. Передмову, розд. 1, 2 написав доктор технічних наук професор А. К. Запольський, розд. 3 — кандидат хімічних наук доцент Г. М. Прокоф'єва, розд. 9—13 — доктор технічних наук професор І. М, Астрелін, розд. 4—6 та 8, а також п. 7.7 — кандидат хімічних наук доцент В.І. Супрунчук. Розд. 7 написали А. К. Запольський та Г.М. Прокоф'єва. Розробив загальну конструкцію книги і виконав спеціальне редагування професор А. К. Запольський.

Автори висловлюють подяку завідуючому кафедрою технології неорганічних речовин Одеського політехнічного інституту доктору технічних наук професору І. М. Каганському і завідуючому кафедрою технології неорганічних речовин Львівського політехнічного інституту доктору технічних наук професору В. Т. Яворському за рекомендації і цінні поради щодо змісту посібника.

Розділ 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

1.1. Означення хіміко-технологічного процесу

Хімічна технологія — прикладна наука про методи і способи переробки сировини в предмети вжитку, засоби виробництва і різні види енергії, в процесі яких змінюються хімічний склад і властивості матеріалів.

Хіміко-технологічний процес являє собою сукупність фізичних, хімічних і фізико-хімічних операцій, що виконуються з метою переробки сировини в цільові продукти. Він включає три основні стадії 1) підготовка сировини до переробки, включаючи подачу компонентів в реактор; 2) хімічне перетворення; 3) виділення з продуктів реакції цільового продукту і надання йому товарного вигляду.

У процесі виготовлення цільового продукту S внаслідок взаємодії сировини *A* з реагентом *B* утворюється також і побічний продукт *R* за схемою

$$aA + bB + ... + \rightarrow sS + rR + ... \qquad (1.1)$$

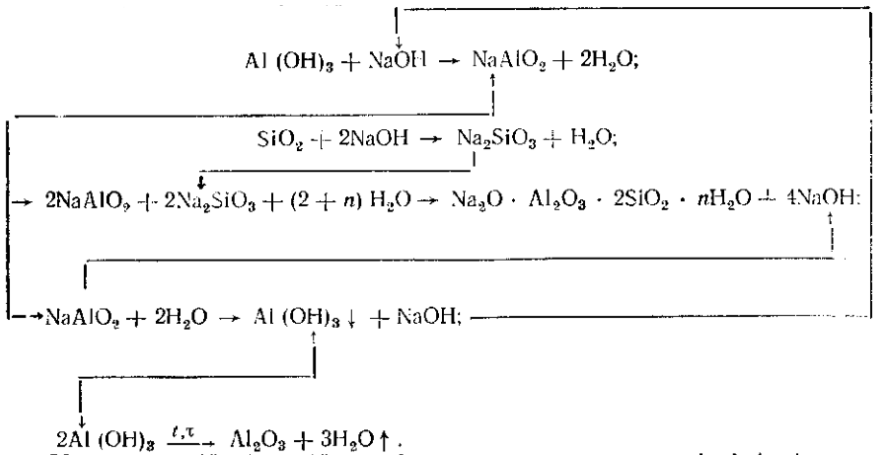
На першій стадії відбуваються лише фізичні операції, пов'язані з підготовкою сировини до реакції (наприклад, подрібнення). Тому вихідна сировина *A* у хімічно незмінному вигляді переходить на другу стадію**,** де відбувається її взаємодія з реагентом *B*. На третій стадії відбуваються фізичні процеси відокремлення цільового продукту S від побічного *R* (наприклад, фільтрування, кристалізація, висушування).

Розрізняють принципову технологічну, хімічну і апаратурно-технологічну схеми процесу. Послідовна сукупність основних фізичних, хімічних і фізико-хімічних операцій, які виконуються під час переробки сировини в цільові продукти або предмети вжитку, називається принциповою технологічною схемою.

На рис 1.1 показана найпростіша принципова схема хіміко-технологічного процесу, що включає фізичні операції підготовки сировини 1 і виділення цільового продукту 3, а також хімічне перетворення *2*. У виробничій практиці переробки сировини ці схеми бувають значно ускладнені застосуванням: 1) кількох фізичних або фізико-хімічних операцій, пов'язаних з підготовкою сировини (наприклад, подрібнення, збагачення, сушіння); 2) кількох хімічних процесів під час перетворення сировини в цільовий продукт і очищення його від небажаних домішок; 3) регенерації реагента і перетворення побічного продукту у другий цільовий продукт.

Принципова схема включає опис основних технологічних операцій пов'язаних з виготовленням цільових продуктів. У випадку комплексної переробки сировини на схемах подаються пронеси виготовлення основного і побічного продуктів (напівпродуктів).

Послідовна сукупність хімічних реакцій, що відбуваються під час перетворення сировини в цільовий продукт, називається *хімічною схемою* процесу. Наприклад, спрощену хімічну схему виробництва оксиду алюмінію з бокситів, що містять основний породоутворюючий



мінерал гідраргіліт — $Al(OH)_3$, можна подати у вигляді

На спрощеній хімічній схемі процесу подано основні хімічні реакції. Насправді ж у процесі переробки бокситів поряд з основними відбуваються й побічні реакції взаємодії мікрокомпонентів (галію, ванадію, хрому та ін.) з лужним розчином. Комплексна переробка мінеральної сировини включає добування цінних побічних продуктів (оксидів галію і ванадію), а також переробку червоних шламів на чавун, глиноземні шлаки, будівельні матеріали й інші продукти.

Послідовна сукупність процесів переробки сировини в цільовий продукт або предмети вжитку, що включає апаратурне оформлення і допоміжне устаткування, а також визначає матеріальні потоки, називається *апаратурно-технологічною* (технологічною) *схемою* виробництва.

Як приклад, порівняємо принципову технологічну й апаратурно- технологічну схеми виробництва сульфату алюмінію з гідроксиду алюмінію. Цей процес описується такою хімічною схемою:

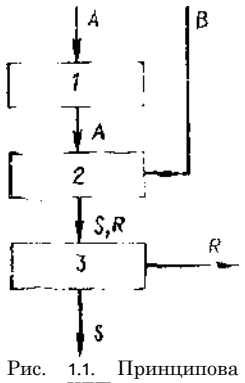


Рис. 1.1. Принципова схема ХТП

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + (n-6)\,H_2O = Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O. \qquad (1.2)$$

Принципова технологічна схема включає чотири основні операції (рис. 1.2). З гідроксиду алюмінію і води готують суспензію в апараті з мішалкою (фізичний процес 1), яку потім подають у реактор, де відбувається хімічна взаємодія (хімічний процес *2)* за реакцією (1.2). Добутий концентрований розчин сульфату алюмінію (плав) кристалізується під час охолодження па повітрі на столі-кристалізаторі (фізичний процес 3). Шматки закристалізованого сульфату алюмінію

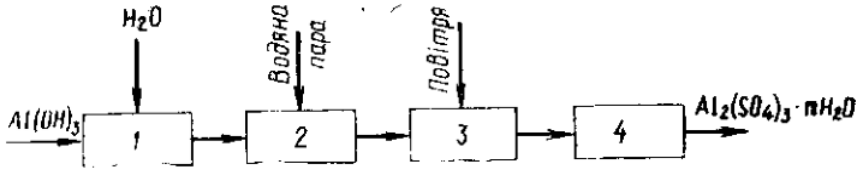


Рис. 1.2. Принципова схема добування сульфату алюмінію з гідроксиду алюмінію

подрібнюють (фізична операція *4*) і подають на склад для відправлення споживачеві. На апаратурно-технологічній схемі (рис. 1.3) подано основні апарати і допоміжні установки, в яких відбуваються описані вище процеси.

Принципові технологічні й апаратурно-технологічні схеми поділяються на *відкриті* (з відкритим ланцюгом) і *циклічні* (замкнуті, кругові, циркуляційні). У схемах з відкритим ланцюгом усі речовини, які реагують, проходять через ряд апаратів лише один раз (проточна схема). За такою схемою оформляють виробництва, в яких процеси відбуваються з високим ступенем перетворення речовин або з великим виходом цільового продукту (виробництво сульфату алюмінію, оксиду титану (IV) та ін.). У циклічних (циркуляційних) схемах відбувається багаторазове повернення в той самий апарат усіх або одного з реагентів до досягнення заданого ступеня перетворення вихідних речовин. Прикладом циклічних схем може бути синтез аміаку (рис. 1.4), спиртів.

Циклічні схеми дають можливість переробляти сировину з високим виходом цільового продукту і значно зменшувати кількість відходів, стічних вод і шкідливих викидів в атмосферу, а отже, менше забруднювати навколишнє середовище.

Хіміко-технологічні процеси можуть відбуватися в апаратах періодичної і безперервної дії (відповідно періодичні і безперервні схеми. Безперервні схеми характеризуються великою продуктивністю, їх можна легко автоматизувати.

У багатьох випадках (особливо коли здійснюються гетерогенні процеси) застосовують комбіновані схеми, у яких одна з реагуючих фаз проходить послідовно ряд апаратів один раз, а інша фаза багато разів циркулює через деякі апарати. За схемою, відкритою відносно газової фази і циклічною відносно рідкої фази, працюють системи очистки газових сумішей від оксидів вуглецю (IV) і вуглецю (II), оксиду сірки IV), сірководню тощо.

Основною характеристикою хіміко-технологічного процесу є *технологічний режим,* що являє собою сукупність факторів (параметрів), які впливають на швидкість процесу, вихід і якість продукту. Параметри процесу визначаються умовами його проходження. Їх вибирають з розрахунку досягнення найвищої економічної ефективності не окремої операції, а всього виробництва в цілому.

Основними параметрами технологічного режиму є температура, тривалість процесу, концентрація реагуючих речовин та їх доза, тиск, умови застосування каталізатора та його активність, спосіб та інтенсивність перемішування тощо. Велика кількість різних параметрів

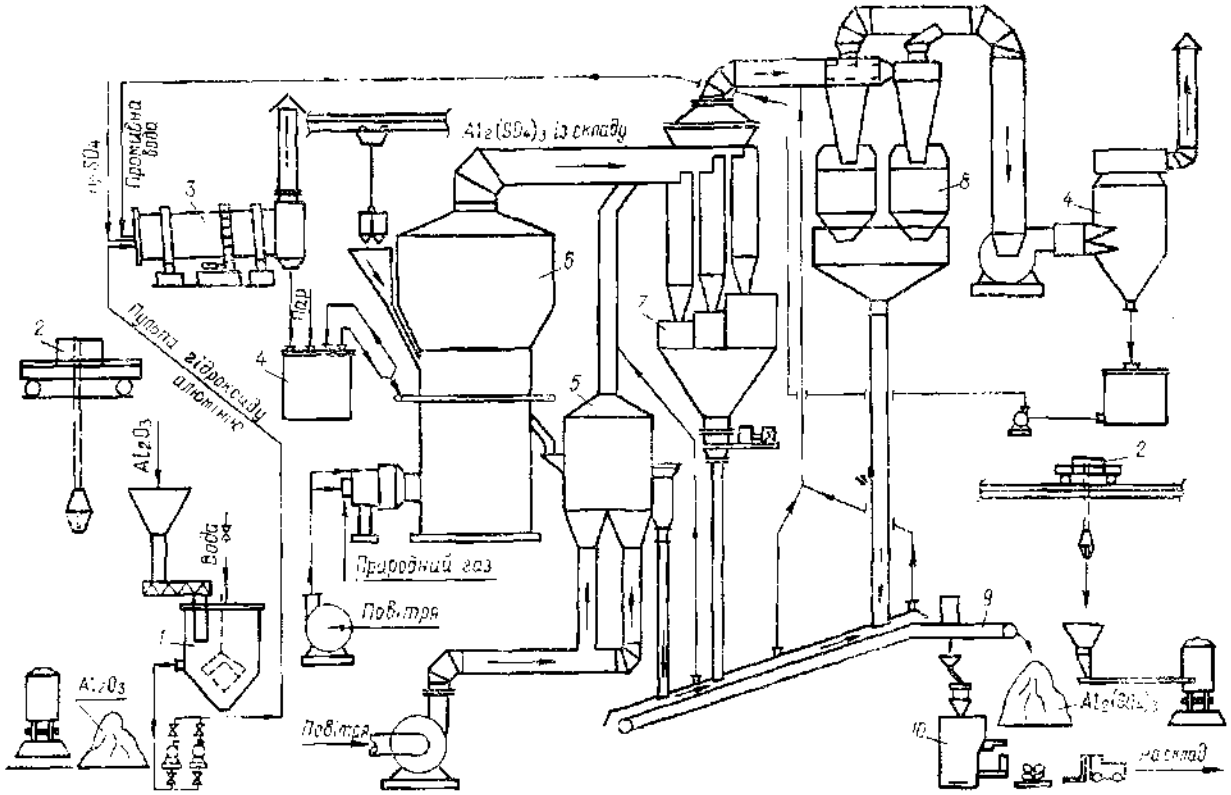


Рис. 1.3. Апаратурно-технологічна схема виробництва сульфату алюмінію з гідроксиду алюмінію безперервним способом:

1 — репульпатор; *2* — мостові крани; *3* — барабанний реактор; *4* — збірник плаву; *5* — холодильник «КІШ»; *6* — апарат «КІШ»; *7* — батарейний циклон; *8* — циклон; *9* — стрічковий конвеєр; *10* — напівавтомат для розфасування

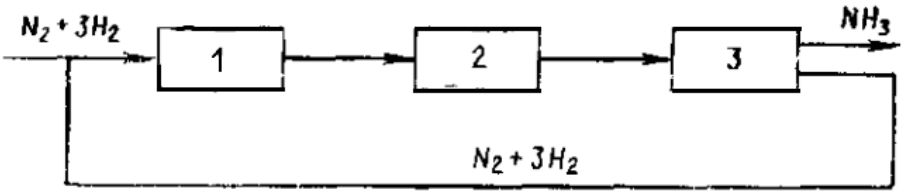


Рис. 1.4. Циклічна (циркуляційна) схема синтезу аміаку:
1 – стиск газової суміші; *2* — хімічна взаємодія;
5 — виділення аміаку

утруднює їх аналіз й оптимізацію навіть з використанням ЕОМ. Для спрощення оптпмізації аналізують лише основні параметри, які мають вирішальний вплив. Оптимальне значення параметрів технологічного режиму визначають за умов досягнення максимальної продуктивності устаткування, високої продуктивності праці з максимальним виходом і високою якістю цільового продукту.

Одним з основних елементів апаратурно-технологічної схеми є хімічний реактор. *Хімічним реактором* називається апарат, в якому відбуваються хіміко-технологічні процеси, що включають хімічні реакції і масоперенос (колони синтезу, печі, контактні апарати, реактори з мішалками тощо). На режим роботи апарата значною мірою впливає інтенсивність перемішування реагуючих мас. За гідродинамічним режимом розрізняють два граничні випадки перемішування реагуючих компонентів і продуктів реакції: повне змішування й ідеальне витіснення.

У випадку *повного змішування* в реакторі проточного типу концентрація компонентів однакова в усьому об'ємі апарата від точки введення вихідних реагентів до виведення продуктів реакиії. Причому в усьому реакційному об'ємі параметри технологічного процесу — темперратура, концентрація, швидкість реакції, ступінь перетворення компонентів тощо — вирівнюються миттєво. В разі *ідеального витіснення* реагуючі компоненти не змішуються з продуктами реакції, проходять ламінарним потоком через весь об'єм апарата. У цьому випадку відзначається стабільний градієнт концентрації у кожному перерізі апарата і плавна зміна концентрації компонентів у напрямі руху потоку реагентів.

Реактори можуть поділятися за різними параметрами технологічного режиму. На детальній їх класифікації ми не зупинятимемось, оскільки цей процес розглядається в курсі «Процеси та апарати хімічної технології». Як приклад можна відзначити, що залежно від температурного режиму і процесів, які в них проходять, бувають реактори: ізотермічні, адіабатичні і політермічні (програмно-регульовані), В *ізотермічних реакторах,* температура стабільна в усьому реакційному об'ємі. В *адіабатичних реакторах* процеси відбуваються за відсутності теплообміну з навколишнім середовищем, тобто вся теплота реакції акумулюється потоком реагуючих компонентів. У *політермічних реакторах* відбувається часткове підведення (відведення) теплоти відповідно до заданої програми.

Вибір типу реактора залежить від характеристики сировини, яку переробляють, параметрів

технологічного режиму і визначається техніко-економічними міркуваннями.До реакторів ставлять такі основні вимоги: високий вихід цільового продукту, максимальні селективність процесу, продуктивність та інтенсивність роботи, мінімальні затрати енергії на перемішування й транспортування матеріалів через реактор, раціональне використання теплоти екзотермічних реакцій або теплоти, підведеної в реактор, простота керування, стабільність режиму і безпечність роботи, низька вартість виготовлення і ремонту реактора, надійність в експлуатації.

1.2. Стехіометричні розрахунки

Стехіометричні розрахунки виконують для оцінки техніко-економічної ефективності діючих підприємств, і тих, що проектуються, проведення конструкційних розрахунків виробничого устаткування і комунікацій. Звичайно застосовують два способи стехіометричних розрахунків: складають стехіометричний баланс або використовують рівняння, що дають змогу швидко виконати стехіометричні обчислення (наприклад, визначити ступінь перетворення компонентів, вихід продукту, витратні коефіцієнти для сировини й енергії, провести облік матеріалів і планування сировинних та енергетичних ресурсів, потрібних для виробництва продукції, виявити передумови і напрями оптимізації процесу).

Часто при проведенні стехіометричних розрахунків виникає потреба обчислень об'ємів, тисків, густини або вологості газів, які беруть участь у процесі, а також визначення густини сумішей і концентрацій компонентів, тобто виконання простих фізичних розрахунків.

У загальному випадку реакційна суміш містить вихідні речовини, які вводять в апарат, і речовини, що беруть участь у хімічних перетвореннях (наприклад, проміжні, кінцеві — цільовий продукт, побічні, відходи). В реакційній суміші можуть міститися також речовини, що впливають на хід перетворень, але після завершення реакцій залишаються без змін (каталізатори, інгібітори) та інертні речовини (інерти), які не беруть участі в реакції. Наявність цих компонентів у реакційній суміші значно ускладнює стехіометричні розрахунки.

Важливими факторами, що визначають досконалість хіміко-технологічного процесу, є *витратні коефіцієнти* β — величини, що характеризують ступінь витрати різних видів сировини, води, енергії на одиницю виробленої продукції. Наприклад, для витратного коефіцієнта для сировини розрахунковий вираз має вигляд

$$\beta = \frac{Q_{m(V)}}{Q_{m(V)}x} \qquad (1.3)$$

де Q_m — масова витрата сировини, кг; Q_V — об'ємна витрата сировини, м^3; x — ступінь перетворення сировини в цільовий продукт.

Розрізняють *теоретичні* $\beta_Т$ і *практичні* $\beta_п$ витратні коефіцієнти. Теоретичні витратні коефіцієнти обчислюють за рівнянням хімічної реакції, що лежить в основі добування цільового продукту. Практичні витратні коефіцієнти, як правило, перевищують теоретичні, що може бути зумовлено утворенням побічних продуктів реакції й від-ходів виробництва, механічними втратами. Тому $\beta_П$ обчислюють за рівнянням (1.3) з урахуванням проходження побічних реакцій і виробничих втрат ($Q_m^П$) на всіх стадіях процесу переробки сировини в цільовий продукт:

$$\beta = \frac{Q_m + Q_m^П}{Q_m x},$$

де $Q_m + Q_m^П$ — практична масова витрата сировини.

Ступінь перетворення, як міру повноти проходження реакції, можна виразити через відношення зміни кількості речовини, що зазнає перетворення, до початкової кількості цієї речовини:

$$x = \frac{n_0 - n}{n_0} = \frac{m_0 - m}{m_0}$$

(величини з індексом «0» належать до кількості молів *n* або маси *m* вихідних речовин у початковий момент їх перетворення, а величини без індекса — до кінцевої кількості молів (маси) вихідних речовин).

Ступені перетворення кожної з вихідних речовин, взятих у стехіометричному співвідношенні, однакові. Якщо ж вихідні речовини вступають у реакції не в стехіометричному співвідношенні, то значення ступеня перетворення x залежить від того, для якої речовини цю величину обчислюють. Наприклад, для речовини *A* за реакцією (1.1)

$$x_A = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}}, \qquad (1.4)$$

де c_{A_0}, c_A — відповідно концентрації вихідної й кінцевої речовин.

Для реакцій, що відбуваються без зміни об'єму, ступінь перетворення виражається через зміну концентрацій реагуючих речовин і визначається за рівнянням (1.4).

Коли визначають ступінь перетворення, то враховують співвідношення мас реагуючих компонентів і зміну об'єму системи у процесі реакції. Якщо об'єм реакційної суміші змінюється протягом процесу, то у функціональну залежність $c = f(x_A)$ вводять відносну зміну об'єму системи ε_V, яка для даного процесу є сталою величиною:

$$\varepsilon = \frac{V_{x_{A=1}} - V_{x_{A=0}}}{V_{x_{A=0}}} = \frac{V_{x_{A=1}}}{V_{x_{A=0}}} - 1; \quad \frac{V_{x_{A=1}}}{V_{x_{A=0}}} = \varepsilon + 1, \qquad (1.5)$$

звідки

$$V_{x_{A=1}} = V_{x_{A=0}}(\varepsilon + 1).$$

У випадку, коли процес проходить не до кінця, відносна зміна об'єму системи буде пропорціональна ступеню перетворення x_A, і поточне значення ε_{x_A} визначатиметься за залежністю

$$\varepsilon_{x_A} = \varepsilon x_A. \qquad (1.6)$$

З урахуванням (1.6) залежність поточного значення об'єму системи V_x від ступеня перетворення x_A можна записати у вигляді

$$\mathrm{V_x} = V_{\mathrm{x=0}}\left(1 + \varepsilon_{x_A}\right) = V_{x_{A=0}}(1 + \varepsilon x_A).$$

Тоді в загальному випадку концентрацію речовини n_{c_A}при стехіометричному складі вихідної суміші можна записати

$$c_A = \frac{n_A}{V_x} = \frac{n_{A_0}(1 - x_A)}{V_{\mathrm{x=0}}(1 + \varepsilon \mathrm{x_A})} = \frac{c_{A_0}(1 - x_A)}{1 + \varepsilon \mathrm{x_A}}. \qquad (1.7)$$

З рівняння (1.7) визначимо:

$$x_A = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0} + \varepsilon c_A}.$$

Для нестехіометричпого складу суміші або суміші, до якої входять інертні компоненти, слід брати до уваги, що у процесі взаємодії змінюється об'єм не всієї системи, а лише тієї її частини, яка пов'язана з її реагуючими компонентами. Це враховується часткою стехіометричної суміші вихідних реагентів β_c в реакційній суміші, яку визначають за рівняннями

$$\beta_c = \frac{N_{A_0} + \frac{b}{a} N_{A_0}}{1} \quad (1.8)$$

$$\beta_c = \frac{c_{A_0} + \frac{b}{a} c_{A_0}}{100} \quad (1.9)$$

для концентрацій, виражених відповідно у мольних частках (1.8) і одиницях концентрації (1.9); *а* і *Ь* — стехіометричні коефіцієнти реакції (1.1) (при стехіометричному складі вихідної суміші $\beta_c = 1$).

Отже, поточний об'єм системи V_x складається з частини об'єму, який бере участь у реакції і змінюється відповідно до стехіометричних коефіцієнтів реакції $V_з$ і частини, що не бере участі в реакції, тобто яка залишається незмінною $V_н$:

$$V_x = V_з + V_н; \quad (1.10)$$

$$V_з = V_{x=0} \beta_c (1 + \varepsilon x_A); \quad (1.11)$$

$$V_н = V_{x=0} (1 - \beta_c) \quad (1.12)$$

Значення відношення $\frac{V_{x_{A=1}}}{V_{x_{A=0}}}$, яке потрібне для розрахунку ε за рівнянням (1.5), для реакції (1.1) подається залежністю

$$\frac{V_{x_{A=1}}}{V_{x_{A=0}}} = \frac{n+s+\ldots}{a+b+\ldots},$$

звідки

$$\varepsilon_V = \frac{n+s+\ldots}{a+b+\ldots} - 1.$$

На основі рівнянь (1.10) — (1.12) визначають концентрацію компонента *А* в суміші нестехіометричного складу:

$$c_A = \frac{n_A}{V_з + V_н} = \frac{n_{A_0}(1 + x_A)}{V_{x=0}\beta_c(1 + \varepsilon x_A) + V_{x=0}(1 - \beta_c)} = \frac{c_{A_0}(1 - x_A)}{\beta_c \varepsilon_V x_A \pm 1}$$

звідки

$$x_A = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0} + c_A \beta_c \varepsilon}.$$

У реальних технологічних процесах ступені перетворення вихідних речовин не дорівнюють один одному, оскільки співвідношення мас сировини у вихідній реакційній суміші звичайно нестехіометричне. Зв'язок між ступенем перетворення речовини A — X_A і ступенем перетворення речовини B — X_B можна установити за допомогою стехіометричного рівняння, відповідно до якого кількості реагуючих речовин пов'язані співвідношенням

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \ldots$$

або в інтегральній формі

$$n_{A_0} - n_A = \frac{a}{b}\left(n_{B_0} - n_B\right) = \ldots \qquad (1.13)$$

Поділивши рівняння (1.13) на добуток $n_{A_0} n_{B_0}$, дістанемо

$$\frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0} n_{B_0}} = \frac{a}{b} \frac{n_{B_0} - n_B}{n_{A_0} n_{B_0}}.$$

Враховуючи означення $x_A i\ x_B$, цю залежність можна перетворити так:

$$\frac{x_A}{n_{B_0}} = \frac{a}{b} = \frac{x_B}{n_{A_0}},$$

звідки

$$x_B = \frac{n_{A_0}}{n_{B_0}} \frac{b}{a} x_A.$$

Важливою характеристикою хіміко-технологічного процесу є вихід продукту, під яким розуміють відношення кількості фактично добутого продукту $m_ф$ до максимальної кількості його $m_м$, яку можна було б дістати із заданої кількості вихідної речовини за умови повного її перетворення (максимального ступеня перетворення)

$$x' = m_ф / m_М. \qquad (1.14)$$

Для хімічних реакцій максимальну кількість продукту визначають як за кількістю основної вихідної речовини, виходячи з рівняння реакції. Як основну речовину переважно беруть найцінніший компонент, якого в реакційній суміші, як правило, недостатньо порівняно із стехіометричною кількістю. Так, у випадку виробництва сірчаної кислоти з елементарної сірки за реакцією

$$S + O_2 = SO_2 \qquad (1.15)$$

основним реагентом вважають сірку, оскільки другий реагент (кисень) входить до складу повітря і є не таким цінним.

Для процесів міжфазної масопередачі (абсорбції, десорбції, випаровування, конденсації тощо) за максимальну кількість беруть усю

кількість речовини віддаючої фази, що переходить в іншу фазу. Так, у випадку очистки газів від сірководню у процесі абсорбції основним компонентом вважають H_2S.

У процесах масообміну таке вилучення основного компонента характеризують ступенем абсорбції (десорбції тощо). Ступінь перетворення, або міжфазного переходу, компонента визначається відношенням кількості витраченого основного компонента до його загальної вихідної кількості (кількості на початку процесу)

$$x' = \frac{m_{\text{поч}} - m_{\text{кін}}}{m_{\text{поч}}}$$

Якщо в чисельник формули (1.14) підставити кількість продукту, добутого у стані рівноваги, то вихід називається рівноважним x_p, або теоретичним x_m. У випадку необоротних процесів, коли відбувається повне хімічне перетворення вихідної речовини в цільовий продукт, $X_p = 1$. Для оборотних процесів рівноважний вихід $X_p<1$, оскільки стан рівноваги настає у випадку неповного перетворення вихідних речовин у цільовий продукт. Рівноважний вихід звичайно визначають за константами рівноваги, взятими із спеціальної довідкової літератури.

Отже, стехіометричний розрахунок дає можливість визначити вихід продукту й установити напрям зміни параметра з метою забезпечення заданого виходу. Для проведення таких орієнтовних розрахунків доцільніше застосовувати діаграми, номограми, прості правила обчислень (правила змішування, зірки, прямої лінії; метод інертного компонента).

Важливим прийомом стехіометричних розрахунків, що дають змогу спростити обчислення, є вибір способу вираження концентрацій компонентів у суміші. Найпоширенішими способами є такі:

1) концентрація, виражена в масових частках, % (c_{m_i}, *%):*

$$c_{m_i} = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^{k} m_j} \cdot 100$$

де $m_i / \sum_{j=1}^{k} m_j$— масова частка компонента, %; $\sum_{j=1}^{k} m_j$ — сумарна маса системи, що складається з *x* компонентів, кг;

2) концентрація, виражена в молярних частках, % (N_i, %);

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{k} n_j} \cdot 100$$

де $n_i / \sum_{j=1}^{k} n_j = N_i$ — молярна частка компонента *i,* %.

Склад газових сумішей в області температур і тисків, коли можна застосувати рівняння стану ідеального газу або закон Дальтона, виражають за допомогою парціального тиску *i*-го компонента і загального тиску суміші

$$\frac{p_i}{\sum_{j=1}^{k} p_j} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{k} n_j} = N_i,$$

звідки легко обчислити молярну частку *i*-го компонента суміші.

Для рідких сумішей використовують об'ємні частки компонентів, % (c_{V_i}, %):

$$c_{V_i} = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^{k} V_j} \cdot 100,$$

де $V_i / \sum_{j=1}^{k} V_j$ — об'ємна частка *i*-го компонента, %.

Застосування цього способу обмежене, оскільки при змішуванні кількох рідин об'єм суміші *V* звичайно не дорівнює сумі об'ємів компонентів ($V \neq \sum_{j=1}^{k} V_j$). Знаючи молярні маси компонентів суміші, можна перерахувати концентрації, виражені в

масових частках, у молярні частки.

Приклад 1.1. Розрахувати витрати гідроксиду алюмінію і сірчаної кислоти, необхідні для добування 1 т сульфату алюмінію, що містить 17 % $A1_2O_3$. На виробництві застосовують 93 %-й розчин H_2SO_4 в кількості 97 % стехіометричного і гідроксид алюмінію такого складу, масова частка, *%:* 0,6 Na_2O; 0,2 SiO_2; 12 вологи; 34 втрати при прожарюванні з відрахуванням вологи; решта — гідроксид алюмінію. Ступінь розкладання гідроксиду алюмінію — 100 %.

Молекулярна маса $A1_2O_3$ — 102; $A1_2 (SO_4)_3$ — 342; H_2SO_4 — 98; Fe_2O_3 — 159,7; Na_2O — 62.

Розв'язування. Утворення сульфату алюмінію під час обробки гідроксиду алюмінію сірчаною кислотою можна подати схемою

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 + (n - 3)\, H_2O = Al_2 (SO_4)_3 \cdot nH_2O. \quad (1.16)$$

Крім того, домішки оксидів заліза (III) і натрію, що містяться в гідроксиді алюмінію, також реагують з H_2SO_4:

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2 (SO_4)_3 + 3H_2O; \quad (1.17)$$

$$Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O. \quad (1.18)$$

Вміст Al_2O_3 у сировині становить

$$100 - (0,6 + 0,2 + 0,4 + 12 + 34) = 53,16\ \%.$$

Витрата $A1_2O_3$ для утворення 1 т сульфату алюмінію становить 170 кг (за умовою задачі). Тоді витрата гідроксиду алюмінію становитиме

$$170 \cdot 100/53,16 = 319,8 \text{ кг} = 0,32 \text{ т}.$$

Витрата H_2SO_4 буде:

за реакцією (1.16):

$$0,17 \cdot 3 \cdot 98/102 = 0,49;$$

за реакцією (1.17):

$$0,32 \cdot 0,0004 \cdot 3 \cdot 98/159,7 = 0,00024;$$

за реакцією (1.18):

$$0,32 \cdot 0,006 \cdot 98/02 = 0,003;$$

сумарна витрата

$$0,49 + 0,00024 + 0,003 = 0,49324.$$

з врахуванням 97% H_2SO_4 стехіометричної кількості

$$0,49324 \cdot 0,97 = 0,4784$$

з врахуванням 93 %-го розчину H_2SO_4

$$0,4784/0,93 = 0,5144.$$

1.3. Раціональний технологічний процес і критерії його завершеності

Під раціональним хіміко-технологічним процесом розуміють такий процес, коли відбувається комплексна переробка сировини з добуванням усіх інгредієнтів,

мінімальними витратами сировини, енергії, капітальними і трудовими затратами при заданій якості, максимальному виході цільових продуктів і високій інтенсивності процесу, які не порушують екологічної рівноваги в навколишньому природному середовищі.

Виходячи з цього означення, критеріями завершеності хіміко-технологічного процесу є:

комплексна переробка сировини з добуванням усіх інгредієнтів;

максимальне вилучення (що наближається до теоретичного) цільових продуктів;

висока селективність складних хімічних процесів; мінімальні

приведені капітальні затрати;

мінімальні паливно-енергетичні затрати;

максимальна інтенсивність проходження процесів при мінімальній їх кількості;

мінімальна собівартість цільових продуктів; відсутність відходів, стічних вод і

шкідливих газових викидів;

максимальна механізація й автоматизація всіх процесів;

простота і надійність усього хіміко-технологічного процесу.

Із критеріїв завершеності процесу виходить, що оптимальним хіміко-технологічним процесом буде той, який найбільшою мірою забезпечує досягнення цих критеріїв. При цьому слід мати на увазі, що поняття про раціональний технологічний процес змінюватиметься в часі одночасно з підвищенням рівня розвитку науки і техніки Тому можливе безперервне удосконалення технологічних процесів з метою досягнення граничних значень критеріїв їх завершеності.

Як приклад розглянемо комплексну переробку колчеданних руд. Тепер колчеданні руди випалюють у печах з киплячим шаром. Відхідний газ, що містить оксид сірки (IV), переробляють на сірчану кислоту, а колчеданний недогарок, що складається переважно з оксидів заліза, використовують у виробництві цементу. Однак таку технологію переробки колчеданних руд не можна визнати раціональною, оскільки в колчеданному недогарку, крім заліза, є кольорові й благородні метали (мідь, цинк, нікель, кобальт, срібло, золото тощо), які не вилучаються, а значить безповоротно втрачаються, потрапляючи до складу будівельних матеріалів. До певного часу, коли наша країна мала багаті запаси руд кольорових і благородних металів, вилучення їх з колчеданного недогарку було нерентабельним і тому описана технологія вважалась раціональною. У зв’язку з виснаженням запасів багатих руд кольорових і благородних металів постало завдання комплексної переробки колчеданних руд з вилученням усіх корисних інгредієнтів і застосуванням раціонального хіміко-технологічного процесу переробки колчеданних руд. Таким процесом буде той, який забезпечить комплексну переробку руди з вилученням усіх інгредієнтів з мінімальними затратами.

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. У чому полягає відмінність принципової схеми хіміко-технологічного процесу під апаратурно-технологічної?
2. Написати хімічну схему добування глинозему з бокситів способом спікання.
3. На прикладі виробництва сірчаної кислоти з колчеданних руд описати принципову та апаратурно-технологічну схеми. Проаналізувати завершеність процесу.
4. Розрахувати витрату колчедану, в якому міститься 42 % S, для добування 1 т H_2SO_4. Втрати сірки лід час випалювання колчедану становлять 3,5 %, а ступінь абсорбції SO_3 — 99,9 %.
5. Визначити склад шихти (боксит, сода і вапняк) для виробництва глинозему з бокситу способом спікання. Бокситова руда має такий хімічний склад, масова частка, *%:* Al_2O_3 — 48; SiO_2 — 12; Fe_2O_3 — 18; домішки (інерти) — 2. Молярне співвідношення компонентів у спеку: $Na_2O/Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 1$ і $CaO/SiO_2 = 2$, вапняк містить 88 % $CaCO_3$, технічна сода — 25 % Na_2CO_3. Розрахунок виконати на 1 т бокситу.

Список рекомендованої літератури

1. *Общая* химическая технология: В 2 т. Т. I. Теоретические основы химической технологии / И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, Е. С. Тумаркина и др.; Под ред. И. П. Мухлепова — 4-е изд., перераб. и доп.— М. : Высш. шк,, 1984.— 256 с.
2. *Расчеты* по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Г. В. Бельченко и др.; Под ред. М. Е. Позина.— 2-е изд., перераб.— Л. . Химия, 1977.— 496 с.
3. *Расчеты* химико-технологических процессов / А. Ф. Туболкин, Е. С. Тумаркина, Э. Я. Тарат и др.; Под ред. И. П. Мухленова.— 2-е изд., перераб. и доп.— Л. : Химия, 1982.— 248 с.

Розділ 2

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

2.1. Загальні відомості

Термодинаміка вивчає макросистеми з великою масою, тому окремі мікрочастинки (молекули, атоми) або невелика їх кількість не є об'єктами дослідження. Термодинамічний аналіз дає змогу апріорі (без проведення експериментів) визначити принципову можливість проходження того чи іншого процесу, тобто указати його напрям.

Розрізняють загальну, технічну і хімічну термодинаміку. В *загальній термодинаміці* розглядаються теоретичні основи (закони та їх застосування) фізичних явищ. *Технічна термодинаміка* розглядає основні закони та їх застосування стосовно до процесів взаємного перетворення теплоти і роботи (розробка теорії теплових двигунів). У *хімічній термодинаміці* вивчається застосування її основних законів стосовно до фізико-хімічних і хімічних явищ (хімічні і фазові рівноваги, теплові ефекти і теплові баланси фізичних та хімічних процесів).

Вивчення законів фізичної й хімічної рівноваги дає змогу, використовуючи термодинамічний аналіз, розв'язувати важливі завдання у практиці хімічної технології, в тому числі і в технології неорганічних речовин:

визначати напрям процесу та оптимальні умови технологічного режиму (температуру, тиск, концентрацію реагентів тощо);

установлювати умови раціонального вилучення цільових продуктів і зменшення або виключення виходу небажаних побічних продуктів;

визначати межі стійкості добутих продуктів залежно від умов технологічного режиму;

установлювати рівноважні концентрації продуктів реакцій і максимальний їх вихід;

визначати теплові ефекти реакцій, що відбуваються, які дають можливість розраховувати теплові баланси процесів.

Хімічна термодинаміка, як і термодинаміка взагалі, будучи дедуктивною наукою, розв'язує зазначені завдання за допомогою математичного апарату й спирається на три основні закони (начала) термодинаміки.

2.2. Основні поняття та означення

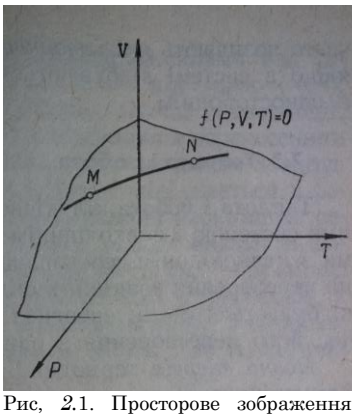
Сукупність тіл, що енергетично взаємодіють між собою і з іншими тіламн, а також обмінюються з ними речовиною, називається *термодинамічною системою.* Взаємодія термодинамічної системи (далі називатимемо просто системою) із навколишнім середовищем супроводиться передачею теплоти і виконанням роботи.

Система називається *ізольованою*, якщо вона не обмінюється енергією і речовиною з іншими системами. Якщо в системі не відбувається змін у часі (немає потоків речовини й енергії) і її незмінність не зумовлена перебігом зовнішніх процесів, то така система перебуває в *стані рівноваги.*

Стан системи характеризується *термодинамічними параметрами.* Будь-яка

властивість системи (температура, тиск, об’єм, ентропія тощо), яка є незалежною змінною і визначає стан системи, може бути термодинамічним параметром. Властивості бувають *екстенсивні* та *інтенсивні.* Екстенсивні властивості залежать від кількості речовини (об’єму та ін.), інтенсивні — не залежать від неї (температура, концентрація тощо). Термодинамічні параметри характеризують певний стан системи. Під час переходу системи з одного стану в інший зміна її властивостей не залежить від шляху переходу (процесу), а визначається початковим і кінцевим станом системи.

Оскільки в хімії й хімічній технології відбуваються процеси, під час яких система переходить з одного стану в інший, відмінний від вихідного, то в хімічній термодинаміці користуються *методом функцій.* Цей метод грунтується на незалежності зміни властивості системи від характеру процесу.



Рис, 2.1. Просторове зображення термодинамічної характеристичної *поверхні } (P,* Б, *T)* = О

Термодинамічні параметри, які визначають стан системи, функціонально взаємозв'язані: в разі зміни одного з них змінюються й інші. Рівняння, яке пов’язує термодинамічні параметри системи, що перебуває в стані рівноваги, називається *рівнянням стану.* Для чистої речовини за відсутності магнітного й електричного полів рівнянням стану є залежність $f(P, V, T) = 0$. Графічно це рівняння зображується характеристичною поверхнею, побудованою на трьох взаємно перпендикулярних осях (рис 2.1). Будь-який рівноважний стан системи зображується фігуративною точкою *M*, що лежить на характеристичній поверхні. У випадку зміни параметрів системи, тобто її стану, фігуративна точка переміщується по характеристичній поверхні, описуючи певну криву *MN*. Отже, термодинамічна поверхня являє собою геометричне місце точок, що зображають рівноважний стан системи в функціональній залежності від термодинамічних параметрів.

Процес, під час якого система, вийшовши з початкового стану і зазнавши змін, повертається в початковий стан, називається *круговим процесом,* або *циклом*

Термодинамічні процеси бувають оборотними й необоротними. *Оборотним* називається термодинамічний процес, після завершення якого взаємодіючі системи повертаються до вихідного стану. Якщо взаємодіючі системи не повертаються до вихідного стану, тобто під час проходження процесу в прямому й зворотному напрямах у системах відбуваються зміни то процес називається *необоротним.* У природі відбуваються термодинамічні необоротні процеси, оскільки всі реальні зміни супроводжуються різними втратами, спричиненими тертям, дифузією, теплопередачею, випромінюванням тощо. Термодинаміка — наука про оборотні процеси. Будь-який реальний процес може відбуватися за умов, близьких до умов проходження оборотного процесу, тобто в межах похибок експерименту його можна

вважати оборотним.

Використання поняття про оборотний процес та інших граничних уявлень (ідеальні гази й розчини, абсолютний вакуум, ізольована система тощо) дає можливість вивчати процеси у спрощеному, ідеалізованому вигляді, що полегшує їх аналіз. Одним з таких ідеалізованих понять є поняття про рівноважний стан, який характеризується незмінним у часі станом системи і відсутністю самочинних процесів.

Термодинамічний процес, під час здійснення якого система проходить через безперервний ряд рівноважних станів, називається *рівноважним процесом.* Процес, що відбувається нескінченно повільно, часто називають *квазістатичним*. Процес наливається *нєрівноважним,* якщо в системі відбуваються кінцеві зміни. Нерівноважний процес є одностороннім.

2.3. Теплота і робота

Теплота і робота кількісно характеризують форми обміну енергією між системою і навколишнім середовищем. Внаслідок взаємодії системи з навколишнім середовищем виконується робота, що витрачається иа переборення зовнішніх сил, які порушують рівновагу системи, або відбувається обмін енергією. Загальна міра матеріального руху під час його перетворення з одного виду в інший називається *енергією.*

Повна енергія термодинамічної системи поділяється на зовнішню і внутрішню. *Зовнішня енергія* включає енергію руху системи в цілому і потенціальну енергію системи в полі діючих сил. Решта енергії системи називається її *внутрішньою енергією. У* хімічній термодинаміці звичайно вивчають нерухомі системи, у яких немає зовнішнього поля. Тому повна енергія таких систем дорівнює внутрішній енергії.

Внутрішня енергія системи складається з енергії всіх видів руху і взаємодії частинок, що входять до складу системи, енергії поступального й обертального рухів молекул, коливального руху атомів, енергії міжмолекулярної взаємодії, внутрішньоатомної і внутрішньоядерної енергії тощо. Абсолютну величину внутрішньої енергії системи U визначити поки що неможливо. Але для термодинамічного аналізу цілком достатньо знати зміну внутрішньої енергії системи ΔU.

Під час взаємодії системи з навколишнім середовищем енергія може передаватися зі зміною зовнішніх параметрів системи, тобто може виконуватися робота, а також передаватися без зміни параметрів системи, тобто відбувається теплообмін в результаті передачі теплоти.

Робота процесу A являє собою кількість енергії, що передається від одного тіла до іншого під час їх взаємодії, яка не залежить від температури цих тіл і не пов’язана з перенесенням речовини від одного тіла до іншого. Величину роботи визначають сумою добутків діючих сил на відповідний шлях. Кількість роботи, яку виконує сила в один ньютон, що діє на відстані один метр, називається *джоулем.*

У випадку дії на систему єдиної сили, наприклад зовнішнього тиску, кількість роботи виражається одночленом. Для елементарного процесу, протягом якого умовно

можна вважати зовнішній тиск сталим, вираз для кількості роботи матиме вигляд PdV.

Запас внутрішньої енергії системи може змінюватися в результаті роботи, виконаної системою або зовнішніми силами над системою. Якщо система виконує роботу проти дії зовнішніх сил, то її внутрішня енергія зменшується. Якщо робота виконується зовнішніми силами над системою, то внутрішня енергія системи збільшується. Зміну внутрішньої енергії умовно беруть зі знаком «+» (плюс), якщо процес супроводжується приростом внутрішньої енергії системи, і зі знаком «—» (мінус) у випадку її зменшення.

Додатною (+А**)** в термодинаміці вважають роботу, яку виконує система над зовнішнім середовищем (дисоціація, пароутворення, розширення газу). Якщо робота виконується зовнішніми силами над системою (наприклад, стискання газу), її вважають від'ємною (—A). Енергія, що передається від одного тіла до іншого під час їх взаємодії, яка залежить від температури цих тіл і не пов'язана з перенесенням речовини від одного тіла до іншого, називається *теплотою процесу.*

Виділення або поглинання теплоти Q системою відбувається в результаті порушення теплової рівноваги між системою і зовнішнім середовищем. Теплоту, яку система дістає іззовні, умовно вважають додатною (+Q), а теплоту, що відводиться від системи,— від'ємною (-Q). Тепловий ефект екзотермічної хімічної реакції є від'ємним, а ендотермічної — додатним. Якщо процес викопується без теплообміну із зовнішнім середовищем, тобто система не дістає і не віддає теплоту, то він називається *адіабатичним.*

2.4. Математичний вираз першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки розглядається як постулат, що виходить із узагальнення багаторічного досвіду. Він є окремим випадком закону збереження маси і розглядає збереження енергії при перетвореннях одних форм руху матерії в інші. Є різні формулювання першого закону термодинаміки. Так, згідно з Гельмгольцем, *енергія в природі не зникає і не виникає знову, а лише переходить з одного виду в інший.* Отже, якщо в якому-небудь процесі енергія одного виду зникає, то замість неї виникає енергія іншого виду, причому в точно еквівалентній кількості.

Формулювання першого закону термодинаміки часто подають у більш загальному вигляді: вічний двигун (перпетуум мобіле) першого роду неможливий.

Відповідно до першого закону термодинаміки підведена із зовнішнього середовища кількість теплоти частково витрачається на виконання роботи δA, а частково — на зміну внутрішньої енергії системи :

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Енергія системи, як функція її стану, складається з трьох частин: 1) кінетичної енергії руху системи; 2) потенціальної енергії, зумовленої положенням системи у зовнішньому полі (при незмінному термодинамічному стані системи); 3) внутрішньої енергії. Так, у випадку руху рідини в каналі виконується робота δA, що дорівнює сумі робіт зміни об'єму $V\ (PdV)$, протидії VdP, кінетичної $d(\frac{v^2}{2})$ і потенціальної gdh енергії (v, g, h — відповідно швидкість руху, прискорення вільного падіння і висота від умовного нульового рівня):

$$\boldsymbol{\delta Q = dU + PdV + VdP + d\left(\frac{v^2}{2}\right) + gdh + \delta A_C} \qquad (2.1)$$

У хімічній термодинаміці розглядають нерухомі системи за відсутності зовнішнього поля. У цьому випадку повна енергія системи дорівнює внутрішній її енергії і складається з кінетичної енергії руху молекул (поступальний і обертальний рухи), міжмолекулярної енергії, зумовленої взаємним притяганням і відштовхуванням частинок, внутрішньомолекулярної енергії, енергії електронного збудження, внутрішньоядерної енергії, променистої енергії і гравітаційної енергії, зумовленої притяганням частинок одна до одної. При цьому вся підведена до системи теплота витрачається на зміну її внутрішньої енергії $\Delta U = U_2 - U_1$ і на виконання роботи

$$Q = \Delta U + A \qquad (2.2)$$

З цього рівняння можна зробити такі висновки. Якщо процес відбувається при U = const або $\Delta U = 0$, то $Q = A$. У цьому випадку вся теплота, підведена до системи, витрачається на виконання роботи, а робота, здійснена над системою, цілком перетворюється у теплоту, що виділяється.

Якщо теплового обміну між системою і зовнішнім середовищем немає (адіабатичний процес), то $Q = 0$. Тоді рівняння (2.2) матиме вигляд

$$0 = dU + PdV$$

звідки

$$-dU = PdV \text{ або } \int_1^2 PdV = U_1 - U_2$$

У цьому випадку система виконує роботу розширення за рахунок зменшення запасу її внутрішньої енергії. При $A = 0$ маємо $Q = \Delta U$, тобто, коли система не виконує роботу розширення, вся підведена до системи теплота цілком витрачається на збільшення запасу її внутрішньої енергії.

2.5. Ентальпія

Якщо хімічний процес відбувається при сталому зовнішньому тиску (ізобарний процес), а інші сили не впливають і ними можна знехтувати, то рівняння (2.1) набуває вигляду:

$$\delta Q = dU + PdV;$$

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Прийнявши

$$H = U + PV,$$

дістанемо

$$\boldsymbol{Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H}$$

Сума $U + PV$, позначена H, називається *ентальпією.* Вона являє собою термодинамічну функцію, що є, як і внутрішня енергія, повним диференціалом функції стану $\oint dH = 0$.

Тепловий ефект хімічної реакції, що відбувається при сталому тиску Q_P, дорівнює

зменшенню ентальпії $-\Delta H$ при переході системи із стану з більшою ентальпією H_1 у стан з меншою ентальпією H_2:

$$Q_P = -(H_2 - H_1) = -\Delta H.$$

З урахуванням зміни ентальпії

$$dH = dU + d(PV).$$

Рівняння (2.1) при цьому набуває вигляду

$$\delta Q = dH + d\left(\frac{v^2}{2}\right) + gdh + \delta A_C$$

П р и к л а д 2.1. Водень кількістю речовини 10 г перебуває під тиском 0,5 МПа при температурі 0 °С. Після розширення *(p* = const) газ зайняв об'єм 50 л. Визначити виконану роботу, кількість одержаної газом теплоти і зміну внутрішньої енергії.

Розв'язування,. Роботу розширення газу визначимо за рівняннями:

$$A = p(V_2 - V_1);$$

$$V_1 = n\frac{RT_1}{p} = \frac{g}{M}\cdot\frac{RT_1}{p};$$

$$A = p\left(V_2 - \frac{g}{M}\cdot\frac{RT_1}{p}\right) = 5\left(50 - \frac{10}{2}\ 0.082\cdot\frac{273}{5}\right)101.33 = 13991\ \text{Дж} = 13{,}99\ \text{кДж}$$

Взявши $c_P = 29.3$ Дж/(моль · К), визначимо кількість одержаної газом теплоти за рівнянням:

$$Q = nc_P(T_2 - T_1) = \frac{g}{M}c_p(T_2 - T_1).$$

Якщо

$$T_2 = \frac{pV_2}{nR} = \frac{MpV_2}{gR}, \text{ то}$$

$$Q = \frac{g}{M}c_p\left(\frac{MpV_2}{gR} - T_1\right) = \frac{10}{2}\cdot 7\left(\frac{2\cdot 5\cdot 50}{10\cdot 0.82} - 273\right)\cdot 4.184\cdot 10^{-3} = 49.3\ \text{кДж}$$

Зміну внутрішньої енергії визначають за рівнянням

$$\Delta U = Q - A = 49.3 - 13.99 = 35.31\ \text{кДж}.$$

2.6. Теплоємність і методи її обчислення

Знаючи величину теплоємності речовини, можна обчислити витрати теплоти на її нагрівання. За температурною залежністю теплоємності можна визначити ентропію, вплив температури на тепловий ефект реакції, обчислити фізико-хімічні параметри в стані хімічної рівноваги. Теплоємність важливо вивчати для з’ясування структури речовини і характеру руху молекул у рідині.

Величину ентальпії будь-якої речовини при заданій температурі можна визначити за стандартною ентальпією (при *P* = 0,1 МПа, *T* = 273,15 К) і експериментально установленою теплоємністю.

З математичного виразу першого закону термодинаміки

$$dQ = dU + dA$$

виходить, що

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT}$$

Величина

$$c = \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ}{dt}$$

назішлеться *теплоємністю* і являє собою кількість теплоти, потрібної для підвищення температури певної кількості речовини на один градус за відсутності фазового переходу і зміни її складу.

Середню теплоємність с визначають з виразу

$$c = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

де Q — кількість теплоти, при підведенні (відведенні) якої до системи температура її підвищується (знижується) від T_2 до T_1.

Розрізняють *питому* (розраховану на 1 г речовини) і *молярну* (на 1 моль) теплоємності, які мають відповідно такі одиниці: Дж/(г * К) і Дж/(моль * К).

Оскільки Q залежить від шляху процесу, то від нього також залежить величина теплоємності. Остання змінюється від $+\infty$ до $-\infty$ при ізотермічному процесі відповідно підведення або відведення теплоти.

У розрахунках частіше використовують теплоємність при сталому тиску c_P (ізобарну теплоємність)

$$c_P = (\frac{\partial Q}{\partial T})_P = (\frac{\partial H}{\partial T})_P \qquad (2.3)$$

і теплоємність при сталому об'ємі (ізохорну теплоємність)

$$c_V = (\frac{\partial Q}{\partial T})_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V.$$

Звичайно $c_P > c_V$, оскільки при ізохорному нагріванні вся теплота, що підводиться до тіла, витрачається лише на збільшення його внутрішньої енергії, а при ізобарному нагріванні одна частина теплоти витрачається на збільшення його внутрішньої енергії, а інша частина — на роботу розширення. Для 1 моль ідеального газу зв’язок між c_P і c_V виражається залежністю

$$c_P - c_V = R \qquad (2.4)$$

де R — універсальна газова стала, чисельна величина якої залежить від прийнятих одиниць тиску, об’єму і температури.

Для твердого стану речовини різниця між c_P і c_V незначна, залежність між ними виражається рівнянням

$$c_P - c_V = T\,\frac{\alpha^2}{z}\,V_0,$$

де α — термічний коефіцієнт розширення; z — коефіцієнт стиску; V_0 — молярний об’єм речовини при $T = 0$ К.

Значення α і z визначають за рівняннями

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$z = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Величина теплоємності залежить від природи речовини, її кількості й агрегатного стану, температури, тиску та інших умов перебігу процесу. Гази з подібною будовою молекул мають близькі значення теплоємностей. З ускладненням будови молекули теплоємність зростає, наприклад, теплоємність пари вуглеводнів збільшується зі зростанням їх молекулярної маси.

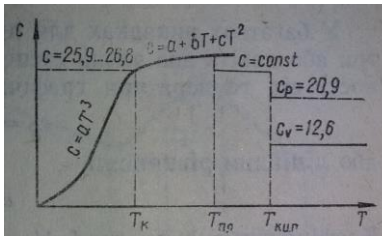


Рис. 2.2. Якісна характеристика залежності теплоємності від температури

Значення теплоємності визначають експериментально або обчислюють за рівнянням (2.3) з врахуванням зміни ентальпії. Для обчислення теплоємності використовують також емпіричні співвідношення.

За правилом Дюлонга і Пті, яке справджується для невеликого інтервалу кімнатних температур, теплоємність елементів, що перебувають у твердому стані (добуток атомної маси елемента на його питому теплоємність), є приблизно сталою величиною: $m_a c$ = 25,9... 26,8 Дж/(моль • К). Виняток з цього правила становлять бор, вуглець і кремній.

Приблизну теплоємність хімічних сполук можна обчислити за правилом адитивності Неймана, відповідно до якого молярна теплоємність хімічних сполук, що перебувають у твердому стані (добуток молекулярної маси сполуки на її питому теплоємність), дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, що входять до складу даної сполуки, З врахуванням правила Дюлонга і Пті для сполуки, що складається з *n* атомів, можна записати:

$$m_a c = n\ (25{,}9\ldots 26{,}8)\ \text{ДжДмоль * К).} \qquad (2.5)$$

П р и к л а д 2.2. Визначити теплоємність $NaAlO_2$.

Розв'язування. Молекула алюмінату латрію $NaAlO_2$, складається з чотирьох атомів. Отже, молярна теплоємність цієї сполуки відповідно до рівняння (2.5) дорівнює 26.4 * 4 = 105,6 Дж/(моль * К).

Температура значною мірою впливає на величину теплоємності. Для різних інтервалів температур цей вплив неоднаковий (рис. 2.2). З графіка виходить, що при низьких температурах для металів, які перебувають у твердому стані, залежність теплоємності **c** від температури зображується кубічною параболою і в більшості випадків добре описується напівемпіричним рівнянням Дебая

$$c_V = aT^3 \qquad (2.6)$$

де *a* — коефіцієнт, що залежить від природи металу.

З підвищенням температури від кімнатної $T_к$ до температури плавлення $T_{пл}$ теплоємність зростає до 29,3—33,5 Дж/(моль*К). На ньому відрізку теплоємність звичайно виражають емпіричними рівняннями у вигляді степеневих рядів:

$$c_P = a + bT + cT^2 + \cdots \qquad \textbf{(2.7)}$$

та

$$c_V = a' + b'T + c'T^2 + \cdots \qquad (2.8)$$

У багатьох випадках для практичних розрахунків достатньо мати три або навіть два члени степеневого ряду. Тоді залежність теплоємності від температури графічно зображується рівнянням параболи

$c_P = a + bT + cT^2$ (2.9)

або лінійним рівнянням

$c_P = a + bT.$ (2.10)

Коефіцієнти *a, b, c*... та *a', b', c'* ... визначають за експериментальними даними або за довідниками.

Якщо у рівняння

$$c = \frac{1}{T_2 - T_1}\int_1^2 cdT$$

підставити значення справжньої теплоємності з рівняння (2.7), то дістанемо значення середньої теплоємності:

$$c = \frac{1}{T_2-T_1}\int_1^2 (a + bT + cT^2)dT = \frac{1}{T_2-T_1}\left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)\right] = a + \frac{b}{2}(T_1 + T_2) + \frac{c}{3}(T_1^2 + T_1T_2 + T_2^2) \quad (2.11)$$

Рівняння (2.8) запропонував Келлі для випадків, коли при відносно низьких температурах (див. рис. 2.2, $T < T_к$) кривизна збільшується, а при високих температурах залежність теплоємності стає майже лінійною.

В основу теорії температурної залежності теплоємності покладено методи статистичної фізики. За допомогою квантової теорії і спектральних досліджень значення теплоємності можна визначити точніше. Теплоємність реальних газів залежить від тиску і температури. З підвищенням температури ефект впливу тиску зменшується. Тиск особливо сильно впливає поблизу кривої насичення, зокрема в критичній і надкритичній областях, оскільки в критичній точні значення c_V досягає максимуму, а $c_P = \infty$.

Значення теплоємності для рідини завжди менше, ніж для речовини, що перебуває в твердому стані. При підвищенні температури рідини аж до температури кипіння її теплоємність залишається сталою величиною. Теплоємності рідин більші за теплоємності газів при одній і тій самій температурі. Теплоємності розчинів можна визначити за рівнянням

$$c = n_1c_1 + n_2c_2 + n_3c_3 + \cdots,$$

де n_1, n_2, n_3 ... — кількості молів компонентів; $c_1, c_2, c_3, \ldots$ — парціальні мольні теплоємності компонентів.

Рис. 2.3. Графічний метод оинначення поправки на теплообмін при калориметричних вимірюваннях

Часто в наближених розрахунках можна брати питому теплоємність рідин у межах 1,7—2,5 Дж/(г * К). У випадку невеликих тисків теплоємність насиченої пари беруть у межах 2/3 від теплоємності рідини. Теплоємність твердої речовини при середніх температурах приблизно в 2 рази більша за теплоємність цієї ж речовини н газоподібному стані. Більшість металів у газоподібному стані є одноатомними і їх теплоємності визначають такими величинами: $c_P = 20.9$ та $c_V = 12.6$ Дж/(моль*К).

Відомо багато різних способів визначення теплоємності. Далі розглянуто калориметричні способи, які дають змогу визначити середню теплоємність. Суть одного з них полягає в тому, що досліджувану речовину в запаяній ампулі нагрівають у печі до заданої температури T_2, а потім після певної витримки її швидко занурюють у калориметр. Теплова енергія речовини, що знаходиться в ампулі, передається рідині калориметра доти, поки їхні температури зрівняються. Щоб прискорити процес вирівнювання температур, рідину в калориметрі інтенсивно перемішують. Кількість теплоти Q, відданої речовиною під час охолодження від заданої температури T_2 до T_1, визначають за підвищенням температури рідини в калориметрі за допомогою точного термометра. Калориметр, що містить суміш льоду з водою, називається льодяним і кількість переданої калориметру теплоти вимірюють за зменшенням об'єму суміші внаслідок танення льоду. Як калориметр можна використати також масивний блок з червоної міді (мідний калориметр), у якому висвердлено порожнину для розміщення в ній попередньо нагрітої ампули. Температура фіксується кількома диференціальними термопарами, холодні спаї яких розміщені у мідному блоці, а гарячі — в печі.

Помилки, шо виникають при визначенні теплоємності, в основному зумовлені наявністю теплообміну між приладом і навколишнім середовищем. Тому вводять поправку на теплообмін, яку часто визначають графічно. З цією метою фіксують зміну температури до опускання ампули в калориметр і протягом деякого часу після цього. Будують графічну залежність у координатах «температура — час» (рис. 2.3).

У початковий період $\tau_1\tau_2$ температура рідини в калориметрі змінюється по прямій *AB* внаслідок теплового впливу середовища. Рідина повільно охолоджується (вона може також нагріватися). Після опускання ампули в калориметр в період $\tau_2\tau_4$ температура рідини швидко підвищується (крива *BC).* Звичайно намагаються скоротити тривалість цього періоду, для чого рідину в калориметрі інтенсивно перемішують. Потім температура рідини в калориметрі в період $\tau_4\tau_5$ знижується (пряма *CD).*

Відрізок $\tau_2\tau_4$ ділять на дві однакові частини і посередині відрізка з точки τ_3 проводять перпендикуляр до перетину з продовженням прямих *AB* і CD. Відстань між точками перетину ΔT відповідає такій зміні температури, яка могла б бути у випадку, коли б удалося скоротити до нуля тривалість установлення теплової рівноваги в калориметрі, що виключило б вплив теплообміну з навколишнім середовищем. В результаті визначають справжню зміну температури. Визначивши значення середніх теплоємностей для різних інтервалів температур, знаходять функціональну залежність теплоємності від температури.

Припустимо, що знайдені значення теплоємностей дорівнюють c_1, c_2 і c_3 при температурах нагрівання ампули з речовиною перед опусканням її в калориметр відповідно T_1, T_2, T_3. Залежність середньої теплоємності від температури подамо рівнянням

$$\bar{c} = a + bT + cT^2$$

Підставивши в це рівняння значення температур T_1, T_2 і T_3, матимемо систему трьох рівнянь з трьома невідомими коефіцієнтами *a, b* і *c:*

$$\overline{c_1} = a' + b'T_1 + c'T_1^2;$$
$$\overline{c_2} = a' + b'T_2 + c'T_2^2;$$
$$\overline{c_3} = a' + b'T_3 + c'T_3^2.$$

Розв'язавши цю систему рівнянь, визначимо значення коефіцієнтів *a', b', c'*. Потім, помноживши *b'* на 2 і *c'* на 3, відповідно до рівняння (2.8) дістанемо рівняння для визначення справжньої теплоємності:

$$a' = a; \quad b = 2b'; \quad c = 3c';$$
$$c_P = a + bT + cT^2$$

П р и к л а д 2.3. Теплоємність водню при *V* = const змінюється відповідно до залежності $C_V = 4{,}850 + 0{,}700 \cdot 10^{-3}\, t$. Визначити середню й питому молярні теплоємності (*P* = const, V = const) при 800 °С.

Розв'язування. $c_V = (4{,}850 + 0{,}700 \cdot 10^{-3} \cdot 800) \cdot 4{,}184 = 22{,}64$ Дж/(моль * К) (4,184 — перевідний коефіцієнт у Дж/(моль · К)).

Оскільки $a = 4{,}840$ і $b = 0{,}700 \cdot 10^{-3}$, то відповідно до рівняння (2.8), $a = a' = 4{,}850$ та $b' = \frac{b}{2} = 0{,}350 \cdot 10^{-3}$. Тому середня молярна теплоємність речовини дорівнює

$$c_V = (4{,}850 + 0{,}350 \cdot 10^{-3} \cdot 800)\, 4{,}184 = 21{,}46 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

Відповідно до рівняння (2.4)

$$c_P = c_V + R = (5.41 + 1.987)4.184 = 30.95 \text{ Дж/(моль · К)};$$
$$c_P = c_V + R = 21{,}46 + 8{,}134 = 29.594 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

Питомі теплоємності дістають за допомогою ділення визначених теплоємностей на молярну масу водню:

$$c_V = 11.32 \text{ Дж/(г * град)}; \qquad c_P = 15.475 \text{ Дж/(г * К)}$$
$$c_V = 10{,}73 \text{ Дж/(г * град)}; \qquad c_P = 14.797 \text{ Дж/(г * К)}$$

П р и к л а д 2.4. Визначити кількість теплоти, потрібної для нагрівання 100 г оксиду вуглецю (IV) від температури 25 до 125 °С при *P* = const і *V* = const, коли відомо, що молярна теплоємність газу при *P* = const виражається рівнянням

$$\overline{c_P} = 7.00 + 0.0071T - 0.186 \cdot 10^{-5}T^2$$

Розв'язування. Рівняння ізобарної теплоємності подамо як рівняння середньої теплоємності. Відповідно до рівняння (2.8), $a = 7{,}00$; $b = 0{,}0071 : 2 = 0{,}00355$ та $c = -0{,}186 \cdot 10^{-5} / 3 = -0{,}062 \cdot 10^{-5}$; для інтервалу температур від 25 °С (298 К) до 125 °С (398 К) матимемо

$$\overline{c_P} = [7.00 + 0.00355\,(298 + 398) - 0.062 \cdot 10^{-5}\,(298^2 + 298 \cdot 398 + 398^2)]\, 4.184 = 38.68 \text{ Дж/(моль · К)}$$

Далі визначимо

$$Q_P = \frac{g}{M}\,\overline{c_P}\,(t_2 - t_1) = \frac{100}{44} \cdot 38.68\,(125 - 25) = 8791 \text{ Дж} = 8.79 \text{ кДж}$$

За рівнянням (2.4) обчислимо теплоємність при сталому об'ємі

$$\overline{c_V} = \overline{c_P} - R = 38.68 - 8.326 = 30.35 \text{ Дж/(моль · К)},$$

а потім визначимо

$$Q_V = \frac{g}{M}\,\overline{c_V}\,(t_2 - t_1) = \frac{100}{44} \cdot 30.35\,(125 - 25) = 6898 \text{ Дж} = 6.9 \text{ кДж}.$$

2.7. Матеріальний баланс

При проектуванні нових виробництв та аналізі роботи наявних з метою визначення витрат сировинних матеріалів і реагентів, виходу цільових і побічних продуктів, стічних вод і газоподібних викидів, а також визначення матеріальних потоків у відповідних процесах складають матеріальний баланс.

Матеріальний баланс є речовинним вираженням закону збереження маси, відповідно до якого в будь-якій замкнутій системі маса речовин, що вступають у взаємодію $\sum m_{\text{п}}$, дорівнює масі речовин, які уторилися в результаті взаємодії $\sum m_{\text{к}}$. Однак за реальних умов неминучі необоротні втрати речовин $\sum m_{\text{вт}}$. Тому загальний вираз для матеріального балансу матиме такий вигляд:

Рис. 2.4. Потокова діаграма (діаграма Санкея) матеріального балансу добування сульфату алюмінію з каоліну і сірчаної кислоти

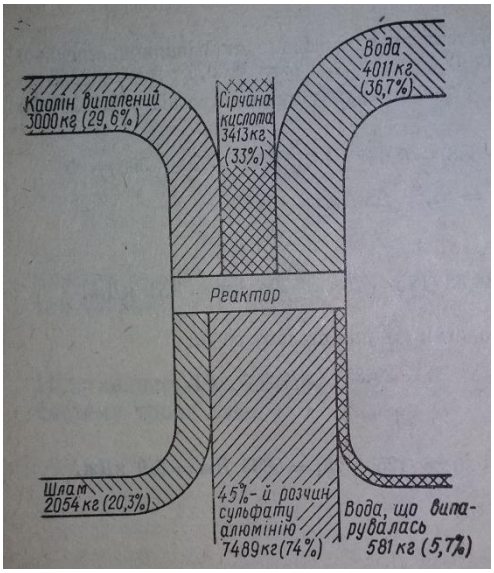
$$\sum m_{\text{п}} = \sum m_{\text{к}} + \sum m_{\text{вт}},$$

Матеріальний баланс складають для всього хіміко-технологічного процесу в цілому або для його окремих стадій. Баланс можна скласти для всіх речовин, для однієї з них або для кількох із врахуванням основної, паралельних і побічних реакцій. Звичайно враховують не всі побічні продукти і реакції, шо відбуваються, а лише ті з них, які мають істотне значення.

Матеріальний баланс безперервно діючих реакторів складають, як правило, для усталеного (стаціонарного) режиму. При цьому маса речовин, які надходять в апарат за певний період часу $\sum m_{\text{п}}$, дорівнює масі речовин, що вийшли з апарата за цей же період часу $\sum m_{\text{в}}$. Звичайно збалансовують маси речовин твердої, рідкої і газоподібної фаз:

$$m_{\text{Т}} + m_{\text{Р}} + m_{\text{Г}} = m'_{\text{Т}} + m'_{\text{Р}} + m_{\text{Г}}' \qquad (2.12)$$

де $m_{\text{Т}}$, $m_{\text{Р}}$, $m_{\text{Г}}$ — відповідно маси твердих, рідких і газоподібних речовин, які надходять в апарат; $m_{\text{Т}}'$, $m_{\text{Р}}'$, $m_{\text{Г}}'$ — те саме, для продуктів реакції. При цьому слід зазначити, що в реальних процесах можуть бути не всі фази, тоді формула (2.12) спрощується.



Масу основного продукту задають під час проектування або визначають на діючому виробництві. За рівнянням матеріального балансу визначають кількості сировини і побічних продуктів, які важко виміряти в аналізованому виробництві або задати під час проектування.

Матеріальний баланс складають переважно з розрахунку витрати сировинн і виходу побічних продуктів на одиницю маси основного продукту. Рідше розраховують баланс на одиницю маси сировини або на одиницю часу. Звичайно, в

кінні розрахунку подають таблицю балансу або потокову діаграму матеріального балансу (Санкея).

П р и к л а д 2.5. Скласти матеріальний баланс виробництва сульфату алюмінію з випаленого каоліну.

Розв'язування. Суть технології полягає в тому, що каолін подрібнюють на глинорізальній машині, а потім випалюють у барабанній обертовій печі при температурі 650 —750 °С. При цьому видаляється вода і утворюється метакаолініт за схемою

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{650...750°C} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \uparrow.$$

Випалений каолін розкладають сірчаною кислотою в апараті з мішалкою періодичної дії. Складають баланс на одне завантаження.

Потужність установки для випалювання каоліну, кг …….. 3000

Склад випаленого каоліну, масова частка, %

Al_2O_3……38,5

Fe_2O_3 ……2,6

SiO_2 ……..56,8

Домішки ……..2,1

Концентрація H_2SO_4, % ……92

Ступінь видобування, %

Al_2O_3 ……87

Fe_2O_3 ……92

Вміст вільної H_2SO_4 у продукті, % ……..0,1

Доза H_2SO_4, % від стехіометричного ……..100

Концентрація розчину $Al_2(SO_4)_3$ в кінці процесу розкладання, % …….45

Домішки (в перерахунку на CaO) повністю взаємодіють із сірчаною кислотою, утворюючи нерозчинній залишок.

З 3000 кг випаленого каоліну в реактор вводять 1155 кг Al_2O_3, 78 кг Fe_2O_3, 1704 кг SiO_2 і 63 кг домішок. З цієї кількості в розчин переходить 1155 · 0,87 = 1005 кг Al_2O_3 і 78 · 0,92 = 72 кг Fe_2O_3. Для розкладання 1005 кг Al_2O_3 потрібно

Таблиця ***2.1.*** Звелений матеріальний баланс розкладання випаленого каоліну < **кислотою** {розрахунок **на** одне завантаження)

Надходження	Витрачання		
Стаття	Кількість, кг	Стаття	Кількість, кг
Каолін випалений		Розчин	
Al_2O_3	1155	$Al_2(SO_4)_3$	3370
Fe_2O_3	78	$Fe_2(SO_4)_3$	180
SiO_2	1704	H_2SO_4	7
Домішки	63	H_2O	3872
Разом каоліну	3000	Разом розчину	7489
Сірчана кислота		Шлам	
H_2SO_4	3140	Al_2O_3	150
H_2O	273	Fe_2O_3	6
		SiO_2	1704
		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	194
Разом кислоти	3413	Разом шламу	2054
Рідка вода і пара	3711	Разом пульпи	9543
		Вода, що випарувалася	581
Всього	10 124	Всього	10 124

1005 · 3 · 98/102 = 2897 кг H_2SO_4, причому утворюється 1005 · 342/102 = 3370 кг $Al_2(SO_4)_3$ та 1005 · 3 · 18/102 = 532 кг H_2O.

Для розкладання 72 кг Fe_2O_3 потрібно 72 · 3 · 98/159,7 = 133 кг H_2SO_4, причому утворюється 72 · 399,7/159,7 = 180 кг $Fe_2(SO_4)_3$ і 72 · 3 · 18/159,7 = 24 кг H_2O . На взаємодію з 63 кг домішок (умовно вважаємо, що це CaO) за схемою

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$$

витрачається 63 · 98/56= 110 кг H_2SO_4, утворюється 63 · 136/56= 153 кг $CaSO_4$ і 63 · 18/56 = 20 кг H_2O. З 153 кг $CaSO_4$ утворюється 153 · 172/136 = 194 кг $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, **що** потребує 194 - 153 = 41 кг H_2O.

Загальна витрата H_2SO_4, становить 2897 + 133 + 110= 3140 кг.

У твердому кремнеземистому залишку (сиштофі) залишається 1155 — 1005 = 150 кг Al_2O_3, 78 — 72 = 6 кг Fe_2O_3, 1704 кг SiO_2 і 194 кг $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; загальна маса шламу 2054 кг.

Масу води, що випаровується з 1 м^2 поверхні розчину протягом **1** год, визначають
за формулою

$$m_{\text{вип}} = \left(\frac{p_{\text{п}} - p_{\text{а}}}{6666}\right)^{1,2} = \left(\frac{101325 - 0,7 \cdot 0,023 \cdot 10^5}{6666}\right)^{1,2} = (14,96)^{1,2}$$
$$= 25,7 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{год)}$$

де $p_{\text{п}}$ — тиск водяної пари над дзеркалом випаровування (вважають, що він дорівнює зовнішньому барометричному тиску), Н/м^2; $p_{\text{а}}$ — тиск водяної пари в навколишньому повітрі при 20°С і відносній вологості 70 %, Н/м^2.

Площа поверхні спокійного розчину при діаметрі апарата 3 м становить $\frac{\pi d^2}{4} =$

$\frac{3.14 \cdot 3^2}{4} = 7.07$ м^2. Площа поверхні вируючого розчину – 7,07 · 1,6 = 11,31 м^2. Випаровування із зазначеною інтенсивністю відбуватиметься протягом 2 годин. Тоді всього випарується 25,7 · 11,31 = 581 кг води.

За умовою в розчині після розкладання міститься 45% $Al_2(SO_4)_3$. Отже, маса розчину в кінці процесу становить 3370/0,45 = 7489 кг. Загальна маса пульпи з шламом – 7489 + 2054 = 9543 кг. З урахуванням маси води, що випаровується, в реактор вводять 9543 + 581 = 10124 кг реагентів. Якщо концентрація розчину H_2SO_4 становить 92%, то його треба ввести 3140/0,92 = 3413 кг.

Отже у реактор надходять 3000 кг випаленого каоліну і 3413 кг сірчаної кислоти, а всього 6413 кг вихідних речовин. Решту — 10 124 — 6413 = 3711 кг — становить вода, яку вводять у вигляді рідини і пари. Співвідношення між рідкою водою і парою визначають тепловим розрахунком. Результати розрахунку матеріального балансу подано в табл. 2.1 і на потоковій діаграмі (рис. 2.4).

2.8. Енергетичний баланс

В основу розрахунку енергетичного балансу покладено закон збереження енергії, відповідно до якого у замкнутій системі сума всіх видів енергії стала ($\sum Q$ = const) або кількість введеної в процес енергії дорівнює кількості енергії, що виділилася.

Для хіміко-технологічних процесів звичайно складають тепловий баланс, згідно з яким надходження теплоти для однієї і тієї самої операції дорівнює її витрачанню

$$\sum Q_{\text{п}} = \sum Q_{\text{к}} + \sum Q_{\text{вт}},$$

де $Q_{\text{п}}$ — кількість підведеної теплоти на початку процесу; $Q_{\text{к}}$ — кількість відведеної теплоти в кінці процесу; $\mathbf{Q_{вт}}$ — загальні втрати теплоти.

Тепловий баланс складають за даними матеріального балансу і теплових ефектів хімічних реакцій і фізичних перетворень з урахуванням підведення теплоти іззовні і відведення її з продуктами реакції і через стінки апарата. Результати розрахунків теплового балансу подають у вигляді формул, таблиць і діаграм.

Кількість підведеної теплоти визначають за формулою

$$\sum Q_{\text{п}} = Q_{\text{т}} + Q_{\text{рід}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{в}},$$

а кількість відведеної теплоти з врахуванням втрат за формулою

$$\sum Q_x + \sum Q_{\text{в}} = Q_{\text{т}}' + Q_{\text{рід}}' + Q_{\text{г}}' + Q_{\text{р}}' + Q_{\text{в}}'.$$

Тоді

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{рід}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{в}} = Q_{\text{т}}' + Q_{\text{рід}}' + Q_{\text{г}}' + Q_{\text{ф}}' + Q_{\text{р}}' + Q_{\text{в}}'$$

де $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{рід}}$, $Q_{\text{г}}$ — кількості теплоти, що надходить в апарат відповідно з твердими, рідкими і газоподібними матеріалами; $Q_{\text{т}}'$, $Q_{\text{рід}}'$, $Q_{\text{г}}'$ — кількості теплоти, що відводиться відповідно з твердими, рідкими і газоподібними продуктами реакції; $Q_{\text{ф}}$ і $Q_{\text{ф}}'$ — відповідно кількості підведеної і відведеної теплоти фізичних процесів; $Q_{\text{р}}$ і $Q_{\text{р}}'$ — відповідно кількості теплоти екзо- і ендотермічних реакцій; $Q_{\text{вт}}$ — кількість теплоти, підведеної в апарат іззовні; $Q_{\text{вт}}'$ — втрати теплоти в навколишнє середовище і відведеної через холодильники, установлені в апаратах.

Теплоємність матеріалів $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{рід}}$, $Q_{\text{г}}$ та $Q_{\text{т}}'$, $Q_{\text{рід}}'$, $Q_{\text{г}}'$визначають для кожного

матеріалу за формулою

$$Q = m\bar{c}t,$$

де m — кількість матеріалу; $\bar{c}$ — середня теплоємність матеріалу в певному інтервалі температур; t—температура.

Теплоту фізичних процесів визначають за рівнянням

$Q_{ф} = m_1 r_1 + m_2 r_2 + \cdots + m_n r_n$, де $m_1, m_2, \ldots, m_n$ — маси компонентів у суміші, що зазнали фазових переходів; $r_1, r_2, \ldots, r_n$ — теплоти відповідних фазових переходів (розчинення, кристалізації, плавлення, конденсації та ін.).

Кільості теплоти екзотермічних реакцій Q_pобчислюють окремо для кожної реакції (основної і побічної) і потім підсумовують їх для всіх реакцій, тобто

$$Q_p = Q_{p_1} + Q_{p_2} + \cdots + Q_{p_n}$$

де Q_{p_1}, Q_{p_2}, ..., Q_{p_n}— відповідно кількості теплоти 1, 2, ..., п екзотермічних реакцій. Щоб визначити ці величини, треба взяти з довідника або визначити експериментально тепловий ефект кожної реакції q_p і потім помножити його на кількість молів добутого продукту, якщо тепловий ефект віднесено до одного моля. Розрахунок теплових ефектів і фазових перетворень розглянуто в розділі 3. Аналогічно обчислюють витрату теплоти Q'_p на проведення ендотермічних реакцій.

Кількість теплоти $Q_п$, що підводиться в апарат, визначають за зміною теплоємності теплоносія (води, пари) або за однією з формул теплопередачі через гріючу стінку. Теплоємність гріючої води визначають за формулою

$$Q_{п_1} = mc\,(t_п - t_к);$$

гріючої пари — за формулою

$$Q_{п_2} = mr,$$

де m, c — відповідно маса і теплоємність теплоносія; $t_п$ і $t_к$— температури теплоносія відповідно на початку і в кінці процесу; r — теплота випаровування.

Теплопередачу через гріючу стінку можна обчислити за формулою

$$Q_{п_3} = K_T S\,(t_r - t_x)\,\tau$$

де $K_т$ — коефіцієнт теплопередачі; S — площа поверхні теплопередачі; t_r — середня температура теплоносія; t_x — середня температура речовини, що нагрівається.

За формулами теплопередачі обчислюють також кількість теплоти, що відводиться з продуктами реакції, або втрату теплоти в навколишнє середовище $Q'_{вт}$. Цю статтю витрат часто розраховують за зміною теплоємності холодоагента (холодної води, повітря тощо).

П р и к л а д 2.6. Зробити тепловий розрахунок процесу розкладання випаленого каоліну сірчаною кислотою. Зведений матеріальний баланс процесу подано в т а б л. 2.1.

Розв'язування.

Температура, °С

каоліну 20

сірчаної кислоти..... 20

води 20

Тиск насиченої ..... водяної пари, Н/м^2 $5 \cdot 10^5$

Надходження теплоти:

1) фізична теплота каоліну $Q_1 = 3000 \cdot 1.25 \cdot 20 = 75000$, де 1,25 — тепло-ємність каоліну, кДж/(кг · К);

2) фізична теплота сірчаної кислоти $Q_2 = 3413 \cdot 2.63 = 9000$ кДж, де 4.19 · 0,628 = 2,63 — теплоємність 92 %-го розчину H_2SO_4, кДж/(кг · К);

3) фізична теплота води Q_3 = 83,9 *x* кДж, де *x* — кількість води, що подається в реактор, кг; 83,9 — ентальпія води при 20°С, кДж/кг;

4) фізична теплота водяної пари Q_4 = (3711 —*x)* · 2740 = 10 202 000 — 2749*x* кДж, *де* (3711 —*x)* —кількість гострої *пари,* що подається *в реактор, кг;* 2749 —ентальпія пари при тиску $5 \cdot 10^5$ Н/м^2, кДж/кг;

5) теплота розбавляння сірчаної кислоти залежить від співвідношення H_2O/H_2SO_4; кількість води, що подається в реактор, визначиться лише після всього розрахунку, для здійснення якого треба знати цю кількість; тому застосуємо метод послідовних наближень і як перше наближення візьмемо кількість води, що вводиться в реактор,— 2000 кг. Тоді 3140 кг H_2SO_4 будуть розбавлені 273 + 2000 = 2273 кг води. Перераховуємо кілограми в кіломолі:

$m_{H_2SO_4}$= 3140/98 = 32,04 кмоль;

m_{H_2O}= 2273/18 = 126,98 кмоль

або

n = 126,28/32,04 = 3,941 кмоль H_2O на 1 кмоль H_2SO_4;

$$q_{\text{розб}} = \frac{n \cdot 74730}{n + 1.7983} = \frac{3.941 \cdot 74730}{3.941 + 1.7983} = 51309 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} \text{ H}_2\text{SO}_4$$

де *n* — кількість кіломолів води на 1 кмоль H_2SO_4. Визначаємо теплоту розбавляння 92 %-го розчину сірчаної кислоти:

$$n = \frac{(100 - 92) \cdot 92}{18 \cdot 92} = 0.4734 \text{ кмоль } H_2O \text{ на 1 кмоль H}_2\text{SO}_4$$

$$q_{\text{разб}} = \frac{0{,}4734 \cdot 74730}{0{,}4731 + 1{,}7983} = 15573 \text{ кДж на 1 кмоль H}_2\text{SO}_4$$

У процесі розбавляння кислоти в реакторі на 1 кмоль H_2SO_4 виділиться 51 309 — 15 573 = = 35 736 кДж теплоти або всього Q_5 = 35 736 · 32,04 = 1 145 000 кДж;

6) теплота реакції розкладання метакаолініту

$$Al_2O_3 \bullet 2SiO_2 + 3H_2SO_4 = AI_2(SO_4)_3 + 2SiO_2\downarrow + 3H_2O.$$

$$\Delta H = (-3434 - 3 \cdot 285.84) - (-1675 - 3 \cdot 811.30) = -182.62 \text{ кДж/моль},$$

$$Q = -\Delta H = 182.62 \text{ кДж/моль};$$
$$Q_6 = 182.62 \cdot 1000 \cdot 1005/102 = 1\,799\,000 \text{ кДж}.$$

Теплотами реакцій утворення $Fe_2(SO_4)_3$ та $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ нехтуємо. Загальне надходження теплоти

$$Q_{\text{надх}} = 75\,000 + 9000 + 83{,}9x + 10\,202\,000 - 2749x + 1\,145\,000 + 1\,799000 = 13\,230\,000 - - 2665{,}1x \text{ кДж}.$$

Витрачання теплоти:

1) фізична теплота води, що випарувалася

$$Q_1' = 581 \cdot 2676 = 1\,555\,000 \text{ кДж};$$

2) фізична теплота шламу

$$Q_2' = 2054 \cdot 0.9 \cdot 110 = 203\,000 \text{ кДж},$$

де 0,9 —теплоємність шламу (за SiO_2), кДж/(кг · К);

3) фізична теплота розчинення

$$Q_3' = 7489 \cdot 2.72 \cdot 110 = 2\,241\,000 \text{ кДж},$$

де 2,72 = 0,92 · 0,45 + 4,19 · 0,55: 0,92 — теплоємність $Al_2(SO_4)_3$, кДж/(кг · К), 4,19 – теплоємність води, кДж/(кг · К);

4) втрати теплоти в навколишнє середовище; при зовнішніх розмірах реактора d = 3 м і H = 3 м площа поверхні теплопередачі дорівнює 3,14 · 3 · 3 + 3 · 3^2/4 = 35 $м^2$, коефіцієнт теплопередачі β_2 при температурі зовнішньої поверхні апарата 40°С становить

$$\beta_2 = 9{,}3 + 0{,}058 \cdot 40 = 11{,}6 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}.$$

Втрати теплоти при температурі навколишнього повітря 20°С за 2 год досягнуть

$$Q_4' = 11{,}6 \cdot 35(40 - 20) \cdot 2 \cdot 3600 \cdot 10^{-3} = 59\,000 \text{ кДж}.$$

Загальні витрати теплоти

$$Q_{\text{вт}} = 1\,155\,000 + 203\,000 + 2\,241\,000 + 59\,000 = 4\,058\,000 \text{ кДж}.$$

За рівнянням теплового балансу надходження теплоти дорівнює її витрачанню, тобто

$$13\,230\,000 — 2665{,}1x = 4\,058\,000,$$

звідки кількість води

$$x = \frac{13\,230\,000 - 4\,058\,000}{2665.1} = 3442 \text{ кг}$$

що відрізняється від прийнятого – 2000 кг. Тому вдруге розрахуємо надходження теплоти внаслідок розбавляння сірчаної кислоти. Приймаємо, що вводиться 3440 кг води. Тоді

$$m_{H_2O} = \frac{273 + 3440}{18} = 206.3 \text{ кмоль},$$

або співвідношення $\frac{H_2O}{H_2SO_4}$ становитиме 206,3/32,04 = 6,44 кмоль H_2O на 1 кмоль H_2SO_4:

$$q_{\text{розб}} = \frac{6{,}44 \cdot 74\,730}{6{,}44 + 1{,}7983} = 58\,418 \text{ кДж на 1 кмоль } H_2SO_4$$

Під час розбавляння на кожний кіло моль H_2SO_4 виділяється 58 418 - 15 573 = 42 485 кДж теплоти або всього 42 485 · 32,04 = 1 373 000 кДж.

2665,1 3527 кг.

Тоді загальне надходження теплоти становитиме

$$Q_{\text{надх}} = 75\,000 + 9000 + 83{,}9x + 10\,202\,000 - 2749x + 1\,373\,000 + 1\,799\,000 =$$
$$= 13\,458\,000 - 2665.1x \text{ кДж}$$

Витрата теплоти лишається незмінною – 4 058 000 кДж. Тоді

$$x = \frac{13\,458\,000 - 4\,058\,000}{2665.1} = 3527 \text{ кг}$$

Третій раз перерахунок не робитимемо.

Таблиця 2.2. **Зведений тепловий баланс розкладання випаленого каоліну сірчаною кислотою (розрахунок на одне завантаження)**

Надходження			Витрачання		
Стаття	Кількість теплоти		Стаття	Кількість теплоти	
	кДж	%		кДж	%
З каоліном	***75000***	***1,8***	З шламом	***203 000***	***5***
З сірчаною кислотою кислотоюрідкою водою				***2 241 000***	***55,2***
КИСЛОТОЮ	9 000	***0.2***	З розчином		
З рідкою водою	***296 000***	***7,3***	Разом з пульпою	***2 444 000***	***60,2***
З водяною парою	***506 000***	***12,5***	***З водяною парою***	***1 555 000***	***38,8***
Теплота розбавляння	1 ***373 000***	***33,8***	Втрати	***59 000***	1,5
Теплота реакції	1 ***799 000***	44,4			
Всього	***4 058 000***	***100***	Всього	***4 058 000***	100

Отже, з 3711 кг води, поданої в реактор, 3527 кг надходить у рідкому стані, а решта 3711 — 3527 = 184 кг — у вигляді гострої пари. З водою надходить 83,9 · 3527 = 296 000 кДж теплоти, з парою — 184 · 2749 = 506 000 кДж. Загальне надходження теплоти

$$Q_{\text{надх}} = 75\,000 + 9000 + 296\,000 + 506\,000 + 1\,373\,000 + 1\,799\,000 = 4\,058\,000 \text{ кДж}$$

Отже надходження теплоти дорівнює її витрачанню.

Зведений тепловий баланс розкладання випаленого каоліну сірчаною кислотою подано в табл. 2.2.

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Сформулювати перший закон термодинаміки і написати його математичний вираз. Дати приклади практичного застосування.
2. У чому полягає фізичний зміст ентальпії? Написати її математичний вираз.
3. Дати поняття про теплоємність та її фізичний зміст. Розповісти про справжню і середню теплоємності. Написати їх математичний вираз І взаємозв'язок.
4. Дати поняття про питому, атомну і молекулярну теплоємності. Розповісти про теплоємності при P = const та V = const. Чи є між ними взаємозв'язок?
5. Які методи обчислення й визначення теплоємності твердих, рідких і газоподібних речовин Ви знаєте?
6. Скласти матеріальний баланс контактного апарата для каталітичного окислення SO_2 до SO_3 потужністю 15 000 м^3/год вихідного газу такого складу, об'ємна частка, %: SO_2 — 8; O_2 — 12; N_2 — 79; домішки — 1. Ступінь окислення SO_2, становить 98,5%.
7. Розрахувати тепловий баланс контактного апарата для каталітичного окислення SO_2 до SO_3 потужністю 15 000 м^3/год. Склад газу і ступінь окислення — див. умову задачі 6. Температура вхідного газу 450, вихідного — 590 °С. Середня теплоємність суміші (умовно приймаємо її незмінною) становить 2,052 кДж/(м^3·К). Втрати теплоти в навколишнє середовище — 4 % від надходження теплоти.
8. Скласти матеріальний і тепловий баланси випалювання колчедану у печі КС-200 (на 1 год роботи печі). Потужність печі для випалювання колчедану 200 т/добу. Вміст, масова частка, *%:* сірки в колчедані — 42, вологи в колчедані — 2,5; сірки в недогарку — 1,5; оксиду сірки (IV) в сухому пічному газі — 14,3; кисню в сухому пічному газі—2,8. Температура повітря, яке надходить,— 20 °С, відносна вологість повітря — 50 %. Температура киплячого шару 820 °С. Втрати теплоти в навколишнє середовище — 5% її надходження. Теплоємність при 20 °С: колчедану — 0,538 кДж/(кг • К); повітря— 1,3097; H_2O —2,006 кДж/(м^3 · К); при 820 °С: недогарку—0,886 кДж/(кг · К); SO_2 — 2,428; O_2— 1,572; N_2 — 1,463; H_2O — 1,884 кДж/(м^3 · К).

Список рекомендованої літератури

1. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика.— 3-е изд., перераб. и доп.— М. ; Химия, 1975.— 584 с.
2. *Позин* М. *Е., Зинюк Р. Ю.* Физико-химические основы неорганической технологии.— Л. : Химия, 1985.— 384 с.

3. *Хоган, В. Б.* Теоретические основы типовых процессов химической технологии.— Л. : Химия, 1977.— 592 с.

4. *Расчеты* по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Г. В. Бельченко и др.; Под ред, М. Е. Позина,— 2-е изд., перераб.— Л. : Химия, 1977,— 496 с,

Розділ 3

ТЕРМОХІМІЯ

3.1. Тепловий ефект хімічного процесу

Хіміко-технологічний процес являє собою складну систему хімічних перетворень, що відбуваються одночасно з гідродинамічними, теплофізичними і масообмінними процесами. Хімічний процес, як правило, супроводжується виділенням або поглинанням енергії у вигляді теплоти, за кількістю якої визначають *тепловий ефект* хімічного процесу. При цьому припускають, що процес проходить термодинамічно необоротно при сталому об'ємі або тиску й однакових температурах вихідних речовин і продуктів реакції. Для різних хіміко-технологічних систем тепловий ефект хімічного процесу розглядається як сума теплот хімічних реакцій і фазових переходів (випаровування, конденсація, кристалізація тощо).

Величини теплових ефектів хімічних процесів дають змогу аналізувати енергетику утворення хімічних сполук, установлювати ступінь автотермічності процесу і свідомо керувати ним, змінюючи в заданому напрямку параметри технологічного режиму.

Центральною ланкою в ланцюзі хіміко-технологічних процесів є хімічні реакції, які за тепловим балансом можна поділити на дві групи: реакції, що проходять з виділенням теплоти ($\Delta U < 0, \Delta H < 0$) — *екзотермічні,* і реакції, що супроводжуються поглинанням теплоти ($\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$) — *ендотермічні*. Слід звернути увагу на те, що в термохімії при позначенні теплових ефектів застосовують знаки, протилежні прийнятим у технічній термодинаміці: теплота, що відводиться з системи, розглядається як *додатна,* а теплота, що підводиться до системи і нею поглинається,— як *від'ємна.* Отже, якщо тепловий ефект при термохімічному і термодинамічному розгляданні виразити відповідно через Q і ΔH, то побачимо, що між ними існує взаємозв'язок

$$-Q = \Delta H.$$

Тепловий ефект реакції залежить від фізичного стану реагуючих речовин і від умов проходження процесу. При термохімічних розрахунках і порівнюванні теплових ефектів потрібно приводити їх до однакових умов. З цією метою введено поняття *стандартних теплових ефектів,* значення яких вимірюють при T = 298 К і P = 0,1 МПа.

Завдання визначення теплових ефектів хімічних процесів, необхідних для термохімічних розрахунків хіміко-технологічних процесів, у термохімії вирішується переважно експериментальними методами. Класичним методом експериментальної термохімії є калориметричний метод визначення теплових ефектів. Однак при цьому загальне завдання термохімії — вивчення енергетики утворення хімічних сполук роз-в'язується частково. Більш повною мірою воно розкривається лише при залученні інших експериментальних методів: спектрофотометричних, електрохімічних, вимірювання тиску пари, визначення станів рівноваг хімічних реакцій.

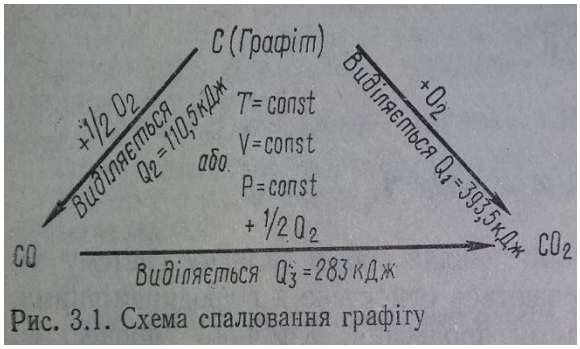


Рис. 3.1. Схема спалювання графіту

Разом з тим важливе значення мають також і розрахункові методи — напівемпіричні і теоретичні. Для розрахунку теплових ефектів реакцій, експериментальне визначення яких утруднене, застосовують закон Гесса: тепловий ефект процесу не залежить від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи. Наприклад, оксид вуглецю (IV) можна добути, спаливши графіт (рис. 3.1):

$$C + O_2 = CO_2 + Q_1, \qquad (3.1)$$

або спочатку дістати оксид вуглецю (II), а потім його спалити:

$$C + 1/2O_2 = CO + Q_2 \qquad (3.2)$$

$$CO + 1/2O_2 = CO_2 + Q_3 \qquad (3.3)$$

Обидва шляхи характеризуються однаковими початковими станами (температура, тиск, агрегатний стан тощо) і зумовлюють утворення одного й того самого продукту — оксиду вуглецю (IV). За законом Гесса, $Q_1 = Q_2 + Q_3$, в чому не важко переконатися, здійснивши відповідні обчислення за даними рис. 3.1.

Для виконання термохімічних розрахунків широто використовують наслідки із закону Гесса:

1) теплота утворення сполуки з вихідних речовин не залежить від способу утворення цієї сполуки:

2) тепловий ефект розкладання якої-небудь хімічної сполуки дорівнює за абсолютною величиною і протилежний за знаком тепловому ефекту утворення цієї сполуки;

3) якщо відбуваються дві реакції, внаслідок яких утворюються однакові продукти з різних вихідних речовин, то різниця між значеннями теплових ефектів цих реакцій являє собою тепловий ефект переходу однієї вихідної речовини в іншу; якщо відбуваються дві реакції, внаслідок яких з однакових вихідних речовин утворюються різні кінцеві продукти, то різниця між значеннями теплових ефектів цих реакцій являє собою тепловий ефект переходу однієї кінцевої речовини в іншу;

4) тепловий ефект реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплот утворення реагентів з простих речовин, тобто різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції і вихідних речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти:

$$\Delta H_T = \sum_1^i (v_i \Delta H_{f_T})_{\text{прод}} - \sum_1^i (v_i \Delta H_{f_T})_{\text{вих}} \qquad (3.4)$$

де v_i – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні реакції; $\sum_1^i (v_i \Delta H_{f_T})_{\text{прод}}$, $\sum_1^i (v_i \Delta H_{f_T})_{\text{вих}}$ — суми теплот утворення відповідно продуктів реакції і вихідних речовин; ΔH_{f_T} — теплота утворення хімічної сполуки, що відповідає тепловому ефекту утворення 1 моль даної сполуки з простих речовин, взятих у стійкому стані за даних умов (P, T).

П р и к л а д 3.1. Визначити тепловий ефект реакції, що проходить в системі, коли тиск і температура сталі

$$v_a A + v_b B = v_d D + v_r R \tag{3.5}$$

Розв'язування. Відповідно до рівняння (3.4), тепловий ефект реакції визначають з рівності

$$\Delta H_T = \left[v_d \Delta H_f(T)_D + v_r \Delta H_f(T)_R\right] - \left[v_a \Delta H_f(T)_A + v_b \Delta H_f(T)_B\right]$$

Значення стандартних ентальпій утворення $\Delta H^0_{f_{298}}$, потрібні для визначення ΔH_{f_T}, беруть з довідкової літератури. Якщо теплот утворення цих сполук у довідниках немає, то їх величини визначають відомими методами. Тепловий ефект реакції найчастіше відносять до 1 моль продукту – молярний тепловий ефект, для чого тепловий ефект реакції ділять на стехіометричний коефіцієнт цього компонента.

П р и к л а д 3.2. Визначити молярний тепловий ефект реакції

$$2C_{(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)}$$

якщо для реакції (3.2) він становить 110,5 кДж.

Розв'язування. Тепловий ефект реакції (3.2) відноситься до 1 моль CO і твердого вуглецю $C_{(т)}$. Для зазначеної реакції він дорівнює 110,5 · *2* = 221 кДж. Тому слід звертати увагу на залежність теплового ефекту реакції від форми запису рівняння реакції та агрегатного стану взаємодіючих речовин. Для твердих речовин слід враховувати їх кристалічну модифікацію.

3.2. Тепловий ефект реакції при сталих об'ємі і тиску

Хіміко-технологічні процеси відбуваються при різних параметрах технологічного режиму. Однак у всіх випадках реалізуються умови, що забезпечують проходження хімічних перетворень при заданій температурі і сталому об'ємі (ізохорно-ізотермічних) або сталому тиску (ізобарно-ізотермічних). Відповідно до цього розрізняють два типи теплових ефектів : ізохорно-ізотермічні Q_V та ізобарно-ізотермічні Q_P.

В основі їх визначення лежить перший закон термодинаміки. При цьому найчастіше єдиною роботою, яку виконує система, є робота проти сил зовнішнього тиску:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} P dV \tag{3.6}$$

де V_1 і V_2 – об'єми системи відповідно в початковому і кінцевому станах.

Для процесу, що відбувається при сталому об’ємі, $PdV = 0$, а

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \qquad (3.7)$$

або з врахуванням термохімічних позначень

$$-Q_V = -(U_2 - U_1) = -\Delta U. \qquad (3.8)$$

Отже, кількість теплоти, що виділилася з системи при сталому об'ємі Q_V, дорівнює зменшенню її внутрішньої енергії ΔU під час переходу з вихідного стану з більшим запасом енергії U_1 у стан з меншим запасом енергії U_2.

У випадку ізобарного процесу система виконуватиме роботу розширення і рівняння (3.6) матиме вигляд

$$U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1).$$

З урахуванням термохімічних позначень

$$-Q_P = -(U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1), \qquad (3.9)$$

або

$$-Q_P = (U_1 + PV_1) - (U_2 + PV_2).$$

Оскільки $U + PV = H$, то

$$-Q_P = -(H_2 - H_1) = -\Delta H. \qquad (3.10)$$

Відповідно до рівняння (3.10), тепловий ефект реакції при $P =$ const Q_P дорівнює зменшенню ентальпії —ΔH під час переходу системи з стану з більшою ентальпією H_1 у стан з меншою ентальпією H_2.

Отже, очевидно, що коли немає інших видів робіт, крім роботи розширення, тепловий ефект реакції для ізохорних процесів є мірою зміни внутрішньої енергії системи ΔU, для ізобарних — мірою зміни ентальпії системи ΔH.

Підставляючи в рівняння (3.9) замість U_2 — U_1 його значення з рівняння (3.8) і позначаючи $\Delta V = V_2$ — V_1, дістанемо вираз, що відображує взаємозв’язок між Q_P та Q_V:

$$-Q_P = Q_V - P\Delta V. \qquad (3.11)$$

Для встановлення температурної залежності теплових ефектів хімічних реакцій досить продиференціювати рівняння (3.8) і (3.10) за температуроюі

$$\frac{dQ_V}{dT} = \frac{dU_2}{dT} - \frac{dU_1}{dT}$$

$$\frac{dQ_P}{dT} = \frac{dH_2}{dT} - \frac{dH_1}{dT}$$

З урахуванням молярних ізохорних та ізобарних теплоємностей i-х компонентів (c_{V_i}, c_{P_i}), дістанемо:

$$dQ_V = \left[\left(\sum_1^i v_i c_{V_i}\right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^i v_i c_{V_i}\right)_{\text{вих}}\right] dT \qquad (3.12)$$

$$dQ_P = \left[\left(\sum_1^i v_i c_{P_i}\right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^i v_i c_{P_i}\right)_{\text{вих}}\right] dT \qquad (3.13)$$

Температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції *dQ/dT*, який є математичним виразом закону Кірхгофа, дістанемо при інтегруванні рівнянь (3.12) і (3.13) в інтервалі температур T_1— T_2:

$$(Q_V)_{T_2} - (Q_V)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(\sum_1^i v_i c_{V_i} \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^i v_i c_{V_i} \right)_{\text{вих}} \right] dT\ ; \qquad (3.14)$$

$$(Q_P)_{T_2} - (Q_P)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(\sum_1^i v_i c_{P_i} \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^i v_i c_{P_i} \right)_{\text{вих}} \right] dT. \qquad (3.15)$$

З урахуванням алгебраїчної суми теплоємностей речовин для даної реакції

$$\Delta c_V = \left(\sum_1^i v_i c_{V_i} \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^i v_i c_{V_i} \right)_{\text{вих}}$$

$$\Delta c_P = \left(\sum_1^i v_i c_{P_i} \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_1^i v_i c_{P_i} \right)_{\text{вих}}$$

рівняння (3.14) та (3.15) перетворюють так:

$$(Q_V)_{T_2} - (Q_V)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_V dT$$

або

$$\Delta U_{T_2} - \Delta U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_V dT$$

$$(Q_P)_{T_2} - (Q_P)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_P dT$$

або

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_P dT \qquad (3.16)$$

Для точних розрахунків слід враховувати температурну залежність теплоємності. Наприклад,

$$\Delta c_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta lT^{-2},$$

де *a, b, c, d, l* — коефіцієнти, які визначають емпірично або на підставі молекулярно-статистичних розрахунків (значення цих коефіцієнтів подано в довідковій літературі).

Оскільки в хімічній технології частіше використовують тепловий ефект при сталому тиску, у довідкових таблицях подано значення коефіцієнтів для c_P, на підставі яких розраховують ΔH. Якщо потрібно визначити значення теплового ефекту ΔU при сталому об'ємі, то слід приховувати, що для твердих і рідких тіл $c_V \approx c_P$, а для газів $c_V = c_P - R$

Тепловий ефект реакції, виміряний за стандартних умов *(T = 298* К), можна перерахувати на будь-яку іншу температуру за

рівнянням (3.15)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta c_P dT$$

При наявності фазових перетворень в інтервалі температур 298...T інтервал, що розглядається, слід поділити на окремі частини:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{перетв}} \Delta c_P' dT \pm \Delta H_{перетв} + \int_{T_{перетв}}^{T} \Delta c_P dT, \qquad (3.17)$$

де c_P', c_P'' *- теплоємності фаз, стійких у даному інтервалі температур.*

Розрахунок теплових ефектів фізичних реакцій при заданій температурі можливий з урахуванням середніх значень теплоємностей в інтервалі температур 298…T:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta \bar{c}_P dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{c}_P (T - 298)$$

Якщо інтервал температур, що розглядається, характеризується фазовими перетвореннями однієї чи кількох речовин, то для розрахунку теплового ефекту зручно користуватися таблицями повних ентальпій або функцій $(\Delta H^0 - \Delta H_{298}^0)_T$.

П р и к л а д 3.3. Визначити тепловий ефект реакції утворення аміаку з простих речовин за стандартних умов за тепловими ефектами реакцій:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(р)} + \Delta H_1^0 \qquad (3.18)$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O_{(р)} + 2N_2 + \Delta H_2^0 \qquad (3.19)$$

$\Delta H_1^0 = -571.68, \Delta H_2^0 = 1530.28$ кДж.

Розв'язування. Записують рівняння реакції синтезу аміаку, тепловий ефект реакції утворення якого треба визначити:

$$1/2N_2 + 3/2\ H_2 = NH_3 + \Delta H_x^0. \qquad (3.20)$$

Оскільки $H_2O_{(р)}$ та O_2 не входять у рівняння (3.20), то виключимо їх з рівнянь (3.18) і (3.19), для чого, використовуючи один з наслідків закону Гесса, помножимо рівняння (3.18) на три і віднімемо від нього рівняння (3.19):

$$6H_2 + 3O_2 - 4NH_3 - 3O_2 = 6H_2O_{(p)} + 3\Delta H_1^0 - 6H_2O_{(p)} - 2N_2 - \Delta H_2^0 \qquad (3.21)$$

Після перетворення рівняння (3.21) і ділення його на чотири дістанемо рівняння (3.20) з тепловим ефектом $(3\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0)/4$.

$$\Delta H_{f_{298}}^0 = \Delta H_x^0 = \frac{[3(-571.68)-(-1530.28)]}{4} = -46.19 \text{ кДж/моль}.$$

3.3. Тепловий ефект реакції газового перетворення

Тепловий ефект реакції газового перетворення при сталому тиску Q_P відрізняється від теплового ефекту такої реакції при сталому об'ємі Q_V.

Підставляючи в рівняння (3.11) замість $P\Delta V$ його значення з рівняння Менделєєва — Клапейрона

$$P\Delta V = \Delta nRT.$$

дістанемо

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

або

$$-\Delta H = -\Delta U - \Delta nRT$$
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT.$$

Отже, тепловий ефект реакції при P = const (Q_P) відрізняється від теплового ефекту реакції при V= const (Q_V) величину роботи, що виконується за рахунок зміни кількості молів газоподібних компонентів реакції (ΔnRT).

Наприклад, коли відбувається реакція

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + Q,$$

кількість молів газоподібних компонентів реакції не змінюється і n = 0.

Отже, робота, що виконується за цих умов, дорівнює нулю $(A = 0)$ і $Q_P = Q_V$ або $\Delta H = \Delta U$.

Так, реакція (3.19) супроводжується зменшенням кількості молів газоподібних компонентів: $\Delta n = 1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\right) = -1$. Отже, реакція супроводжується зменшенням об'єму, а робота, що виконується при цьому, від'ємна ($A < 0$). У цьому випадку $Q_P > Q_V$ або $\Delta H > \Delta U$.

Для реакцій з $\Delta n > 0$ (об'єм збільшується) робота, що виконується, додатна ($A > 0$) і $Q_P < Q_V$ або $\Delta H < \Delta U$.

Теплоту утворення газоподібних речовин з простих речовин можна визначити за рівнянням

$$\Delta H = \sum (n_i \varepsilon_i)_{\text{вих}} + \sum S_i (Q_{\text{субл}})_i - \sum (n_i \varepsilon_i)_{\text{прод}}$$

де n_i, ε_i — кількість зв'язків даного виду і відповідна їм енергія розриву зв'язку для вихідних речовин і продуктів реакції; S_i, $(Q_{\text{субл}})_i$ – кількість атомів кристалічних елементів і відповідні їм теплоти сублімації.

3.4. Теплота розчинення

Розчинення у більшості випадків складається з фізичного і хімічко процесів. При цьому одночасно з розчиненням речовин може відбуватися їх взаємодія з розчинником.

Слід зазначити, що утворення розчинів з компонентів, які у вільному стані мало відрізняються за своїми властивостями (молекули їх мають однакові або подібні склад, величину, досить близькі за структурою), відбувається без зміни об'єму і по супроводжується тепловим ефектом.

За практичних умов значно частіше доводиться мати справу з розчинами, що утворилися з компонентів, які характеризуються різними властивостями. Це приводить до утворення між молекулами компонентів стійких або малостійких сполук (сольвати, гідрати), що супроводжується зміною об'єму, виділенням або поглинанням теплоти. Такі процеси можна подати рівняннями:

$$Na_2CO_3 + aq = Na_2CO_3 \cdot aq + 25 \text{ кДж};$$
$$NH_4OH + aq = NH_4OH \cdot aq - 25.2 \text{ кДж}.$$

На величину теплового ефекту утворення розчинів різного складу з однакових компонентів великою мірою впливає кількісне співвідношення речовин, які розчиняються, і розчинника. Залежно від цього співвідношення серед теплових ефектів розчинення розрізняють інтегральні ΔH_m і диференціальні (парціальні) L теплоти розчинення або розбавляння.

Інтегральна теплота розчинення відповідає теплоті розчинення 1 моль речовини у деякій кількості чистого розчинника. Табличні значення ΔH_m стосуються звичайно розчинення 1 моль речовини в 200—400 (або більше) молів розчинника. *Диференціальна* (парціальна) *теплота розчинення* (розбавляння) відповідає теплоті розчинення 1 моль речовини у нескінченно великій кількості розчинника. Між величинами цих теплот існує взаємозв'язок, що виражається рівняннями:

$$\Delta H_m = \overline{L_2} + 55{,}51\overline{L_1}/m;$$

$$\Delta H_m = \frac{1}{m}\int_0^m \overline{L_2}\, dm;$$

$$\Delta H_m = \Delta H_1 + 55{,}51 \int_{m_1}^{m_2} \overline{L_1} d\left(\frac{1}{m}\right)$$

де ΔH_1 — інтегральна теплота розчинення при концентрації m_1, кДж/моль; m — молярність розчину.

3.4.1. Теплота розчинення твердих тіл у рідині

Розчинення твердих тіл у рідині супроводжуються перебігом двох процесів: руйнування кристалічної решітки (ендотермічний процес) і сольватації або гідратації іонів (екзотермічний процес). Співвідношення теплових ефектів цих процесів визначається природою речовини, яка розчиняється, і розчинника, в результаті чого теплота розчинення може бути додатною ($\Delta H > 0$) або від'ємною (($\Delta H < 0$) величиною. Наприклад, розчинення гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ у воді супроводжується екзотермічним ефектом, а в розчині фосфорної кислоти — ендотермічним.

Величина теплоти розчинення залежить також від кількості розчинника, причому ця залежність визначається природою твердої речовини, що розчиняється. У випадку розчинення неелектролітів тепловий ефект, віднесений до одного моля речовини, що розчиняється, майже не залежить від маси взятого розчинника. У випадку розчинення електролітів (рис. 3.2) на теплоту розчинення значною мірою впливає концентрація добутого розчину. Тому для аналогічних систем розрізняють диференціальну й інтегральну теплоти розчинення.

Інтегральна теплота розчинення в усіх областях концентрацій являє собою алгебраїчну суму ендотермічного ефекту руйнування кристалічної решітки та екзотермічного ефекту гідратації іонів:

$$\Delta H_m = \Delta H_{реш} + \Delta H_S, \qquad (3.22)$$

де ΔH_m – перша теплота розчинення, кДж/моль; $\Delta H_{\text{реш}}$ — енергія решітки, кДж/моль; ΔH_S — сумарна теплота гідратації іонів, кДж/моль.

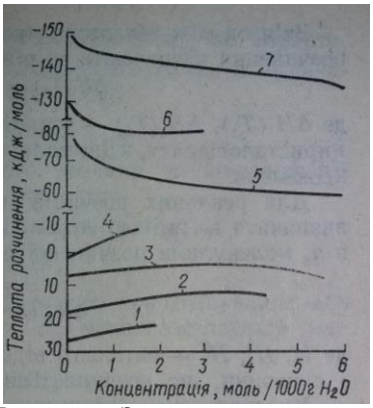


Рис. 3.2. Залежність інтегральної теплоти розчинення деяких солей від концентрації розчину:
1 – K_2SO_4; 2 – KCl; 3 – NaCl; 4 – Na_2CO_3; 5 – $CaCl_2$; 6 – $MgSO_4$; 7 – $MgCl_2$

Енергії кристалічних решіток, теплові ефекти гідратації іонів і розчинення деяких солей подано в додатках 1-3. Як видно з даних додатку 3, значення ΔH_m великою мірою залежить від вмісту кристалізаційної води в кристалогідратах і зі зменшенням ентальпії (виділенням теплоти) переважно розчиняються солі, що включають сильно гідратовані катіони лужних і лужноземельних елементів, а також усі гідроксиди.

За класифікацією К. П. Мнищенко і М. З. Проніної, всі речовини можна характеризувати «екзотермічністю» теплоти. Під цим терміном розуміють не лише виділення теплоти, а й рівень і напрям зміни ендотермічних ефектів розчинення залежно від концентрації розчину. «Екзотермічність» теплоти розчинення ΔH може безперервно зростати або зменшуватися, проходити через екстремальне значення (див. рис. 3.2). Безперервне зростання «екзотермічності» характерне в основному для солей, що розчиняються з поглинанням теплоти (наприклад, KCl), і деяких солей, що розчиняються з виділенням теплоти (наприклад, K_2SO_4). Криві з екзотермічністю, що безперервно зменшується в міру збільшення концентрації розчину, характерні для солей, що розчиняються з виділенням теплоти. Третій тип кривих характерний для деяких солей, які розчиняються екзотермічно (NaBr) і ендотермічно (NaCl).

Отже, якщо у випадку збільшення концентрації електроліту екзотермічність процесу його розчинення зменшується, то розбавляння розчину супроводжується виділенням теплоти, і навпаки, збільшення теплового ефекту розчинення солей, що відбувається з виділенням теплоти, зумовлює зростання екзотермічності процесу, а з поглинанням теплоти — зниження ендотермічності.

Теплоту гідратації іонів ΔH_S у рівнянні (3.22), що відповідає кількості теплоти, яка витрачається на утворення 1 моль твердого кристалогідрату з твердої безводної солі і певної кількості води, обчислюють на основі закону Гесса і калориметричних даних за теплотами розчинення безводної солі і кристалогідрату у великих кількостях води.

Наприклад, експериментально встановлено, що

$$Na_2CO_3 + aq = Na_2CO_3 \cdot aq + 25{,}2 \text{ кДж } [\Delta H(T_1)];$$

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + aq = Na_2CO_3 \cdot aq - 67{,}2 \text{ кДж } [\Delta H(T_2)]$$

За законом Гесса, різниця теплот обох процесів відповідає теплоті утворення кристалогідрату

$$Na_2CO_3 + 10H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + 92{,}4 \text{ кДж } \left[\Delta H(T_{\text{гідр}})\right]$$

Зв'язок між теплотою утворення кристалогідрату і теплотою його розчинення визначають за рівнянням

$$\Delta H(T_1) = \Delta H(T_{\text{гідр}}) + \Delta H(T_2),$$

де $\Delta H(T_1)$, $\Delta H(T_2)$ — теплоти розчинення відповідно безводної солі і кристалогідрату, кДж/моль; $\Delta H(T_{\text{гідр}})$ — теплота утворення гідрату, кДж/моль.

Для реальних розчинів інтегральну теплоту розчинення можна визначити за зміною ентальпії при взаємодії n_1 молекул розчинника з n_2 молекулами розчиненої речовини

$$\Delta H_m = \frac{H-(n_1H_1^0+n_2H_2^0)}{n_2} \qquad (3.23)$$

де H, H_1^0, H_2^0 — ентальпії відповідно утвореного розчину, розчинника і речовини, що розчиняється.

Екстраполюючи рівняння (3.23) до $m \to 0$, можна дістати першу теплоту розчинення

$$\Delta H_0 = \lim_{m\to 0}(\Delta H_m) = \frac{H-(n_1H_1^0+n_2H_2^0)}{n_2}$$

Парціальна ентальпія розчинника в нескінченно розбавленому розчині дорівнює ентальпії чистого розчинника

$$H_1 = H_1^0.$$

Для речовини, що ***розчиняється,*** внаслідок проходження процесі***в*** сольватації, гідратації $H_2 \neq H_2^0$.

Тому

$$\Delta H_0 = \frac{n_1H_1 + n_2H_2 - n_1H_1^0 - n_2H_2^0}{n_2} = H_2 - H_2^0$$

Важливе значення для технологічних розрахунків процесів розчинення й кристалізації має інтегральна теплота утворення насиченого розчину ΔH_{m_S}. Знаючи температурну залежність $\Delta H_{m_S} = f\ (T)$, можна визначити диференціальну теплоту розчинення 1 моль речовини в насиченому розчині λ_S, яку називають також останньою теплотою розчинення

$$\left(\frac{d\ ln\ m_S}{dT}\right)_P = \frac{\lambda_S}{vRT^2}$$

де λ_S — остання теплота розчинення, кДж/моль; m_S — розчинність солі, моль/1000 г H_2O; v — кількість частинок, що утворилися під час дисоціації електроліту; R — універсальна газова стана; T — температура, К.

Методів розрахунку теплоти розчинення речовини в пересиченому розчині поки що не існує. Проте відомі математичні вирази, що дають змогу визначити зміну ентальпії в ряді розчинів: пересичений → насичений → ненасичений.

Так, якщо до пересиченого розчину з співвідношенням $n_{2_{SS}}: n_1 > n_{2_S} : n_1\ (m_{SS} > m_S)$ додати розчинник Δn_1 до утворення насиченого $\left[n_{2_{SS}}: (n_1 + \Delta n_1) = n_{2_S} : n_1(m_S < m_{SS})\right]$ або ненасиченого $\left[n_{2_{SS}}: (n_1 +\right.$

$+\Delta n_1) < n_{2_S} : n_1 (m < m_S)]$ розчину, то тепловий ефект, що характеризує зміну ентальпії під час переходу від пересиченого H_{SS} до насиченого H_{2_S} та H_{1_S} розчину, обчислюють за формулою

$$Q = H_{SS} - \left[n_{2_{SS}} H_{2_S} + (n_1 + \Delta n_1) H_{1_S}\right],$$

У випадку розбавляння пересиченого розчину до концентрації ненасиченого розчину *m* тепловий ефект становить

$$Q = H_{SS} - \left[n_{2_{SS}}\left(H_{2_S} - H_m\right) + (n_1 + \Delta n_1)(H_{1_S} - H_{1_m})\right] = H_{SS} - n_{2_{SS}}\left(\Delta H_{m_S} - H_m\right).$$

Для визначення теплового ефекту відносного концентрування або розбавляння ненасиченого розчину ($m_1 \gtrless m_2$) можна застосувати рівняння

$$Q = \Delta H_{m_1}^{m_2} = \left(\Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1}\right) n_2$$

3.4.2. Теплота розчинення рідини у рідині

У хіміко-технологічних процесах широко застосовуються системи рідин, компоненти яких майже зовсім не розчиняються один в одному (вода — гас, вода — ртуть тощо), обмежено (вода — анілін, вода — фенол тощо) і повністю (вода — етиловий спирт тощо) взаємно розчиняються. Обмежена взаємна розчинність двох речовин характерна для систем, в яких утворення розчину супроводжується поглинанням значної кількості теплоти. Тепловий ефект взаємного розчинення рідин залежить від зміни навколишніх умов, що впливають на розчинність відповідно до принципу зміщення рівноваги. Так, у насиченому розчині з підвищенням температури розчинність речовини збільшується, ***ЯКЩО*** процес розчинення супроводжується поглинанням теплоти, і зменшується, якщо процес розчинення супроводжується виділенням теплоти.

Тепловий ефект взаємного розчинення рідин можна визначити за рівнянням

$$Q = n_2'''\Delta H_m''' - n_2''\Delta H_m'' - n_2'\Delta H_m',$$

де n_2', n_2'', n_2'''- кількість молів речовини відповідно в першому, другому розчинах і в суміші, моль; $\Delta H_m'$, $\Delta H_m''$, $\Delta H_m'''$ - теплоти розчинення, віднесені відповідно до кількостей молів n_2', n_2'', n_2''', кДж/моль.

Теплоту розчинення рідини в рідині іноді обчислюють у перерахунку на розчинену речовину

$$\Delta H_{f_m}^0 = \Delta H_m + \Delta H_f^0$$

де ΔH_f^0 — теплота утворення чистої речовини, що розчиняється.

Значення ΔH_m визначають з рівності, що враховує хімічну взаємодію і вплив концентрації розчину:

$$\Delta H_m = \alpha \Delta H_S^{\pm} + (1 - \alpha)\Delta H_2 + \Delta H_y$$

де α — ступінь дисоціації речовини, що розчиняється, ***при*** концентрації розчину *m*; $\Delta H_S^{\pm}$ — сумарна теплота сольватації катіонів й аніонів,

ΔH_2 — теплота утворення недисоційованої частини розчину з газоподібних іонів і розчинника; ΔH_y — теплота розподілу розчиненої речовини в об'ємі розчину.

Інтегральна теплота розчинення рідини в рідині ΔH_m має складну залежність від вмісту основного компонента в розчині, зумовлену співвідношенням теплових ефектів процесів іонізації й сольватації.

3.4.3. Теплота розчинення газу в рідині

Розчинення газу в рідині для більшості систем характеризується виділенням теплоти і зменшенням об'єму, як і під час конденсації пари. Тому за рівнянням Клаузіуса — Клапейрона

$$d \ln \bar{P} = \frac{\Delta H_V}{RT^2}\, dT,$$

де T, ΔH_V — відповідно температура й молярна теплота випаровування; $\bar{P} = P/P_0$ — відносний тиск насиченої пари, що дорівнює відношенню тиску насиченої пари P до стандартного тиску P_0; R — універсальна газова стала.

З підвищенням температури тиск газу над розчином збільшується, тобто розчинність його зменшується. Для систем, у яких розчинення газів супроводжується поглинанням теплоти, підвищення температури призводить до збільшення розчинності газів.

Зіставлення розчинності різних газів за однакових умов не дає змоги встановити просту загальну закономірність, оскільки значною мірою залежить від характеру взаємодії в системі газ — рідина. Наприклад, теплоту розчинення оксиду вуглецю (IV) в амонізованому розсолі визначають за рівнянням, що враховує теплові ефекти можливих хімічних реакцій

$$\Delta H = 22{,}72\, q_{CO_2}\, \{0{,}629\, [NH_4OH] + 0{,}458\, [(NH_4)_2CO_3]\},$$

де q_{CO_2} — теплота, що виділяється під час розчинення оксиду вуглецю (IV), кДж/моль.

3.5. Теплота нейтралізації

Теплота нейтралізації визначається кількістю теплоти, яка виділяється під час взаємодії 1 моль сильної кислоти з 1 моль сильної основи.

За теорією електролітичної дисоціації, процес нейтралізації сильної основи і сильної кислоти в іонному вигляді можна записати так:

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O + 54{,}4 \text{ кДж}.$$

Отже, очевидно, що під час нейтралізації будь-якої сильної кислоти сильною основою тепловий ефект має бути сталим і в розбавлених розчинах при T = 298,15 К дорівнює 54,4 кДж/моль.

Нейтралізація слабких кислот сильними основами або сильних кислот слабкими основами супроводжується одночасною дисоціацією електролітів. При цьому виділяється або поглинається теплота дисоціації $\Delta H_{дис}$, що залежить від кількості теплоти, яка поглинається під час розщеплення молекул на іони, і від теплоти гідратації.

Отже, теплота нейтралізації слабких кислот і слабких основ складається з двох

величин: теплоти утворення води з іонів і теплоти дисоціації слабкого електроліту

$$\Delta H = -54{,}4 + \Delta H_{\text{дис}}.$$

3.6. Теплота згоряння

Для багатьох термохімічних розрахунків, особливо у випадку неможливості здійснення реакцій утворення сполук з простих речовин і визначення теплот їх утворення, важливого значення набувають реакції повного згоряння і обчислення теплоти цього процесу.

Теплота згоряння відповідає тепловому ефекту повного згоряння 1 моль, речовини до утворення вищих оксидів за даних умов (P, *T).* Оскільки $\Delta H_{\text{зг}} = f\ (T, P)$, для термодинамічних розрахунків введено поняття *стандартної теплоти згоряння,* що являє собою теплоту повного згоряння за стандартних умов. Стандартні теплоти згоряння подаються в довідковій літературі, їх можна використовувати для визначення теплових ефектів реакцій.

В основі визначення теплоти згоряння Q_m речовини лежить п'ятий наслідок із закону Гесса, за яким Q_m дорівнює різниці між сумами теплот згоряння вихідних і кінцевих речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів v_i

$$Q_m = \sum_1^i (v_i Q_{\text{зг}})_{\text{вих}} - \sum_1^i (v_i Q_{\text{зг}})_{\text{к}}$$

де $(Q_{\text{зг}})_{\text{вих}}$, $(Q_{\text{зг}})_{\text{к}}$ — молярні теплоти згоряння відповідно вихідних речовин і кінцевих продуктів.

Теплота згоряння залежить від умов перебігу процесу (T, *V* =const або *T, P* = const).

За рівняннями (3.7), (3.10), теплота згоряння при сталому об'ємі дорівнює приросту внутрішньої енергії системи

$$\Delta U_m = -\sum_1^i v_i \Delta U_{\text{зг}}$$

і при сталому тиску — приросту ентальпії

$$\Delta H_m = -\sum_1^i v_i \Delta H_{\text{зг}}$$

Наприклад, для реакції (3.5)

$$\Delta H_m\ (T) = [v_a \Delta H_{\text{зг}}(T)_A + v_b \Delta H_{\text{зг}}(T)_B] - [v_d \Delta H_{\text{зг}}(T)_D + v_r \Delta H_{\text{зг}}(T)_R]$$

де $\Delta H_{\text{зг}}$ — теплота згоряння хімічної речовини.

У технологічних розрахунках важливе значення має визначення теплоти згоряння палива $Q_{m_{\text{пал}}}$ для чого існують різні способи. Наприклад, якщо калориметричних даних немає, але відомий елементарний склад палива, нижчу теплоту згоряння можна приблизно обчислити за формулою Менделєєва

$$\mathrm{Q}_{\mathrm{m}_{\text{пал}}} = 81\mathrm{C} + 300\mathrm{H} - 26\ (\mathrm{O} - \mathrm{S}) - 6\ (9\mathrm{H} + \mathrm{W}), \qquad (3.24)$$

за C, H, O, S, *W* — вміст у паливі відповідно вуглецю, водню, кисню, сірки і вологи, %.

Теоретично потрібну кількість повітря для згоряння палива при коефіцієнті надлишку α визначають із стехіометричного розрахунку з урахуванням припущення, що весь вуглець згоряє до CO_2, водень — до H_2O, сірка — до SO_2 за формулою:

$$G = \alpha G_{пал} = \alpha\,[0{,}116C + 0{,}348H + 0{,}0435\,(S - O)] \quad (3.25)$$

Теплоту згоряння можна обчислити також за формулою Коновалова:

$$\Delta H_{зг} = -(48{,}8m + 10{,}5n + A),$$

де m — кількість атомів кисню, потрібна для повного згоряння даної сполуки; n — кількість молів утвореної води; А — поправка, стала величина в межах даного гомологічного ряду.

Для визначення теплоти згоряння рідкого палива застосовують рівняння Карраша:

$$\Delta H_{зг} = -26{,}05\,(4C + H - n_{з.е}) + \sum k_i \Delta i,$$

де С, Н — відповідно кількості атомів вуглецю і водню; $n_{з.е}$ — кількість заміщених електронів; k_i, Δi — кількості однакових замісників і відповідні їм теплові поправки.

Розраховані $\Delta H_{зг}$ відповідають величинам теплових ефектів реакцій, обчислених алгебраїчним додаванням теплот утворення:

$$\Delta H_T^0 = \sum_1^i v_i \Delta H_{T_i}^0$$

П р и к л а д 3.4. Визначити найнижчу теплоту згоряння вугілля і кількість повітря, потрібну для згоряння 1 кг цього вугілля, якщо коефіцієнт надлишку повітря α = 1,5. Склад вугілля, %: С — 68,2; Н — 1,4; О — 1,5; N — 1,1; S — 1,2; волога — 5,8; зола — решта.

Розв'язування. Використовуючи рівняння (3.24), обчислюють найнижчу теплоту згоряння вугілля

$$Q_{m_{пал}} = 81 \cdot 68{,}2 + 300 \cdot 1{,}4 - 26(1{,}5 - 1{,}2) - 6(9 \cdot 1{,}4 + 5{,}8) = 5826{,}0 \text{ кДж/кг}$$

За рівнянням (3.25) визначають кількість повітря, потрібну для згоряння 1 кг вугілля:

$$G = \lambda G_{пал} = \frac{1}{5}[0{,}116 \cdot 68{,}2 + 0{,}348 \cdot 1{,}4 + 0{,}0435 \cdot (1{,}2 - 1{,}5)] = 1{,}5 \cdot 7{,}38 = 11{,}07 \text{ кг.}$$

П р и к л а д 3.5. Обчислити тепловий ефект реакції утворення ацетальдегіду з гліколю за реакцією, що відбувається за стандартних умов

$$CH_2(OH)CH_2(OH)_{(р)} = CH_3CHO_{(г)} + H_2O_{(р)} \pm \Delta H_x^0$$

Розв'язування. Тепловий ефект реакції утворення ацетальдегіду можна визначити за теплотами згоряння реагуючих речовин з урахуванням їх фазового стану. Оскільки теплота згоряння води дорівнює нулю ($\Delta H_3^0 = 0$), а реакції

$$CH_2(OH)CH_2(OH)_{(р)} + 5/2O_2 = 2CO_2 + 3H_2O_{(р)} + \Delta H_1^0;$$

$$CH_3CHO_{(г)} + 5/2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O_{(р)} + \Delta H_2^0$$

супроводжуються виділенням теплоти ΔH_1^0 і ΔH_2^0, тепловий ефект утворення ацетальдегіду ΔH_x^0 можна розрахувати за рівнянням (3.4):

$$\Delta H_x^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 = -1192{,}86 + 1192{,}44 = -0{,}42 \text{ кДж/моль.}$$

3.7. Теплота фазового переходу

Фазові перетворення супроводжуються виділенням або поглинанням прихованої теплоти перетворення, що являє собою різницю молярних ентальпій двох фаз , що розглядаються, при певних температурах і тиску. Часто при оцінці теплових ефектів реакції виникає потреба враховувати приховані теплоти фазових перетворень. Наприклад, іноді потрібно знати тепловий ефект реакції за умови, коли одна чи кілька речовин перебувають у такому фізичному стані, що відрізняється від звичайного. У цьому випадку слід зробити відповідне коригування і застосувати для визначення теплового ефекту рівняння, в якому враховується вплив агрегатного стану компонентів реакції. Наприклад, реакцію між речовинами, що перебувають у рідкому стані**,** відповідно до процесів 1, *4* (рис. 3.3), у випадку сталих *T* і *P* можна здійснити так: випарувати реагенти при тисках, що відповідають тискам насичення за даної температури (процес *1, 2),* провести реакцію між газоподібними речовинами за даних температури і тиску (процес *2, 3),* сконденсувати пару продуктів реакції при тисках насичення, що відповідають даній температурі (процес *3, 4).*

Враховуючи, що ентальпія є функцією стану, дістанемо

$$\Delta H_{(\text{р})} = \Delta H_{1,2} + \Delta H_{(\text{г})} + \Delta H_{3,4},$$

де $\Delta H_{(\text{р})}, \Delta H_{(\text{г})}$ — теплові ефекти взаємодії відповідно рідких і газоподібних речовин; $\Delta H_{1,2} = \Delta H_{\text{вип}}$ — теплота випаровування вихідних речовин; $\Delta H_{3,4} = \Delta H_{\text{конд}}$ — теплота конденсації продуктів реакції.

Виражаючи теплоти випаровування і конденсації через молярні теплоти пароутворення:

$$\Delta H_{1,2} = (H'' - H')_{\text{вих}} = \sum (vr)_{\text{вих}}$$

$$\Delta H_{3,4} = -(H'' - H')_{\text{к}} = -\sum (vr)_{\text{к}}$$

дістанемо загальний тепловий ефект, пов'язаний з випаровуванням і конденсацією речовин, що беруть участь у реакції

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = \Delta H_{1,2} + \Delta H_{3,4} = \sum (vr)_{\text{вих}} - \sum (vr)_{\text{к}} = \sum (vr)_{\text{к}} - \sum (vr)_{\text{вих}}$$

З урахуванням правила знаків для стехіометричних чисел

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = -\sum (vr)$$

Отже,

$$\Delta H_{(p)} = \Delta H_{(\text{г})} - \sum (vr)$$

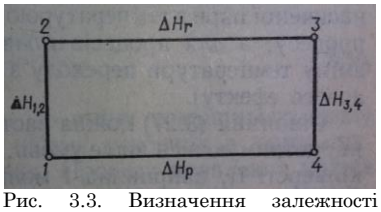


Рис. 3.3. Визначення залежності теплового ефекту реакції від агрегатного стану компонентів реакції

Тепловий ефект реакції між рідкими речовинами можна подати через тепловий ефект реакції між газоподібними речовинами. Аналогічно можна визначити тепловий ефект реакції між твердими речовинами через тепловий ефект реакції між рідкими речовинами.

Для визначення теплового ефекту деяких речовин, що беруть участь у хімічних

реакціях, застосовують рівняння (3.17) у такому вигляді

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{перетв}}} (\Delta c_P)' dT + \Delta H_{\text{пер}} + \int_{T_{\text{перех}}}^{T_{\text{пл}}} (\Delta c_P^0)'' \, dT + \Delta H_{\text{пл}} +$$

$$+ \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} (\Delta c_P)''' \, dT + \Delta H_{\text{кип}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_{\text{перех}}} (\Delta c_P)'''' \, dT. \quad (3.26)$$

П р и к л а д 3.6. Визначити тепловий ефект реакції добування карбіду бору при температурі 1800 К:

$$2B_2O_3 + 6Mg + C = B_4C + 6MgO$$

Розв'язування. Для розв'язування поставленої задачі треба враховувати, що в інтервалі температур 298—1800 К плавляться магній *(293* К) і борний ангідрид (723 К), випаровується магній (1390 К), решта компонентів реакції залишаються в такому самому стані, що й на початку процесу.

Використовуючи рівняння (3.26), визначають тепловий ефект реакції добування карбіду бору

$$\Delta H_{1800}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{723} \Delta c_{P_1} dT - 2L_{\text{пл}_{B_2O_3}} + \int_{723}^{923} \Delta c_{P_2} dT - 6L_{\text{пл}_{Mg}} + \int_{298}^{1390} \Delta c_{P_3} dT$$

$$- 6L_{\text{вип}_{Mg}} + \int_{1390}^{1800} \Delta c_{P_4} dT$$

Для будь-якого рівноважного переходу речовини з однієї фази в іншу залежність теплоти фазового переходу від умов його проходження визначається за рівнянням Клаузіуса — Клапейрона:

$$Q_m = T \frac{dP}{dT} \Delta V \quad (3.27)$$

де Q_m — теплота фазового переходу (випаровування, плавлення, сублімації, поліморфного перетворення тощо); ΔV — зміна об'єму внаслідок фазового перетворення; $\frac{dP}{dT}$ — похідна, що зв'язує зміну температури і тиску за умови збереження стану рівноваги між обома фазами (для процесів випаровування і сублімації вона зв'язує зміну тиску насиченої пари з температурою $\frac{dP}{dT}$, зміну об'єму і теплового ефекту процесу, а для процесів плавлення і поліморфного перетворення — зміну температури переходу з тиском і відповідні зміни об'єму і теплового ефекту).

Рівняння *(3.27)* можна застосувати до будь-якої кількості речовини, дотримуючись лише умови, щоб Q_m і ΔV характеризували однакові кількості її, наприклад 1 моль.

Для процесів випаровування це рівняння можна подати у вигляді

$$Q_{m_1} = T \frac{dP}{dT} (V_{(\text{п})} - V_{(\text{р})}) \quad (3.28)$$

де Q_{m_1} - молярна теплота випаровування; $V_{(\text{п})}$, $V_{(\text{р})}$ — молярні об'єми відповідно *пари* і *рідини.*

Рівняння (3.28) широко застосовують для обчислення теплоти випаровування або тиску насиченої пари. Для окремих випадків це рівняння можна спростити. Так, в області невисоких тисків пари $V_{(\text{п})} \gg V_{(\text{р})}$) його можна подати у простішому вигляді

$$Q_{\text{вип}} = -\frac{dP}{dT}\, V_{(\text{п})}$$

Для невисоких тисків до пари можна застосувати закони ідеальних газів і виключити з рівняння об'єм пари, виражаючи його через температуру і тиск *(V = RT/P*):

$$Q_m^3 = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT}$$

і

або

$$Q_m^3 = RT^2 \cdot \frac{d\, lnP}{dT}$$

Для безпосереднього розрахунку тиску насиченої пари використовують рівняння, добуті інтегруванням рівняння (3.29)

$$\ln P = -\frac{Q_m^3}{RT} + C$$

де *C* — стала інтегрування, пов'язана із зміною ентропії $\Delta s_{\text{вип}}$ 1 моль речовини.

В області невисоких тисків теплота випаровування порівняно мало змінюється з температурою і для невеликого інтервалу температур її можна вважати сталою.

Після інтегрування рівняння (3.29) у межах T_1, T_2 і P_1, P_2 дістанемо рівняння

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{Q_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

яке широко застосовують на практиці.

Рівняння (3.29) містить дві індивідуальні сталі: Q_m^3 та *C*. Коли відоме Q_m^3, то досить знати тиск при одній температурі, щоб визначити *C*, а також дістати можливість застосовувати рівняння для обчислення тиску при інших температурах і для розрахунку температур кипіння при різних тисках.

Щодо стану рівноваги тверде тіло — рідина *($T_{пл} = f\,(P)$),* рівняння (3.28) має вигляд

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\,(V_{(\text{р})} - V_{(\text{т})})}{Q_{\text{пл}}} \qquad (3.30)$$

Чутливість температури плавлення до зміни зовнішнього тиску можна визначити, якщо відомі молярні об'єми речовини в кристалічному (твердому) $V_{(\text{т})}$ і рідкому $V_{(\text{р})}$ станах. Процеси плавлення майже всіх речовин супроводжуються збільшенням об'єму $\left(\left(V_{(\text{р})} - V_{(\text{т})}\right) > 0\right)$. Оскільки всі інші величини правої частини рівняння також

додатні, то $dT/dP > 0$, тобто із збільшенням тиску температура плавлення підвищується.

Для тих небагатьох речовин, процес плавлення яких супроводжується зменшенням об'єму (лід, вісмут, галій тощо), збільшення тиску спричинює зниження температури плавлення. Рівняння (3.30) застосовують також для визначення впливу тиску на температуру поліморфного перетворення.

3.8. Тепловий баланс хімічного реактора

Тепловий баланс реактора складають за даними матеріального балансу теплових процесів, що відбуваються в апараті, з урахуванням підведення або відведення теплоти з метою стабілізації температурного режиму в реакторі.

Тепловий баланс подається у вигляді таблиць, діаграм, рівнянь:

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{реак}} + Q_{\text{ф.п.}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{т}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{реак}} + Q'_{\text{ф.п.}} + Q'_{\text{п}}$$

де $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{р}}$, $Q_{\text{г}}$ — теплоти (ентальпії), що вносяться в реактор відповідно твердими, рідкими і газоподібними вихідними речовинами.; $Q'_{\text{т}}$, $Q'_{\text{р}}$, $Q'_{\text{г}}$ — те саме, для вихідних продуктів і речовин, що не прореагували; $Q_{\text{реак}}, Q'_{\text{реак}}$ — сумарні теплові ефекти відповідно екзотермічних і ендотермічних реакцій; $Q_{\text{ф.п.}}$ — теплота фазових переходів, що виділяється в процесах абсорбції, адсорбції, розчинення, конденсації, кристалізації і т. д.; $Q'_{\text{ф.п.}}$ — теплота фазових переходів, що супроводжуються поглинанням теплоти (процеси десорбції, плавлення, пароутворення і т. д.); $Q_{\text{п}}$ — теплота, що підводиться в реактор; $Q'_{\text{п}}$ — теплота, що відводиться з реактора.

Ентальпію Q_{f_i}обчислюють для кожної речовини, що надходить в реактор, і вихідного продукту m_{f_i} за формулою

$$Q_{f_i} = m_{f_i} c_{P_i} T$$

або

$$Q_{f_i} = m_{f_i} I_i$$

де I_i - термохімічна ентальпія речовини в розрахунку на одиницю маси.

Кількість теплоти, що виділяється $Q_{\text{реак}}$ або поглинається $Q'_{\text{реак}}$ в результаті перебігу реакцій, визначають за законом Гесса з урахуванням ступеня перетворення X_i у кожній i-й реакції

$$Q_{\text{реак}_i} = \sum_{i=1}^{n} (\Delta H) m_i X_i$$

Оцінюючи теплові ефекти хімічних реакцій, слід указати фазовий стан речовин f, а для твердих речовин, крім того, і модифікацію, якщо вони можуть існувати в різних кристалічних модифікаціях.

Кількість підведеної в реактор теплоти $Q'_{\text{п}}$ можна обчислити за втратою ентальпії теплоносієм — гріючою водою

$$\boldsymbol{Q_n = mc\,(T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}})}$$

або парою

$$Q_n = m\lambda$$

а також за однією з формул теплопередачі через гріючу стінку

$$Q_{\text{реак}} = kF\ (T_{\text{г}} - T_x)$$

де k — коефіцієнт теплопередачі; F — площа поверхні теплопередачі; $T_{\text{г}}$, T_x — відповідно температури гріючої речовини (пари, води тощо) ***і х***олодоагента (води, розсолу тощо).

Аналогічно обчислюють кількість відведеної теплоти з реакційної зони апарата або втратою теплоти в навколишнє середовище.

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Що вивчає термохімія?
2. Які складові частини теплового ефекту хімічного процесу Ви знаєте?
3. Дати характеристику теплот фазових перетворень.
4. Як впливають температура і тиск на теплові ефекти хімічних реакцій?
5. Назвати способи визначення теплових ефектів реакцій.
6. Навести метоли розрахунків теплових ефектів реакцій.
7. Сформулювати закон Гесса та його наслідки.
8. Теплота згоряння рідкого бензолу $C_6H_{6(р)}$ з утворенням $CO_{2(г)}$ і $H_2O_{(р)}$ при 25°С дорівнює 3273 кДж/моль. Яка стандартна ентальпія утворення $C_6H_{6(р)}$?
9. Молярна теплота випаровування етилового спирту (М = 46) при 15 °С дорівнює 27,5 кДж/моль. Середні питомі теплоємності рідкого етанолу та його пари дорівнюють відповідно 2,218 і 1,506 Дж/г · К) (в інтервалі температур від 0 до 78 °С). Визначити кількість теплоти, потрібної для випаровування 800 г спирту при 70 °С.
10. Відомі теплові ефекти реакцій;

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 1516{,}3\ \text{кДж}:$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 572{,}4\ \text{кДж};$$

$$NH_3 + aq = NH_3 \cdot aq + 35{,}15\ \text{кДж}.$$

Обчислити теплоти утворення газоподібного аміаку та його водного розчину.

12. Визначити кількість теплоти, потрібної для нагрівання 5 кмоль аміаку при сталому тиску від 273 до 573 К.
13. Розрахувати тепловий ефект розбавляння 40 %-го розчину NaOH до 0,5 %-го.
14. Визначити тепловий ефект реакції

$$Al_2O_3\ (\text{корунд}) + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 + \Delta H_x^0$$

що відбувається в автоклаві при сталому об'ємі і температурі 300 К.

15. Скільки потрібно спалити вуглецю, щоб нагріти 20 м^3 води від 25 до 100 °С, якщо $\Delta H^0_{\text{утв}\ CO_{2(г)}}$= —393,7 кДж/моль.

15. Розрахувати ΔH^0 реакції

$$CaO_{(т)} + SiO_{2(г)} = CaSiO_3,$$

якщо стандартні ентальпії утворення $\Delta H^0_{\text{утв}}$, кристалічних речовин, що беруть участь у реакції, CaO, SiO_2, $CaSiO_3$ відповідно дорівнюють; —636, —908, —1582 кДж/моль.

16. Обчислити кількість геклоти, потрібної для розкладання 5 кг безводної

кальцинованої соди.

Список рекомендованої літератури

1. *Киреев В. А.* Краткий курс физической химии.— 5-е изд., стер.— М. : Химия, 1978.— 624 с.

3. *Бретшнайдер С.* Общие основы химической технологии / Под ред. П. Г. Романкова, М. И. Курочкиной. — Л. : Химия, 1977.— 340 с.

4. *Кисилева В. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник примеров и задач по физической химии.— М. : Высш. шк., 1983.— 455 с.

5. *Справочник.* Переработка природных солей и рассолов / Под ред. И. Л. Соколова,— Л. : Химия, 1985.— 209 с.

Розділ 4

ЗАСТОСУВАННЯ ДРУГОГО І ТРЕТЬОГО ЗАКОНІВ ТЕРМОДИНАМІКИ В ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗРАХУНКАХ

5.1. Напрямок процесів у термодинамічних системах

Принцип еквівалентності енергії — основне положення першого закону термодинаміки — не дає змоги зробити висновки про напрямок процесу з перетворенням одного виду енергії в інший або про перехід її від однієї термодинамічної системи до іншої. Напрямок процесу у випадку перетворення або передавання енергії визначають, використовуючи другий закон термодинаміки.

Другий закон термодинаміки, який є логічним наслідком людського досвіду, висуває і стверджує два принципи: існування ентропії і зростання ентропії у випадку перебігу самочинних (необоротних) процесів.

За другим законом термодинаміки, *ентропія* — це фізична величина, що має властивості функції стану, зміна запасу якої в системі описується рівнянням

$$dS = \frac{\partial Q + \partial Q'}{T},$$

де T — абсолютна температура системи, К; ∂Q — кількість теплоти, відведеної від системи або підведеної до системи шляхом теплопередачі за допомогою теплоносія або випромінювання (за рахунок цієї складової ентропія системи може збільшуватися або зменшуватися); $\partial Q'$ — кількість теплоти, що виникає в системі за рахунок часткової деградації в теплоту більш високооргавізованої енергії (наприклад, хімічної) в разі перебігу самочинних (необоротних) процесів у системі.

Р. Клаузіус назвав величину $\partial Q'$ нескомпенсованою теплотою Значення цієї величини у випадку перебігу самочинних процесів завжди більше за нуль $\partial Q' > 0$ і лише у випадку перебігу оборотних процесів $\partial Q' = 0$. За рахунок складової $\partial Q'$ ентропія системи може тільки збільшуватися.

За другим законом термодинаміки, перебіг будь-якого самочинного (необоротного) процесу в термодинамічній системі можливий лише в тому напрямку, при якому відбувається збільшення частини ентропії, зв’язаної з виникненням нескомпенсованої теплоти $\partial Q'$.

5.2. Зв'язок ентропії з іншими властивостями системи. Абсолютне значення ентропії

Перетворивши рівняння (4.1) до вигляду $TdS = \partial Q + \partial Q'$ і підставивши у нього замість кількості підведеної теплоти її вираз із першого закону термодинаміки, дістанемо узагальнені рівняння першого і другого законів термодинаміки:

$$\mathrm{TdS} = \mathrm{dU} + \mathrm{PdV} + \partial Q' \qquad (4.2)$$

$$\mathrm{TdS} = \mathrm{dH} - \mathrm{VdP} + \partial Q' \qquad (4.3)$$

З параметрами стану системи (тиск, температура, об'єм) ентропія зв’язана рівняннями, що називаються співвідношеннями Максвелла (6.5, 6.6).

Ентропія є функцією стану системи, тобто величина її приросту не залежить від шляху термодинамічного процесу, яким система переходить з одного стану в інший, а залежить лише від відмінностей станів. З математичної точки зору диференціал функції стану є повним диференціалом. *Якщо,* наприклад, треба *подати* залежність ентропії від температури *і* тиску $S = f(T, P)$, то її повний диференціал можна записати рівнянням

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \qquad (4.4)$$

Подавши частинну похідну при диференціалі температури через теплоємність і використавши співвідношення Максвелла (6.6), перетворимо рівняння (4.4) так: за означенням теплоємності при сталому тиску

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (4.5)$$

замінимо в ньому частинний диференціал $(\partial H)_P$ на еквівалентний вираз, добутий з використанням узагальненого рівняння (4.3) для оборотних процесів, тобто $\partial Q' = 0$. Якщо P = const, $dP = 0$, рівняння (4.3) можна подати у вигляді $T\ (\partial S)_P = (\partial H)_P$ і підставити значення диференціалу ентальпії в рівняння (4.5)

$$c_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \text{ або } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T} \qquad (4.6)$$

Отже, рівняння (4.4) з урахуванням (6.6) і (4.6) набуває такого вигляду

$$dS = \frac{c_P}{T}\, dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad (4.7)$$

Для інтегрування рівняння (4.7) треба знати функціональну залежність теплоємності від температури, а також визначити явний вид функції, що зв’язує частинну похідну $(\partial V/\partial T)_P$ з тиском.

Функціональну залежність теплоємності від температури часто подають у вигляді емпіричних рядів: $c_P = \alpha T^3$ для інтервалу температур 50—100 К або $c_P = a + bT + cT^2 + \cdots$ для вищих температур (до 2000 К).

Частинні похідні параметрів стану можна визначити графічним, чисельним або аналітичним диференціюванням рівняння стану газу.

Метод диференціювання залежить від того, у якому вигляді подано дані рівняння стану — у вигляді графіків, таблиць чи в аналітичній формі. Використавши, наприклад, рівняння стану ідеального газ у $PV = RT$ і продиференціювавши його при P = const $P\ (\partial V)_P = R\ (\partial T)_P$, дістанемо $(dV/dT)_P = R/P$. Після підстановки значень c_P і $(dV/dT)_P$ у рівняння (4.7), його можна записати у такій формі:

$$\int_{S_0}^{S} dS = \alpha \int_{T_0}^{T} T^3 dT \Bigg|_{P_0} - R \int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} \Bigg|_{T}$$

або

$$\Delta S = S - S_0 = \frac{\alpha}{4}\left(T^4 - T_0^4\right)\Big|_{P_0} - R\ ln \frac{P}{P_0}\Big|_{T}$$

Аналіз рівняння (4.8) показує, що значення P_0 не може бути вибране довільно, оскільки при $P_0 \to 0$ другий доданок прямує до нескінченності, тобто перетворюється на неозначеність Тому значення ентропії обчислюють за відношенням до стандартного тиску. Значення стандартного тиску дорівнює 101,3 • 10^3 Па (1 ат). Величина S_0 при температурі T_0 = 0 К, тобто при температурі абсолютного нуля, встановлюється третім законом термодинаміки, за яким ентропія правильно утвореного кристалу при температурі абсолютного нуля дорівнює нулю (S_0 = 0). Отже, абсолютне значення ентропії газоподібної речовини за даної температури можна обчислити лише з урахуванням стандартного стану за тиском. Це значення ентропії і подано для газоподібних речовин у довідковій літературі. Оскільки тиск мало впливає на зміну об'єму рідин і твердих тіл, то частинна похідна в рівнянні (4.7) наближається до нуля і її можна не враховувати в обчисленнях. Якщо в заданому температурному інтервалі відбуваються фазові перетворення, то абсолютне значення ентропії можна обчислити за формулою

$$S = \int_{0}^{T_ф} \frac{c_{P,1}}{T} dT + \frac{\Delta H_ф}{T_ф} + \int_{T_ф}^{T_п} \frac{c_{P,2}}{T} dT + \frac{\Delta H_п}{T_п} + \int_{T_п}^{T_к} \frac{c_{P,р}}{T} dT + \frac{\Delta H_в}{T_к} + \int_{T_к}^{T} \frac{c_{P,г}}{T} dT - \int_{P_0}^{P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

де $T_ф$, $T_п$, $T_к$, T — відповідно температури фазового переходу речовин у твердому стані, плавлення, кипіння і температура, при якій обчислюють ентропію; $\Delta H_ф$, $\Delta H_п$, $\Delta H_в$ — відповідно ентальпії фазового переходу, плавлення і випаровування речовини; c_P — ізобарні теплоємності модифікацій речовини в твердому, рідкому і газоподібному станах.

Ентропія є екстенсивною функцією стану — ентропія системи дорівнює сумі ентропій її складових частин. Однак при утворенні сумішей слід враховувати також ентропію змішування, що виникає в результаті перебігу самочинного (необоротного) процесу змішування.

У випадку дифузійного змішування двох ідеальних газів, що мають, наприклад, однакові температуру і тиск, величини інтенсивних влас-

тивостей суміші (температури і тиску) не зміняться, а величина екстенсивної властивості (об'єму) збільшиться за рахунок підсумовування об'ємів вихідних газів $V_{\text{сум}} = \sum V_i$. У такому аспекті процес змішування можна розглядати як розширення індивідуального газу з початковим об'ємом V_i до об'єму суміші $V_{\text{сум}}$. При цьому його тиск зменшиться від P до парціального тиску p_i , тобто розрахунок ентропії суміші газів можна подати як визначення суми ентропій газів, тиск яких змінився від P до p_i. Для цього використовують рівняння (4.8), в якому температурну складову при тиску P позначають S_i. Після підставляння величини тиску знаходять вираз для визначення ентропії суміші газів

$$S_{\text{сум}} = \sum n_i S_i - R \sum n_i \ln \frac{p_i}{P} \qquad (4.9)$$

5.3. Ентропія і функції напрямку хімічних процесів

Аналізуючи умови проведення хімічного процесу, можна зробити висновок, що звичайно хімічна стадія його відбувається за умов, близьких до замкнутих систем. У зоні проведення реакції відбувається обмін енергією з навколишнім середовищем шляхом теплообміну; обмін масою відбувається всередині системи за рахунок перебігу фізико-хімічних процесів, а обмін масою з навколишнім середовищем відсутній завдяки наявності непроникних стінок реактора. Виведення продуктів із зони реакції не є обміном масою в термодинамічному розумінні, бо він відбувається після закінчення реакції.

Як виходить з рівняння (4.1), зміна ентропії замкнутої системи можлива за рахунок теплообміну і перебігу в системі самочинних (необоротних) процесів. А це означає, що за зміною ентропії замкнутої системи не можна судити про напрямок процесів.

Для визначення напрямку процесів у замкнутих системах у термодинамічну практику введено функції, що називаються енергією Гіббса G і енергією Гельмгольца F. Зміст цих функцій визначають за допомогою узагальнених рівнянь термодинаміки (4.2) та (4.3). У випадку сталих температури й об'єму ($dT = 0$, $dV = 0$) рівняння (4.2) можна перетворити до вигляду

$$\partial Q' = -dU + TdS = -d\,(U - TS) = -dF. \qquad (4.10)$$

Функція $F = U — TS$ дістала назву *енергії Гельмгольца*, або ізохорно-ізотермічного потенціалу.

У випадку сталих температури і тиску ($dT = 0$, $dP = 0$) рівняння (4.3) можна перетворити до вигляду

$$\partial Q' = -dH + TdS = -d\,(H - TS) = -dG \qquad (4.11)$$

Функція $G = H — TS$ дістала назву *енергії Гіббса,* або ізобарно-ізотермічного потенціалу.

Як видно з рівнянь (4.10) та (4.11), функції **F** та G змінюються лише за рахунок нескомпепсованої теплоти $\partial Q'$, тобто за їх зміною можна робити висновок про напрямок перебігу самочинного процесу в неізольованій системі; перебіг самочинного процесу в неізольованій системі можливий лише в напрямку, при якому за умов T = const, V = const

зменшується енергія Гельмгольца, а за умов T = const, P = const зменшується енергія Гіббса.

Оскільки внутрішня енергія, ентальпія та ентропія, що входять у рівняння (4.10), (4.11), є екстенсивними функціями стану (їх значення залежать від стану системи і кількості речовини в ній), то енергія Гіббса і енергія Гельмгольца також є екстенсивними функціями стану.

5.4. Напрямок хімічної реакції та енергія Гіббса

У промислових умовах реакції в газовій фазі найпростіше проводити при сталих тиску і температурі. В конденсованій фазі $\Delta G = \Delta F$. Тому надалі для аналізу хімічної взаємодії використовуватимемо лише енергію Гіббса,

Продиференціювавши вираз $G = H — TS$ ($dG = dH — TdS — SdT$) і підставивши в нього значення диференціалу ентальпії $dH = TdS + VdP$, дістанемо:

$$dG = — SdT + VdP. \qquad (4.12)$$

З рівняння (4.12) виходить, що в разі перебігу хімічної реакції за умов T = const, P = const енергія Гіббса може змінитися за рахунок зміни кількості молів компонентів реакційної суміші, оскільки енергія Гіббса є екстенсивною функцією. Тому в рівняння типу (4.12) вводять величину, що називається хімічним потенціалом μ_i, яку розглядають як енергію Гіббса, що припадає на 1 моль i-го компонента реакційної суміші

$$dG = — SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \qquad (4.13)$$

Для чистого компонента величина μ_i дорівнює питомій енергії Гіббса:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{T,P}$$

Значення хімічного потенціалу чистого компонента при стандартних значеннях T і P (T = 298,15 К, P = 1,013 · 10^5 Па) називають стандартним хімічним потенціалом і позначають μ_i^0. Якщо при проходженні реакції склад реакційної суміші змінюється, величина хімічного потенціалу стає змінною величиною за рахунок зміни ентропії змішування компонентів (4.9). В результаті хімічний потенціал компонентів суміші подають виразом

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \qquad (4.14)$$

Зміну енергії Гіббса системи, у якій відбувається хімічна реакція $aA + bB \leftrightarrow rR + sS$, можна записати, використовуючи вираз (4.13), так:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_R dn_R + \mu_S dn_S + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \qquad (4.15)$$

де два перших доданки вказують на зміну G за рахунок зміни температури і загального тиску в системі, а решта — на її зміну за рахунок зміни кількості молів і хімічного потенціалу реакційної суміші.

За умови, що T = const, P = const, і з урахуванням (4.14) рівняння (4.15) можна подати у вигляді

$$(\partial G)_{T,P} = \sum(\mu_i^0 + RT\ln p_i)dn_i \qquad \textbf{(4.16)}$$

Зміна кількості компонентів у ході хімічної реакції залежить від ступеня її проходження і визначається величиною, що називається *ступенем повноти* (мірою, хімічною змінною) *реакції* ξ, суть якої розкривається виразом

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_R}{r} = \cdots = \frac{dn_i}{i} = d\xi$$

або для i-го компонента реакційної суміші

$$dn_i = v_i d\xi. \qquad \textbf{(4.17)}$$

З урахуванням (4.17) рівняння (4.16) перетворюють до вигляду

$$(\partial G)_{T,P} = \sum v_i(\mu_i^0 + RT\ln p_i)\, d\xi$$

або

$$\left(\frac{\partial G}{d\xi}\right)_{\boldsymbol{T,P}} = \sum v_i(\mu_i^0 + RT\ln p_i)$$

Відповідно до мінімуму енергії Гіббса при рівновазі, похідна $(dG/d\xi)_{T,P} = 0$, а умову рівноваги при T = const, P = const у системі, де проходить хімічна реакція, можна записати так:

$$\sum v_i\left(\mu_i^0 + RT\ln p_{i,p}\right) = 0, \qquad \textbf{(4.18)}$$

де $p_{i,p}$ — парціальні тиски компонентів системи в стані рівноваги.

Перетворюючи рівняння (4.18), дістанемо

$$-\frac{\sum v_i\mu_i^0}{RT} = \sum v_i \ln p_{i,p} = \ln\frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a p_B^b} = \ln K_p^0 \qquad (4.19)$$

де K_p^0 — стандартна константа рівноваги.

Оскільки прийнято, що одиниця стандартного тиску для μ_i^0 дорівнює $1{,}013 \cdot 10^5$ Па, то така сама одиниця p_0 буде і для K_p^0, обчисленої за табличними даними $\Delta G_{\text{утв}}^0$. Тому під час практичних розрахунків складу рівноважної суміші в рівняння закону діючих мас слід підставляти величину тиску, кратну $1{,}013 \cdot 10^5$ Па, якщо табличне значення K_p^0 дано при стандартному тиску, виміряному в атмосферах.

5.5. Методи розрахунку константи рівноваги хімічної реакції

З рівняння (4.19) виходить, що величину K_p^0 можна обчислити за термохімічними даними, оскільки величина $\sum v_i\mu_i^0$ тотожна енергії Гіббса хімічної реакції. Для розрахунку енергії Гіббса хімічної реакції використовують довідкові дані питомих $\Delta G_{\text{утв}}^0$ вихідних речовин і продуктів реакції з простих речовин

$$\Delta G_p^0 = \left(v_i\Delta G_{\text{утв}}^0\right)_{\text{прод}} - \left(v_i\Delta G_{\text{утв}}^0\right)_{\text{вих}} \qquad (4.20)$$

За величиною і знаком $\Delta G_{\text{р}}^{0}$ роблять висновок про напрямок і глибину проходження хімічного процесу. Якщо значення $\Delta G_{\text{р}}^{0}$ від'ємне і ($\Delta G_{\text{р}}^{0} < 0$), на підставі рівняння (4.19) можна зробити висновок про високу ймовірність термодинамічної здійсненності реакції, оскільки константа рівноваги в цьому випадку більша за одиницю. Додатне значення $\Delta G_{\text{р}}^{0}$ ($\Delta G_{\text{р}}^{0} > 0$) свідчить про те, що константа рівноваги реакції менша за одиницю. Оскільки за рівнянням (4.20) розраховують $\Delta G_{\text{р}}^{0}$ стехіометричної суміші вихідних речовин і продуктів реакції, то додатне значення $\Delta G_{\text{р}}^{0}$ свідчить, що реакція проходитиме у бік розкладання продуктів реакції, які є у вихідній стехіометричній суміші. Якщо в початковій реакційній суміші використані лише вихідні речовини, то може спостерігатися утворення продуктів за рахунок переходу системи в стан рівноваги в разі додатних значень $\Delta G_{\text{р}}^{0}$. Реакцію з додатним значенням $\Delta G_{\text{р}}^{0}$ можна провести і до кінця, постійно видаляючи із зони реакції продукти, що утворюються.

Температурну залежність $\Delta G_{\text{р}}^{0}$ докладно розгля путо в курсі фізичної хімії, тому як довідкові дані подамо лише рівняння без виведень, які використовуються для розрахунку константи рівноваги при різних температурах.

Рівняння Тьомкіна — Шварцмана:

$$\ln K_p = \frac{1}{R}\left(\frac{-\Delta H_{298}^{0}}{T} + \Delta S_{298}^{0} + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{2-}\right), \tag{4.21}$$

де $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ — сума коефіцієнтів температурного ряду теплоємностей продуктів реакції і вихідних речовин ($\Delta a = (\sum v_i a_i)_{\text{прод}} - (\sum v_i a_i)_{\text{вих}}$ і т. д.); M_0, M_1, M_2, M_{2-} - інтеграли, що залежать лише від температури і не залежать від властивостей речовин (значення інтегралів подано в довідковій літературі).

У першому наближенні нехтують залежністю теплоємності від температури. Тоді рівняння (4.21) можна подати у вигляді

$$\ln K_p = \frac{1}{R}\left(\frac{-\Delta H_{298}^{0}}{T} + \Delta S_{298}^{0}\right) \tag{4.22}$$

Рівняння (4.22) використовують для розрахунків у тому випадку, холи невідомі теплоємності вихідних речовин і продуктів реакції.

Розрахунок K_p за допомогою високотемпературних складових ентальпії й ентропії реакції виконують за рівнянням

$$R \ln K_p = R \ln K_{p,298} - \frac{\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0}{T} + (\Delta S_T^0 - \Delta S_{298}^0) + \frac{T-298}{298\,T}\Delta H_{298}^0 \tag{4.23}$$

Рівняння (4.23) зручно використати для розрахунку константи рівноваги хімічної реакції за довідковими даними $\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0$ та $S_T^0 - S_{298}^0$. Довідкові дані враховують ентальпію й ентропію фазових переходів компонентів.

Для розрахунку константи рівноваги за допомогою приведених потенціалів використовують рівняння:

$$R \ln K_p = -(\Delta \frac{G^0 - H^0}{T} + \frac{\Delta H^0}{T})$$

де

$$\Delta \frac{G^0 - H^0}{T} = \left(\sum v_i \frac{G^0 - H^0}{T}\right)_{\text{прод}} - \left(\sum v_i \frac{G^0 - H^0}{T}\right)_{\text{вих}}$$

$$\Delta H^0 = (\sum v_i H_i^0)_{\text{прод}} - (\sum v_i H_i^0)_{\text{вих}} \text{ при 0 К.}$$

Зміну приведених потенціалів хімічної реакції обчислюють, використовуючи довідкові дані для приведених потенціалів компоненті реакції.

П р и к л а д . Визначити напрямок реакції газифікації кам'яного вугілля $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ при температурі 800 К.

Розв'язування. Визначаємо ΔG_p^0 при температурі 800 К, використовуючи таблиці термодинамічних даних і рівняння Тьомкіна — Шварцмана:

	C	CO_2	CO
ΔH_{298}^0, кДж /моль	0	-394,1	-110,7
S_{298}^0, Дж /(моль · К)	5,7	213,9	198,2
a	17,18	44,2	27,65
b	$4{,}27 \cdot 10^{-3}$	$9{,}05 \cdot 10^{-3}$	$5{,}03 \cdot 10^{-3}$

Значення М-інтегралів рівняння Тьомкіна—Шварцмана при $T = 800$ К: $M_0 = 0{,}3507$; $M_1 = 0{,}1574 \cdot 10^3$.

$$\Delta G_p^0 = [(-110{,}7) \cdot 2 - (-394{,}1)] - 800\,(198{,}2 \cdot 2 - 213{,}9 - 5{,}7) \cdot 10^{-3} - 800 \cdot 10^{-3}\,(2 \cdot 27{,}65 - 44{,}2 - 17{,}18) \cdot 0{,}3597 + (2 \cdot 5{,}03 \cdot 10^{-3} - 9{,}05 \cdot 10^{-3} - 4{,}27 \cdot 10^{-3}) \cdot 0{,}1574 \cdot 10^3 \cdot 10^{-3} = 33{,}96 \text{ кДж/моль.}$$

Додатне значення ΔG_p^0 при температурі 800 К свідчить про те, що коли газову суміш стехіометричного складу, яка складається з 1 моль CO_2 і 2 моль CO, ввести у контакт з вугіллям при температурі 800 К, то реакція за напрямком відбуватиметься вліво, тобто в бік витрачання CO до досягнення стану рівноваги. Однак, якщо з вугіллям при тій самім температурі контактуватиме чистий оксид вуглецю (IV), то реакція за напрямком відбуватиметься вправо до досягнення стану рівноваги. Отже, додатне значення ΔG_p^0 свідчить про те, що константа рівноваги даної реакції менша за одиницю, а не про принципову неможливість процесу. Напрямок процесу залежить від конкретного складу вихідної реакційної суміші газів.

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Якою термодинамічною величиною характеризують напрямок процесів в ізольованих системах?

2. З якою метою в термодинамічну практику введені функції: енергія Гіббса й енергія Гельмгольца?
3. Пояснити подібність і відмінність хімічної реакції і незамкнутої системи.
4. Як визначити напрямок процесу у незамкнутій системі?
5. Вказати зв’язок питомої енергії Гіббса з хімічним потенціалом і їх зв'язок з константою рівноваги.
6. Визначити, чи можлива дисоціація HCl при 1500 К.
7. Визначити, чи можливе навуглецювання каталізатора конверсії метану за реакцією $CH_4 \leftrightarrow C + \quad + 2H_2$ при 1100 К.
8. Визначити температуру, при якій відбувається декарбонізація гідрокарбонату натрію за реакцією

$$2NaHCO_3 \leftrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

9. Обчислити ентропію водяної пари при температурі 1000 К і тиску 3 МПа.
10. Визначити константу дисоціації N_2O_4 за стехіометричним рівнянням $N_2O_4 \leftrightarrow 2\ NO_2$ при температурі 500 К. Для розрахунків використати рівняння Тьомкіна — Шварцмана.
11. Розрахувати константу дисоціації карбонату кальцію за реакцією $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$ при 1100 К.

Список рекомендованої літератури

1. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика.— М. : Химия, 1975.— 584 с.
2. *Киреєв В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М. : Химия, 1975.— 536 с.
3. *Позин М. Е., Заток Р. Ю.* Физико-химические основы неорганической технологии.— Л.: Химия, 1985.— 384 с.

Розділ 5

РОЗРАХУНОК СКЛАДУ РІВНОВАЖНОЇ СУМІШІ ДЛЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

5.1. Розрахунок складу рівноважної суміші простих ідеальних газових систем

Вихідними даними для розрахунку є технологічні параметри, за яких відбувається процес: температура, тиск, склад вихідної газової суміші, числове значення константи рівноваги хімічної реакції при заданих технологічних параметрах. Розрахунок складу рівноважної суміші полягає у визначенні концентрації вихідних речовин І продуктів реакції при досягненні системою стану рівноваги. Суть розрахунку полягає в розв'язуванні рівняння закону діючих мас, коли відомі вихідні дані.

Розглянемо реакцію, що відбувається в газовій фазі за стехіометричним рівнянням

$$aA + bB + \ldots + I \rightarrow sS + rR + \ldots \qquad (5.1)$$

За законом діючих мас, константу рівноваги K_p для даної реакції записують рівнянням (5.2), оскільки інертні домішки / безпосередньо в хімічній реакції участі не беруть

$$Kp = \frac{p_R^r + p_S^s}{p_A^a + p_B^b} \qquad (5.2)$$

де P_R, P_S, P_A, P_B — рівноважні парціальні тиски відповідно продуктів реакції і вихідних речовин.

У поданому вигляді з чотирма невідомими рівняння закону діючих мас нерозв'язне. Однак, відповідно до закону Дальтона, для ідеальних газів справджується співвідношення

$$p_i = N_i * p = \frac{n_i}{\sum n_i} * p \qquad (5.3)$$

Підставляючи (5.3) в (5.2), дістанемо:

$$Kp = \frac{N_R^r + N_S^s}{N_A^a + N_B^b} * \mathrm{p} * \Delta\nu \qquad (5.4)$$

N_I- молярна частка *i*-го компонента; *p* — загальний тиск у системі (відомий технологічний параметр); Δν — сума стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції (5.1).

У термодинаміці стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції беруть зі знаком плюс, вихідних компонентів — зі знаком мінус. Стехіометричний коефіцієнт інертних домішок дорівнює нулю; $\Delta\nu = r + s - a - b$.

Розв'язати рівняний (5.4) можна лише в тому випадку, якщо молярні частки компонентів реакційної суміші вдасться подати через одну невідому величину. Стехіометричне рівняння реакції (5.1) дає змогу виразити молярну частку кожного компонента у стані рівноваги системи через молярну частку будь-якого довільно вибраного компонента реакції. Для цього за допомогою стехіометричного рівняння встановлюють функціональну залежність між прореагованою кількістю довільно вибраного компонента і прореагованими кількостями інших компонентів реакції. Таку функціональну залежність можна встановити за допомогою понять глибини проходження реакцій, ступеня перетворення й іншими способами, розглянутими далі.

5.2. Використання поняття глибини проходження реакції для розрахунку складу рівноважної суміші

Відповідно до стехіометричного рівняння реакції кількості молів реагуючих речовин пропорційні стехіометричним коефіцієнтам рівняння реакції

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_R}{r} = \cdots = \frac{dn_i}{i} = d\xi$$

Величина $d\xi$ характеризує глибину проходження реакції (5.1). У вихідному стані, до початку реакції, $\xi = 0$. У випадку перетворення a і b моль вихідних речовин у r і s моль продуктів, тобто коли реакція відповідно до стехіометричного рівняння завершиться, $\xi = \frac{n_i}{i}$. В інтегральному вигляді це рівняння можна подати виразом

$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_R}{r} = \cdots = \frac{\Delta n_i}{i} = \Delta\xi$$

або

$$\frac{n_{A_0} - n_A}{a} = \cdots = \frac{n_{i_0} \pm n_i}{i} = \Delta\xi$$

де n_{i_0} — кількість молів *i*-го компонента у вихідній суміші; n_i — кількість молів *i*-го компонента в стані рівноваги.

Кількість молів *i*-го компонента в стані рівноваги можна виразити, використовуючи поняття глибини проходження реакції, так:

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A_0} - a * \Delta\xi \\ n_B &= n_{B_0} - b * \Delta\xi \\ n_R &= n_{R_0} - r * \Delta\xi \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ n_i &= n_{i_0} - i * \Delta\xi \end{aligned} \qquad (5.5)$$

Сума молів компонентів реакції у стані рівноваги визначається почленним підсумовуванням рівнянь (5.5)

$$\sum n_i = \sum n_{i_0} \pm \Delta\upsilon i * \Delta\xi \qquad (5.6)$$

З урахуванням рівнянь (5.5) та (5.6) молярну частку *i*-го компонента в стані рівноваги можна записати за допомогою виразів

$$\mathrm{N_A} = \frac{n_A}{\sum n_i} = \frac{n_{A_0} - a * \Delta\xi}{\sum n_{i_0} + \Delta\nu * \Delta\xi};$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$N_S = \frac{n_S}{\sum n_i} = \frac{n_{S_0} - s * \Delta\xi}{\sum n_{i_0} + \Delta\nu * \Delta\xi};$$

Підставивши значення молярних часток компонентів у рівняння (5.4) і згрупувавши члени, дістанемо вираз

$$\mathrm{Kp} = \frac{(n_{R_0} + r * \Delta\xi)^r * (n_{S_0} + s * \Delta\xi)^s}{(n_{S_0} + a * \Delta\xi)^a * (n_{B_0} + b * \Delta\xi)^b} * \frac{\mathrm{p}^{\Delta\nu}}{(\sum n_{i_0} + \Delta\nu * \Delta\xi)^{\Delta\nu}} \qquad (5.7)$$

Рівняння (5.7) у загальному вигляді є поліномом n-го ступеня з одним невідомим $\Delta\xi$.

Розв'язують таке рівняння, наприклад, методом ділення відрізка пополам.

5.3. Використання поняття ступеня перетворення для розрахунку складу рівноважної суміші

Поняття ступеня перетворення при розрахунку складу рівноважної суміші використовують для вираження молярної частки компонентів суміші. Зменшення кількості невідомих у рівнянні закону діючих мас досягають за допомогою вираження молярної частки i-го компонента суміші через ступінь перетворення довільно вибраного компонента. Для визначення функціональної залежності молярної частки компонента у рівноважній суміші від ступеня перетворення довільно вибраного компонента використовують метод складання матеріального балансу.

Відповідно до стехіометричного рівняння кількості речовини A_y що прореагувала, і утворених продуктів R або S пов'язані співвідношенням

$$dn_A = \frac{a}{b} * dn_B = \frac{a}{r} * dn_R = \cdots$$

або в інтегральній формі

$$n_{A_0} - n_A = \frac{a}{b} * \left(n_{B_0} - n_B\right) = \frac{a}{r} * \left(n_{R_0} - n_R\right) = \cdots \qquad (5.8)$$

Таблиця 5.1. Матеріальний баланс хімічної реакції (стан рівноваги)

Компонент	n_0^*, моль	Δn^*, моль	$n_\text{р}^*$, моль
A	n_{A_0}	$-\frac{a}{a} * n_{A_0} * X_A$	$n_{A_0} - \frac{a}{a} * n_{A_0} * X_A$
B	n_{B_0}	$-\frac{b}{a} * n_{A_0} * X_A$	$n_{B_0} - \frac{b}{a} * n_{A_0} * X_A$
R	n_{R_0}	$\frac{r}{a} * n_{A_0} * X_A$	$n_{R_0} + \frac{r}{a} * n_{A_0} * X_A$
S	n_{S_0}	$\frac{s}{a} * n_{A_0} * X_A$	$n_{S_0} + \frac{s}{a} * n_{A_0} * X_A$
Інерти	n_{I_0}	0	n_{I_0}
Сума	$\sum n_{I_0}$	$\frac{\Delta\nu}{a} * n_{A_0} * X_A$	$\sum n_{I_0} + \frac{\Delta\nu}{a} * n_{A_0} * X_A$

Примітка: n_0^* – кількість компонентів у вихідній суміші, Δn^* – зміна кількості компонентів у ході реакції, $n_\text{р}^*$ – кількість компонентів у системі в стані рівноваги.

Поділивши рівняння (5.8) на n_{I_0} дістанемо

$$\frac{n_{A_0}-n_A}{n_{A_0}} = \frac{a}{b} * \frac{n_{B_0}-n_B}{n_{B_0}} \qquad (5.9)$$

Ліва частина рівняння (5,9), за означенням, являє собою ступінь перетворення компонента *A* — X_A:

$$X_A = \frac{a}{b} * \frac{n_{B_0}-n_B}{n_{B_0}} \qquad (5.10)$$

За виразом (5.10) кількості молів компонента *B* і аналогічно *i*-го компонента у стані рівноваги можна подати рівняннями

$$n_B = n_{B_0} - \frac{b}{a} * n_{A_0} * X_A$$

……

$$n_R = n_{R_0} - \frac{r}{a} * n_{A_0} * X_A$$

Складають матеріальний баланс реакції у стані рівноваги, виражений кількістю молів компонентів (табл. 5.1).

Молярну частку довільного компонента, наприклад компонента *B,* у стані рівноваги відповідно до рівняння матеріального балансу реакції можна подати виразом

$$N_B = \frac{n_B}{\sum n_i} = \frac{n_{B_0} - \frac{b}{a} * n_{A_0} * X_A}{\sum n_{I_0} + \frac{\Delta\nu}{a} * n_{A_0} * X_A}; \qquad (5.11)$$

Поділивши чисельник і знаменник рівняння (5.11) на $\sum n_i$ дістають вираз для молярної частки довільного компонента:

$$N_B = \frac{\frac{n_{B_0}}{\sum n_{I_0}} - \frac{b}{a} * \frac{n_{A_0}}{\sum n_{I_0}} * X_A}{\frac{\sum n_{I_0}}{\sum n_{I_0}} + \frac{\Delta\nu}{a} * \frac{n_{A_0}}{\sum n_{I_0}} * X_A} = \frac{N_{B_0} - \frac{b}{a} * N_{A_0} * X_A}{1 + \frac{\Delta\nu}{a} * N_{A_0} * X_A} \qquad (5.12)$$

Підставивши вирази для молярних часток компонентів реакції, аналогічні (5.12) та (5.13), у рівняння закону діючих мас (5.4) і згрупувавши члени, дістанемо:

$$Kp = \frac{(N_{R_0} + \frac{r}{a} * N_{A_0} * X_A)^r * (N_{S_0} + \frac{s}{a} * N_{A_0} * X_A)^s}{(N_{A_0} - N_{A_0} * X_A)^a * (N_{B_0} - \frac{b}{a} * N_{A_0} * X_A)^b} * \frac{P^{\Delta\nu}}{(1 + \frac{\Delta\nu}{a} * N_{A_0} * X_A)^{\Delta\nu}}$$

Рівняння (5.14) розв’язують з урахуванням інтервалу зміни ступеня перетворення $-1 \leq X_A \leq 1$.

5.4. Використання закону збереження кількості атомів елементів для розрахунку складу рівноважної суміші

Відповідно до закону збереження кількості атомів елементів у термодинамічних

системах із сталою масою реагуючих речовин кількості атомів кожного з елементів, що входять до складу речовин — компонентів реакції, не змінюється.

Припустимо для реакції (5.1), що у вихідній суміші є кількість молів n_{Ao}, n_{Bo}, n_{Ro}, n_{So}, а в суміші у стані рівноваги — кількості молів n_A, n_B, $\boldsymbol{n_R}$, n_S. Кількість атомів елемента $\mathbf{E_k}$, що входить **до** складу всіх речовин вихідної суміші, можна подати виразами

$$\begin{aligned} \Sigma E_{1,i} n_{i_0} &= E_{1,A} n_{A_0} + E_{1,B} n_{B_0} + E_{1,R} n_{R_0} + E_{1,S} n_{S_0}; \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Sigma E_{k,i} n_{i_0} &= E_{k,A} n_{A_0} + E_{k,B} n_{B_0} + E_{k,R} n_{R_0} + E_{k,S} n_{S_0}. \end{aligned} \qquad (5.15)$$

Кількість атомів елемента E_k, що входить до складу всіх речовин рівноважної суміші, можна подати аналогічними виразами:

$$\begin{aligned} \Sigma E_{1,i} n_i &= E_{1,A} n_A + E_{1,B} n_B + E_{1,R} n_R + E_{1,S} n_S; \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Sigma E_{k,i} n_i &= E_{k,A} n_A + E_{k,B} n_B + E_{k,R} n_R + E_{k,S} n_S. \end{aligned} \qquad (5.16)$$

Кількість рівнянь у системах (5.15) і (5.16) дорівнює кількості атомів елемента E_k, що входять до складу всіх речовин — компонентів реакції (5.1).

На підставі закону збереження кількості атомів елементів дістанемо

$$\Sigma E_{k,i} n_{i_0} = \Sigma E_{k,i} n_i$$

або з урахуванням систем (5.15) та (5.16):

$$\begin{aligned} E_{1,A}(n_{A_0} - n_A) + E_{1,B}(n_{B_0} - n_B) + E_{1,R}(n_{R_0} - n_R) + E_{1,S}(n_{S_0} - n_S) &= 0; \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ E_{k,A}(n_{A_0} - n_A) + E_{k,B}(n_{B_0} - n_B) + E_{k,R}(n_{R_0} - n_R) + E_{k,S}(n_{S_0} - n_S) &= 0. \end{aligned} \qquad (5.17)$$

Кількість рівнянь у системі (5.17), як і в системах. (5.15) та (5.16), дорівнює кількості атомів елемента E_k, що входить до складу всіх речовин — компонентів реакції.

Виразом, що замикає систему (5.17), є рівняння закону діючих мас

$$K_p = \frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta\nu}, \qquad (5.18)$$

де Σn_i — кількість молів речовин у стані рівноваги, включаючи кількість молів інертних домішок.

Кількість молів речовин у рівноважній суміші визначають за допомогою сумісного розв'язування системи (5.17) і рівняння (5.18).

5.5. Складання рівняння матеріального балансу для розрахунку складу рівноважної суміші

У цьому способі розрахунку складу рівноважної суміші мольні частки компонентів, потрібні для розв’язування рівняння (5.4), виражають через кількість молів цільового продукту, що утворився, або вихідної речовини, яка прореагувала на момент установлення стану рівноваги. Кількість молів кожного з компонентів реакції у вихідній суміші може бути довільною. Позначимо кількість молів компонентів у вихідній суміші, взятій для здійснення пронесу за реакцією (5.1), через n_{Ao}, n_{Bo}, $\boldsymbol{n_{Ro}}$, n_{So}, а кількість молів інертних домішок, які є у вихідній суміші,— через n_{Io}. Припустимо, що на момент досягнення стану рівноваги

утворилося n_R моль речовини R. Тоді, відповідно до стехіометричного рівняння реакції (5.1),

утвориться $\frac{s}{r} n_R$ моль речовини S і витратиться $\frac{a}{r} n_R$ моль речовини A та $\frac{b}{r} n_R$ моль речовини B.

Таблиця 5.2. **Матеріальний баланс реакції (5.1) (стан рівноваги)**

Назва статті	Компонент реакції				Інерти
	A	B	R	S	
Вихідна суміш кількість молів речовин	n_{A_0}	n_{B_0}	n_{R_0}	n_{S_0}	n_{I_0}
Стан рівноваги утворилося цільових продуктів, моль			n_R	$\frac{s}{r} n_R$	
витратилося вихідних речовин, моль	$\frac{a}{r} n_R$	$\frac{b}{r} n_R$			
кількість молів речовин	$n_{A_0} - \frac{a}{r} n_R$	$n_{B_0} - \frac{b}{r} n_R$	$n_{R_0} + n_R$	$n_{S_0} + \frac{s}{r} n_R$	n_{I_0}

Складаємо таблицю матеріального балансу, вираженого кількістю молів речовин — компонентів реакції у стані рівноваги (табл. 5.2).

Суму молів речовин у стані рівноваги можна подати виразом

$$\Sigma n_i = \Sigma n_{i_0} + \frac{\Delta\nu}{r} n_R. \qquad (5.19)$$

У виразі (5.19) останній доданок можна визначити через будь-яку речовину, що бере участь у реакції, оскільки відповідно до стехіометричного рівняння (5.1) зміни кількостей реагуючих речовин зв'язані між собою залежністю

$$\frac{\Delta\nu}{a} n_A = \frac{\Delta\nu}{b} n_B = \frac{\Delta\nu}{s} n_S = \frac{\Delta\nu}{r} n_R.$$

Використовуючи подані в табл. 5.2 значення кількостей молів і суму молів усіх речовин у стані рівноваги (5.19), обчислюють молярну частку кожної речовини в рівноважній суміші:

$$N_A = \frac{n_{A_0} - \frac{a}{r} n_R}{\Sigma n_i};$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad (5.20)$$
$$N_S = \frac{n_{S_0} + \frac{s}{r} n_R}{\Sigma n_i}.$$

Підставляючи в рівняння закону діючих мас (5.4) замість парціальних тисків їх вирази через молярні частки (5.20) і загальний тиск, визначають вид рівняння для розрахунку складу рівноважної суміші

$$K_p = \frac{(n_{R_0} + n_R)^r \left(n_{S_0} + \frac{s}{r} n_R\right)^s}{\left(n_{A_0} - \frac{a}{r} n_R\right)^a \left(n_{B_0} - \frac{b}{r} n_R\right)^b} \left(\frac{P}{\Sigma n_{i_0} + \frac{\Delta\nu}{r} n_R}\right)^{\Delta\nu}. \qquad (5.21)$$

У загальному вигляді рівняння (5.21) — це поліном *n-го* степеня з одним невідомим n_R. Його розв'язують методом послідовних наближень, виходячи з граничних умов $0 \leqslant n_R \leqslant n_i$ (n_i — компонент системи з мінімальною кількістю молів речовин у *вихідній*

суміші). Кількість молів інертних домішок у вихідній суміші враховують при визначенні суми молів речовин у рівноважній суміші за рівнянням (5.19).

5.6. Розрахунок складу рівноважної суміші газових систем з паралельним і послідовним перебігом реакцій

Добування цільового продукту з вихідних речовин, хімічне перетворення яких відбувається за реакціями, що проходять послідовно або паралельно з утворенням кількох кінцевих речовин, пов'язано зі зменшенням ступеня використання сировини за цільовим призначенням.

Визначення складу рівноважної суміші у випадку зміни параметрів технологічного процесу дає змогу виявити термодинамічні умови, сприятливі для його практичного здійснення. Ці умови використовують при кінетичному аналізі процесу, його моделюванні та оптимізації.

У випадку проходження в системі паралельно-послідовних оборотних реакцій розрахунок складу рівноважної суміші зводиться до складання і розв'язування системи алгебраїчних рівнянь закону діючих мас, кількість яких відповідає кількості паралельних або послідовних реакцій. У випадку проходження паралельних або послідовних реакцій є певна специфіка у складанні рівнянь закону діючих мас, яку враховують під час аналізу цих реакцій.

Проаналізуємо методи розрахунку складу рівноважної суміші для випадку, коли добування цільового продукту R супроводжується побічним процесом, що відбувається паралельно основному. Нехай перебіг паралельних реакцій описується стехіометричними рівняннями

$$a_1A + b_1B \rightleftarrows rR + sS; \qquad (5.22)$$

$$a_2A + b_2B \rightleftarrows mM + cC. \qquad (5.23)$$

Числові значення констант рівноваги реакцій (5.22) та (5.23) відомі або їх можна обчислити. Склад вихідної суміші, як і у випадку перебігу єдиної оборотної реакції, має бути заданий, наприклад у величинах молярних часток $N_{A_0}, N_{B_0}, N_{R_0}, N_{M_0}, N_{C_0}, N_{\text{ін}_0}$. Для визначення

складу рівноважної суміші записують систему рівнянгь закону діючих мас для

реакцій (5.22) та (5.23):

$$K'_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^{a_1} p_B^{b_1}}; \quad K''_p = \frac{p_M^m p_C^c}{p_A^{a_2} p_B^{b_2}}. \qquad (5.24)$$

Використовуючи висновки (5.3) із закону Дальтона для ідеальних газів, систему рівнянь (5.24) перетворюють до виду, поданого через молярні частки компонентів і загальний тиск у системі:

$$K'_p = \frac{N_R^r N_S^s}{N_A^{a_1} N_B^{b_1}} P^{\Delta\nu_1}; \qquad (5.25)$$

$$K''_p = \frac{N_M^m N_C^c}{N_A^{a_2} N_B^{b_2}} P^{\Delta\nu_2}.$$

Для визначення молярної частки кожного з компонентів у рівноважній суміші

придатний будь-який з методів, розглянутих для простих систем з єдиною реакцією. Наприклад, використовуючи для цього розрахунку поняття ступеня перетворення, систему рівнянь (5.25) можна перетворити складанням рівняння матеріального балансу реакції. Визначаючи вираз для молярних часток компонентів *A* і *B,* потрібно обов'язково враховувати, що ці речовини одночасно витрачаються за двома реакціями. Ступені перетворення за кожною з реакцій відрізняються і становлять відповідно X_{A1} і X_{A2}.

Складемо рівняння матеріального балансу, вираженого кількістю молів компонентів у рівноважній суміші (табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Матеріальний баланс пронесу з паралельними реакціями (стан рівноваги)

Компонент	n_0^*, моль	Δn^*, моль	n_p^*, моль
A	n_{A_0}	$-\frac{a_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{a_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{A_0} - \frac{a_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{a_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
B	n_{B_0}	$-\frac{b_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{b_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{b_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
R	n_{R_0}	$\frac{r}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$	$n_{R_0} + \frac{r}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$
S	n_{S_0}	$\frac{s}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$	$n_{S_0} + \frac{s}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$
M	n_{M_0}	$\frac{m}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{M_0} + \frac{m}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
C	n_{C_0}	$\frac{c}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{C_0} + \frac{c}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
Інерти	n_{I_0}	0	n_{I_0}
Сума	Σn_{i_0}	$-\frac{\Delta\nu_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$\Sigma n_{i_0} + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$

* Див. примітку до табл. 5.1.

Використовуючи подані в цій таблиці вирази для кількості молів кожного *компонента* і суми молів компонентів у стані рівноваги, систему рівнянь (5.25) з урахуванням (5.12) можна подати у такому вигляді:

$$K_p = \frac{\left(N_{R_0} + \frac{r}{a_1} N_{A_0} X_{A_1}\right)^r \left(N_{S_0} + \frac{s}{a_1} N_{A_0} X_{A_1}\right)^s}{(N_{A_0} - N_{A_0} X_{A_1} - N_{A_0} X_{A_2})^{a_1} \left(N_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} - \frac{b_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{b_1}} \times$$

$$\times \left(\frac{P}{1 + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}}\right)^{\Delta\nu_1};$$

$$K_p'' = \frac{\left(N_{M_0} + \frac{m}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^m \left(N_{C_0} + \frac{c}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^c}{(N_{A_0} - N_{A_0} X_{A_1} - N_{A_0} X_{A_2})^{a_2} \left(N_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} - \frac{b_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{b_2}} \times$$

$$\times \left(\frac{P}{1 + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}}\right)^{\Delta\nu_2}. \qquad (5.26)$$

Якщо цільовий продукт *S* утворюється в результаті перебігу послідовних або послідовно-паралельних оборотних реакцій відповідно до

Таблиця 5.4. Матеріальний баланс процесу з послідовними оборотними реакціями (стан рівноваги)

Компонент	n_0^*, моль	Δn^*, моль	n_k^*, моль
A	n_{A_0}	$-\frac{a_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{a_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{A_0} - \frac{a_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{a_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
B	n_{B_0}	$-\frac{b_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$	$n_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$
R	n_{R_0}	$\frac{r_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{r_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{R_0} + \frac{r_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{r_2}{a_2} n_{A} X_{A_2}$
S	n_{S_0}	$\frac{s_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{s_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{S_0} + \frac{s_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{s_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
M	n_{M_0}	$\frac{m_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{M_0} + \frac{m_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
Інерти	n_{I_0}		n_{I_0}
Сума	Σn_{I_0}	$\frac{\Delta\nu_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$\Sigma n_{I_0} + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} +$

* Див. примітку до табл. 5.1.

стехіометричного рівняння

$$a_1 A + b_1 B \rightleftarrows r_1 R + s_1 S \qquad (5.27)$$

та

$$a_2 A + r_2 R \rightleftarrows s_2 S + m_2 M, \qquad (5.28)$$

то баланс, виражений кількістю молів компонентів у рівноважній суміші, можна скласти, як вказано у табл. 5.4.

Визначимо молярні частки компонентів, поділивши рівноважне значення кількості молів компонента на суму молів усіх компонентів у рівноважній суміші.

Після підставляння сумарних виразів із табл. 5.4 в систему рівнянь (5.25) з використанням (5.12) дістанемо:

$$K_p' = \frac{\left(N_{R_0} + \frac{r_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} - \frac{r_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{r_1} \times \left(N_{S_0} + \frac{s_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{s_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{s_1}}{(N_{A_0} - N_{A_0} X_{A_1} - N_{A_0} X_{A_2})^{a_1} \left(N_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1}\right)^{b_1}} \times$$

$$\times \left(\frac{P}{1 + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}}\right)^{\Delta\nu_1}; \qquad (5.29)$$

$$K_p'' = \frac{\left(N_{S_0} + \frac{s_2}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{s_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{s_2} \left(N_{M_0} + \frac{m_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{m_2}}{(N_{A_0} - N_{A_0} X_{A_1} - N_{A_0} X_{A_2})^{a_2} \left(N_{R_0} + \frac{r_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} - \frac{r_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{r_2}} \times$$

$$\times \left(\frac{P}{1 + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}}\right)^{\Delta\nu_2}.$$

У системах рівнянь (5.26) та (5.29) невідомими є лише X_{A1} та X_{A2}. Початкові концентрації компонентів, константи рівноваги та тиск у системі — задані, а стехіометричні коефіцієнти й їх різниці $\Delta\nu_1$ та $\Delta\nu_2$ визначають з використанням стехіометричних рівнянь (5.22), (5.23), (5.27) та (5.28).

У загальному вигляді системи рівнянь (5.26) та (5.29) є системами *n*-го степеня з двома невідомими, аналітичне розв'язання яких можливе лише в окремих випадках. Звичайно такі рівняння розв'язують методом підстановок за допомогою програмуючих мікрокалькуляторів або методом Ньютона з використанням ЕОМ.

Подібні системи рівнянь можна скласти також на підставі рівнянь (5.7) та (5.21) і системи рівнянь (5.17) та (5.18). В останньому випадку, тобто при використанні для розрахунку методу, що грунтується на *законі* збереження кількості атомів елементів, розрахункову систему рівнянь рівноважного складу можна подати у вигляді

$$E_{1A}(n_{A_0}-n_A)+E_{1B}(n_{B_0}-n_B)+E_{1R}(n_{R_0}-n_R)+E_{1S}(n_{S_0}-n_S)+$$
$$+E_{1M}(n_{M_0}-n_M)+E_{1C}(n_{C_0}-n_C)+\cdots=0;$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$E_{KA}(n_{A_0}-n_A)+E_{KB}(n_{B_0}-n_B)+E_{KR}(n_{R_0}-n_R)+E_{KS}(n_{S_0}-n_S)+$$
$$+E_{KM}(n_{M_0}-n_M)+E_{KC}(n_{C_0}-n_C)+\cdots=0; \qquad (5.30)$$
$$K'_p=\frac{n_R^i n_S^s}{n_A^{a_1} n_B^{b_1}}\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta\nu_1};$$
$$K''_p=\frac{n_M^m n_C^c}{n_A^{a_2} n_B^{b_2}}\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta\nu_2}.$$

Розраховуючи стан *рівноваги в* складних системах, слід виявити стехіометрично незалежні перетворення, тобто такі перетворення, стехіометричне рівняння яких не можна дістати комбінуванням стехіометричних рівнянь інших реакцій. Під комбінуванням стехіометричних рівнянь реакцій розуміють їх додавання, віднімання, множення стехіометричних коефіцієнтів на сталі множники. Стехіометрично незалежні перетворення називають також базовими реакціями. Використовуючи константи рівноваги базових реакцій, можна виразити константи рівноваги всіх реакцій, що відбуваються в даній системі.

Наприклад, конверсія метану водяною парою в трубчастій печі (I ступінь конверсії) відбувається відповідно до реакцій

1) $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$; (5.31
2) $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$; (5.32
3) $CO + H_2O \leftrightarrow C0_2 + H_2$; (5.33
4) $CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$. (5.34

Константи рівноваги цих реакцій описують відповід

$$K_{p(1)} = \frac{p_{CO}p^3_{H_2}}{p_{CH_4}p_{H_2O}};$$

$$K_{p(2)} = \frac{p^2_{CO}p^2_{H_2}}{p_{CH_4}p_{CO_2}};$$

$$K_{p(3)} = \frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{CO}p_{H_2O}};$$

$$K_{p(4)} = \frac{p_{CO_2}p^4_{H_2}}{p_{CH_4}p^2_{H_2O}}.$$

З виразів для констант рівноваги видно, що

$$K_{p(2)} = \frac{K_{p(1)}}{K_{p(3)}} = \frac{p_{CO}p^3_{H_2}p_{CO}p_{H_2O}}{p_{CH_4}p_{H_2O}p_{CO_2}p_{H_2}} = \frac{p^2_{CO}p^2_{H_2}}{p_{CH_4}p_{CO_2}};$$

$$K_{p(4)} = K_{p(1)}K_{p(3)} = \frac{p_{CO}p^3_{H_2}p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{CH_4}p_{H_2O}p_{CO}p_{H_2O}} = \frac{p^4_{H_2}p_{CO_2}}{p_{CH_4}p^2_{H_2O}}.$$

Отже, реакції (5.31) та (5.33) описують стан рівноваги системи і є базовими реакціями. Це означає, що за допомогою цих реакцій і констант їхньої рівноваги можна однозначно визначити кількість усіх продуктів і вихідних речовин у стані рівноваги, оскільки в стехіометричні рівняння базових реакцій входять усі речовини, які є в системі у стані рівноваги. Всі інші стехіометричні рівняння можна дістати додаванням, відніманням або множенням на сталий множник стехіометричних рівнянь базових реакцій.

5.7, Хімічна рівновага в гетерогенних системах

У технології неорганічних речовин розрахунки рівноваг у гетерогенних системах застосовують; для аналізу процесів добування оксиду вуглецю (IV) при випалюваній вапняку і кальцинуванні у виробництві соди; при добуванні синтез-газу газифікацією вугілля і розробленні технологічних режимів, що запобігають завуглецьовуванню каталізаторів у виробництві аміаку, тощо.

Розраховуючи рівноважний склад газової суміші, що утворилася в результаті взаємодії газоподібної сировини з речовинами, які перебувають у твердому або рідкому стані, слід враховувати лише парціальні тиски газоподібних компонентів реакції. Це твердження виходить з термодинамічного аналізу рівноваг у гетерогенних системах. Для хімічної реакції за участю твердої фази Т

$$aA + tT + \cdots \rightleftarrows rR + sS + \cdots.$$

За умовою хімічної рівноваги, для реакції за участю конденсованої фази при T = const можна записати

$$\nu_R\mu^0_R + \nu_S\mu^0_S - \nu_A\mu^0_A - \nu_T\mu^0_T = RT\ln\frac{p^r_R p^s_S}{p^a_A p^t_T} = \ln K^0_p. \qquad (5.35)$$

Оскільки при сталій температурі парціальний тиск пари конденсованої фази зберігатиме стале значення доти, поки існує ця фаза, то хімічний потенціал твердої фази також матиме стале значення. Тому рівняння (5.35) можна подати у вигляді

$$K^0_p = \frac{p^r_R p^s_S}{p^a_A \text{ const}}.$$

З цього виразу виходить, що при наявності в реагуючій системі твердої фази склад рівноважної суміші змінюватиметься лише за газоподібними компонентами. Стале значення хімічного потенціалу конденсованої фази враховується у величині константи рівноваги. Отже для визначення складу рівноважної суміші гетерогенної реакції придатні всі методи розрахунку, розглянуті в попередніх розділах для гомогенних газових реакцій.

П р и к л а д 5.1. Процес конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою відбувається в реакторі першого ступеня при T = 750 К та P = 2 МПа відповідно до рівняння реакції $CO + H_20 \leftrightarrow CO_2 + H_2$. Константа рівноваги реакції конверсії оксиду вуглецю (II) описується рівнянням

$$\lg K_p = \frac{2059}{T} - 1{,}590 \lg T + 1{,}82 \cdot 10^{-3} T - 5{,}65 \cdot 10^{-7} T^2 + 8{,}24 \cdot 10^{-11} T^3 + 1{,}5313. \quad (5.36)$$

Склад газу, що надходить на перший ступінь конверсії, об'ємна частка, %: H_20 — 55,0; $C0_2$ — 3,6; CO — 5,4; H_2 — 25,6; (N_2 + Ar) — 10,4. Визначити склад рівноважної суміші після конвертора першого ступеня.

Розв'язування. Визначають значення константи рівноваги при заданій температурі 750 К. Аналіз приведених температури і тиску газів — компонентів реакції — показує, що всі вони при заданих температурі і тиску наближаються до ідеального стану і, отже, константа рівноваги не залежить від тиску і її можна обчислити за рівнянням (5.36). Значення Kр = 6,13.

Використовують, наприклад для розрахунку складу рівноважної суміші, поняття ступеня перетворення — рівняння (5.14).

Оскільки гази в заданих умовах наближаються до ідеального стану, то, використовуючи закон Менделєєва — Клапейрона, можна показати, що об'ємна частка кожного компонента, виражена в часткових одиницях, дорівнює молярній частці цього ж компонента. Склад газу, що надходить на конверсію, виражений у молярних частках: H_20 — 0,55; $C0_2$ — 0,036; CO — 0,054; H_2 — 0,256; (N_2 + Ar) — 0,104.

Визначають $\Delta\nu = r + s - a - b = 0$.

Позначають компоненти: CO — A; H_2O — B; CO_2 — R; H_2 — S і підставляють значення їх молярних часток і величину K_p у рівняння (5.14)

$$6{,}13 = \frac{(0{,}036 + 0{,}054X_A)(0{,}256 + 0{,}054X_A)}{(0{,}054 - 0{,}054X_A)(0{,}55 - 0{,}054X_A)}.$$

Розв'язуючи рівняння, наприклад, методом ділення відрізка пополам, дістанемо X_A = 0,8516. Визначимо рівноважні концентрації компонентів у молярних частках: $N_{CO2} = 0{,}036 + 0{,}054 \cdot 0{,}8516 = 0{,}082$; $N_{H2} = 0{,}302$; $N_{CO} = 0{,}008$; $N_{H20} = 0{,}504$; $N_{(N2+Ar)} = 0{,}104$.

Використовуючи поняття глибини проходження реакції для складання розрахуй- і тип рішпшня, дістають

$$6{,}13 = \frac{(3{,}6 + \Delta\xi)(25{,}6 + \Delta\xi)}{(5{,}4 - \Delta\xi)(55{,}0 - \Delta\xi)},$$

звідки $\Delta\xi$ = 4,598; n_{CO} = 0,802; n_{H_2O} = 50,40; n_{CO_2} = 8,20; n_{H_2} = 30,20; $n_{(N_2+Ar)}$ = 10,4.

Метод розрахунку рівноважної суміші, що грунтується на законі збереження кількості атомів елементів, дає такі результати.

Складають систему рівнянь, що включає балансові рівняння на кожний з елементів системи і рівняння закону діючих мас.

Балансові рівняння елементів системи відповідно до (5.17) мають такий вигляд:

баланс за вуглецем: $1\ (3{,}6 - n_{CO2}) + 1\ (5{,}4 - n_{CO2}) = 0$;

баланс за киснем: $1\ (5{,}4 - n_{CO2}) + 1\ (55{,}0 - N_{H2O}) + 2(3{,}6 - n_{CO2}) = 0$;

баланс за воднем: $2(55{,}0 - N_{H2O}) + 2\ (25{,}6 - n_{H2}) = 0$.

Рівняння закону діючих мас для реакції конверсії оксиду вуглецю (II)

$$6{,}13 = \frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b}.$$

Спрощують балансові рівняння і подають кількість молів компонентів системи через кількість молів будь-якого компонента, наприклад через кількість молів оксиду вуглицю (IV). З балансового рівняння за вуглецем дістають

$$n_{CO} = 9{,}0 - n_{CO_2};$$

з балансового рівняння за киснем з урахуванням виразу для n_{CO}

$$n_{H_2O} = 67{,}6 - 9{,}0 + n_{CO_2} - 2n_{CO_2} = 58{,}6 - n_{CO_2}.$$

Відповідно до балансового рівняння за воднем *з* урахуванням виразу для N_{H2O}

$$n_{H_2O} = 0{,}5\,[161{,}2 - 2\,(58{,}6 - n_{CO_2})] = 22 + n_{CO_2}.$$

Підставляють кількість молів компонентів у стані рівноваги в рівняння закону і діючих мас

$$6{,}13 = \frac{n_{CO_2}\,(22 + n_{CO_2})}{(9{,}0 - n_{CO_2})\,(58{,}6 - n_{CO_2})},$$

розв'язуючи яке, дістають значення $n_{CO2} = 8{,}20$. Використовуючи вирази для n_{CO}, N_{H2O}, n_{H2}, визначають кількість молів компонентів у рівноважній суміші: $n_{CO} = 0{,}80$; $N_{H2O} = 50{,}4$; $n_{H2} = 30{,}2$; $N_{(N2+Ar)} = 10{,}4$.

Склавши матеріальний баланс кількості молів вихідних речовин і продуктів реакції в рівноважній суміші з використанням стехіометричного рівняння (табл. 5.5), дістають вихідні дані для рівняння закону діючих мас (5.21). Відповідно до стехіометричного рівняння конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою $a = b = r = s = 1$, $\Delta\nu = 0$.

Сума молів речовин у стані рівноваги з урахуванням рівняння (5.19)

$$\Sigma n_i = \Sigma n_{i_0} = 100.$$

Розрахункове рівняння складу рівноважної суміші процесу конверсії оксиду вуглецю (II) за методом балансу кількості молів дістають, використовуючи загальний вираз закону діючих мас (5.21)

$$6{,}13 = \frac{(3{,}6 + n_{H_2})\,(25{,}6 + n_{H_2})}{(5{,}4 - n_{H_2})\,(55{,}0 - n_{H_2})}.$$

Таблиця 5.5. **Матеріальний баланс процесу конверсії оксиду вуглецю (II) (стан рівноваги)**

Назва статті	Компонент реакції				
	CO	H_2O	CO_2	H_2	Інерти N_2+Ar
Вихідна суміш кількість молів речовини	5,4	55,0	3,6	25,6	10,4
Стан рівноваги					
утворилося продуктів, моль			$\frac{1}{1}n_{H_2}$	n_{H_2}	
витрачено вихідних речовин, моль	$\frac{1}{1}n_{H_2}$	$\frac{1}{1}n_{H_2}$			
кількість молів речовини $n_i = n_{i_0} \pm \frac{i}{r} n_R$	$5{,}4-n_{H_2}$	$55{,}0-n_{H_2}$	$3{,}6+n_{H_2}$	$25{,}6+n_{H_2}$	10,4

Розв'язуючи це рівняння відносно n_{H_2}, визначають кількість молів водню, що утворилися при досягненні стану рівноваги $n_{H_2} = 4{,}6$. Кількість молів кожного з компонентів у рівноважній суміші відповідно до співвідношення $n_i = n_{i_0} + (i/\nu_{H_2})\, n_{H_2}$ дорівнюватиме: $n_{CO} = 5{,}4 - 4{,}6 = 0{,}8$; $n_{H_2O} = 55{,}0 - 4{,}6 = 50{,}4$; $n_{CO_2} = 3{,}6 + 4{,}6 = 8{,}2$; $n_{H_2} = 25{,}6 + 4{,}6 = 30{,}2$; $n_{(N_2+Ar)} = 10{,}4$.

Отже, розрахунок складу рівноважної суміші методами з використанням понять ступеня перетворення, глибини проходження реакції, балансу кількості атомів елементів і балансу кількості молів вихідних речовин і продуктів реакції дає ідентичні результати. В усіх методах для складання розрахункового рівняння закону діючих мас потрібно за допомогою стехіометричного рівняння виразити концентрацію (молярну частку) або кількість молів кожного з компонентів через один, довільно вибраний компонент і підставити цей вираз у характерне для даного методу рівняння закону діючих мас. Дістають алгебраїчні рівняння або системи рівнянь n-го степеня.

Застосування того чи іншого методу часто визначає проектувальник. Деяку перевагу в технологічних розрахунках має метод з використанням поняття ступеня перетворення, проте розрахункове рівняння, складене для цього методу, громіздке.

Приклад 5.2. У випадку конверсії метану в трубчастій печі (перший ступінь конверсії) відбуваються реакції (5.31) — (5.34). Базовими є реакції (5.31) га (5.33); температура процесу конверсії 1100 К; тиск 3,0 МПа. Склад вихідної суміші, що подається на конверсію, об'ємна частка, *%:* CH_4 — 19; H_2O — 78; H_2 — 2; N_2 — 1. Температурна залежність констант хімічної рівноваги описується рівнянням (5.36) та

$$\lg K_{p(31)} = -\frac{9840}{T} + 8{,}343 \lg T - 2{,}059 \cdot 10^{-3} T + 0{,}178 \cdot 10^{-7} T^2 - 11{,}96.$$

Визначити рівноважний стан газу конверсії метану водяною парою після трубчастої печі.

Розв'язування. Розраховують числове значення констант рівноваги реакцій (5.31) та (5.33) при температурі 1100 К. $K_{p(31)} = 2{,}62 * 10^2$; $K_{p(33)} = 0.979$. Можна скористатися для розрахунків методом, що грунтується на понятті ступеня перетворення,— системою рівнянь (5.29) для реакцій, що проходять послідовно. Складають розрахункові рівняння на основі системи рівнянь (5.29). Позначають: R — CO, S—H_2, A —H_20, B = CH_4, M—$C0_2$. Розрахунок виконують, використовуючи ступінь

перетворення $X_A = X_{H2O}$:

$$262 = \frac{(0{,}0 + 0{,}78X_{A_1} - 0{,}78X_{A_2})\,(0{,}02 + 3 \cdot 0{,}78X_{A_1} + 0{,}78X_{A_2})^3}{(0{,}78 - 0{,}78X_{A_1} - 0{,}78X_{A_2})\,(0{,}19 - 0{,}78X_{A_1})} \times$$
$$\times \left(\frac{3 \cdot 10}{1 + 2 \cdot 0{,}78X_{A_1}}\right)^2;$$
$$0{,}979 = \frac{(0{,}02 + 3 \cdot 0{,}78X_{A_1} + 0{,}78X_{A_2})\,(0{,}0 + 0{,}78X_{A_2})}{(0{,}78 - 0{,}78X_{A_1} - 0{,}78X_{A_2})\,(0{,}0 + 0{,}78X_{A_1} - 0{,}78X_{A_2})}.$$

Подану систему рівнянь можна розв’язати за допомогою ЕОМ методом Ньютона...

Розв’язком системи рівнянь буде: X_A = 0,189; X_{A2} = 0,095. Визначають рівноважні концентрації компонентів у молярних частках, еквівалентних об'ємним часткам:

$$[CO] = (0{,}78 \cdot 0{,}189 - 0{,}78 \cdot 0{,}095)/1{,}295 = 0{,}056;$$
$$[H_2] = (0{,}02 + 3 \cdot 0{,}78 \cdot 0{,}189 + 0{,}78 \cdot 0{,}095)/1{,}295 = 0{,}414;$$
$$[H_2O] = (0{,}78 - 0{,}78 \cdot 0{,}189 - 0{,}78 \cdot 0{,}095)/1{,}295 = 0{,}44;$$
$$[CH_4] = (0{,}19 - 0{,}78 \cdot 0{,}189)/1{,}295 = 0{,}033;$$
$$[CO_2] = (0{,}78 \cdot 0{,}095)/1{,}295 = 0{,}057;$$
$$[N_2] = \frac{0{,}01}{1 + \frac{2}{1} \cdot 0{,}78 \cdot 0{,}189} = 0{,}0077.$$

Систему рівнянь для розрахунку складу рівноважної суміші конверсії метану методом балансу кількості атомів елементів можна подати так. Складають балансові рівняння за кожним з елементів:

баланс за вуглецем: $1(19 - n_{CH4}) + 1\,(0 - n_{co}) + 1(0 - n_{CO2}) = 0;$ ї

баланс за киснем: $1(78 - n_{H2O}) + 1\,(0 - n_{co}) + 2\,(0 - n_{CO2}) = 0;$

баланс за воднем: $4\,(19 - n_{CH4}) + 2\,(78 - n_{H2O}) + 2\,(2 - n_{H2}) = 0.$

У балансові рівняння входять п’ять змінних: n_{CH4} , n_{co} , n_{CO2} , n_{H2O} , n_{H2} . Оскільки балансових рівнянь лише три, то кількість змінних можна зменшити також на три. Отже, кількість молів компонентів рівноважної суміші потрібно виразити через які-небудь два компоненти. Вибирають, наприклад, компоненти CO та $C0_2$ і виражають за допомогою балансових рівнянь кількості молів інших компонентів у стані рівноваги через n_{co} та n_{CO2} :

$$n_{CH_4} = 19 - n_{CO} - n_{CO_2};$$
$$n_{H_2O} = 78 - n_{CO} - 2n_{CO_2};$$
$$n_{H_2} = 2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2}.$$

Сума молів у рівноважній суміші

$$\Sigma n_i = 1 + 19 - n_{CO} - n_{CO_2} + 78 - n_{CO} - 2n_{CO_2} + 2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2} =$$
$$= 100 + 2n_{CO} + 2n_{CO_2}.$$

Складають розрахункове рівняння закону діючих мас у стані рівноваги для конверсії метану, використовуючи загальну залежність рівноважної кількості молів за методом балансу атомів елементів (5.30):

$$262 = \frac{n_{CO}\,(2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2})^3}{(19 - n_{CO} - n_{CO_2})\,(78 - n_{CO} - 2n_{CO_2})}\left(\frac{3 \cdot 10}{100 + 2n_{CO} + 2n_{CO_2}}\right)^2;$$ і

$$0{,}979 = \frac{n_{CO_2}\,(2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2})}{n_{CO}\,(78 - n_{CO} - 2n_{CO_2})}.$$

Розв’язком системи рівнянь буде: n_{co} = 7,3; n_{CO2} = 7,4. Рівноважні кількості молів інших компонентів у рівноважній суміші можна визначити, використовуючи рівняння

$$n_{CH_4} = 19 - 7{,}3 - 7{,}4 = 4{,}3;$$
$$n_{H_2O} = 78 - 7{,}3 - 2 \cdot 7{,}4 = 55{,}9;$$
$$n_{H_2} = 2 + 3 \cdot 7{,}3 + 4 \cdot 7{,}4 = 53{,}5;$$
$$n_{N_2} = 1.$$

Аналогічні результати дістають, використовуючи поняття глибини проходження реакції і метод балансу кількості молів до і після реакції.

5.8. Розрахунок складу рівноважної суміші неідеальних газових систем

Значення константи рівноваги K_p для ідеального газу є функцією лише температури і не залежить від тиску. У випадку високих тисків, коли сили специфічної взаємодії між молекулами газу помітно впливають на властивості газу, величина константи рівноваги стає функцією тиску. Значення константи рівноваги данного хімічного перетворення при підвищеному тиску можна розрахувати для кожного заданого значення температури, використовуючи величину константи рівноваги K_p для цієї ж температури в ідеальному стані.

Метод з використанням поняття фугітивності найменш трудомісткий .

5.8.1, Фугітивність реальних газів

Фугітивність (леткість) за Льюїсом — це деяка формальна, що не має фізичного змісту функція тиску, підставлення якої у термодинамічні рівняння ідеальних газів замість тиску дає змогу застосовувати їх для опису властивостей реальних газів.

Фугітивність пов'язана з тиском коефіцієнтом фугітивності

$$f = \gamma P,$$

де f — фугітивність газу; y — коефіцієнт фугітивності.

Коефіцієнт фугітивності характеризує ступінь відхилення властивостей реального газу від ідеального стану; його величина залежить від тиску і температури. При низьких тисках, коли ступінь відхилення властивостей реального газу від ідеальної моделі дуже малий, значення коефіцієнта фугітивності прямує до одиниці.

Парціальну фугітивність i-го компонента газової суміші можна подати через молярну частку і фугітивність цього компонента, розраховану при тиску, під яким перебуває вся система

$$f_i = N_i f_{i,0}, \qquad (5.87)$$

де N_i — молярна частка i-го компонента; $f_{i,0}$ — фугітивність чистого i-го компонента, розрахована при заданій температурі і тиску, під яким перебуває система.

Наприклад, якщо при 10 МПа треба розрахувати парціальну фугітивність у газовій суміші компонента A з молярною часткою 0,5, то для розрахунку $f_{i,0}$ слід використати не парціальний тиск цього компонента в суміші, а загальний тиск у системі — 10 МПа. Парціальна фугітивність компонента B $f_{B,0}$, розрахована при цьому ж тиску, відрізнятиметься від значення $f_{A,0}$, оскільки властивості і ступінь відхилення від ідеального стану кожного газу індивідуальні, а отже, числове значення $y_в$ буде

іншим.

Оскільки $f_{i,0} = y_{i,0}P$, а парціальний тиск i-го компонента пов'язаний із загальним тиском системи молярною часткою $p_i = N_iP$, то з урахуванням (5.37) парціальну фугітивність можна подати через парціальний тиск, використовуючи рівняння

$$f_i = N_i\gamma_{i,0}P = \gamma_{i,0}P_i. \qquad (5.38)$$

Для розрахунку фугітивності при відомих або заданих температурі і тиску треба мати рівняння, що пов'язує при відомій сталій температурі фугітивність і тиск у явному вигляді через параметри стану газу. Таке рівняння найзручніше вивести, якщо скористатися поняттям енергії Гіббса для одного моля газу. Енергію Гіббса, як функцію тиску й температури, можна подати характеристичною функцією

$$dG = -SdT + VdP. \qquad (5.39)$$

З умови T = const, $dT = 0$ дістанемо:

$$(\partial G)_T = V(\partial P)_T. \qquad (5.40)$$

Рівняння (5.39) та (5.40) придатні для розрахунку енергії Гіббса для ідеальних і реальних газів залежно від того, значення якого з молярних об'ємів — ідеального чи реального газів — підставимо в ці рівняння:

для ідеального газу $(\partial G)_T = V_i(\partial P)_T$ (5.41);

для реального газу $(\partial G)_T = Vp\,(\partial P)_T$. (5.42)

За означенням, підставляння фугітивності замість тиску в рівняння сталу ідеального газу дає змогу використати його для розрахунку властивостей реального газу. Якщо в рівнянні (5.41) замість тиску підставити фугітивність, то величина $(\partial G)_T$, розрахована за цим рівнянням, відповідатиме її значенню для реального газу,

$$(\partial G)_T = V_i(\partial f)_T = Vp\,(\partial P)_T \qquad (5.43)$$

розрахованому за рівнянням (5.42):

Значення молярного об'єму ідеального газу при високому тиску можна дістати, використовуючи фугітивність у рівнянні Менделєєва — Клапейрона

$$V_i = \frac{RT}{f}. \qquad (5.44)$$

Об'єднавши рівняння (5.43) та (5.44), матимемо:

$$\frac{RT}{f}(\partial f)_T = V_p(\partial P)_T. \qquad (5.45)$$

З виразу (5.45) виведемо рівняння, придатне для розрахунку фугітивності за тиском при сталому і відомому значенні температури:

$$d\ln f = \frac{V_p}{RT}\,dP. \qquad (5.46)$$

Для інтегрування рівняння (5.46) скористуємось поняттям об'ємної поправки реального газу

$$\alpha = V_i - V_p \qquad (5.47)$$

Значення молярного об'єму реального газу, визначене за (5.47), підставимо в рівняння (5.46):

$$d \ln f = \frac{V_1}{RT} dP - \frac{\alpha}{RT} dP = \frac{dP}{P} = \frac{\alpha}{RT} dP. \qquad (5.48)$$

Під час інтегрування рівняння (5.48) як нижню границю інтегрування треба взяти тиск у системі $P_0 \to 0$, тобто тиск, при якому властивості реального газу не відрізняються від властивостей ідеального, а, отже, фугітнвність дорівнює тиску. Верхня границя інтегрування — тиск, при якому розраховують фугітивність:

$$\int_{f_0}^{f} d \ln f = \int_{P_0 \to 0}^{P} d \ln P - \frac{1}{RT} \int_{P_0 \to 0}^{P} \alpha dP$$

або

$$\ln f - \ln f_0 = \ln P - \ln P_0 - \frac{1}{RT} \int_{P_0 \to 0}^{P} \alpha dP.$$

Враховуючи, що при $P_0 \to 0$, $f_0 \to P_0$, рівняння (5.48) матиме вигляд

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP. \qquad (5.49)$$

3) матиме вигляд

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP. \qquad (5.49)$$

Рівняння (5.49) придатне для практичного розрахунку фугітивності. Обємну поправку реального газу α можна визначити, використовуючи рівняння стану реального газу. Наприклад, за рівнянням стану, що включає коефіцієнт стисливості (6.1), виразимо α через коефіцієнт z :

$$\alpha = V_1 - V_p = \frac{RT}{P} - \frac{zRT}{P} = RT \frac{1 - z}{P}. \qquad (5.50)$$

Підставивши значення об'ємної поправки реального газу α (5.50) у рівняння (5.49), визначають вид розрахункового рівняння для фугітивності при заданих температурі і тиску :

$$\ln f = \ln P - \int_0^P (1 - z) \frac{dP}{P}.$$

Поділивши чисельник і знаменник диференціалу тиску на сталу величину — критичний тиск даної речовини — дістають рівняння, що дає змогу розрахувати фугітивність, використовуючи приведений тиск

$$\ln f = \ln P - \int_0^{\pi} (1 - z) \, d \ln \pi \qquad (5.51)$$

або

$$\ln \frac{f}{P} = \ln \gamma = \int_0^{\pi} (1 - z) \, d \ln \pi. \qquad (5.52)$$

Оскільки коефіцієнт стисливості z є функцією приведеного тиску π *і* приведеної температури τ, то інтеграл рівняння (5.51) визначають числовим або графічним методом. Для цього обчислюють величину підінтегрального виразу для кількох

підінтервалів π і розраховують значення інтегралу за формулами числового інтегрування методу трапецій або методу Симпсона.

Значення коефіцієнта стисливості за значенням приведених параметрів при заданих підінтервалах інтегрування визначають за табличними даними залежності $z = f(\pi, \tau)$. Ці дані подають також у вигляді графічних залежностей (див. рис. 6.1).

5.8.2. Залежність констант рівноваги газофазної реакції від тиску

Для газофазної реакції, що відбувається при високих тисках, у рівнянні закону діючих мас замість парціальних тисків слід використовувати фугітивність. Тоді для реакції (5.1) рівняння закону діючих мас можна подати у вигляді

$$K_f = \frac{f_R^r f_S^s}{f_A^a f_B^b}, \qquad (5.53)$$

де f_A, f_B, f_R, f_S — парціальні фугітивності компонентів реакції; K_f — термодинамічна константа рівноваги реакції, що залежить лише від температури і не залежить від тиску.

Використовуючи рівняння (5.38), яке встановлює зв'язок парціальної фугітивності компонента з його парціальним тиском, рівняння

(5.53) можна перетворити так:

$$K_f = \frac{\gamma_R^r \gamma_S^s}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b}. \qquad (5.54)$$

Другий член правої частини рівняння (5.54) — це величина K_p, тому

$$K_f = K_\gamma K_p. \qquad (5.55)$$

На підставі (5.55) значення константи рівноваги газофазної реакції при високих тисках можна подати рівнянням

$$Kp = K_f / K_\gamma.$$

Величину термодинамічної константи K_f розраховують за будь-яким з методів, придатних для визначення Kp ідеальної системи. Це можливо завдяки тому, що при низьких тисках властивості реальних тазів наближаються до властивостей ідеальних і значення термодинамічної константи K_f практично дорівнює величині Kp. $K_f \approx Kp$, якщо $P \to 0$. Під час розрахунків слід звернути увагу, у яких одиницях виражено тиск. Звичайно, в довідковій літературі емпіричні рівняння ізобари подано для тиску, виміряного в атмосферах. Значення коефіцієнтів фугітивності компонентів реакції визначають інтегруванням рівняння (5.52). У довідковій літературі подаються табличні або графічні залежності, що дають змогу визначити y компонентів методом відповідних станів (рис. 5.1),

ч

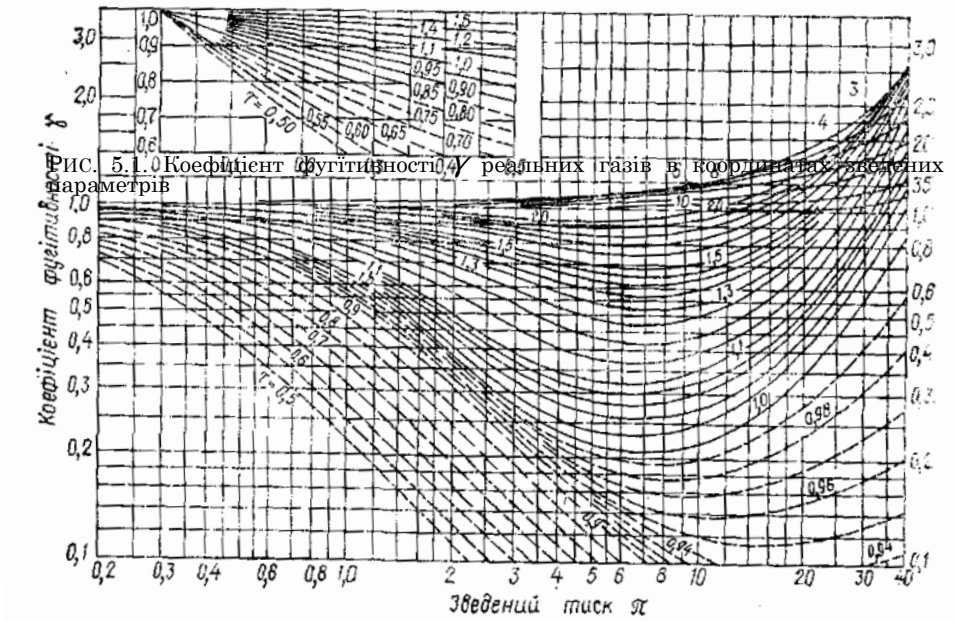


Рис. 5.1. Коефіцієнт фугітивності γ реальних газів в координатах зведених параметрів

Рис. 5.1. Коефіцієнт фугітивності γ реальних газів в координатах зведених параметрів

Приклад 5.3.

Визначити константу рівноваги реакції синтезу метанолу при тиску 30 МПа і температурі 670 К. Константа рівноваги реакції $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ при нормальному атмосферному тиску описується рівнянням

$$\lg K_f = \lg K_P^0 = \frac{3925}{T} - 9{,}840 \lg T + 0{,}00347T + 14{,}8.$$

Розв'язування. Константу рівноваги процесу синтезу метанолу при тиску 30 МПа можна подати виразом

$$K_p = K_f \frac{\gamma_{CO}\gamma_{H_2}^2}{\gamma_{CH_3OH}}.$$

Визначають значення $K_f = K^0p$ при заданій температурі синтезу. Тиск при цьому має відповідати стану ідеального газу $P \to 0$:

Таблиця 5.6. Дані для визначення коефіцієнта фугітивності метанолу

P, МПа	*n*	*г*	1—z	lnp
2	0,25	0,96	0,04	0,69
5	0,64	0,90	0,12	1,61
10	1,27	0,80	0.20	2,30
20	2,55	0,66	0,34	3,00
25	3,18	0,66	0,34	3,22
30	3,82	0,67	0,33	3,4

$$\lg K_f = \lg K_P^0 = -4{,}671,$$

звідки $K_f = 2{,}13 \cdot 10^{-5}$.

Коефіцієнти фугітивності для кожного з компонентів реакції обчислюють за

допомогою числового інтегрування рівняння (5.52).

Для цього користуються залежністю коефіцієнта стисливості від приведених параметрів (див. рис. 6.1). Критичні параметри компонентів реакції: метанолу — T_{K1}— 513,2 К, P_{K1} — 7,85 МПа; водню — T_{K2}— 33,3 К, P_{K2} — 1,28 МПа, оксиду вуглецю (II) — T_{K3} — 132,9 К, P_{K3} —3,45МПа. Визначають коефіцієнт фугітивності для метанолу. Для цього розбивають інтервал інтегрування, наприклад на шість під інтервалів. Використовуючи дані рис. 6.1, за значеннями π, τ визначають величини z_i та $1\text{-}z_i$ для кожного з підінтервалів інтегрування. Дані для розрахунку подано в табл. 5.6.

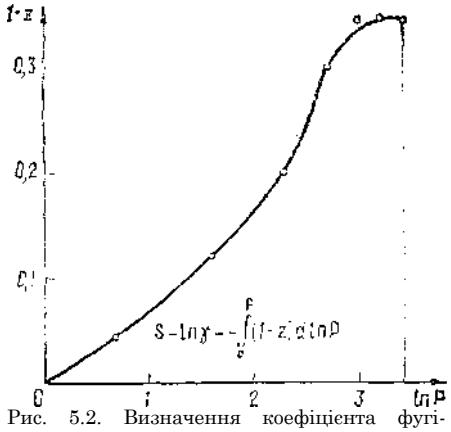


Рис. 5.2. Визначення коефіцієнта фугітивності метанолу графічним інтегруванням рівняння (5.52) при T = 670 К і P = 30 МПа

Графічне інтегрування рівняння (5.52) за даними табл. 5.6 подано на рис. 5.2. Значення ln γ, обчислене як площа під кривою, становить —0,495. Отже, коефіцієнт фугітивності метанолу при P = 30 МПа та T = 670 К дорівнює γ_{CH3OH} = 0,61 .

Аналогічно визначають коефіцієнти фугітивності для оксиду вуглецю (II) та водню: γ_{CO} = 1,1; γ_{H2} = 1,12. При цьому слід врахувати, що величини приведених тиску і температури для водню визначаються за формулами

$$\tau = \frac{T}{T_K + 8}; \quad \pi = \frac{P}{P_K + 8}.$$

Обчислюють величину Kp при P = 30 МПа та T = 670 К

$$K_P = 2{,}13 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1{,}1 \cdot 1{,}12^2}{0{,}61} = 4{,}82 \cdot 10^{-5}.$$

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Залежність константи рівноваги процесу окислення $SO_2 + 0{,}5O_2 \leftrightarrow SO_3$ від температури описується рівнянням

$$\lg K_P = \frac{4905{,}5}{T} - 7{,}1552.$$

Визначити рівноважний ступінь окислення SO_2 в SO_3 на виході *з* пертого шару каталізатора при температурі 570 °С і тиску 0,1 МПа. Склад вихідної реакційної суміші, об'ємна частка, %: SO_2 — 8,0; O_2 — 9,8; решта — азот та інші інертні гази. Як зміниться рівноважний ступінь окислення, якщо тиск підвищити до 10 МПа при тій самій температурі? Чи потрібно враховувати відхилення властивостей реакційної суміші від ідеального стану при тиску 10 МПа?

2. Промисловий синтез метанолу грунтується па оборотній екзотермічній реакції $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH + Q$. Температурна залежність константи рівноваги цієї реакції описується рівнянням Тьомкіна — Чередниченка

$$\lg K_P^0 = \frac{3901}{T} - 7{,}492 \lg T + 0{,}00177T - 0{,}311 \cdot 10^{-7}T^2 + 9{,}218.$$

Якщо в реакційній суміші є оксид вуглецю (IV), то його можна відновити воднем за реакцією

$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$.

Константа рівноваги процесу окислення оксиду вуглецю (II) описується рівнянням (5.36). Розрахувати рівноважний склад реакційної суміші при температурі 380 °С і тиску 30 МПа, якщо вихідна суміш має склад, об'ємна частка,%: CO — 10,6; H_2 — 74,2; CO_2 — 1,5; (CH_4 + N_2) — 13,75. При розрахунку слід врахувати відхилення властивостей реальних газів від ідеального стану.

Лінію оптимальних температур процесу синтезу аміаку можна розрахувати, скориставшись даними про рівноважну концентрацію аміаку при різних температурах. Використовуючи рівняння температурної залежності константи рівноваги процесу синтезу аміаку

$$\lg K_P = \lg \left(\frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} P^3_{H_2}} \right)^{0,5} = \frac{2074{,}8}{T} - 2{,}4943 \lg T - \beta T + 1{,}8564 \times$$
$$\times 10^{-5} T^2 + j$$

(ß та *j* — коефіцієнти, що залежать від тиску; при P = 30МПа ß = $1{,}26 \cdot 10^{-4}$, *j*= 2,206), а також дані про склад реакційної суміші, що надходить у колону синтезу, об'ємна пастка, %: H_2 — 67,5, N_2 — 22,5, інерти (CH_4 + Ar) — 10, побудувати температурну залежність рівноважної концентрації аміаку в інтервалі температур 650—850 К.

Список рекомендованої літератури

1.*Исаев С.* Я. Курс химической термодинамики.— М. : Высш. шк., 1986.— 272 с.

2.*Рид Р., Праусниц Дж., Щервурд Т.* Свойства газов и жидкостей.— Л. : Химия, 1982— 592 с.

3.*Справочник* азотчика. / Под ред. Е. Я. Мельникова.— 2-е изд., перераб. М. : Химия, 1986,— 512 с.

4.*Васильев Б. Т., Ошвагина* А1. Я. Технология серной кислоты.— М. : Химия, 1985— 384 с.

5.*Расчеты* химико-технологических процессов / Под ред. И. П. Мухленова.— Л, : Химия, 1982.— 248 с.

Розділ 6

ТЕРМОДИНАМІКА РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

6.1. Загальні відомості

У технології неорганічних речовин багато процесів відбувається в газовій фазі у широкому діапазоні тисків — від нормального атмосферного до десятків мегапаскалів. За цих умов гази можуть підлягати закономірностям, що описують властивості ідеального газу і закономірностям, що описують властивості реального газу.

У термодинаміці ідеальним прийнято вважати такий газ, властивості якого не залежать від міжмолекулярної взаємодії. Ідеальний газ підлягає рівнянню Менделєєва — Клапейрона. Величини внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії, енергії Гіббса, енергії Гельмгольца, теплоємності й інших конфігураційних властивостей (властивостей, що залежать від сил міжмолекулярної взаємодії) ідеального газу є функціями лише температури і не залежать від тиску.

У випадку підвищення тиску і зниження температури сили міжмолекулярного притягання або відштовхування зростають настільки, що конфігураційні властивості газу стають функцією не лише температури, а й тиску. Він переходить у стан реального газу і перестає підлягати рівнянню Менделєєва — Клапейрона. Властивості реальних газів описують різними рівняннями стану реальних газів. У ці рівняння звичайно входить кілька емпіричних констант, які визначають експериментально.

6.2. Рівняння стану газів і межі їх застосування в технологічних розрахунках

В інженерно-технологічних розрахунках хімічних виробництв потрібна точність пе більша за ±3 % (відн.). Такої точності при мінімальній затраті часу на розрахунки можна досягти, правильно використовуючи різні рівняння стану, кількість яких нині перевищує 150. Найпоширенішими з них є такі:

1) рівняння Менделєєва — Клапейрона

$$PV = nRT$$

придатне для технологічних розрахунків газофазних процесів, що відбуваються при температурі, яка перевищує критичну температуру більше ніж у 2,5 раза ($T > 2{,}5T_K$), і при тисках що перевищують критичний тиск не більше ніж у 3 рази;

2) рівняння Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

придатне для технологічних розрахунків газофазних процесів, що відбуваються при $T > 1{,}5\ T_к$ та $P < 5$ МПа. Емпіричні сталі a та b для різних газів можна брати з довідкової літератури або обчислювати при відомих критичних параметрах за формулами

$$b = \frac{V_к}{3} = \frac{RT_к}{3P_к}; \qquad a = \frac{9}{8} RT_к V_к = \frac{27}{8} RT_к b;$$

3) рівняння Вітті — Бріджмена

$$PV^2 = RT\left[V - B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]\left[1 - \frac{c}{VT^3}\right] - A_0\left(1 - \frac{a}{V}\right)$$

придатне для розрахунків газофазних процесів, що відбуваються при температурах, які перевищують критичну температуру, при тиску, меншому за 50 МПа. П'ять сталих величин рівняння *(a, b, c, A_0, B_0)* визначають для кожного газу експериментально. Для багатьох газів їх подано в довідковій літературі.

Рівняння Бітті — Бріджмена можна записати також у вигляді

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4},$$

де

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{R_c}{T^2};$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - \frac{RB_0c}{T^2};$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2}.$$

4) рівняння стану, виражене через коефіцієнт стисливості

$PV = nzRT$ (6.1)

де z — коефіцієнт стисливості, що характеризує ступінь відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

Для тисків, які не перевищують $10P_к$, де істотну роль відіграють сили міжмолекулярного притягання, значення коефіцієнта стисливості менше за одиницю. Якщо тиски перевищують $10P_К$, де стає помітним проявляння сил міжмолекулярного відштовхування, значення коефіцієнта стисливості більше за одиницю. Величина коефіцієнта стисливості залежить від тиску і температури. Тому для технологічних розрахунків газофазних систем за рівнянням стану із залученням коефіцієнта стисливості останній визначають експериментально або беруть з довідкової літератури *для тих* температур і тисків, при яких відбувається процес, що розраховується. Крім коефіцієнта стисливості в довідковій літературі подано експериментальне значення величини, яка називається ступенем стисливості ρ

$$\rho = \frac{PV}{P_0V_0},$$

де P і *V* - відповідно тиск і об'єм реального газу в технологічних розрахунках; P_0 та V_0 — відповідно тиск і об'єм газу за нормальних умов (P_0 = 0,1 МПа, T_0 = 273,15 К).

Залежність між коефіцієнтом стисливості і ступенем стисливості визначають за рівнянням

$$z = \frac{PV}{RT} = \frac{\rho P_0V_0}{RT} = \frac{\rho RT_0}{RT} = \rho\frac{T_0}{T} = \rho\frac{273{,}15}{T}.$$

6.3. Використання рівнянь стану для розрахунку властивостей сумішей реальних газів

У технологічних розрахунках часто доводиться обчислювати характеристики

газових сумішей сталого складу (наприклад, азотоводневої суміші у процесі синтезу аміаку). В цьому випадку для зменшення обсягу рутинних обчислень газову суміш сталого складу беруть як гіпотетичний реальний газ, для якого обчислюють сталі в рівняннях реальних газів так:

для рівняння Ван-дер-Ваальса

$$a_{\text{сум}}^{1/2} = N_A a_A^{1/2} + N_B a_B^{1/2} + \cdots;$$
$$b_{\text{сум}} = N_A b_A + N_B b_B + \cdots; \qquad (6,2)$$

для рівняння Вітті — Бріджмсна

$$A_{0,\text{сум}}^{1/2} = N_A A_{0,A}^{1/2} + N_B A_{0,B}^{1/2} + \cdots$$

Інші сталі рівняння Бітті — Бріджмена для газової суміші — адитивні величини, які можна обчислити за рівнянням, аналогічним рівнянню (6.2).

Для рівняння Менделєєва — Клапейрона для 1 моль газової суміші справджуються співвідношення

$$PV_A = N_A RT; \quad PV_B = N_B RT, \ldots,$$

звідки виходить закон Дальтона (адитивності парціальних тисків)

$$P_{\text{сум}} = p_A + p_B + \cdots$$

і адитивність молярних об'ємів

$$V_{\text{сум}} = N_A V_A + N_B V_B + \cdots.$$

6,4. **Закон відповідних** станів і **застосування його** для **розрахунку** термодинамічних функцій

Якщо параметри будь-якої речовини, що відповідають якому-небудь стану, поділити на її критичні параметри, дістанемо величини, які називаються *приведеними параметрами:*

$$\pi = \frac{P}{P_к} \text{ — приведений тиск;}$$
$$\tau = \frac{T}{T_к} \text{ — приведена температура;}$$
$$\psi = V/V_к \text{ — приведений об'єм}$$

Стани речовин, коли значення їх приведених параметрів однакові, називають *відповідними станами.* За законом відповідних станів, якщо для яких-небудь речовин значення двох приведених параметрів, наприклад π і τ, однакові, то значення третього приведеного параметра φ також мають бути однакові. Законом відповідних станів у широкому розумінні стає рівність у зазначених станах усіх тих характеристик речовин (в основному газоподібних і рідких), які залежать від сил міжмолекулярної взаємодії. До таких характеристик реальних

газів належать коефіцієнти стисливості, фугітивність, в'язкість, теплопровідність, тиск насиченої пари, значення термодинамічних функцій (ентальпія, ентропія, внутрішня енергія, теплоємність). У довідковій літературі для реальних газів подано табличні і графічні залежності перелічених величин від приведених тиску і температури. На рис. 6.1 показана залежність коефіцієнта стисливості від приведених параметрів.

Для розрахунку приведених властивостей газової суміші сталого складу (гіпотетичний реальний газ) вводять поняття про *псевдоприведені параметри,* при обчисленні яких використовують так звані *псевдокритичні параметри,* що визначаються як адитивні значення критичних параметрів компонентів газової суміші:

$$T_{\text{пк}} = N_A T_{\text{к},A} + N_B T_{\text{к},B} + \cdots;$$
$$P_{\text{пк}} = N_A P_{\text{к},A} + N_B P_{\text{к},B} + \cdots;$$
$$V_{\text{пк}} = N_A V_{\text{к},A} + N_B V_{\text{к},B} + \cdots,$$

де N_A, N_B,— молярні частки компонентів суміші.

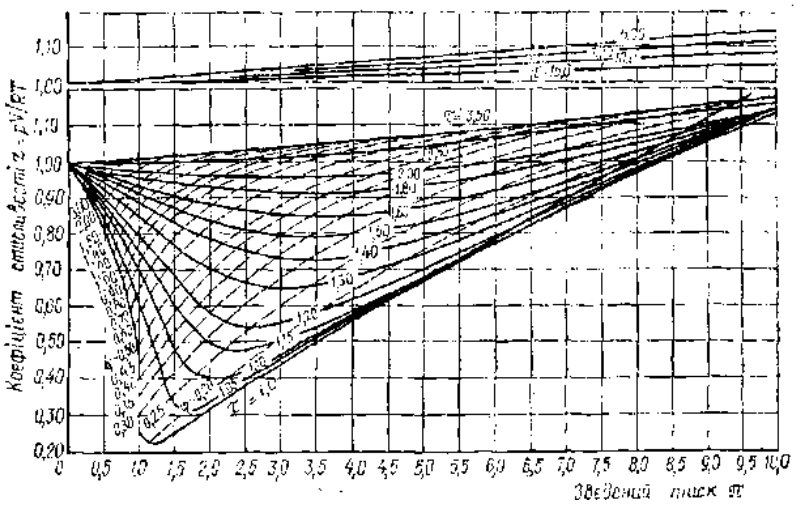


Рис. 6.1. Коефіцієнт стисливості z реальних газів у координатах зведених параметрів

Значення псевдоприведених параметрів розраховують за формулами

$$\pi_П = P/P_{ПК}; \quad \tau_П = T/T_{ПК}; \quad \varphi_П = V/V_{ПК}.$$

Ці значення можна використати для розрахунку фізико-хімічних властивостей сумішей рідин і газофазних сумішей із застосуванням діаграм, поданих на рис. 6.1.

Принцип відповідних станів найточніше справджується для неполярних рідин. Фізико-хімічні властивості гелію і водню підлягають принципу відповідних станів, якщо приведені параметри цих газів розраховувалися за формулами

$$\pi = \frac{P}{P_к + 8}; \quad \tau = \frac{T}{T_к + 8}.$$

Для полярних речовин, особливо в області конденсації при низьких значеннях π і τ, принцип відповідних станів справджується з достатньою для технологічних розрахунків точністю, якщо крім двох корелюючих параметрів π і τ ввести третій корелюючий параметр — критичний коефіцієнт стисливості, який у класичній теорії відповідних станів дорівнює 0,27 (визначають за співвідношенням $z_к = P_к V_к / RT_к$).

Критичний коефіцієнт стисливості реальних речовин залежить від їх природи і для різних сполук може змінюватися від 0,23 до 0,30. Підвищення точності розрахунків фізико-хімічних характеристик реальних газів досягають складанням табличних і графічних залежностей у вузькій області зміни критичного коефіцієнта стисливості. Такі кореляції особливо потрібні в області конденсації при низьких значеннях приведених параметрів.

За величиною $z_к$ речовини прийнято класифікувати на чотири групи: 1) $z_к$ = 0,232 (вода); 2) $z_к$ = 0,24...0,26 (аміак, спирти, ефіри та інші асоційовані рідини, здатні утворювати водневі зв'язки); 3) $z_к$= 0,26,..0,28 (слабкополярні речовини, що не утворюють виражених водневих зв'язків, до цієї групи належить близько 60 % усіх відомих речовин і, зокрема, вуглеводні); 4) $z_к$ = 0,28...0,30 (азот, кисень, оксиди вуглецю, метан, етан, неон). Водень і гелій в області конденсації узагальненій закономірності не підлягають.

Для розрахунку фізико-хімічних властивостей реальних газів з підвищеною до ±2 % (відн.) точністю використовують також модифіковану теорію відповідних станів. Для цього вводять поняття про *фактор ацентричності* ω, що характеризує полярність молекули, і пов'язані з цим величини сил міжмолекулярної взаємодії. Значення фактора ацентричності для багатьох речовин подані в довідковій літературі.

6.5. Диференціальні рівняння основних термодинамічних функцій у незалежних змінних

Для реальних газів термодинамічні функції в загальному випадку залежать від їх температури і тиску (або молярного об'єму). Ці залежності виражаються диференціальними рівняннями, що зв'язують термодинамічні функції з параметрами стану через частинні похідні параметрів.

Диференціал кожної з термодинамічних функцій (*U, H, S, G, F* та ін.) для газових систем зручно подати у вигляді рівнянь через незалежні параметри. Це такі параметри,

які можна довільно або з технологічних міркувань виміряти, змінити або відрегулювати. До них належать температура, тиск і молярний об'єм. Порівняно прості залежності дістають тоді, коли параметри системи використовують попарно (*T, P*), *(T, V)* або *(P, V)*. Значення термодинамічних функцій, розраховані для одного й того самого стану системи, будуть однаковими незалежно від того, яке диференціальне рівняння буде використано — в незалежних змінних *(T, P),* (*T, V)* або (*P, V*), оскільки ці величини зв'язані рівнянням стану.

На практиці більшість хімічних процесів, які відбуваються в газовій фазі, здійснюють при сталому і регульованому тиску. Це пов'язано з тим, що для безпосереднього вимірювання температури і тиску в хімічному реакторі використовують найпростіші вимірювальні засоби. Зазначені параметри легко регулювати навіть у випадку зміни під час проходження реакції загальної кількості молів. В останньому випадку застосовують проточні реактори, стабільний тиск у яких підтримують за рахунок регулювання об'ємних витрат на вході і виході реактора. Отже, у практиці технологічних розрахунків найдоцільніше використовувати диференціальні рівняння, подані через два незалежні параметри — температуру і тиск.

Для виведення термодинамічних рівнянь на основі принципів першого і другого законів термодинаміки використовують, в основному, два методи — метод циклів і аналітичний. Перший метод застосовують звичайно в технічній термодинаміці для аналізу роботи теплових машин; другий — теоретично більш точний, поширюється на аналізи хімічних процесів.

При виведенні диференціальних рівнянь термодинаміки, тобто рівнянь, що виражають зміну термодинамічних функцій через частинні похідні параметрів стану, важливу роль відіграють характеристичні функції — деякі функції стану, за допомогою яких (як і їхніх похідних) можна обчислити будь-яку термодинамічну величину. Характеристичними функціями є:

внутрішня енергія при незалежних змінних об'ємі й ентропії

$U = f(V,S)$:

$dU = TdS - PdV$ (6.3)

ентальпія $H = U + PV$ при незалежних змінних ентропії й тиску $H = f(S, P)$:

$dH = TdS - VdP$ (6.4)

вільна енергія, або енергія Гельмгольца, $F = U - TS$ при незалежних змінних об'ємі і температурі $F = f(V,T)$:

$dF = — SdT + PdV;$

енергія Гіббса $G = H – TS = U + PV – TS$ при незалежних змінних тиску і температурі $G = f(P,T)$:

$dG = — SdT + VdP.$

Тиск, об'єм, температура й ентропія пов'язані між собою рівняннями, які називаються *співвідношеннями Максвелла*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V; \tag{6.5}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{6.6}$$

У процесі виведення диференціальних рівнянь, що використовуються в технохімічних розрахунках, домінують два останні співвідношення, які дають змогу замінювати вирази з безпосередньо не вимірюваною ентропією на частинні похідні, у які входять лише ті параметри стану, які зв'язані у відповідне рівняння стану.

Математичний апарат, що використовується в термодинаміці, порівняно простий. Найбільшого поширення в хімічній термодинаміці набув метод з використанням частинних похідних функцій кількох змінних, основні залежності якого подано нижче.

Значення оберненої величини частинної похідної

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1/\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z.$$

Зв'язок трьох похідних функцій $x = f(y, z)$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Рівність других мішаних похідних: якщо функція $x = f(y, z)$ неперервна в заданій точці, то в цій точці справджується співвідношення

$$\frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y},$$

тобто значення мішаної похідної не залежить від послідовності диференціювання.

Ланцюгове правило: якщо $x = f(y,z)$ і $u = f(y, z)$, то справджується співвідношення

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_z.$$

Повний диференціал функції точки (стану) кількох змінних $x = f(y,z)$:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \qquad (6.8)$$

Формули числового диференціювання функцій:

$$y'(x_i) = \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{h}\left(\Delta y_i - \frac{1}{2!}\Delta^2 y_i + \frac{1}{3!}\Delta^3 y_i + \cdots\right);$$

$$y''(x_i) = \frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{h^2}(\Delta^2 y_i - \Delta^3 y_i + \cdots),$$

де h — різниця між двома сусідніми значеннями аргумента; $\Delta^n y_i$ — кінцеві різниці різного порядку між двома сусідніми значеннями функції при значенні аргумента x_i.

У деяких випадках *для* оцінних обчислень можна використати лише перший член ряду. Тоді матимемо

$$y'(x_i) = \frac{dy}{dx} \approx \frac{\Delta y_i}{h} \approx \frac{\Delta y_i}{\Delta x_i};$$

$$y''(x_i) = \frac{d^2y}{dx^2} \approx \frac{\Delta^2 y_i}{h^2} \approx \frac{\Delta^2 y}{\Delta x^2}.$$

6.6. Залежність ентальпії від тиску

Значення ентальпії реального газу включає температурну складову, а також складову за рахунок енергії міжмолекулярної взаємодії. Тепловий баланс процесу, що відбувається при високих тисках, розраховують з урахуванням обох складових. Рівняння для обчислення зміни ентальпії залежно від температури і тиску подають через параметри стану і теплоємність.

Виходячи з виразу повного диференціалу ентальпії як функції стану в незалежних

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP, \qquad (6.9)$$

параметрах T і P

частинні похідні ентальпії подають через теплоємність і параметри стану.

З означення теплоємності при сталому тиску

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \qquad (6.10)$$

Частинну похідну $(\partial H/\partial P)_T$ дістають з рівняння ентальпії як характеристичної функції (6.4). Враховуючи умову T = const, цей вираз можна подати у вигляді:

$$(\partial H)_T = T(\partial S)_T + V(\partial P)_T,$$

звідки

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V. \qquad (6.11)$$

З урахуванням співвідношення Максвелла (6.6)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V.$$

Підставляючи вирази (6.10) та (6.11) у рівняння (6.9), дістають значення диференціалу ентальпії, за яким інтегруванням можна обчислити приріст ентальпії при зміні температури і тиску (6.24)

$$dH = c_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP. \qquad (6.12)$$

6.7. Залежність ентропії від тиску

Прирівнюють вирази деференціалів за рівняннями (6.4) та (6.12):

$$TdS + VdP = c_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP.$$

Переносячи *VdP* у праву частину рівняння, об'єднуючи коефіцієнти біля диференціалу *dP* і ділячи праву і ліву частини рівняння на *T,* дістають диференціал ентропії при незалежних змінних *T і P*

$$dS = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \qquad (6.13)$$

Інтегруючи вираз (6.13), можна обчислити приріст ентропії реального газу при зміні температури і тиску.

6.3. Залежність внутрішньої енергії від тиску

У вираз для внутрішньої енергії як характеристичної функції (6.3) підставляють значення диференціалу *dS* (6.13) і повного диференціалу об'єму як функції стану в

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$$

$$dU = T\left[\frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP\right] - P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right].$$

Розкриваючи дужки і об'єднуючи коефіцієнти біля однакових диференціалів, дістають в остаточному вигляді рівняння для розрахунку приросту внутрішньої енергії при зміні температури і тиску в системі

$$dU = \left[c_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT - \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP.$$

незалежних змінних *P* та *T* на підставі (6.8)

6.9. Залежність теплоємності від тиску

З курсу фізичної ХІМІЇ ВІДОМО, ЩО теплоємність C_p і C_V ідеальних газів залежить лише від температури; її знаходять експериментально і подають многочленами (2.9). Для реальних газів теплоємність є, крім того, функцією тиску, що зумовлено міжмолекулярною взаємодією у реальних газах, яка супроводжується поглинанням або виділенням енергії.

Рівняння для розрахунку теплоємності C_p при підвищеному тиску дістають, виходячи з означення теплоємності

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \qquad (6.14)$$

Останній член цієї рівності $(\partial S/\partial T)p$ виникає на підставі рівняння ентальпії як характеристичної функції $dH = TdS + VdP$. При P = const воно перетворюється на вираз $(\partial H)_P$ — $T\ (\partial S)_P$. Продиференціювавши рівняння (6.14) за тиском при фіксованому значенні температури, дістають

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P}\right). \qquad (6.15)$$

Значення другої мішаної похідної, подане через параметри стану, визначають диференціюванням співвідношення Максвелла (6.6) за температурою при сталому тиску

$$\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \qquad (6.16)$$

Заміна у виразі (6.15) другої мішаної похідної виразом (6.16) дає диференціальне рівняння, що встановлює залежність теплоємності C_P від тиску

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \qquad (6.17)$$

Поділивши змінні і проінтегрувавши (6.17), дістають рівняння для обчислення теплоємності реального газу при підвищених тисках у системі при заданій температурі

$$(c_P)_T = (c_P^0)_T - T\int_0^P \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP, \qquad (6.18)$$

де $(c^o p)_T$ — теплоємність ідеального газу, яку обчислюють при заданій температурі за емпіричними рівняннями (2.6) — (2.10).

6.10. Взаємозв'язок c_P та c_V реальних газів

У виразі (6.14) замінюють диференціал ентальпії на його значення диференціюванням рівняння $H = U + PV$ при P = const

і дістають

$$c_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

$$(\partial H)_p = (\partial U)_p + P\ (\partial V)_p \qquad (6.19)$$

Значення частинної похідної $(\partial U/\partial T)p$ визначають, диференціюючи за температурою при P = const вираз повного диференціалу внутрішньої енергії як функції стану відповідно

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (6.20)$$

до (6.8):

Перший доданок виразу (6.20) — це теплоємність $c_V = (\partial U/\partial T)_V$. Значення частинної похідної $(\partial U/\partial V)_T$ виражають через параметри стану, диференціюючи рівняння (6.3) за об'ємом при сталій температурі

(6.21)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

і замінюючи в (6.21) похідну ентропії співвідношенням Максвелла (6.5).

Перетворюючи рівність (6.19) з урахуванням виразів (6.5), (6.20), (6.21) і додаючи подібні члени, дістають вираз взаємозв'язку c_P та c_V реальних газів

$$c_P - c_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Різницю c_P - c_V можна подати також іншими еквівалентними рівняннями, скориставшись виразом (6.7), що пов'язує три похідні параметрів стану:

$$c_P - c_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2;$$

$$c_P - c_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

6.11. Дроселювання й ізоентропне розширення газів і пари

Процеси дроселювання й ізоентропного розширення газів і пари широко використовують у технології неорганічних речовин при розділенні повітря, зберіганні рідкого аміаку тощо.

Дроселювання — явище зниження тиску і зміни температури газу, пари або рідини при проходженні їх потоків (коли немає теплообміну з навколишнім середовищем) через звуження, що має місцевий опір потоку (тампон, вентиль, кран, діафрагма, сопло тощо). Потік газу, пари або рідини при цьому не виконує зовнішньої роботи, тобто процес відбувається при сталій ентальпії. Це типово необоротний процес, що супроводжується

збільшенням ентропії.

Якщо змінювати тиск газу при його розширенні з виконанням зовнішньої роботи, коли немає теплообміну з навколишнім середовищем, то такий процес проходитиме за умов, близьких до оборотних, тобто без зміни ентропії системи. Цей процес називається *ізоентропним розширенням газу* і супроводжується зниженням температури.

Кількісною характеристикою процесу дроселювання е диференціальний дросельний коефіцієнт

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H.$$

Враховуючи вираз диференціалу ентальпії при незалежних змінних P та T (6.12) і умову дроселювання H = const, dH = 0, вираз (6.12) прирівнюють до нуля і виділяють частинну похідну температури за тиском при сталій ентальпії

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{c_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right].$$

Інтегрування цього рівняння графічним або числовим методом дає змогу обчислити інтегральну зміну температури при зміні тиску

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2}\left\{\frac{1}{c_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]\right\} dP,$$

де *ср* — теплоємність газу, яку обчислюють за рівнянням (6.18) при кожному значенні тиску підінтервалу інтегрування.

В оцінних розрахунках можна вважати, що теплоємність не залежить від тиску. Тоді її значення обчислюють за рівнянням (2.9).

Аналіз рівняння (6.22) показує, що знак диференціального дросельного коефіцієнта залежить від знака різниці в чисельнику, оскільки теплоємність завжди додатна. Температуру, при якій диференціальний дросельний коефіцієнт дорівнює 0, називають температурою інверсії. Оскільки молярний об’єм газу при зміні тиску утворює безперервну послідовність, то існує багато температур інверсії, що утворюють відповідну криву температур інверсії.

Температуру інверсії можна визначити, прирівнюючи чисельник рівняння (6.44) до нуля і розв’язуючи рівняння відносно температури

$$T_{\text{ін}} = \frac{V}{(\partial V/\partial T)_P}.$$

Кількісною характеристикою зміни температури при зворотному ізоентропному розширенні реального газу є диференціальний коефіцієнт ізоентропного розширення

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S. \qquad (6.23)$$

Щоб подати α_S через параметри стану, скористуємось математичною залежністю (6.7),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -1.$$

що пов'язує частинні похідні кількох змінних. Для α_S такими змінними є S, T та P, тому

$$\frac{1}{T}\left(\frac{TdS}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T},$$

відповідно до співвідношення Максвелла (6.6), з урахуванням того, що

рівняння для розрахунку α_S матиме вигляд

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Інтегрування цього рівняння дає можливість розрахувати зміну температури газу при зміні тиску

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2}\left[\frac{T}{c_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP.$$

Порівнюючи рівняння для обчислення α_H та α_S можна відзначити, що

$$\alpha_S - \alpha_H = V/c_P.$$

Оскільки cp та V завжди додатні, то α_S завжди більший за a_H. Отже, більш глибокого охолодження газу або пари досягають якраз при ізоентропному розширенні з виконанням корисної роботи.

6.12. Розрахунок термодинамічних функцій реальних газів інтегруванням диференціальних рівнянь

Кожне з розглянутих у цьому *розділі* диференціальних рівнянь термодинаміки (рівнянь, що дають змогу обчислити значення термодинамічних функцій при заданих параметрах стану за рівняннями стану реального газу) подають для випадку двох незалежних параметрів стану, наприклад T та P. Це означає (в разі запису диференціалу функції в них змінних), що останні можна подавати довільно (за бажанням проектанта або з технологічних міркувань). Наприклад, для розрахунку теплового балансу виробництва карбаміду треба знати ентальпію оксиду вуглецю (IV) при температурі 313 К і тиску 20 МПа. Отже, незалежними змінними в цьому випадку будуть температура і тиск. Для розрахунку ентальпії при цих незалежних змінних треба вибрати диференціальне рівняння, в правій частині якого є величини dT та dP.

Структура диференціальних рівнянь термодинаміки: в лівій частині рівняння стоїть диференціал функції, яку потрібно обчислити при заданих значеннях незалежних параметрів, у правій частині розміщено диференціали незалежних параметрів з

коефіцієнтами, вираженими через сталі значення параметрів і частинні похідні параметрів різного порядку.

Зміну термодинамічної функції обчислюють інтегруванням диференціального рівняння.

Інтегрування диференціального рівняння можливе лише в тому випадку, коли відоме рівняння стану газу. При цьому можна скористатися аналітичним, графічним або числовим інтегруванням. В першому випадку замість частинних похідних підставляють їхні вирази, виявлені диференціюванням рівняння стану. Замість теплоємності підставляють її вираз через температуру у вигляді емпіричного ряду. Слід зазначити, що рівняння стану складені у явному вигляді відносно тиску, тому визначення деяких частинних похідних натрапляє на утруднення. Простіший метод — графічне або числове інтегрування розглянуто далі на конкретному прикладі.

Оскільки обчислювані термодинамічні функції є функціями стану, то їхні диференціали в лівій частині і вирази в правій частині рівнянь — повні диференціали. Тому під час їх інтегрування можна вибрати будь-який шлях. Наприклад, в разі обчислення ентальпії як функції температури і тиску спочатку зручніше проінтегрувати частину рівняння за температурою при сталому тиску, що дорівнює нижній границі $P_0 \to 0$, а потім при сталій температурі, що дорівнює верхній границі інтегрування T_2, і після цього виконати інтегрування за тиском. Границі інтегрування при цьому задаються діапазоном технологічних параметрів:

$$\int_1^2 dH = \int_{T_1}^{T_2} c_P dT \Big|_{P_0} + \int_{P_0 \to 0}^{P} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP \Big|_{T_2}. \qquad (6.24)$$

Наприклад, потрібно визначити зміну ентальпії під час стискання оксиду вуглецю (IV) від 3 до 10 МПа; температура газу при цьому змінюється від 300 до 400 К. Спочатку треба обчислити значення ентальпії в стані *1* (T_1 = 300 К, P_1 = 3 МПа) відносно стандартного стану T_0 = 273 К, $P_0 \approx$ 0,1 МПа) інтегруванням рівняння (6.24). Потім обчислюють значення ентальпії в стані *2* (T_2 = 400 К, P_2 = 10 МПа) також відносно стандартного стану. Зміну ентальпії під час переходу зі стану *1* у стан *2* можна визначити як різницю $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$.

У багатьох технологічних розрахунках потрібно визначати значення термодинамічної функції при заданих температурі і тиску (наприклад, треба визначити теплоємність при 410 К і тиску 20 МПа). Як видно, тут конкретно не вказано, з якого стану переводиться система в заданий. У цьому випадку теплоємність при зміні температури нараховують за емпіричним рівнянням, поданим у вигляді температурного ряду $c_P = a + bT + c'/T^2$. Приріст теплоємності за рахунок зміни тиску визначають інтегруванням рівняння (6.18). Нижня границя інтегрування за тиском дорівнюватиме $P \to 0$, тобто тиску, при якому реальний газ має властивості ідеального. Інтегруванням від $P \to 0$ до заданого тиску P визначають приріст теплоємності за рахунок відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

Використання для розрахунків при високих тисках значення теплоємності, поданого в довідниках при 0,1 МПа, дає значну помилку, яка тим більша, чим вищий тиск газу.

П р и к л а д 6.1. Визначити кількість теплоти, потрібної для нагрівання 8932 кг оксиду вуглецю (IV), що надходить у колону синтезу карбаміду при тиску 20 МПа, від 308 до 406 К.

Розв'язування. Обчислюють ентальпії CO_2 при 308 К і 20 МПа і при 406 К і 20 МПа. Різниця між цими значеннями визначає кількість теплоти, потрібної для нагрівання речовини. Розрахунок виконують для 1 кмоль CO_2 за рівнянням для визначення ентальпії

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P \to 0}^{P} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP.$$

при незалежних змінних T та P, оскільки умови в прикладі задано з використанням цих параметрів:

Задають границі інтегрування. Коли вважати, що значення ентальпії при 273 К і 0,1 МПа дорівнює нулю, то нижньою границею інтегрування будуть ці значення параметрів.

За верхню границю інтегрування за тиском беруть 20 МПа (тиск, при якому відбувається процес). Верхньою границею інтегрування за температурою беруть значення температур, у межах яких потрібно нагріти $C0_2$, тобто 308 і 406 К.

Визначають коефіцієнти емпіричного рівняння теплоємності $c_p = a + bT +$

$+ c'/T^2$ для оксиду вуглецю (IV) при $P_{\to 0} \approx 0{,}1$ МПа. Для цього спочатку розглянемо, в якому фазовому стані він перебуває. Критичні параметри CO_2: $T_к =$ 304,2 К, $P_К = 7{,}29$ МПа. При заданих в умові задачі параметрах $C0_2$ буде в газоподібному стані, оскільки вихідна температура вища за критичну; при 273 К і 0,1 МПа — в газоподібному стані, оскільки тиск нижчий за критичний; при 273 К і 20 МПа — в рідкому стані. Щоб уникнути при обчисленні ентальпії необхідності розраховувати фазовий перехід, інтегрування спочатку виконують за температурою при сталому тиску 0,1 МПа, а потім — за тиском при температурі, вищій за критичну. Коефіцієнти емпіричного рівняння теплоємності для газоподібного оксиду вуглецю (IV): $a = 44{,}1$; $b = 9{,}04 \cdot 10^{-3}$; $c' = 8{,}53 \cdot 10^5$.

Величина ентальпії $C0_2$ включає складову ΔH_T, що виникає за рахунок зміни температури, і складову ΔH_P, що виникає за рахунок відхилення властивостей газу від ідеального стану при 20 МПа:

$$\Delta H = \Delta H_T + \Delta H_P.$$

Визначають першу складову із залежності

$$\Delta H_{T_1} = \int_{273}^{308} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT = 44{,}1\,(308 - 273) + \frac{9{,}04}{2} \times$$

$$\times 10^{-3}\,(308^2 - 273^2) + \frac{8{,}53}{1} \cdot 10^5 \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{273} \right) = 1280{,}3 \text{ кДж/кмоль},$$

а другу — графічним інтегруванням виразу при сталій температурі $T_2 = 308$ К

$$\Delta H_P = \int_0^{20} \left[V - T_2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP. \qquad (6.25)$$

Таблиця 6.1. Результати обчислення підінтегральних функцій у виразі (6.25) при

$T = 308$ К і $P = 20$ МПа

P, МПа	T_a, К	π	τ_2	z	V, м³/кмоль	T_a, К	τ_2'	z'	V', м³/кмоль	$V - T_2\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_{P_i}$, м³/кмоль
4,0	308	0,55	1,01	0,79	0,506	319,4	1,05	0,825	0,548	—0,627
6,0	308	0,82	1,01	0,61	0,260	319,4	1,05	0,71	0,314	—1,195
8,0	308	1,10	1,01	0,29	0,0928	319,4	1,05	0,52	0,173	—2,061
9,0	308	1,23	1,01	0,22	0,0626	319,4	1,05	0,43	0,127	—1,661
10,0	308	1,37	1,01	0,24	0,0615	319,4	1,05	0,38	0,1009	—1,003
12,0	308	1,65	1,01	0,28	0,0597	319,4	1,05	0,32	0,0708	—0,239
16,0	308	2,20	1,01	0,32	0,0512	319,4	1,05	0,33	0,0548	—0,0448
20,0	308	2,74	1,01	0,42	0,0538	319,4	1,05	0,425	0,0564	—0,0179

Молярний об'єм оксиду вуглецю (IV):

$$V_1 = \frac{z_1 R T_1}{P_1} = \frac{0{,}79 \cdot 8314 \cdot 308}{4{,}0 \cdot 10^6} = 0{,}506 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Для обчислення частинної похідної задають $\Delta T = 11{,}4$ К. Таке значення ΔT погрібне, щоб уникнути інтерполювання при графічному визначенні коефіцієнта стисливості за рис. 6.1.

$$\tau_1 = \frac{T_1}{T_K} = \frac{T_1 + \Delta T}{T_K} = \frac{308 + 11{,}4}{304{,}2} = 1{,}05.$$

При $\pi_1' = \pi_1 = 0{,}55$ і $\tau_1' = 1{,}05$ величина $z_1' = 0{,}825$. Звідси

$$V_1' = \frac{z_1' R T_1'}{P_1} = \frac{0{,}825 \cdot 8314 \cdot 319{,}4}{4 \cdot 10^6} = 0{,}548 \text{ м}^3/\text{кмоль};$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_1' - V_1}{\Delta T} = \frac{0{,}548 - 0{,}506}{11{,}4} = 3{,}678 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{К});$$

$$V_1 - T_1\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right) = 0{,}506 - 308 \cdot 3{,}678 \cdot 10^{-3} = -0{,}627 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Аналогічно обчислюють підінтегральні функції для кожного із зазначених підінтервалів. Результати розрахунків подано в табл. 6.1.

Результат графічного інтегрування рівняння подано на рис. 6.2, *а*. Площа під кривою у вибраному масштабі величини має одиницю м^3 • Па/кмоль, Н • м^3/ кмоль або Дж/кмоль і чисельно дорівнює — 11 712 кДж/кмоль.

Таблиця 6.2. **Результати обчислення підінтегральної функції у виразі (6.25) при $T = 406$ К і $P = 20$ МПа**

P, МПа	T_a, К	π	τ_2	z	V, м³/кмоль	T_a, К	τ_2'	z'	V, м³/кмоль	$V - T_2\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_{P_i}$, м³/кмоль
4	406	0,55	1,33	0,925	0,781	425,9	1,4	0,935	0,828	—0,181
8	406	1,10	1,33	0,84	0,354	425,9	1,4	0,88	0,389	—0,361
12	406	1,65	1,33	0,76	0,214	425,9	1,4	0,83	0,245	—0,421
16	406	2,20	1,33	0,68	0,143	425,9	1,4	0,77	0,170	—0,406
20	406	2,74	1,33	0,66	0,111	425,9	1,4	0,74	0,131	—0,289

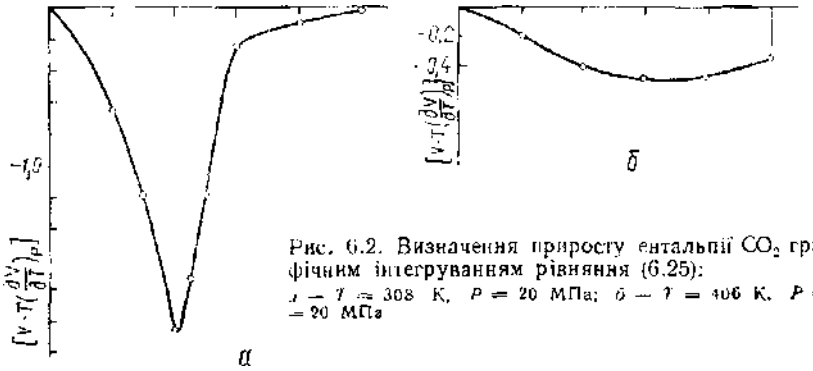


Рис. 6.2. Визначення приросту ентальпії CO_2 графічним інтегруванням рівняння (6.25): а — T = 308 К, P = 20 МПа; б — T = 406 К, P = 20 МПа

Визначають ентальпію $C0_2$ при T = 308 К і P = 20 МПа:

$\Delta H_1 = \Delta H_{T1} + \Delta H_{P1}$ = 1280 — 11712 = — 10 432 кДж/кмоль.

Результати обчислення підінтегральної функції при Т = 406 К і P = 20 МПа подано у табл. 6.2.

Результат графічного інтегрування за даними табл. 6.2 подано на рис. 6.2, *б*. Складова ентальпії, що виникає за рахунок відхилення властивостей $C0_2$ від властивостей ідеального газу при температурі T = 406 *К* і тиску P = 20 МПа, дорівнює —6075 кДж/моль.

Визначають складову ентальпії $C0_2$, що виникає за рахунок зміни температури від 273 до 406 К:

$$\Delta H_{T_2} = \int_{273}^{406} c_p dT = 44{,}1\,(406 - 273) + \frac{9{,}04}{2} \cdot 10^{-3}\,(406^2 - 273^2) + \frac{8{,}53}{1} \cdot 10^5 \left(\frac{1}{406} - \frac{1}{273}\right) = 5250 \text{ кДж/кмоль.}$$

Визначають ентальпію $C0_2$ при T = *406* К і P = *20* МПа:

$$\Delta H_2 = 5250 - 6075 = -825 \text{ кДж/кмоль.}$$

Кількість теплоти, потрібна для нагрівання 1 кмоль $C0_2$ від 308 до 406 К при 20 МПа:

$Q_p = \Delta H_2 - \Delta H_1$ = — 825 — (— 10 432) = 9607 кДж/кмоль.

Якщо кількість теплоти, потрібної для нагрівання газу в заданих умовах, обчислюватиметься тільки з використанням температурної складової

$$Q'_p = \Delta H' = \Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} = 5250 - 1280 = 3970 \text{ кДж/кмоль,}$$

то вона буде занижена в *2,4* раза, що неприпустимо.

Запитання і задачі дпя самостійної роботи

1. Синтез аміаку відбувається при температурі 770 К і тиску 32 МПа. Визначити, яку кількість теплоти треба відвести в холодильнику, щоб знизити температуру 1 кг газової суміші до 406 К. Склад газової суміші, об'ємна частка, %: NH_3 — 18; CH_4 — 8; Ar —4; N_2 — 17: H_2 — 53. Врахувати відхилення властивостей газів від ідеального стану.

2. Визначити молярну теплоємність оксиду вуглецю (IV) при тиску 20 МПа і температурі 305 К. Обчислити похибку розрахунку, що виникає в разі нехтування відхиленням властивостей реального газу від властивостей ідеального.

3. Визначити константу рівноваги реакції синтезу аміаку при тиску 30 МПа і температурі 800 К, якщо температурна залежність константи $K_f = K_P = p_{NH_3}/(p_{N_2}^{0,5} p_{H_2}^{1,5})$ при $P = 0,1$ МПа описується рівнянням

$$\lg K_f = \lg K_P = \frac{2074,8}{T} - 2,4943 \lg T - 1,25 \cdot 10^{-4} T + 0,1856 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,10.$$

4. Визначити молярну теплоємність аміаку при тиску 10 МПа і температурі 410 К. Обчислити похибку розрахунку, що виникає при нехтуванні відхиленням властивостей реального газу від властивостей ідеального.

5. Скільки ацетилену потрібно накачати в балон місткістю 2,0 м^3, щоб тиск його про 315 К не перевищував 5,0 МПа? Яка кількість теплоти потрібна для підвищення температури цього газу в балоні на 10 К?

6. Визначити тепловий ефект реакції синтезу метилового спирту $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ - ΔH при температурі 600 К і тиску 30 МПа. У розрахунках врахувати вітхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

7. Визначити тепловий ефект реакції синтезу аміаку $0,5N_2 + 1,5H_2 = NH_3$ — ΔH при температурі 800 К і тиску 30 МПа. У розрахунках врахувати відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

8. Визначити кількість теплоти, потрібної для нагрівання 100 кг аміаку при тиску 10 МПа від 460 до 490 К.

9. Визначити кількість теплоти, яку потрібно відвести в холодильнику при охолодженні 100 кг повітря від 263 до 233 К і тиску 15 МПа. Обчислити похибку розрахунку, що виникає при нехтуванні відхиленням властивостей реального газу від властивостей ідеального.

10. Визначити значення температури повітря при його ізоентропному розширенні в детандері. Початкова температура повітря 303 К. Тиск повітря змінюється від 3,0 до 1 МПа.

11. Визначити зниження температури повітря під час його дроселювання від 3,0 до 0,1 МПа. Початкова температура повітря 203 К.

12. Скільки теплоти потрібно відвести, щоб охолодити 1000 м^3 газу при тиску 3,0 МПа від 470 до 310 К? Склад газу, об'ємна частка, *%:* H_2 — 10, N_2 — 30, $C0_2$ — 40, CO — 20.

13. Визначити кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання 1,0 кмоль оксиду вуглецю (IV) в ізохорних умовах від 273 до 373 К. Газ знаходиться в балоні місткістю 0,2 м^3.

14. На перший шар контактного апарата при температурі 723 К і тиску 0,1 МПа подається 30000 м^3/год газової суміші складу, об'ємна частка, *%:* $S0_2$ — 8,0; 0_2 — 12,0; N_2 —80,0. Визначити температуру газу на виході. Процес окислення оксиду сірки (IV) відбувається за умов, що наближаються до адіабатичних. Ступінь перетвоння оксиду сірки (IV) становить 0,7.

15. Випалювальний газ складу, об'ємна частка, *%:* $S0_2$— 12,0; N_2 — 78,0; O_2 - 10,0 з початковою температурою 1500 К надходить у пароперегрівник у кількості 35 000 м^3/год,

де його темнература знижується до 800 К. Визначити, яку кількість пари з тиском 10,6 МПа і температурою 550 К треба подати в пароперегрівник, щоб при такому самому тиску температура пари становила 700 К.

16. Визначити кількість теплоти, яку потрібно відвести в теплообміннику, для охолодження 100 кг аміаку від 465 до 313 К, якщо його тиск становить 2,4 МПа.

Температура кипіння аміаку при цьому тиску — 331 К, теплота конденсації — 1092,0 кДж/кг.

17. Розрахувати диференціальний дросельний коефіцієнт для повітря при тиску 20 МПа і температурі 283 К.

18. Обчислити збільшення ентропії під час дроселювання водяної пари з початковою температурою 450 К від 6 до 4 МПа. Ентропія водяної пари за стандартних S^0_{298} = 188,7 кДж/кмоль.

19. На прикладі 1 моль кисню довести, як вигідніше охолоджувати гази — методом дроселювання при сталій ентальпії чи методом ізоентропного розширення.

Яка кінцева температура газу при охолодженні кожним з методів, якщо тиск змінюється від 5 до 1,0 МПа, а початкова температура газу становить 260 К?

Список рекомендованої літератури:

1. *Позин М.Е., Зинюк Р. Ю.* Физико-химические основы неорганической технологии.— Л. : Химия, 1985.— 384 с.

2. *Сычев В. В.* Дифференциальные уравнения термодинамики.— М ; Наука, 1981.— 257 с.

3. *Технология* связанного азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин и др.; Под ред. В. И. Атрощенко.— К. : Выща шк. Головное изд-во, 1985.— 372 с.

Розділ 8

ЗАСТОСУВАННЯ ДІАГРАМ РОЗЧИННОСТІ В ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

8.1. Загальні відомості

Мінеральні добрива і солі виробляють у багатокомпонентних і багатофазних водних розчинах. Цей процес супроводжується розчиненням і кристалізацією. При цьому тиск мало відрізняється від атмосферного й істотно не впливає на розчинність твердої фази. Процеси розчинення і кристалізації можуть відбуватися в ізотермічних, політермічних (ізогідричних) умовах, а також шляхом висолювання або всолювання одних компонентів іншими. Основними технологічними завданнями, що розв'язуються за допомогою діаграм розчинності, є: визначення складу і меж існування фаз, що кристалізуються, виявлення температурних режимів кристалізації — розчинення, визначення граничних ступенів упарювання, охолодження, розбавляння або висолювання — всолювання для добування максимальної кількості індивідуальної солі (фази) або суміші солей заданих складу і якості, складання матеріального балансу процесу, потрібного для розрахунку продуктивності устаткування.

Оскільки тепер діаграми розчинності не можуть бути, за рідким винятком, побудовані на підставі теоретичних розрахунків, то для розв'язування технологічних завдань слід мати діаграму розчинності і (або) проекції системи, що нас цікавлять, побудовані за експериментальними даними. До вихідних даних аналізу належить також склад розчину, який переробляють, або твердої полімінеральної сольової сировини.

8.2. Основні поняття й означення

Технологічні режими і кількісні розрахунки процесів, що ґрунтуються на фазових діаграмах, виявляють за допомогою аналізу цих діаграм з використанням принципів і законів, які докладно розглядаються в курсах термодинаміки. Охарактеризуємо основні положення цих законів.

Умова рівноваги багатофазної замкнутої системи визначається законом рівноваги фаз, що називається *правилом фаз Гіббса.* За цим законом, кількість ступенів вільності замкнутої системи в етапі рівноваги збільшується із збільшенням кількості компонентів у системі і зменшується із збільшенням кількості фаз. Один ступінь вільності відповідає одному незалежному компоненту або одній фазі

$$n=2+K-\Phi, \qquad (8.1)$$

де K — кількість незалежних компонентів у системі; Φ— кількість фаз у системі, що перебувають у стані рівноваги; 2 — незалежні параметри системи (тиск і температура).

Під *ступенем вільності* розуміють незалежну інтенсивну властивість замкнутої системи, яка може набувати довільних значень без зміни кількості фаз у системі. Правило фаз Гіббса показує, скільком незалежним властивостям системи в стані рівноваги можна одночасно надати довільні значення без зміни кількості фаз. Під *інтенсивними властивостями* системи стосовно до діаграм розчинності розуміють температуру, тиск, концентрацію кожного з компонентів у розчині. Під *незалежним компонентом,* який скорочено називають просто *компонентом,* розуміють ті індивідуальні речовини, що утворюють систему, мінімальна кількість яких достатня для утворення усіх можливих фаз у системі в усіх можливих станах рівноваги. У тому випадку, коли між компонентами відбувається хімічна взаємодія, деякі з компонентів системи перестають бути незалежними. При цьому кількість компонентів

зменшується на кількість хімічних реакцій, що відбуваються в системі. Так, система, яка складається з п'яти речовин: H_20, $NaN0_3$, KCl, $KN0_3$, NaCl, є чотири компонентною внаслідок того, що один з компонентів системи утворюється внаслідок обмінної реакції

$NaNO_3 + KCl \leftrightarrow KNO_3 + NaCl$.

Під *фазами* розуміють гомогенні частини системи, які мають в однорідному полі однакові хімічні, фізичні і термодинамічні властивості, відокремлені одна від одної поверхнею поділу. Наявність поверхні поділу дає змогу механічно відокремити одну фазу від іншої. Наприклад, у системі H_20 — NaCl — KCl фазами є: водяна пара, лід, кристали NaCl та KCl. Закон рівноваги фаз справджується незалежно від кількості кожної з фаз у системі. Наприклад, кількість ступенів вільності в указаній вище системі при наявності фаз — водяна пара, гомогенний розчин NaCl та KCl, тверда фаза NaCl — можна розрахувати за рівнянням (8.1): $n = 2 + 3 - 2 = 3$. Довільно можна змінювати у певних межах температуру розчину, тиск у системі і концентраЦіЮ KCl у розчині. Кількість ступенів вільності в системі не змінюється залежно від того, чи є у твердій фазі 1 мг або 1 кг і більше кристалів NaCl.

Не в усіх випадках кожний з незалежних параметрів впливає на зміну властивостей системи. Наприклад, у конденсованих системах, що описуються діаграмами розчинності, зміна тиску водяної пари в певних межах не впливає на розчинність речовин у системі. В цьому випадку кількість незалежних параметрів зменшується на одиницю і водяну пару як фазу не враховують. Рівняння правила фаз (8.1) можна записати у вигляді

$$n = 1 + K - \Phi$$

Для визначення складу комплексів і *кількісних* розрахунків використовують правила з'єднувальної прямої і важеля. За *правилом з'єднувальної прямої,* при утворенні комплексу з двох вихідних комплексів (або розпаду одного комплексу на два) фігуративні точки складів усіх цих комплексів утворюють на діаграмі розчинності пряму лінію. Під *комплексом* розуміють певний гомогенний розчин, індивідуальну тверду фазу (сіль) або рідку фазу (розчинник), а також суміш розчину з однією чи кількома твердими фазами (солями); при цьому склад гомогенного розчину, окремої фази або гетерогенної суміші можна подати на діаграмі єдиною фігуративною точкою, розміщення якої залежатиме від їх складу.

Розміщення фігуративної точки комплексу, що утворюється, на з'єднувальній прямій залежить від співвідношення мас вихідних комплексів і визначається за *правилом важеля,* що називається також *правилом центра ваги,* або *правилом відрізків*. За цим правилом, довжини відрізків, на які поділяє з'єднувальну пряму фігуративна точка комплексу, що утворюється, обернено пропорціональні масам вихідних комплексів. Правило важеля справджується для будь-яких проекцій з'єднувальної прямої. Якщо кінцевий комплекс утворюється з кількох вихідних комплексів, то, послідовно застосовуючи правило важеля і з'єднувальної прямої для будь-яких пар вихідних і (або) проміжних комплексів, задачу завжди можна привести до двох комплексів. Правило важеля непридатне в тих випадках, коли фігуративна точка одного (або кількох) комплексів знаходиться в нескінченності. Для розрахунків за правилом важеля довжини відрізків вимірюють безпосередньо на діаграмі розчинності, тому масштаб діаграми повинен забезпечувати необхідну точність технологічних розрахунків: ±0,5—1,0 % (відн.).

Для кількісних розрахунків процесів кристалізації — розчинення використовують також *метод незмінного компонента.* Метод придатний у тому випадку, коли під час випаровування легколеткого компонента або кристалізації солей кількість одного з компонентів у розчині не

змінюється. Склавши матеріальний баланс процесу випаровування або кристалізації, можна визначити кількість усіх компонентів і фаз у системі. В ліву частину рівняння матеріального балансу включають відомі кількості компонентів, визначені на підставі заданих кількості і складу вихідного розчину або комплексу. В праву частину рівняння матеріального балансу включають невідомі кількості солей, що кристалізуються, насиченого розчину й упареного розчинника, визначені за допомогою аналізу процесу упарювання — кристалізації за діаграмою розчинності.

Розрахунки за правилом важеля, а також за методом незмінного компонента розглянуто на прикладах при аналізі процесів кристалізації.

8.3. Двокомпонентні системи

У технології неорганічних речовин широко застосовуються фазові діаграми двокомпонентних систем. Залежно від агрегатних станів, у яких перебувають речовини, що входять до складу двокомпонентної системи, її властивості можна подати у вигляді фазових діаграм газ — рідина, рідина — рідина, рідина —тверде тіло.

Діаграми газ (пара) — рідина становлять інтерес для обґрунтування процесів дистиляції, ректифікації й абсорбції; діаграми рідина — рідина — для обґрунтування процесів екстракції (наприклад, у гідрометалургії рідкісних і розсіяних металів); діаграми рідина — тверде тіло — для обґрунтування процесів вилужування, кристалізації і перекристалізації.

Залежно від характеру взаємодії в двокомпонентній системі діаграми можуть бути евтектичного типу, з відкритим і закритим максимумом. Методичний підхід до кількісних розрахунків за всіма типами діаграм однаковий — найзручніше використати правила важеля і з'єднувальної прямої.

8.3.1. Ізотермічна кристалізація

Розглянемо систему з стійким кристалогідратом, що характеризується типом діаграми розчинності з відкритим максимумом (рис. 8.1), Для цього випадку можливі три характерні варіанти. П е р ш и й в а р і а н т — температура упарювання вища за температуру плавлення кристалогідрату *K* і нижча за температуру кипіння насиченого розчину R_K; T_1 — ізотерма, R_1— склад упарюваного розчину. В процесі упарювання розчину R_1 кількість розчинника в ньому зменшуватиметься, отже, фігуративна точка розчину пересуватиметься по ізотермі T_1 вправо до перетину з лінією насичення у точці a_1. Оскільки ізотерма перетинається з лінією насичення за компонентом *B*, то у тверду фазу виділятиметься саме цей компонент. В міру подальшого упарювання розчину a_1 фігуративна точка його зміститься по ізотермі T_1 до стану a_2. У стані a_2 утворюється пересичений комплекс, який розпадається на тверду фазу *B* і насичений при температурі T_1, розчин складу a_1. Для складання матеріального балансу процесу в стані a_2 слід визначити кількості упареної води, твердої фази *B*, що утворилася, і насиченого розчину a_1. Ці розрахунки легко виконуються за правилом важеля, коли відома маса вихідного розчину m_{R1}. Кількість упареної води визначають за співвідношенням

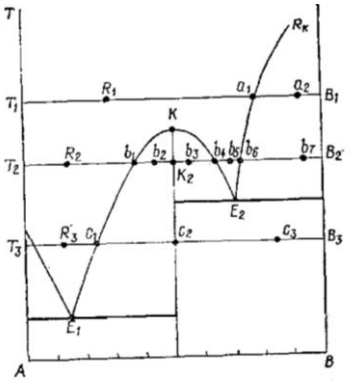


Рис. 8.1. Моделювання процесу ізотермічної кристалізації (упарювання) у двокомпонентній системі з стійким кристалогідратом

$$\frac{m_A}{m_{a_2}} = \frac{R_1 a_2}{R_1 T_1}$$

Підставляючи замість m_{a_2} його значення через матимемо

$m_{a_2} = m_{R_1} - m_A$;

$$\frac{m_A}{m_{R_1} - m_A} = \frac{R_1 a_2}{R_1 T_1}$$

або, перетворюючи цей вираз відносно m_A,

$$m_A = \frac{m_{R_1} R_1 a_2}{R_1 a_2 + R_1 T_1}$$

Кількості насиченого розчину a_1 і твердої фази компонента визначають із співвідношення

$$\frac{m_B}{m_{a_1}} = \frac{a_1 a_2}{B_1 a_2}$$

Кількість комплексуm_{a_2} визначають з попереднього розрахунку. Отже, замість m_B можна подати його значення $m_B = m_{a_2} - m_{a_1}$ і розв'язати рівняння відносно m_{a_1}:

$m_{a_1} = \frac{m_{a_2} B_1 a_2}{a_1 a_2 + B_1 a_2}$.

Довжини відрізків вимірюють безпосередньо на діаграмі стану.

Д р у г и й в а р і а н т — температура упарювання T_2 нижча за температуру плавлення кристалогідрату *К* і вища за температуру кристалізації евтектики *E₂*. Склад вихідного розчину зображується точкою R_2. Під час упарювання розчину R_2 при температурі T_2 фігуративпа точка його переміщуватиметься по ізотермі вправо від точки R_2 до перетину в точці b_1 з лінією насичення кристалогідрату *К*. При упарюванні насиченого розчину, наприклад до стану b_2, комплекс розпадатиметься на тверду фазу *К* і насичений розчин складу b_1. Аналогічно попередньому випадку кількість упареної води, якщо відома маса розчинуm_{R_2}, а також кількості кристалогідрату *К* і розчину b_1, можна визначити так:

$$m_A = \frac{m_{R_2} R_2 b_2}{R_2 b_2 + R_2 T_2} \; ; \; m_{b_1} = \frac{m_{b_2} K_2 b_2}{K_2 b_2 + b_1 b_2}$$

Упарювання до стану в точці *K₂* приведе до повної кристалізації комплексу *K₂* в кристалогідрат *К*. Дальше перебування кристалогідрату при температурі T_2 сприятиме його зневодненню і зміщенню фігуративної точки комплексу у стан b_3. У цьому стані комплекс b_3 розпадається на тверду фазу кристалогідрату *К* і насичений розчин складу b_4 (відбувається інверсія насичених розчинів при температурі T_2). Якщо маса комплексу b_3 відома, кількості твердої фази *К* і насиченого розчину можна визначити за рівнянням, яке є перетвореною формою правила важеля

$m_K = \frac{m_{b_3} b_3 b_4}{b_3 b_4 + b_3 K_2}$.

При упарюванні до стану b_4, b_5 кількість твердої фази кристалогідрату *К* зменшуватиметься до нуля в точці b_4, а в точці b_5 розчин знову стане ненасичепим. При упарюванні розчину b_5 до стану b_6 розпочнеться кристалізація безводного компонента *B,* яка

триватиме до стану B_2, тобто до цілковитого висихання розчину. Кількості твердої фази і насиченого розчину в усіх проміжних станах розраховують за правилом важеля.

Т р е т і й в а р і а н т — температура упарювання T_3 нижча за температуру кристалізації евтектики E_2 і вища за температуру евтектики E_1. Склад упарюваного розчину — R_3. Після досягнення стану c_1 розпочнеться кристалізація кристалогідрату *K* і триватиме до стану c_2, коли весь розчин закристалізується. Перебування кристалогідрату *K* в стані c_2 при температурі T_3 призведе до поступового зневоднення його і появи кристалів чистого компонента *B*. У точці B_3 настане повне перетворення кристалогідрату на безводну сіль *B,* кристалогідрат зневодниться. Співвідношення між безводною сіллю і кристалогідратом у проміжних станах (наприклад, c_3) визначають за правилом важеля. Для розрахунку абсолютних значень треба знати масу комплексу в точці c_3.

Політермічна (Ізогідрична) кристалізація

Розглянемо цей процес на прикладі діаграми з прихованим максимумом, що утворюється інконгруентним кристалогідратом (рис. 8.2). У випадку політермічної кристалізації зменшується температура вихідних розчинів при незмінному вмісті компонентів *A* і *B* в розчині. Склад твердої фази, що кристалізується, залежить від складу вихідного розчину. В цьому випадку також може бути кілька варіантів.

П е р ш и й в а р і а н т — склад вихідного розчину R_1 лежить між точками *A* і *E,* температура розчину довільна — вища лінії ліквідуса. При охолодженні такого розчину до стану a_1 комплекс розпадається на тверду фазу чистого розчинника *A* — стан a_3 (для води утворюється лід) і насичений розчин a_2. Кількість фаз можна визначити за правилом важеля $a_3a_1a_2$ з центром у точці a_1. У промисловості процес реалізується, наприклад, при виморожуванні розсолів.

Д р у г и й в а р і а н т — склад вихідного розчину R_2 розміщений між евтектикою *E* і перитектикого *P.* При охолодженні розчину R_2 до стану b_2 кристалогідрат *K* виділяється в тверду фазу, оскільки фігуративна точка розчину R_2 у процесі охолодження перетинає лінію насичення кристалогідратом у точці b_1. Кількості твердої фази *K* у стані b_3 і насиченого розчину b_4 визначають за правилом важеля, якщо маса вихідного розчину m_R, відома:

$$m_{b_4} = \frac{m_{R_2} b_2 b_3}{b_2 b_3 + b_2 b_4}$$

Охолодження до температури евтектики *E* приведе до кристалізації евтектики.

Третій варіант — склад вихідного розчину R_3 розміщений між перитектичною точкою P і фігуративною точкою кристалогідрату K. Охолодження розчину R_3 до етапу c_2 приведе до випадання в тверду фазу безводного компонента B (фігуративна точка розчину R_3 при охолодженні перетинає лінію насичення безводного компонента B у точці c_1). При охолодженні до пе- ритектичної температури (фігура- тивиа точка c_5) у тверду фазу почне виділятися кристалогідрат K і одночасно безводна сіль, що раніше випала, почне перетворюватися на кристалогідрат, оскільки нижче температури перитектики не існує лінії рівноваги між безводною сіллю і розчином. Дальше охолодження розчину, наприклад до стану c_6, приведе до виділення в тверду фазу ристалогідрату К, кількість якого визначають за правилом важеля

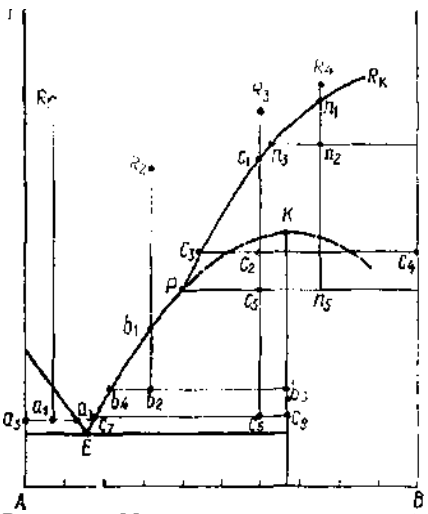


Рис. 8.2. Моделювання процесу політермічної (ізогідричної) кристалізації у двокомпонентній системі з нестійкою хімічною сполукою

$$\frac{m_K}{m_{c_7}} = \frac{c_7 c_5}{c_8 c_6}$$

Четвертий варіант — склад вихідного розчину R_4 розміщений між складом кристалогідрату K і насиченим при температурі кипіння розчином R_K. Охолодження R_4 приводить до кристалізації безводного компонента B. При досягненні температури перитектики безводна сіль лише частково гідратується, оскільки в точці n_5 кількість води в системі менша, ніж у кристалогідраті K.

8.4. Трикомпонентні системи

У технології неорганічних речовин трикомпонентні системи з водою як з одним з компонентів утворюються в галургічних процесах виробництва калійних і фосфорних добрив, харчових і кормових фосфатів, а також інших мінеральних солей.

Для зображення проекції політерми трикомпонентних систем на площині використовують рівносторонній трикутник, прямокутний трикутник і прямокутну систему координат. За допомогою діаграм розчинності трикомпонентних систем обгрунтовуються технологічні процеси ізотермічної, політермічної (ізогідричної), адіабатичної кристалізацій, висолювання і всолювання одного з компонентів у випадку збільшення в розчині концентрації іншого.

Для аналізу і кількісних розрахунків цих процесів використовують правило з'єднувальної прямої, важеля і розрахунки за методом матеріального балансу.

8.4.1. Ізотермічна кристалізація в процесі упарювання

Діаграма розчинності системи (рис. 8.3)—діаграма найпростішого типу, по якій зображуються такі елементи: T_1 — ізотерма розчинності, при температурі якої відбувається процес упарювання; e_1E, e_2E, ER_K— лінії сумісної кристалізації компонентів, що

розмежовують поля кристалізації прилеглих компонентів (температура кристалізації на цих лініях змінна і зменшується у напрямку до евтонікн E); R_0 — склад розчину, що підлягає упарюванню.

Упарювання розчину R_0 при температурі T_1 зміщує фігуратпвпу точку цього розчину вздовж з'єднувальної прямої AR_0, утворюючи характерні перетини з рядом елементів діаграми. Перетин з лінією e_1E у точці b вказує, що в процесі дальшого упарювання кристалізуватиметься компонент B, в поле кристалізації якого потрапляє фігуративна точка розчину. Стану насичення в точці B немає, бо температура кристалізації в цій точці нижча за температуру T_1, при якій перебуває упарюваний розчин. У точці b_1 досягається насичення за компонентом B. При досягненні стану b_2 розчин стає пересиченим і розпадається на тверду фазу компонента B і насичений розчин при температурі T_1, який відрізняється за складом від b_1. Склад цього розчину визначається точкою перетину r з'єднувальної прямої Br з ізотермою T_1. Кількість води, яку потрібно упарити для досягнення стану b_2, визначають при відомім масі вихідного розчину R_0 за правилом важеля

$$\frac{m_A}{m_{b_2}} = \frac{b_2R_0}{AR_0}$$

або

$$\frac{m_A}{mR_0 - m_A} = \frac{b_2R_0}{AR_0}$$

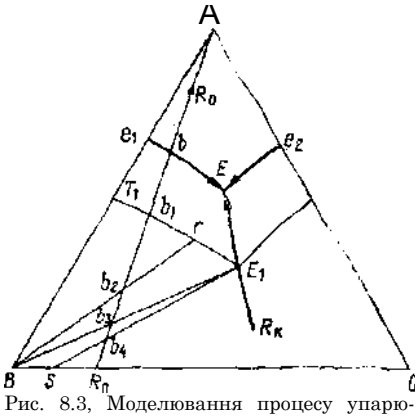


Рис. 8.3, Моделювання процесу упарювання в трикомпонентній системі

$$m_A = \frac{m_{R_0}R_0b_2}{AR_0 + b_2R_0}$$

Кількість твердої фази B і насиченого розчину r при відомій кількості комплексу b_2 ($m_{b_2} = m_{R_0}$ — m_A) також визначають за правилом важеля, що застосовується відносно з'єднувальної прямої Br

$$m_B = \frac{m_{B_2}b_2r}{b_2B + b_2r}$$

У випадку дальшого упарювання насичений розчин збіднюватиметься на компонент B, а фігуративна точка насиченого розчину переміщуватиметься у напрямку до евтоніки E_1. Максимальна кількість чистого компонента B, яку можна добути при упарюванні розчину R_0 визначається станом b_3. При цьому фігуративна точка b_3 лежатиме на прямій BE_1 що з'єднує фігуративні точки чистої фази B і евтоніки E_1 (насиченої при температурі T_1одночасно двома солями B і C.

Евтоніка E_1 — моноваріантний стан при температурі T_1 і її склад зберігатиметься доти, поки в системі буде рідка фаза. При упарюванні рідкої фази нижче стану b_3;: (наприклад до b_4) у тверду фазу виділятимуться солі B і C. Кількості твердої фази і насиченого розчину E_1 визначаться за правилом важеля з'єднувальною прямою E_1S з центром у точці b_4. Співвідношення солей B і C у твердій фазі можна визначити за правилом важеля по прямій BSC з центром у точці S. Повне висушування розчину до стану R_n дає тверду фазу з таким самим співвідношенням солей, як і в розчині R_0.

При утворенні в потрійній системі кристалогідрату хід процесів ізотермічного упарювання і кристалізації залежить від температури упарювання і складу вихідного розчину.

Діаграми розчинності потрійної системи з утворенням конгруент- ноплавкого кристалогідрату *К* подані на рис. 8.4. Поля кристалізації компонентів системи: *I* — H_20; *II* — кристалогідрат *К; III* — безводна сіль *С; IV* — безводна сіль *В;* довжина сторони *АВ* трикутника *АВС* дорівнює довжині сторони *АС.* Склад вихідного розчину, що підлягає упарюванню,— R_0.

У цьому випадку можливі три варіанти.

П е р ш и й в а р і а н т — температура упарювання розчину T_1 вибрана так, щоб поле кристалізації кристалогідрату *К* стало суміжним

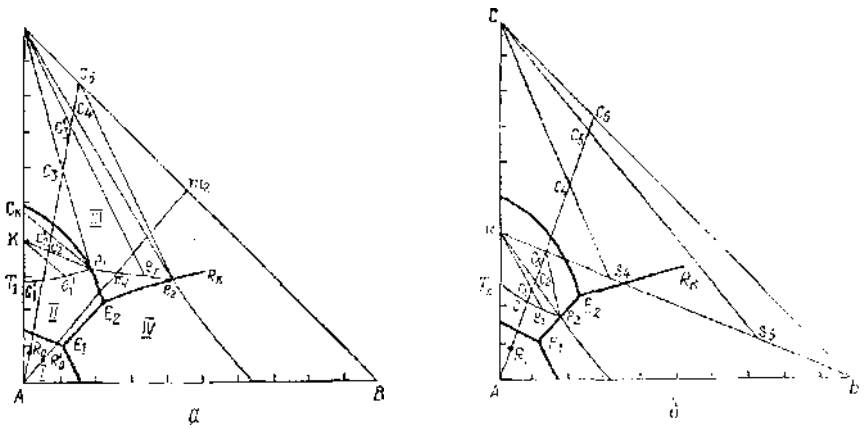


Рис. 8.4, Моделювання процесу упарювання в трнкомпоиентій системі з кристалогідратом

з полем кристалізації однойменної безводної солі *C* (див. рис. 8.4, *а*). Внаслідок упарювання вихідного розчину R_0 при температурі T_1 насичення розчину буде досягнуто в стані c_1. Тверда фаза, що виділяється,— кристалогідрат *K.* Після упарювання до стану c_1 буде добуто комплекс, що складається з твердої фази *K* і насиченого розчину при температурі T_1. Насичений розчин буде збіднений кристалогідратом; склад його розміщений на ізотермі T_1 правіше від c_1 — у точці e_1. Місцеположення насиченого розчину можна визначити за правилом з'єднувальної прямої; склади комплексу c_1, твердої фази *K,* що кристалізується, і насиченого розчину e_1, що утворюється при цьому, лежать на одній прямій Ke_1. Кількість води m_A, яку потрібно упарити для досягнення стану c_1, визначають за правилом важеля, коли відома маса розчину R_0. Маса комплексу $m_{c_1} = m_{R_0} - m_A$;

$$\frac{m_A}{m_{c_1}} = \frac{m_A}{m_{R_0} - m_A} = \frac{R_0 c_1}{R_0 A}; \; m_A = \frac{m_{R_0} R_0 c_1}{A R_0 + c_1 R_0}$$

Кількості кристалогідрату *K* в твердій фазі і насиченого розчину e_1 установлюють за правилом важеля з центром у точці c_1 стосовно до з'єднувальної прямої Ke_1.

Максимальна кількість чистого кристалогідрату K, яку можна добути після упарювання розчину R_0, визначиться станом c_2 — комплекс лежить на з'єднувальній прямій Ke_1 *і* між фігуративною точкою кристалогідрату *K* і евтонічним розчином e_1, насиченим при температурі T_1 за кристалогідратом K і безводною сіллю C. Склад цього розчину при температурі T_1 зберігатиметься доти, поки в рівноважній твердій фазі перебуватимуть *K* і C; дальше його упарювання (наприклад до стану c_2) при незмінності складу розчину e_1 приведе до часткового зневоднення кристалогідрату і появи в твердій фазі безводної солі *C.* Співвідношення *K* і *C* в твердій фазі визначиться фігуративною точкою твердої фази c_K, і його можна розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *KC.* Центр важеля— у точці c_K. При досягненні в процесі упарювання стану c_3 весь кристалогідрат перетвориться на безводну сіль — насичений розчин перестане бути моноваріантним, оскільки при цьому зникне одна з насичуючих фаз. Розчин дістає один ступінь вільності — його склад може змінюватися вздовж ізотерми T_1 в інтервалі $e_1 e_2$.

Зменшення кількості води в системі за рахунок упарювання в інтервалі $c_3 c_4$ призводить до збільшення кількості твердої фази компонента *C* в комплексі і зміни складу насиченого розчину від e_1 до e_2. Кількості твердої фази C і насиченого розчину визначають за правилом стосовно важеля до з'єднувальної прямої Ce_T для стану c_3. Центр важеля — у точці c_3. Для

з'єднувальної прямої Ce_2 (стан c_4, центр важеля — в точці c_4). При досягненні евтоніки e_2 розчин стає насиченим за компонентом B і знову перетворюється на моноваріантний. Упарювання комплексу C_4 призводить до збільшення вмісту компонента B в твердій фазі. Склад твердої фази переміщуватиметься вздовж лінії Cc_5 І досягне точки c_5 при повному висиханні. Співвідношення солей у точці c_5 таке саме, як і у вихідному розчині R_0.

Д р у г и й в а р і а н т — склад вихідного розчину R_0 **із** збільшеним вмістом компонента B. У цьому випадку при досягненні стану насичення в точці m_1 у тверду фазу почне виділятися безводна сіль C і схема кристалізації при упарюванні буде такою самого, як і після досягнення стану c_3 у першому варіанті.

Т р е т і й в а р і а н т — температуру упарювання розчину R_0 вибрано так, що на ізотермі T_2 є лише лінії кристалізації кристалогідрату K і безводної солі B (див. рис. 8.4, б). У цьому випадку при досягненні стану насичення в точці c у тверду фазу починає виділятися кристалогідрат K, а насичений розчин зміщується вздовж ізотерми насичення T_2. До стану e_2, у якому розчин насичується також компонентом B. Щоб визначити кількості твердої фази, використовують правило важеля стосовно до з'єднувальної прямої Кe_1 (стан c_1) і прямої Кe_2 (стан c_2). Якщо у системі кількість води стане меншою, ніж у стані c_2, у тверду фазу, крім кристалогідрату К, виділятиметься також безводна сіль B. Склад твердої фази буде на прямій Кc_3, що з'єднує фігуративні точки кристалогідрату і чистого компонента B. При досягненні етапу c_3 рідка фаза зникне, а в твердій фазі будуть кристалогідрат K і безводний компонент B, Співвідношення між ними і кількість кожного компонента визначатимуться за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої KB *з* центром у точці c_3. Після висушування твердої фази фігуративна точка її зміщується вздовж прямої Ac_6, наприклад у стан c_4. При цьому у твердій фазі з'являється безводна сіль С, зменшується кількість кристалогідрату і залишається сталою кількість безводної солі B. Стан системи при досягненні точки c_4 відображається з'єднувальною прямою cs_4., де точка s_4 вказує на співвідношення компонентів K і B в твердій фазі. Це дає змогу визначити абсолютні кількості всіх компонентів у системі, якщо маса комплексу c_4 відома.

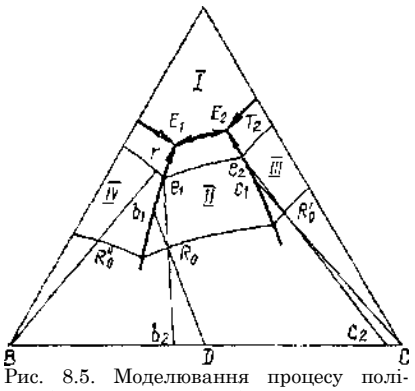


Рис. 8.5. Моделювання процесу політермічної кристалізації в трикомпонентній системі з подвійною сіллю

Стан висушування в точці c_5 — проміжний. У цьому стані в твердій фазі перебувають кристалогідрат *К,* безводні солі *С* І *В*.

8.4.2. Політермічна (ізогідрична) кристалізація в процесі охолодження

Розглянемо цей процес на прикладі потрійної системи, у якій є безводна подвійна сіль *D.* На діаграмі такої системи (рис. 8.5) зображено поля кристалізації компонентів: *I* — вода, *II* — подвійна безводна сіль D; *III* — безводна сіль С; *IV* — безводна сіль В; T_1 — ізотерма насичених розчинів у вихідному стані; T_2 — ізотерма насичених розчинів після охолодження до заданої температури. Хід процесу кристалізації аналізують для розчинів різного складу. Вихідний розчин R_0 перебуває в полі кристалізації подвійної солі D. У процесі його охолодження в тверду фазу виділяється подвійна сіль D, склад насичених розчинів зміщується за з'єднувальною прямою Db_1 і при певній температурі T_1 > T> T_2 досягає стану b_1, коли розчин стає насиченим також і сіллю *В.* Стан b_1 відповідає максимальній кількості подвійної солі, яку можна дістати після охолодження розчину. У процесі охолодження до нижчих температур склад насиченого розчину зміщується вздовж лінії спільної кристалізації b_1e_1 і в разі досягнення заданої температури T_2 визначатиметься положенням точки e_1. У тверду фазу при цьому виділяються подвійна D і безводна В солі. Співвідношення солей В і D у твердій фазі характеризується положенням точки b_2 і його можна кількісно розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої BD *з* центром важеля в точці b_2. Хід кристалізації в інших станах вихідного розчину R'_0 і R''_0 зрозумілий з побудов, поданих на рис. 8.5. Кількісні розрахунки за правилом важеля придатні для кожної із зображених з'єднувальних прямих і не потребують окремого пояснення.

8.4.3. Процеси ізотермічної й полІтермічної кристалізації в потрійній системі, зображеній у прямокутній системі координат

Зображуючи потрійну систему в прямокутній системі координат за початок координат беруть фігуративну точку чистої води, а на ординаті й абсцисі відкладають відповідні концентрації солей. Концентрації розчинених солей за цим способом виражають відношенням маси або кількості молів солей (у грамах або молях) до певної маси або кількості молів води (звичайно до 100 або 1000 грамів або молів води). При такому способі вираження концентрацій фігуративні точки чистих солей віддалені в нескінченність. У цьому випадку з'єднувальні прямі між складом комплексу і чистою сіллю перетворюються на лінії, паралельні осям координат. Кількість розчинника в будь-якій точці діаграми відповідає кількості розчинника, поданій на осях координат.

Діаграма систем для розрахунку процесу кристалізації показана на рис. 8.6. Характерні елементи діаграми: $I—IV$ поля кристалізації відповідно компонентів: A (води), C, B, та спільної кристалізації компонентів B і С; E — потрійна евтоніка; e_3E — лінія подвійних евтонік компонентів B і С при різних температурах: T_1 і T_2 — лінії насичених розчинів при температурах T_1 і T_2 (ізотерми).

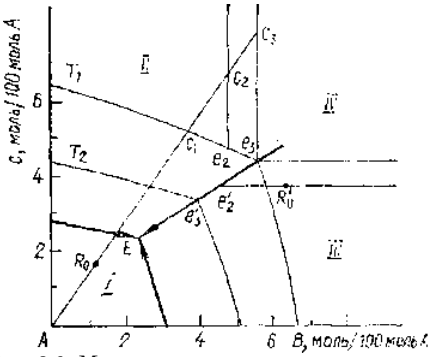


Рис. 8.6. Моделювання процесу упарювання І охолодження розчину в трикомпонентній системі, яку подано в прямокутній системі координат

Упарюванню при температурі T_1 підлягає розчин складу R_0. При зменшенні кількості води в розчині фігуративпа точка ного зміщується вздовж з'єднувальної прямої Ac_3, віддаляючись від води. Після досягнення точки c_1 розчин стає насиченим при температурі T_1 за компонентом C. Упарювання його, наприклад до стану c_2 супроводжується виділенням у тверду фазу солі C. Насичений розчин збіднюється на цю сіль і його склад зміщується вздовж ізотерми T_1 до точки e_2. Максимальну кількість компонента С, яку можна добути в чистому вигляді після упарювання при температурі T_1, визначають станом c_3 У цьому стані склад насиченого розчину відповідає точці $e_{\underset{2}{3}}$ у якій досягається насичення одночасно за двома солями: B і С. Кількість води, яку треба упарити для досягнення стану $c_{\underset{2}{3}}$ можна визначити за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої $Ac_{\underset{2}{3}}$, з центром важеля у точці R_0. Однак для визначення кількості твердої фази C і насиченого розчину $e_{\underset{2}{3}}$, правило важеля непридатне, оскільки з'єднувальна пряма $e_{3c_{\underset{2}{3}}}$ йде в нескінченність. У цьому випадку використовують метод розрахунку, що грунтується на складанні матеріального балансу компонентів системи до і після упарювання

$$m_{R_0} = m_A + m_C + m_{e_3}$$

Рівняння матеріального балансу процесу упарювання можна подати у вигляді

$$c_0C + b_0B + 100H_2O = ym_A + zm_C + x(c_{e_3}C + b_{e_3}B + 100H_2O).$$

Для розв'язування цього рівняння складають частинні рівняння матеріальних балансів за кожним із компонентів:

$$\begin{cases} c_0C = zm_C + c_{e_3} \\ b_0B = xb_{e_3}B \\ 100A = ym_A + x100A \end{cases}$$

Враховуючи, що кількість компонента B у розчині до і після упарювання залишилась незмінною, можна визначити величину x і розрахувати кількість компонента С, що виділився в тверду фазу, упареного компонента A і добутого насиченого розчину складу $e_{\underset{2}{3}}$:

$$zm_C = c_0C - \frac{b_0}{b_{e_3}}c_{e_3}C$$

$$ym_A = 100A - \frac{b_0}{b_{e_3}} 100A$$

$$m_{e_3} = \frac{b_0}{b_{e_3}} (c_{e_3} C + b_{e_3} B + 100A)$$

Значення величин c_{0_2}, b_0, c_{e_3} b_{e_3}, визначають безпосередньо за діаграмою відповідно в точках R_0 і e_{3_2}. Хід політермічиої (ізогідричної) кристалізації під час охолодження розчину від температури T_2 до T_1 розглянемо на прикладі розчину R'_0. Положення складу розчину з полі кристалізації компонента *B* показує, що під час охолодження такого розчину в тверду фазу виділятиметься компонент *B*. Склад насиченого розчину в міру охолодження зміщуватиметься по з'єднувальній прямій $R'_0 e_{2_2}$ до точки e_{2_2}, де розчин стане насиченим також за компонентом *C*. Подальше охолодження розчину до заданої температури T_2 супроводжуватиметься виділенням у тверду фазу обох солей *B* і *C*. Склад насиченого розчину переміщуватиметься по лінії евтонік у точку e_{3_2}, де процес закінчується при заданій температурі T_2. Для кількісних розрахунків, які в попередньому випадку, правило важеля непридатне. Розрахунок виконують за допомогою складання матеріального балансу для одиничного значення кількості розчину (наприклад, 1 кг):

$$c'_0 C + b'_0 B + 100A = ym_A + zm_C + x(c'_{e'_3} C + b'_{e'_3} B + 100A).$$

Для розв'язування цього рівняння складають частинні рівняння матеріальних балансів для кожного з компонентів:

$$\begin{cases} c'_0 = m_C + xc'_{e_3} \\ b'_0 = m_B + xb'_{e_3} \\ 100A = x100A \end{cases}$$

Оскільки кількість води у системі під час політермічиої кристалізації це змінюється, то $x = 1$ і, отже,

$$\begin{cases} m_C = c'_0 - c'_{e_3} \\ m_B = b'_0 - b'_{e_3} \end{cases}$$

8.4.4. Розрахунок процесів всолювання і висолювання

Всолювання— *це збільшення розчинності солі в результаті розчинення в цьому ж розчині іншої солі.*

Висолювання — *це зменшення розчинності солі у процесі розчинення у цьому ж розчині іншої солі.*

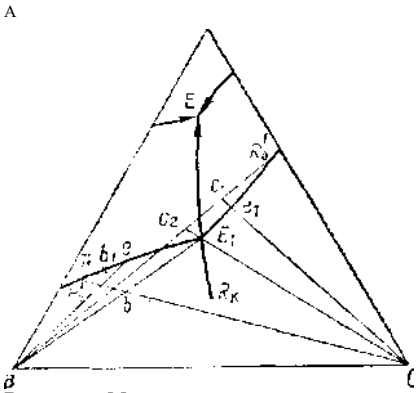


Рис. 8.7. Моделювання процесу всолювання і висолювання в трикомпонентній системі

Процеси всолювання і висолювання зумовлюються взаєморозмі- щенням ліній кристалізації компонентів у потрійній системі. Хід процесів всолювання і висолювання розглянемо на прикладі діаграми, зображеної у вигляді рівносто- роннього трикутника (рис. 8.7).

Вихідний розчин R_0 при сталій температурі T_1відповідно до його розміщення па вітці кристалізації компонента *B* буде насичений компонентом *B* і ненасичений компонентом *C.* У процесі розчинення в цьому розчині компонента *C* всі проміжні комплекси, що при цьому утворюються, відповідно до правила з'єднувальної прямої, будуть на лінії R_0C. Оскільки за даної температури T_1 насичені розчини будуть на ізотермі насичення T_1E_1, то комплекси, що утворюються, наприклад b і b_1, розміщуються в області пересичення компонентом *B* (останній виділятиметься у тверду фазу). У цьому випадку реалізується явище висолювання. Кількість твердої фази *B* можна визначити за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *Ве.* Кількість компонента С, яку треба розчинити для досягнення стану b_1, визначають за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої R_0C. Стан b відповідає максимальній кількості компонента *C,* яку можна розчинити в розчині R_0, оскільки склад насиченого розчину в цьому стані відповідає евтоніці E_1, насиченій обома солями.

Коли за вихідний прийняти розчин насичений компонентом *C* і ненасичений компонентом *B*, то під час розчинення солі *B* проміжні комплекси, наприклад c_1 і c_2, розмістяться в області розчинів, ненасичених обома солями. При цьому виникне можливість розчинення додаткової кількості солі *C* (реалізується явище всолювання). Кількість солі С, яка може розчинитися, розраховують за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої c_1C з центром важеля у точці e_1. Для цього потрібно до розчину R_0 додати кількість солі *B,* розраховану за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *КоВ.* Стан c_2 відповідає тій максимальній кількості солі *B*, яку потрібно розчинити у вихідному розчині R_0, щоб дістати максимальний всолюючий ефект для компонента *C.*

8.5. Чотири компонентні системи

У технології неорганічних речовин чотирикомпонентні системи використовують для обгрунтування процесів: конверсійного добування солей і безхлорних калійних добрив; добування гідрокарбонатів натрію і калію; виробництва рідких комплексних добрив, фосфорних добрив, кислот тощо.

Чотирикомпонентні системи поділяються на *звичайні,* у яких неможлива обмінна взаємодія між вихідними компонентами: A^+ (X^-, I^-, Z^-) — H_2O або (A^+, B^+, C^+)X^- — H_2O, і *взаємні,* коли в системі можуть відбуватися обмінні взаємодії між вихідними компонентами *(АХ + ВУ = АУ + ВХ)* — H_20.

Для зображення таких систем використовують об'ємні фігури — піраміди і призми з квадратом або рівностороннім трикутником в основі (див. рис. 8.10). На основі призми або піраміди звичайно подається співвідношення між солями системи. За допомогою піраміди або призми можна подати одну ізотерму стану чотирикомпонентної системи. Для зручності розрахунків використовують різні проекції поверхні насичення, найчастіше — проекції на основу об'ємної фігури і на бічну сторону (водна проекція).

8.5.1. Ізотермічна кристалізація

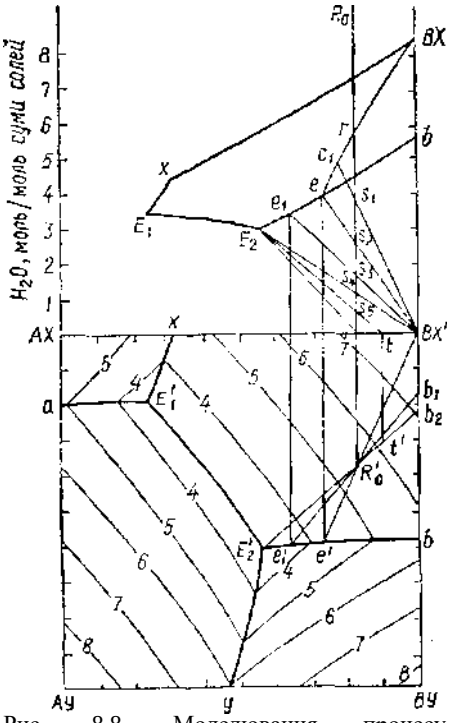


Рис. 8.8. Моделювання процесу упарювання в чотири компонентній взаємній системі

Розглянемо процес кристалізації на прикладі чотирикомпонентної взаємної системи, ізотерма якої подана на рис. 8.8 у вигляді проекцій чотиригранної призми. Фігуративні точки солей в основі призми розміщені так, щоб взаємодіючі пари були на діагоналях квадрата. Для зображення співвідношення солей у розчині вибрано іонно-частковий спосіб вираження концентрації: $aA^+ + bB^+ = 1$ та $xX^- + yY^- = 1$; сума катіонів і аніонів утворює 1 моль суми солей. Фігуративпа точка чистої води розміщена в нескінченності на ребрах призми і подана кількістю молів води, що припадають у розчині на 1 моль суми солей. Для розрахунків використовують правило важеля або метод складання матеріального балансу. В останньому випадку використовують поняття про сольову одиницю розчину. Одна сольова одиниця розчину містить 1 моль суми солей і довільну кількість води, що відповідає положенню фігуративної точки розчину на діаграмі. Для кількісних розрахунків Ізотермічної кристалізації використовують дві проекції: на основу (сольовий квадрат) і на бічну сторону призми (водна проекція). Одну проекцію можна дістати з іншої, використовуючи прийоми проективної геометрії.

Ізолінії, нанесені на сольовий квадрат, — це геометричне місце точок співвідношення солей у розчині, які при даних температурі і кількості молів води (число на ізолінії) утворюють насичені розчини з тим компонентом, у полі кристалізації якого вони перебувають. Ці ізолінії для системи з водою називають *ізогідралити.*

Упарювання розчину складу R_0 супроводжується зменшенням водного числа розчину — фігуративна точка розчину рухається вертикально вниз по прямій R_0r. У точці *r* точка упареного розчину досягне поверхні насичення — промінь упарювання R_0r перетнеться з проекцією променя кристалізації *BX'e.* Кількість упареної води визначається для однієї сольової одиниці (СО) розчину R_0 як різниця значень ординат у точках R_0 і *r*. При упарюванні розчину нижче стану *r* (наприклад до стану s_1) утворюється гетерогенний комплекс, що складається з твердої фази *BX* і насиченого розчину c_1. Місцезнаходження його складу визначається точкою перетину лінії насичених розчинів *BXe* з прямою, яка з'єднує фігуративну точку чистої фази *BX* із точкою комплексу s_1. Чиста фаза *BX* виділятиметься доти, поки промінь кристалізації *BXe* перетне лінію насичення bE_2 по двох солях — *BX* і *BУ* в точці *e.* ЦьОМУ стану відповідає упарювання вихідного розчину R_0 до s_2. Кількість *BX* можна розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *BX'e.* Сумісне випадання солей *BX* і *BУ* триває доти, поки склад насиченого розчину досягне потрійної евтоніки E_2. Це відбудеться при упарюванні вихідного розчину до s_4. Склад евтоніки зберігається до повного висихання розчину. При спільній кристалізації солей *BX* і *BУ* склад твердої фази збагачується сіллю *BУ*, і її фігуративна точка зміщується по з'єднувальній прямій *BX — BУ* до точки b_2. Кількість розчину E_2 і твердої фази b_2 розраховують за правилом важеля стосовно до променя кристалізації $b_2E'_2$ з центром у

точці або його водної проекції BXE_2 з центром у точці s_4. Співвідношення солей *ВХ* і *ВУ*: координата центра важеля — змінна між точками *ВХ* — b_2 залежно від ступеня упарювання. В разі упарювання розчину нижче стану s_4 тверду фазу починає ви цілитися також сіль *АУ*, і в цій фазі будуть три солі — *ВХ, ВУ, АУ.* З підвищенням вмісту *АУ* в міру упарювання фігуративна точка зміститься по з'єднувальній прямій до стану R'_0, при цьому повністю зникне рідка фаза.

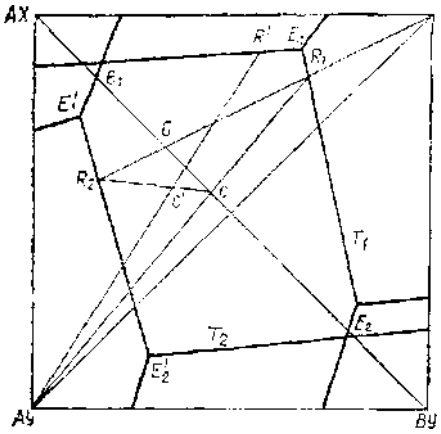


Рис. 8.9. Моделювання конверсійного процесу добування солей у чотирикомпонентній взаємній системі

Співвідношення ризчину E'_2 і твердої фази змінного складу (наприклад, t') визначають за правилом важеля стосовно до прямої E'_2t' з центром у точці При цьому треба врахувати, що точка t' матиме змінні координати і зміщуватиметься в міру упарювання до R'_0.

8.5.2. Політермічна кристалізація. Конверсійні процеси

Конверсійні процеси грунтуються на ефектах всолювання і висолювання при різних температурах з подальшою політермічною кристалізацією. З діаграми для розрахунку конверсійного процесу, поданої на рис. 8.9 (наведені поля кристалізації компонентів при різних температурах $T_1 > T_2$), виходить, що у процесі конверсії можна дістати солі. *ВХ* і *АУ* з пари солей *АХ* + *ВУ*, оскільки солі *ВХ і АУ* утворюють стабільну пару солей із суміжними полями кристалізації. Пара солей *АХ* і *ВУ* не стабільна — поля кристалізації не стикаються. Сіль ВХ має більшу розчинність при вищій температурі T_1 — поле кристалізації менше, ніж в *АУ.* В разі насичення розчину сумішшю солей *АХ* + *ВУ,* що знаходиться в інтервалі e_1e_2, при температурі T_1 в тверду фазу виділятиметься сіль *АУ.* Співвідношеня між солями *АХ* і *ВУ* вигідно вибрати такими, щоб промені кристалізації *АУ* і *ВХ* мали максимальну довжину. Цій умові відповідає співвідношення в точці *С.* Кристалізація солі *ВХ* проходитиме при цьому по променю кристалізації, а солі *АУ* — по променю кристалізації $AУCR_1$. Щоб дістати робочий розчин R_1 початкове співвідношення *АХ* : *ВУ* треба взяти таким, як у точці С. Кількісні розрахунки можна виконувати за правилом важеля та аналітичним методом— складанням матеріального балансу. При цьому слід враховувати, що кількість води в системі стала. Розглянемо другий спосіб.

Визначимо кількості вихідних солей *АХ, ВУ* і H_2O, потрібні для добування однієї сольової одиниці розчину і ту кількість, солі *АУ*, яка виділиться при цьому в тверду фазу. Складемо рівняння матеріального балансу

$xAX + yBУ + zH_2O = mAУ + 1COR_1$.

Підставимо в рівняння склад розчину визначений за діаграмою (див. рис. 8.9).

$xAX + yBУ + zH_2O = mAУ + a_1A^+ + b_1B^+ + x_1X^- + y_1У^- + k_1H_2O$,

де a_1, b_1, x_1, y_1, k_1 — відомі коефіцієнти, які визначають за діаграмою. Складемо рівняння часткових матеріальних балансів

$$\begin{cases} xA^+ = xA^+ + a_1A^+ \\ yB^+ = b_1B^+ \\ xX^- = x_1X^- \\ yY^- = mY^- + y_1Y^- \\ zH_2O = k_1H_2O \end{cases}$$

Розв'язавши ці рівняння, матимемо: $y_1 = b_1$; $x = x_1$; $z = k_1$; $m = b_1 - y_1$.

Підставляючи знайдені величини в рівняння матеріального балансу, визначимо кількості компонентів, потрібних для приготування однієї сольової одиниці розчину R_1 при цьому в тверду фазу виділиться *m* молів солі *АУ*. При охолодженні насиченого розчину R_1 до температури T_1, поле кристалізації солі *ВХ* збільшиться, розчинність її зменшиться і вона випаде в осад. Склад насичених розчинів при кожному проміжному між T_1 і T_2 значенні температури буде на промені кристалізації BXR_2, і при температурі T_2 буде в положенні R_2. Для розрахунку кількості твердої фази *ВХ* складають рівняння матеріального балансу

$$1COR_1 = nBX + hCOR_2$$

у яке підставляють склади розчинів R_1 і R_2 ,знайдені за допомогою діаграми (див. рис. 8.9);

$$a_1A^+ + b_1B^+ + x_1X^- + y_1Y^- + k_1H_2O = nBX + h(a_2A^+ + b_2B^+ + x_2X^- + y_2Y^- + k_2H_2O)$$

Складають рівняння часткових матеріальних балансів

$$\begin{cases} \boldsymbol{a_1A^+ = h\mathrm{a}_2A^+} \\ \boldsymbol{b_1B^+ = \mathrm{nB}^+ + h\mathrm{b}_2B^+} \\ \boldsymbol{x_1X^- = \mathrm{nX}^- + h\mathrm{x}_2X^-} \\ \boldsymbol{y_1Y^- = h\mathrm{y}_2Y^-} \\ \boldsymbol{k_1H_2O = hk_2H_2O} \end{cases} .$$

Після їх розв'язування з урахуванням того, що кількість води в системі не змінюється, матимемо: $h = k_1/k_2$; $h = a_1/a_2$; $h = y_1/y_2$; $n = x_1 - hx_2$.

Щоб повернутися у вихідне положення, нагрівають розчин R_2 до температури T_1і розчиняють у ньому суміш солей *АХ* + *ВУ* складу *С*. Склад комплексу пересуватиметься вздовж прямої R_2C, а склад насиченого розчину — вздовж евтонїчної лінії E_1E_2. *У* тверду фазу виділиться *АУ* і утвориться одна сольова одиниця розчину R_1. Цикл замкнувся.

8.6. Зображування багатокомпонентних систем

При аналізі і кількісних розрахунках галургічних процесів переробки полімінеральної сировини, що містять чотири і більше компонентів (солей), виникає потреба використання понять багатомірної геометрії.

Для розробки раціональних способів зображення багатокомпонентні системи поділяють на класи. В основу класифікації покладено кількість катіонів й аніонів, з яких складається багатокомпонентна система. Принцип класифікації систем подано в табл. 8.1. У лівому верхньому кутку таблиці подана однокомпонентна система 1/1, що складається з однієї солї; ЇЇ склад зображується точкою. Системи 1/2 і 2/1 — це двокомпонентні системи.

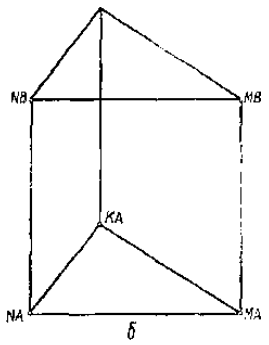
Кількість катіонів в системі	Кількість аніонів у системі					
	1	2	3	4	5	6
1	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
2	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6
3	3/1	3/2	3/3	3/4	3/5	3/6
4	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5	4/6
5	5/1	5/2	5/3	5/4	5/5	5/6
6	6/1	6/2	6/3	6/4	6/5	6/6

Склад цих систем зображується відрізком прямої лінії, на кінцях якої знаходяться чисті солі системи. Склади трикомпонентних систем 3/1, 2/2, 1/3 зображено плоскими

геометричними фігурами — трикутником і квадратом. На три-кутній діаграмі можна подати склади трикомпонентних систем без обмінної взаємодії. Такі системи містять по одному катіону (3/1) або аніону (1/3), наприклад K^+/Cl^-, F^-, $PO4^{3-}$ або K^+, Na^+, Ca^{2+}/CI^-. У системі 2/2, що містить два катіони і два аніони, може відбуватися обмінна взаємодія, наприклад: $2KCl + Ca(NO_3)_2 = 2KNO_3 + CaCl_2$.

Такі системи називають взаємними, а їх склад зображують квадратом, на діагоналях якого розміщені пари солей, здатні до обмінної взаємодії, наприклад KCl і $Ca(NO_3)_2$.

Аналізуючи складніші системи, можна помітити, що вони складаються з простіших систем, що обмежують розміри геометричної фігури складу складної системи. Наприклад, чотири компоненти і системи класу 1/4 або 4/1 складаються з: чотирьох однокомпонентних систем, склади яких знаходяться у вершинах, що обмежують розміри складнішої геометричної фігури; шести двокомпонентних систем, як результату комбінації чотирьох однокомпонентних, які обмежують розміри складнішої фігури у вигляді ребер; чотирьох трикомпонентних систем — це грані фігури. Оскільки в системі класу 1/3 обмінної взаємодії немає, то грані будуть подані у вигляді трикутників.



KA *KB*

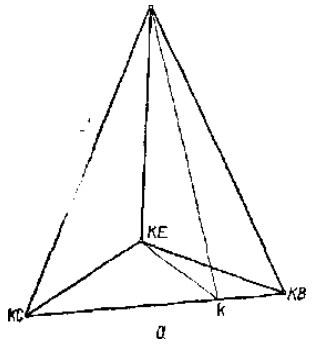


Рис. 8.10. Геометричні фігури для зображення складу чотирикомпонентної системи:

а — октаедр для чотирикомпинентної системи класу 1/4 або 4/1; б — призма з трикутною основою для чотири компонентної Системи класу 2/3 або 3/2

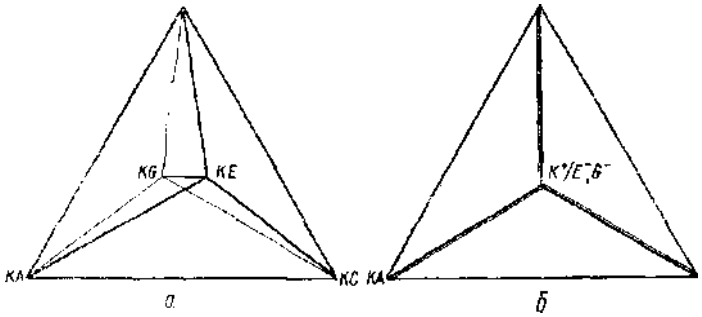


рис. 8.11. Проекції пентатопу для зображення п'ятикомпонентних систем класу 1/5 або 5/1:

(а — пучок проектувальних ліній, не паралельних жодному ребру пента- топу; *б* — пучок проектувальних лівій, паралельних ребру пентатопу

В підсумку чотирикомпокентні системи класу 1/4 можна зобразити тривимірною геометричною фігурою. Об'єм фігури обмежений трикутними гранями. Це тетраедр, проекція якого на площину показана на рис. 8.10, а. У чотирикомпоненгних системах класу 2/3 або 3/2 можливі обмежувальні системи з обмінною взаємодією, склад яких зображують квадратом. Аналіз чотирикомпоненгних систем класу 3/2 або 2/3 (наприклад K^+, M^+, N^+/A^-, B^-) показує, що з катіонів і аніонів системи утворюються солі, з яких можна скласти дві потрійні системи класу 3/1 (K^+, M+, N^+/A; K^+, M^+, N^+/B^-) і три взаємних системи класу 2/2 (K^+, M^+/A^-, B^- ; K^+, N^+/A^-, B^- ; M^+, M^+, N^+/A^-, B^-). Отже, зображувальні фігури складів чотирикомпонентих систем класу 2/3 або 3/2 будуть обмежені двома трикутниками і трьома квадратами. Це призма з трикутною основою, проекція на площину якої показана на рис. 8.10, *б.*

П'ятикомпонентні системи, відповідно до даних табл. 8.1, можуть бути трьох класів. Два симетричні класи 5/1 І 1/5 — це п'ятикомпо-нентні системи без обмінної взаємодії. Для зображення складу таких систем використовують чотиривимірну фігуру, всі плоскі грані якої є трикутниками. Це пентатоп, проекція якого на площину показана на рис. 8.11. У двох інших симетричних класах — 2/4 і 4/2—п'ятикомпонентних систем можлива обмінна взаємодія між солями системи. Наприклад, п'ятикомпоаентна система класу 2/4 K^+, M^+/A^-, B^-, C^-, E^- включає: вісім однокомпонентних систем — солей (для зображення потрібні 8 точок); 16 подвійних систем (16 ребер); вісім потрійних систем без взаємодії (8 граней — трикутники); шість взаємних потрійних систем (6 граней — квадрати); дві чотирикомпонент-ні системи класу 1/4 K^+/A^-, B^-, C^-, E^-, та M^+/A^-, B^-, C^-, E^- (два тетраедри); чотири взаємних чотирикомпонентних системи класу *2/3* K^+, M^+/A^-, B^-, C^-; K^+, M^+/B^-, C^-, E^-; K^+, M^+/C^-, E^-, A^-; K^+, M^+/E^-, A^-, B^- для зображення яких треба мати чотири призми з трикутною основою. Геометрична чотиривимірна фігура, яка включає всі ці елементи, називається тетраедричним гексаедроїдом. Проекція цієї фігури показана на рис. 8.12. Для зображення складу

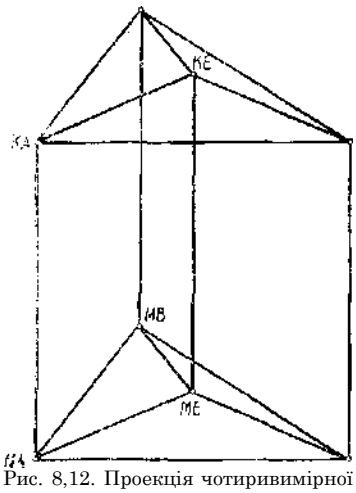


Рис. 8,12. Проекція чотиривимірної геометричної фігури (тетраедричний гексаедроїд) для зображення п'ятикомпонентних систем класу 2/4 або 4/2

п'ятнкомпоиентної системи класу 3/3 використовують чотиривимірну фігуру— призматичний гексаедроїд.

Геометричне моделювання і технологічні розрахунки процесів переробки полімінеральної сировини галургічними способами зручно виконувати за допомогою діаграм, зображених на площині. Для переведення багатовимірних геометричних фігур, що зображують залежності склад — властивість багатокомпонентних систем, у плоскі діаграми застосовують метод проектування багатовимірних фігур на площину. Використовуючи різні способи проектування пучком паралельних або центральних прямих, дістають різні проекції зображувальних фігур багатокомпонентних систем на площину. У тому випадку, коли пучок проектувальних ліній не паралельний жодному з ребер фігури, на плоскому рисунку будуть зображені всі вершини, ребра і грані багатовимірної фігури. Проте такі проекції не завжди зручні для аналізу з розрахунків технологічних процесів. Якщо пучок проектувальних ліній буде паралельним одному чи кільком ребрам багатовимірної фігури, то ці ребра на площині перетворяться па точки і вимірність фігури зменшиться на одиницю. Послідовно використовуючи такий прийом, можна будь-яку багатовимірну фігуру перетворити па плоске зображення за рахунок виродження в точку деякої кількості систем, що входять до складу багатокомпонентної системи. Випадок, коли пучок проектувальних ліній не паралельний жодному з ребер пентатопу, подано па рис. 8.11, *а,* на рис. 8.11, *б* — випадок, коли пучок проектувальних ліній, паралельних ребру *ED;* ребро *ED* виродилось у точку. За рис. 8.11, *б* зручніше виконувати аналіз і розрахунки технологічних процесів. Для зменшення вимірності зображувальних фігур застосовують також метод обмеження кількості змінних у системі. Наприклад, температуру системи зображують не у вигляді координати, а у вигляді проекції на площину складів розчинів, насичених при даній температурі. Склади цих розчинів утворюють безперервну лінію, що називається *ізотермою.* Тоді об'ємну політерму, наприклад трикомпонентної системи, можна подати на плоскому трикутнику, квадраті або в прямокутній системі координат, де температурна залежність зображена серією ізотерм, розміщених у відповідних полях кристалізації (див. рис. 8.6, ізотерми T_1 і T_2).

Зображення діаграм розчинності солей у воді, які широко використовуються в технології неорганічних речовин, має деякі особливості. Вода, що використовується як розчинник,— це компонент, який мало дисоціює на іони. Тому вода, збільшуючи компонентність системи наодиницю, часто принципово не впливає на взаємодії, що визначаються класом сольової системи. Використовуючи цю властивість, обмежують координату вмісту води в системі і подають її у вигляді ізогідрат на ізотермічному перерізі багатокомпонентної системи (див. рис. 8.8, ізогідрати — лінії, позначені цифрами). Для зручності розрахунків процесів випаровування можна використати проекцію системи на бічну грань, де вміст води подано у вигляді ординати.

8.7. Дослідження розчинності в сольових системах

До найбільш поширених методів вивчення розчинності в сольових системах належать політермічний та ізотермічний.

Політермічний метод. Розчинність солей за цим методом вивчають так. У прозору

посудину з скла або пластмаси, що має систему для вимірювання температури розчину, наливають суміш солей і води відомого складу і, нагріваючи при безперервному перемішуванні або при дії ультразвуком із швидкістю 0,5—1,0 К/хв, реєструють температуру зникнення останнього кристалу. Потім з такою самою швидкістю і при таких самих механічних діях розчин охолоджують, реєструючи температуру появи перших кристалів. Температуру появи кристалів можна також реєструвати за зламами на кривій температура розчину — час. У цьому випадку слід підгримувати сталу швидкість охолодження (нагрівання) системи. Процеси нагрівання — охолодження розчину повторюють кілька разів і визначають середню величину температури появи і зникнення кристалів. Змінюючи концентрацію розчину і виконуючи описані операції з кожним із них, дістають послідовний ряд температур початку кристалізації залежно від концентрації розчину, за яким будують діаграму розчинності (див. рис. **8.1** та 8.2). Недоліком політермічного методу є можливість кристалізації метастабільних фаз, які не відображують рівноважного стану в системі, а також можливість переохолодження розчинів і спотворення температури початку кристалізації. Перевагами методу є порівняно малі затрати часу на проведення досліджень, а також наближення умов проведення дослідів до умов масової кристалізації в промисловості.

Ізотермічний метод. Цей метод дає змоі у проводити при заданій температурі яку завгодно витримку в часі, тому одержані температури кристалізації наближаються до рівноважних. Експериментально дані про розчинність дістають так. У серію посудин, що герметизуються, вміщують ряд сумішей розчинник — сіль, що відрізняються за концентрацією, і встановлюють ці посудини в термостаті (як правило — водяному). У термостаті передбачено систему перемішування суміші в посудинах за допомогою обертання їх з невеликою швидкістю (1—5 обертів за хвилину). Залежно від властивостей системи посудини витримують у термостаті від кількох годин до практично будь-якого, потрібного для дослідника, часу для встановлення в системі рівноваги. Потім при такій самій температурі відстоюють тверду фазу і беруть для аналізу освітлену частину насиненого розчину за допомогою відсмоктування (або зливання, якщо термостат повітряний). Аналогічні дослідження виконують при інших температурах і на підставі добутих даних будують діаграму розчинності.

Якщо розчинність вивчають ізотермічним методом у трикомпонентних системах, склад твердої фази найчастіше визначають методом Скрейнемакерса, що грунтується на правилі з’єднувальної прямої. Після досягнення рівноваги і відстоювання твердої фази систему якомога повніше розділяють на гомогенний насичений розчин і твердий залишок. Цей залишок є твердою фазою з насиченим маточним розчином, що залишився на кристалах. Аналізують насичений розчин і твердий залишок і наносять на трикутну (чи іншу) діаграму склади насиченого розчину і твердого залишку. За правилом з’єднувальної прямої, фгіуративні точки насиченого розчину, твердого залишку і твердої фази мають бути на одній прямій. Точка перетину кількох з'єднувальних прямих, одержаних при однаковій температурі, але при різному співвідношенні вихідних солей, вказує склад твердої фази, що кристалізується.

Для зображення діаграм розчинності багатокомпонентних сольових систем використовують, як показано вище, просторові геометричні фігури. Проте аналіз процесів перероблення полімінеральної галургічної сировини і технологічні розрахунки доцільніше виконувати, використовуючи площинні діаграми.

Площинне зображення розчинності в багатокомпонентних системах дістають за допомогою зменшення кількості *ступенів* вільності, подаючи діаграму розчинності при

сталому (звичайно атмосферному) тиску і сталій температурі. Крім того, зменшують кількість ступенів вільності за концентрацією компонентів. Для цього розрізають просторову діаграму розчинності багатокомпонентної системи. Звичайно просторову фігуру розрізають так, щоб у площині цього перерізу найповніше відображалися всі рівноваги, які мають місце у випадку проведення технологічного процесу. Наприклад, для чотири компонентної системи тетраедр можна розрізати площиною *КАККЕ* (див. рис. 8.10, *а).* При ньому, як видно з рисунка, розріз є. вже не просторовою, а площинною фігурою — трикутником, за яким зручніше виконувати інженерні розрахунки технологічного процесу. Співвідношення компонентів *КВ* та *КЕ* у точці *k* вибирають таким, щоб діаграма розчинності в площині цього розрізу найкраще характеризувала ті рівноважні процеси, які відбуваються під час переробки галургічної сировини.

З метою скорочення тривалості досліджень замість усієї діаграми розчинності доцільно вивчати лише розріз, що відповідає або наближається за концентраціями до технологічних середовищ. Такий **підхід** правомірний і для складніших галургічних систем.

Використовуючи площинні або просторові діаграми, можна зображувати не лише розчинність в сольових системах, а й інші фізико-хімічні властивості, потрібні для розв'язування технологічних завдань — тиск насиченої пари, густину, в'язкість тощо. Принципи побудови таких діаграм за експериментальними даними подібні до принципів побудови діаграми розчинності.

П р и к л а д 8.1. Визначити склад і кількість твердої фази, яку можна дістати ізотермічним упарюванням при температурі T_2 1000 кг розчину що містить 20 % солі *в.* Маса комплексу після упарювання дорівнює 250 кг. Діаграма розчинності системи подана на рис. **8.1.**

Розв'язування. Обчислюють кількість упареного легколеткого компонента *А* (H_2O) і концентрацію солі *в* у добутому комплексі: C_B = 200 : (1000 — 750) • 100 = 80 %. Такому складу комплексу на діаграмі (див. рис. 8.1) відповідає фігуративна точка b_7 За положенням фігуративної точки b_7 видно, що комплекс складається з безводної солі ***B*** і насиченого розчину складу b_6**.** Кількість твердої фази *В* під час упарювання до стану визначають за правилом важеля: $m_B : m_{b_6} = b_7b_6 : b_7B_2$ або m_B : (250 — m_B) = 5,5 : 7,5, звідки m_B = 105,8 кг.

П р и к л а д **8.2**. Діаграма розчинності системи *показана* на рис. 8.2. Визначити склади і кількості насиченого розчину і твердої фази, добутих при охолодженні 1000 кг розчину R_3 (61 % солі *в,* 39 % розчинника *А* (H_2O))) до стану c_6.

Розв'язування. Під час охолодження розчину R_3 фігуративна точка його перетинає лінію ліквідуса PR_K, шо відображує стан рівноваги між чистим компонентом *в* та його насиченим розчином. Після досягнення температури перитектики *Р* тверда фаза безводної солі *в* повністю перетворюється на тверду фазу кристалогідрату *к,* оскільки нижче цієї температури сіль *в* може існувати лише у вигляді кристалогідрату, в тому числі при температурі в стані c_6. Кількості твердої фази кристалогідрату *К* і насиченого розчину складу c_7 визначають за правилом важеля:

$m_K : m_{c_7} = c_7c_6 : c_6c_8$; m_K : (1000 — m_K) = 6,5 : 1;

m_{c_7} = 866,7 кг; (1000 — m_{c_7}) : m_{c_7} = 6,5: **1**; m_{c_7}= 133,3 кг.

Приклад 8.3. Визначити максимальну кількість'кристалогідрату *К,* яку можна дістати, ізотермічно упарюючи 1000 кг розчину R_0 *(в*— 1,5%, С —**8**%, *А* (H_2**0**) — 90,5 %) при

температурі T_1. Діаграма розчинності потрійної системи подана на рис. 8.4, *а.*

Розв'язування. Під час ізотермічного упарювання розчину R_0 його фігуративна точка віддалятиметься по з'єднувальній прямій AR_0 від полюса випаровування *А.* З'єднувальна пряма AR_0 перетинає поле кристалізації кристалогідрату *К,* який кристалізунатиметься з пересичених розчинів після досягнення стану c_1. Насичені розчини, які утворюються під час кристалізації, розміщуються на відрізку c_1e_1 ізотерми T_1. У точці e_1 розчин буде насичений одночасно кристалогідратом і компонентом *С,* тобто під час упарювання такого розчину в тверду фазу виділятимуться компоненти *К* та *С.* Отже, максимальний ступінь упарювання розчину R_0, під час якого кристалогідрат *К* кристалізунатиметься в чистому вигляді, визначається точкою перетину з'єднувальних прямих AR_0 та Ke_1. Кількість твердої фази *К* розраховують за правилом важеля. Спочатку визначають масу комплексу:

$$m_{c'_2} : m_A = AR_0 : R_0c'_2$$

або

$$m_{c'_2} : \left(1000 - m_{c'_2}\right) = 65 : 215; \; m_{c'_2} = 232{,}1 \text{ кг.}$$

Кількість кристалів кристалогідрату *К* розрахуємо за правилом важеля стосовно до з'єднувальної лінії з центром у точці c'_2:

$$m_K : m_{e_1} = e_1c'_2 : c'_2K$$

або

$$m_K : (232{,}1 - m_K) = 80 : 55; \quad m_K = 137{,}5 \text{ кг.}$$

П р и к л а д 8.4 . 500 мольних одиниць розчину R_0 складу, моль/100 моль *А: В* — 1,2; С—1,8, упарюють при температурі T_1 до вмісту компонента *В* 3,9 моль/100 моль *А,* а потім охолоджують добутий комплекс до температури T_2. Визначити, скільки води погрібно упарити в цьому процесі, а також склад і кількість твердої фази, що викристалізується, і насиченого розчину. Діаграма складу системи подана на рис. **8.6**.

Розв'язування. Під час упарювання розчину R_0 його фігуративна точка віддалятиметься від компонента *А* вздовж з'єднувальної прямої AR_0. Кінцевий сган упарювання визначають як точку c_1 перегину AR_0 з ізоконцентратою 3,9 моль **В/100** моль *А.* Як видно з діаграми, точка c_1 розміщена в полі кристалізації компонента *С,* який і виділяється в тверду фазу. З насиченого розчину складу e_3, що утворився під час охолодження до температури T_2, також виділяється компонент C_4 оскільки e'_3 теж перебуває в полі кристалізації С. Насичений розчин охолодженого комплексу c_1 описується координатами точки e'_3 *:* 3,9 *В*; 3,2 С; **100** *А.* Для кількісних розрахунків скористаємось методом складання матеріального балансу:

$$500(1{,}2B + 1{,}8C + 100A) = xA + yC + z(3{,}9B + 3{,}2C + 100A)$$

Для розв'язування цього рівняння звичайно використовують метод складання часткових матеріальних балансів за компонентами:

$$\begin{cases} 500 \cdot 1{,}2B = z \cdot 3{,}9B \\ 500 \cdot 1{,}8C = yC + z \cdot 3{,}2C \\ 500 \cdot 100A = xA + z \cdot 100A \end{cases}$$

Подану систему трьох рівнянь з трьома невідомими розв'язують звичайними методами. В результаті обчислень дістають: x = 34 616; y = 407,7; z = 153,8. Отже, щоб відбувався процес, поданий в умові задачі, треба упарити 34 616 моль *А:* при цьому в тверду фазу виділиться 407,7 моль *В* і залишиться 153,8 мольних одиниць насиченого при T_2 розчину такого складу, моль: 3,9 *В* + 3,2 С + 100 *А.*

П р и к л а д 8.5. Діаграму розчинності чотири компонентної взаємної системи подано на рис. **8.8**, Із 300 мольних одиниць розчину R_0, склад якого виражено іонно- частковим способом ($0{,}13A^+ + 0{,}87B^+ + 0{,}23Y^- + 0{,}77X^- + 9H_2O$), необхідно виділити максимальну кількість чистої солі за допомогою упарювання розчину. Визначити кількість води, яку потрібно випарити, і кількість твердого компонента, що виділяється.

Розв'язування. Фігуративна точка розчину R_0, що нанесена на сольову проекцію, розміщується в полі кристалізації *BX.* Отже, ця сіль виділиться в тверду фазу. При упарюванні R_0 кількість води в розчині зменшується, тобто фігуративна точка ного на водній проекції опуститься вниз по лінії R_0r. При перетині цієї лінії з поверхнею поля кристалізації в точці *r* у тверду фазу почне виділятися сіль *BX,* а фігуративна точка насиченого розчину віддалятиметься за променем кристалізації *BX'e* від полюсу кристалізації *BX.* У точці *e* ($0{,}34A^+ + 0{,}66B^+ + 0{,}6Y^- + 0{,}4X^- + 3H_2O$) розчин стане насиченим також за сіллю *BY.* За умовою задачі, цим визначається максимальний ступінь упарювання розчину R_0. Кількісні розрахунки викопають методом складання матеріального балансу:

$$300(0{,}13A^+ + 0{,}87B^+ + 0{,}23Y^- + 0{,}77X^- + 9H_2O) = xH_2O + yBX + (0{,}34A^+ + 0{,}66B^+ + 0{,}6Y^- + 0{,}4X^- + 3H_2O).$$

Складемо часткові матеріальні баланси за іонами системи і водою:

$$\begin{cases} 300 \cdot 0{,}13A^+ = z \cdot 0{,}34A^+ \\ 300 \cdot 0{,}87B^+ = yB^+ + z \cdot 0{,}66B^+ \\ 300 \cdot 0{,}23Y^- = z \cdot 0{,}6Y^- \\ 300 \cdot 0{,}77X^- = yX + z \cdot 0{,}4X^- \\ 300 \cdot 9H_2O = xH_2O + z \cdot 3H_2O \end{cases}$$

Розв'язуючи систему рівнянь, дістають: $x = 2355{,}5$; $y = 185{,}13$; z — 114,85.

Отже, для виконання поставлених у задачі умов з розчину R_0 треба випарити 2355,5 моль води. При цьому викристалізується 185,13 моль солі *BX* і залишиться 114,85 мольних одиниць насиченого розчину складу: $0{,}34A^+ + 0{,}66B^+ + 0{,}6Y^- + 0{,}4X^- + 3H_2O$.

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Користуючись діаграмою (див. рис. 8.1), виконати кількісний розрахунок процесу ізотермічної кристалізації для варіантів: 1) температура упарювання T_2, концентрація вихідного розчину — 30% солі *B,* упарювання проводять до вмісту в системі 45 % води; 2) температура упарювання T_3, концентрація вихідного розчину *1%* — 20 % солі *B,* упарювання проводять до зменшення вмісту води в системі в 2 рази; 3) температура упарювання T_3, концентрація вихідного розчину — 10% солі *B*, кінцевий вміст компонента *B* в системі —80 %. Визначити кількість і склад твердої фази.

2. Користуючись діаграмою (див. рис. 8.2), визначити склад і кількість твердої і рідкої фаз при охолодженні розчину для варіантів: **1**) концентрація вихідного розчину — 40 *% B,* початкова і кінцева температура 350 і 315 К; **2**) концентрація вихідного: розчину — 60 *% B,* початкова і кінцева температура 380 і 320 К; 3) концентрація вихідного розчину — 70 % *B,* початкова і кінцева температура 390 і 330 К; *4)* концентрація вихідного розчину — 72 % *B,* початкова і кінцева температура 390 і 355 К.

Масштаб температури: одна поділка дорівнює 10 К при початку відліку 280 К.

3. Користуючись діаграмою (див. рис. 8.3), визначити склад і кількість твердої і рідкої фаз під час ізотермічного упарювання розчину при температурі T_1. Склад вихідного розчину, *% : A* (H_2O) — 90, *B* — 7, *C* — 3. Кінцевий вміст води в системі —*50%*.

4. У потрійній системі (див. рис. 8.4) утворюється кристалогідрат К. Визначити склад і кількість твердої і рідкої фаз під час ізотермічного упарювання для варіантів: 1) вихідний *розчин, %: A* (H_20)— *90, C* — **8**, *B* — *2,* температура упарювання T_1, вміст води в системі після упарювання — 30 %; 2) вихідні дані — за варіантом 1, вміст води в системі після упарювання — 50%; 3) вихідні дані—за варіантом 1, вміст води в системі після упарювання — 9 %; 4) склад вихідного розчину, *%: A* (H_20) — 80, *C*— 11, *B* — *9,* температура упарювання T_1 вміст води в системі після упарювання — 20 %; 5) склад вихідного розчину, *%- A* (H_2O) — 70, *C* — *7, B* — 23, температура упарювання T_2, вміст води в системі після упарювання — 30% ; (3) склад вихідного розчину, %: *A* (H_20) — 90, *C* — *7, B* — 3, температура упарювання T_2, вміст води в системі після упарювання — 50 %; 7) вихідні дані — за заріантом **6**, вміст води в системі після упарювання —**- 20** %.

5. Процес ізогідричної кристалізації відбувається в системі, що утворює подвійну безводну сіль (див. рис. 8.5). 1000 кг вихідного насиченого при температурі T_1 *розчину охолоджуються* до температури T_2. Визначити склад і кількість твердої і рідкої фаз з таким співвідношенням солей у вихідному розчині: B : C = 1 : 1; B : C = 9 : 1 ; B : C = 1 : 9 .

6. Процес ізотермічної кристалізації в системі (див. рис. **8.6**) відбувається при температурі T_1. Склад вихідного розчину, моль/**100** моль *A: C* — 1,5; *B* — 1. Визначити, скільки і який компонент можна вилучити з цього розчину в чистому вигляді.

7. Процеси ізотермічної і політермічної кристалізації відбуваються в системі, *яку* подано на рис. **8.6**. 500 кг розчину складу, моль/100 моль *A: C* — 2,0, *B* — 2,0 упарюють до насичення при температурі T_1 і охолоджують до температури T_2. Визначити кількість і склад твердої фази.

8. Діаграма системи зображена на рис. 8.7. Склад насиченого розчину розміщується на ізотермі T_1. Співвідношення солей у вихідному розчині *B* : *C* = **8** : 2. Визначити, що відбуватиметься в системі під час розчинення в насиченому розчині зазначеного складу компонента *C.* Яку при цьому максимальну кількість компонента можна добути в чистому

вигляді?

9. Діаграма ізотерми чотири компонентної взаємної системи зображена па рис. **8.8**.

Визначити склад і кількість твердої фази під час упарювання 200 кг розчину такого складу (склад сольової одиниці вихідного розчину): 1) 1СО = $0{,}8A^+ + 0{,}2B^+ + 0{,}3Y^- + 0{,}7X^- + 7H_2O$; упарюють до значення водного числа в системі, що дорівнює 2; 2) 1СО = $0{,}2A^+ + 0{,}8B^+ + 0{,}75Y^- + 0{,}25X^- + 5H_2O$; упарюють до значення водного числа в системі, що дорівнює **1**.

10. *BX* дістають конверсією вихідних солей *AX* + *BY*, Визначити кількість солі *BX,* яку можна добути за один цикл конверсії з **1** т вихідних солей із співвідношенням *AX : BY = 2 :1*. Діаграма для розрахунків зображена на рис. 8.9.

Список рекомендованої літератури

1. *Соколовский А. А., Яхонтова Е. Л.* Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей.— М. : Химия, 1982.— 264 с.

2. *Ксензенко В. И., Кононова Г. И.* Теоретические основы процессов переработки галурического сырья —М. : Химия, 1982,— 328 с.

3. *Кислотные* методы переработки фосфатного сырья / Е. Л. Яхонтова, И. А. Петропавловский, В. Ф. Кармышов, И. А. Спиридонова,— М. : Химия, 3988.— 288 с.

Розділ 9

ЕКСЕРГЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ У ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

9.1. Енергетичний аналіз суспільного виробництва

Затрати енергії є комплексною характеристикою будь-яких технологічних процесів. Практична діяльність людини завжди пов’язана з затратами енергії, тому мірою виробничих можливостей суспільства може бути його енергетичний бюджет. Енергозатрати на одиницю продукції дають можливість об’єктивно порівняти і якість виробничої діяльності, і ступінь досконалості технологій. Такий аналіз особливо цінний при перспективному плануванні, оскільки картина не викривлюється недосконалістю ціноутворення.

Ідею про надійну «точку відліку», про об’єктивну систему енергетичних оцінок різних варіантів промислових технологій, ступінь їх вигідності не тільки для окремої галузі, а й для суспільства взагалі, вперше було висунуто ще в 1881 р. російським вченим С. А. Подолинським. Надалі енергетична концепція оцінки ефективності суспільного виробництва була розвинута радянськими вченими В. І. Вернадським, Г. М. Кржижанівським, М. М. Федоровським, а також висвітлена в ряді праць, написаних останнім часом вітчизняними і зарубіжними спеціалістами, особливо таких, що присвячені «енергетичному бюджету» енерготехнологічних систем хімічного профілю.

Енергетичний аналіз не підмінює економічний, не скасовує дію товарно-грошових відносин, проте він дає змогу виявити ситуації, ускладнені недоліками ціноутворення, відомчими інтересами та іншими суб’єктивними факторами. В цих випадках переваги енергетичного аналізу порівняно з традиційною вартісною оцінкою безперечні, оскільки він спирається на реальні затрати ресурсів, на певний рівень технології. При перерахунку на паливо відразу постає справжня картина суспільних затрат і приросту продукції. При відомій умовності цін і при дії відомчих інтересів часткова економія на будь-якій ділянці суспільного виробництва може стати в цілому для суспільства збитковою і завдати йому шкоди. В умовах же самофінансування інтереси самостійно діючих підприємств і держави повинні співпадати. Кількісна енергетична оцінка в даному випадку найбільш об'єктивна, оскільки дає можливість

виявити ефективність роботи підприємства з урахуванням сукупного суспільного виробництва, поліпшити планування, ціноутворення, вимірювання продуктивності праці, облік в однорідних величинах різноманітних факторів і варіантів. За допомогою енергетичного аналізу можна об'єктивно оцінити й якість продукції, якщо розглядати поліпшення її як економію енерпї, яку було б затрачено на випуск менш надійної, продуктивної й економної продукції. В принципі можлива кількісна енергетична оцінка морального старіння устаткування, техніки, технології та ефективності науково-технічних нововведень.

Енергетичний аналіз суспільного виробництва звичайно потребує ще вдосконалення, але його необхідно застосовувати і розвивати хоча б в інтересах проведення чіткої енергозберігаючої політики.

9.2. Енергетичний аналіз

Виробництво багатотоннажних неорганічних продуктів завжди пов'язане з енергетичними перетвореннями, які є наслідком явищ і процесів, що відбуваються в самій хіміко-технологічній системі і зумовлюють наявність великих питомих і сумарних потоків енергії різних видів (див. додаток 6). Тому до таких систем для зменшення витрат енергії, максимального використання теплоти хімічних реакцій, реалізації в оптимальному варіанті енерготехнологічних схем доцільно застосовувати методи термодинамічного аналізу. Вони дажють можливість встановити зв'язки між зовнішніми енергетичними потоками (теплота, робота) і внутрішніми параметрами хіміко-технологічної системи, тобто між її зовнішніми і внутрішніми змінними величинами. Досліджуючи термодинамічні закономірності трансформації маси й енергії в ході хіміко-технологічних процесів, можна визначати втрату виконуваної, або затрачуваної, роботи внаслідок необоротності процесів. Належним чином підібрані термодинамічні потенціали дають можливість визначити величину роботи за тих чи інших смов. Застосовуючи цю фундаментальну властивість потенціалів, можна оцінити роботоздатність речовини й енергії в будь-якому елементі системи, що розглядається, незалежно від її виду, структури і складності. Ця сама властивість потенціалів дозволяє визначити всі необхідні для наступного енергетичного аналізу (зокрема, для аналізу термодинамічної досконалості) термодинамічні характеристики системи в будь-якій її частині.

Остаточне вирішення питання про оптимальпість хіміко-технологічної схеми неможливе без техніко-економічного аналізу. Проте він не розкриває повністю можливості вдосконалення внутрішньої структури процесу. Так, якщо в хіміко-технологічній системі добувати два або більше продуктів (наприклад, комплексною переробкою апатито-нефелінової руди на мінеральні добрива, глинозем, цемент, концентрати рідкісноземельних металів тощо), виникають труднощі в розподілі затрат на їх виробництво. При використанні і виробленні енергоресурсів різного виду (теплота, електроенергія тощо) не завжди можна врахувати одночасно їх кількість і якість. Внаслідок цього необхідно, щоб техніко-економічному аналізу передувало термодинамічне дослідження процесів на основі першого і другого законів термодинаміки. Це дасть можливість одночасно врахувати, незалежно від виду, якість і кількість наявних енергоресурсів і на цій основі об'єктивно досліджувати систему.

Відомо, що економічні показники (ціни на пару, воду, природний газ тощо) безпосередньо залежать від термодинамічних параметрів (температури, тиску, складу сировини і продуктів тощо). Отже, всі зміни термодинамічних параметрів спричинюють зміну економічних критеріїв оцінки, особливо, якщо це пов'язано із зміною одночасно і якості, і

кількості різних видів енергії і сировини, що їх витрати хіміко-технологічна система. Можливі раціональні технологічні вирішення в даному випадку виявляються з аналізу термодинамічних закономірностей процесів, що відбуваються в хіміко-технологнянії системі, з остаточним висновком, який грунтується на економічних оцінках. Отже, термодинамічний і техніко-економічний аналізи повинні доповнювати один одного.

Слід зауважити, що встановлення ступеня термодинамічного вдосконалення хіміко-технологічних процесів на основі першого закону термодинаміки має принципово обмежені можливості. Матеріальні та енергетичні баланси хіміко-технологічних систем, складені на основі цього закону, дають можливість врахувати лише так звані зовнішні втрати енергії (з охолодною водою, із втратами продукту тощо), але не дозволяють виявити джерела внутрішніх втрат. Завдання мінімізації затрат хімічної, теплової, електричної та інших видів енергії в хіміко-технологічному процесі, встановлення ступеня його термодинамічної досконалості, введення єдиного критерію придатності різних видів енергії можна вирішити на основі другого закону термодинаміки з використанням ексергетичного методу. Цей метод становить порівняно новий розділ хімічної термодинаміки. Він грунтується на застосуванні поняття ексергії для дослідження різних хіміко-технологічних процесів.

9.3. Теоретичні основи ексергетичного методу термодинамічного аналізу хіміко-технологічних систем

Поняття «ексергія» визначають як «роботоздатність», «технічно придатну енергію», «міру придатності будь-якого виду енергії .для одержання енергії в оборотному процесі взаємодії з навколишнім середовищем».

Ексергія *E* дорівнює величині найбільшої (максимально корисної) роботи, що її може виконувати речовина-енергоносій при переході в оборотному процесі з даного стану в рівноважний з навколишнім середовищем.

9.3.1. Порівняння енергії та ексергії

Поняття «ексергія» має зміст тільки в тому випадку, коли аналізуються енергетичні переходи в комплексі, що складається з системи з енергоперетвореннямп, навколишнього середовища і розташованою в ньому джерела або приймача енергії. Оскільки ексергія характеризує роботоздатність енергоносія відносно навколишнього середовища, дає можливість оцінити якість наявного запасу енергії.

Згідно з визначенням, ексергія залежить не тільки від параметрів системи**,** але й (на противагу енергії) від параметрів навколишнього середовища. Отже, можливий випадок, коли велику теплову енергію речовини чи системи з високою температурою не можна корисно застосувати (утилізувати), якщо і навколишнє середовище має таку саму температуру. Аналогічна ситуація може бути при рівності тисків (навіть великих) у системі і навколишньому середовищі. В обох випадках ексергія системи дорівнює нулю. І навпаки, чим нижча температура чи тиск навколишнього середовища відносно системи, що взаємодіє з нею, тим більша частка енергії системи визначає її ексергію.

При розрахунку ексергії усі джерела енергії поділяють на ентропійні і неентропійні. *Неентропійні джерела* мають такі форми енергії (електрична, магнітна, механічна), для яких не властива величина ентропій, а тому вони повністю перетворюються в будь-які інші формі енергії. Цей вид енергетичних перетворень обмежується умовами першого закону термодинаміки. Ексергія неентропійного джерела дорівнює його енергії.

Для *ентропійних джерел* енергії (енергія випромінювання, внутрішня енергія речовини,

енергія теплового потоку, хімічна енергія тощо), які завжди характеризуються певним рівнем ентропії, перетворення енергії з однієї форми в іншу відбуваються не ПОВНІСТЮ і супроводжуються енергетичними втратами. При цьому зміні ентропії ΔS відповідає поява деякої кількості «зв'язаної» енергії (анергії), і конверсія якої в ексергію при рівноважному контакті з навколишнім середовищем принципово неможлива. Енергетичні перетворення ентропійних джерел обмежуються умовами першого і другого законів термодинаміки.

Порівняємо властивості енергії та ексергії:

Енергія системи	Ексергія системи
1. Належить від параметрів системи і не залежить від параметрів навколишнього середовища	1. Залежить від параметрів системи і параметрів навколишнього середовища
2. Завжди має величину, що відрізняється від нуля і дорівнює, за рівнянням Ейнштейна, mc^2	2. Може мати величину, що дорівнює нулю (у стані рівноваги з навколишнім середовищем)
3. Підпорядковується закону збереження енергії в будь-яких процесах і зменшуватися не може	3. Підпорядковується закону збереження енергії тільки в оборотних процесах; у реальних необоротних процесах частково або повністю знищується (закон зменшення ексергії Гюї-Стодоли
	4. Перетворюваність одних форм енергії в інші для оборотних процесів не обмежується умовами другого закону термодинаміки

Величина ексергії системи однозначно визначається її параметрами і параметрами навколишнього середовища. Зауважимо, що ці беруться за точку відліку (початок координат, нульову точку, нульову ексергію).

9.3.2. Види ексергії

Контакт потоку речовини з навколишнім середовищем, що характеризується незмінними в часі параметрами, дає можливість виділити складові ексергії, наведені на рис. 9.1.

Кінетична ексергія: $E_K = mv_{\text{відн}}^2/2$ (m — маса речовини або системи; $v_{\text{відн}}$ — швидкість переміщення речовини або системи відносно навколишнього середовища).

Потенціальна ексергія E_{Π} — визначається висотою розташування h системи відносно нульового рівня, до якого спрямовується потік речовини цієї системи: E_{Π} = E_{Π} (падіння) — $E_{\text{В}}$ (виштовхування) = $= mgh - g\int_0^h V\rho_0 dh = mg(h - \int_0^h \frac{V\rho_0}{m} dh)$ (V- об'єм речовини; ρ_0 - густина навколишнього середовища).

Максимальна корисна робота A_{max}, що виконується в технічних системах, є термодинамічним показником ефективності використання енергії. Для термомеханічних систем, що характеризуються сталістю хімічного складу на початку і в кінці процесу і концентраційним станом рівноваги між системою і навколишнім середовищем, умовою виконання роботи є нерівність $P \neq P_0$ *і* $T \neq T_0$ *(P* і *P₀, T* і *T₀* — параметри відповідно робочого тіла і навколишнього середовища, *P₀* і *T₀* можна вважати сталими, оскільки розміри навколишнього середовища значно більші, ніж розміри робочого тіла). Для таких систем енергетична взаємодія відбувається тільки в двох формах — теплоти (термічна взаємодія) і роботи (деформаційна взаємодія). Перехід у рівноважний стан відбувається при $P = P_0$ і $T = T_0$.

В ізольованій термомеханічній системі робота виконуватиметься тільки за рахунок зменшення загальної внутрішньої енергії системи, що складається із внутрішньої енергії робочого тіла U та енергії навколишнього середовища U_0:

$$\delta A = -d(U + U_0) = -(dU + dU_0).$$

Відповідно до першого закону термодинаміки, теплота, що передається від робочого тіла до навколишнього середовища, збільшує його внутрішню енергію і витрачається на виконання роботи подолання сили тиску навколишнього середовища:

$$\delta Q = dU_0 + P_0 dV_0, \qquad (9.1)$$

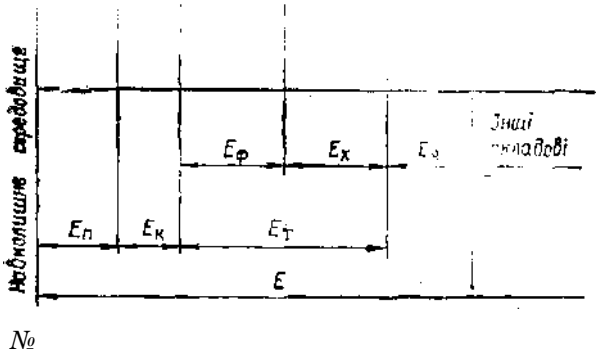


Рис. 9.1. Види ексергії: E_T, $E_Ф$, E_X, $E_Я$ — відповідно термічна, фізична, хімічна, ядерна ексергії.

№

де dU_0 і dV_0— відповідно приріст внутрішньої енергії й об’єму середовища.

Поглинаючи теплоту, навколишнє середовище збільшує свою ентропію на величину $dS_0 = {}^{\delta Q}/_{T_0}$.Тоді за рівнянням (9.1):

$dU_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0$;

$\delta A = -d(U + T_0 dS_0 - P_0 dV_0) = -dU - T_0 dS_0 + P_0 dV_0$.

Для ізольованої системи приріст об’єму навколишнього середовища, яке ввійшло в систему, дорівнює зменшенню об’єму робочого тіла цієї самої системи: $dV_0 = -dV$. Отже,

$$\delta A = -dU - T_0 dS_0 - P_0 dV. \qquad (9.2)$$

За рівнянням (9.2) неможливо визначити величину максимальної корисної роботи, оскільки непередбачена обов’язкова для цього оборотність усіх процесів, іцо відбуваються в ізольованій системі, тобто

$dS + dS_0 = 0$ або $dS_0 = -dS$.

З урахуванням цього максимальна робота системи

$$\delta A_{max} = -dU + T_0 dS - P_0 dV$$

Величина максимальної корисної роботи, виконуваної ізольованою системою при переході в результаті термодинамічно оборотних процесів за умови сталості хімічного складу з нерівноважного вихідного стану з параметрами *S, U, P, T* в рівноважний стан з навколишнім середовищем, що має фіксовані параметри S_0, U_0, P_0, T_0, визначає фізичну енергію ізольованої системи чи речовини в замкнутому об'ємі $E_{ф(V)}$:

$$A_{max} = E_{ф(V)} = \sum \delta A_{max} = -\int_U^{U_0} dU + T_0 \int_S^{S_0} dS - P_0 \int_V^{V_0} dV =$$

$$= -(U_0 - U) + T_0(S_0 - S) - P_0(V_0 - V) == (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0).$$

Після визначення різниці між фізичними ексергіями в двох станах системи дістанемо

$$\Delta E_{ф(V)} = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V.$$

Величини $E_{ф(V)}$ і $\Delta E_{ф(V)}$застосовні до систем, в яких відбуваються періодичні процеси. Проте в хіміко-технологічних процесах переважають безперервні поточні процеси, коли виконується додаткова робота $PV — P_0V = V(P — P_0)$, що зв’язана з переміщенням потоку (P_0V — та частина роботи, що витрачається на подолання тиску середовища).

Підсумовуючи роботу в ізольованій (замкнутій) системі і додаткову роботу потоку, дістанемо вираз для фізичної ексергії речовини в потоці Еф:

$$\boldsymbol{A_{max}^{потік} = E_ф = E_{ф(V)} + V(P - P_0) = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) + V(P - P_0) = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + PV + P_0T_0}\,.$$

З урахуванням визначення ентальпії $H = U + PV$ дістанемо:

$$E_ф = H - H_0 - Q_0 \qquad (9.3)$$

де Q_0 — кількість теплоти, що передається в навколишнє середовище, або теплова потужність потоку.

У диференціальній формі рівняння (9,3) матиме вигляд

$$dE_ф = dH - T_0 dS.$$

Підставимо в цей вираз відомі диференціальні рівняння термодинаміки $dH = c_p dT$ і , тоді $dS = c_p dT/T - RdP/P$, тоді

$$dE_ф = c_p dT - T_0 \frac{c_p}{T} dT + RT_0 \frac{dP}{P} \quad (9.4)$$

Проінтегруємо це рівняння від T_0, P_0 до T, P за умови хімічної рівноваги між системою і навколишнім середовищем

$$E_ф = \int_{T_0}^{T} c_p dT - T_0 \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} dT + RT_0 \frac{P}{P_0} \quad (9.5)$$

Останній член у цьому рівнянні враховує тиск у парогазовій системі, що відрізняється відтиску навколишнього середовища. Для випадку $P = P_0$ і для конденсованих систем через практичну їх нестисливість цей член (іноді його називають механічною ексергією) у рівнянні (9.5) відсутній.

Якщо прийняти, що c_p мало залежить від температури в інтервалі T_0 — T, а різниця тисків у системі і навколишньому середовищі незначна, то за рівнянням (9.4) можна визначити корисний ексергетичний запас системи з температурою T:

$$E_ф = Q_0(1 - \frac{T_0}{T}) \quad (9.6)$$

Хімічна ексергія $E_х$ виникає в тому випадку, коли склад чи концентрація компонентів у системі відрізняється від концентрації їх у навколишньому середовищі, що характеризується параметрами T_0 і P_0 (цей вид ексергії іноді називають нульовою хімічною ексергією). Якщо між системою і навколишнім середовищем не існує хімічної рівноваги, то ексергія системи зростає на величину роботи, яка може бути виконана при оборотному переході даної речовини до так званої *«субстанції віднесення»*, або «речовини відліку». Це найбільш сталий для кожного елемента природний його стан у вигляді хімічної сполуки або простої речовини (для азоту це молекулярний азот, для фосфору—$Ca_3(PO_4)_2$, для калію—KCl, для магнію — $MgCO_3$). Хімічна реакція, що забезпечує такий перехід, називається *«реакцією девальвації».* Наприклад, для будь-якого вуглеводню ексергія повністю вичерпується при спалюванні в кисні до субстанцій віднесення (оксиду вуглецю (IV) і води). Ці субстанції потім розсіюються в повітрі до природної концентрації. Додаткова субстанція віднесення (кисень) запозичується з навколишнього середовища (повітря).

Сума фізичної і хімічної ексергії називається *термічною,* або *термомеханічною,* ексергією E_T:

$$E_T = E_ф + E_х.$$

Величина нульової хімічної ексергії з'являється (із знаком «мінус») у лівій частині рівняння (9.5) за умови відсутності хімічної рівноваги між системою і навколишнім середовищем як характеристика енергетичних змін, не пов'язаних з переходами $P \to P_0$ *і* $T \to T_0$.

Термічну ексергію хіміко-технологічних систем із задовільною для інженерних розрахунків точністю приймають за загальну ексергію системи. При цьому величинами кінетичної і потенціальної ексергії нехтують.

Для потоку речовини

$E_0 = H - H_0 - T_0(S - S_0) - \sum_i(\mu_i - \mu_0)c_i,$

де μ — хімічний потенціал даного потоку; c_i — концентрація і-го компонента суміші.

9.4. Ексергетичним баланс і ексергетичний ККД

хіміко-тегнологічних процесів

Максимально ефективне використання енергії в хіміко-технологічних процесах передбачає мінімальні втрати: ексергії при досягненні цільових хімічного і технологічного ефектів. Якщо стан системи, що аналізується, змінюється від початкового до будь-якого проміжного, виконувана робота ΔA дорівнює зменшенню ексергії системи ΔE тільки для ідеального процесу. Для реального процесу $\Delta E > \Delta A$, що відповідно до третьої властивості ексергії (див. п. 9.3.1) свідчить про втрати частини ексергії із-за дисипації (розсіювання) енергії D в необоротних процесах. Отже, чим менше D, тим вищий ступінь термодинамічної досконалості процесу.

Втрати ексергії поділяють на:

1) Внутрішні

$$-dE_{\text{внутр}} = T_0 dS_{\text{внутр}}$$

2) Зовнішні

$$-dE_{\text{зовн}} = T dS_{\text{зовн}}$$

де $dS_{\text{внутр}}$ і $dS_{\text{зовн}}$ — зміна ентропії відповідно за рахунок внутрішніх необоротних процесів, що відбуваються в системі, і за рахунок енергообміну з навколишнім середовищем.

Внутрішні втрати ексергії відбуваються безпосередньо в реакційній зоні і прилеглих до неї об'ємах, де розташовані різні відбійники, розподільники, направляючі лопасті тощо.

Зовнішні втрати зумовлені відмінністю температури реакційної зони від температури холодоагентів, втратами через стінки апаратів, а також технологічними відходами і викидами при зрівнюванні їх параметрів з параметрами навколишнього середовища. Слід зауважити, що першопричиною втрат ексергії з відходами виробництва є недосконалість хіміко-технологічних процесів.

Повне знання хіміко-технологічного процесу дає змогу провести аналіз втрат ексергії, починаючи з джерел їх виникнення на мікро-рівні, при дослідженні структури «технологічного оператора» — дисипативної функції системи. Ця функція характеризує структуру енергозатрат у системі в ході необоротних процесів і являє собою локальне виробництво ентропії $dS/d\tau$, тобто є похідною ентропії в часі, яка враховує одночасно як локальну, так і конвективну її зміну в часі (повна, або субстанційна, похідна ентропії).

Усі складові[1] дисипативної функції, що визначають сумарне виробництво ентропії в хіміко-технологічній системі й, отже, загальні втрати (дисипацію) ексергії в ній, встановити дуже важко. Аналіз ефективності використання енергії в хіміко-технологічних системах можна

[1] У гетерогенних хіміко-технологічних системах їх може бути близько двадцяти: енергообмін із зовнішнім середовищем; робота сил в'язких напруг при деформації елементів фаз, перебіг хімічних реакцій, необоротні процеси багатокомпонентної дифузії в фазах, перехід компонентів через межу поділу фаз, теплообмін між фазами тощо. В інженерних задачах внесок слабких форм дисипації енергії можна не враховувати, проте це не набагато зменшить труднощі, пов'язані з одержанням інформації про джерела ентропії в складних необоротних системах, яка необхідна для аналізу локальних втрат ексергії.

значно спростити, якщо визначати величину потоків ексергії на вході в реактор і на виході з нього за температурою, тиском і хімічним складом вхідних і вихідних матеріальних і енергетичних потоків. Ці дані можна дістати з результатів обстеження діючих хімічних агрегатів, або розв'язуючи рівняння, що передають математичну модель процесу. Такий підхід (метод П. Грассмана) дає змогу оцінити ефективність процесів у хіміко-технологічних системах з кожного виду ексергії. Наприклад, зменшення кількості шарів каталізатора в контактному апараті при переході виробництва сірчаної кислоти від схеми з відкритим ланцюгом до циркуляційної дає можливість визначити економію механічної складової фізичної ексергії потоку сірчистого газу за рахунок зменшення гідравлічного опору апарата.

Втрата ексергії ΔE в реальних хіміко-технологічних процесах зумовлена, як уже зазначалося, необоротністю явищ. Її величину визначають як різницю між максимальною корисною A_{max} і реально виконуваною $A_{\text{р}}$ роботою:

$A_{max} = Q_1 + H - H_0 - Q_0$;

$$\boldsymbol{A_{\text{р}} = Q_1 + H - H_0 - Q_{\text{р}}}$$

$$\boldsymbol{\Delta E = A_{max} - A_{\text{р}} = Q_{\text{р}} - Q_0}$$

де Q_1 — споживана частина теплоти, що підводиться (однакова за величиною для реальної й ідеальної установок); $Q_{\text{р}}, Q_0$ — кількість теплоти, що передається в навколишнє середовище відповідно реальною й ідеальною установками.

Чим більший ступінь необоротності енергетичних перетворень у реальних установках, тим більша кількість теплоти, що передається в навколишнє середовище. У випадку споживання установкою теплоти з навколишнього середовища ($Q_{\text{р}} < 0$) збільшення ступеня необоротності перетворень супроводжується зменшенням кількості теплоти, що підводиться.

Втрати ексергії в усій технологічній схемі є сумою втрат ексергії (вони безповоротні) на окремих стадіях процесу $\sum \Delta E_i$ (закон зменшення ексергії Гюї-Стодоли):

$\sum \Delta E_i = \boldsymbol{T_0 \sum \Delta S_i}$), **де $\sum \Delta S_i$ — алгебраїчна сума при- росту ентропії усіх речовин, що беруть участь у хіміко-технологічному процесі.**

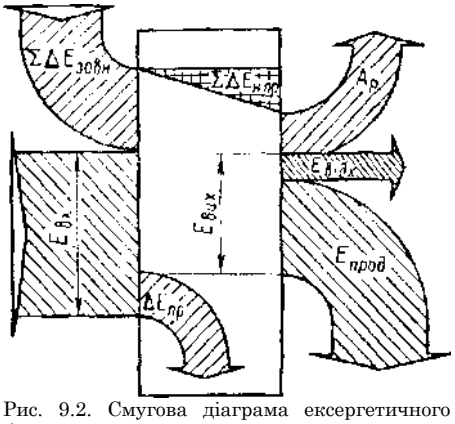


Рис. 9.2. Смугова діаграма ексергетичного балансу

При складанні ексергетичного балансу, на відміну від енергетичного, що грунтується на законах збереження маси речовини та енергії, треба враховувати сумарні втрати ексергії ($\sum \Delta H_{\text{н.пр}}$), що спричинюються необоротністю процесів у системі, а також технологічний принцип реалізації цих процесів (їх періодичність чи безперервність):

$$E_{\text{вх}} = E_{\text{вих}} + \Delta E_{\text{пр}} + \sum \Delta E_{\text{зовн}} + \sum \Delta E_{\text{н.пр}} + A_{\text{р}}$$

де $E_{\text{вх}}$, $E_{\text{вих}}$ — ексергії речовин, що відповідно надходять у систему і виходять з неї (причому $E_{\text{вих}}$ складається з ексергій цільових продуктів $E_{\text{прод}}$ і відходів $E_{\text{відх}}$, тобто $E_{\text{вих}} =$

$E_{\text{прод}} + E_{\text{відх}}$); $\Delta E_{\text{пр}}$ — приріст ексергії системи (різниця між екесргіями системи в кінцевому і початковому станах); $\sum \Delta E_{\text{зовн}}$ - сума приросту ексергій, зумовлена взаємодією із зовнішніми джерелами теплоти, які, в свою чергу, беруть участь у теплообміні з навколишнім середовищем; $A_{\text{р}}$—механічна або електрична робота, що її виконує система.

У хіміко-технологічних процесах, що відбуваються за безперервною схемою, величина $\Delta E_{\text{пр}}$ дорівнює нулю.

Енергетичний і ексергетичиий баланси для наочності іноді подають у вигляді діаграм потоків або смугових діаграм (рис. 9.2). Ексергетичний баланс багатостадійних хіміко-технологічних процесів складають для кожної стадії (ланки) окремо. При цьому слід враховувати, що $E_{\text{вх}} i\ E_{\text{вих}}$ складаються з потоків ексергії для кожного компонента сировини, цільових продуктів і відходів.

Ексергетичннй коефіцієнт корисної дії (ККД) η_E, як і численні різновиди-термодинамічних ККД, є відношенням одержаного корисного ефекту до затрат (у термодинамічному розумінні), що необхідні вданому процесі для одержаннн цього ефекту. При оцінюванні корисного ефекту та енергетичних виграї ексергетичннй підхід відрізняється орієнтацією па міру роботоздатності енергії і ступінь необоротності процесу, тоді як при розрахунку енергетичних ККД якість енергії і можливості її виявлення на різних стадіях процесу не враховуються. Отже, ексергетичиий ККД найбільшою мірою виявляє ступінь термодинамічної досконалості хіміко-технологічної системи та окремих її елементів.

Позначимо суму підведених потоків ексергії $\sum E'$, відведених —$\sum E''$, а зменшення ексергії — ΔE, тоді

$$\sum E' \geq \sum E'' + \Delta \text{E}$$

$$D = \sum E' - \left(\sum E'' + \Delta \text{E}\right) \geq 0$$

$$\eta_E = \frac{\sum E'' + \Delta \text{E}}{\sum E'}$$

Зменшення ступеня необоротності процесів приводить до підвищення η_E і при $D = 0$ (для ідеального оборотного процесу$\eta_E = 1$.

Ексергетичний ККД можна оцінити також за відношенням сумарних змін ексергетичного запасу усіх речовин, що нагріваються, $\sum \Delta E_{\text{нагр}}$ до аналогічного показника усіх речовин, що охолоджуються, , $\sum \Delta E_{\text{охол}}$:

$$\eta_E = \frac{\sum \Delta E_{\text{нагр}}}{\sum \Delta E_{\text{охол}}}$$

З урахуванням (9.3) для адіабатичного процесу запишемо:

$$\eta_E = \frac{\sum \Delta Q - T_0 \sum \Delta S_{\text{нагр}}}{\sum \Delta Q - T_0 \sum \Delta S_{\text{охол}}} = \frac{1 - T_0 \frac{\sum \Delta S_{\text{нагр}}}{\sum \Delta Q}}{1 - T_0 \frac{\sum \Delta S_{\text{охол}}}{\sum \Delta Q}} \qquad (9.7)$$

де $\sum \Delta Q$— сумарна зміна енергії речовин у перерахунку на теплоту в результаті їх нагрівання й охолодження; $\sum \Delta E_{\text{нагр}}$ $\sum \Delta E_{\text{охол}}$— сумарна зміна ентропій речовин в результаті енергетичного обміну (відповідно нагрівання й охолодження).

З урахуванням наслідків другого закону термодинаміки можна прийняти:

$$\frac{\sum \Delta S}{\sum \Delta Q} = \frac{1}{T_{\text{сер}}}$$

де $T_{сер}$ — середня термодинамічна температура процесу.

Для одностадійного процесу з однією речовиною, що нагрівається, й однією, що охолоджується:

$$\eta_E = \frac{1 - T_0/T_{вих}}{1 - T_0/T_{вх}}$$

де $T_{вх}$, $T_{вих}$ —- температури речовини-теплоносія відповідно на вході і виході для даної стадії.

Величину $1 - T_0/T = (T - T_0)/T$, *зміст якої випливає а рівняння (9.6), називають* ексергетичною температурною функцією, *або* коефіцієнтом ексергепшчної цінності теплоти.

У розрахунок сумарного ексергетичного ККД багатостадійного хіміко-технологічиого процесу входять визначення та адитивний облік парціальних витрат (приросту) ексергії $\sum E_i$ на кожній стадії N_i' відносно алгебраїчної суми витрат ексергії на всіх *n* стадіях процесу:

$$N_i' = \sum E_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} \sum E_i \text{ при } \sum_{i=1}^{n} N_i' = 1$$

Парціальні витрати (або приріст) теплової енергії для кожної стадії $\sum \Delta Q_i$ відносно всіх витрат (приросту) теплоти в процесі $\sum \Delta Q$:

$$N_{Q,i}' = \Delta Q_i \Big/ \sum \Delta Q$$

Тоді

$$\frac{\sum \Delta S}{\sum \Delta Q} = \sum \left(\frac{\Delta S_i}{\sum \Delta Q}\right) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{S_i}{\Delta Q_i} \frac{\Delta Q_i}{\sum \Delta Q}\right) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{T_i} N_{Q,i}'\right)$$

де T_i — середня термодинамічна температура стадії.

В інженерних розрахунках процесів, що відбуваються з відносно незначною зміною температури (наприклад, у розчинах, пульпах, суспензіях), можна прийняти:

$$T_i = \frac{T_{вх} + T_{вих}}{2} \qquad (9.8)$$

Для пари, рідини і твердих речовин $T_i = T_n$ де T_n — температура насичення парою однокомпонентної рідини, твердої речовини, **а також** леткого компонента розчинів (при сталому загальному тиску).

Використовуючи рівняння (9.7), дістанемо вираз для сумарного енергетичного ККД:

$$\eta_E = \frac{1 - T_0 \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{T_i} N_{Q,i}'\right)_{вих}}{1 - T_0 \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{T_i} N_{Q,i}'\right)_{вх}}$$

191-

9.5. Розрахунок термічної ексергії

За умови стабільного хімічного складу питому термічну ексергію (з рахунку на одиницю маси) e_T розраховують за скоригованим рівнянням(9.3):

$$e_T = h - h_0 - T_0(s - s_0) \qquad (9.9)$$

де h і s — відповідно питома ентальпія і питома ентропія речовини; h_0, і s_0— те саме для речовини в умовному стані відліку (коли $e_T \to 0$, тиск речовини низький, а температура її наближається до T_0).

При розрахунку e_T відкритих систем з газовими розрахунок компонентами, що наявні і в атмосферному повітрі (O_2, N_2, CO_2, H_2O тощо), стан встановлюють за величиною парціальних тисків $p_{0,i}$ цих компонентів у навколишньому середовищі. Для ідеального газу з урахуванням рівнянь (9.5) і (9.9)

$$e_T = \mathrm{h} - \mathrm{h}_0 - \mathrm{T}_0(\mathrm{s} - \mathrm{s}_0) + T_0 m_i R_i \ln\frac{p_i}{p_{0,i}}$$

де m_i, R_i —відповідно кількість і питома газова стала компонента; p_i − парціальний тиск компонента в системі.

Для суміші ідеальних газів

$$e_T = \sum_i m_i \left(\Delta\mathrm{h}_\mathrm{i} - \mathrm{T}_0\Delta\mathrm{s}_\mathrm{i} + R_i T_0 \ln\frac{p_i}{p_{0,i}}\right) \qquad (9.11)$$

Якщо відомі величини ізобарної зміни ексергії e_p розрахунок термічної ексергії газів спрощується:

$$e_T = e_p + R_i T_0 \ln\frac{p_i}{p_{0,i}} \qquad (9.12)$$

П р и к л а д 9.1. Визначити ексергію 1 м³ повітря, що викидається після пневмотранспорту апатитового концентрату при температурі 313 К і тиску 0,5 МПа. Параметри навколишнього середовища: температура 273 К, тиск 0,1 МПа.

Разв' язування. Ізобарна зміна ексергії становить 4 кДж/м³. За формулою (9.12) розраховуємо

$$e_T = e_p + \frac{\left(R_i T_0 \ln\frac{p}{p_0}\right)}{22{,}4} = 4 + \frac{8{,}31\cdot 273 \ln\frac{0{,}5}{0{,}1}}{22{,}4} = 167 \text{ кДж/м}^3.$$

П р и к л а д 9.2. Розрахувати термічну ексергію 1 кг водяної пари, що викидається при p = 0,1 МПа і T = 373 К в навколишнє середовище з параметрами p_{0,H_2O}= 0,0012 МПа і T_0 = 288 К.

Розв'язування. За діаграмою I — S для води визначаємо: h = 2680 кДж/кг; h_{0,H_2O} =2470 кДж/кг; s = 7,37 кДж/(кг · К); s_{0,H_2O} = 8,8 кДж/(кг · К).

Для розрахунку e_T використовуємо формулу (9.10):

$$e_T = (\mathrm{h} - h_{0,H_2O}) - \mathrm{T}_0\left(\mathrm{s} - s_{0,H_2O}\right) + T_0 m_{H_2O} R_{H_2O} \ln\frac{p_{H_2O}}{p_{0,H_2O}};$$

$$R_{H_2O} = 8{,}31 \cdot \frac{1}{18} = 0{,}46 \text{ кДж/(кг · К)};$$

$$e_T = (2680 - 2470) - 288(7{,}37 - 8{,}8) + 288 \cdot 1 \cdot 0{,}46 \ln\frac{0{,}1}{0{,}0012} == 210 - 288(-1{,}43) + 288 \cdot 0{,}46 \cdot 4{,}42 = 1208 \text{ кДж}.$$

9.6. Приклади ексергетичного аналізу виробництв неорганічних речовин

Універсальні можливості ексергетичного методу, що використовується для оцінювання за допомогою єдиного критерію запасів і потоків усіх видів енергії, з яких складається баланс технологічних установок, зумовлюють все ширше його застосування для аналізу енерго-технологічної досконалості хімічних виробництв. Розглянемо принципи складання і результати ексергетичного аналізу деяких виробництв неорганічних речовин.

9.6.1. Ексергетичний аналіз агрегату синтезу аміаку

Сучасні агрегати синтезу аміаку — нескладні енерготехнологічні комплекси, що виробляють і споживають енергію різних видів. Для виявлення можливих резервів типової виробничої схеми (потужністю m_{NH_3} = 1360 т/добу) було проведено її ексергетичний аналіз,

для чого зіставлялись енергетичний та ексергетичний баланси основних технологічних стадій (компресії азотоводневої суміші, синтезу і конденсаційного виділення аміаку з газової суміші), розраховувались значення енергії Е й ексергії *E,* а також ексергетичний та енергетичний ККД.Технологічні параметри агрегату

Витрата газу

через колону синтезу, м^3/год…….. 820 **000**

свіжої азотоводневої суміші, м^3/т 2700

Маса газової суміші на вході в колону синтезу,

кг/т виробленого аміаку 4070

Об'ємний вміст аміаку в газі, %, і температура газів, К:

на вході в колону синтезу .....3,4 і 308

після каталітичного синтезу .....15,7 і 783

після водяного холодильника .....9,5 І 298

після випарного конденсатора ..... 7,1 і 240

При дроселюванні аміаку і продувальних газів їх тиск знижується від 30 до 4 МПа.

У розрахунках ексергії потоків речовини прийнято такі параметри навколишнього середовища: T_0 = 298 К, p_0 = 0,1 МПа, склад — за системою Я. Шаргута з використанням таблиць нормальної (при температурі 298 К) хімічної ексергії однорідних неорганічних речовин.

Ексергетичний баланс агрегату синтезу аміаку за стадіями має такий вигляд:

$$E_{\text{П}}^{\text{в.т}} + E_{\text{П}}^{\text{н.т}} + E_{\text{В}}^{\text{вх}} + E_{\text{е}} + E_{\text{аво}} = E_{\text{П}}^{\text{сер.т}} + E_{\text{В}}^{\text{вих}} + E_{\text{пр}} + E_{\text{конд}} + E_{NH_3} + D$$

де $E_{\text{П}}^{\text{в.т}}$ — ексергія пари високого тиску на вході в турбіну з протитиском; $E_{\text{П}}^{\text{сер.т}}$ — ексергія пари середнього тиску на виході з турбіни; $E_{\text{П}}^{\text{н.т}}$ — ексергія пари низького тиску на вході в абсорбційні холодильні установки; $E_{\text{В}}^{\text{вх}}$ і $E_{\text{В}}^{\text{вих}}$ — відповідно ексергія води на вході у водопідігрівник і на виході з нього; $E_{\text{конд}}$ — ексергія конденсату, що виходить з конденсаційного ступеня турбіни; $E_{\text{е}}$ — ексергія електроенергії, що підводиться; $E_{\text{пр}}$ — ексергія продувальних і танкових газів; $E_{\text{аво}}$ — ексергія вихідної азотоводневої суміші; *D* — дисипація ексергії в необоротних енергетичних перетвореннях; E_{NH_3}— ексергія аміаку.

Ексергію потоків речовини обчислювали за рівняннями (9.10) — (9.12) з урахуванням тиску газів. Величини ентальпії й ентропії брали з довідкових даних про термодинамічні властивості індивідуальних речовин або обчислювали (для сумішей) за правилом адитив-ності. Наприклад, ексергію азотоводневої суміші, що має склад, об'ємна частка, %: 24,15 N_2; 72,45 H_2; 3,4 NH_3, на вході в колону синтезу розраховували так:

$$E_{\text{аво}} = [m_{NH_3} m_{\text{г.сум}}/(24M_{\text{аво}})]RT_0 \ln(p/p_0) + m_{NH_3} m_{\text{г.сум}}/24\,[i_{NH_3} - i_0 - T_0(s - s_0)] =$$
$$[1360 \cdot 4070/(24 \cdot 8{,}79)] \cdot 8{,}31 \cdot 298 \ln(30/0{,}1) + (1360 \cdot 4070/24)[5280 - 1541 -$$
$$298(2{,}81 - 7{,}12)] = 1509{,}7 \cdot 10^6 \text{ кДж/год},$$

де $m_{NH_3}, m_{\text{г.сум}}$ — відповідно маси виробленого аміаку і газової суміші на вході в колону синтезу; i_0= 5280 і i = 1541 кДж/кг — ентальпії газової суміші при параметрах перед входом у колону синтезу (p = 30 МПа і T = 308 К) і при параметрах навколишнього середовища (p_0= 0,1 МПа і T_0— 298 К); s= 2,81 і s_0 = 7,12 кДж/(кг·К) — ентропія азотоводневої суміші при параметрах перед входом у колону синтезу і при параметрах навколишнього середовища; $M_{\text{аво}}$ — молярна маса азотоводневої суміші вказаного складу (розрахована за умови, що молярні об'єми компонентів газової суміші однакові)!

$M_{\text{аво}} = 2 \cdot 0{,}7245 + 28 \cdot 0{,}2415 + 17 \cdot 0{,}034 = 8{,}79.$

Енергетичний баланс агрегату складено за результатами розрахунку ентальпій потоків речовини. Наприклад, енергія азотоводневої суміші перед колоною синтезу

$E_{\text{аво}} = (m_{NH_3} m_{\text{г.сум}}/24)i = (1360 \cdot 4070/24)5280 = 1216{,}3 \cdot 10^6$ кДж/год.

Енергетичну й ексергетичну діаграми усіх вхідних і вихідних потоків речовини й енергії наведено на рис. 9,3. На основі одержаних

балансових співвідношень розраховані загальні ексергетичний η_E і енергетичний $\eta_{\text{Е}}$ ККД системи:

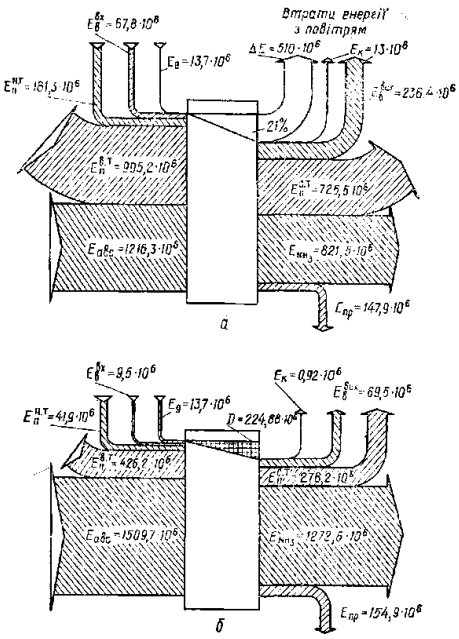


Рис. 9.3. Енергетична (о) та ексергегичпа (б) діаграми потоків в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу (стадії компресії азото- водневої суміші, синтезу і виділення аміаку)

$\eta_E = \frac{\sum E^{\text{вих}}}{\sum E^{\text{вх}}}; \eta_{\text{Е}} = \frac{\sum \text{Е}^{\text{вих}}}{\sum \text{Е}^{\text{вх}}}$

де $\sum E^{\text{вх}}, \sum E^{\text{вих}}$ і $\sum \text{Е}^{\text{вх}}, \sum \text{Е}^{\text{вих}}$ – відповідно сумарні ексергії й енергії усіх вхідних і вихідних потоків.

$\sum \text{Е}^{\text{вх}} = 2454{,}3 \cdot 10^6$ кДж/год; $\sum \text{Е}^{\text{вих}} = 1944{,}3 \cdot 10^6$ кДж/год

Втрати енергії $\Delta E = 510 \cdot 10^6$ кДж/год; енергетичний ККД $\eta_{\text{Е}}$ = **0,79.**

$\sum E^{\text{вх}} = 2001 \cdot 10^6$ кДж/год; $\sum E^{\text{вих}} = 1776{,}12 \cdot 10^6$ кДж/год.

Втрати ексергії $D = 224{,}88 \cdot 10^6$ кДж/год; ексергетичний ККД $\eta_E = 0{,}88$.

Одержані для агрегату в цілому величини η_E і $\eta_{\text{Е}}$ свідчать нібито про досить високий ступінь його термодинамічної досконалості. Проте категоричність такого висновку в даному випадку не виправдана. Справа в тому, що в агрегаті синтезу аміаку, як і в багатьох інших виробництвах неорганічних речовин великої потужності, абсолютні величини потоків ексергії на вході в установку і на виході з неї дуже великі. Внаслідок цього при інженерних розрахунках помилки при визначенні відносно невеликих вграт ексергії за ексергетичним балансом хіміко-

технологічних процесів можуть бути значно більшими, ніж сама величина втрат. Наприклад, в агрегаті синтезу аміаку ексергія пари високого тиску в ході процесу зменшується мало (це зумовлено специфікою всього аміачного виробництва), тому втрати ексергії незначні порівняно з абсолютною величиною ексергії ПОТОКІВ пари. Те саме стосується хімічної ексергії азотоводиевої суміші, яка майже повністю переходить в ексергію аміаку і продувальних газів.

Точність і вірогідність результатів розрахунку втрат ексергії можна підвищити, якщо з аналізу за методом Гюї-Стодоли виключити великі за абсолютною величиною потоки ексергії, які в ході процесу не змінюються, тобто не зазнають енергетичних трансформацій. Це дає змогу розрахувати так звані цільові ексергетичпі ККД $\eta_E^{\text{ц}}$, що характеризують термодинамічну ефективність процесів з позицій виробництва ними ексергії.

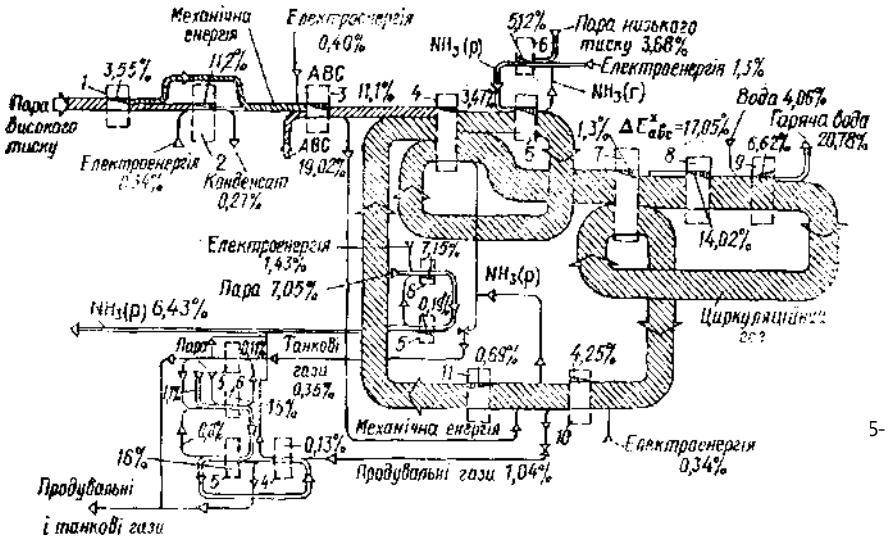
В агрегаті синтезу аміаку, зокрема, такий підхід дає можливість враховувати тільки ту частину хімічної ексергії вихідної азотоводиевої суміші, яка повністю перейде в теплоту (не враховується решта її, що переходить у хімічну енергію аміаку і продувальних газів). На вході у відділення компресії враховується тільки та ексергія пари високого тиску, що використовується в процесі:

$\Delta E_{\text{П}} = E_{\text{П}}^{\text{в.т}} - E_{\text{П}}^{\text{сер.т}}$.

Тоді для агрегату синтезу аміаку

$$\eta_E^{\text{ц}} = \frac{E_{\text{пр}}^{\text{ф}} + E_{NH_3}^{\text{ф}} + \Delta E_{\text{в}}}{\Delta E_{\text{п}} + E_{\text{п}}^{\text{н.т}} + E_{\text{авс}}^{\text{ф}} + \Delta E_{\text{авс}}^{\text{х}} + E_{\text{е}}} = 0{,}26,$$

де $\Delta E_{\text{в}}$ — ексергія гарячої води, одержана в процесі; $E_{\text{пр}}^{\text{ф}}$, $E_{NH_3}^{\text{ф}}$ і $E_{\text{авс}}^{\text{ф}}$ — фізичні ексергії відповідно продувальних газів, аміаку й азотоводневої суміші; $\Delta E_{\text{авс}}^{\text{х}}$ — хімічна ексергія азотоводневої суміші, що перетворилася на інші види ексергії.



5-

Рис. 9.4. Діаграма потоків ексергії в агрегаті синтезу аміаку:
1 — турбіна з протитиском; *2* — конденсаційна турбіна; *3* — компресор. 4 — конденсаційні колони: 5 — випарники; *6* — адсорбційні холодильні установки; *7* — виносний теплообмінник; *8* — колона синтезу; *9* — водопІдігрівник; *10* —повітряний конденсатор) *11* — циркуляційний ступінь компресора

Знайти причини низької величини $\eta_E^{ц}$, а отже, і термодинамічної недосконалості агрегату, визначити можливості вдосконалення процесу синтезу аміаку можна шляхом аналізу втрат від необоротності на основі ексергетичних балансів окремих вузлів (елементів) схеми.

Ексергетичний аналіз агрегату, виконаний за умовами, що прийняті в розрахунку величини $\eta_E^{ц}$, представлений діаграмою потоків ексергій на рис. 9.4. Сума ексергій, що підводяться до агрегату, прийнята за 100 %. Вихідні потоки і втрати ексергій виражені в процентах від підведеної ексергії.

В табл. 9.1 наведено втрати ексергії від необоротності процесів в основних вузлах схеми, а також їх ексергетичні ККД $\eta_E^{ц}$.

В основному на показники процесу впливає ефективність роботи парової турбіни, компресора і колони синтезу — їх частка становить близько 59 % усіх втрат ексергії в агрегаті. Втрати ексергії на ступені протитиску парової турбіни ($11,9 \cdot 10^3$ кДж/год) є внутрішніми втратами, що пов'язані з розширенням водяної пари. Втрати на конденсаційному ступені в 3 рази більші ($37,58 \cdot 10^6$ кДж/год), причому $6,4 \cdot 10$ кДж/год з них — це зовнішні втрати в конденсаторі турбіни, їх можна зменшити при більш глибокій утилізації низькопотенціальної теплоти.

Втрати ексергії в компресорі азотоводневої суміші складаються із внутрішніх (втрати при стисненні) і зовнішніх ($2,3 \cdot 10^6$ кДж/год) у міжступінчастих повітряних холодильниках.

Найбільші втрати ексергії в колоні синтезу аміаку — $55,93 \cdot 10^6$ кДж/год. З них $9,09 \cdot 10^6$ кДж/год припадає на внутрішній теплообмінник. Ці втрати можна зменшити, якщо зменшити кінцеву різницю температур у теплообміннику. В каталізаторній коробці відбувається по відношенню до вихідної азотоводневої суміші реакція девальвації, що супроводжується виділенням теплоти. Щоб зменшити втрати ексергії, що виникають внаслідок необоротності цього термодинамічного процесу, в зоні каталізу необхідно підвищити температуру. Проте цей захід недоцільний із-за зниження рівноважного виходу цільового продукту (аміаку).

Ексергетичні втрати у водопідігрівнику ($21,49 \cdot 10^6$ кДж/год) можна зменшити, якщо зменшити в ньому кінцеву різницю температур (підвищити температуру води на виході з водопідігрівника). При цьому ексергетичний ККД водопідігрівника, що є відношенням величини збільшення ексергії води до величини ексергії газу, підвищиться.

В цілому, незважаючи на низький $\eta_E^{ц}$, резерви термодинамічного вдосконалення процесу невеликі. Втрати ексергії можна зменшити тільки при істотній зміні технологічного і конструктивного оформлення агрегату.

Таблиця 9.1, Втрати ексергії в основних вузлах агрегату синтезу аміаку а двоступінчастою конденсацією

	Втрати ексергії		
Вузол агрегату	$\Delta E \cdot 10^{-6}$. кДж/год	%	$\eta_E^{ц}$
Турбіна з протитиском	11,90	20	0,82
конденсаційна	37,58		0,52
Компресор		16	0,58
стиснення циркуляції	37,12		
Виносний теплообмінник	2,30 4,52	1,8	0,88
Водопідігрівник	21,49	8,7	0,73
Колона синтезу		22,6	
теплообмінник	9,09		0,69
каталізаторна коробка	46,84		0,46
Конденсатор	14,24	5,7	
Конденсаційна колона і випарник	13,57	5,5	
Абсорбційна холодильна установка (АХУ)			
вторинної конденсації	17,22	7,0	0,10
охолодження аміаку	24,13	9,8	0,15
виморожування аміаку	3,22	1,3	0,16
Дроселювання з 30до4МПа			
продувальних газів	3,48	1,4	
аміаку	0,63	0,2	
Всього	247,33	100,0	

9.6.2. Ексергетичний аналіз виробництва мінеральних добрив

Основні антропогенні витрати енергії в рослинництві (на виробництво і застосування добрив, обробіток землі, збирання врожаю тощо) припадають на мінеральні добрива (більше ніж 40 *%),* Отже, використовуючи найбільш вигідний в ексергетичному плані технологічний спосіб добування даного виду добрив, можна вибрати технологічну схему з оптимальною витратою енергії, менше розсіювати в навколишнє середовище енергетичні запаси Землі і зменшити витрати енергії на виробництво продуктів землеробства.

Розглянемо порівняльну ексергетичну ефективність двох технологічних схем виробництва комплексних безхлорних NPKMg-добрив (1 : 0,2 : 3 : 0,5). За першою схемою (рис. 9.5, *а),* в суміші азотної (55 %-й розчин) і фосфорної (73 %-й розчин) кислот при 333 К розчиняють K_2SO_4 і калімагнезію $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$. Вологість

пульпи у змішувачі *1* доводять до 30-35 *%,* цим забезпечується її рухливість після нейтралізації кислот газоподібним аміаком при 378 К в нейтралізаторі-сатураторі *2* барботажного типу. Потім пульпа надходить у розпилювальну сушарку-грауулятор з киплячим шаром (РКШГ) *3*, куди подаються також топкові гази від печей *4*, що працюють на природному газі.

За другою схемою (див. рис. 9.5, *б),* калійні і магнієві солі розчиняються в такій самій суміші кислот у змішувачі *1* при температурі 333 К й обробляються в непроточному для газів автоклаві *5* аміаком під тиском. Добута водна суспензія при високій температурі розпилюється форсункою в сушарці-розпилювачі *6.* Високодисперсний продукт гранулюється пресуванням.

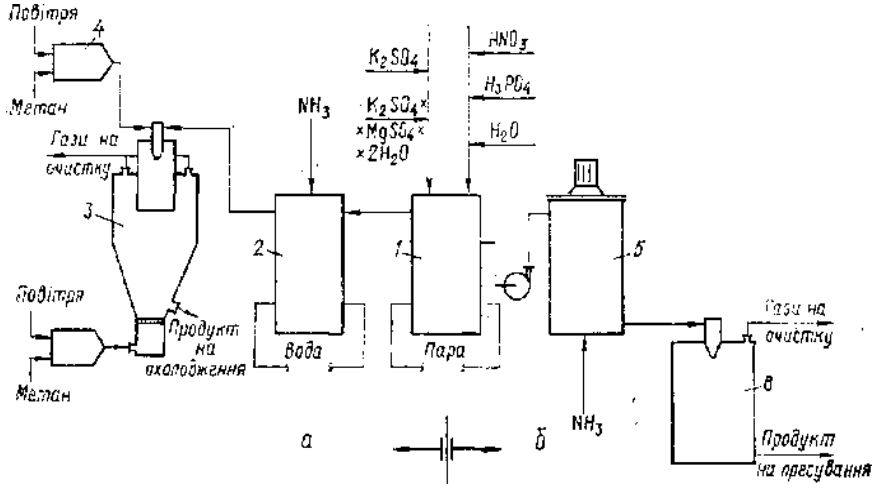


Рис. 9.5. Схеми добування комплексних добрив із сушінням в апараті РКШГ *(а)* та автоклавним методом (б):

.*1* — змішувач; 2 — нейтралізатор-сатуратор; *3* — РКШГ; *4* — топки; *5* — нейтралізатор-автоклав; 6 — сушилка-розпилювач

Щоб звести процеси до однакових умов, приймемо, що газоподібний аміак має тиск 1 МПа, сировина і продукт перебувають при температурі 298 К; підведення електроенергії для привода насосів, мішалок та іншого технологічного устаткування в розрахунках не враховується. Затрати теплової енергії на сушіння пульпи в РКШГ становлять 3,3 МДж на 1 кг випареної вологи. Питома прихована теплота пароутворення технологічних розчинів прирівнюється до такого самого показника для чистої води (2,25 МДж/кг) при 373 К і 0,1 МПа.

Затрати енергії на пресування порошкоподібного продукту дорівнюють 11 кВт · год/т продукту при його вологості 1,5—2,2 %. Питома теплота згоряння метану становить 55,644 МДж/кг. Результати розрахунку матеріального балансу виробництв, що розглядаються, наведено в табл. 9.2.

Виходячи з балансу термічної ексергії на одиницю маси продукту

$e_0 = e_{\text{прод}} - e_{\text{пал}} + \sum \Delta e \pm A_p,$

обчислювали загальний ексергетичний ККД процесів:

$$\eta_E = \frac{e_{\text{прод}}}{e_0 + e_{\text{пал}} + A_p}$$

де e_0 і $e_{\text{прод}}$ — ексергії сировини і продуктів; $e_{\text{пал}}$ — ексергія використаного палива; $\sum \Delta e$ —сума втрат ексергії; A_p — виконана або спожита робота.

Величина $e_{\text{прод}}$ складається в даному разі тільки з ексергії твердого добрива, оскільки водяна пара і вихлопні гази, що утворюються, корисно не застосовуються (в їх застосуванні криються резерви підвищення η_E процесів).

Хімічна ексергія речовин, що беруть участь у процесах, становить, кДж/кг: H_2O_p — 175; HNO_3 (55%-й розчин) — 429,4; H_3PO_4 (73 %-й розчин) — 933,15; $K_2SO_{4тв}$ — 181,9; $MgSO_4 \cdot 2H_aO$ — 365,67; $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ — 270; $NH_4NO_{3тв}$— 3746,59; $NH_4H_2PO_4$ — 2790,31; $(NH_4)_2HPO_4$ — 4855,81; CH_4 — 52 281,88. Фізична ексергія NH_3 при тиску 1 МПа становить 355,6, а термічна — 20073,53 кДж/кг.

Таблиця 9.2. Матеріальний баланс технологічних схем

Речовина	Прибуток, кг/т продукту	Вихід, *кг/т* продукту
H_3PO_4 (100 %)	25,0	
HNO_3 (100 %)	192,7	—
H_2O (кислот)	166,8	—
K_2SO_4	505,3	505,3
$MgS0_4 \cdot 2H_2O$	177,5	–
NH_3	58,5	–
$H_2O_{дод}$ *(а)*	265,0	—
NH_4NO_3	–	244,7
$NH_4H_2PO_4$	—	14,7
$(NH_4)_2HPO_4$	—	16,8
$MgS0_4 \cdot 4H_2O$	–	218,4
$H_2O_{вип}$ (а)	—	390,9
$H_2O_{вип}$ (б)		125,8

Примітка. Тут і далі індексами (а), (б) позначають тип схеми, наведеної на рис. 9,5.

Таблиця 9.3. Ексергетичний баланс і ККД

Стаття ексергії	Тип схеми	Ексергія, МДж/т продукту
e_0	а	1579,5
	б	1533,1
$e_{пал}$(для добування пари[1])	а	236,2
	б	137,8
$e_{прод}$	а, б	1190,6
$e_{пал}$(для сушіння)	а	1289,8
	б	—
$\sum \Delta e$	а	1915,0
	б	519,9
A_p (пресування)	б	39,6
η_E,%	а	38,3
	&	69,6

[1] Ексергія палива, що витрачається для добування пари, яка використовується для нагрівання суміші вихідних кислот в апараті 1;

Таблиця 9.4. Результати обчислення витрат ексергії усіх видів переробки при виробництві фосфоровмісних добрив

Фосфоровмісні добрива	Витрати ексергії на виробництво 100% P_2O_5, МДж/т
Простий суперфосфат	
з апатитового концентрату (39,4 % $P_2O_в$)	38 199
з каратауського фосфориту (24,5 % P_20_5)	40 076
Амофос	
з апатитового концентрату	64 234
з каратауського фосфориту	92 992
Термофосфати	
знефторені плавлені з каратауської фосфоритної муки (26,5 % $P_йO_й$) плавлені	25 750
кальцієво-магнієві з ковдорської апатитової сировини	24 490

* Без урахування затрат на виробництво аміаку.

Чере відсутність даних про склад калімагнезії умовно прийняли, що вона складається з сульфату калію і відповідного кристалогідрату сульфату магнію. Результати розрахунків (табл. 9.3) свідчать про те, що термодинамічні показники схеми *(б)* значно кращі, ніж схеми *(а)*.

Цікавий висновок випливає із порівняльних ексергетичних розрахунків двох методів виробництва фосфоровмісних добрив — **екс**тракційного і термічного. Існує думка, що перший метод потребує невеликих витрат енергії (оскільки кислотне розкладання природних фосфатних руд — процес екзотермічний), а другий — надто енергомісткий. Проте розрахунок витрат ексергії для повної технологічної переробки фосфатної руди, в яку входять її добування, транспортування і збагачення, а також для добування сірчаної руди, виробництва сірчаної і фосфорної кислот, фосфоровмісних добрив, склад відвалів фосфогіпсу і відходів збагачення сірчаних і фосфорних руд, свідчить на користь високотемпературних систем виробництва термічних фосфатів (термофосфатів) (табл. 9.4).

З даних табл. 9.4 бачимо, що при виробництві термофосфатів витрачається у 1,5—3 рази менше ексергії, ніж при виробництві суперфосфату й амофосу. Крім того, високотемпературні схеми мають ще більші резерви для підвищення ексергетичної ефективності (η_E = 0,26...0,38) за рахунок нагрівання сировини відхідними газами й утилізації теплової енергії розплавів. Для об'єктивності зауважимо, що значні резерви є і при екстракційній переробці фосфатної сировини, оскільки ексергетичні ККД становлять: при збагаченні природних фосфатів — 0,02; при виробництві сірки — 0,57; сірчаної кислоти — 0,25; екстракційної фосфорної кислоти із вмістом P_2O_5 52 % — 0,39; амофосу з апатитового концентрату — 0,35.

9.6.3. Ексергетичний аналіз способів рекуперації сірки із фосфогіпсу

У багатьох країнах при виробництві мінеральних добрив стикаються з дефіцитом

сірчаної кислоти. Одночасно загострилися проблеми забруднення навколишнього середовища відходом виробництва фосфорних добрив — фосфогіпсом (ФГ). Значну кількість сірки, необхідної для виробництва сірчаної кислоти, можна регенерувати з ФГ ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Незважаючи на те, що цей процес пов'язаний з великими затратами енергії, його широка реалізація у виробництві неминуча, що випливає з безперечної необхідності екологічного захисту навколишнього середовища і поповнення ресурсів сірки.

На цей час у нашій країні і за рубежем запропоновано й випробувано кілька технологічних способів рекуперації сірки із ФГ (у вигляді SO_2, $(NH_4)_2SO_4$ або чистої сірки) з одночасним одержанням різних побічних продуктів (оксиду кальцію, цементного клінкеру тощо). Надзвичайно важливо мати об'єктивну оцінку їх енергетичної ефективності. Для цього було використано ексергетичний метод аналізу запропонованих технологій.

Розглянемо чотири основні технологічні схеми регенерації сірки з ФГ (з виділенням її в газову фазу) з одержанням:

I — сірки й оксиду кальцію (вапна);

II — сірчистого газу і вапна;

III — сірчистого газу, цементного клінкеру і гарячої води;

IV — сульфату амонію і карбонату кальцію (крейди).

Щоб мати порівнювані результати, ексергетичний аналіз схем виконано для порівнянних умов, тобто хімічний склад використаної сировини (табл. 9.5) і вологого ФГ (масовий вміст, %: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 65,5; $Ca_{10}(PO_4)_6F_3$ — 1,5; H_3PO_4 — 0,7; Fe_2O_3 - 0,3; $A1_2O_3$ - 0,6; SiO_2 — 1,1; $H_2O_{вільна}$ — 30,39) вважають однаковим.

Хімічна ексергія (нульова) різних видів сировини, що є сумішшю різних речовин, розрахована для ідеальних розчинів. Ексергетичні характеристики індивідуальних речовин запозичені з довідкової літератури. Ексергія вихлопних газів обчислена як сума фізичної і хімічної ексергій. Збільшення ексергії холодоагентів (води, повітря) визначено за формулами (9.6) і (9.8). У розглянутих технологіях було застосовано двохстадійну сушку вологого ФГ з добавлянням сірчаної кислоти для видалення залишкового фтору.

Ексергетичні баланси процесів I—IV подано в табл. 9.6. До неврахованих в основних статтях балансу зовнішніх втрат ексергії віднесено охолодження водою або повітрям апаратів і трубопроводів з низькою за проектом теплонапругою. Внутрішні втрати ексергії спричинені необоротними фізичними і хімічними процесами, такими як спалювання палива, змішування індивідуальних речовин тощо.

Таблиця 9.5. **Склад сировини, що використовується**

Сировина	Масова частка, %								
	H_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	C	CaO	$CaSiO_3$	CH_4	H_2SO_4
Піритний недогарок	6	75	9	10	—	—	—	—	—
Трепел	—	4	6	90	—	—	—	—	—
Глина	20	6	10	64	—	—	—	—	—
Вапняне молоко	90	—	—	—	—	10	—	—	—
Вугілля	—	—	—	—	90	—	10	—	—
Кокс	—	—	—	—	96	—	—	—	—
Сірчана кислота	—	—	—	—	—	—	—	—	100
Природний газ	—	—	—	—	—	—	—	100	—

Таблиця 9.6. **Витратні коефіцієнти та ексергетичні баланси процесів I—IV**

Стаття ексергетичного балансу	Витратний коефіцієнт, кг/т фосфогіпсу				Ексергія, МДж/т фосфогіпсу				Ексергія, % від п		
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III
Прибуток ексергії											
Речовина											
Фосфогіпс	1000	1000	1000	1000	142,9	142,9	142,9	142,9	3,12	1,74	1,7
Природний гіпс	35	—	—	—	5,2	—	—	—	0,11	—	—
Глина	54,8	—	67	—	11,6	—	162,7	—	0,23	—	2,0
Піритний недогарок	—	—	7	—	—	—	1,7	—	—	—	0,0
Трепел	—	—	24	—	—	—	3,4	—	—	—	0,0
Аміак (0,1 МПа)	—	—	—	134	—	—	—	2734,8	—	—	—
Оксид вуглецю (IV) (0,1 МПа)	—	—	—	173	—	—	—	79,3	—	—	—
Оксид кальцію	0,8	0,8	—	—	1,8	1,8	—	—	0,04	0,02	—
Сірчана кислота	15,4	2050,4	1040	20,4	27,3	3487,7	1795,8	34,1	0,60	42,35	22,1
Вода	45,4	102	1000	1628	7,9	17,8	175,0	284,9	0,18	0,22	2,1
Кокс	135,2	—	44	—	2275,9	—	505,0	—	49,67	—	6,2
Мазут	—	—	115	—	—	—	4923,1	—	—	—	60,6
Вугілля	—	—	—	86,5	—	—	—	1352,2	—	—	—
Природний газ	27	85,3	—	—	1969,8	4481,9	—	—	42,98	54,42	—
Стиснуте повітря (0,8 МПа)	—	—	700	—	—	—	126,4	—	—	—	1,5
Гріюча пара (0,5 МПа)	—	—	—	637	—	—	—	564,5	—	—	—
Електроенергія, кВт·год	38,9	28,7	77,5	42,2	140	103,3	279,1	151,9	3,07	1,25	3,4
Разом $\Sigma E_{приб}$					4582,4	8235,4	8115,1	5044,6	100	100	100

Стаття ексергетичного балансу	Ексергія, МДж/т фосфогипсу				Ексергія, % від		
	I	II	III	IV	I	II	
	Ексергія продуктів						
Сірка тверда	1794,4	—	—	—	39,16	—	
Оксид кальцію (вапно)	473,0	443,3	—	—	10,32	5,38	
Оксид сірки (IV)	—	1133,5	1116,8	—	—	13,76	1
Сірчана кислота (93 %)	—	3455,6	1765,4	—	—	41,96	2
Портландцемент	—	—	279,6	—	—	—	3
Гаряча вода	—	—	529,5	—	—	—	6
Сульфат амонію	—	—	—	2586,2	—	—	
Карбонатний кек (крейда)	—	—	—	58,4	—	—	
Разом $\Sigma E_{прод}$	2267,4	5032,4	3691,3	2644,6	49,48	61,10	4
	Зовнішні втрати ексергії						
Гази							
сушіння ФГ	190,6	190,6	152,4	—	4,16	2,31	
кальцинація ФГ	—	68,9	15,7	—	—	0,84	0
сушіння глини і недогарку	6,8	—	5,8	—	0,15	—	0
Процеси							
Охолодження труби-сушарки	37,9	37,9	36,3	—	0,83	0,46	0
Охолодження барабанної сушарки	2,4	33,9	7,7	41,3	0,05	0,41	0
Конденсація сірки	108,0	—	—	—	2,36	—	
Охолодження сірки	1,0	—	—	—	0,02	—	
висушеної сировини	—	—	5,0	—	—	—	0
шахтної печі	127,3	—	—	—	2,78	—	
вапна	6,6	187,1	—	—	0,14	2,27	
печі КІП	—	208,1	—	—	—	2,53	
печі випалювальної	—	—	814,4	—	—	—	1
топок	—	—	—	96,7	—	—	
Охолодження й осушування оксиду сірки (IV)	—	542,4	16,2	—	—	6,59	
Охолодження клінкеру	—	-	15,1	—	—	—	0

Стічні води абсорбції фторгазів	1,8	1,8	—	—	0,04	0,02	—
Втрати оксиду сірки (IV)	—	5,8	—	—	—	0,07	—
Промивні води	—	—	182,2	193,2	—	—	2,24
Конденсат від випарювання	—	—	—	118,0	—	—	—
Оксид вуглецю (IV) з донейтралізатора	—	—	—	4,1	—	—	—
Гази сушіння							
сульфату амонію	—	—	—	93,6	—	—	—
кеку крейди	—	—	—	294,2	—	—	—
Охолодження							
сульфату амонію	—	—	—	12,0	—	—	—
кеку крейди	—	—	—	5,7	—	—	—
пульпи сульфату амонію на центрифузі	—	—	—	4,9	—	—	—
розчину сульфату амонію	—	—	—	100,9	—	—	—
вугільного шлаку	—	—	—	4,0	—	—	—
Разом $\Sigma\Delta E_{зовн}$	482,4	1276,5	1250,8	968,6	10,53	15,50	15,42
	Інші втрати ексергії						
Внутрішні і невраховані зовнішні втрати ексергії	1832,6	1926,5	3173,0	1731,4	39,99	23,40	39,10
Загальний ексергетичний ККД $\eta_E = \Sigma E_{прод}/\Sigma E_{прib}$	0,495	0,611	0,455	0,495			
Частинний[1] ексергетичний ККД $\eta'_E = \Sigma E_{ціл.прод}/\Sigma E_{прib}$	0,495	0,332	0,304	0,495			

[1] У розрахунках береться до уваги ексергія тільки цільових продуктів (їх названо при позначенні чотирьох технол схем утилізації фосфогіпсу, див. с. 195). Крім того, для схем II і III не враховується прибуток ексергії з сірчаною ки що вводиться в процес для осушування оксиду сірки (IV).

Розраховані ексергетичні баланси дають змогу намітити шляхи вдосконалення технологічних схем, що розглядаються, їх апаратурного оформлення. Насамперед, легко помітити, що ексергія самого ФГ становить лише незначну частку (1,74—3,25 %) загального приходу ексергії, тобто раціональне використання саме залученої ексергії визначає вдосконалення процесу утилізації ФГ. Разом з тим в усіх розглянутих технологічних схемах реальних шляхів підвищення ексергетичної ефективності процесу небагато. Серед них нагрівання повітря для сушки і кальцинації ФГ за рахунок потоків газоподібних, рідких і твердих речовин (схеми I—III), що некорисно охолоджуються, охолодження сушильного і пічного устаткування для зменшення втрат теплоти в навколишнє середовище повітрям, яке згодом використовується (схеми I—IV), використання ексергії промивних вод, газів сушіння ФГ, конденсату стадії випарювання розчину сульфату амонію (схема IV). Більшість інших ексергетичних потоків мають низькі параметри, що робить нераціональною рекуперацію з них ексергії.

Щоб мати чіткий висновок про найвищу порівняльну ефективність схем, результати ексергетичного аналізу (див, табл. 9.6) слід доповнити техніко-економічними розрахунками.

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. В чому полягають особливості і переваги енергетичного аналізу суспільного виробництва?
2. Які принципові обмеження враховуються при встановленні ступеня термодинамічної досконалості хіміко-технологічних процесів на основі тільки першого закону термодинаміки?
3. Поясніть поняття «ексергія».
4. Дайте порівняльну характеристику ексергії й енергії.
5. Які існують складові ексергії?
6. Поясніть фізичний зміст складових, що входять у рівняння для фізичної ексергії речовини в потоці.
7. Побудуйте і проаналізуйте графічну залежність ексергетичної цінності теплоносія від співвідношення температур теплоносія і навколишнього середовища.
8. В яких випадках необхідно ввести поняття про хімічну ексергію речовини?
9. Що таке «речовина відліку»?
10. Які складові включає термічна ексергія?
11. Що є першопричиною внутрішніх втрат ексергії?
12. В чому полягають відмінності енергетичних і ексергетичних балансів хіміко-технологічиих процесів?
13. Чому ексергетичний ККД дозволяє найбільшою мірою встановити ступінь термодинамічної досконалості хіиміко-технологічної системи?
14. Розрахуйте термічну ексергію 150 кг водяної пари, що викидається при P = 0,15 МПа і T = 423 К в навколишнє середовище з параметрами P_0 = 0,0014 МПа 1 T_0= 298 К.
15. Визначте ексергію 250 м^3 повітря, що викидається при T = 313 К і P = 0,6 МПа в навколишнє середовище з параметрами P_0 = 0,1 МПа, T_0 = 298 К.

Список рекомендованої літератури

1. *Зинюк Р. Ю., Позик М. Е.* Эксергетический анализ основных производств технологии неорганических веществ.— Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1981.— 44 с.

2. *Сафронов В. С., Гладышев Н. Г., Измайлов В. Д.* Эксергетический анализ процессов в химических реакторах.— Куйбышев : Куйбышев, политехн, ин-т, 1984.— 84 с.

3. *Позик М. Е., Зинюк Р. Ю.* Физико-химические основы неорганической технологии.— Л. : Химия, 1985.— С. 61—73.

4. *Гроссман П.* Эксергия и диаграмма потоков энергии, пригодной для технического использования // Вопр. термодинамического анализа (эксергетический метод) : Сб. / Под ред. В. М. Бродянского.— М. : Мир, 1985.— С. 28—43.

Розділ 10

КІНЕТИКА ГОМОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

10.1. Гомогенні і гетерогенні реакції

Щоб вибрати спосіб управління хіміко-технологічним процесом і конструкцію хімічного реактора, крім інших факторів треба знати також склад реакційної системи. Залежно від фазового складу реагентів і продуктів реакції розрізняють гомогенні і гетерогенні хімічні реакції.

Хімічні реакції, що відбуваються в межах однієї фази (газоподібної чи рідкої), називаються *гомогенними.* Наприклад, окислення оксиду азоту (II) киснем повітря при добуванні азотної кислоти вважається гомогенною газофазною реакцією, а взаємодія у водному розчині хлориду натрію й ортофосфорної кислоти — гомогенною рідкофазною реакцією.

Гетерогенні хімічні реакції відбуваються за участю часточок, що знаходяться в двох або більше фазах. Розрізняють двофазні системи «газ — рідина», «газ — тверда речовина», «рідина — тверда речовина», «рідина — рідина» (що не змішуються), «тверда речовина — тверда речовина», а також варіанти трифазних реакційних систем. Приклади гетерогенних реакцій: взаємодія сірководню з поглиначем ДІАП-10 на основі оксиду цинку ($H_2S + ZnO = ZnS + H_20$) при очистці природного газу від сірчистих сполук у виробництві синтез-газу, випалювання фосфатної сировини з розкладанням карбонатів і вигорянням органічних домішок, розкладання фосфоритів сірчаною, азотною, гексафторкремнієвою, фосфорною та іншими кислотами.

Іноді практикують розділення понять гомо- і гетерогенності та гомо- і гетерофазності процесів. Дійсно, в гетерогенному хімічному процесі реагуючі речовини і продукти реакції можуть перебувати в одній фазі. Так, синтез аміаку

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$$

відбувається на поверхні каталізатора (наприклад, СА-2). Проте реагенти і продукт реакції перебувають в одній газовій фазі над поверхнею каталізатора. Отже, синтез аміаку є *гомофазним гетерогенним процесом.*

Можливі і такі випадки, коли реагуючі речовини перебувають у різних фазах, але реакція між ними гомогенна. Для прикладу наведемо реакцію добування нітрозним способом сірчаної кислоти з оксиду сірки (IV), що входить до складу сірчистого газу. Незважаючи на те, що нітроза (розчин оксидів азоту у водних розчинах сірчаної кислоти)

і сірчистий газ утворюють дві фази, реакція

$2HNO_2 + SO_{2розчин} \rightarrow H_2SO_4 + 2NO_{розчин}$

є гомогенною, оскільки в реакцію кислотоутворення вступає розчинений у нітрозі SO_2. Величина енергії Гіббса (ΔG_{353} == 6620 кДж/моль) свідчить про те, що реакція утворення H_2SO_3

$SO_{2газ} + H_2O \rightarrow H_2SO_{3розчин}$

в технологічних умовах неможлива. Отже, гетерогенною в процесі утворення сірчаної кислоти є не хімічна реакція, а передуюча їй нехімічна стадія — фізична абсорбція SO_2 з сірчистого газу нітрозою:

$SO_{2газ} \leftrightarrow SO_{2розчин}$

Таким чином, кислотоутворююча стадія нітрозного способу добування сірчаної кислоти належить до *гетерофазних гомогенних процесів.*

Гашення вапна в аміачній технології кальцинованої соди

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$,

коли реакція відбувається на межі поділу CaO і H_2O, а компоненти її утворюють три фази, є *гетерогенним гетерофазним процесом.*

Разом з тим існуючу в науковій літературі класифікацію хімічних реакцій з названих ознак можна спростити і звести її до гомо- і гетерогенності хімічних реакцій, якщо ввести поняття про фази і межу (поверхню) поділу фаз як структурних елементів хімічної системи. Тоді гетерогенність однозначно визначатиметься участю в реакції часточок, що складаються принаймні з двох структурних елементів хімічної системи за умови локалізації реакції на одному з них (наприклад, на поверхні поділу фаз). В цьому випадку другий структурний елемент (наприклад, газова фаза) є ніби місткістю для реагентів і продуктів реакції.

Окремим випадком є *гомогенно-гетерогенні хімічні процеси,* в яких відбувається складна багатостадійна хімічна реакція з гомогенними і гетерогенними стадіями. Такий характер має, наприклад, радикально-ланцюгова реакція в суміші газів, окремі стадії якої (ініціювання, обривання ланцюга) розвиваються на стінках реактора, тобто відбуваються за участю часточок цього хімічно активного структурного елемента хімічної системи.

10.1.1. **Відкриті і замкнуті хімічні елементихіміко-технологічних систем**

У системному підході, до хіміко-технологічного виробництва терміном «система» позначається виробництво в цілому (як об'єкт дослідження й управління).

Система — це об’єкт, що взаємодіє з зовнішнім середовищем і має складну внутрішню будову, велику кількість складових частин і елементів, які взаємозв’язані матеріальними, енергетичними та інформаційними потоками і діють як єдине ціле.

Якщо застосувати це визначення до хіміко-технологічних систем (ХТС) [2] хімічне перетворення речовини, що відбувається в реакторі, слід розглядати як *елемент ХТС,* її *самостійну й умовно неподільну одиницю.* Зв’язок між елементами забезпечується потоками речовини та енергії. У самому ж елементі відбувається перетворення цих потоків.

---

[2] Хіміко-технологічна система – сукупність фізико-хімічних процесів і засобів для їх здійснення з метою виробництва продукції заданої якості і в потрібній кількості.

Хімічний елемент ХТС буде повністю визначеним, якщо задані сукупність речовин і хімічних реакцій, особливості зовнішніх зв'язків з середовищем і такі параметри, як температура, концентрації речовин і їх розподіл. Для гетерогенних хіміко-технологічних процесів до цього функціонального визначення елемента слід додати інформацію про фазовий склад, об'єм окремих фаз і величину їхньої поверхні поділу.

Принципи системного підходу націлюють на вивчення тільки суттєвих властивостей хімічного елемента, які визначають його взаємодію з іншими елементами ХТС чи впливають на властивості системи в цілому. Ця орієнтація на розглядання елемента тільки як структурного підрозділу ХТС не повинна впливати на завдання глибокого вивчення його внутрішніх властивостей, що визначають характер зовнішніх виявів хімічного елемента системи.

За особливостями матеріальних зв'язків (обмінами речовиною) з іншими елементами ХТС або навколишнім середовищем розрізняють *відкриті і замкнуті* (закриті) хімічні елементи ХТС.

У замкнутих хімічних елементах ХТС обмін речовиною з навколишнім середовищем відсутній. На початку процесу в замкнутий елемент вводять деяку кількість вихідних речовин, які далі зазнають різних хімічних перетворень — переходять у проміжні речовини і продукти реакції, але всі ці речовини до закінчення процесу залишаються в межах елемента, тобто не виводяться з реакційної посудини, наприклад з хімічного реактора ідеального змішування періодичної дії (РІЗ-П). В замкнутих (закритих) хімічних елементах ХТС концентрації компонентів реакційної суміші змінюються внаслідок перебігу хімічних реакцій, що зумовлює зміну швидкості реакції. Отже, в замкнутих елементах ХТС хімічні реакції відбуваються нестаціонарно і лімітуються кількістю вихідних речовин. Стаціонарний стан хімічного елемента ХТС в цілому в цьому випадку може настати, але тільки при досягненні термодинамічної рівноваги. Якщо хімічний елемент ХТС вивести з нього (це можна зробити, якщо, наприклад, ввести додатково один з реагуючих компонентів), елемент релаксуватиме, тобто в даному випадку процес у ньому розвиватиметься в напрямку повернення до рівноваги за рахунок хімічних реакцій.

Нестаціонарні реакції в замкнутому хімічному елементі ХТС можуть відбуватися і так, що концентрації всіх проміжних продуктів і відповідно швидкості всіх стадій не відрізнятимуться істотно від тих їхніх значень, котрі були б характерними для стаціонарного процесу. Такі реакції, подані послідовністю стадій, називаються *квазістаціонарними.* Наприклад, якщо серед послідовних стадій хімічних перетворень у замкнутому елементі ХТС є одна повільна, швидкість якої набагато нижча, ніж швидкості інших стадій, то зміна концентрації реагентів, від яких залежить нестаціонарність процесу, відбувається з низькою швидкістю, що зумовлюється швидкістю повільної стадії. Разом з тим концентрації всіх проміжних продуктів змінюються з відносно високими швидкостями і сильно наближаються до стаціонарних значень[3]. Повільну стадію в стаціонарній або квазістаціонарній послідовності стадій називають *лімітуючою*.

---

[3] Подібні принципові положення використав М. Боденштейн у запропонованому ним методі стаціонарних концентрацій, який дає змогу спростити систему диференціальних кінетичних рівнянь для складного хімічного процесу, що відбувається **в** замкнутому елементі ХТС.

Для нестаціонарного багатостадійного процесу на різних часових його етапах гальмування може зумовлюватися різними причинами, наприклад витрачанням компонентів і зниженням через це швидкостей реакцій. У стаціонарних або квазістаціонарних реакціях швидкість витрачання реагентів завжди дорівнює швидкості утворення продуктів реакції (з урахуванням стехіометричних співвідношень). У нестаціонарних багатостадійних реакціях ці швидкості можуть істотно відрізнятися.

Кінетичні закономірності процесів у замкнутих хімічних елементах ХТС застосовні також і до реакцій, що відбуваються в ламінарних потоках речовини, які проходять через хімічний реактор ідеального витіснення (РІВ). Оскільки в ламінарному струмені зворотна дифузія часточок потоку дуже мала, кожний об'єм реакційної суміші, що проходить через РІВ, можна з невеликою похибкою розглядати як незалежний від інших, вважаючи його замкнутим хімічним елементом, що переміщується в просторі.

У відкритих елементах ХТС крізь них проходить стаціонарний потік речовини, що містить усі вихідні реагенти і продукти реакцій. Хімічні реакції у відкритих елементах ХТС відбуваються, як правило, стаціонарно: склад суміші і швидкості усіх реакцій в будь-якій точці хімічного елемента в часі не змінюються. Зміни ж їх у просторі, наприклад уздовж осі потоку, можливі, якщо, звичайно, розглядати потік (або РІВ) у цілому, а не як переміщення в просторі об'єму, що виділяється з нього. Такий режим називають *стаціонарним* (стаціонарним станом).

До відкритих хімічних елементів ХТС можна віднести і проточні (безперервні) хімічні реактори ідеального змішування (РІЗ-В), в яких дифузія або спеціальне перемішування вихідних речовин, що надходять в реактор знову, із сумішшю, що частково прореагувала, забезпечує однорідний склад у будь-який момент часу в усьому об'ємі.

У гетерогенних процесах можливі і проміжні випадки. Наприклад, при барботажній амонізації екстракційної фосфорної кислоти склад її внаслідок реакції змінюється. Склад газоподібного аміаку, що проходить через кислоту в реакторі-нейтралізаторі у вигляді стаціонарного потоку бульбашок, сталий. Такий хімічний елемент ХТС вважається відкритим за газом і закритим за кислотою. Якщо в реактор-нейтралізатор разом з газоподібним аміаком подавати і з сталою об'ємною швидкістю відбирати амонізовану кислоту, то хімічний елемент ХТС, що розглядається, стане відкритим.

Якщо відкритий хімічний елемент вивести із стаціонарного режиму, змінюючи, наприклад, вхідну концентрацію одного з реагентів, елемент релаксуватиме до стаціонарного стану (режиму). Тривалість релаксації залежить від швидкостей хімічних реакцій і від аеро- чи гідродинамічних умов у реакторі (тобто від властивостей хімічного елемента ХТС). Відомо, що тривалість релаксації за умови здійснення реакцій в РІЗ-Б більша, ніж в РІВ. Це означає, що РІЗ-Б інерційніший, ніж РІВ. Отже, при зміні однієї з вхідних характеристик реакційного потоку новий стаціонарний стан у РІЗ-Б встановлюється повільніше, ніж для тієї самої реакції в РІВ.

10.1.2. **Основні поняття хімічної кінетики**

Розрахунок ступеня перетворення речовини за термодинамічними даними (див. розд. 6) дає можливість визначити максимально досяжні межі, проте не дає ніякої інформації про швидкість процесу. Аналогічні термодинамічні розрахунки стосуються

умов рівноваги, коли результуюча швидкість процесу дорівнює нулю. Як правило, досягнення теоретичних показників стану рівноваги недоцільне через значне збільшення тривалості процесу, і дійсний ступінь перетворення завжди трохи нижчий, ніж рівноважний. Щоб хіміко-технологічний процес був економічним, а хімічний реактор для його реалізації відзначався високою питомою продуктивністю (інтенсивністю роботи), тривалість процесу до досягнення раціонального виходу цільових продуктів потрібно максимально скоротити. З цього випливає, що для того, щоб прийняти обгрунтоване рішення про оптимальні умови реалізації хіміко-технологічного процесу, хімік-технолог повинен мати інформацію про швидкості реакцій і їх залежність від параметрів проведення процесу, тобто знати кінетику процесу.

Хімічна кінетика вивчає закономірності перебігу реакцій в часі.

Розділ хімічної кінетики, в якому розглядаються методи визначення залежності швидкостей хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин, називається *формальною кінетикою*.

Основний постулат хімічної кінетики. Швидкість хімічної реакції характеризує зміну кількості молів N довільно вибраного компонента і в реакційній системі за одиницю часу.

Швидкість різних реакцій порівнянна, якщо вона віднесена до одиниці об’єму. Частіше її відносять до одиниці об’єму реакційного елемента (для гомогенних процесів це об’єм фази). Слід пам’ятати, що об’єми реакційного елемента V і реактора V_p можуть бути не однаковими. Наприклад, якщо реакція відбувається в рідкій фазі, хімічний реактор має коефіцієнт заповнення, що менший за одиницю. Для реакцій у газовій фазі, що реалізуються в реакторах без насадки, ці об'єми однакові: $V = V_p$.

Для визначення швидкості хімічної реакції досить знати зміну в часі кількості молів тільки однієї з речовин — компонентів реакції (вихідної чи кінцевої), оскільки зміну кількості молів усіх інших речовин можна визначити за стехіометричним співвідношенням з рівняння реакції.

Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій грунтуються на фізично очевидному припущенні про те, що реагують тільки ті молекули, які між собою стикаються. Разом з тим кількість зіткнень прямо пропорціональна кількості молекул у даному об'ємі, тому швидкість реакції повинна бути пропорціональною концентрації реагуючих речовин.

Якщо емпіричне рівняння реакції має вигляд

$\nu_1 A + \nu_2 B + \nu_3 D \rightarrow$ Продукти,

то математичну формулу основного постулату хімічної кінетики можна записати так:

$$\upsilon = k c_A^{n_1} c_B^{n_2} c_D^{n_3} \qquad (10.1)$$

де υ — швидкість хімічної реакції; k — коефіцієнт пропорціональності (константа швидкості хімічної реакції); c_i — концентрації реагуючих речовин; n_i — порядок реакції за i-м компонентом.

Отже, основний постулат хімічної кінетики визначає швидкість хімічної реакції в кожний момент часу як величину, що пропорціональнаа добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до деяких степенів.

Рівняння (10.1), що відображує залежність швидкості хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин, називається *кінетичним*.

Швидкість хімічної реакції. З рівняння (10.1) випливає, що швидкість реакції, будучи функцією концентрації, залежить також від часу, оскільки концентрації реагуючих речовин у замкнутих хімічних елементах з часом змінюються. Для заданого інтервалу часу можна ввести поняття про середню швидкість (інтенсивність) реакції $\bar{\upsilon}$:

$$\bar{\upsilon} = (N_{i_п} - N_{i_к})/[V(\tau_к - \tau_п)]$$

де $N_{i_п}$ і $N_{i_к}$ — кількості молів *i*-го реагенту в початковий $\tau_п$ і кінцевий $\tau_к$ моменти часу; *V* — об'єм реакційного елемента.

За умови, що $\tau_к - \tau_п = \Delta\tau \to 0$, дістанемо значення миттєвої (істинної) швидкості реакції, яка називається *швидкістю хімічної реакції в даний момент часу:*

$$\upsilon_i = -(1/V)dN_i/\boldsymbol{d\tau} \qquad (10.2)$$

Якщо гомогенний процес відбувається при сталому об'ємі, величину *V* можна внести під знак диференціалу:

$$\boldsymbol{\upsilon_i} = -\frac{1}{V}\frac{\boldsymbol{dN_i}}{d\tau} = -\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\boldsymbol{N_i}}{V}\right) = -\frac{\boldsymbol{dc_i}}{d\tau} \qquad ____ (10.3)$$

Проте цей вираз не може бути загальним визначенням поняття про швидкість хімічної реакції. Дійсно, при змінному в ході процесу об'ємі *V* і використанні молярно-об'ємної концентрації *c = N/V* справедливий вираз

$$d\boldsymbol{c}/\boldsymbol{d\tau} = (1/V)dN/\boldsymbol{d\tau} - (N/V^2)dV/\boldsymbol{d\tau} \qquad (10.4)$$

Величина $d\mathbf{c}/\boldsymbol{d\tau}$ в цьому випадку пов'язана не тільки з числом елементарних актів хімічного перетворення, але й із залежністю, згідно з якою змінюється і об'єм середовища. Не виключено, що ця зміна може відбуватися довільно, без будь-якого зв'язку з хімічними змінами. Класичним прикладом цього є реакція в циліндрі з керованим поршнем (рухома стінка реактора). У технології неорганічних речовин реакція в газовій фазі при змінному об'ємі має місце в циркуляційній схемі виробництва контактної сірчаної кислоти з сірки. За цією схемою, хімічний процес горіння (або довипалювання) пари сірки в технічному кисні із зміною в процесі реакції кількості молів відбувається в системі реакторів і комунікацій між ними за умови приблизно сталого тиску.

Вираз для $d\mathbf{c}/\boldsymbol{d\tau}$ можна дістати і з функціональної залежності *c = f(N,V):*

$$d\boldsymbol{c}/\boldsymbol{d\tau} = (\partial c/\partial\tau)_V + (\partial c/\partial\tau)_N. \qquad (10.5)$$

Із зіставлення рівнянь (10.4) і (10.5) матимемо

$$(\partial c/\partial\tau)_V = (1/V)dN/\boldsymbol{d\tau}. \qquad (10.6)$$

Порівнюючи вираз (10.6) з виразом для миттєвої швидкості хімічної реакції (10.2), матимемо

$$\upsilon_i = -(\partial c_i/\partial\tau)_V. \qquad (10.7)$$

Цим рівнянням особливо зручно користуватися при розгляданні реакцій у розчинах, оскільки зміною об'єму розчину в ході реакції можна знехтувати.

Рівняння (10.2), (10.3), (10.7) визначають швидкість реакції відносно *i*-го реагенту (вихідної речовини). Через зменшення кількості його молів внаслідок реакції похідні в цих рівняннях мають від'ємні значення. Тому в правій частині рівнянь поставлено знак «мінус», необхідний для того, щоб сама швидкість була додатною величиною. При віднесенні швидкості до довільного продукту реакції знак «мінус» у рівняннях не

ставиться.

Числові значення швидкості реакції, що виражена відносно різних її компонентів, не будуть однаковими. Якщо в ході реакції зберігається стехіометричне рівняння

$$\sum_{i=1}^{l} \nu_i A_i = \sum_{i=1}^{m} \nu'_j R_j$$

(де ν_i , ν'_j — стехіометричні коефіцієнти; A_i — реагенти; R_j — продукти реакції), то між змінами кількості молів речовин і, отже, змінами концентрацій (при V = const) виконуються співвідношення

$$-\frac{1}{\nu_1 V}\cdot\frac{dN_{A_1}}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_2 V}\cdot\frac{dN_{A_2}}{d\tau} = \cdots = -\frac{1}{\nu_l V}\cdot\frac{dN_{A_l}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_1 V}\cdot\frac{dN_{R_1}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_2 V}\cdot\frac{dN_{R_2}}{d\tau} = \cdots$$
$$= \frac{1}{\nu'_m V}\cdot\frac{dN_{R_m}}{d\tau};$$

$$-\frac{1}{\nu_1}\cdot\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_2}\cdot\frac{dc_{A_2}}{d\tau} = \cdots = -\frac{1}{\nu_l}\cdot\frac{dc_{A_l}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_1}\cdot\frac{dc_{R_1}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_2}\cdot\frac{dc_{R_2}}{d\tau} = \cdots = \frac{1}{\nu'_m}\cdot\frac{dc_{R_m}}{d\tau}.$$

У загальному випадку швидкість реакції визначається як

$$\upsilon_{\nu i} = \pm\frac{1}{\nu_i V}\cdot\frac{dN_i}{d\tau},$$

де ν_i — стехіометричний коефіцієнт довільно вибраного реагенту або продукту реакції; $\upsilon_{\nu i} = \upsilon_i/\nu_i$(тоді швидкість матиме однакові значення, незалежно від того, до якого з реагентів чи продуктів реакції її віднести).

Молекулярність і порядок реакції. Первинні дані кінетичних експериментів представлені, як правило, набором концентрацій хімічних компонентів реагуючої системи (або деяких пропорціональних їм величин) при різних значеннях тривалості реакції. За цими даними будують криву залежності концентрації від часу (графік c — τ), як показано на рис. 10.1 для реагенту *A*. Діставши серію таких експериментальних кривих з різними початковими концентраціями реагентів, виводять *диференціальне* (що подає швидкість реакції як функцію концентрації) або *інтегральне* (що подає концентрацію компонента як функцію часу) рівняння швидкості.

Підхід до експериментального рівняння швидкості залежить від того, що ставиться за мету: моделювання й оптимізація виробничих хіміко-технологічних процесів чи з'ясування механізму реакції. У першому випадку достатньо знайти аналітичну залежність швидкості від концентрації, у другому — рівняння швидкості повинно давати уявлення про молекулярний рівень ходу реакції. Це передбачає виявлення окремих елементарних стадій (елементарних реакцій), що відбуваються одночасно і послідовно у переважній більшості хімічних процесів, які описуються сумарним стехіометричним рівнянням реакції. Останнє відображує тільки початковий і кінцевий стани процесу і фактично є символічним вираженням його матеріального балансу (закон збереження маси).

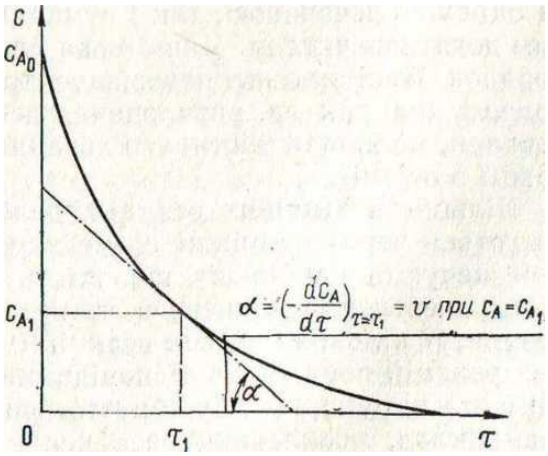


Рис. 10.1. Графічна залежність зміни кон центрації *c* реагенту *A* з часом τ

Реакції, що відбуваються в одну стадію в результаті елементарного акту хімічної взаємодії, називаються *простими (елементарними). Молекулярність простої реакції* (це поняття правомірне тільки для такої реакції) *дорівнює кількості молекул вихідних речовин, що одночасно беруть участь у елементарному акті хімічної взаємодії.* Якщо перетворення зазнає одна молекула (реакції розкладання, внутрішньомолекулярні перегрупування), реакція називається *мономолекулярною.* Найчастіше реакції бувають *бімолекулярними,* коли молекулярна взаємодія між двома частинками прямо приводить до утворення кінцевого продукту. Ймовірність одночасного зіткнення багатьох частинок дуже мала, тому тримолекулярні реакції трапляються рідко, а чотиримолекулярні взагалі невідомі.

Молекулярність реакції можна пов'язати із стехіометричним рівнянням, якщо воно точно відображує механізм реакції, тобто для випадку елементарних реакцій. Наприклад, розкладання оксиду азоту (IV) $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ і синтез йодоводню $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ відбуваються як бімолекулярні акти хімічного перетворення. Стехіометричні рівняння цих реакцій відповідають їхній дійсній одностадійпості, і на основі цих рівнянь можна визначити молекулярність реакцій. Зворотний приклад — невідповідність стехіометричного рівняння синтезу хлороводню $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ механізму цього багатостадійного процесу. Спираючись на це рівняння, молекулярність простих реакцій, що є послідовними стадіями синтезу хлороводню, визначити неможливо.

Якщо розглядати швидкість реакції за ізобарних та ізотермічних умов, то до макроскопічних параметрів, від яких вона залежить, слід віднести концентрації реагуючих речовин. Для простої реакції її порядок n_i *за* речовиною *i* (степінь, у якому концентрація даної речовини входить у вираз основного постулату хімічної кінетики (10.1)) співпадатиме з його стехіометричним коефіцієнтом у рівнянні хімічної реакції: $n_i = \nu_i$.

Сума показників степенів у кінетичному рівнянні за всіма вихідними

компонентами називається *загальним* (сумарним) *порядком реакції;* він визначає характер залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Для елементарних реакцій порядок звичайно співпадає з їхньою молекулярністю. При цьому як порядок за окремою речовиною, так і сумарний порядок реакції завжди є цілим додатним числом. Якщо мова йде про окрему стадію процесу, то порядок її ніколи не перевищує трьох. Існують реакції *нульового порядку* (наприкад, розкладання деяких сполук на поверхні різних речовин, коли швидкість розкладання не залежить від їхньої концентрації в об'ємі).

Більшість хімічних реакцій, далеких від стану рівноваги, здійснюються через проміжні елементарні стадії, які в заданих умовах забезпечують найбільшу швидкість реакції або найбільшу ймовірність досягнення кінцевого стану. Сумарна хімічна реакція — це результат кількох простих реакцій (моно- і бімолекулярних). Для таких реакцій порядок за відповідними реагентами не співпадає з коефіцієнтами сумарного (у «брутто»-записі) стехіометричного рівняння. Наприклад, розкладання пероксиду водню $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ повинно було б відбуватися як реакція другого порядку. Проте насправді порядок цієї реакції змінюється залежно від умов її здійснення і може бути першим або дробовим. Останнє свідчить, що реакція відбувається кількома шляхами або через різні проміжні стадії. Тільки тоді, коли реакція відбувається нескінченно повільно, коли система з початкового стану переходить у кінцевий стан термодинамічним квазірівноважним (квазістатичним) шляхом або коли реакція перебуває в стані, що нескінченно близький до хімічної рівноваги, вона може розвиватися і малоймовірним шляхом, тобто шляхом безпосереднього одностадійного перетворення (тоді $n_i = \nu_i$).

Порядок реакції не збігається з її молекулярністю і в тих випадках, коли за умовами експерименту різниця між концентраціями реагентів дуже велика. В загальному випадку для багатостадійних хімічних реакцій їхні порядки за окремими реагентами можуть виражатися цілими або дробовими числами (додатніми або від'ємними). Звичайно, молекулярність не може бути дробовою (або нульовою), оскільки вона стосується механізму реакції, а не рівняння, що описує цю реакцію.

На практиці порядки реакцій за окремими компонентами (парціальні порядки) можна визначити методом ізоляції, згідно з яким усі реагенти, крім одного (наприклад, *A*), беруть з таким надлишком, що концентрації надлишкових реагентів (чи реагенту) залишаються практично сталими в ході реакції і тому їх можна ввести в константу швидкості; це дає нову, ефективну константу швидкості $k_{\text{еф}}$:

$$\upsilon_A = k_{\text{еф}} c_A^{n_A} \tag{10.8}$$

В цьому випадку реакція відбувається в умовах псевдо-*n*-го порядку. Щоб мати числове значення n_A, рівняння (10.8) переводять у логарифмічну форму

$$lg\upsilon_A = lgk_{\text{еф}} + n_A lgc_A$$

будують прямолінійну графічну залежність $lg\upsilon_A$ від lgc_A і знаходять, тангенс кута її нахилу, що відповідає n_A. Так само можна визначити порядок реакції за всіма іншими реагентами. Для цього кожний з них почергово треба вважати таким компонентом, що реагує при низькій концентрації.

Експериментальні рівняння швидкості типу (10.1), одержані емпіричним або напівемпіричним шляхом, можуть мати фізичний зміст за умови, що парціальні порядки

реакцій — це додатні цілі числа,. Перший і другий порядки реакцій можуть свідчити про наявність елементарних процесів, проте це не обов'язково, оскільки в реакції можуть брати участь, наприклад, і молекули розчинника. Зробити однозначний висновок про таку участь за виразом швидкості реакції неможливо: розчинник найчастіше присутній у великому надлишку, а у вираз швидкості входять тільки ті реагенти, концентрації яких істотно змінюються в ході реакції. Крім цього, якщо парціальні порядки виражені дробовими або від'ємними числами, неможливо зробити однозначні висновки, що мають фізичний зміст, про механізм реакції,, за винятком того, що реакція досить складна (дробові порядки є «уявними», тобто формальними).

Крім дробових порядків реакцій бувають випадки, коли диференціальне рівняння швидкості на початку реакції відрізняється від такої самої залежності на пізніших стадіях. Для таких випадків навіть вводять поняття про порядок реакції відносно концентрації («концентраційний» порядок) і порядок реакції відносно часу («часовий» порядок). і, нарешті, відомі реакції змінного порядку, загальний порядок яких змінюється в ході процесу.

Залежність швидкості реакції від температури. Константа швидкості. Енергія активації. У рівнянні (10.1), яким виражається основний *постулат* хімічної кінетики, коефіцієнт пропорціональності *k* не залежить від концентрації реагуючих речовин. Фізичний зміст його можна знайти, якщо прийняти, що всі концентрації дорівнюють одиниці, тобто $c_A = c_B = c_D = 1$. За цих умов $\upsilon = k$. Отже, множник *k*, що називається *константою швидкості хімічної реакції,* або іноді *питомою швидкістю реакції,* показує, з якою швидкістю відбувається ця реакція, якщо концентрації реагуючих речовин сталі і дорівнюють одиниці.

Відомо, що швидкість переважної більшості хімічних реакцій, крім надзвичайно рідкісних випадків, швидко збільшується з підвищенням температури. Саме тому нагрівання є засобом, що дуже поширений у хімічній технології.

Через які величини, що входять у рівняння основного закону кінетики (10.1), температура впливає на швидкість гомогенної реакції? В принципі, цей вплив міг би виявлятися через зміну концентрації[4], показників степенів n_1, n_2, n_3 і, нарешті, через зміну константи швидкості *k*. Проте експериментальні дані свідчать, що можлива зміна швидкості внаслідок перших двох причин, як правило, незначна. В основному температура впливає на константу швидкості. Тому, якщо говорять про вплив температури на швидкість гомогенної реакції $\upsilon = f(T, c)$ мають на увазі зміну константи швидкості *k:*

$$\upsilon = k(T) f_1(c_A, c_B, c_D). \qquad \textbf{(10.9)}$$

Фактор, що враховує вплив температури в кінетичному рівнянні (10.9), або константу швидкості реакції можна передати за допомогою рівняння Арреніуса[5]:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \qquad (10.10)$$

де *A* і *B* — характерні для даної реакції сталі, що не залежать від температури.

---

[4] Наприклад, за рахунок збільшення об'єму розчину при нагріванні і відповідного зменшення концентрацій розчинених речовин.

[5] Рівняння в 1878 р. запропонував Едвард Гуд, а в 1889 р. теоретично обгрунтував шведський вчений Сванте Арреніус.

Ця залежність добре узгоджується з експериментальними даними в широкому діапазоні температур для хімічних реакцій, що відбуваються в газовій і рідкій фазах. Відхилення від рівняння (10.10) звичайно свідчать про складний хід реакції, зміну її механізму тощо.

С. Арреніус обгрунтував своє рівняння теоретично, виходячи з термодинамічного співвідношення, що визначає залежність константи хімічної рівноваги від температури і відоме як ізобара або ізохора Вант-Гоффа

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{Q_p}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{Q_V}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Без індексів, що характеризують умови, при яких відбувається процес, рівняння ізобари й ізохори записуються однаково:

$$d \ln K/dT = Q/(RT^2)$$

де K — константа хімічної рівноваги.

Підставимо замість константи рівноваги відношення констант швидкостей реакцій, що відбуваються в протилежних напрямках, тоді

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{Q}{(RT^2)} \qquad \textbf{(10.11)}$$

Виразимо теплоту реакції через різницю двох величин, які належать до реакцій, що відбуваються в протилежних напрямках:

$$Q = E_1 - E_2$$

Тоді вираз (10.11) можна записати так:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{(RT^2)} - \frac{E_2}{(RT^2)} \qquad (10.12)$$

З точністю до сталої величини C можна вважати, що доданки лівої і правої частин рівняння (10.12) попарно дорівнюють один одному:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{(RT^2)} + C \qquad (10.13)$$

$$\frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{(RT^2)} + C \qquad (10.14)$$

Експериментально доведено, що стала C практично дорівнює нулю. Тому, відкидаючи індекси, рівняння (10.13) і (10.14) можна записати так:

$$d \ln K/dT = E/(RT^2) \qquad (10.15)$$

Співвідношення (10.15) є рівнянням Арреніуса в диференціальній формі. Величина E називається *арреніусівською енергією активації.* Її можна розглядати як енергетичний бар'єр, подолати який можуть лише активні молекули, що мають надлишковий (необхідний для участі в хімічній реакції) запас енергії порівняно з середньою енергією молекул вихідних речовин.

Інтегрування рівняння (10.15) з використанням невизначеного інтеграла, якщо вважати, що E не залежить від температури, дає залежність (10.10):

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \qquad (10.16)$$

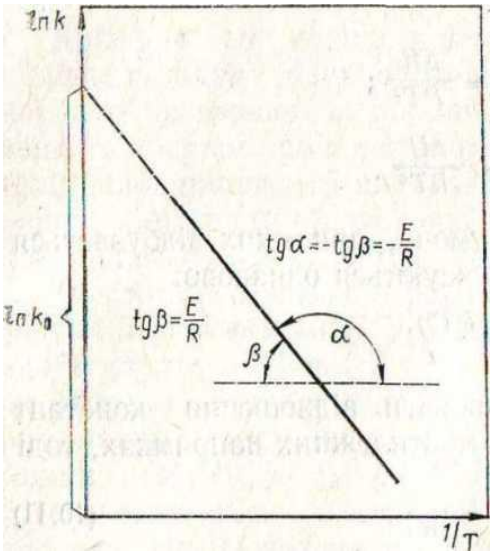


Рис. 10.2. Залежність логарифма константи швидкості хімічної реакції від оберненої температури згідно зрівняннями Арреніуса

де $\boldsymbol{k_0}$ — константа інтегрування.

Якщо порівняти це рівняння з емпіричним рівнянням (10.10), можна впевнитись, що функціонально вони повністю збігаються.

Очевидно, що

$E/R = A$ і $\ln k_0 = B$.

Значення енергії активації можна дістати з експериментальних даних, скориставшись величинами $\ln k$ і $1/T$ як змінними і побудувавши графік їх залежності в прямокутній системі координат. Якщо справджується рівняння Арреніуса, на графіку маємо пряму лінію (рис. 10.2). За кутом нахилу цієї прямої в координатах $\ln k = f(1/T)$, що називаються *арреніусівськими,* визначають енергію активації реакції

$$E = 8{,}314|\mathrm{tg}\alpha|m,$$

де m — відношення масштабу по осі

абсцис до масштабу по осі ординат.

Відрізок, що відсікається продовженням прямої (її, як правило, будують не менше ніж для чотирьох значень температури) на осі ординат, відповідає $\ln k_0$. На практиці k_0 таким способом визначають рідко, оскільки, щоб дістати точну величину, екстраполяцію до нескінченної температури необхідно вести занадто довго. Тому k_0 обчислюють за відомим значенням E і набором значень k і T, які підставляють у рівняння (10.16).

Енергію активації можна також розрахувати, знаючи константу швидкості при двох значеннях температури. Якщо вираз (10.15) про- інтегрувати від T_1 до T_2, матимемо:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{E}{R}\cdot\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}$$

деk_1 і k_2 — відповідно константи швидкості хімічної реакції при температурах T_1 і T_2. Отже,

$$E = R\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\ln\frac{k_2}{k_1} = 2{,}303R\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\lg\frac{k_2}{k_1}.$$

(10.17)

Приклад 10.1 Для розкладання йодоводню за реакцією $2HI \rightarrow H_2 + I_2$

T, K	k,см$^3 \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ с$^{-1}$	lgk
556	$3{,}516\cdot 10^{-4}$	-3,453
781	39,54	1,597

Визначити значення сталої $\boldsymbol{\ln k_0}$ для цих температур.

Розв'язування.

$$\boldsymbol{E = 2{,}303}\cdot 8{,}314\frac{556\cdot 781}{781-556}(1{,}597 - 3{,}453) = 186\,649.\text{Дж/моль.}$$

Отже, для утворення 1 моль активної модифікації йодоводню із звичайних

молекул необхідно витратити 186,649 кДж енергії.

З рівняння (10.16) визначимо сталу $\ln \boldsymbol{k_0}$ для двох значень температури: для 556 К $\ln \boldsymbol{k_0}$= 32,43; для 781 К $\ln \boldsymbol{k_0}$ = 32,42, тобто маємо практично однакові значення, що свідчить про дійсну сталість $\ln \boldsymbol{k_0}$ в досить широкому діапазоні температур.

Слід зазначити, що метод обчислення *E* за двома значеннями констант *k* менш надійний, ніж графічний, де залежність *k*(*T*) виявляється, як правило, з використанням великої кількості експериментальних даних.

Енергію активації можна визначити і не знаючи константи швидкості. Дійсно, якщо реакцію вести при двох різних значеннях температури T_1 і T_2 і однакових концентраціях реагентів, то, записуючи відношення швидкостей реакції як

$$\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2} = \frac{k_1 f(c)}{k_2 f(c)}$$

бачимо, що $\upsilon_1/\upsilon_2 = k_1/k_2$. Тоді з урахуванням формули (10.17) енергія активації дорівнюватиме

$$E = \frac{R\ln(\upsilon_2/\upsilon_1)}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}} \qquad (10.18)$$

Такий розрахунок становить певний інтерес, оскільки є одним з методів перевірки справджуваності пропонованого кінетичного рівняння. Збіг значення *E*, визначеного за рівнянням (10.18), із значенням, одержаним із залежності $\ln k$ від $1/T$ свідчить про вірогідність вибраного кінетичного рівняння.

Потенціюючи рівняння Арреніуса в інтегральній формі (10.16), дістанемо його в експоненціальному вигляді:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \qquad (10.19)$$

де $\boldsymbol{k_0}$ — передекспоненціальний множник (він же фактор частоти, або фактор зіткнень).

При цьому експоненту $\boldsymbol{k_0}$ можна розглядати як екстраполяційне значення константи швидкості:

$$k \to \boldsymbol{k_0} \text{ при } T \to \infty \text{ і } k \to \boldsymbol{k_0} \text{ при } E \to 0.$$

У граничному випадку, при *E* = 0 (коли реакційноздатні всі частинки) $k = \boldsymbol{k_0}$.

Докладне вивчення механізму хімічних реакцій свідчить, що арреніусівська схема:

Вихідні молекули — Активні молекули — Продукти реакції спрощена. Реальні хімічні процеси складаються з великої кількості елементарних актів активації, дезактивації і взаємодії молекул, іонів і радикалів, що часто відбуваються за ланцюговим механізмом, причому важливу роль відіграють різні електронні і квантово-молекулярні ефекти. Тому емпіричну енергію активації, визначену за даними для сумарної швидкості реакції, опрацьованими за рівнянням Арреніуса, називають *уявною, ефективною, дослідною енергією активації*.

Розглянемо більш сувору інтерпретацію елементарного механізму хімічних взаємодій і фізичного змісту емпіричних констант $\boldsymbol{k_0}$ і *E* рівняння Арреніуса. Прийняті на цей час теорії хімічної взаємодії — теорія зіткнень і теорія активованого комплексу (перехідного стану, абсолютних швидкостей реакцій), в принципі, підтверджують

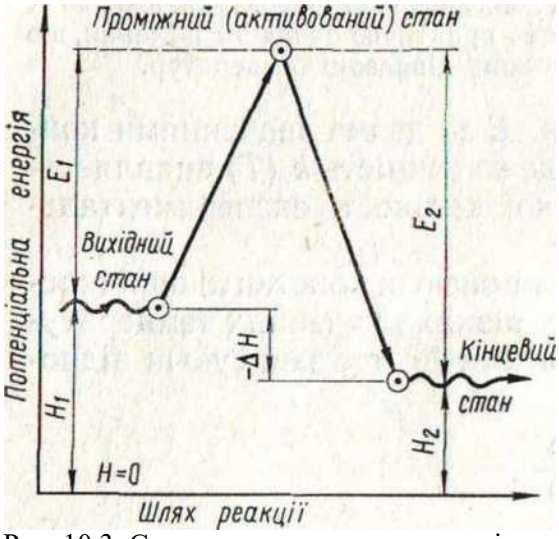


Рис. 10.3. Схема енергетичних переходів під час здійснення хімічної реакції

характер залежності константи швидкості реакцій від температури, що випливає з рівняння Арреніуса.

За теорією зіткнень, швидкість реакції дорівнює добутку числа зіткнень на вираз, який враховує, що ефективними є тільки зіткнення молекул з певним, достатнім для утворення активованого стану, рівнем енергії. Що таке активований стан, пояснимо трохи пізніше. Проте можна дістати про нього деяке уявлення, якщо проаналізувати рис. 10.3.

Хімічну реакцію, що відбувається при P= const, можна подати як перехід вихідних речовин з рівнем енергії H_1 в кінцеві продукти з рівнем енергії H_2 із зміною ентальпії (або Q_p— теплового ефекту реакції). Отже, величина — ΔH дорівнює різниці ентальпій вихідних речовин і кінцевих продуктів реакції: — $\Delta H = H_1 — H_2$, що відраховуються від певного рівня, прийнятого за нульовий ($H = 0$) [6].

Для того щоб відбулася реакція[7], необхідно, щоб частинки, які взаємодіють між собою, мали енергію, достатню для утворення активованого стану (комплексу). Ця енергія і є енергією активації. З рис. 10.3 бачимо, що перехід з вихідного станув кінцевий можливий, якщо витрачається енергія активації E_1 а зворотний перехід— якщо ***витрачається енергія активації E_2. Рзниця*** енергій активації реакцій, що відбуваються в прямому і зворотному напрямках, дорівнює ентальпії реакції $\Delta H = E_1—E_2$.

Отже, тут одночасно показано, що хоч між тепловим ефектом реакції та енергією її активації функціонального взаєм зв'язку в загальному випадку і немає (перша величина визначається за вихідним і кінцевим станами реагуючої системи, друга — реакційним шляхом перетворення), проте розрахункові співвідношення в кінцевій різниці між ними є. Для ряду подібних процесів (реакцій) спостерігається паралелізм у зміні ΔH і енергії активації E_1 прямої реакції.

Число зіткнень (достатньо тісного зближення) z молекул і кількість молекул одного виду z', що стикаються в бімолекулярному процесі за одиницю часу в одиниці об'єму, визначається простими співвідношеннями з кінетичної теорії газів (їх виведення можна знайти в підручниках з фізичної хімії), де реагуючі молекули розглядаються як тверді кульки, що не мають сил притягання одна до одної:

$$z = (1/2)z' = (1/2)\sqrt{2}\pi\sigma^2 n^2 \overline{\omega}; \qquad (10.20)$$

---

[6] Прийняте термодинамічне позначення—додатною вважається теплота, що поглинається.

[7] Шлях (координата) реакції на рис. 10.3 відповідає шляху окремої молекули, а не загальній поведінці усіх частинок, що є в реакторі. Якби всі реагуючі частинки одночасно подолали енергетичний бар'єр, це б не узгоджувалося з другим законом термодинаміки. Разом з цим координата енергії відображує термодинамічні властивості реагуючої системи, тобто середні зміни енергії великої кількості частинок.

$$z' = 2z = \sqrt{2}\pi\sigma^2 n^2 \bar{\omega}, \qquad (10.21)$$

де z — число зіткнень молекул за 1 с в 1 см^3; а — діаметр молекули (ефективний діаметр зіткнень); *n* — число молекул в 1 см^3; $\bar{\boldsymbol{\omega}}$ — середня швидкість поступального руху молекул, см/с; множник 1/2 в рівнянні (10.20) означає (при переході від z'), що в кожному зіткненні беруть участь дві молекули.

З кінетичної теорії газів і теореми Максвелла випливає:

$$\sqrt{\bar{\boldsymbol{\omega}}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1{,}58 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}};\ \bar{\boldsymbol{\omega}} = 0{,}921\sqrt{\bar{\boldsymbol{\omega}}^2}.$$

Підставимо вираз для середньої швидкості в рівняння (10.21),

тоді

$$z' = 2z = 6{,}\mathbf{5} \cdot \mathbf{10^4}\pi\sigma^2 n^2 \sqrt{\boldsymbol{T/M}}, \qquad (10.22)$$

де *M* — маса одного моля реагуючої речовини.

Якщо стикаються і реагують різні молекули, то для z′ і z матимемо дещо інші вирази. Наприклад, для бімолекулярної реакції типу *A* + *B* → *D*

$$z_{AB} = z'_A = z'_B = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(8\pi RT\,\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\right)^{0,5}, \qquad (10.23)$$

де $\boldsymbol{z_{AB}}$ — число зіткнень молекул *A з* молекулами *B* в 1 см^3 за 1 с, $\boldsymbol{n_A}$ і $\boldsymbol{n_B}$ число молекул *A* і *B* в 1 см^3; *MA* і *Мв* — маси молів речовин *A* і *B*; $\boldsymbol{\sigma_A}$ і $\boldsymbol{\sigma_B}$— діаметри молекул, см.

Із закону розподілу енергії Максвелла — Больцмана випливає, що якщо при температурі *T* в 1 см^3 газ містить *n* молекул, то число молекул $\boldsymbol{n}_{\text{акт}}$ з енергією, що дорівнює або більша *E*, визначається співвідношенням

$$\boldsymbol{n}_{\text{акт}} = ne^{-E/RT}$$

Такі молекули називають *активними.* Вони характеризуються підвищеною кінетичною енергією поступального руху, атомами, що перебувають на більш високих коливальних рівнях, або електронами, що розміщуються на більш високих енергетичних рівнях.

Через те що кількість молекул в одиниці об'єму і число їх зіткнень зв'язані однозначними залежностями (10.20) і (10.23), можна записати:

$$z_{\text{акт}} = ze^{-E/RT}.$$

Для бімолекулярної реакції типу *A* + *B* → *D*

$$\upsilon = kc_A c_B \qquad (10.24)$$

Концентрації реагуючих речовин c_A і c_B і число Авогадро N_0:

$$c_A = n_A/N_0\,, c_B = n_B/N_0$$

Підставляючи ці величини в рівняння (10.24), матимемо:

$$\boldsymbol{\upsilon = k n_A n_B / N_0{}^2}. \qquad \textbf{\textit{(10.25)}}$$

Якщо швидкість цієї реакції визначити як число молів, що реагують в 1 см^3 за 1 с, то

$$\boldsymbol{\upsilon} = \mathrm{z}_{AB,\text{акт}}/\boldsymbol{N_0}. \qquad \textbf{(10.26)}$$

Підставимо вираз (10.23) в (10.26):

$$\upsilon = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{d\tau} = \frac{1}{N_0}\boldsymbol{n_A n_B}\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(\boldsymbol{8\pi RT}\,\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\right)^{0,5} e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \textbf{(10.27)}$$

Прирівнюючи рівняння (10.25) і (10.27), знаходимо:

$$k = N_0 \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(8\pi RT \frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\right)^{0,5} e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (10.28)$$

Скориставшись рівнянням (10.22) і використовуючи міркування, наведені вище, дістанемо вираз для константи швидкості бімолекулярної реакції розпаду речовини типу $2A \rightarrow B + D$:

$$k = 6,5 \cdot 10^4 N_0 \sigma^2 \sqrt{T/M}\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \textbf{(10.29)}$$

Отже, кінетична теорія дає можливість виявити фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції, а також встановити, що передекспоненціальний множник залежить від температури. Дійсно, якщо вилучити з (10.28) і (10.29) незмінні складові, матимемо:

$$k = \text{const}\, T^{0.5} e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \textbf{(10.30)}$$

Залежність передекспоненціального множника від температури підтверджується і теорією активованого комплексу. Тому, позначаючи сталу в рівнянні (10.30) через A_0, запишемо вираз для k в загальному вигляді

$$k = A_0\, T^m e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \textbf{(10.31)}$$

Значення показника степеня m визначається типом реакції, що розглядається. Воно залежить також від того, яка з теорій хімічної взаємодії використовується для інтерпретації механізму хімічної реакції. Як уже встановлено, для бімолекулярної реакції значення m, розраховане на основі теорії зіткнень, дорівнює 0,5; розрахунок з залученням теорії активованого комплексу дає m = 1.

Розрахунок енергії активації за рівнянням Арреніуса

$$\ln k = \text{const} - E/(RT)$$

порівняно з розрахунком за рівнянням (10.31) дає дещо інші результати.

Прологарифмуємо вираз (10.31)

$$\ln k = \ln A_0 + m \ln T - E/(RT)$$

Одержане рівняння продиференціюємо за T:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$

Порівняємо його з логарифмічним рівнянням Арреніуса, поданим у диференціальному вигляді:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{\text{Ap}}}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$

Отже, матимемо

$$E_{\text{Ap}} = mRT + E$$

Розділ 5

РОЗРАХУНОК СКЛАДУ РІВНОВАЖНОЇ СУМІШІ ДЛЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

5.7. Розрахунок складу рівноважної суміші простих ідеальних газових систем

Вихідними даними для розрахунку є технологічні параметри, за яких відбувається процес: температура, тиск, склад вихідної газової суміші, числове значення константи рівноваги хімічної реакції при заданих технологічних параметрах. Розрахунок складу рівноважної суміші полягає у визначенні концентрації вихідних речовин І продуктів реакції при досягненні системою стану рівноваги. Суть розрахунку полягає в розв'язуванні рівняння закону діючих мас, коли відомі вихідні дані.

Розглянемо реакцію, що відбувається в газовій фазі за стехіометричним рівнянням

$$aA + bB + \ldots + I \rightarrow sS + rR + \ldots \qquad (5.1)$$

За законом діючих мас, константу рівноваги K_p для даної реакції записують рівнянням (5.2), оскільки інертні домішки / безпосередньо в хімічній реакції участі не беруть

$$Kp = \frac{p_R^r + p_S^s}{p_A^a + p_B^b} \qquad (5.2)$$

де P_R, P_S, P_A, P_B — рівноважні парціальні тиски відповідно продуктів реакції і вихідних речовин.

У поданому вигляді з чотирма невідомими рівняння закону діючих мас нерозв'язне. Однак, відповідно до закону Дальтона, для ідеальних газів справджується співвідношення

$$p_i = N_i * p = \frac{n_i}{\sum n_i} * p \qquad (5.3)$$

Підставляючи (5.3) в (5.2), дістанемо:

$$Kp = \frac{N_R^r + N_S^s}{N_A^a + N_B^b} * \mathrm{p} * \Delta\nu \qquad (5.4)$$

N_i- молярна частка *i*-го компонента; *p* — загальний тиск у системі (відомий технологічний параметр); Δν — сума стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції (5.1).

У термодинаміці стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції беруть зі знаком плюс, вихідних компонентів — зі знаком мінус. Стехіометричний коефіцієнт інертних домішок дорівнює нулю; $\Delta\nu = r + s - a - b$.

Розв'язати рівняний (5.4) можна лише в тому випадку, якщо молярні частки компонентів реакційної суміші вдасться подати через одну невідому величину. Стехіометричне рівняння реакції (5.1) дає змогу виразити молярну частку кожного компонента у стані рівноваги системи через молярну частку будь-якого довільно вибраного компонента реакції. Для цього за допомогою стехіометричного рівняння встановлюють функціональну залежність між прореагованою кількістю довільно вибраного компонента і прореагованими кількостями інших компонентів реакції. Таку функціональну залежність можна встановити за допомогою понять глибини проходження реакцій, ступеня перетворення й іншими способами, розглянутими далі.

5.8. Використання поняття глибини проходження реакції для розрахунку складу рівноважної суміші

Відповідно до стехіометричного рівняння реакції кількості молів реагуючих речовин пропорційні стехіометричним коефіцієнтам рівняння реакції

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_R}{r} = \cdots = \frac{dn_i}{i} = d\xi$$

Величина $d\xi$ характеризує глибину проходження реакції (5.1). У вихідному стані, до початку реакції, $\xi = 0$. У випадку перетворення a і b моль вихідних речовин у r і s моль продуктів, тобто коли реакція відповідно до стехіометричного рівняння завершиться, $\xi = \frac{n_i}{i}$. В інтегральному вигляді це рівняння можна подати виразом

$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_R}{r} = \cdots = \frac{\Delta n_i}{i} = \Delta\xi$$

або

$$\frac{n_{A_0} - n_A}{a} = \cdots = \frac{n_{i_0} \pm n_i}{i} = \Delta\xi$$

де n_{i_0} — кількість молів i-го компонента у вихідній суміші; n_i — кількість молів i-го компонента в стані рівноваги.

Кількість молів i-го компонента в стані рівноваги можна виразити, використовуючи поняття глибини проходження реакції, так:

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A_0} - a * \Delta\xi \\ n_B &= n_{B_0} - b * \Delta\xi \\ n_R &= n_{R_0} - r * \Delta\xi \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ n_i &= n_{i_0} - i * \Delta\xi \end{aligned} \qquad (5.5)$$

Сума молів компонентів реакції у стані рівноваги визначається почленним підсумовуванням рівнянь (5.5)

$$\sum n_i = \sum n_{i_0} \pm \Delta\upsilon i * \Delta\xi \qquad (5.6)$$

З урахуванням рівнянь (5.5) та (5.6) молярну частку i-го компонента в стані рівноваги можна записати за допомогою виразів

$$\mathrm{N_A} = \frac{n_A}{\sum n_i} = \frac{n_{A_0} - a * \Delta\xi}{\sum n_{i_0} + \Delta\nu * \Delta\xi};$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$N_S = \frac{n_S}{\sum n_i} = \frac{n_{S_0} - s * \Delta\xi}{\sum n_{i_0} + \Delta\nu * \Delta\xi};$$

Підставивши значення молярних часток компонентів у рівняння (5.4) і згрупувавши члени, дістанемо вираз

$$\mathrm{Kp} = \frac{(n_{R_0} + r*\Delta\xi)^r * (n_{S_0} + s*\Delta\xi)^s}{(n_{S_0} + a*\Delta\xi)^a * (n_{B_0} + b*\Delta\xi)^b} * \frac{\mathrm{p}^{\Delta\nu}}{(\sum n_{i_0} + \Delta\nu*\Delta\xi)^{\Delta\nu}} \qquad (5.7)$$

Рівняння (5.7) у загальному вигляді є поліномом n-го ступеня з одним невідомим $\Delta\xi$.

Розв'язують таке рівняння, наприклад, методом ділення відрізка пополам.

5.9. Використання поняття ступеня перетворення для розрахунку складу рівноважної суміші

Поняття ступеня перетворення при розрахунку складу рівноважної суміші використовують для вираження молярної частки компонентів суміші. Зменшення кількості невідомих у рівнянні закону діючих мас досягають за допомогою вираження молярної частки i-го компонента суміші через ступінь перетворення довільно вибраного компонента. Для визначення функціональної залежності молярної частки компонента у рівноважній суміші від ступеня перетворення довільно вибраного компонента використовують метод складання матеріального балансу.

Відповідно до стехіометричного рівняння кількості речовини A_y що прореагувала, і утворених продуктів R або S пов'язані співвідношенням

$$dn_A = \frac{a}{b} * dn_B = \frac{a}{r} * dn_R = \cdots$$

або в інтегральній формі

$$n_{A_0} - n_A = \frac{a}{b} * \left(n_{B_0} - n_B\right) = \frac{a}{r} * \left(n_{R_0} - n_R\right) = \cdots \qquad (5.8)$$

Таблиця 5.1. Матеріальний баланс хімічної реакції (стан рівноваги)

Компонент	n_0^*, моль	Δn^*, моль	$n_р^*$, моль
A	n_{A_0}	$-\frac{a}{a} * n_{A_0} * X_A$	$n_{A_0} - \frac{a}{a} * n_{A_0} * X_A$
B	n_{B_0}	$-\frac{b}{a} * n_{A_0} * X_A$	$n_{B_0} - \frac{b}{a} * n_{A_0} * X_A$
R	n_{R_0}	$\frac{r}{a} * n_{A_0} * X_A$	$n_{R_0} + \frac{r}{a} * n_{A_0} * X_A$
S	n_{S_0}	$\frac{s}{a} * n_{A_0} * X_A$	$n_{S_0} + \frac{s}{a} * n_{A_0} * X_A$
Інерти	n_{I_0}	0	n_{I_0}
Сума	$\sum n_{I_0}$	$\frac{\Delta\nu}{a} * n_{A_0} * X_A$	$\sum n_{I_0} + \frac{\Delta\nu}{a} * n_{A_0} * X_A$

Примітка: n_0^* – кількість компонентів у вихідній суміші, Δn^* – зміна кількості компонентів у ході реакції, $n_р^*$ – кількість компонентів у системі в стані рівноваги.

Поділивши рівняння (5.8) на n_{I_0} дістанемо

$$\frac{n_{A_0}-n_A}{n_{A_0}} = \frac{a}{b} * \frac{n_{B_0}-n_B}{n_{B_0}} \qquad (5.9)$$

Ліва частина рівняння (5,9), за означенням, являє собою ступінь перетворення компонента A — X_A:

$$X_A = \frac{a}{b} * \frac{n_{B_0}-n_B}{n_{B_0}} \qquad (5.10)$$

За виразом (5.10) кількості молів компонента B і аналогічно i-го компонента у стані рівноваги можна подати рівняннями

$$n_B = n_{B_0} - \frac{b}{a} * n_{A_0} * X_A$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

$$n_R = n_{R_0} - \frac{r}{a} * n_{A_0} * X_A$$

Складають матеріальний баланс реакції у стані рівноваги, виражений кількістю молів компонентів (табл. 5.1).

Молярну частку довільного компонента, наприклад компонента B, у стані рівноваги відповідно до рівняння матеріального балансу реакції можна подати виразом

$$N_B = \frac{n_B}{\sum n_i} = \frac{n_{B_0} - \frac{b}{a} * n_{A_0} * X_A}{\sum n_{I_0} + \frac{\Delta\nu}{a} * n_{A_0} * X_A}; \qquad (5.11)$$

Поділивши чисельник і знаменник рівняння (5.11) на $\sum n_i$ дістають вираз для молярної частки довільного компонента:

$$N_B = \frac{\frac{n_{B_0}}{\sum n_{I_0}} - \frac{b}{a} * \frac{n_{A_0}}{\sum n_{I_0}} * X_A}{\frac{\sum n_{I_0}}{\sum n_{I_0}} + \frac{\Delta\nu}{a} * \frac{n_{A_0}}{\sum n_{I_0}} * X_A} = \frac{N_{B_0} - \frac{b}{a} * N_{A_0} * X_A}{1 + \frac{\Delta\nu}{a} * N_{A_0} * X_A} \qquad (5.12)$$

Підставивши вирази для молярних часток компонентів реакції, аналогічні (5.12) та

(5.13), у рівняння закону діючих мас (5.4) і згрупувавши члени, дістанемо:

$$Kp = \frac{(N_{R_0} + \frac{r}{a} * N_{A_0} * X_A)^r * (N_{S_0} + \frac{s}{a} * N_{A_0} * X_A)^s}{(N_{A_0} - N_{A_0} * X_A)^a * (N_{B_0} - \frac{b}{a} * N_{A_0} * X_A)^b} * \frac{P^{\Delta\nu}}{(1 + \frac{\Delta\nu}{a} * N_{A_0} * X_A)^{\Delta\nu}}$$

Рівняння (5.14) розв’язують з урахуванням інтервалу зміни ступеня перетворення $-1 \leq X_A \leq 1$.

5.10. Використання закону збереження кількості атомів елементів для розрахунку складу рівноважної суміші

Відповідно до закону збереження кількості атомів елементів у термодинамічних системах із сталою масою реагуючих речовин кількості атомів кожного з елементів, що входять до складу речовин — компонентів реакції, не змінюється.

Припустимо для реакції (5.1), що у вихідній суміші є кількість молів n_{Ao}, n_{Bo}, n_{Ro}, n_{So}, а в суміші у стані рівноваги — кількості молів n_A, n_B, n_R, n_S. Кількість атомів елемента E_k, що входить до складу всіх речовин вихідної суміші, можна подати виразами

$$\begin{aligned} \Sigma E_{1,i} n_{i_0} &= E_{1,A} n_{A_0} + E_{1,B} n_{B_0} + E_{1,R} n_{R_0} + E_{1,S} n_{S_0}; \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Sigma E_{k,i} n_{i_0} &= E_{k,A} n_{A_0} + E_{k,B} n_{B_0} + E_{k,R} n_{R_0} + E_{k,S} n_{S_0}. \end{aligned} \qquad (5.15)$$

Кількість атомів елемента E_k, що входить до складу всіх речовин рівноважної суміші, можна подати аналогічними виразами:

$$\begin{aligned} \Sigma E_{1,i} n_i &= E_{1,A} n_A + E_{1,B} n_B + E_{1,R} n_R + E_{1,S} n_S; \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Sigma E_{k,i} n_i &= E_{k,A} n_A + E_{k,B} n_B + E_{k,R} n_R + E_{k,S} n_S. \end{aligned} \qquad (5.16)$$

Кількість рівнянь у системах (5.15) і (5.16) дорівнює кількості атомів елемента E_k, що входять до складу всіх речовин — компонентів реакції (5.1).

На підставі закону збереження кількості атомів елементів дістанемо

$$\Sigma E_{k,i} n_{i_0} = \Sigma E_{k,i} n_i$$

або з урахуванням систем (5.15) та (5.16):

$$\begin{aligned} E_{1,A}(n_{A_0} - n_A) + E_{1,B}(n_{B_0} - n_B) + E_{1,R}(n_{R_0} - n_R) + E_{1,S}(n_{S_0} - n_S) &= 0; \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ E_{k,A}(n_{A_0} - n_A) + E_{k,B}(n_{B_0} - n_B) + E_{k,R}(n_{R_0} - n_R) + E_{k,S}(n_{S_0} - n_S) &= 0. \end{aligned} \qquad (5.17)$$

Кількість рівнянь у системі (5.17), як і в системах. (5.15) та (5.16), дорівнює кількості атомів елемента E_k, що входить до складу всіх речовин — компонентів реакції.

Виразом, що замикає систему (5.17), є рівняння закону діючих мас

$$K_p = \frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta\nu}, \qquad (5.18)$$

де Σn_i — кількість молів речовин у стані рівноваги, включаючи кількість молів інертних домішок.

Кількість молів речовин у рівноважній суміші визначають за допомогою сумісного розв'язування системи (5.17) і рівняння (5.18).

5.11. Складання рівняння матеріального балансу для розрахунку складу рівноважної суміші

У цьому способі розрахунку складу рівноважної суміші мольні частки компонентів, потрібні для розв'язування рівняння (5.4), виражають через кількість молів цільового продукту, що утворився, або вихідної речовини, яка прореагувала на момент установлення стану рівноваги. Кількість молів кожного з компонентів реакції у вихідній суміші може бути довільною. Позначимо кількість молів компонентів у вихідній суміші, взятій для здійснення пронесу за реакцією (5.1), через n_{Ao}, n_{Bo}, n_{Ro}, n_{So}, а кількість молів інертних домішок, які є у вихідній суміші,— через n_{Io}. Припустимо, що на момент досягнення стану рівноваги

утворилося n_R моль

речовини R. Тоді, відповідно до стехіометричного рівняння реакції (5.1),

утвориться $\frac{s}{r} n_R$ моль речовини S і витратиться $\frac{a}{r} n_R$ моль речовини A та $\frac{b}{r} n_R$ моль речовини B.

Таблиця 5.2. **Матеріальний баланс реакції (5.1) (стан рівноваги)**

Назва статті	Компонент реакції				Інерти
	A	B	R	S	
Вихідна суміш					
кількість молів речовин	n_{A_0}	n_{B_0}	n_{R_0}	n_{S_0}	n_{I_0}
Стан рівноваги					
утворилося цільових продуктів, моль			n_R	$\frac{s}{r} n_R$	
витратилося вихідних речовин, моль	$\frac{a}{r} n_R$	$\frac{b}{r} n_R$			
кількість молів речовин	$n_{A_0} - \frac{a}{r} n_R$	$n_{B_0} - \frac{b}{r} n_R$	$n_{R_0} + n_R$	$n_{S_0} + \frac{s}{r} n_R$	n_{I_0}

Складаємо таблицю матеріального балансу, вираженого кількістю молів речовин — компонентів реакції у стані рівноваги (табл. 5.2).

Суму молів речовин у стані рівноваги можна подати виразом

$$\Sigma n_i = \Sigma n_{i_0} + \frac{\Delta\nu}{r} n_R. \qquad (5.19)$$

У виразі (5.19) останній доданок можна визначити через будь-яку речовину, що бере участь у реакції, оскільки відповідно до стехіометричного рівняння (5.1) зміни кількостей реагуючих речовин зв'язані між собою залежністю

$$\frac{\Delta\nu}{a} n_A = \frac{\Delta\nu}{b} n_B = \frac{\Delta\nu}{s} n_S = \frac{\Delta\nu}{r} n_R.$$

Використовуючи подані в табл. 5.2 значення кількостей молів і суму молів усіх речовин у стані рівноваги (5.19), обчислюють молярну частку кожної речовини в рівноважній суміші:

$$N_A = \frac{n_{A_0} - \frac{a}{r} n_R}{\Sigma n_i};$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad (5.20)$$

$$N_S = \frac{n_{S_0} + \frac{s}{r} n_R}{\Sigma n_i}.$$

Підставляючи в рівняння закону діючих мас (5.4) замість парціальних тисків їх вирази через молярні частки (5.20) і загальний тиск, визначають вид рівняння для

розрахунку складу рівноважної суміші

$$K_p = \frac{(n_{R_0} + n_R)^r \left(n_{S_0} + \frac{s}{r} n_R\right)^s}{\left(n_{A_0} - \frac{a}{r} n_R\right)^a \left(n_{B_0} - \frac{b}{r} n_R\right)^b} \left(\frac{p}{\Sigma n_{i_0} + \frac{\Delta\nu}{r} n_R}\right)^{\Delta\nu}. \qquad (5.21)$$

У загальному вигляді рівняння (5.21) — це поліном *n-го* степеня з одним невідомим n_R. Його розв'язують методом послідовних наближень, виходячи з граничних умов $0 \leqslant n_R \leqslant n_i$ (n_i — компонент системи з мінімальною кількістю молів речовин у *вихідній* суміші). Кількість молів інертних домішок у вихідній суміші враховують при визначенні суми молів речовин у рівноважній суміші за рівнянням (5.19).

5.12. Розрахунок складу рівноважної суміші газових систем з паралельним і послідовним перебігом реакцій

Добування цільового продукту з вихідних речовин, хімічне перетворення яких відбувається за реакціями, що проходять послідовно або паралельно з утворенням кількох кінцевих речовин, пов'язано зі зменшенням ступеня використання сировини за цільовим призначенням.

Визначення складу рівноважної суміші у випадку зміни параметрів технологічного процесу дає змогу виявити термодинамічні умови, сприятливі для його практичного здійснення. Ці умови використовують при кінетичному аналізі процесу, його моделюванні та оптимізації.

У випадку проходження в системі паралельно-послідовних оборотних реакцій розрахунок складу рівноважної суміші зводиться до складання і розв'язування системи алгебраїчних рівнянь закону діючих мас, кількість яких відповідає кількості паралельних або послідовних реакцій. У випадку проходження паралельних або послідовних реакцій є певна специфіка у складанні рівнянь закону діючих мас, яку враховують під час аналізу цих реакцій.

Проаналізуємо методи розрахунку складу рівноважної суміші для випадку, коли добування цільового продукту *R* супроводжується побічним процесом, що відбувається паралельно основному. Нехай перебіг паралельних реакцій описується стехіометричними рівняннями

$$a_1 A + b_1 B \rightleftarrows rR + sS; \qquad (5.22)$$

$$a_2 A + b_2 B \rightleftarrows mM + cC. \qquad (5.23)$$

Числові значення констант рівноваги реакцій (5.22) та (5.23) відомі або їх можна обчислити. Склад вихідної суміші, як і у випадку перебігу єдиної оборотної реакції, має бути заданий, наприклад у величинах молярних часток $N_{A_0}, N_{B_0}, N_{R_0}, N_{M_0}, N_{C_0}, N_{\text{ін}_0}$. Для визначення

складу рівноважної суміші записують систему рівнянгь закону діючих мас для

реакцій (5.22) та (5.23):

$$K'_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^{a_1} p_B^{b_1}}; \quad K''_p = \frac{p_M^m p_C^c}{p_A^{a_2} p_B^{b_2}}. \qquad (5.24)$$

Використовуючи висновки (5.3) із закону Дальтона для ідеальних газів, систему рівнянь (5.24) перетворюють до виду, поданого через молярні частки компонентів і загальний тиск у системі:

$$K'_p = \frac{N_R^r N_S^s}{N_A^{a_1} N_B^{b_1}} P^{\Delta\nu_1};$$
$$K''_p = \frac{N_M^m N_C^c}{N_A^{a_2} N_B^{b_2}} P^{\Delta\nu_2}. \qquad (5.25)$$

Для визначення молярної частки кожного з компонентів у рівноважній суміші придатний будь-який з методів, розглянутих для простих систем з єдиною реакцією. Наприклад, використовуючи для цього розрахунку поняття ступеня перетворення, систему рівнянь (5.25) можна перетворити складанням рівняння матеріального балансу реакції. Визначаючи вираз для молярних часток компонентів *A* і *B*, потрібно обов'язково враховувати, що ці речовини одночасно витрачаються за двома реакціями. Ступені перетворення за кожною з реакцій відрізняються і становлять відповідно X_{A1} і X_{A2}.

Складемо рівняння матеріального балансу, вираженого кількістю молів компонентів у рівноважній суміші (табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Матеріальний баланс пронесу з паралельними реакціями (стан рівноваги)

Компонент	n_0^*, моль	Δn^*, моль	n_p^*, моль
A	n_{A_0}	$-\frac{a_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{a_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{A_0} - \frac{a_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{a_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
B	n_{B_0}	$-\frac{b_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{b_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{b_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
R	n_{R_0}	$\frac{r}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$	$n_{R_0} + \frac{r}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$
S	n_{S_0}	$\frac{s}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$	$n_{S_0} + \frac{s}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$
M	n_{M_0}	$\frac{m}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{M_0} + \frac{m}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
C	n_{C_0}	$\frac{c}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{C_0} + \frac{c}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
Інерти	n_{I_0}	0	n_{I_0}
Сума	Σn_{i_0}	$-\frac{\Delta\nu_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$\Sigma n_{i_0} + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$

* Див. примітку до табл. 5.1.

Використовуючи подані в цій таблиці вирази для кількості молів кожного *компонента* і суми молів компонентів у стані рівноваги, систему рівнянь (5.25) з урахуванням (5.12) можна подати у такому вигляді:

$$K_p = \frac{\left(N_{R_0} + \frac{r}{a_1} N_{A_0} X_{A_1}\right)^r \left(N_{S_0} + \frac{s}{a_1} N_{A_0} X_{A_1}\right)^s}{(N_{A_0} - N_{A_0} X_{A_1} - N_{A_0} X_{A_2})^{a_1} \left(N_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} - \frac{b_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{b_1}} \times$$

$$\times \left(\frac{P}{1 + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}}\right)^{\Delta\nu_1};$$

$$K_p'' = \frac{\left(N_{M_0} + \frac{m}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^m \left(N_{C_0} + \frac{c}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^c}{(N_{A_0} - N_{A_0} X_{A_1} - N_{A_0} X_{A_2})^{a_2} \left(N_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} - \frac{b_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{b_2}} \times$$

$$\times \left(\frac{P}{1 + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}}\right)^{\Delta\nu_2}. \qquad (5.26)$$

Якщо цільовий продукт *S* утворюється в результаті перебігу послідовних або послідовно-паралельних оборотних реакцій відповідно до

Таблиця 5.4. Матеріальний баланс процесу з послідовними оборотними реакціями (стан рівноваги)

Компонент	n_0^*, моль	Δn^*, моль	$n_{i_e}^*$, моль
A	n_{A_0}	$-\frac{a_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{a_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{A_0} - \frac{a_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{a_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
B	n_{B_0}	$-\frac{b_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$	$n_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1}$
R	n_{R_0}	$\frac{r_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{r_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{R_0} + \frac{r_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} - \frac{r_2}{a_2} n_{A} X_{A_2}$
S	n_{S_0}	$\frac{s_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{s_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{S_0} + \frac{s_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{s_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
M	n_{M_0}	$\frac{m_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$n_{M_0} + \frac{m_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$
Інерти	n_{I_0}		n_{I_0}
Сума	Σn_{i_0}	$\frac{\Delta\nu_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} + \frac{\Delta\nu_2}{a_2} n_{A_0} X_{A_2}$	$\Sigma n_{i_0} + \frac{\Delta\nu_1}{a_1} n_{A_0} X_{A_1} +$

* Див. примітку до табл. 5.1.

стехіометричного рівняння

$$a_1 A + b_1 B \rightleftarrows r_1 R + s_1 S \qquad (5.27)$$

та

$$a_2 A + r_2 R \rightleftarrows s_2 S + m_2 M, \qquad (5.28)$$

то баланс, виражений кількістю молів компонентів у рівноважній суміші, можна скласти, як вказано у табл. 5.4.

Визначимо молярні частки компонентів, поділивши рівноважне значення кількості молів компонента на суму молів усіх компонентів у рівноважній суміші.

Після підставляння сумарних виразів із табл. 5.4 в систему рівнянь (5.25) з використанням (5.12) дістанемо:

$$K_p' = \frac{\left(N_{R_0} + \frac{r_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} - \frac{r_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{r_1} \times \left(N_{S_0} + \frac{s_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1} + \frac{s_2}{a_2} N_{A_0} X_{A_2}\right)^{s_1}}{(N_{A_0} - N_{A_0} X_{A_1} - N_{A_0} X_{A_2})^{a_1} \left(N_{B_0} - \frac{b_1}{a_1} N_{A_0} X_{A_1}\right)^{b_1}} \times$$

$$\times\left(\frac{P}{1+\frac{\Delta\nu_1}{a_1}N_{A_0}X_{A_1}+\frac{\Delta\nu_2}{a_2}N_{A_0}X_{A_2}}\right)^{\Delta\nu_1}; \qquad (5.29)$$

$$K''_p=\frac{\left(N_{S_0}+\frac{s_1}{a_1}N_{A_0}X_{A_1}+\frac{s_2}{a_2}N_{A_0}X_{A_2}\right)^{s_1}\left(N_{M_0}+\frac{m_2}{a_2}N_{A_0}X_{A_2}\right)^{m_2}}{(N_{A_0}-N_{A_0}X_{A_1}-N_{A_0}X_{A_2})^{a_2}\left(N_{R_0}+\frac{r_1}{a_1}N_{A_0}X_{A_1}-\frac{r_2}{a_2}N_{A_0}X_{A_2}\right)^{r_2}}\times$$

$$\times\left(\frac{P}{1+\frac{\Delta\nu_1}{a_1}N_{A_0}X_{A_1}+\frac{\Delta\nu_2}{a_2}N_{A_0}X_{A_2}}\right)^{\Delta\nu_2}.$$

У системах рівнянь (5.26) та (5.29) невідомими є лише X_{A1} та X_{A2}. Початкові концентрації компонентів, константи рівноваги та тиск у системі — задані, а стехіометричні коефіцієнти й їх різниці $\Delta\nu_1$ та $\Delta\nu_2$ визначають з використанням стехіометричних рівнянь (5.22), (5.23), (5.27) та (5.28).

У загальному вигляді системи рівнянь (5.26) та (5.29) є системами *n*-го степеня з двома невідомими, аналітичне розв'язання яких можливе лише в окремих випадках. Звичайно такі рівняння розв'язують методом підстановок за допомогою програмуючих мікрокалькуляторів або методом Ньютона з використанням ЕОМ.

Подібні системи рівнянь можна скласти також на підставі рівнянь (5.7) та (5.21) і системи рівнянь (5.17) та (5.18). В останньому випадку, тобто при використанні для розрахунку методу, що грунтується на *законі* збереження кількості атомів елементів, розрахункову систему рівнянь рівноважного складу можна подати у вигляді

$$E_{1A}(n_{A_0}-n_A)+E_{1B}(n_{B_0}-n_B)+E_{1R}(n_{R_0}-n_R)+E_{1S}(n_{S_0}-n_S)+$$
$$+E_{1M}(n_{M_0}-n_M)+E_{1C}(n_{C_0}-n_C)+\cdots=0;$$

. . . . . .

$$E_{KA}(n_{A_0}-n_A)+E_{KB}(n_{B_0}-n_B)+E_{KR}(n_{R_0}-n_R)+E_{KS}(n_{S_0}-n_S)+$$
$$+E_{KM}(n_{M_0}-n_M)+E_{KC}(n_{C_0}-n_C)+\cdots=0; \qquad (5.30)$$

$$K'_p=\frac{n_R^i n_S^s}{n_A^{a_1}n_B^{b_1}}\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta\nu_1};$$

$$K''_p=\frac{n_M^m n_C^c}{n_A^{a_2}n_B^{b_2}}\left(\frac{P}{\Sigma n_i}\right)^{\Delta\nu_2}.$$

Розраховуючи стан *рівноваги в* складних системах, слід виявити стехіометрично незалежні перетворення, тобто такі перетворення, стехіометричне рівняння яких не можна дістати комбінуванням стехіометричних рівнянь інших реакцій. Під комбінуванням стехіометричних рівнянь реакцій розуміють їх додавання, віднімання, множення стехіометричних коефіцієнтів на сталі множники. Стехіометрично незалежні перетворення називають також базовими реакціями. Використовуючи константи рівноваги базових реакцій, можна виразити константи рівноваги всіх реакцій, що відбуваються в даній системі.

Наприклад, конверсія метану водяною парою в трубчастій печі (I ступінь конверсії) відбувається відповідно до реакцій

1) $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$; (5.31
2) $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$; (5.32
3) $CO+H_2O\leftrightarrow C0_2 + H_2$; (5.33
4) $CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$. (5.34

Константи рівноваги цих реакцій описують відповід

$$K_{p(1)} = \frac{p_{CO}p^3_{H_2}}{p_{CH_4}p_{H_2O}};$$

$$K_{p(2)} = \frac{p^2_{CO}p^2_{H_2}}{p_{CH_4}p_{CO_2}};$$

$$K_{p(3)} = \frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{CO}p_{H_2O}};$$

$$K_{p(4)} = \frac{p_{CO_2}p^4_{H_2}}{p_{CH_4}p^2_{H_2O}}.$$

З виразів для констант рівноваги видно, що

$$K_{p(2)} = \frac{K_{p(1)}}{K_{p(3)}} = \frac{p_{CO}p^3_{H_2}p_{CO}p_{H_2O}}{p_{CH_4}p_{H_2O}p_{CO_2}p_{H_2}} = \frac{p^2_{CO}p^2_{H_2}}{p_{CH_4}p_{CO_2}};$$

$$K_{p(4)} = K_{p(1)}K_{p(3)} = \frac{p_{CO}p^3_{H_2}p_{CO_2}p_{H_2}}{p_{CH_4}p_{H_2O}p_{CO}p_{H_2O}} = \frac{p^4_{H_2}p_{CO_2}}{p_{CH_4}p^2_{H_2O}}.$$

Отже, реакції (5.31) та (5.33) описують стан рівноваги системи і є базовими реакціями. Це означає, що за допомогою цих реакцій і констант їхньої рівноваги можна однозначно визначити кількість усіх продуктів і вихідних речовин у стані рівноваги, оскільки в стехіометричні рівняння базових реакцій входять усі речовини, які є в системі у стані рівноваги. Всі інші стехіометричні рівняння можна дістати додаванням, відніманням або множенням на сталий множник стехіометричних рівнянь базових реакцій.

5.8, Хімічна рівновага в гетерогенних системах

У технології неорганічних речовин розрахунки рівноваг у гетерогенних системах застосовують; для аналізу процесів добування оксиду вуглецю (IV) при випалюваній вапняку і кальцинуванні у виробництві соди; при добуванні синтез-газу газифікацією вугілля і розробленні технологічних режимів, що запобігають завуглецьовуванню каталізаторів у виробництві аміаку, тощо.

Розраховуючи рівноважний склад газової суміші, що утворилася в результаті взаємодії газоподібної сировини з речовинами, які перебувають у твердому або рідкому стані, слід враховувати лише парціальні тиски газоподібних компонентів реакції. Це твердження виходить з термодинамічного аналізу рівноваг у гетерогенних системах. Для хімічної реакції за участю твердої фази T

$$aA + tT + \cdots \rightleftarrows rR + sS + \cdots.$$

За умовою хімічної рівноваги, для реакції за участю конденсованої фази при T = const можна записати

$$\nu_R\mu^0_R + \nu_S\mu^0_S - \nu_A\mu^0_A - \nu_T\mu^0_T = RT\ln\frac{p^r_R p^s_S}{p^a_A p^t_T} = \ln K^0_p. \qquad (5.35)$$

Оскільки при сталій температурі парціальний тиск пари конденсованої фази зберігатиме стале значення доти, поки існує ця фаза, то хімічний потенціал твердої фази також матиме стале значення. Тому рівняння (5.35) можна подати у вигляді

$$K^0_p = \frac{p^r_R p^s_S}{p^a_A \text{ const}}.$$

З цього виразу виходить, що при наявності в реагуючій системі твердої фази склад рівноважної суміші змінюватиметься лише за газоподібними компонентами. Стале значення хімічного потенціалу конденсованої фази враховується у величині константи рівноваги. Отже для визначення складу рівноважної суміші гетерогенної реакції придатні всі методи розрахунку, розглянуті в попередніх розділах для гомогенних газових реакцій.

П р и к л а д 5.1. Процес конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою відбувається в реакторі першого ступеня при T = 750 К та P = 2 МПа відповідно до рівняння реакції $CO + H_20 \leftrightarrow CO_2 + H_2$. Константа рівноваги реакції конверсії оксиду вуглецю (II) описується рівнянням

$$\lg K_p = \frac{2059}{T} - 1{,}590 \lg T + 1{,}82 \cdot 10^{-3} T - 5{,}65 \cdot 10^{-7} T^2 + 8{,}24 \cdot 10^{-11} T^3 + 1{,}5313. \quad (5.36)$$

Склад газу, що надходить на перший ступінь конверсії, об'ємна частка, %: H_20 — 55,0; $C0_2$ — 3,6; CO — 5,4; H_2 — 25,6; (N_2 + Ar) — 10,4. Визначити склад рівноважної суміші після конвертора першого ступеня.

Розв'язування. Визначають значення константи рівноваги при заданій температурі 750 К. Аналіз приведених температури і тиску газів — компонентів реакції — показує, що всі вони при заданих температурі і тиску наближаються до ідеального стану і, отже, константа рівноваги не залежить від тиску і її можна обчислити за рівнянням (5.36). Значення Kр = 6,13.

Використовують, наприклад для розрахунку складу рівноважної суміші, поняття ступеня перетворення — рівняння (5.14).

Оскільки гази в заданих умовах наближаються до ідеального стану, то, використовуючи закон Менделєєва — Клапейрона, можна показати, що об'ємна частка кожного компонента, виражена в часткових одиницях, дорівнює молярній частці цього ж компонента. Склад газу, що надходить на конверсію, виражений у молярних частках: H_20 — 0,55; $C0_2$ — 0,036; CO — 0,054; H_2 — 0,256; (N_2 + Ar) — 0,104.

Визначають $\Delta\nu = r + s - a - b = 0$.

Позначають компоненти: CO — *A;* H_2O — B; CO_2 — *R;* H_2 — S і підставляють значення їх молярних часток і величину K_p у рівняння (5.14)

$$6{,}13 = \frac{(0{,}036 + 0{,}054 X_A)(0{,}256 + 0{,}054 X_A)}{(0{,}054 - 0{,}054 X_A)(0{,}55 - 0{,}054 X_A)}.$$

Розв'язуючи рівняння, наприклад, методом ділення відрізка пополам, дістанемо X_A = 0,8516. Визначимо рівноважні концентрації компонентів у молярних частках: $N_{CO2} = 0{,}036 + 0{,}054 \cdot 0{,}8516 = 0{,}082$; $N_{H2} = 0{,}302$; $N_{CO} = 0{,}008$; $N_{H20} = 0{,}504$; $N_{(N2+Ar)} = 0{,}104$.

Використовуючи поняття глибини проходження реакції для складання розрахуй- і тип рішпшня, дістають

$$6{,}13 = \frac{(3{,}6 + \Delta\xi)(25{,}6 + \Delta\xi)}{(5{,}4 - \Delta\xi)(55{,}0 - \Delta\xi)},$$

звідки $\Delta\xi = 4{,}598$; $n_{CO} = 0{,}802$; $n_{H_2O} = 50{,}40$; $n_{CO_2} = 8{,}20$; $n_{H_2} = 30{,}20$; $n_{(N_2+Ar)} = 10{,}4$.

Метод розрахунку рівноважної суміші, що грунтується на законі збереження кількості атомів елементів, дає такі результати.

Складають систему рівнянь, що включає балансові рівняння на кожний з елементів системи і рівняння закону діючих мас.

Балансові рівняння елементів системи відповідно до (5.17) мають такий вигляд:

баланс за вуглецем: 1 (3,6 — n_{CO2}) +1 (5,4 — n_{CO2}) = 0;

баланс за киснем: 1 (5,4 — n_{CO2}) +1 (55,0-N_{H2O}) + 2(3,6 — n_{CO2}) = 0;

баланс за воднем: 2(55,0 — N_{H2O}) + 2 (25,6 — n_{H2}) = 0.

Рівняння закону діючих мас для реакції конверсії оксиду вуглецю (II)

$$6{,}13 = \frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b}.$$

Спрощують балансові рівняння і подають кількість молів компонентів системи через кількість молів будь-якого компонента, наприклад через кількість молів оксиду вуглицю (IV). З балансового рівняння за вуглецем дістають

$$n_{CO} = 9{,}0 - n_{CO_2};$$

з балансового рівняння за киснем з урахуванням виразу для n_{CO}

$$n_{H_2O} = 67{,}6 - 9{,}0 + n_{CO_2} - 2n_{CO_2} = 58{,}6 - n_{CO_2}.$$

Відповідно до балансового рівняння за воднем *з* урахуванням виразу для N_{H2O}

$$n_{H_2O} = 0{,}5\,[161{,}2 - 2\,(58{,}6 - n_{CO_2})] = 22 + n_{CO_2}.$$

Підставляють кількість молів компонентів у стані рівноваги в рівняння закону і діючих мас

$$6{,}13 = \frac{n_{CO_2}\,(22 + n_{CO_2})}{(9{,}0 - n_{CO_2})\,(58{,}6 - n_{CO_2})},$$

розв’язуючи яке, дістають значення n_{CO2} = 8,20. Використовуючи вирази для n_{CO}, N_{H2O} , n_{H2}, визначають кількість молів компонентів у рівноважній суміші: n_{CO} = 0,80; N_{H2O} = 50,4; n_{H2} = 30,2; $N_{(N2+Ar)} = 10{,}4$.

Склавши матеріальний баланс кількості молів вихідних речовин і продуктів реакції в рівноважній суміші з використанням стехіометричного рівняння (табл. 5.5), дістають вихідні дані для рівняння закону діючих мас (5.21). Відповідно до стехіометричного рівняння конверсії оксиду вуглецю (II) водяною парою $a = b = r = s = 1$, $\Delta\nu = 0$.

Сума молів речовин у стані рівноваги з урахуванням рівняння (5.19)

$$\Sigma n_i = \Sigma n_{i_0} = 100.$$

Розрахункове рівняння складу рівноважної суміші процесу конверсії оксиду вуглецю (II) за методом балансу кількості молів дістають, використовуючи загальний вираз закону діючих мас (5.21)

$$6{,}13 = \frac{(3{,}6 + n_{H_2})\,(25{,}6 + n_{H_2})}{(5{,}4 - n_{H_2})\,(55{,}0 - n_{H_2})}.$$

Таблиця 5.5. **Матеріальний баланс процесу конверсії оксиду вуглецю (II) (стан рівноваги)**

Назва статті	Компонент реакції				
	CO	H_2O	CO_2	H_2	Інерти N_2+Ar
Вихідна суміш кількість молів речовини	5,4	55,0	3,6	25,6	10,4
Стан рівноваги					
утворилося продуктів, моль			$\frac{1}{1}n_{H_2}$	n_{H_2}	
витрачено вихідних речовин, моль	$\frac{1}{1}n_{H_2}$	$\frac{1}{1}n_{H_2}$			
кількість молів речовини $n_i = n_{i_0} \pm \frac{i}{r} n_R$	$5{,}4-n_{H_2}$	$55{,}0-n_{H_2}$	$3{,}6+n_{H_2}$	$25{,}6+n_{H_2}$	10,4

Розв'язуючи це рівняння відносно n_{H_2}, визначають кількість молів водню, що утворилися при досягненні стану рівноваги $n_{H_2} = 4{,}6$. Кількість молів кожного з компонентів у рівноважній суміші відповідно до співвідношення $n_i = n_{i_0} + (i/\nu_{H_2})\, n_{H_2}$ дорівнюватиме: $n_{CO} = 5{,}4 - 4{,}6 = 0{,}8$; $n_{H_2O} = 55{,}0 - 4{,}6 = 50{,}4$; $n_{CO_2} = 3{,}6 + 4{,}6 = 8{,}2$; $n_{H_2} = 25{,}6 + 4{,}6 = 30{,}2$; $n_{(N_2+Ar)} = 10{,}4$.

Отже, розрахунок складу рівноважної суміші методами з використанням понять ступеня перетворення, глибини проходження реакції, балансу кількості атомів елементів і балансу кількості молів вихідних речовин і продуктів реакції дає ідентичні результати. В усіх методах для складання розрахункового рівняння закону діючих мас потрібно за допомогою стехіометричного рівняння виразити концентрацію (молярну частку) або кількість молів кожного з компонентів через один, довільно вибраний компонент і підставити цей вираз у характерне для даного методу рівняння закону діючих мас. Дістають алгебраїчні рівняння або системи рівнянь n-го степеня.

Застосування того чи іншого методу часто визначає проектувальник. Деяку перевагу в технологічних розрахунках має метод з використанням поняття ступеня перетворення, проте розрахункове рівняння, складене для цього методу, громіздке.

П р и к л а д 5.2. У випадку конверсії метану в трубчастій печі (перший ступінь конверсії) відбуваються реакції (5.31) — (5.34). Базовими є реакції (5.31) га (5.33); температура процесу конверсії 1100 К; тиск 3,0 МПа. Склад вихідної суміші, що подається на конверсію, об'ємна частка, *%:* CH_4 — 19; H_2O — 78; H_2 — 2; N_2 — 1. Температурна залежність констант хімічної рівноваги описується рівнянням (5.36) та

$$\lg K_{p(31)} = -\frac{9840}{T} + 8{,}343 \lg T - 2{,}059 \cdot 10^{-3} T + 0{,}178 \cdot 10^{-7} T^2 - 11{,}96.$$

Визначити рівноважний стан газу конверсії метану водяною парою після трубчастої печі.

Розв'язування. Розраховують числове значення констант рівноваги реакцій (5.31) та (5.33) при температурі 1100 К. $K_{p(31)} = 2{,}62 * 10^2$; $K_{p(33)} = 0.979$. Можна скористатися для розрахунків методом, що грунтується на понятті ступеня перетворення,— системою рівнянь (5.29) для реакцій, що проходять послідовно. Складають розрахункові рівняння на основі системи рівнянь (5.29). Позначають: R — CO, S—H_2, A —H_20, B = CH_4, M—$C0_2$. Розрахунок виконують, використовуючи ступінь перетворення $X_A = X_{H2O}$:

$$262 = \frac{(0{,}0 + 0{,}78X_{A_1} - 0{,}78X_{A_2})\,(0{,}02 + 3 \cdot 0{,}78X_{A_1} + 0{,}78X_{A_2})^3}{(0{,}78 - 0{,}78X_{A_1} - 0{,}78X_{A_2})\,(0{,}19 - 0{,}78X_{A_1})} \times$$

$$\times \left(\frac{3 \cdot 10}{1 + 2 \cdot 0{,}78X_{A_1}}\right)^2;$$

$$0{,}979 = \frac{(0{,}02 + 3 \cdot 0{,}78X_{A_1} + 0{,}78X_{A_2})\,(0{,}0 + 0{,}78X_{A_2})}{(0{,}78 - 0{,}78X_{A_1} - 0{,}78X_{A_2})\,(0{,}0 + 0{,}78X_{A_1} - 0{,}78X_{A_2})}.$$

Подану систему рівнянь можна розв’язати за допомогою ЕОМ методом Ньютона...

Розв’язком системи рівнянь буде: X_A = 0,189; X_{A2} = 0,095. Визначають рівноважні концентрації компонентів у молярних частках, еквівалентних об'ємним часткам:

$$[CO] = (0{,}78 \cdot 0{,}189 - 0{,}78 \cdot 0{,}095)/1{,}295 = 0{,}056;$$

$$[H_2] = (0{,}02 + 3 \cdot 0{,}78 \cdot 0{,}189 + 0{,}78 \cdot 0{,}095)/1{,}295 = 0{,}414;$$

$$[H_2O] = (0{,}78 - 0{,}78 \cdot 0{,}189 - 0{,}78 \cdot 0{,}095)/1{,}295 = 0{,}44;$$

$$[CH_4] = (0{,}19 - 0{,}78 \cdot 0{,}189)/1{,}295 = 0{,}033;$$

$$[CO_2] = (0{,}78 \cdot 0{,}095)/1{,}295 = 0{,}057;$$

$$[N_2] = \frac{0{,}01}{1 + \frac{2}{1} \cdot 0{,}78 \cdot 0{,}189} = 0{,}0077.$$

Систему рівнянь для розрахунку складу рівноважної суміші конверсії метану методом балансу кількості атомів елементів можна подати так. Складають балансові рівняння за кожним з елементів:

баланс за вуглецем: $1(19 - n_{CH4}) + 1\,(0 - n_{co}) + 1(0 - n_{CO2}) = 0;$ ї

баланс за киснем: $1(78 - n_{H2O}) + 1\,(0 - n_{co}) + 2\,(0 - n_{CO2}) = 0;$

баланс за воднем: $4\,(19 - n_{CH4}) + 2\,(78 - n_{H2O}) + 2\,(2 - n_{H2}) = 0.$

У балансові рівняння входять п’ять змінних: n_{CH4} , n_{co} , n_{CO2} , n_{H2O} , n_{H2} . Оскільки балансових рівнянь лише три, то кількість змінних можна зменшити також на три. Отже, кількість молів компонентів рівноважної суміші потрібно виразити через які-небудь два компоненти. Вибирають, наприклад, компоненти CO та $C0_2$ і виражають за допомогою балансових рівнянь кількості молів інших компонентів у стані рівноваги через n_{co} та n_{CO2} :

$$n_{CH_4} = 19 - n_{CO} - n_{CO_2};$$

$$n_{H_2O} = 78 - n_{CO} - 2n_{CO_2};$$

$$n_{H_2} = 2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2}.$$

Сума молів у рівноважній суміші

$$\Sigma n_i = 1 + 19 - n_{CO} - n_{CO_2} + 78 - n_{CO} - 2n_{CO_2} + 2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2} =$$

$$= 100 + 2n_{CO} + 2n_{CO_2}.$$

Складають розрахункове рівняння закону діючих мас у стані рівноваги для конверсії метану, використовуючи загальну залежність рівноважної кількості молів за методом балансу атомів елементів (5.30):

$$262 = \frac{n_{CO}\,(2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2})^3}{(19 - n_{CO} - n_{CO_2})\,(78 - n_{CO} - 2n_{CO_2})}\left(\frac{3 \cdot 10}{100 + 2n_{CO} + 2n_{CO_2}}\right)^2;$$ і

$$0{,}979 = \frac{n_{CO_2}\,(2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2})}{n_{CO}\,(78 - n_{CO} - 2n_{CO_2})}.$$

Розв’язком системи рівнянь буде: n_{co} = 7,3; n_{CO2} = 7,4. Рівноважні кількості молів інших компонентів у рівноважній суміші можна визначити, використовуючи рівняння

$$n_{CH_4} = 19 - 7{,}3 - 7{,}4 = 4{,}3;$$

$$n_{H_2O} = 78 - 7{,}3 - 2 \cdot 7{,}4 = 55{,}9;$$

$$n_{H_2} = 2 + 3 \cdot 7{,}3 + 4 \cdot 7{,}4 = 53{,}5;$$

$$n_{N_2} = 1.$$

Аналогічні результати дістають, використовуючи поняття глибини проходження реакції і метод балансу кількості молів до і після реакції.

5.9. Розрахунок складу рівноважної суміші неідеальних газових систем

Значення константи рівноваги K_p для ідеального газу є функцією лише температури і не залежить від тиску. У випадку високих тисків, коли сили специфічної взаємодії між молекулами газу помітно впливають на властивості газу, величина константи рівноваги стає функцією тиску. Значення константи рівноваги данного хімічного перетворення при підвищеному тиску можна розрахувати для кожного заданого значення температури, використовуючи величину константи рівноваги K_p для цієї ж температури в ідеальному стані.

Метод з використанням поняття фугітивності найменш трудомісткий .

5.8.1, Фугітивність реальних газів

Фугітивність (леткість) за Льюїсом — це деяка формальна, що не має фізичного змісту функція тиску, підставлення якої у термодинамічні рівняння ідеальних газів замість тиску дає змогу застосовувати їх для опису властивостей реальних газів.

Фугітивність пов'язана з тиском коефіцієнтом фугітивності

$$f = \gamma P,$$

де f — фугітивність газу; y — коефіцієнт фугітивності.

Коефіцієнт фугітивності характеризує ступінь відхилення властивостей реального газу від ідеального стану; його величина залежить від тиску і температури. При низьких тисках, коли ступінь відхилення властивостей реального газу від ідеальної моделі дуже малий, значення коефіцієнта фугітивності прямує до одиниці.

Парціальну фугітивність i-го компонента газової суміші можна подати через молярну частку і фугітивність цього компонента, розраховану при тиску, під яким перебуває вся система

$$f_i = N_i f_{i,0}, \qquad (5.87)$$

де N_i — молярна частка i-го компонента; $f_{i,0}$ — фугітивність чистого i-го компонента, розрахована при заданій температурі і тиску, під яким перебуває система.

Наприклад, якщо при 10 МПа треба розрахувати парціальну фугітивність у газовій суміші компонента A з молярною часткою 0,5, то для розрахунку $f_{i,0}$ слід використати не парціальний тиск цього компонента в суміші, а загальний тиск у системі — 10 МПа. Парціальна фугітивність компонента B $f_{B,0}$, розрахована при цьому ж тиску, відрізнятиметься від значення $f_{A,0}$, оскільки властивості і ступінь відхилення від ідеального стану кожного газу індивідуальні, а отже, числове значення $y_в$ буде іншим.

Оскільки $f_{i,0} = y_{i,0}P$, а парціальний тиск i-го компонента пов'язаний із загальним тиском системи молярною часткою $p_i = N_iP$, то з урахуванням (5.37) парціальну фугітивність можна подати через парціальний тиск, використовуючи рівняння

$$f_i = N_i \gamma_{i,0} P = \gamma_{i,0} P_i. \qquad (5.38)$$

Для розрахунку фугітивності при відомих або заданих температурі і тиску треба мати рівняння, що пов'язує при відомій сталій температурі фугітивність і тиск у явному вигляді через

параметри стану газу. Таке рівняння найзручніше вивести, якщо скористатися поняттям енергії Гіббса для одного моля газу. Енергію Гіббса, як функцію тиску й температури, можна подати характеристичною функцією

(5.42)

$$dG = -SdT + VdP. \quad (5.39)$$

З умови T = const, dT = 0 дістанемо:

$$(\partial G)_T = V(\partial P)_T. \quad (5.40)$$

Рівняння (5.39) та (5.40) придатні для розрахунку енергії Гіббса для ідеальних і реальних

газів залежно від того, значення якого з молярних об'ємів — ідеального чи реального газів — підставимо в ці рівняння:

для ідеального газу $(\partial G)_T = V_i(\partial P)_T$ (5.41);

для реального газу $(\partial G)_T = Vp\,(\partial P)_T$.

За означенням, підставляння фугітивності замість тиску в рівняння сталу ідеального газу дає змогу використати його для розрахунку властивостей реального газу. Якщо в рівнянні (5.41) замість тиску підставити фугітивність, то величина $(\partial G)_T$, розрахована за цим рівнянням, відповідатиме її значенню для реального газу, розрахованому за рівнянням (5.42):

$$(\partial G)_T = V_i(\partial f)_T = Vp\,(\partial P)_T \quad (5.43)$$

Значення молярного об'єму ідеального газу при високому тиску можна дістати, використовуючи фугітивність у рівнянні Менделєєва — Клапейрона

$$V_i = \frac{RT}{f}. \quad (5.44)$$

Об'єднавши рівняння (5.43) та (5.44), матимемо:

$$\frac{RT}{f}(\partial f)_T = V_p(\partial P)_T. \quad (5.45)$$

З виразу (5.45) виведемо рівняння, придатне для розрахунку фугітивності за тиском при сталому і відомому значенні температури:

$$d\ln f = \frac{V_p}{RT}\,dP. \quad (5.46)$$

Для інтегрування рівняння (5.46) скористуємось поняттям об'ємної поправки реального газу

$$\alpha = V_i - V_p \quad (5.47)$$

Значення молярного об'єму реального газу, визначене за (5.47), підставимо в рівняння (5.46):

$$d\ln f = \frac{V_i}{RT}\,dP - \frac{\alpha}{RT}\,dP = \frac{dP}{P} - \frac{\alpha}{RT}\,dP. \quad (5.48)$$

Під час інтегрування рівняння (5.48) як нижню границю інтегрування треба взяти тиск у системі $P_0 \to 0$, тобто тиск, при якому властивості реального газу не відрізняються від

властивостей ідеального, а, отже, фугітнвність дорівнює тиску. Верхня границя інтегрування — тиск, при якому розраховують фугітивність:

$$\int_{f_0}^{f} d\ln f = \int_{P_0\to 0}^{P} d\ln P - \frac{1}{RT}\int_{P_0\to 0}^{P} \alpha dP$$

або

$$\ln f - \ln f_0 = \ln P - \ln P_0 - \frac{1}{RT}\int_{P_0\to 0}^{P} \alpha dP.$$

Враховуючи, що при $P_0 \to 0$, $f_0 \to P_0$, рівняння (5.48) матиме вигляд

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT}\int_{0}^{P} \alpha dP. \qquad (5.49)$$

Враховуючи, що при $P_0 \to 0$, $f_0 \to P_0$ рівняння (5.48) матиме вигляд

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT}\int_{0}^{P} \alpha dP. \qquad (5.49)$$

Рівняння (5.49) придатне для практичного розрахунку фугітивності. Обємну поправку реального газу α можна визначити, використовуючи рівняння стану реального газу. Наприклад, за рівнянням стану, що включає коефіцієнт стисливості (6.1), виразимо α через коефіцієнт z :

$$\alpha = V_{\text{і}} - V_{\text{р}} = \frac{RT}{P} - \frac{zRT}{P} = RT\frac{1-z}{P}. \qquad (5.50)$$

Підставивши значення об'ємної поправки реального газу α (5.50) у рівняння (5.49), визначають вид розрахункового рівняння для фугітивності при заданих температурі і тиску :

$$\ln f = \ln P - \int_{0}^{P} (1-z)\frac{dP}{P}.$$

Поділивши чисельник і знаменник диференціалу тиску на сталу величину — критичний тиск даної речовини — дістають рівняння, що дає змогу розрахувати фугітивність, використовуючи приведений тиск

$$\ln f = \ln P - \int_{0}^{\pi} (1-z)\, d\ln \pi \qquad (5.51)$$

або

$$\ln\frac{f}{P} = \ln\gamma = \int_{0}^{\pi} (1-z)\, d\ln \pi. \qquad (5.52)$$

Оскільки коефіцієнт стисливості z є функцією приведеного тиску π *і* приведеної температури τ, то інтеграл рівняння (5.51) визначають числовим або графічним методом. Для цього обчислюють величину підінтегрального виразу для кількох підінтервалів π і розраховують значення інтегралу за формулами числового інтегрування методу трапецій або методу Симпсона.

Значення коефіцієнта стисливості за значенням приведених параметрів при заданих підінтервалах інтегрування визначають за табличними даними залежності $z = f(\pi, \tau)$. Ці дані подають також у вигляді графічних залежностей (див. рис. 6.1).

5.8.3. Залежність констант рівноваги газофазної реакції від тиску

Для газофазної реакції, що відбувається при високих тисках, у рівнянні закону діючих мас замість парціальних тисків слід використовувати фугітивність. Тоді для реакції (5.1) рівняння закону діючих мас можна подати у вигляді

$$K_f = \frac{f_R^r f_S^s}{f_A^a f_B^b}, \qquad (5.53)$$

де f_A, f_B, f_R, f_S — парціальні фугітивності компонентів реакції; K_f — термодинамічна константа рівноваги реакції, що залежить лише від температури і не залежить від тиску.

Використовуючи рівняння (5.38), яке встановлює зв'язок парціальної фугітивності компонента з його парціальним тиском, рівняння (5.53) можна

перетворити так:

$$K_f = \frac{\gamma_R^r \gamma_S^s}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b}. \qquad (5.54)$$

Другий член правої частини рівняння (5.54) — це величина K_p , тому

$$K_f = K_\gamma K_p. \qquad (5.55)$$

На підставі (5.55) значення константи рівноваги газофазної реакції при високих тисках можна подати рівнянням

$$Kp = K_f / K_\gamma.$$

Величину термодинамічної константи K_f розраховують за будь-яким з методів, придатних для визначення Kp ідеальної системи. Це можливо завдяки тому, що при низьких тисках властивості реальних тазів наближаються до властивостей ідеальних і значення термодинамічної константи K_f практично дорівнює величині Kp. $K_f \approx Kp$, якщо $P \to 0$. Під час розрахунків слід звернути увагу, у яких одиницях виражено тиск. Звичайно, в довідковій літературі емпіричні рівняння ізобари подано для тиску, виміряного в атмосферах. Значення коефіцієнтів фугітивності компонентів реакції визначають інтегруванням рівняння (5.52). У довідковій літературі подаються табличні або графічні залежності, що дають змогу визначити γ компонентів методом відповідних станів (рис. 5.1),

ч

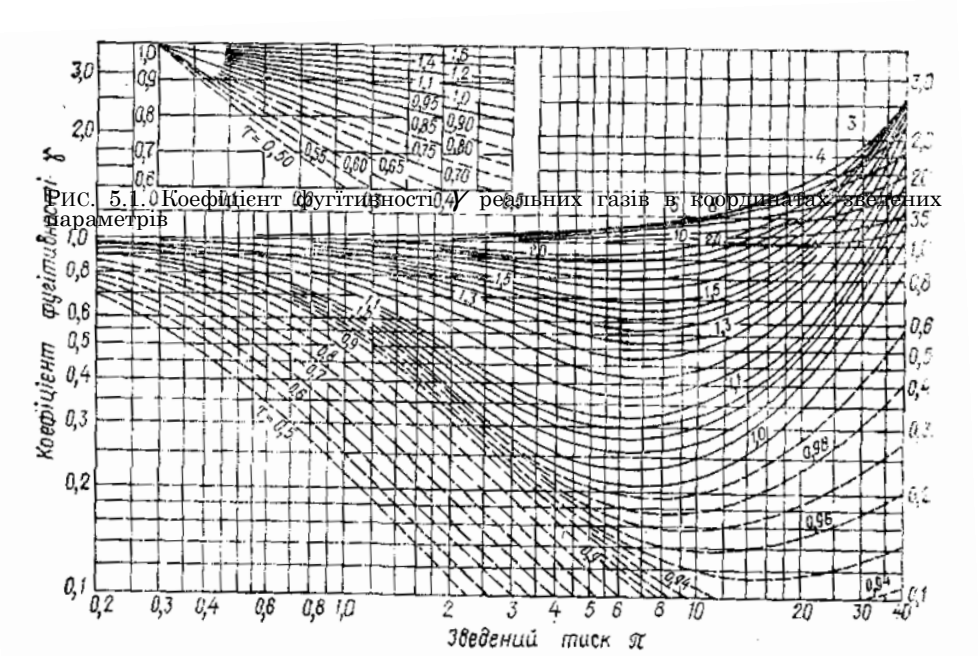


Рис. 5.1. Коефіцієнт фугітивності γ реальних газів в координатах зведених параметрів

Рис. 5.1. Коефіцієнт фугітивності γ реальних газів в координатах зведених параметрів

Приклад 5.3. Визначити константу рівноваги реакції синтезу метанолу при тиску 30 МПа і температурі 670 К. Константа рівноваги реакції $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ при нормальному атмосферному тиску описується рівнянням

$$\lg K_f = \lg K_P^0 = \frac{3925}{T} - 9{,}840 \lg T + 0{,}00347T + 14{,}8.$$

Розв'язування. Константу рівноваги процесу синтезу метанолу при тиску 30 МПа можна подати виразом

$$K_p = K_f \frac{\gamma_{CO}\gamma_{H_2}^2}{\gamma_{CH_3OH}}.$$

Визначають значення $K_f = K^0p$ при заданій температурі синтезу. Тиск при цьому має відповідати стану ідеального газу $P \to 0$:

Таблиця 5.6. Дані для визначення коефіцієнта фугітивності метанолу

P, МПа	*n*	*г*	1—z	ln
2	0,25	0,96	0,04	0,
5	0,64	0,90	0,12	1,
10	1,27	0,80	0.20	2,
20	2,55	0,66	0,34	3,
25	3,18	0,66	0,34	3,
30	3,82	0,67	0,33	3,

$$\lg K_f = \lg K_P^0 = -4{,}671,$$

звідки $K_f = 2{,}13 \cdot 10^{-5}$.

Коефіцієнти фугітивності для кожного з компонентів реакції обчислюють за допомогою числового інтегрування рівняння (5.52).

Для цього користуються залежністю коефіцієнта стисливості від приведених параметрів (див. рис. 6.1). Критичні параметри компонентів реакції: метанолу — T_{K1}— 513,2 К, P_{K1} — 7,85 МПа; водню — T_{K2}— 33,3 К, P_{K2} — 1,28 МПа, оксиду вуглецю (II) — T_{K3} — 132,9 К, P_{K3} —3,45МПа. Визначають коефіцієнт фугітивності для метанолу. Для цього розбивають інтервал інтегрування, наприклад на шість під інтервалів. Використовуючи дані рис. 6.1, за значеннями π, τ визначають величини z_i та $1-z_i$ для кожного з підінтервалів інтегрування. Дані для розрахунку подано в табл. 5.6.

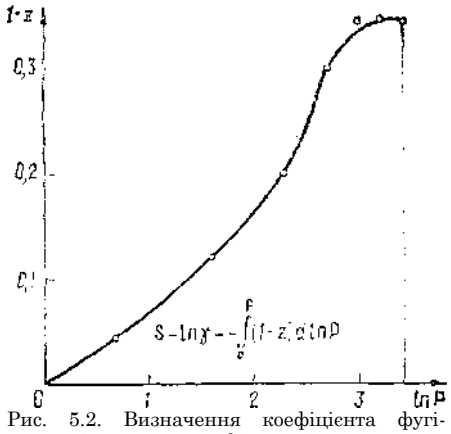


Рис. 5.2. Визначення коефіцієнта фугітивності метанолу графічним інтегруванням рівняння (5.52) при T = 670 К і P = 30 МПа

Графічне інтегрування рівняння (5.52) за даними табл. 5.6 подано на рис. 5.2. Значення ln γ, обчислене як площа під кривою, становить —0,495. Отже, коефіцієнт фугітивності метанолу при P = 30 МПа та T = 670 К дорівнює γ_{CH3OH} = 0,61 .

Аналогічно визначають коефіцієнти фугітивності для оксиду вуглецю (II) та водню: γ_{CO} = 1,1; γ_{H2} = 1,12. При цьому слід врахувати, що величини приведених тиску і температури для водню визначаються за формулами

$$\tau = \frac{T}{T_K + 8}; \quad \pi = \frac{P}{P_K + 8}.$$

Обчислюють величину Kp при P = 30 МПа та T = 670 К

$$K_P = 2{,}13 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1{,}1 \cdot 1{,}12^2}{0{,}61} = 4{,}82 \cdot 10^{-5}.$$

Запитання і задачі для самостійної роботи

3. Залежність константи рівноваги процесу окислення $SO_2 + 0{,}5O_2 \leftrightarrow SO_3$ від температури описується рівнянням

$$\lg K_P = \frac{4905{,}5}{T} - 7{,}1552.$$

Визначити рівноважний ступінь окислення SO_2 в SO_3 на виході *з* пертого шару каталізатора при температурі 570 °С і тиску 0,1 МПа. Склад вихідної реакційної суміші, об'ємна частка, %: SO_2 — 8,0; O_2 — 9,8; решта — азот та інші інертні гази. Як зміниться рівноважний

ступінь окислення, якщо тиск підвищити до 10 МПа при тій самій температурі? Чи потрібно враховувати відхилення властивостей реакційної суміші від ідеального стану при тиску 10 МПа?

4. Промисловий синтез метанолу грунтується па оборотній екзотермічній реакції $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH + Q$. Температурна залежність константи рівноваги цієї реакції описується рівнянням Тьомкіна — Чередниченка

$$\lg K_P^0 = \frac{3901}{T} - 7{,}492 \lg T + 0{,}00177T - 0{,}311 \cdot 10^{-7}T^2 + 9{,}218.$$

Якщо в реакційній суміші є оксид вуглецю (IV), то його можна відновити воднем за реакцією

$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$.

Константа рівноваги процесу окислення оксиду вуглецю (II) описується рівнянням (5.36). Розрахувати рівноважний склад реакційної суміші при температурі 380 °С і тиску 30 МПа, якщо вихідна суміш має склад, об'ємна частка,%: CO — 10,6; H_2 — 74,2; CO_2 — 1,5; (CH_4 + N_2) — 13,75. При розрахунку слід врахувати відхилення властивостей реальних газів від ідеального стану.

Лінію оптимальних температур процесу синтезу аміаку можна розрахувати, скориставшись даними про рівноважну концентрацію аміаку при різних температурах. Використовуючи рівняння температурної залежності константи рівноваги процесу синтезу аміаку

$$\lg K_P = \lg \left(\frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} P^3_{H_2}} \right)^{0,5} = \frac{2074{,}8}{T} - 2{,}4943 \lg T - \beta T + 1{,}8564 \times$$
$$\times 10^{-5} T^2 + j$$

(ß та j — коефіцієнти, що залежать від тиску; при P = 30МПа ß = $1{,}26 \cdot 10^{-4}$, j= 2,206), а також дані про склад реакційної суміші, що надходить у колону синтезу, об'ємна пастка, %: H_2 — 67,5, N_2 — 22,5, інерти (CH_4 + Ar) — 10, побудувати температурну залежність рівноважної концентрації аміаку в інтервалі температур 650—850 К.

Список рекомендованої літератури

6.*Исаев С.* Я. Курс химической термодинамики.— М. : Высш. шк., 1986.— 272 с.

7.*Рид Р., Праусниц Дж., Щервурд Т.* Свойства газов и жидкостей.— Л. : Химия, 1982— 592 с.

8.*Справочник* азотчика. / Под ред. Е. Я. Мельникова.— 2-е изд., перераб. М. : Химия, 1986,— 512 с.

9.*Васильев Б. Т., Ошвагина* А1. Я. Технология серной кислоты.— М. : Химия, 1985— 384 с.

10. *Расчеты* химико-технологических процессов / Под ред. И. П. Мухленова.— Л, : Химия, 1982.— 248 с.

Розділ 6

ТЕРМОДИНАМІКА РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

6.4. Загальні відомості

У технології неорганічних речовин багато процесів відбувається в газовій фазі у широкому діапазоні тисків — від нормального атмосферного до десятків мегапаскалів. За цих умов гази можуть підлягати закономірностям, що описують властивості ідеального газу і закономірностям, що описують властивості реального газу.

У термодинаміці ідеальним прийнято вважати такий газ, властивості якого не залежать від міжмолекулярної взаємодії. Ідеальний газ підлягає рівнянню Менделєєва — Клапейрона. Величини внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії, енергії Гіббса, енергії Гельмгольца, теплоємності й інших конфігураційних властивостей (властивостей, що залежать від сил міжмолекулярної взаємодії) ідеального газу є функціями лише температури і не залежать від тиску.

У випадку підвищення тиску і зниження температури сили міжмолекулярного притягання або відштовхування зростають настільки, що конфігураційні властивості газу стають функцією не лише температури, а й тиску. Він переходить у стан реального газу і перестає підлягати рівнянню Менделєєва — Клапейрона. Властивості реальних газів описують різними рівняннями стану реальних газів. У ці рівняння звичайно входить кілька емпіричних констант, які визначають експериментально.

6.5. Рівняння стану газів і межі їх застосування в технологічних розрахунках

В інженерно-технологічних розрахунках хімічних виробництв потрібна точність пе більша за ±3 % (відн.). Такої точності при мінімальній затраті часу на розрахунки можна досягти, правильно використовуючи різні рівняння стану, кількість яких нині перевищує 150. Найпоширенішими з них є такі:

1) рівняння Менделєєва — Клапейрона

$$PV = nRT$$

придатне для технологічних розрахунків газофазних процесів, що відбуваються при температурі, яка перевищує критичну температуру більше ніж у 2,5 раза ($T > 2{,}5T_K$), і при тисках що перевищують критичний тиск не більше ніж у 3 рази;

5) рівняння Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

придатне для технологічних розрахунків газофазних процесів, що відбуваються при $T > 1{,}5\ T_K$ та $P < 5$ МПа. Емпіричні сталі a та b для різних газів можна брати з довідкової літератури або обчислювати при відомих критичних параметрах за формулами

$$b = \frac{V_к}{3} = \frac{RT_к}{3P_к}; \qquad a = \frac{9}{8} RT_к V_к = \frac{27}{8} RT_к b;$$

6) рівняння Вітті — Бріджмена

$$PV^2 = RT\left[V - B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]\left[1 - \frac{c}{VT^3}\right] - A_0\left(1 - \frac{a}{V}\right)$$

придатне для розрахунків газофазних процесів, що відбуваються при температурах, які перевищують критичну температуру, при тиску, меншому за 50 МПа. П'ять сталих величин рівняння *(a, b, c, A_0, B_0)* визначають для кожного газу експериментально. Для багатьох газів їх подано в довідковій літературі.

Рівняння Бітті — Бріджмена можна записати також у вигляді

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4},$$

де

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{R_c}{T^2};$$

$$\gamma = -RTB_0 b + A_0 a - \frac{RB_0 c}{T^2};$$

$$\delta = \frac{RB_0 bc}{T^2}:$$

7) рівняння стану, виражене через коефіцієнт стисливості

$$PV = nzRT \qquad (6.1)$$

де z — коефіцієнт стисливості, що характеризує ступінь відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

Для тисків, які не перевищують $10P_к$, де істотну роль відіграють сили міжмолекулярного притягання, значення коефіцієнта стисливості менше за одиницю. Якщо тиски перевищують $10P_К$, де стає помітним проявляння сил міжмолекулярного відштовхування, значення коефіцієнта стисливості більше за одиницю. Величина коефіцієнта стисливості залежить від тиску і температури. Тому для технологічних розрахунків газофазних систем за рівнянням стану із залученням коефіцієнта стисливості останній визначають експериментально або беруть з довідкової літератури *для тих* температур і тисків, при яких відбувається процес, що розраховується. Крім коефіцієнта стисливості в довідковій літературі подано експериментальне значення величини, яка називається ступенем стисливості ρ

$$\rho = \frac{PV}{P_0 V_0},$$

де P і *V* - відповідно тиск і об'єм реального газу в технологічних розрахунках; P_0 та V_0 — відповідно тиск і об'єм газу за нормальних умов (P_0 = 0,1 МПа, T_0 = 273,15 К).

Залежність між коефіцієнтом стисливості і ступенем стисливості визначають за рівнянням

$$z = \frac{PV}{RT} = \frac{\rho P_0 V_0}{RT} = \frac{\rho R T_0}{RT} = \rho \frac{T_0}{T} = \rho \frac{273{,}15}{T}.$$

6.6. Використання рівнянь стану для розрахунку властивостей сумішей реальних газів

У технологічних розрахунках часто доводиться обчислювати характеристики газових сумішей сталого складу (наприклад, азотоводневої суміші у процесі синтезу аміаку). В цьому випадку для зменшення обсягу рутинних обчислень газову суміш сталого складу беруть як гіпотетичний реальний газ, для якого обчислюють сталі в рівняннях реальних газів так:

для рівняння Ван-дер-Ваальса

$$a_{\text{сум}}^{1/2} = N_A a_A^{1/2} + N_B a_B^{1/2} + \cdots;$$
$$b_{\text{сум}} = N_A b_A + N_B b_B + \cdots; \qquad (6,2)$$

для рівняння Вітті — Бріджмсна

$$A_{0,\text{сум}}^{1/2} = N_A A_{0,A}^{1/2} + N_B A_{0,B}^{1/2} + \cdots$$

Інші сталі рівняння Бітті — Бріджмена для газової суміші — адитивні величини, які можна обчислити за рівнянням, аналогічним рівнянню (6.2).

Для рівняння Менделєєва — Клапейрона для 1 моль газової суміші справджуються співвідношення

$$PV_A = N_A RT; \quad PV_B = N_B RT, \ldots,$$

звідки виходить закон Дальтона (адитивності парціальних тисків)

$$P_{\text{сум}} = p_A + p_B + \cdots$$

і адитивність молярних об'ємів

$$V_{\text{сум}} = N_A V_A + N_B V_B + \cdots.$$

6,5. Закон відповідних станів і застосування його для розрахунку термодинамічних функцій

Якщо параметри будь-якої речовини, що відповідають якому-небудь стану, поділити на її критичні параметри, дістанемо величини, які називаються *приведеними параметрами:*

$\pi = \frac{P}{P_к}$ — приведений тиск;

$\tau = \frac{T}{T_к}$ — приведена температура;

$\varphi = V/V_к$ — приведений об'єм

Стани речовин, коли значення їх приведених параметрів однакові, називають *відповідними станами.* За законом відповідних станів, якщо для яких-небудь речовин значення двох приведених параметрів, наприклад π і τ, однакові, то значення третього приведеного параметра φ також мають бути однакові. Законом відповідних станів у широкому розумінні стає рівність у зазначених станах усіх тих характеристик речовин (в основному газоподібних і рідких), які залежать від сил міжмолекулярної взаємодії. До таких характеристик реальних газів належать коефіцієнти стисливості, фугітивність, в'язкість, теплопровідність, тиск насиченої пари, значення термодинамічних функцій (ентальпія, ентропія, внутрішня енергія, теплоємність). У довідковій літературі для реальних газів подано табличні і графічні залежності перелічених величин від приведених тиску і температури. На рис. 6.1 показана залежність коефіцієнта стисливості від приведених параметрів.

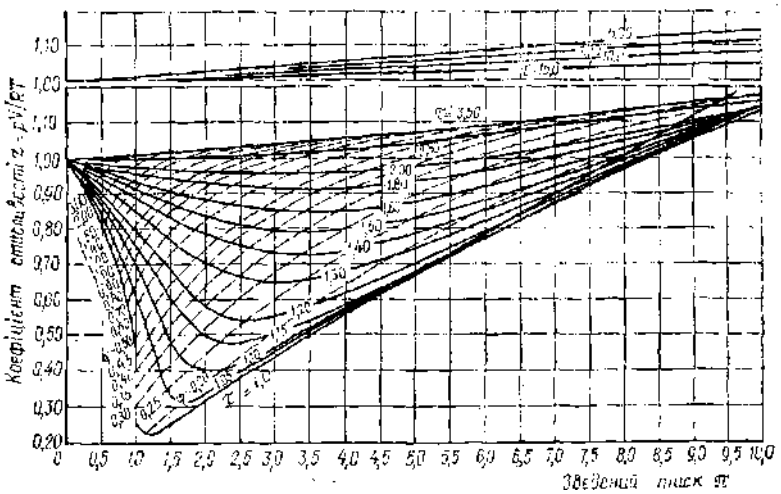
Для розрахунку приведених властивостей газової суміші сталого складу (гіпотетичний реальний газ) вводять поняття про *псевдоприведені параметри,* при обчисленні яких використовують так звані *псевдокритичні параметри,* що визначаються як адитивні значення критичних параметрів компонентів газової суміші:

$$T_{пк} = N_A T_{к,A} + N_B T_{к,B} + \cdots;$$

$$P_{пк} = N_A P_{к,A} + N_B P_{к,B} + \cdots;$$

$$V_{пк} = N_A V_{к,A} + N_B V_{к,B} + \cdots,$$

де N_A, N_B,— молярні частки компонентів суміші.



Значення псевдоприведених параметрів розраховують за формулами

Рис. 6.1. Коефіцієнт стисливості z реальних газів у координатах зведених параметрів

$$\pi_п = P/P_{пк}; \quad \tau_п = T/T_{пк}; \quad \varphi_п = V/V_{пк}.$$

Ці значення можна використати для розрахунку фізико-хімічних властивостей сумішей рідин і газофазних сумішей із застосуванням діаграм, поданих на рис. 6.1.

Принцип відповідних станів найточніше справджується для неполярних рідин. Фізико-хімічні властивості гелію і водню підлягають принципу відповідних станів, якщо приведені параметри цих газів розраховувалися за формулами

$$\pi = \frac{P}{P_к + 8}; \quad \tau = \frac{T}{T_к + 8}.$$

Для полярних речовин, особливо в області конденсації при низьких значеннях π і τ, принцип відповідних станів справджується з достатньою для технологічних розрахунків точністю, якщо крім двох корелюючих параметрів π і τ ввести третій корелюючий параметр — критичний коефіцієнт стисливості, який у класичній теорії відповідних станів дорівнює 0,27 (визначають за співвідношенням $z_к = P_к V_к / R T_к$).

Критичний коефіцієнт стисливості реальних речовин залежить від їх природи і для різних сполук може змінюватися від 0,23 до 0,30. Підвищення точності розрахунків фізико-хімічних характеристик реальних газів досягають складанням табличних і графічних залежностей у вузькій області зміни критичного коефіцієнта стисливості. Такі кореляції особливо потрібні в області конденсації при низьких значеннях приведених параметрів.

За величиною $z_к$ речовини прийнято класифікувати на чотири групи: 1) $z_к$ = 0,232 (вода); 2) $z_к$ = 0,24...0,26 (аміак, спирти, ефіри та інші асоційовані рідини, здатні утворювати водневі зв'язки); 3) $z_к$= 0,26,..0,*28* (слабкополярні речовини, що не утворюють виражених водневих зв'язків, до цієї групи належить близько 60 % усіх відомих речовин і, зокрема, вуглеводні); 4) $z_к$ = 0,28...0,30 (азот, кисень, оксиди вуглецю, метан, етан, неон). Водень і гелій в області конденсації узагальненій закономірності не підлягають.

Для розрахунку фізико-хімічних властивостей реальних газів з підвищеною до ±2 % (відн.) точністю використовують також модифіковану теорію відповідних станів. Для цього вводять поняття про *фактор ацентричності* ω, що характеризує полярність молекули, і пов'язані з цим величини сил міжмолекулярної взаємодії. Значення фактора ацентричності для багатьох речовин подані в довідковій літературі.

6.7. Диференціальні рівняння основних термодинамічних функцій у незалежних змінних

Для реальних газів термодинамічні функції в загальному випадку залежать від їх температури і тиску (або молярного об'єму). Ці залежності виражаються диференціальними рівняннями, що зв'язують термодинамічні функції з параметрами стану через частинні похідні параметрів.

Диференціал кожної з термодинамічних функцій (*U, H, S, G, F* та ін.) для газових систем зручно подати у вигляді рівнянь через незалежні параметри. Це такі параметри, які можна довільно або з технологічних міркувань виміряти, змінити або відрегулювати. До них належать температура, тиск і молярний об'єм. Порівняно прості залежності дістають тоді, коли параметри системи використовують попарно (*T, P*), *(T, V)* або *(P, V)*. Значення термодинамічних функцій, розраховані для одного й

того самого стану системи, будуть однаковими незалежно від того, яке диференціальне рівняння буде використано — в незалежних змінних *(T, P),* (*T, V)* або (*P, V*), оскільки ці величини зв'язані рівнянням стану.

На практиці більшість хімічних процесів, які відбуваються в газовій фазі, здійснюють при сталому і регульованому тиску. Це пов'язано з тим, що для безпосереднього вимірювання температури і тиску в хімічному реакторі використовують найпростіші вимірювальні засоби. Зазначені параметри легко регулювати навіть у випадку зміни під час проходження реакції загальної кількості молів. В останньому випадку застосовують проточні реактори, стабільний тиск у яких підтримують за рахунок регулювання об'ємних витрат на вході і виході реактора. Отже, у практиці технологічних розрахунків найдоцільніше використовувати диференціальні рівняння, подані через два незалежні параметри — температуру і тиск.

Для виведення термодинамічних рівнянь на основі принципів першого і другого законів термодинаміки використовують, в основному, два методи — метод циклів і аналітичний. Перший метод застосовують звичайно в технічній термодинаміці для аналізу роботи теплових машин; другий — теоретично більш точний, поширюється на аналізи хімічних процесів.

При виведенні диференціальних рівнянь термодинаміки, тобто рівнянь, що виражають зміну термодинамічних функцій через частинні похідні параметрів стану, важливу роль відіграють характеристичні функції — деякі функції стану, за допомогою яких (як і їхніх похідних) можна обчислити будь-яку термодинамічну величину. Характеристичними функціями є:

внутрішня енергія при незалежних змінних об'ємі й ентропії

$U = f(V,S)$:

$$dU = TdS - PdV \qquad (6.3)$$

ентальпія $H = U + PV$ при незалежних змінних ентропії й тиску $H = f(S, P)$:

$$dH = TdS - VdP \qquad (6.4)$$

вільна енергія, або енергія Гельмгольца, $F = U - TS$ при незалежних змінних об'ємі і температурі $F = f(V,T)$:

$$dF = -SdT + PdV;$$

енергія Гіббса $G = H - TS = U + PV - TS$ при незалежних змінних тиску і температурі $G = f(P,T)$:

$$dG = -SdT + VdP.$$

Тиск, об'єм, температура й ентропія пов'язані між собою рівняннями, які називаються *співвідношеннями Максвелла*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V; \qquad (6.5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (6.6)$$

У процесі виведення диференціальних рівнянь, що використовуються в технохімічних розрахунках, домінують два останні співвідношення, які дають змогу замінювати вирази з

безпосередньо не вимірюваною ентропією на частинні похідні, у які входять лише ті параметри стану, які зв'язані у відповідне рівняння стану.

Математичний апарат, що використовується в термодинаміці, порівняно простий. Найбільшого поширення в хімічній термодинаміці набув метод з використанням частинних похідних функцій кількох змінних, основні залежності якого подано нижче.

Значення оберненої величини частинної похідної

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1/\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z.$$

Зв'язок трьох похідних функцій x = f (y, z)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Рівність других мішаних похідних: якщо функція $x = f(y, z)$ неперервна в заданій точці, то в цій точці справджується співвідношення

$$\frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y},$$

тобто значення мішаної похідної не залежить від послідовності диференціювання.

Ланцюгове правило: якщо $x = f(y,z)$ і $u = f(y, z)$, то справджується співвідношення

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_z.$$

Повний диференціал функції точки (стану) кількох змінних x = f (y,z):

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz. \qquad (6.8)$$

Формули числового диференціювання функцій:

$$y'(x_i) = \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{h}\left(\Delta y_i - \frac{1}{2!}\Delta^2 y_i + \frac{1}{3!}\Delta^3 y_i + \cdots\right);$$

$$y''(x_i) = \frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{1}{h^2}(\Delta^2 y_i - \Delta^3 y_i + \cdots),$$

де h — різниця між двома сусідніми значеннями аргумента; $\Delta^n y_i$ — кінцеві різниці різного порядку між двома сусідніми значеннями функції при значенні аргумента x_i.

У деяких випадках *для* оцінних обчислень можна використати лише перший член ряду. Тоді матимемо

$$y'(x_i) = \frac{dy}{dx} \approx \frac{\Delta y_i}{h} \approx \frac{\Delta y_i}{\Delta x_i};$$

$$y''(x_i) = \frac{d^2 y}{dx^2} \approx \frac{\Delta^2 y_i}{h^2} \approx \frac{\Delta^2 y}{\Delta x^2}.$$

6.8. Залежність ентальпії від тиску

Значення ентальпії реального газу включає температурну складову, а також складову за рахунок енергії міжмолекулярної взаємодії. Тепловий баланс процесу, що відбувається при високих тисках, розраховують з урахуванням обох складових. Рівняння для обчислення зміни

ентальпії залежно від температури і тиску подають через параметри стану і теплоємність.

Виходячи з виразу повного диференціалу ентальпії як функції стану в незалежних

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP, \qquad (6.9)$$

параметрах T і P

частинні похідні ентальпії подають через теплоємність і параметри стану.

З означення теплоємності при сталому тиску

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \qquad (6.10)$$

Частинну похідну $(\partial H/\partial P)_T$ дістають з рівняння ентальпії як характеристичної функції (6.4). Враховуючи умову T = const, цей вираз можна подати у вигляді:

$$(\partial H)_T = T\,(\partial S)_T + V\,(\partial P)_T,$$

звідки

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V. \qquad (6.11)$$

З урахуванням співвідношення Максвелла (6.6)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V.$$

Підставляючи вирази (6.10) та (6.11) у рівняння (6.9), дістають значення диференціалу ентальпії, за яким інтегруванням можна обчислити приріст ентальпії при зміні температури і тиску (6.24)

$$dH = c_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP. \qquad (6.12)$$

6.8. Залежність ентропії від тиску

Прирівнюють

вирази деференціалів за рівняннями (6.4) та (6.12):

$$TdS + VdP = c_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP.$$

Переносячи VdP у праву частину рівняння, об’єднуючи коефіцієнти біля диференціалу dP і ділячи праву і ліву частини рівняння на T, дістають диференціал ентропії при незалежних

$$dS = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \qquad (6.13)$$

змінних T і P

Інтегруючи вираз (6.13), можна обчислити приріст ентропії реального газу при зміні температури і тиску.

6.4. Залежність внутрішньої енергії від тиску

У вираз для внутрішньої енергії як характеристичної функції (6.3) підставляють значення диференціалу dS (6.13) і повного диференціалу об'єму як функції стану в незалежних змінних

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$$

$$dU = T\left[\frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP\right] - P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right].$$

Розкриваючи дужки і об'єднуючи коефіцієнти біля однакових диференціалів, дістають в остаточному вигляді рівняння для розрахунку приросту внутрішньої енергії при зміні температури і тиску в системі

$$dU = \left[c_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT - \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP.$$

P та T на підставі (6.8)

6.13. Залежність теплоємності від тиску

З курсу фізичної ХІМІЇ ВІДОМО, ЩО теплоємність C_p і C_V ідеальних газів залежить лише від температури; її знаходять експериментально і подають многочленами (2.9). Для реальних газів теплоємність є, крім того, функцією тиску, що зумовлено міжмолекулярною взаємодією у реальних газах, яка супроводжується поглинанням або виділенням енергії.

Рівняння для розрахунку теплоємності C_p при підвищеному тиску дістають, виходячи з означення теплоємності

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \qquad \textbf{(6.14)}$$

Останній член цієї рівності $(\partial S/\partial T)_P$ виникає на підставі рівняння ентальпії як характеристичної функції $dH = TdS + VdP$. При P = const воно перетворюється на вираз $(\partial H)_P$ — $T\,(\partial S)_P$. Продиференціювавши рівняння (6.14) за тиском при фіксованому значенні температури, дістають

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial P}\right). \qquad (6.15)$$

Значення другої мішаної похідної, подане через параметри стану, визначають диференціюванням співвідношення Максвелла (6.6) за температурою при сталому тиску

$$\frac{\partial^2 S}{\partial P\,\partial T} = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \qquad (6.16)$$

Заміна у виразі (6.15) другої мішаної похідної виразом (6.16) дає диференціальне рівняння, що встановлює залежність теплоємності C_P від тиску

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \qquad \textbf{(6.17)}$$

Поділивши змінні і проінтегрувавши (6.17), дістають рівняння для обчислення теплоємності реального газу при підвищених тисках у системі при заданій температурі

$$(c_P)_T = (c_P^0)_T - T\int_0^P \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP, \qquad (6.18)$$

де $(c^o p)_T$ — теплоємність ідеального газу, яку обчислюють при заданій температурі за емпіричними рівняннями (2.6) — (2.10).

6.14. Взаємозв'язок c_P та c_V реальних газів

У виразі (6.14) замінюють диференціал ентальпії на його значення диференціюванням рівняння $H = U + PV$ при P = const

$$(\partial H)_p = (\partial U)_p + P\ (\partial V)_p$$

і дістають $$c_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (6.19)$$

Значення частинної похідної *(∂U/∂T)p* визначають, диференціюючи за температурою при

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV;$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (6.20)$$

P = const вираз повного диференціалу внутрішньої енергії як функції стану відповідно до (6.8):

Перший доданок виразу (6.20) — це теплоємність $c_V = (\partial U/\partial T)_V$. Значення частинної похідної $(\partial U/\partial V)_T$ виражають через параметри стану, диференціюючи рівняння (6.3) за об'ємом при сталій температурі

(6.21)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

і замінюючи в (6.21) похідну ентропії співвідношенням Максвелла (6.5).

Перетворюючи рівність (6.19) з урахуванням виразів (6.5), (6.20), (6.21) і додаючи подібні члени, дістають вираз взаємозв'язку c_P та c_V реальних газів

$$c_P - c_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Різницю c_P - c_V можна подати також іншими еквівалентними рівняннями, скориставшись виразом (6.7), що пов'язує три похідні параметрів стану:

$$c_P - c_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2;$$

$$c_P - c_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

6.15. Дроселювання й ізоентропне розширення газів і пари

Процеси дроселювання й ізоентропного розширення газів і пари широко використовують у технології неорганічних речовин при розділенні повітря, зберіганні рідкого аміаку тощо.

Дроселювання — явище зниження тиску і зміни температури газу, пари або рідини при проходженні їх потоків (коли немає теплообміну з навколишнім середовищем) через звуження, що має місцевий опір потоку (тампон, вентиль, кран, діафрагма, сопло тощо). Потік газу, пари або рідини при цьому не виконує зовнішньої роботи, тобто процес відбувається при сталій ентальпії. Це типово необоротний процес, що супроводжується збільшенням ентропії.

Якщо змінювати тиск газу при його розширенні з виконанням зовнішньої роботи, коли немає теплообміну з навколишнім середовищем, то такий процес проходитиме за умов, близьких до оборотних, тобто без зміни ентропії системи. Цей процес називається *ізоентропним розширенням газу* і супроводжується зниженням температури.

Кількісною характеристикою процесу дроселювання е диференціальний дросельний

коефіцієнт

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H.$$

Враховуючи вираз диференціалу ентальпії при незалежних змінних P та T (6.12) і умову дроселювання H = const, dH = 0, вираз (6.12) прирівнюють до нуля і виділяють частинну похідну температури за тиском при сталій ентальпії

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{c_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right].$$

Інтегрування цього рівняння графічним або числовим методом дає змогу обчислити інтегральну зміну температури при зміні тиску

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2}\left\{\frac{1}{c_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]\right\}dP,$$

де *ср* — теплоємність газу, яку обчислюють за рівнянням (6.18) при кожному значенні тиску підінтервалу інтегрування.

В оцінних розрахунках можна вважати, що теплоємність не залежить від тиску. Тоді її значення обчислюють за рівнянням (2.9).

Аналіз рівняння (6.22) показує, що знак диференціального дросельного коефіцієнта залежить від знака різниці в чисельнику, оскільки теплоємність завжди додатна. Температуру, при якій диференціальний дросельний коефіцієнт дорівнює 0, називають температурою інверсії. Оскільки молярний об’єм газу при зміні тиску утворює безперервну послідовність, то існує багато температур інверсії, що утворюють відповідну криву температур інверсії.

Температуру інверсії можна визначити, прирівнюючи чисельник рівняння (6.44) до нуля і розв’язуючи рівняння відносно температури

$$T_{\text{ін}} = \frac{V}{(\partial V/\partial T)_P}.$$

Кількісною характеристикою зміни температури при зворотному ізоентропному розширенні реального газу є диференціальний коефіцієнт ізоентропного розширення

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S. \qquad (6.23)$$

Щоб подати α_S через параметри стану, скористуємось математичною залежністю (6.7), що пов'язує частинні похідні кількох змінних. Для α_S такими змінними є S, T та P, тому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -1.$$

Відповідно до співвідношення Максвелла (6.6), з урахуванням того, що

$$\frac{1}{T}\left(\frac{TdS}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T},$$

рівняння для розрахунку α_S матиме вигляд

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Інтегрування цього рівняння дає можливість розрахувати зміну температури газу при зміні тиску

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2}\left[\frac{T}{c_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP.$$

Порівнюючи рівняння для обчислення α_H та α_S можна відзначити, що

$$\alpha_S - \alpha_H = V/c_P.$$

Оскільки *ср* та *V* завжди додатні, то α_S завжди більший за a_H. Отже, більш глибокого охолодження газу або пари досягають якраз при ізоентропному розширенні з виконанням корисної роботи.

6.16. Розрахунок термодинамічних функцій реальних газів інтегруванням диференціальних рівнянь

Кожне з розглянутих у цьому *розділі* диференціальних рівнянь термодинаміки (рівнянь, що дають змогу обчислити значення термодинамічних функцій при заданих параметрах стану за рівняннями стану реального газу) подають для випадку двох незалежних параметрів стану, наприклад *T* та P. Це означає (в разі запису диференціалу функції в них змінних), що останні можна подавати довільно (за бажанням проектанта або з технологічних міркувань). Наприклад, для розрахунку теплового балансу виробництва карбаміду треба знати ентальпію оксиду вуглецю (IV) при температурі 313 К і тиску 20 МПа. Отже, незалежними змінними в цьому випадку будуть температура і тиск. Для розрахунку ентальпії при цих незалежних змінних треба вибрати диференціальне рівняння, в правій частині якого є величини *dT* та *dP*.

Структура диференціальних рівнянь термодинаміки: в лівій частині рівняння стоїть диференціал функції, яку потрібно обчислити при заданих значеннях незалежних параметрів, у правій частині розміщено диференціали незалежних параметрів з коефіцієнтами, вираженими через сталі значення параметрів і частинні похідні параметрів різного порядку.

Зміну термодинамічної функції обчислюють інтегруванням диференціального рівняння.

Інтегрування диференціального рівняння можливе лише в тому випадку, коли відоме

рівняння стану газу. При цьому можна скористатися аналітичним, графічним або числовим інтегруванням. В першому випадку замість частинних похідних підставляють їхні вирази, виявлені диференціюванням рівняння стану. Замість теплоємності підставляють її вираз через температуру у вигляді емпіричного ряду. Слід зазначити, що рівняння стану складені у явному вигляді відносно тиску, тому визначення деяких частинних похідних натрапляє на утруднення. Простіший метод — графічне або числове інтегрування розглянуто далі на конкретному прикладі.

Оскільки обчислювані термодинамічні функції є функціями стану, то їхні диференціали в лівій частині і вирази в правій частині рівнянь — повні диференціали. Тому під час їх інтегрування можна вибрати будь-який шлях. Наприклад, в разі обчислення ентальпії як функції температури і тиску спочатку зручніше проінтегрувати частину рівняння за температурою при сталому тиску, що дорівнює нижній границі $P_0 \to 0$, а потім при сталій температурі, що дорівнює верхній границі інтегрування T_2, і після цього виконати інтегрування за тиском. Границі інтегрування при цьому задаються діапазоном технологічних параметрів:

$$\int_1^2 dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \Big|_{P_0} + \int_{P_0 \to 0}^{P} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP \Big|_{T_2}. \qquad (6.24)$$

Наприклад, потрібно визначити зміну ентальпії під час стискання оксиду вуглецю (IV) від 3 до 10 МПа; температура газу при цьому змінюється від 300 до 400 К. Спочатку треба обчислити значення ентальпії в стані *1* (T_1 = 300 К, P_1 = 3 МПа) відносно стандартного стану T_0 = 273 К, $P_0 \approx$ 0,1 МПа) інтегруванням рівняння (6.24). Потім обчислюють значення ентальпії в стані *2* (T_2 = 400 К, P_2 = 10 МПа) також відносно стандартного стану. Зміну ентальпії під час переходу зі стану *1* у стан *2* можна визначити як різницю $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$.

У багатьох технологічних розрахунках потрібно визначати значення термодинамічної функції при заданих температурі і тиску (наприклад, треба визначити теплоємність при 410 К і тиску 20 МПа). Як видно, тут конкретно не вказано, з якого стану переводиться система в заданий. У цьому випадку теплоємність при зміні температури нараховують за емпіричним рівнянням, поданим у вигляді температурного ряду $c_P = a + bT + c'/T^2$. Приріст теплоємності за рахунок зміни тиску визначають інтегруванням рівняння (6.18). Нижня границя інтегрування за тиском дорівнюватиме $P \to 0$, тобто тиску, при якому реальний газ має властивості ідеального. Інтегруванням від $P \to 0$ до заданого тиску P визначають приріст теплоємності за рахунок відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

Використання для розрахунків при високих тисках значення теплоємності, поданого в довідниках при 0,1 МПа, дає значну помилку, яка тим більша, чим вищий тиск газу.

П р и к л а д 6.1. Визначити кількість теплоти, потрібної для нагрівання 8932 кг оксиду вуглецю (IV), що надходить у колону синтезу карбаміду при тиску 20 МПа, від 308 до 406 К.

Розв'язування. Обчислюють ентальпії CO_2 при 308 К і 20 МПа і при 406 К і 20 МПа. Різниця між цими значеннями визначає кількість теплоти, потрібної для нагрівання

речовини. Розрахунок виконують для 1 кмоль CO_2 за рівнянням для визначення ентальпії

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P \to 0}^{P} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP.$$

при незалежних змінних T та P, оскільки умови в прикладі задано з використанням цих параметрів:

Задають границі інтегрування. Коли вважати, що значення ентальпії при 273 К і 0,1 МПа дорівнює нулю, то нижньою границею інтегрування будуть ці значення параметрів.

За верхню границю інтегрування за тиском беруть 20 МПа (тиск, при якому відбувається процес). Верхньою границею інтегрування за температурою беруть значення температур, у межах яких потрібно нагріти $C0_2$, тобто 308 і 406 К.

Визначають коефіцієнти емпіричного рівняння теплоємності $c_p = a + bT +$

$+ c'/T^2$ для оксиду вуглецю (IV) при $P_{\to 0} \approx 0{,}1$ МПа. Для цього спочатку розглянемо, в якому фазовому стані він перебуває. Критичні параметри CO_2: $T_к =$ 304,2 К, $P_К = 7{,}29$ МПа. При заданих в умові задачі параметрах $C0_2$ буде в газоподібному стані, оскільки вихідна температура вища за критичну; при 273 К і 0,1 МПа — в газоподібному стані, оскільки тиск нижчий за критичний; при 273 К і 20 МПа — в рідкому стані. Щоб уникнути при обчисленні ентальпії необхідності розраховувати фазовий перехід, інтегрування спочатку виконують за температурою при сталому тиску 0,1 МПа, а потім — за тиском при температурі, вищій за критичну. Коефіцієнти емпіричного рівняння теплоємності для газоподібного оксиду вуглецю (IV): $a = 44{,}1$; $b = 9{,}04 \cdot 10^{-3}$; $c' = 8{,}53 \cdot 10^5$.

Величина ентальпії $C0_2$ включає складову ΔH_T, що виникає за рахунок зміни температури, і складову ΔH_P, що виникає за рахунок відхилення властивостей газу від ідеального стану при 20 МПа:

$$\Delta H = \Delta H_T + \Delta H_P.$$

Визначають першу складову із залежності

$$\Delta H_{T_1} = \int_{273}^{308} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT = 44{,}1\,(308 - 273) + \frac{9{,}04}{2} \times$$

$$\times 10^{-3}\,(308^2 - 273^2) + \frac{8{,}53}{1} \cdot 10^5 \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{273} \right) = 1280{,}3 \text{ кДж/кмоль},$$

а другу — графічним інтегруванням виразу при сталій температурі $T_2 = 308$ К

$$\Delta H_P = \int_0^{20} \left[V - T_2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP. \qquad (6.25)$$

Таблиця 6.1. Результати обчислення підінтегральних функцій у виразі (6.25) при

$T = 308$ К і $P = 20$ МПа

P, МПа	T_c, К	π	τ_c	z	V, м³/кмоль	T_c, К	τ_2'	z'	V', м³/кмоль	$V - T_2\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_{P_i}$, м³/кмоль
4,0	308	0,55	1,01	0,79	0,506	319,4	1,05	0,825	0,548	—0,627
6,0	308	0,82	1,01	0,61	0,260	319,4	1,05	0,71	0,314	—1,195
8,0	308	1,10	1,01	0,29	0,0928	319,4	1,05	0,52	0,173	—2,061
9,0	308	1,23	1,01	0,22	0,0626	319,4	1,05	0,43	0,127	—1,661
10,0	308	1,37	1,01	0,24	0,0615	319,4	1,05	0,38	0,1009	—1,003
12,0	308	1,65	1,01	0,28	0,0597	319,4	1,05	0,32	0,0708	—0,239
16,0	308	2,20	1,01	0,32	0,0512	319,4	1,05	0,33	0,0548	—0,0448
20,0	308	2,74	1,01	0,42	0,0538	319,4	1,05	0,425	0,0564	—0,0179

Молярний об'єм оксиду вуглецю (IV):

$$V_1 = \frac{z_1 R T_1}{P_1} = \frac{0{,}79 \cdot 8314 \cdot 308}{4{,}0 \cdot 10^6} = 0{,}506 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Для обчислення частинної похідної задають $\Delta T = 11{,}4$ К. Таке значення ΔT погрібне, щоб уникнути інтерполювання при графічному визначенні коефіцієнта стисливості за рис. 6.1.

$$\tau_1 = \frac{T_1}{T_K} = \frac{T_1 + \Delta T}{T_K} = \frac{308 + 11{,}4}{304{,}2} = 1{,}05.$$

При $\pi_1' = \pi_1 = 0{,}55$ і $\tau_1' = 1{,}05$ величина $z_1' = 0{,}825$. Звідси

$$V_1' = \frac{z_1' R T_1'}{P_1} = \frac{0{,}825 \cdot 8314 \cdot 319{,}4}{4 \cdot 10^6} = 0{,}548 \text{ м}^3/\text{кмоль};$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_1' - V_1}{\Delta T} = \frac{0{,}548 - 0{,}506}{11{,}4} = 3{,}678 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{К});$$

$$V_1 - T_1\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right) = 0{,}506 - 308 \cdot 3{,}678 \cdot 10^{-3} = -0{,}627 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Аналогічно обчислюють підінтегральні функції для кожного із зазначених підінтервалів. Результати розрахунків подано в табл. 6.1.

Результат графічного інтегрування рівняння подано на рис. 6.2, *а*. Площа під кривою у вибраному масштабі величини має одиницю м^3 • Па/кмоль, Н • м^3/ кмоль або Дж/кмоль і чисельно дорівнює — 11 712 кДж/кмоль.

Таблиця 6.2. **Результати обчислення підінтегральної функції у виразі (6.25) при $T = 406$ К і $P = 20$ МПа**

P, МПа	T_c, К	π	τ_c	z	V, м³/кмоль	T_c, К	τ_2'	z'	V, м³/кмоль	$V - T_c\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_{P_i}$, м³/кмоль
4	406	0,55	1,33	0,925	0,781	425,9	1,4	0,935	0,828	—0,181
8	406	1,10	1,33	0,84	0,354	425,9	1,4	0,88	0,389	—0,361
12	406	1,65	1,33	0,76	0,214	425,9	1,4	0,83	0,245	—0,421
16	406	2,20	1,33	0,68	0,143	425,9	1,4	0,77	0,170	—0,406
20	406	2,74	1,33	0,66	0,111	425,9	1,4	0,74	0,131	—0,289

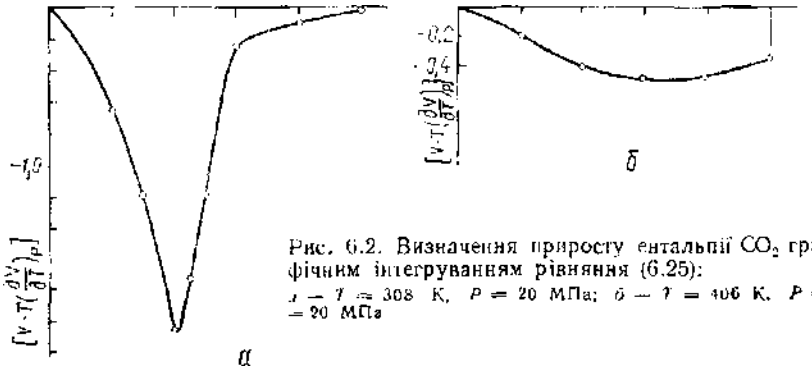


Рис. 6.2. Визначення приросту ентальпії CO_2 графічним інтегруванням рівняння (6.25): *а* — *T* = 308 К, *P* = 20 МПа; *б* — *T* = 406 К, *P* = 20 МПа

Визначають ентальпію $C0_2$ при *T* = 308 К і *P* = 20 МПа:

$\Delta H_1 = \Delta H_{T1} + \Delta H_{P1}$ = 1280 — 11712 = — 10 432 кДж/кмоль.

Результати обчислення підінтегральної функції при Т = 406 К і *P* = 20 МПа подано у табл. 6.2.

Результат графічного інтегрування за даними табл. 6.2 подано на рис. 6.2, *б.* Складова ентальпії, що виникає за рахунок відхилення властивостей $C0_2$ від властивостей ідеального газу при температурі *T* = 406 *K* і тиску *P* = 20 МПа, дорівнює —6075 кДж/моль.

Визначають складову ентальпії $C0_2$, що виникає за рахунок зміни температури від 273 до 406 К:

$$\Delta H_{T_2} = \int_{273}^{406} c_p dT = 44{,}1\,(406 - 273) + \frac{9{,}04}{2} \cdot 10^{-3}\,(406^2 - 273^2) + \frac{8{,}53}{1} \cdot 10^5 \left(\frac{1}{406} - \frac{1}{273}\right) = 5250 \text{ кДж/кмоль.}$$

Визначають ентальпію $C0_2$ при *T = 406* К і *P = 20* МПа:

$$\Delta H_2 = 5250 - 6075 = -825 \text{ кДж/кмоль.}$$

Кількість теплоти, потрібна для нагрівання 1 кмоль $C0_2$ від 308 до 406 К при 20 МПа:

$Q_p = \Delta H_2 - \Delta H_1$ = — 825 — (— 10 432) = 9607 кДж/кмоль.

Якщо кількість теплоти, потрібної для нагрівання газу в заданих умовах, обчислюватиметься тільки з використанням температурної складової

$$Q'_p = \Delta H' = \Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} = 5250 - 1280 = 3970 \text{ кДж/кмоль,}$$

то вона буде занижена в *2,4* раза, що неприпустимо.

Запитання і задачі дпя самостійної роботи

3. Синтез аміаку відбувається при температурі 770 К і тиску 32 МПа. Визначити, яку кількість теплоти треба відвести в холодильнику, щоб знизити температуру 1 кг газової суміші до 406 К. Склад газової суміші, об'ємна частка, %: NH_3 — 18; CH_4 — 8; Аг —4; N_2 — 17: H_2 — 53. Врахувати відхилення властивостей газів від ідеального стану.

4. Визначити молярну теплоємність оксиду вуглецю (IV) при тиску 20 МПа і температурі 305 К. Обчислити похибку розрахунку, що виникає в разі нехтування відхиленням властивостей реального газу від властивостей ідеального.

3. Визначити константу рівноваги реакції синтезу аміаку при тиску 30 МПа і температурі 800 К, якщо температурна залежність константи $K_f = K_P = p_{NH_3}/(p_{N_2}^{0,5} p_{H_2}^{1,5})$ при $P = 0,1$ МПа описується рівнянням

$$\lg K_f = \lg K_P = \frac{2074,8}{T} - 2,4943 \lg T - 1,25 \cdot 10^{-4} T + 0,1856 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,10.$$

4. Визначити молярну теплоємність аміаку при тиску 10 МПа і температурі 410 К. Обчислити похибку розрахунку, що виникає при нехтуванні відхиленням властивостей реального газу від властивостей ідеального.

5. Скільки ацетилену потрібно накачати в балон місткістю 2,0 м^3, щоб тиск його про 315 К не перевищував 5,0 МПа? Яка кількість теплоти потрібна для підвищення температури цього газу в балоні на 10 К?

6. Визначити тепловий ефект реакції синтезу метилового спирту $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ - ΔH при температурі 600 К і тиску 30 МПа. У розрахунках врахувати вітхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

11. Визначити тепловий ефект реакції синтезу аміаку $0,5N_2 + 1,5H_2 = NH_3$ — ΔH при температурі 800 К і тиску 30 МПа. У розрахунках врахувати відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального.

12. Визначити кількість теплоти, потрібної для нагрівання 100 кг аміаку при тиску 10 МПа від 460 до 490 К.

13. Визначити кількість теплоти, яку потрібно відвести в холодильнику при охолодженні 100 кг повітря від 263 до 233 К і тиску 15 МПа. Обчислити похибку розрахунку, що виникає при нехтуванні відхиленням властивостей реального газу від властивостей ідеального.

14. Визначити значення температури повітря при його ізоентропному розширенні в детандері. Початкова температура повітря 303 К. Тиск повітря змінюється від 3,0 до 1 МПа.

18. Визначити зниження температури повітря під час його дроселювання від 3,0 до 0,1 МПа. Початкова температура повітря 203 К.

19. Скільки теплоти потрібно відвести, щоб охолодити 1000 м^3 газу при тиску 3,0 МПа від 470 до 310 К? Склад газу, об'ємна частка, *%:* H_2 — 10, N_2 — 30, $C0_2$ — 40, CO — 20.

20. Визначити кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання 1,0 кмоль оксиду вуглецю (IV) в ізохорних умовах від 273 до 373 К. Газ знаходиться в балоні місткістю 0,2 м^3.

21. На перший шар контактного апарата при температурі 723 К і тиску 0,1 МПа подається 30000 м^3/год газової суміші складу, об'ємна частка, *%:* $S0_2$ — 8,0; 0_2 — 12,0; N_2 —80,0. Визначити температуру газу на виході. Процес окислення оксиду сірки (IV) відбувається за умов, що наближаються до адіабатичних. Ступінь перетвоння оксиду сірки (IV) становить 0,7.

22. Випалювальний газ складу, об'ємна частка, *%:* $S0_2$— 12,0; N_2 — 78,0; O_2 - 10,0

з початковою температурою 1500 К надходить у пароперегрівник у кількості 35 000 $м^3$/год, де його темнература знижується до 800 К. Визначити, яку кількість пари з тиском 10,6 МПа і температурою 550 К треба подати в пароперегрівник, щоб при такому самому тиску температура пари становила 700 К.

23. Визначити кількість теплоти, яку потрібно відвести в теплообміннику, для охолодження 100 кг аміаку від 465 до 313 К, якщо його тиск становить 2,4 МПа.

Температура кипіння аміаку при цьому тиску — 331 К, теплота конденсації — 1092,0 кДж/кг.

24. Розрахувати диференціальний дросельний коефіцієнт для повітря при тиску 20 МПа і температурі 283 К.

18. Обчислити збільшення ентропії під час дроселювання водяної пари з початковою температурою 450 К від 6 до 4 МПа. Ентропія водяної пари за стандартних
S^0_{298} = 188,7 кДж/кмоль.

20. На прикладі 1 моль кисню довести, як вигідніше охолоджувати гази — методом дроселювання при сталій ентальпії чи методом ізоентропного розширення.

Яка кінцева температура газу при охолодженні кожним з методів, якщо тиск змінюється від 5 до 1,0 МПа, а початкова температура газу становить 260 К?

Список рекомендованої літератури:

4. *Позин М.Е., Зинюк Р. Ю.* Физико-химические основы неорганической технологии.— Л. : Химия, 1985.— 384 с.

5. *Сычев В. В.* Дифференциальные уравнения термодинамики.— М ; Наука, 1981.— 257 с.

6. *Технология* связанного азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин и др.; Под ред. В. И. Атрощенко.— К. : Выща шк. Головное изд-во, 1985.— 372 с.

Розділ 7

РОЗЧИНИ

7.1. Ідеальні і реальні розчини

Ідеальним називається такий розчин, утворення якого з компонентів не супроводжується якими-небудь значними тепловими ефектами або зміною об'єму, а зміна ентропії дорівнює її зміні в процесі змішування ідеальних газів:

$$\Delta H = 0;\ \Delta V = 0;\ \Delta S = \Delta S_{\text{ід}}.$$

Зміну ентропії під час утворення 1 моль ідеального розчину визначають за рівнянням

$$\Delta S_{\text{ід}} = -R\,(N_1 \ln N_1 + N2 \ln N_2). \qquad (7.1)$$

В ідеальних розчинах на відміну від ідеального газу між однорідними молекулами існує взаємодія

$$\Delta S_{\text{ід}} = RT\,(N_1 \ln N_1 + N2 \ln N_2). \qquad (7.2)$$

Зміну хімічного потенціалу $\Delta\mu_i$ компонента під час утворення ідеального розчину можна визначити за рівнянням, отриманим за допомогою перетворення виразу

$$\Delta\mu_i = \Delta Hi - T\Delta S_i$$

з урахуванням співвідношень (7.1) і (7.2):

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1;$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right)_{P,T} = \frac{RT}{N_1};$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln N_2;$$

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T} = \frac{RT}{N_2},$$

де μ_1 і μ_2 — хімічні потенціали відповідно чистих розчинника і розчиненої речовини.

Реальні розчини не підлягають термодинамічним закономірностям ідеальних розчинів, їхні рівноважні властивості визначаються термодинамічним способом із застосуванням емпіричного методу активності Льюїса (див. п. 7.3).

Проміжне положення між ідеальними і реальними розчинами займають гранично розбавлені розчини, що характеризуються нескінченно малим вмістом розчиненої речовини. У таких розчинах розчинник підлягає законам ідеальних розчинів, а розчинена речовина — законам реальних розчинів. Наприклад, якщо зміну ентальпії двокомпонентного розчину ΔH під час зміни парціальних молярних концентрацій розчинника C_1 і розчиненої речовини C_2 подати рівнянням

$$\Delta H = C_1\,\Delta H_1 + C_2\,\Delta H_2,$$

де ΔH_1 і ΔH_2 — зміна ентальпій відповідно розчинника і розчиненої речовини, то, очевидно, іцо для гранично розбавленого розчину при $C_2 \to 0$, $\Delta H_1 \to \Delta H^0_1$, ($\Delta H^0_1$ — ентальпія чистого розчинника).

7.2. Основні положення теорії розчинів електролітів

Основи теорії сильних електролітів розробили П. Дебай і Е. Хюккель. Вважаючи, що ступінь дисоціації електролітів у розчині наближається до одиниці, вони визначили зміну енергії розчину за рахунок електростатичної взаємодії іонів. Навколо негативно зарядженого іона розміщуються позитивно і негативно заряджені іони, але завжди поблизу негативно заряджених іонів ймовірність перебування позитивно заряджених буде більшою. І, навпаки, навколо позитивно зарядженого іона буде більшою ймовірність розміщення негативно заряджених іонів. Отже, кожний центральний іон оточений іонною сферою з кульовою симетрією, що складається з правильного чергування позитивно і негативно заряджених іонів, яке є наслідком статистичного розподілу. Сумарний заряд іонів іонної сфери дорівнює за величиною і протилежний за знаком заряду центрального іона.

Виведення рівняння Дебая — Хюккеля грунтується на порівнянні іона, оточеного іонною сферою, з кульовим конденсатором. Зв'язок між електричним потенціалом у мікрооб'ємі ΔV, густиною заряду в ньому і відстанню від центрального іона до цього мікрооб'єму виражається рівнянням Пуассона

$$\frac{2}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}=-\frac{\rho_\varepsilon}{D\varepsilon_0}, \qquad (7.3)$$

де r — відстань від мікрооб'єму ΔV до нейтрального іона; ψ — усереднений електричний потенціал у мікрооб'ємі ΔV; ρ_ε — густина заряду в мікрооб'ємі ΔV; D — відносна діелектрична проникність розчинника; ε_0 — діелектрична проникність вакууму.

Для спрощення розв'язування рівняння (7.3) допускають, що в розчині є єдиний бінарний електроліт, який розщеплюється на іони з однаковими зарядами. Тоді густина зарядів у мікрооб'ємі ΔV дорівнюватиме

$$\rho_\varepsilon = (n_+ - n_-)z_i e/\Delta V \qquad (7.4)$$

де n_+ і n_- — кількості відповідно позитивно і негативно заряджених іонів у мікрооб'ємі ΔV; z_i — заряд іона; e — заряд електрона.

Розподіл іонів в іонній сфері навколо центрального іона, як прийнято авторами теорії, підлягає залежності Максвелла — Больцмана

$$n_i = n_{0_i} e^{\Psi}\,(-ez_i\Psi/kT)\,\Delta V, \qquad (7.5)$$

де n_i — кількість іонів з певним знаком заряду в мікрооб'ємі ΔV; n_{0i} — середня кількість іонів даного виду, які є в одиниці об'єму розчину; k — константа Больцмана; T — температура.

Беручи до уваги, що

$$\exp(X) = e^X + 1 + X + \frac{X^2}{1\cdot 2} + \frac{X^3}{1\cdot 2^3} + \cdots,$$

рівняння (7.5) можна перетворити, розклавши експоненту в ряд і залишивши тільки перші два члени розкладу, оскільки решта членів мала $(kT >> ez_i\,\psi)$. В результаті для n_+ і n_- дістають:

$$n_+ = n_{0_i}(1 - ez_i\Psi/kT)\,\Delta V;$$
$$n_- = n_{0_i}(1 + ez_i\Psi/kT)\,\Delta V.$$

Підставивши значення n_+ і n_- в рівняння (7.4), дістають

$$\rho_\varepsilon = -n_{0_i}\frac{2e^2z_i\Psi}{kT}. \qquad (7.6)$$

Беручи до уваги, що $n_{0_i} = c_eN_A$ (c_e — концентрація електроліту в одиниці об'єму розчину, моль; N_A — число Авогадро), визначають ρ_ε з рівняння (7.6):

$$\rho_\varepsilon = -\frac{e^2\Psi N_A}{kT}\cdot 2c_ez_i^2. \qquad (7.7)$$

З рівнянь (7.3) і (7.7) виходить, що

$$\frac{2}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2} = \varkappa\Psi, \qquad (7.8)$$

де константа $\varkappa$ дорівнює

$$\varkappa^2 = \frac{e^2N_A}{kT\varepsilon_0D}\cdot 2c_iz_i^2.$$

Інтегруючи рівняння (7.8), дістають

$$\Psi = \frac{A_1\exp(-\varkappa r)}{r} + \frac{A_2\exp(\varkappa r)}{r}, \qquad (7.9)$$

де A_1 і A_2 — константи інтегрування.

При $r \to \infty$ $\exp(-\varkappa r) \to 0$ і $\Psi \to 0$. При цьому обидва члени рівняння (7.9) мають прямувати до нуля. Оскільки $\exp(\varkappa r)/r$ не прямує до нуля при $r \to \infty$, то щоб другий член прямував до нуля, A_2 має дорівнювати нулю. Тоді замість (7.9) дістають рівняння

$$\Psi = A_1\exp(-\varkappa r)/r. \qquad (7.10)$$

Для визначення A_1 приймають $r \to 0$. Тоді $\exp(-xr) \to 1$, а ψ дорівнює значенню потенціалу центрального іона, оскільки при $r \to 0$ впливом іонної сфери на потенціал у точці з координатою r можна знехтувати:

$$\Psi_{r\to 0} = \frac{z_ie}{4\pi D\varepsilon_0 r} = \frac{A_1}{r}. \qquad (7.11)$$

У цьому рівнянні величина $z_ie/4\pi D\varepsilon_0 r$ відповідає потенціалу центрального іона.

Визначивши з рівняння (7.11) значення A_1 і підставивши його в рівняння (7.10), знаходять вираз для потенціалу, що створюється в даній точці спільним впливом центрального іона й іонної сфери

$$\Psi = z_ie\exp(-\varkappa r)/4\pi D\varepsilon_0 r.$$

У розбавлених розчинах

$$\varkappa \ll 1 \text{ і } \exp(\varkappa r) = 1 - \varkappa r.$$

Тоді

$$\Psi = \frac{z_ie}{4\pi D\varepsilon_0 r}(1 - \varkappa r).$$

Взявши до уваги принцип адитивності електричних полів, потенціал у даній точці визначимо так:

$$\Psi = \Psi_ц - \Psi_с \qquad (7.12)$$

де $\Psi_ц$ — потенціал центрального іона; $\Psi_с$ — потенціал іонної сфери. З рівняння (7.12) дістають

$$\Psi_с = \Psi_ц - \Psi = -(\Psi - \Psi_ц).$$

Підставляючи в це рівняння значення Ψ з рівнянь (7.8) і (7.11), матимемо

$$\Psi_с = \frac{z_i e}{4\pi D\varepsilon_0}\varkappa = \frac{z_i e}{4\pi D\varepsilon_0 (1/\varkappa)}.$$

Величина $1/x$ називається ефективним радіусом іонної сфери і може бути уподібнена радіусу провідної сфери із зарядом, що дорівнює заряду іонної сфери. З рівняння (7.11) виходить, що ефективний радіус іонної сфери $1/x$ тим менший, чим вища концентрація розчину і більший заряд іонів. З підвищенням концентрації розчину виявляється вплив іонної сфери на зміну енергії розчину і відповідно на «неідеальність» розчину.

Коли розроблялася теорія сильних електролітів, то було зроблено ряд допущень: не враховувалася взаємодія іонів з молекулами розчинника, іони розглядалися як точкові заряди тощо. Тому теорія придатна лише для розбавлених розчинів сильних електролітів до концентрації не вище, ніж 1 моль/м^3.

7.3. Активність та іонна сила розчинів

Реальні розчини виявляють властивості ідеальних, для яких хімічний потенціал будь-якого компонента розчину пропорційний логарифму його молярної частки (тобто справджується закон Рауля — Генрі) лише у випадку дуже малої концентрації розчинених речовин. Такі розчини називаються *ідеальними розбавленими.* У них можлива взаємодія лише між молекулами розчиненої речовини і розчинника і немає взаємодії між молекулами розчиненої речовини.

В ідеальних розбавлених розчинах до певної концентрації зберігається лінійна залежність хімічного потенціалу розчиненої речовини від логарифму концентрації розчину:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i;$$

$$\mu_i = \psi_i^0 + RT \ln C_i;$$

$$\mu_i = \varphi_i^0 + RT \ln C_{Mi}.$$

де (μ_i^0, ψ_i^0 , φ_i^0— стандартні хімічні потенціали *i*-го компонента в розчині при даній температурі, які чисельно дорівнюють значенням хімічних потенціалів при $N_i = 1$, $C_i = 1$ і $C_{Mi} = 1$ (C_{Mi} — молярна концентрація).

У концентрованих розчинах має місце взаємодія між молекулами розчиненої речовини і розчинника, а також між молекулами самої розчиненої речовини. Для врахування взаємного притягання іонів (асоціація), взаємодії молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника (сольватація, гідратація), комплексоутворення й інших явищ, що змінюють

рухливість іонів і які не враховуються теорією електролітичної дисоціації, введено величину, що називається *активністю.* Щоб виразити хімічний потенціал розчиненої речовини в реальному (концентрованому) розчині, слід ввести поправку $RT \ln\gamma_i$, яка враховує відхилення властивостей реальних розчинів від властивостей ідеальних. Величина називається *коефіцієнтом активності.*

Величину коефіцієнта активності γ_i можна визначити за відношенням хімічного потенціалу розчиненої речовини в реальному розчині до розрахованого для ідеального розчину

$$\ln \gamma_i = \Delta \mu_i /(RT).$$

Поправка на ідеальність розчину $\Delta \mu_i$,- може бути і від'ємною, і додатною, отже, коефіцієнт активності може бути більшим або меншим за одиницю:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i c_i .$$

Величину $\gamma_i c_i$ називають активністю речовини

$$a_i = C_i \gamma_i \qquad (7.13)$$

Для нескінченно розбавлених розчинів $\Delta \mu_i = 0$, $\gamma_i = 1$ і тоді $a_i = C_i$.

Отже, коефіцієнт активності — це величина, яка відображає в системі всі явища, що спричинюють зміни рухливості іонів і, відповідно до (7.13), є відношенням активності речовини до її концентрації

$$y_i = a_i / C_i.$$

Коефіцієнт активності іонів залежить від концентрації електроліту і наявності сторонніх іонів. Мірою електричної взаємодії між усіма іонами в розчині є іонна сила, величина якої залежить від концентрації і зарядів іонів, що знаходяться в розчині.

Іонна сила розчину J дорівнює півсумі добутків концентрації іонів на квадрати їхніх зарядів:

$$J = 1/2\, \Sigma C_i z_i^2. \qquad (7.14)$$

У загальному випадку іонну силу розчину, що містить іони, можна визначити так:

$$J = 1/2\, ([Kt]\, z_{Kt}^2 + [An]\, z_{An}^2 + \cdots),$$

де [Kt], [An] — концентрації відповідно катіонів і аніонів, моль/л; z_{Kt}, z_{An} —заряди відповідно катіонів і аніонів.

Із збільшенням іонної сили розчину коефіцієнт його активності зменшується. Для дуже розбавленого водного розчину електроліту залежність коефіцієнта активності іона від іонної сили розчину виражається формулою Дебая — Хюккеля

$$\lg \gamma_\pm = 0{,}509 z_i^2 \sqrt{J}.$$

Для водних розчинів сильних одновалентних електролітів концентрацією до 1 моль/м^3 при температурі 298 К коефіцієнт активності можна обчислити за рівнянням

$$\lg \gamma_\pm = -0{,}016 \sqrt{C_e}.$$

Для розчинів підвищеної концентрації можна обчислити коефіцієнти активності за експериментальними даними для розбавлених розчинів за допомогою підбирання коефіцієнтів в емпіричному рівнянні

$$\lg \gamma_{\pm} = Az_{+}z_{-} \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} + aJ + bJ^2 + cJ^3.$$

Після підбирання і підставляння емпіричних коефіцієнтів добиваються збігу розрахованих за рівнянням даних з експериментальними для розбавлених розчинів і обчислюють коефіцієнт активності для розчинів з підвищеною концентрацією ($2 \cdot 10^3 ... 3 \cdot 10^3$ моль/м^3).

У технологічних розрахунках для окремого виду іонів зручно застосовувати рівняння Девіса

$$-\lg \gamma = Az^2 \left(\frac{\sqrt{J}}{1+J} - 0{,}21 \right). \qquad (7.15)$$

Для розчинів одно-одновалентних електролітів (NaCI, КСl), для яких $C_{Kt} = \mathbf{C_{A_N}} = C_e$ (C_e — концентрація електроліту):

$$J = 1/2(C \cdot 1^2 + C \cdot 1^2) = C.$$

Для розчинів одно-двовалентних (K_2S0_4, Na_2S0_4), а також дво- одновалентних ($CaCI_2$, $ZnCl_2$) електролітів, для яких концентрація одновалентних іонів дорівнює 2, а концентрація двовалентних — С, моль/м^3

$$J = 1/2\ (C \cdot 2^2 + 2C \cdot 1^2) = 3C. \qquad (7.16)$$

Для розчинів дво-двовалентних електролітів ($ZnS0_4$)

$$J = 1/2\ (C \cdot 2^2 + C \cdot 2^2) = 4C.$$

Для розчинів одно-тривалентних (H_3P0_4) і три-одновалентних ($AICI_3$) електролітів

$$J = 1/2\ (C \cdot 3^2 + 3C \cdot 1^2) = 6C.$$

Якщо розчин є сумішшю електролітів, то в рівняння (7.14) входять сумарні концентрації кожного виду іонів.

П р и к л а д 7.1. Обчислити іонну силу розчину суміші 40 моль/м^3 NaCl і 100 моль/м^3 Na_2SO_4.

Розв'язування. Сумарна концентрація іонів натрію в розчині становить $40+100 \cdot 2 = 240$;

$$J = 1/2\ (240 - 1^2 + 100 \cdot 2^2 + 40 \cdot 1^2) = 340.$$

П р и к л а д 7.2. Обчислити коефіцієнти активності та активності іонів 0,001 М розчину $Al_2(SO_4)_3$.

Розв' язування. Використовуючи формулу (7.16), обчислююсь іонну силу розчину:

$$J = 1/2\ (|Al^{3+}| \cdot 3^2 + |SO^{2-}_4| \cdot 2^2) = 0{,}001\ (2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 2^2) = 0{,}015.$$

Використовуючи формулу (7.15), обчислюють коефіцієнти активності:

$$\lg \gamma_{Al^{3+}} = -0{,}5 \cdot 3^2 \sqrt{0{,}015} = -0{,}5880 = \bar{1}{,}4510;$$

$$\gamma_{Al^{3+}} \approx 0{,}28;$$

$$\lg \gamma_{SO_4^{2-}} = -0{,}5 \cdot 2^2 \sqrt{0{,}015} = -0{,}2608 = \bar{1}{,}7560;$$

$$\gamma_{SO_4^{2-}} \approx 0{,}57.$$

Активність іонів буде:

$$a_{Al^{3+}} = 0{,}001 \cdot 2 \cdot 0{,}28 = 5{,}6 \cdot 10^{-4};$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0{,}001 \cdot 3 \cdot 0{,}57 = 1{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

Існують дві групи методів визначення коефіцієнтів активності: 1) *прямі,* що грунтуються на вивченні властивостей речовини, активність і коефіцієнт активності якої визначають; 2) *посередні*, що грунтуються на вивченні властивостей розчинника.

До прямих методів належить визначення коефіцієнтів активності: 1) за електрорушійною силою гальванічних елементів без перенесення і з перенесенням; 2) затиском пари розчиненої речовини; 3) за розподілом речовини між двома рідкими фазами, що не змішуються; 4) за розподілом речовини між рідкою і поверхневою фазами (адсорбційні методи).

Посередні методи грунтуються на зв'язку активностей розчиненої речовини і розчинника відповідно до рівняння Гіббса—Дюгема — Маргулеса — Льюїса:

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0.$$

До посередніх методів належить визначення коефіцієнтів активності: 1) за тиском пари розчинника; 2) ізопієстичний; 3) кріоскопічний тощо.

Експериментально середній коефіцієнт активності розбавлених розчинів бінарних електролітів можна визначити на основі залежності розчинності електроліту від іонної сили розчину. У сильно розбавленому розчині, коли $J \to 0$, процес розчинення речовини не залежить від іонної сили розчину і, наприклад, для одно-одновалентного електроліту

$$ДР_{J=0} = S^2_{J=0}, \qquad (7.17)$$

де $ДР_{J=0}$ — добуток розчинності речовини; $S_{J=0}$— розчинність речовини при $J = 0$.

Додаючи добре розчинний сильний електроліт до розчину важкорозчинного електроліту, змінюють іонну силу розчину і величину розчинності важкорозчинного електроліту. Для одно-одновалентного електроліту в цьому випадку можна записати

$$ДР = a_+ a_- = S_J^2 \gamma^2_{\pm J}, \qquad (7.18)$$

де S_J і $\gamma_{\pm J}$ —- відповідно розчинність і середній коефіцієнт активності при іонній силі розчину, що дорівнює 1.

Прирівнюючи рівняння (7.17) І (7.18), дістають

$$\gamma_{\pm J} = \left(\frac{ДР^2_{J=0}}{S_J^2} \right)^{1/2} = \frac{ДР_{J=0}}{S_J} = \frac{S_{J=0}}{S_J}.$$

Якщо розчинена речовина має велику фугітивність, то коефіцієнт її активності можна визначити за тиском пари цієї речовини над розчином. Відповідно до закону Рауля, у розчині з $C \to 0$

$$P'_{C \to 0} = kC$$

де P' — тиск пари (газу) над розчином; C — концентрація розчиненої речовини; k — стала.

Для розчинів з концентрацією $C > 0$

$P = kC\gamma_{\pm}$, де $y_{\pm}$ — середній коефіцієнт активності.

Вимірявши тиск пари над розчином при різних концентраціях розчину, будують залежність P/C від C і екстраполяцією визначають значення $k = P'/C$ при $C \to 0$. Знаючи величину k і тиск пари над розчином при різних його концентраціях, обчислюють для заданих концентрацій розчину коефіцієнт активності розчиненої речовини

$$\gamma_{+} = P/kC.$$

Найпоширеніші методи визначення коефіцієнтів активності електролітів грунтуються на вимірюванні електрорушійної сили гальванічних елементів. У довідковій літературі подано коефіцієнти активності для великої кількості електролітів у водних розчинах різної концентрації. В додатках 4,5 подано залежності коефіцієнтів активності деяких електролітів від концентрації та іонної сили розчину. Із поданих даних можна зробити висновки, наведені нижче.

1. У розбавлених розчинах електролітів коефіцієнт активності зменшується зі зростанням концентрації. Крива залежності коефіцієнта активності від концентрації для багатьох випадків має мінімум. У випадку подальшого підвищення концентрації цей коефіцієнт може набувати досить великих значень.

2. Для електролітів з однаковими катіонами коефіцієнти активності знижуються в міру збільшення заряду аніона

$$\gamma_{NaCl} > \gamma_{Na_2SO_4} > \gamma_{Na_3PO_4}; \quad \gamma_{K_3[Fe(CN)_6]} > \gamma_{K_4[Fe(CN)_6]}.$$

3. Коефіцієнти активності електролітів з однаковими аніонами, як правило, зменшуються в міру збільшення заряду катіона:

$$\gamma_{NaCl} > \gamma_{CaCl_2} > \gamma_{LaCl_3}; \quad \gamma_{FeCl_2} > \gamma_{FeCl_3};$$
$$\gamma_{Na_2SO_4} > \gamma_{ZnSO_4} > \gamma_{Al_2(SO_4)_3}.$$

Перхлорати двовалентних металів мають високі коефіцієнти активності.

4. Електроліти з багатовалентними катіонами звичайно мають вищі коефіцієнти активності, ніж аналогічні електроліти з полівалентними аніонами:

$$\gamma_{CuCl_2} > \gamma_{Na_2SO_4}; \quad \gamma_{LaCl_3} > \gamma_{Na_3PO_4}.$$

Це можна пояснити сильною гідратацією катіонів І слабкою гідратацією великих полівалентних аніонів.

5. Коефіцієнти активності електролітів, утворених одновалентним катіоном і аніонами Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-, залежать від властивостей катіона і зменшуються в такому ряду:

$$Li^+ > Na^+ > NH_4^+ \geq K^+ > Rb^+ > Cs^+.$$

Коефіцієнти активності гідроксидів цих елементів змінюються в зворотному порядку.

6. Значення коефіцієнтів активності електролітів, утворених одновалентними аніонами і катіонами Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, зменшуються в ряду $I^- > Br^- > Cl^- > ClO_4^- > NO_3^-$.

7. З одно-одновалентпих електролітів з однаковими аніонами найбільші коефіцієнти активності мають кислоти.

Добування цільових продуктів у неорганічній технології (простого і подвійного суперфосфату, фосфорної кислоти та її солей тощо), а також абсорбційні процеси, що відбуваються за участю розчинів електролітів, грунтуються переважно на реакціях кислотно-основної взаємодії, ускладнених одночасним розчиненням-кристалізацією сировини, цільових, проміжних і побічних продуктів. У деяких випадках на хід процесу може впливати також комплексоутворення між компонентами розчину.

З метою термодинамічного аналізу таких процесів можна скористатися закономірностями іонних рівноваг, для яких нагромаджено великий експериментальний матеріал і є добре розроблені принципи кількісних розрахунків на основі стехіометричних законів.

Для опису іонно-молекулярних рівноваг у розчинах електролітів використовують поняття: константи іонізації кислот і основ, добутку розчинності твердих речовин, констант дисоціації комплексних частинок, іонного добутку води, причому числові значення цих величин коригують для концентрованих розчинів коефіцієнтами активності. Так, для кислоти, що дисоціює за реакцією

$$HA \leftrightarrow H^+ * + A^-,$$

* У водних розчинах вивільнений під час іонізації іон H^+ утворює з молекулою води іон гідроксонію H_20^+. Однак у тих випадках, коли спеціально не розглядаються властивості гідроксонію, для скорочення його записують у вигляді H^+.

Константи дисоціації можна подати рівнянням

$$K_a = a_{HA}/a_{HA}.$$

Величину K_a для концентрованих (реальних) розчинів коригують з урахуванням коефіцієнтів активності за рівнянням (7.13):

$$K_a = \frac{[H^+]\,\gamma_H\,[A^-]\,\gamma_A}{[HA]\,\gamma_{HA}}. \qquad (7.19)$$

Величина K_a є термодинамічною константою, числові значення якої звичайно подано в довідковій літературі. Відношення $[H^+][A^-]/[HA] = K_k$ є *концентраційною константою,* величина якої залежить від концентрації розчину, а числове значення, яке використовують для розрахунку рівноваг на основі термодинамічної константи $K_л$, обчислюють за коефіцієнтами активності

$$K_к = K_a \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_H \gamma_A}. \qquad (7.20)$$

Для реакції дисоціації основи

$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^- \qquad (7.21)$$

вираз константи дисоціації основи записують так:

$$K_0 = [B^+][OH^-]/[BOH]. \qquad (7.22)$$

Концентраційну константу *для* лугу можна обчислити так, як і для кислоти. У рівняннях (7.19) — (7.22) квадратні дужки означають рівноважні концентрації відповідних іонів або молекул у молях на літр або у кіломолях на кубічний метр.

Для багатоосновних кислот або багатокислотних основ, дисоціація яких відбувається за кількома ступенями, в системі встановлюється кілька станів рівноваги, кожний з яких описується своєю, незалежною від інших, константою іонізації. Наприклад, для дисоціації вугільної кислоти у водному розчині встановлюються два стани рівноваги:

$$H_2C0_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-;$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}.$$

Кожному ступеню дисоціації відповідає своя константа, числове значення якої залежить лише від температури і не залежить від концентрації кислоти (в межах ідеальності розчину):

$$K_1 = [H^+]\,[HCO_3^-]/[H_2C0_3] = 4{,}5 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = [H^+]\,[HCO_3^{\,2-}]/[HC0_3^-] = 4{,}8 \cdot 10^{-11}.$$

У довідковій літературі іноді подають загальні константи дисоціації, які відповідають, наприклад для вугільної кислоти, станам рівноваги:

$$H_2C0_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-;$$

$$H_2C0_3 \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{\,2-}.$$

Загальні константи дисоціації подають відповідно рівняннями

$$K_1 = [H^+]\,[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 4{,}5 \cdot 10^{-7};$$

$$K_{1,2} = [H^+]^2\,[CO_3^{2-}]/[H_2CO_3] = K_1K_2 = 2{,}16 \cdot 10^{-17}.$$

Табличні величини ДР для концентрованих розчинів коригують коефіцієнтами активності подібно до того, як і для констант іонізації.

Наприклад, для фториду кальцію усталеній рівновазі між розчином Індиферентного електроліту і твердою фазою відповідає рівняння реакції електролітичної дисоціації

$$CaF_{2(тв)} \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-. \qquad (7.23)$$

Величину активності у цьому випадку можна записати у вигляді рівняним

$$ДР_{CaF_2} = a_{Ca}a_F = 4 \cdot 10^{-11},$$

де a_{Ca} і a_F — рівноважні активності іонів кальцію і фтору в насиченому фторидом кальцію розчині індиферентного електроліту.

Щоб обчислити величини розчинності з використанням довідкових даних величини активності, в рівняння (7.23) замість активностей підставляють їхні значення, розраховані за рівнянням (7.13). Тоді вираз величини активності набуває вигляду (Т = 298,1 К)

$$ДР_{CaF_2} = [Ca^{2+}]\,\gamma_{Ca}\,[F^-]^2\,\gamma_F^2 = ДР_F\gamma_{Ca}\gamma_F^2 = 4 \cdot 10^{-11}. \qquad (7.24)$$

де $ДР_F$ — добуток розчинності фториду кальцію в розчині з іонною силою, більшою за нуль, тобто в неідеальному розчині.

З рівняння (7.24) виходить, що розчинність речовини в неідеальному розчині можна обчислити, використовуючи табличні (довідкові) значення величини активності речовини, оскільки ці значення звичайно екстраполюють на нульову іонну силу

$$ДР = \frac{ДР_{CaF_2}}{\gamma_{Ca}\gamma_F^2} = \frac{4 \cdot 10^{-11}}{\gamma_{Ca}\gamma_F^2}.$$

7.4. Розчинність

Розчинність відповідає концентрації розчиненої речовини в рівноважній системі, що складається з розчину та іншої фази, яка у чистому вигляді є одним з компонентів, що може перебувати в твердій, рідкій або газоподібній фазі. При цьому рівноважний розчин відповідає насиченому розчину, а концентрація розчиненої речовини N_2 — розчинності, тобто розчинність—цс міра концентрації насиченого розчину.

Усталену фазову рівновагу можна виразити рівністю хімічних потенціалів розчиненої речовини в розчині μ_2 і одній з можливих фаз μ_1 : $\mu_1\,(T, N_1) = \mu_2\,(T, N_2)$.

Значення хімічного потенціалу компонента розчину, що являє собою суму функцій температури і концентрації розчиненої речовини

$= \mu_2\,(T, N_2)$, визначають з урахуванням способу вираження концентрації за рівнянням

$$\left[d\mu_2 = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{N_2} dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_T dN_2\right]_p \qquad (7.25)$$

або

$$\left[\frac{d\mu_2}{dT} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{N_2} + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_T \frac{dN_2}{dT}\right]_p.$$

Отже, процес розчинення, що характеризується самочинним переходом маси речовини, яка розчиняється, у фазу розчинника, визначається складом, властивостями системи, умовами розчинення. Цей процес можливий, якщо виникає потенціал переносу маси Δμ:

$$\Delta\mu = \mu_i^{\text{р}} - \mu_i^{\text{ф}},$$

де $\mu_i^{\text{р}}$, $\mu_i^{\text{ф}}$— хімічні потенціали компонента відповідно в розчині і ічердій, рідкій чи газоподібній фазі.

Наприклад, якщо при розчиненні тверда речовина повинна перейти в розчин до досягнення стану насичення, то величину розчинності твердої речовини *N*2 в насиченому розчині можна визначити за рівнянням (7.25). З урахуванням рівності хімічного потенціалу твердого компонента і його хімічного потенціалу в насиченому розчині

$$\mu_{\text{тв}} = \mu_2 \text{ і } \left(\frac{\partial\mu_{\text{тв}}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p$$

це рівняння матиме вигляд

$$\frac{dN_2}{dT} = \frac{\Delta H_2}{T\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{p,T}}.$$

де ΔH_2 — теплота, що виділяється при розчиненні твердого компонента в насиченому розчині, або парціальна молярна ентальпія цього пронесу.

Оскільки $\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT\ln a$,

то $\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{p,T} = RT\left(\frac{\partial\ln a_2}{\partial T}\right)_{p,T}$.

Для ідеальних розчинів ln *N* = ln *a*. Тоді залежність ln $N_2 = f(T)$ передається рівнянням Шредера

$$\left(\frac{\partial\ln N_2^{\text{нас}}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_2}{RT^2}, \qquad (7.26)$$

з якого збільшення розчинності з підвищенням температури очевидне, оскільки .

$$\partial\ln N_2^{\text{нас}}/\partial T > 0.$$

Проінтегрувавши рівняння (7.26), дістанемо

$$\ln N_2^{\text{нас}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}_2}}{RT} + \text{const}, \qquad (7.27)$$

де const — стала інтегрування,

Залежність $\ln N_2^{HAC} = f(1/T)$ з рівняння (7.27) має лінійний характер з тангенсом кута нахилу прямої, що дорівнює $\Delta H_2/R$ (рис. 7.1). Це дає змогу визначити диференціальну теплоту розчинення твердої речовини в розчині екстраполяцією прямої на графіку до $\ln N_2^{HAC} \to 0$, тобто дає змогу визначити температуру плавлення розчиненої речовини.

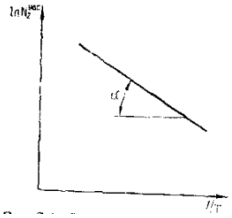


Рис. 7,1. Залежність логарифма розчинності твердої речовини від температури

Слід зазначити, що розчинення може відбуватися і без затрат енергії, в таких системах розчинність безмежна. В інших системах необхідно забезпечити певні термодинамічні умови, розчинність речовин в них обмежена. При ньому має значення вплив природи речовини, ідо розчиняється, і розчинника. Так, у системі рідина — рідина під час взаємного розчинення компонентів, близьких за своїми властивостями, для переходу компонента, що розчиняється, в розчинник потрібна незначна кількість енергії, достатня для забезпечення теплового змішування.

Проте на практиці частіше доводиться стикатися з розчинами, добутими з компонентів із різними властивостями. Ці властивості до того ж можуть змінюватися в системі розчину внаслідок деяких процесів (дисоціація, сольватація, гідратація тощо), що спричинюють утворення стійких сполук з певним стехіометричним співвідношенням компонентів або порівняно нестійких сполук (рис. 7.2), Ці взаємодії супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти, яке відповідає ступеню взаємодії між компонентами розчину, що, в свою чергу, може поліпшувати розчинення, якщо процес екзотермічний, чи погіршувати його, якщо процес ендотермічний, тобто зміна зовнішніх умов впливає на розчинність згідно з принципом зміщення рівноваги.

Розчинність більшості солей з підвищенням температури зростає. Значно менша кількість солей має розчинність, що в цих умовах зменшується (рис. 7.3).

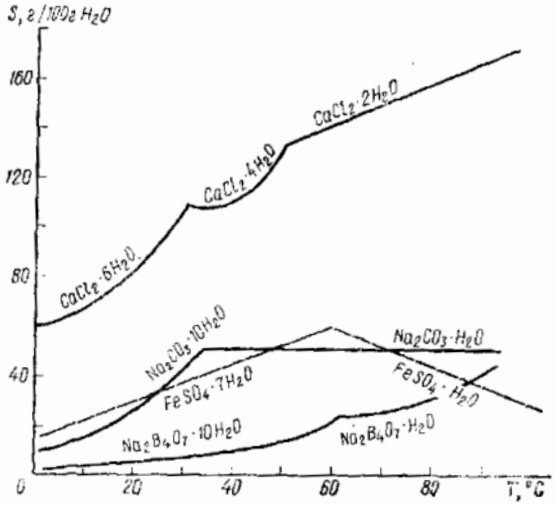


Рис. 7.2. Температурна залежність розчинності деяких солей, що утворюють гідрати, у воді (S — розчинність безводної сполуки, г/100 г H_2O)

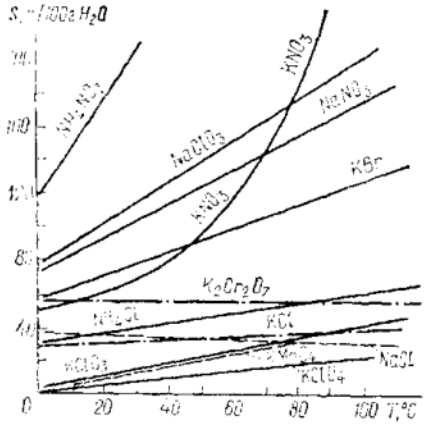


Рис. 7.3. Температурна залежність розчинності деяких солей у воді (S — розчинність безводної сполуки, г/100 г H_2O)

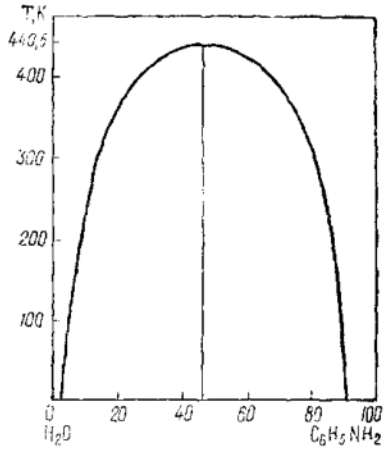


Рис. 7.4. Діаграма стану системи вода — анілін

Розчинність газу залежно від температури для ідеального розчину також описується рівнянням Шредера (7.26), *в* якому теплота розчинення, що відповідає теплоті фазового переходу розчиненої речовини, дорівнює теплоті конденсації газу.

Основні закономірності відносно взаємної розчинності рідин були встановлені В. Ф. Алексєєвим.

Існують такі рідкі системи, компоненти яких майже повністю не- розчинні один в одному (вода — ртуть, вода — гас), або мають обмежену взаємну розчинність (вода — фенол, вода — анілін).

Системи з обмеженою розчинністю характеризуються наявністю двох рівноважних шарів, склад яких змінюється із зміною зовнішніх умов. Підвищення температури звичайно спричинює збільшення взаємної розчинності рідин і навіть досягнення повної взаємної розчинності.

Температура, вище якої спостерігається необмежена взаємна розчинність компонентів, дістала назву *критичної температури розчинення*, *або* верхньої критичної

температури розчинення. *Наприклад ,для* системи вода — анілін вона дорівнює 440,5 К (рис.7.4).

Деякі системи (наприклад, вода — діетиламін) характеризуються збільшенням взаємної розчинності при зниженні температури, причому можна також досягти повної взаємної розчинності, що настає при *нижній критичній температурі розчинення* — температурі, нижче якої компоненти змішуються між собою в будь-яких відносних кількостях.

Крім того, існують системи, що мають *верхню і нижню критичні температури розчинення.* Проте три типи розглянутих систем трапляються порівняно рідко. Звичайно при підвищенні температури взаємна розчинність рідин збільшується. Добре розчиняються одна в одній, як правило, речовини, близькі між собою за складом.

Якщо насичений розчин містить кристали різних розмірів, то ріст

крупніших кристалів відбувається за рахунок розчинення найдрібніших. Взаємну розчинність кристалів за умови, що поверхневий натяг не залежить від їхніх розмірів, у першому наближенні можна визначити за рівнянням, аналогічним для залежності тиску насиченої пари від кривизни поверхні

$$\lg \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\sigma_{(т-р)}}{\rho_{кр} R T r_1},$$

де S_1, S_2 — розчинність відповідно дрібних і крупних кристалів; $\sigma_{(т-р)}$ — поверхневий натяг на межі поділу тверде тіло — рідина (кристал — розчин); $\rho_{кр}$ — густина кристалів; r_1 — радіус дрібного кристала; R — універсальна газова стала; *T* — температура розчину.

На розчинність малорозчинних сполук (фосфати, сульфіди, гідроксиди) істотно впливає концентрація іонів водню.

Розчинність газів у розбавленому розчині можна описати законом Генрі

$$c_2 = hp, \qquad (7.28)$$

де c_2 — концентрація газу, розчиненого в рідині; *p* — парціальний тиск газу над розчином; *h* — константа Генрі.

Якщо розчинення газу супроводжується його дисоціацією, то розчинність газу описується рівнянням

$$c_2 = h' \sqrt[n]{p}, \qquad (7.29)$$

де *h'* — константа Генрі; *n* — відношення молярної маси речовини в газовій фазі до середньої молярної маси продуктів дисоціації в розчині. Рівняння (7.28) і (7.29) справедливі для невеликого тиску.

У водних розчинах, коли концентрації іонів водню (гідроксонію) або гідроксид-іонів мають великі значення, іонний добуток води виражається формулою

$$K'_{\omega} = a_{H^+} a_{OH^-}$$

де K'_{ω} — істинна константа, що не залежить від величини іонної сили розчину; $a_{H^+} a_{OH^-}$ — активності відповідно іонів водню (гідроксонію)

і гідроксид-іонів.

Оскільки

$$a_{H^+} = [H^+]\,\gamma_{H^+} \text{ і } a_{OH^-} = [OH^-]\,\gamma_{OH^-}$$

(γ_{H^+}, γ_{OH^-} — коефіцієнти активності), то

$$K_w = [H^+][OH^-] = \frac{K'_w}{\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}}. \qquad (7.30)$$

З рівняння (7.30) випливає, що у водних розчинах електролітів $K_ω$, залежить від величини іонної сили розчину.

П р и к л а д 7.3. Визначити концентрацію іонів водню і pH 0,5 %-го розчину H_2SO_4.

Розв'язування. Визначаємо вміст сірчаної кислоти в 1 дм^3:

0,5 • 1000/100 = 5 г або 5/$M_{H_2SO_4}$ = 5/98,08 = 5,1 • 10^{-2} моль/дм^3.

На підставі рівняння матеріального балансу за H^+-іонами аналогічно рівнянню (7.63)

$$2S_c = [H^+] + [HSO_4^-] + 2[H_2SO_4]$$

і наступного перетворення його з урахуванням умов рівноваги

$$[H^+] + \frac{S_c(2[H^+]^2 + K_1[H^+])}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} - 2S_c = 0,$$

де $K_1 = 1000$, $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$; визначаємо концентрацію H^+-іонів:

$$[H^+] = 5{,}98 \cdot 10^{-2}; \quad pH = 1{,}22.$$

П р и к л а д 7.4. Визначити pH 0,1*M* розчину HCl з урахуванням коефіцієнта активності.

Розв'язування, Для розчинів одно-одновалентних електролітів іонну силу розчину визначаємо за рівнянням

$$J = 1/2\,(0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2) = 0{,}1.$$

Для J = 0,1 коефіцієнт активності іонів водню y = 0,84. Тоді

$$a_{H^+} = [H^+]\,\gamma_{H^+} = 0{,}1 \cdot 0{,}84 = 0{,}084;$$

$$pH = \lg a_{H^+} = -\lg 0{,}084 = 1{,}08.$$

Отже, без урахування коефіцієнта активності для 0,1*M* розчину HCl величина pH становить 1, а з урахуванням — 1,08.

На практиці кислотно-основні властивості середовища впливають на стан розчинених речовин. Особливий інтерес становить співвідношення різних форм багатоосновних кислот залежно від pH розчину. Наприклад, при певному значенні pH у рівновазі можуть бути усі можливі форми двохосновної

$$c_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

чи триосновної

$$c_{H_3A} = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] \text{ кислоти.}$$

Залежність концентрації аніонів кислот від концентрації іонів водню можна визначити з урахуванням констант дисоціації. При цьому для двохосновних кислот залежність концентрації аніонів і молекул від pH матиме вигляд

$$[A^{2-}] = \frac{c_{H_2A}K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2};$$

$$[HA^-] = \frac{c_{H_2A}K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (7.31)$$

$$[H_2A] = \frac{c_{H_2A}[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}.$$

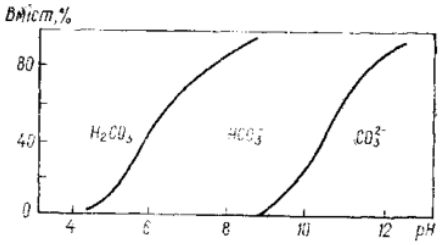


Рис. 7.5. Розподіл різних форм вугільної кислоти залежно від pH середовища

Аналогічні рівняння і для кислот іншої основності. Так, для триосновної кислоти

$$[A^{3-}] = \frac{c_{H_3A}K_1K_2K_3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3};$$

$$[HA^{2-}] = \frac{c_{H_3A}K_1K_2[H^+]}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3};$$

$$[H_2A^-] = \frac{c_{H_3A}K_1[H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3};$$

$$[H_3A] = \frac{c_{H_3A}[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}.$$

За цими рівняннями можна визначити концентрацію будь-якої форми кислоти (рис. 7.5).

7.5. Насичені і пересичені розчини

Насичений розчин — це такий розчин, який при даній температурі довгий час може перебувати в рівновазі з надлишком розчиненої речовини, тобто стан насичення досягається при встановленні рівності

$$\mu_i = \mu_{i0},$$

де μ_i, μ_{i0} — хімічні потенціали *і-ї* речовини, що перебуває відповідно в фазі, яка розчиняється, і в насиченому розчині.

Отже, розчин, що містить максимальну кількість речовини, яка може розчинитися в даній кількості розчинника за даної температури з утворенням стійкого розчину, називається *насиченим.* Розчин, що містить меншу кількість розчиненої речовини, ніж насичений, є *ненасиченим.* Розчин, що містить більшу кількість розчиненої речовини, ніж це відповідає її розчинності при даній температурі, є *пересиченим*.

Насичений розчин має сталу активність розчиненого компонента a_{i0}, *в* широкому інтервалі концентрацій при незмінних складі і термодинамічному потенціалі фази, рівноважної з розчином

$$a_{i_0} = \gamma_{i_0} N_{i_0},$$

де y_{i0} — коефіцієнт активності компонента в насиченому розчині, то враховує фактор хімічної взаємодії.

При утворенні слабких електролітів $y_{i0} = 1$. Для розчину з переважним вмістом іонних пар $y_{i0} = 0{,}2...0{,}8$. Утворення комплексних сполук у розчині відповідає $y_{i0} < 0{,}2$, а сильно гідратованих багатовалентних катіонів і аніонів — $y_{i0} > 0{,}2$.

При оцінці насиченості бінарних і багатокомпонентних розчинів важливою є стабільність активності сполук за умови, що склад, температура і хімічний потенціал твердої фази — сталі величини

$$a_{i_0}^{\text{бін}} = a_{i_0}^{\text{баг}};$$

$$\gamma_{i_0}^{\text{бін}} N_{i_0}^{\text{баг}} = \gamma_{i_0}^{\text{баг}} N_{i_0}^{\text{баг}}.$$

Насичені розчини можуть утворюватися при введенні в розчин речовини в кількості, що перевищує її розчинність, або при охолодженні гарячих ненасиче- них розчинів, з яких виділяється надлишок розчиненої речовини. Проте під час повільного охолодження можливі утруд- нення з утворенням зародків нової фази і система може перейти в метастабільний стан, що відповідає пересиченому розчину (рис. 7.6, точка *Кв).*

Для такого стану характерне перевищення хімічного потенціалу насиченого розчину, що перебуває в стані рівноваги. Це перевищення відповідає потенціалу переносу маси Δμ речовини, що розчиняється, в насичений розчин

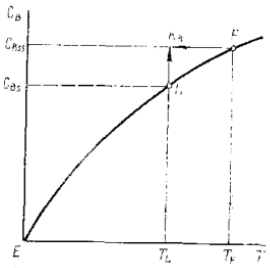


Рис. 7.6. Стан пересичення в координатах концентрація — температура

тобто виникає різниця між пересиченим μ_i і насиченим μ_{i0} станом, яку залежно від способу вираження концентрації компонента можна записати так:

$$\Delta\mu_i = RT \ln\left(\frac{c_i'}{c_{i_0}}\right).$$

Для оцінки стану насичення вводять ряд показників: коефіцієнт пересичення φ'

$$\varphi' = \frac{c_i'}{c_{i_0}}; \quad \varphi' = \frac{\varphi_i'}{\varphi_{i_0}}; \quad \varphi' = \frac{N_i'}{N_{i_0}}; \quad \varphi' = \frac{p_i}{p_{i_0}}; \quad \varphi' = \frac{a_i'}{a_{i_0}};$$

абсолютне пересичення

$$\varphi'' = c_i' - c_{i_0}; \quad \varphi'' = \varphi_i - \varphi_{i_0}; \quad \varphi'' = N_i' - N_{i_0};$$
$$\varphi'' = p_i' - p_{i_0}; \quad \varphi'' = a_i' - a_{i_0};$$

ф'-а;—а-

відносне пересичення

$$\varphi''' = \frac{c_i' - c_{i_0}}{c_{i_0}}; \quad \varphi''' = \frac{\varphi_i' - \varphi_{i_0}}{\varphi_{i_0}}; \quad \varphi''' = \frac{N_i' - N_{i_0}}{N_{i_0}};$$
$$\varphi''' = \frac{p_i' - p_{i_0}}{p_{i_0}}; \quad \varphi''' = \frac{a_i' - a_{i_0}}{a_{i_0}};$$

перегрівання рідини або льоду

$$\Delta T == T - T_{кип} \text{ або } \Delta T = T - T_{пл};$$

переохолодження рідини (без кристалізації твердої фази)

$$\Delta T = T_{кр} - T.$$

Щоб дістати точніші дані про стан пересичення, необхідно враховувати структурні особливості кристалів і хімічну взаємодію в насиченому розчині, З урахуванням цих особливостей вираз для розрахунку ступеня відносного пересичення в бінарних системах має вигляд

$$\varphi''' = \frac{c_i - c_{i_0}}{c_{i_0}} (1 + n) \Sigma (\nu_к z_к^2), \qquad (7.31)$$

де n — кількість молекул кристалогідратної води; $\nu_к$, $z_к$ — відповідно число і заряд катіонів.

Пересичений розчин тривалий час може бути досить стійким в ізотермічних умовах, якщо система ізольована від впливу фізичних факторів, центрів кристалізації («затравки»), Якщо вносити в пересичений розчин «затравку» нової фази або інші часточки, які є центрами кристалізації, а також при додатковому зниженні температури, починається самовільний процес утворення нової фази.

Явище пересичення спостерігається не тільки під час фазових переходів, але і в процесах хімічної взаємодії. Наприклад, при зв'язуванні в розчині іонів Ca^{2+} у важкорозчинну сполуку $CaC0_3$ (розчинність 5 мг/дм^3) можливе виникнення пересиченого розчину із вмістом $CaC0_3$ 200—300 мг/дм^3.

Утворення насичених і пересичених розчинів є визначальним у багатьох практично важливих хіміко-технологічних процесах: гетерогенному каталізі, відокремленні твердої фази від розчину (фільтрація), добуванні *кінцевого* продукту *в* заданій кристалічній формі тощо.

Мірою розчинності важкорозчинних речовин є також добуток розчинності — добуток концентрацій іонів важкорозчинного електроліту в його насиченому водному розчині. Для важкорозчинної речовини A_mB_n, що дисоціює за реакцією $A_mB_n = mA^{n+} + nB^{m-}$, добуток розчинності записують рівнянням

$$ДР_{A_mB_n} = [A]^m [B]^n = \text{const}, \qquad (7.32)$$

де [A] і [B] — рівноважні концентрації відповідно катіонів і аніонів, що утворюються в результаті електролітичної дисоціації речовини у водному розчині; *m*, *n* — коефіцієнти, якими визначається число відповідних іонів, що утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту.

З рівняння (7.32) випливає, що при усталеній рівновазі в насиченому водному розчині важкорозчинного електроліту при даних температурі і тиску, незалежно від зміни концентрації окремих іонів, величина добутку розчинності стала.

В насиченому розчині іонний добуток $[A]^m [B]^n <$ ДР $_{A_mB_n}$, тому, якщо вводити в розчин важкорозчинну речовину A_mB_n, вона розчинятиметься доти, доки величина $[A]^m [B]^n$ не дорівнюватиме ДР $_{A_mB_n}$. У пересиченому розчині іонний добуток $[A]^m [B]^n >$ ДР $_{A_mB_n}$, тому речовина A_mB_n випадатиме в осад доти, доки величина $[A]^m [B]^n$ не дорівнюватиме ДР $_{A_mB_n}$.

Правило добутку розчинності в наведеному вигляді (7.32) придатне для випадків, коли активність *a* дорівнює концентрації розчиненої речовини, тобто для сильно розбавлених розчинів електролітів. Якщо ж у розчині спостерігається асоціація молекул розчиненої речовини (утворення гідратів), що особливо характерно для багатозарядних іонів, слід використовувати *добуток активності*

$$ДР_{A_mB_n} = a_A^m a_B^n = \text{const}, \qquad (7.33)$$

тобто добуток активності іонів при даній температурі для насичених водних розчинів важкорозчинних електролітів — величина стала.

Іонна сила розчину впливає на розчинність тим більше, чим вища розчинність електроліту. На розчинність електролітів з $c > 10^{-5}$ моль/дм^3 іонна сила розчину має великий вплив, тому при обчисленні їх розчинності слід враховувати коефіцієнти активності.

Розчинність осадів зменшується при добавлянні надлишку осаджуючого реактиву і залежить від надлишку добавленого іона, який є спільним з одним з іонів осаду, а також від величини добутку розчинності осаду

$$S_c = \frac{[B^-]_{доб}}{2} + \sqrt{\frac{[B^-]^2_{доб}}{4} + ДР_{AB}},$$

де *AB* — важкорозчинний електроліт.

Якщо важкорозчинна речовина не амфотерна і не розчиняється з утворенням комплексних сполук, розчинність її зменшується також при добавлянні добре розчинного іншого електроліту, який має спільні іони з речовиною, що осаджується.

На розчинність осадів впливає також наявність інших розчинних солей, які не мають спільних іонів з речовиною, що випала в осад. Чим вища концентрація добавленої солі, яка не має спільних іонів з осадом, тим більша розчинність нього осаду. Це явище зумовлене зменшенням коефіцієнтів активності у зв'язку із збільшенням іонної сили розчину, спричиненим добавлянням сторонніх електролітів, і називається *сольовим ефектом.*

На розчинність різних сполук дуже впливає концентрація водневих іонів у розчині. В кислому середовищі розчинність важкорозчинних солей збільшується із збільшенням їх добутків розчинності і концентрації іонів водню в розчині. Чим вища розчинність осаду у воді і чим слабкіша кислота, що його утворює, тим більш розчинний цей осад у кислоті.

Розчинність важкорозчинних саней у кислотах можна визначити за рівнянням

$$S_i = [A^+] = \frac{ДР_i}{[B^-]} = \sqrt{ДР_i\left(\frac{[H^+]}{K_{HB}} + 1\right)}, \qquad (7.34)$$

де $[H^+] = c_{HB} - [HB]$ — концентрація іонів водню, що дорівнює різниці між загальною концентрацією кислоти і концентрацією її недисоційованої частини; K_{HB}— константа дисоціації кислоти.

З урахуванням коефіцієнтів активності рівняння (7.34) запишемо так:

$$S_i = [A^-] = \gamma_i \sqrt{ДР_i \frac{[H^+]}{K_{HB}} f_1^2 + 1}. \qquad (7.35)$$

З рівнянь (7.34) і (7.35) випливає, що розчинність важкорозчинних солей слабких кислот, а також основних солей і гідроксидів при даних температурі і тиску у водних розчинах сильних кислот збільшується порівняно з їх розчинністю у ЧИСТІЙ воді. Розчинність цих сполук підвищується із збільшенням їх добутку розчинності і концентрації іонів водню в розчині, а та колі із зменшенням константи електролітичної дисоціації слабкої кислоти, що утворює важкорозчинну сіль.

П р и к л а д 7.5. Обчислити добуток розчинності карбонату кальцію $ДР_{CaCO3}$, якщо розчинність його при температурі 298 К і pH = 9,76 дорівнює 0,015 г/дм^3.

Розв'язування. У насиченому водному розчині карбонату кальцію встановлюється рівновага

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-},$$

для якої $ДР = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$.

Матеріальний баланс розчинення складаємо, виходячи з розчинності карбонату кальцію

$$S_K = Ca^{2}+;\ S_K = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + |H_2C0_3].$$

Звідси, використовуючи рівняння (7.31), дістанемо

$$CO_3^{2-} = \frac{S_K K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2};$$

$$ДР = S_K^2 \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}.$$

Знаючи молярну масу $CaC0_3$ (100,1), визначимо молярну концентрацію цієї солі S_k =

$$0{,}015/100{,}1 = 1{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

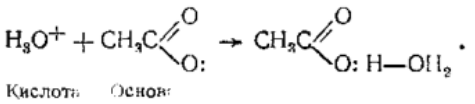
Підставимо в рівняння добутку розчинності значення S_K і $[H^+] = 1{,}74 \cdot 10^{-10}$ моль/л і дістанемо значення $ДР = 4{,}84 \cdot 10^{-9}$.

7.6, Кислотно-основні реакції та активність іонів водню

Кислотно-основні реакції відіграють важливу роль у технології неорганічних речовин. Синтез багатьох сполук залежить від кислотно- основних властивостей вихідних речовин і добутих продуктів.

Існують різні визначення понять «кислота» і «основа». За **Г.** Льюїсом, *(основа* — це речовина, що віддає електронну пару іншій речовині (кислоті) з утворенням ковалентного зв'язку; *кислота* — речовина, що приєднує електронну пару основи. Для прикладу можна

навести реакцію між іоном гідроксонію і ацетат-іоном:



Проте на основі такого широкого визначення кислот і основ не завжди можна чітко виділити кислотно-основні реакції, особливо для таких амфотерних розчинників, як вода.

Розглянемо дві реакції: гідратацію сульфату міді (II), що відбувається без зміни pH

$$H_2O: + CuSO_{4(т)} = H_2O: Cu + SO_4^{2-},$$

і взаємодію між повністю гідратованим іоном міді (II) і водою

$$H_2O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>OCu\,(OH_2)_3 = H_3O^+ + HOCu\,(OH_2)_3^+.$$

За визначенням Г. Льюїса, кожна з цих реакцій є кислотно-основною і різницю між ними встановити важко. Для цього випадку більш підходить визначення Лоурі — Бренстеда; *кислота* — це речовина, здатна віддавати протони (тобто вона е донором протонів); *основа* — речовина, що приєднує протони (тобто вона є акцептором протонів). Оскільки в разі приєднання протона йому віддається пара електронів і утворюється ковалентний зв'язок, то в цьому випадку різниці між визначенням основи за Льюїсом і Лоурі — Бренстедом немає. Різниця між цими двома визначеннями залишається тоді, коли деякі речовини, наприклад раніше розглянутий гідратований іон міді (II), належать до кислот Льюїса (приєднують пару електронів), але не належать до кислот Лоурі — Бренстеда (не є донорами протонів).

Отже, кислотно-основна реакція полягає в перенесенні протона від кислоти до основи з утворенням іншої кислоти і іншої основи, наприклад:

$$\underset{\text{Основа}}{H_2O_{(р)}} + \underset{\text{Кислота}}{CH_3COOH} = \underset{\text{Кислота}}{H_3O^+} + \underset{\text{Основа}}{CH_3COO^-}.$$

В даному випадку оцтова кислота й іон гідроксонію є кислотами, тому що віддають протон основі. В результаті приєднання протона до основи утворюється нова кислота, спряжена з вихідною основою. В результаті перенесення протона від оцтової кислоти до основи утворюється нова основа, спряжена з вихідною кислотою.

Кислоти і основи відрізняються за силою дії. Сила будь-якої кислоти пов'язана з силою спряженої основи. Так, вода важко віддає протон і вважається слабкою кислотою, тоді як гідроксид-іон легко приєднує протон і є сильною основою. Силу кислот у водних розчинах виражають загальною *константою дисоціації* K_0. Так, для іона амонію

$$NH_4^+ + H_2O_{(р)} = H_3O^+ + NH_{3(вод)}$$

$$K_0 = [H_3O^+]\,[NH_{3(вод)}]/[NH_4^+] = 5{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3 \text{ (при } T = 298 \text{ K)}.$$

Загальна константа дисоціації кислоти залежить від її властивості віддавати протони і властивості розчинника приєднувати їх. Оцтова кислота у водних розчинах сильна, тому що вона слабко віддає протони, а вода їх слабо приєднує.

Кислотні й основні властивості електролітів характеризують величиною концентрації іонів водню (гідроксонію) або гідроксид-іонів. Оскільки при одній і тій самій температурі іонний добуток води $K_B = [H^+]\,[OH^-]$ сталий, а $[H^+]$ і $[OH^-]$ — змінні величини, то саме за ними можна робити висновок про кислотність чи основність розчину.

Іонний добуток води при 25 °C приблизно дорівнює $1 \cdot 10^{-14}$. У

нейтральному водному розчині $[H^+] = [OH^-]$, тому

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_в} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, будь-який розчин називається нейтральним, якщо в ньому $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм^3.

Розчин називається кислим при $[H^+] > [OH^-]$ моль/дм^3 ($[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм^3 або $[OH^-] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм^3) і основним при $[H^+] < [OH^-]$ ($[H^+] < 10^{-7}$ моль/дм^3 або $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/дм^3). Цей спосіб вираження кислотності й основності не зовсім зручний для подачі малих значень $[H^+]$. Тому кислотність виражають через показник концентрації іонів водню (гідроксонію) pH, що є від'ємним логарифмом концентрації іонів водню (гідроксонію):

$$pH = - \lg [H^+] = \lg 1[H^+]; \; [H^+] = 10^{-pH}.$$

Для чистої води

$$pH = -\lg 10^{-7} = 7; \; pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7;$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}.$$

Отже, у нейтральному водному розчині pH = pOH = 7, у кислому 7 > pH < pOH, у лужному 7 < pH > pOH; pH + pOH = 14.

7.7. Теоретичний аналіз перетворень у конденсованих технологічних середовищах

7.7.1. Умови моделювання і кількісного описування іонно-молекулярних рівноваг у розчинах електролітів

Для моделювання і кількісного описування процесів, що грунтуються на здійсненні іонно-молекулярних рівноваг, необхідно скласти систему, в якій кількість рівнянь повніша бути не меншою, ніж число частинок, що беруть участь у процесі. При цьому припускають, що відомі природа частинок і числові значення констант рівноваги, що відповідають рівноважним реакціям взаємодії цих частинок.

Вирази, іцо пов'язують величину констант рівноваги з рівноважною концентрацією частинок, використовуються у вигляді рівнянь системи, причому мають бути використані вирази констант усіх можливих у даній системі рівноважних реакцій. Ця вимога відома в технічній літературі як *умова рівновага в розчині,* або *умова закону діючих мас.* Наприклад, якщо в розчин ввести ортофосфорну кислоту H_3P0_4 ($C_к$ = 0,1 моль/л) і гідро- фосфат амонію $(NH_4)_2 HP0_4$ (C_a = 0,12 моль/л), то відповідно до величин константи іонізації ортофосфорної кислоти в розчині встановляться такі рівноваги:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-; \quad K_1 = [H^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4] = 7{,}6 \cdot 10^{-3}; \quad (7.36)$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}; \quad K_2 = [H^+][HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-] = 6{,}2 \cdot 10^{-8}; \quad (7.37)$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}; \quad K_3 = [H^+][PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] = 4{,}4 \cdot 10^{-13}. \quad (7.38)$$

Відповідно до константи іонізації гідроксиду амонію (гідрату аміаку) NH_4OH ($NH_3 \cdot H_2O$) в розчині встановиться рівновага

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-; \quad K_N = [NH_4^+][OH^-]/[NH_4OH] = 1{,}76 \cdot 10^{-5}. \quad (7.39)$$

Крім того, у воді встановиться рівновага іонізації води

$$H_20 \leftrightarrow H^+ + OH^-; \; K_B = [H^+][OH^-] = 10^{-14}. \qquad (7.40)$$

Усі вирази констант іонізації є складовими системи рівнянь для кількісного розрахунку іонного складу розчину. Наведені рівняння констант іонізації враховують тільки співвідношення частинок у розчині і це враховують їх концентрацію, через те що ці величини не входять у вираз констант іонізації.

Для врахування концентраційного фактора (тобто кількості речовини в одиниці об'єму розчину) застосовують закон збереження кількості речовини (умова матеріального балансу). Суть закону збереження кількості речовини стосовно розчинів електролітів полягає в тому, що під час взаємодії речовин, що перейшли в розчин, між собою і (або) з розчинником, кількість атомів кожної речовини залишається незмінною; відбувається тільки перерозподіл їх між реагентами і продуктами реакції. Наприклад, із розглянутого раніше прикладу бачимо, що згідно з рівноважними реакціями (7.36) — (7.38), атоми фосфору, внесені в розчин у кількості Сф = $C_к + C_а$ = 0,22 моль/л, розподіляються між такими продуктами іонізації фосфорної кислоти: H_3P0_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, $PO4^{3-}$. При цьому сумарна кількість їх залишається незмінною: 0,22 моль/л. Отже, матеріальний баланс за атомами фосфору можна подати рівнянням

$$C_ф = C_к + C_а = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0{,}22 \text{ моль/л.} \quad (7.41)$$

Амонійний азот, введений у цей самий розчин у кількості $C_N = 2C_а$ = = 0,24 моль/л, розподіляється відповідно до величини константи іонізації гідроксиду амонію між частинками $NH4^+$ і NH_4OH. Матеріальний баланс за атомами азоту можна подати рівнянням

$$C_N = 2C_а = [NH4^+] + [NH_4OH] = 0{,}24 \text{ моль/л.} \quad (7.42)$$

При складанні рівняння матеріального балансу за атомами водню молекулярна вода не враховується. Проте необхідно передбачити можливість вивільнення з молекул води H^+- або OH^--іонів внаслідок взаємодії з ними введених у розчин речовин. Під час розчинення солей таке вивільнення іонів відбувається за рахунок гідролізу катіонів слабких основ. У наведеному прикладі це гідроліз катіона NH_4^+ за реакцією

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+. \quad (7.43)$$

Враховується також надходження іонів H^+ внаслідок реакції іонізації води за рівнянням (7.40). Згідно з коефіцієнтами стехіометричних рівнянь, кількість іонів H^+, що виділилися, еквівалентна кількості (концентрації) NH_4OH за реакцією гідролізу (7.43) і кількості гідроксид-іонів за реакцією іонізації води (7.40). В результаті цього рівняння матеріального балансу за воднем складається так;

$$C_H = [H^+] + 3[H_3PO_4] + 2[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] - [NH_4OH] - [OH^-]. \quad (7.44)$$

Кількість іонів H^+, що надійшли за рахунок реакцій (7.32) і (7.43), треба відняти, через те що вони з'явились у розчині понад 0,42 моль/л, введених разом з ортофосфорною кислотою і гідрофосфатом амонію. Оскільки врахування всіх взаємодій розчинника з розчиненою речовиною викликає певні утруднення, правильність складання рівняння матеріального балансу за іонами водню перевіряють, використовуючи закон електронейтральності розчину. Згідно з цим законом, кількості позитивних та негативних зарядів частинок розчину повинні дорівнювати один одному. Для цього прикладу умову електронейтральності розчину можна записати у вигляді рівняння

$$[H^+] + [NH_4^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]. \qquad (7.45)$$

Рівноважну концентрацію $[PO_4^{3-}]$ і $[NH_4^+]$ з використанням рівнянь матеріального балансу (7.41) і (7.42) можна подати так:

$$[PO_4^{3-}] = C_к + C_а - [H_3PO_4] - [H_2PO_4^-] - [HPO_4^{2-}]; \qquad (7.46)$$

$$[NH_4^+] = 2C_а - [NH_4OH]. \qquad (7.47)$$

Підставивши вирази (7.46) і (7.47) у (7.45) і впорядкувавши члени, дістанемо рівняння матеріального балансу за іонами водню **(7.44),** що підтверджує правильність його складання. В рівняння (7.44) входить шість невідомих величин. У наведеній системі маємо вісім незалежних рівнянь, що визначають функціональний зв'язок між цими величинами: (7.36) — (7.42), (7.46) Цього досить, щоб обчислити рівноважну концентрацію кожної частинки в розчині. Найдоцільніше ці обчислення почати з визначення рівноважної концентрації іонів водню в розчині, оскільки ця величина при кислотно-основній взаємодії зумовлює (при відомих $C_к$ і $C_а$) концентрацію усіх інших частинок, тому що $[H^+]$ входить або може входити в усі рівняння системи.

Рівноважні концентрації фосфоровмісних частинок у розчині можна виразити через концентрацію іонів водню за допомогою рівнянь (7.36) — (7.38) і (7.41). Для цього в рівнянні матеріального балансу (7.41) концентрації усіх інших частинок необхідно подати через рівноважну концентрацію частинки, що визначається. Наприклад, для $[H_3P0_4]$ рівняння (7.41)

набуде вигляду

$$C_к + C_а = [H_3PO_4] + \frac{K_1[H_3PO_4]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[H_3PO_4]}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3[H_3PO_4]}{[H^+]^3}, \qquad (7.48)$$

або після впорядкування членів

$$[H_3PO_4] = \frac{(C_к + C_а)[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}. \qquad (7.49)$$

Аналогічно перетворюючи рівняння матеріального балансу (7.41) для інших частинок

дістанемо

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{(C_к + C_а) K_1 K_2 [H^+]}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}; \qquad (7.51)$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{(C_к + C_а) K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}. \qquad (7.52)$$

Щоб виразити концентрацію азотовмісних частинок через $[H^+]$, скористаємося рівнянням матеріального балансу за азотом (7.42) і рівноважними умовами (7.39) і (7.40):

$$2C_а = \frac{K_N [NH_4OH]}{[OH^-]} + [NH_4OH]. \qquad (7.53)$$

Підставимо замість $[OH^-]$ його значення: $[OH^-] = K_В/[H^+]$ і після перетворення (7.52) дістанемо залежність рівноважної концентрації NH_4OH і катіона NH_4^+ від рівноважної концентрації іонів водню в розчині:

$$[NH_4OH] = \frac{2C_а K_в}{K_в + K_N [H^+]}; \qquad (7.54)$$

$$[NH_4^+] = \frac{2C_а K_N [H^+]}{K_в + K_N [H^+]}. \qquad (7.55)$$

Нарешті, з урахуванням залежностей (7.49) — (7.51) і (7.54) рівняння матеріального балансу за іонами водню зміниться до виразу, в якому буде тільки одна невідома величина $[H^+]$:

$$[H^+] + \frac{(C_к + C_а)(3[H^+]^3 + 2K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+])}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} - \frac{2C_а K_в}{K_в + K_N[H^+]} - \frac{K_в}{[H^+]} - 3C_к - C_а = 0.$$

Аналітичне розв’язування такого рівняння неможливе, тому рівноважну концентрацію $[H^+]$ обчислюють методами обчислювальної математики на ЕЦОМ, а також із застосуванням програмованих мікрокалькуляторів, наприклад, діленням відрізка пополам. Якщо відома величина $[H^+]$, обчислення рівноважної концентрації інших частинок за рівняннями (7.48), (7.53) — (7.55) не викликає утруднень.

7.7.2. *Рівноважні перетворення у водних розчинах при наявності твердої фази*

При наявності малорозчинної твердої фази сировини, цільових і побічних продуктів у технології неорганічних речовин здійснюються процеси добування екстракційної фосфорної кислоти, фосфоровмісних добрив, солей та інші процеси вилуження.

Основні питання, які потрібно вирішити при аналізі рівноважних процесів за участю твердої фази — це визначення концентрації (розчинності твердої фази, що вивчається) та іонного складу розчину, що перебуває в рівновазі з твердою фазою. Вихідними (відомими) величинами є: значення констант іонізації, добуток розчинності твердої фази, склад вихідного розчину. У багатьох випадках для аналізу технологічного процесу досить визначити розчинність твердої **фази** та іонний склад розчину залежно від рівноважної концентрації іонів водню (pH рівноважного розчину), оскільки ця величина легко змінюється і регулюється у виробничих і лабораторних умовах. В останньому випадку розрахунки значно спрощуються.

Розрахункові рівняння, так само як і для гомогенних розчинів, складають з використанням умов рівноваги, електронейтральності розчину і матеріального балансу. До того ж рівняння матеріального балансу складають за всіма компонентами розчину, як заданими дослідником, так і за тими, що надійшли в розчин в результаті фізико-хімічних перетворень (розчинності) в системі.

Розглянемо методику складання системи рівнянь на прикладі розчинності сульфату кальцію в розчині ортофосфорної кислоти заданої концентрації. Цей процес використовується при добуванні екстракційної фосфорної кислоти.

Процес розчинення твердої фази сульфату кальцію супроводжується електролітичною дисоціацією:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O,$$

для якої умова рівноваги при даній температурі описується рівнянням добутку розчинності

$$ДР_c = [Ca^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 1{,}3 \cdot 10^{-4}. \qquad (7.56)$$

Крім того, в рівноважному з твердою фазою розчині спостерігаються також інші рівноваги, що описуються для ортофосфорної кислоти рівняннями (7.36) — (7.38), а для сірчаної кислоти[1] — виразами

$$K_{1c} = [H^+]\ [HSO_4^-]/[H_2SO_4]; \qquad (7.57)$$

$$K_{2c} = [H^+]\ [SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]. \qquad (7.58)$$

Умову матеріального балансу розчинності сульфату кальцію можна подати так:

$$S_c = [Ca^{2+}]; \qquad (7.59)$$

$$S_c = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4], \qquad (7.60)$$

де S_C — розчинність сульфату кальцію, моль/л.

Значення рівноважних концентрацій сульфатовмісних частинок, що входять у рівняння (7.60), можна виразити через добуток розчинності $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ за допомогою рівнянь (7.56) — (7.58):

$$[SO_4^{2-}] = ДР_c/S_c; \quad [HSO_4^-] = ДР_c\,[H^+]/K_{2c}S_c; \quad [H_2SO_4] = ДР_c\,[H^+]^2/K_{1c}K_{2c}S_c.$$

В результаті цього рівняння матеріального балансу розчинності сульфату кальцію (7.60)

набуде вигляду

$$S_0^2 = ДР_c\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{2c}} + \frac{[H^+]^2}{K_{1c}K_{2c}}\right) = ДР_c\,\frac{[H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}}{K_{1c}K_{2c}}. \quad (7.61)$$

Це рівняння дає змогу обчислити розчинність сульфату кальцію залежно від pH рівноважного з твердою фазою розчину. Для розрахунку його розчинності в розчині заданого складу необхідно враховувати вплив ортофосфорної кислоти. Для цього запишемо умову електронейтральності рівноважного розчину:

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + 3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [OH^-]. \quad (7.62)$$

Перетворимо цей вираз у рівняння матеріального балансу за іонами водню за допомогою матеріального балансу розчинення (7.59) і (7.60):

$$[Ca^{2+}] = S_c; \quad (7.63)$$

$$[SO_4^{2-}] = S_c - [HSO_4^-] - [H_2SO_4], \quad (7.64)$$

а також за допомогою матеріального балансу фосфатовмісних компонентів розчину

$$[PO_4^{3-}] = C_ф - [HPO_4^{2-}] - [H_2PO_4^-] - [H_3PO_4]. \quad (7.65)$$

Підставимо вирази (7.63) — (7.65) в умову електронейтральності (7.62), знехтуємо величиною $[OH^-]$ у кислому середовищі і впорядкуємо члени цього рівняння. Після цих операцій дістанемо рівняння матеріального балансу за іонами водню:

$$[H^+] + [HSO_4^-] + 2[H_2SO_4] + [HPO_4^{2-}] + 2[H_2PO_4^-] + 3[H_3PO_4] - 3C_ф = 0. \quad (7.66)$$

Скориставшись виразами констант рівноваги сірчаної кислоти (7.57), (7.58) і умовою матеріального балансу розчинення сульфату кальцію (7.60), рівноважні концентрації сульфатовмісних частинок можна записати за допомогою рівноважної концентрації іонів водню і констант іонізації:

_____

[1]Сірчана кислота за першим ступенем дисоціює ***як*** сильна ***кислота*** **(K_{ic} = *1000).*** Проте для принципового розгляду питання це не має значення.

$$[HSO_4^-] = \frac{S_c K_{1c} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}};$$

$$[H_2SO_4] = \frac{S_c [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}}.$$

З урахуванням виразів для рівноважних концентрацій фосфатовмісних частинок (7.48) — (7.50), в яких $C_a = 0$, а отже, $C_к = C_ф$, і виразу для розчинності S_C (7.61) рівняння матеріального балансу за іонами водню (7.66) можна подати за допомогою відомих величин (констант іонізації і концентрацій реагентів):

$$3C_ф - [H^+] - \sqrt{\frac{ДР_c (K_{1c}[H^+] + 2[H^+]^2)^2}{([H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}) K_{1c}K_{2c}}} - \frac{C_ф (K_1K_2[H^+] + 2K_1[H^+]^2 + 3[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} = 0. \quad (7.67)$$

Розв'яжемо рівняння (7.67) числовим методом і визначимо рівноважну концентрацію $[H^+]$. Після цього обчислення розчинності S_0 та інших частинок за наведеними вище рівняннями не викликає утруднень. Наприклад, розрахована розчинність сульфату кальцію в ортофосфорній кислоті з урахуванням неідеальності розчину ($C_ф$ = 4,34 моль/л; P_2O_5 = 24 %) становить 1,27, що близько до експериментально одержаної величини 1,2 %. Аналіз показує, що для зменшення концентрації іонів кальцію в фосфорній кислоті необхідні технологічні прийоми. Одним з таких прийомів є екстракція з невеликим надлишком сірчаної кислоти в розчині ортофосфорної кислоти — «сульфатний режим».

В цьому випадку рівняння матеріального балансу за сульфатовмісними частинками матиме вигляд

$$C_c + S_c = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4], \quad (7.68)$$

рівноважна концентрація $[SO_4^{2-}]$ з урахуванням (7.57) і (7.58)

$$[SO_4^{2-}] = \frac{(C_c + S_c) K_{1c}K_{2c}}{[H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}},$$

добуток розчинності сульфату кальцію

$$ДР_c = (S_c^2 + C_cS_c) \frac{K_{1c}K_{2c}}{[H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}}. \quad (7.69)$$

Перетворимо вираз (7.69) відносно S_c, тоді

$$S_c = [Ca^{2+}] = -\frac{C_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{C_c}{2}\right)^2 + ДР_c \frac{[H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}}{K_{1c}K_{2c}}}. \quad (7.70)$$

Умову електронейтральності при насиченні сульфатом кальцію розчину ортофосфорної кислоти з добавлянням C_c, моль/л сірчаної кислоти можна виразити так:

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = 2[SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + 3[PO_4^{3-}] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-].$$

На основі рівняння (7.68) рівноважну концентрацію сульфатовмісних компонентів можна подати у вигляді

$$[SO_4^{2-}] = C_c + S_c - [HSO_4^-] - [H_2SO_4].$$

Скориставшись рівнянням для рівноважної концентрації іонів $[PO_4^{3-}]$ (7.65) і враховуючи умову $[Ca^{2+}] = S_c$, умову електронейтральності можна перетворити на рівняння матеріального балансу за іонами водню:

$$2C_c - [HSO_4^-] - 2[H_2SO_4] + 3C_ф - [HPO_4^{2-}] - 2[H_2PO_4^-] - 3[H_3PO_4] - [H^+] = 0. \quad (7.71)$$

Подамо суму рівноважних концентрацій сульфатовмісних частинок з урахуванням виразів для констант іонізації (7.57) і (7.58) формулою

$$[HSO_4^-] + 2[H_2SO_4] = \frac{(C_c + S_c)(K_{1c}[H^+] + 2[H^+]^2)}{[H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}}.$$

Тоді рівнянню матеріального балансу іонів водню (7.71) з використанням виразу для S_c (7.64) можна надати розрахункового вигляду:

$$2C_c - \frac{K_{1c}[H^+] + 2[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_{1c}K_{2c}}\left(\frac{C_c}{2} + \right.$$

$$\left. + \sqrt{\left(\frac{C_c}{2}\right)^2 + ДР_c \frac{[H^+]^2 + K_{1c}[H^+] + K_{1c}K_{2c}}{K_{1c}K_{2c}}}\right) +$$

$$+ 3C_ф - \frac{C_ф(3[H^+]^3 + 2K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+])}{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3} - [H^+] = 0. \quad (7.72)$$

Рівняння (7.72) відносно $[H^+]$ при відомих константах іонізації сірчаної й ортофосфорної кислот, а також C_c, $C_ф$ і $ДР_C$ розв'язують на ЕЦОМ числовими методами або на програмованому мікрокалькуляторі з достатнім об'ємом пам'яті. Якщо відоме значення $[H^+]$, розчинність S_c обчислюють за рівнянням (7.70). Обчислена за виразом (7.70) розчинність сульфату кальцію в ортофосфорній кислоті (Сф = = 4,34 моль/л, $\mathbf{P_2O_5}$ = 24 %), що містить 3 % (0,37 моль/л) сірчаної кислоти, з урахуванням неідеальності розчину дорівнює 0,42 %; експериментально одержане значення — 0,46 %.

7.7.3. Аналіз нейтрал ізаційно - осаджувальних методів переробки *фосфатовмісної сировини*

Переробка фосфатовмісної сировини на фосфорні добрива чи кислоту з використанням кислотного реагента грунтується на процесі конверсії в суспензійній системі важкорозчинних середніх (фторапатит, фосфат кальцію) і основних (гідроксид-, фторгідроксид-, карбонатапатити) фосфатів у більш розчинні гідрофосфати чи ортофосфорну кислоту.

Кислотне розкладання фосфатовмісної сировини можна описати, наприклад, реакцією конверсії фосфориту:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2aH^+ \rightleftarrows 3Ca^{2+} + 2H_aPO_4^{(3-a)-}. \quad (7.73)$$

З цього рівняння випливає, що зміщенню рівноваги в бік добування цільових продуктів сприяє як підвищення активності іонів водню, так і зменшення рівноважної концентрації іонів кальцію в реакційній суміші. Традиційними високоактивними джерелами іонів водню в технології добування екстракційної фосфорної кислоти і фосфорних добрив є сірчана, азотна й ортофосфорна кислоти. Для виведення з реакційної суміші іонів кальцію технологічно найбільш доступними є сульфат- і фторид-іони, що утворюють важкорозчинні сполуки з катіонами кальцію. При сприятливому поєднанні добутків розчинності фосфатовмісних компонентів сировини і важкорозчинної сполуки кальцію, що утворюється, можна використати менш активне джерело іонів водню, ніж кислота. Таким джерелом може бути розчин солі, що містить аніон-осаджувач (сульфат- або фторид-іон) і катіон слабкої основи (найдешевший і технологічно доступний — катіон амонію). В результаті гідролізу такої солі за реакцією

$$(NH_4)_2SO_4(F_2) + 2H_2O \rightleftarrows 2NH_3 \cdot H_2O + SO_4^{2-}(2F^-) + 2H^+$$

вивільнюються іони водню й аніон-осаджувач, що сприяє зміщенню рівноваги реакції (7.73) в бік утворення цільових продуктів,— реакція відбувається за нейтралізаційно-осаджувальним механізмом.

Для аналізу потенціальних можливостей нейтралізаційно-осаджу- вального механізму реакції побудуємо його модель з залученням закономірностей іонних рівноваг у розчині. Відповідно до цієї моделі, процес розкладання фосфатовмісної сировини (7.73) необхідно розділити на декілька стадій. По-перше, це зростання розчинності важкорозчинного фосфату, а отже, збільшення рівноважної концентрації іонів кальцію [Ca^{2+}] внаслідок зменшення частки [PO_4^{3-}] серед інших фосфатовмісних частинок при збільшенні [H^+] у розчині. По-друге, після досягнення критичної концентрації іонів кальцію в розчині з нього почне виділятися вторинний (нефосфатний) осад важкорозчинної сполуки кальцію, і рівноважна концентрація іонів кальцію визначатиметься вже величиною розчинності речовини вторинного осаду. Це призведе до того, що при збільшенні концентрації іонів водню в розчині накопичуватимуться фосфатовмісні частинки, а іони кальцію залишатимуться в осаді, тим самим забезпечуючи утворення засвоюваних рослинами форм фосфату в розчині. Проаналізуємо кожну стадію процесу, скориставшись закономірностями іонних рівноваг у розчині.

Фосфатовмісні складові природної сировини можуть бути представлені фторапатитом $Ca_5(P0_4)_3F$ гідроксидапатитом Ca_5 $(P0_4)_3 0H$. фосфатом кальцію $Ca_3(P0_4)_2$, мінералами типу франколіту Ca_{10} $(PO_4)_{5,2}$ $\mathbf{(CO_3,OH)_{0,8}}$ $\mathbf{F_{1,8}(OH)_{0,}}_2$, $(Ca_5(PO_4)_{2,6}(CO_3$, $(C0_3$, $OH)_{0,4}F_{0,9}(OH)_{0,1})$ і курскіту Ca_{10} $\mathbf{(P0_4)_{4,8}}$ $\mathbf{(CO_3, OH)_{1,2}}$ F_2, $(Ca_5(P0_4)_{2,4})(CO_3,OH)_{0,6}F$. Добутки розчинності цих мінералів у найпростішій формі запису відповідно мають такі значення: $1,58 \cdot 10^{-65}$; $3,16 \cdot 10^{-58}$; $2,0 \cdot 10^{-29}$; $6,3 \cdot 10^{-55}$; $8,9 \cdot 10^{-53}$.

Розчинність фосфатовмісних мінералів у реакційних середовищах з різною кислотністю супроводжується послідовним утворенням гідро- і дигідрофосфат-іонів, взаємодія яких з іонами кальцію призводить до синтезу твердої фази гідро- і дигідрофосфатів кальцію, що мають різну розчинність: при T = 25 °С $ДР_{CaHPO4} = 2,18 \cdot 10^{-7}$, $ДР_{Ca(H2PO4)2} = 10^{-3}$. Результатом закономірної зміни рівноважної концентрації фосфат-іонів при зменшенні pH середовища є те, що при певних значеннях pH розчинність $CaHPO_4$ стає меншою, ніж розчинність Ca_3 $(PO_4)_2$ (або іншого мінералу), а розчинність $Ca(H_2PO_4)_2$ — меншою, ніж розчинність $CaHPO_4$. Цей факт треба враховувати при аналізі процесів шляхом мінімізації рівноважної концентрації іонів кальцію в розчині.

Аналіз нейтралізаційно-осаджувального процесу переробки фосфатовмісної сировини проведемо на прикладі тризаміщеного фосфату кальцію і курскіту. В результаті розчинення твердої фази фосфату кальцію в системі розчин — тверда фаза встановлюється рівновага розчинення твердої фази

$$Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}, \qquad (7.74)$$

що описується рівнянням добутку розчинності

$$ДР_ф = ДР_{Ca3(P04)2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 2 \cdot 10^{-29}. \quad (7.75)$$

Крім того, в розчині встановлюється рівновага між різними формами ортофосфорної кислоти (рівняння (7.36) — (7.38) і (7.48) — (7.51)). Матеріальний баланс розчинення фосфату кальцію можна подати рівняннями

$$[Ca^2+] = 3S_ф, [PO_4^{3-}] = 2S_ф, \qquad (7.76)$$

де $S_Ф$ — розчинність $Ca_3(PO_4)_2$, моль/л.

З використанням рівнянь (7.51) і (7,76) залежність рівноважної

$$[PO_4^{3-}] = \frac{2S_ф K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3},$$

концентрації PO_4^{3-} -іона при зміні pH середовища запишемо у вигляді функції розчинності

$$[PO_4^{3-}] = \frac{2S_ф K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3},$$

а добуток розчинності (7.75) — у вигляді виразу

$$ДР_ф = [3S_ф]^3 [2S_ф]^2 \left(\frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}\right)^2. \quad (7.77)$$

Після перетворень дістанемо вираз для розрахунку розчинності $S_ф$ і рівноважної концентрації кальцію як функцію pH розчину:

$$[Ca^{2+}] = 3S_ф = 3\sqrt[5]{\frac{ДР_ф ([H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3)^2}{108 (K_1 K_2 K_3)^2}}. \quad (7.78)$$

Розчинність курскіту супроводжується реакцією електролітичної дисоціації:

$$Ca_5F(PO_4)_{2,4}(CO_3)_{0,3}(OH)_{0,3} \rightleftarrows 5Ca^{2+} + F^- + 2,4PO_4^{3-} + 0,3CO_3^{2-} + 0,3OH^-. \quad (7.79)$$

Добуток розчинності курскіту в цьому випадку

$$ДР_к = [Ca^{2+}]^5 [F^-] [PO_4^{3-}]^{2,4} [CO_3^{2-}]^{0,3} [OH^-]^{0,3}, \quad (7.80)$$

а матеріальний баланс розчинення

$$[Ca^{2+}] = 5S_к; \quad [F^-] = S_к; \quad [PO_4^{3-}] = 2,4S_к; \quad [CO_3^{2-}] = 0,3S_к; \quad [OH^-] = 0,3S_к.$$

Рівноважні концентрації іонів, що входять у рівняння добутку розчинності (7.80), можна виразити за допомогою констант іонізації відповідних кислот через рівноважну концентрацію іонів водню

$$ДР_к = (5S_к)^5 S_к \frac{K_F}{[H^+] + K_F} (2,4S_к)^{2,4} \times \left(\frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3}\right)^{2,4} (0,3S_к)^{0,3} \times \left(\frac{K_{1вуг} K_{2вуг}}{[H^+]^2 + K_{1вуг} [H^+] + K_{1вуг} K_{2вуг}}\right)^{0,3} (0,6S_к)^{0,3} \left(\frac{K_в}{[H^+]}\right)^{0,3}, \quad (7.81)$$

де K_F – константа іонізації фтороводневої кислоти; $K_{1вуг}$, $K_{2вуг}$ – константи іонізації вугільної кислоти; $K_В$ – іонний добуток води.

Після перетворень (7.81) відносно $S_К$ дістанемо вираз для розрахунку розчинності, а також рівноважної концентрації іонів кальцію

$$[Ca^{2+}] = 5S_к = 5\sqrt[9]{\frac{ДР_к ([H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3)^{2,4}}{13\,840 (K_1 K_2 K_3)^{2,4}} \times \frac{([H^+] + K_F)([H^+]^2 + K_{1вуг} [H^+] + K_{1вуг} K_{2вуг})^{0,3} ([H^+])^{0,3}}{K_F \quad (K_{1вуг} K_{2вуг})^{0,3} \quad K_в^{0,3}}}. \quad (7.82)$$

Аналогічно одержуємо функціональну залежність розчинності гідро- і дигідрофосфату кальцію від рівноважної концентрації $[H^+]$:

$$[Ca^{2+}] = S_{гф} = \sqrt{\frac{ДР_{гф}([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3)}{K_1K_2[H^+]}}; \quad (7.83)$$

$$[Ca^{2+}] = S_{дф} = \sqrt[3]{\frac{ДР_{дф}([H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3)^2}{4K_1^2[H^+]^4}}, \quad (7.84)$$

де $ДР_{гф} = ДР_{CaHPO_4}$; $ДР_{дф} = ДР_{Ca(H_2PO_4)_2}$.

Розчинність сульфату кальцію як функція pH розчину визначалася раніше рівнянням (7.70). Розчинність фториду кальцію залежно від кислотності розчину і з урахуванням впливу дифториду водню HF_2^- можна обчислити так. Запишемо рівняння реакції електролітичної дисоціації при розчиненні фториду кальцію

$$CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^-,$$

його добуток розчинності

$$ДР_F = [Ca^{2+}][F^-]^2, \quad (7.85)$$

а матеріальний баланс розчинення при надлишку фторид-іонів і з урахуванням впливу фториду водню

$$S_F = [Ca^{2+}];$$

$$2S_F + C_F = [F^-] + [HF] + [HF_2^-], \quad (7.86)$$

де C_F — надлишок фторид-іонів у розчині, моль/л.

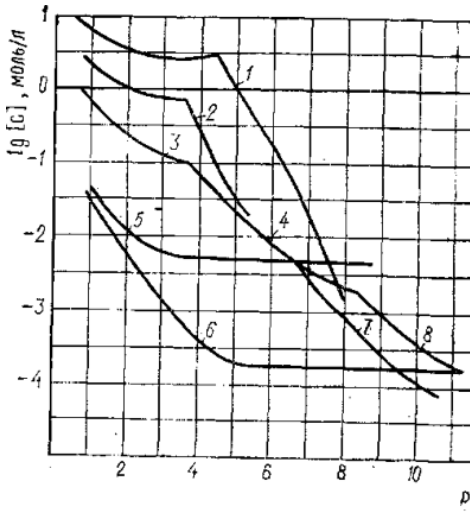
Для фториду кальцію величина $ДР_F$ при зміні температури матиме такі значення; при 273 К — $2{,}34 \cdot 10^{-12}$; при 323 К — $5{,}62 \cdot 10^{-10}$; при 373 К — $1{,}86 \cdot 10^{-8}$.

Наявні в розчині рівноваги можна описати константами рівноваги:

$$[HF] = [H^+][F^-]/K_{1F}; \quad [HF_2^-] = [HF][F^-]/K_{2F} = [H^+][F^-]^2/(K_{1F}K_{2F}), \quad (7.87)$$

де $K_{1F} = 6{,}8 \cdot 10^{-4}$; $K_{2F} = 1{,}45 \cdot 10^{-1}$.

З урахуванням добутку розчинності (7.85) вираз для рівноважних концентрацій фторовмісних частинок (7.87) матиме вигляд



$$[F^-] = \frac{ДP_F^{0,5}}{S_F^{0,5}}; \qquad (7.88)$$

$$[HF] = \frac{ДP_F^{0,5}[H^+]}{S^{0,5}K_{1F}} \quad (7.89), \qquad [HF_2^-] = \frac{ДP_F[H^+]}{S_F K_{1F} K_{2F}}. \qquad (7.90)$$

Після перетворень рівняння матеріального балансу (7.86) з урахуванням (7.88) — (7.90) дістанемо рівняння для обчислення розчинності фториду кальцію при зміні кислотності середовища

1 — накопичення фосфатовмісних іонів у розчині при надлишку фторид-іонів 0,01 моль/л: *2* — накопичення фосфатовмісних іонів у розчині при надлишку сульфат-іонів 0,01 моль/л; *3*— дигідрсфосфат кальцію; *4* — гідрофосфат кальцію; *5* — сульфат кальцію при надлишку 0,01 моль/л сульфату; *6* — фторид кальцію при надлишку 0,01 моль/л фториду; *7* — фосфат кальцію; *8* — курскіт

Рис. 7.7. Вплив кислотності середовища на рів« поважну концентрацію Іонів кальцію при розчиненні кальційвмісних речовин:

$$2S_F^2 + C_F S_F - 1 + \frac{[H^+]}{K_{1F}} (ДР_F S_F)^{0,5} - \frac{[H^+]}{K_{1F} K_{2F}} ДР_F = 0. \quad (7.91)$$

Обчислені за допомогою рівнянь (7.78), (7.82) — (7.84) величини рівноважних концентрацій іонів кальцію залежно від pH середовища наведені на рис. 7.7. Як випливає з рисунка, при pH-7 і надлишку 0,01 моль/л сульфат-іонів і при pH-9 і надлишку 0,01 моль/л фто**рид** іонів рівноважна концентрація іонів кальцію, що утворилися за рахунок розчинення фосфатовмісної складової сировини, перевищує рівноважну концентрацію цих іонів, що утворились відповідно за рахунок розчинення сульфату чи фториду кальцію. З цього випливає, що при зазначених pH з'являється можливість утворення вторинної і твердої фази сульфату або фториду кальцію, а отже, появи в розчині надлишку фосфатовмісних аніонів по відношенню до стехіометрії реакцій (7.74), (7.79), (7.83) і (7.84). Концентрацію фосфатовмісних аніонів, що накопичилися таким чином у розчині, можна обчислити, скориставшись рівноважними концентраціями іонів кальцію, розрахованими за рівняннями (7.70), (7.91). Так, для фосфату кальцію

$$ДР_ф = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2. \quad (7.92)$$

Матеріальний баланс його розчинення при різних значеннях pH

$$2S_ф = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]. \quad (7.93)$$

Рівноважні концентрації іонів, що входять у рівняння (7.93), з використанням добутку розчинності (7.92), констант іонізації (7.36) - (7.38) і рівноважної концентрації H^+-іонів можна подати так:

$$[PO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{ДР_ф}{[Ca^{2+}]^3}}; \quad [HPO_4^{2-}] = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{K_3} = \frac{[H^+]}{K_3}\sqrt{\frac{ДР_ф}{[Ca^{2+}]^3}};$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{K_2} = \frac{[H^+]^2}{K_2K_3}\sqrt{\frac{ДР_ф}{[Ca^{2+}]^3}};$$

$$[H_3PO_4] = \frac{[H^+]^3}{K_1K_2K_3}\sqrt{\frac{ДР_ф}{[Ca^{2+}]^3}}, \quad (7.94)$$

де $[Ca^{2+}]$ — рівноважна концентрація іонів кальцію в розчині, зумовлена розчинністю сульфату або фториду кальцію (розраховується при заданому значенні $[H^+]$ відповідно за рівняннями (7.70) і (7.91)).

Об'єднаємо рівняння матеріального балансу фосфатовмісних частинок (7.93) з виразом їхньої концентрації через добуток розчинності фосфату кальцію (7.94). Тоді дістанемо рівняння для обчислення концентрації фосфатів у розчині при наявності твердої фази $Ca_3(PO_4)_2$:

$$C_ф = 2S_ф = \sqrt{\frac{ДР_ф}{[Ca^{2+}]^3}} \cdot \frac{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}{K_1K_2K_3}. \quad (7.95)$$

Аналогічно дістанемо рівняння для розрахунку рівноважної концентрації фосфатів у розчині при наявності твердої фази гідро- і ди- гїдрофосфату кальцію

$$C_ф = S_{гф} = \frac{ДР_{гф}}{[Ca^{2+}]} \cdot \frac{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}{K_1K_2[H^+]}; \quad (7.96)$$

$$C_ф = 2S_{дф} = \sqrt{\frac{ДР_{дф}}{[Ca^{2+}]}} \cdot \frac{[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + K_1K_2[H^+] + K_1K_2K_3}{K_1[H^+]^2}. \quad (7.97)$$

Обчислені за рівняннями (7.95) — (7.97) з урахуванням залежностей (7.70) і (7.91) концентрації фосфатів подані на рис. 7.7, крива *1*. Неідеальність розчинів враховувалася, як і в попередніх випадках, коригуванням добутків розчинності і констант іонізації за допомогою коефіцієнтів активності.

З рис. 7.7 бачимо, що збільшенню рівноважної концентрації фосфатів у розчині сприяє як підвищення кислотності середовища, так і зменшення розчинності вторинного осаду. Крива *1* накопичення фосфатів у розчині при наявності фторид-іонів розміщується над кривою *2* накопичення їх при наявності сульфат-іонів. Це пояснюється меншою розчинністю фториду кальцію порівняно з сульфатом кальцію.

7.7.3. *Рівноважні перетворення в технологічних системах з газовою фазою*

Вибір раціонального технологічного режиму для ряду важливих технологічних процесів (дистиляція, ректифікація, абсорбція) вимагає встановлення залежності температури кипіння розчину і тиску пари від його складу, розчинності газу і температури.

Для ідеальних розчинів вплив їх складу на температуру кипіння і тиск пари визначається законом Рауля. Згідно з цим законом, відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини в розчині N_1

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = N_1,$$

де p_1, p_1^0 — тиск пари розчинника відповідно над розчином і чистим розчинником при певних P і T

$$p_1 = a_1 p_1^0 = \gamma_1 N_2 p_1^0,$$

де $a_1 = \gamma_1 N_2$ - активність розчинника; γ_1 — коефіцієнт активності.

Відхилення коефіцієнта активності від одиниці свідчить про наявність фізичних

і хімічних процесів.

Зв'язок між складом пари y_1 і складом рідини x_i для будь-якого розчину визначається рівнянням Гіббса — Дюгема—Маргулеса

$$d \ln p_1 = \frac{x_2}{x_1} d \ln p_2;$$

$$dp_1 = -\frac{x_2}{1 - x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} dp_2.$$

Оскільки $p = p_1 + p_2$, дістанемо

$$dP = \left[-\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} + 1\right] dp_2 = \left[-\frac{x_2}{1 - x_2} \cdot \frac{1 - y_2}{y_2} + 1\right] dp_2.$$

Звідси

$$\frac{dP}{dx_2} = \left[-\frac{x_2}{1 - x_2} \cdot \frac{1 - y_2}{y_2} + 1\right] \frac{dp_2}{dx_2}.$$

Через те що в цьому рівнянні $dp_2/dx_2 > 0$, при $dP/dx_2 > 0$ загальний P збільшуватиметься, **якщо вводити в** систему другий компонент, тобто

$$\left[-\frac{x_2}{1 - x_2} \cdot \frac{1 - y_2}{y_2} + 1\right] > 0. \qquad (7.98)$$

З нерівності (7.98) очевидно, що $y_2 > x_2$, тобто рівноважна пара більше збагачена другим компонентом, ніж розчин. Якщо $dP/dx_2 < 0$, то $x_2 > y_2$, а при $dP/dx_2 = 0$ $x_2 = y_2$.

Ці закономірності сформульовані Д. П. Коноваловим у вигляді двох законів. Вони підтверджені експериментально і математично подані як наслідок рівняння (7.98):

1) якщо $dP/dx_i > 0$, то $y_i < x_i$;
2) якщо $dP/dx_i = 0$, то $y_i = x_i$.

Їх широко застосовують при перегонці розчинів, що призводить до часткового або повного розділення компонентів, тобто їх концентрування, збагачення. Мірою такого збагачення є коефіцієнт розділення α

$$\alpha = \frac{x_1 y_1}{x_2 \ y_2} .$$

Для ідеального розчину $\alpha = p_2^0/p_1^0$, а при незначному відхиленні від закону Рауля

$$\alpha = p_2/p_1 \approx const.$$

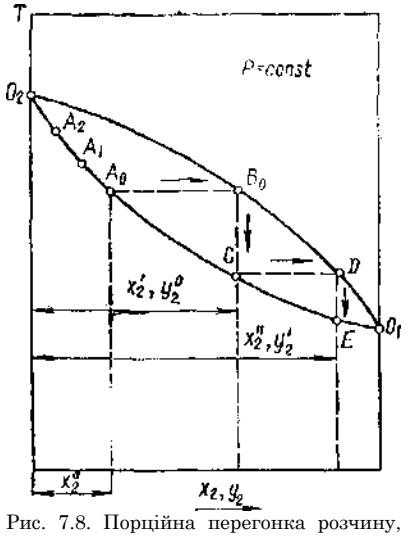


Рис. 7.8. Порційна перегонка розчину, що не утворює азеотропної суміші

У хімічній технології застосовується як проста перегонка, що забезпечує повне розділення компонентів, так і фракційна, або ректифікація, що забезпечує добування практично чистих компонентів при концентруванні кислот, солей, розділенні летких сумішей.

У процесі нагрівання і упарювання вихідного розчину склад його поступово змінюється. При цьому характер функції $T = f(x)$ залежатиме від властивостей розчину. На рис. 7.8 подано діаграму температура кипіння — склад бінарної суміші для розчину, що не утворює азеотропної суміші Згідно з першим законом Коновалова, тиск пари суміші підвищується із збільшенням молярної частки того компонента, вміст якого більший у пароподібній фазі, або пара, що перебуває в рівновазі, багатша на той компонент, при добавлянні якого до системи підвищується загальний тиск пари, тобто знижується температура кипіння суміші при заданому тиску.

Нагрівання вихідної суміші складу x_2 при сталому зовнішньому тиску до кипіння (див. рис. 7.10, точка A_0) призводить до утворення пари, перші порції якої відповідають точці B_0 і мають склад x_2' збагачений компонентом O_1 з нижчою температурою кипіння. При конденсації пари (точка B_0) — рівноважна пара складу y_2 вихідного розчину складу x_2^0 (точка A_0), утворюється рідкий розчин складу $x_2' = y_2^0$ (точка С). Випаровування цього розчину дає пару (точка D) складу $y2' = \boldsymbol{x}_2$ тощо.

Повторюючи кілька разів цей процес, можна досить близько підійти до точки O_1(тобто до чистого другого компонента при температурі його кипіння. Рідина при цьому збіднюється на другий компонент і тому кипить при вищій температурі (точка A_1). В результаті ряду послідовних процесів випаровування — конденсація можна добути чисту речовину (точка O_2).

При фракційній перегонці розчину, що утворює азеотропну суміш, враховується другий закон Коновалова, згідно з яким для залежності тиску бінарної системи від складу суміші, що проходить через екстремальну точку (максимум або мінімум), склад рідкого розчину і рівноважної пари однаковий у точці екстремуму (рис. 7.9).

Якщо проводити такі самі процеси, як і в попередньому випадку, для вихідного розчину (вихідний розчин — точка A_0, рівноважна пара — точка B_0), пара, що відганяється, проходить через точки $A_0 \rightarrow B_0 \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ тощо не до чистого компонента, а до азеотропної суміші в точці $O^{аз}$ з температурою $T^{аз}$, а розчин при цьому через точки $A_0 \rightarrow A_1 \rightarrow A_2$ *тощо – до чистого першого компонента.*

Отже, для будь-якого вихідного розчину при $x_2^0 < x_2^{аз}, x_2^0 > x_2^{аз}$ наслідком перегонки є чистий перший компонент при температурі його кипіння $T^1_{кип}$ і азеотропна суміш при $T^{аз}$. Якщо вихідний розчин має склад $x_2^0 > x_2^{аз}$, то перегонка

забезпечує добування чистого компонента при $T^2_{кип}$ і азеотропної суміші при $T^{аз}$

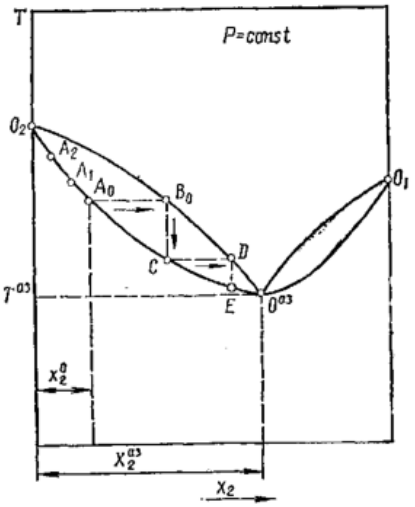


Рис. 7.9. Порційна перегонка розчину, що утворює азеотропну суміш

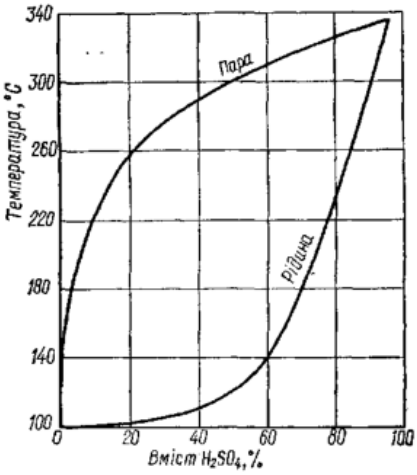


Рис. 7.10. Діаграма кипіння водних розчинів сірчаної кислоти

При наявності максимуму на кривій $T_{кип} = f(x)$ для $x_2^0 < x_2^{аз}$ пара, що відганяється з наступною конденсацією, дає чистий перший компонент, а розчин, що поступово збагачується на другий компонент, - азеотропну суміш. При $x_2^0 > x_2^{аз}$ пара, що відганяється і конденсується, дає чистий другий компонент, а розчин – азеотропну суміш. Отже, очевидно, що розчини, які зумовлюють утворення азеотропної суміші, не розділяються повністю на компоненти методом фракційної перегонки при будь - яких значеннях *n*. Тому в практичних умовах концентрування розчинів, що утворюють азеотропну суміш, здійснюють за один або два ступені. Процес може бути одноступінчастим, якщо розчин характеризується азеотропним складом з високим вмістом основного компонента. Наприклад, для водного розчину сірчаної кислоти, азеотропна суміш якої відповідає складу 98 % H_2SO_4 (Ткип = 338 °С), забезпечується можливість концентрування кислоти простим упарюванням (рис. 7.10).

При двохступінчастому концентруванні розчинів, що утворюють азеотропні суміші з низьким вмістом основного компонента, економічно доцільним є

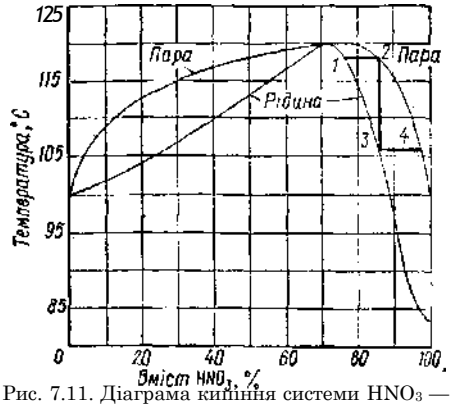


Рис. 7.11. Діаграма кипіння системи HNO_3 — H_2O

попереднє упарювання розчинів з наступним внесенням у розбавлений розчин водовідбирних засобів. Наприклад, при концентруванні водного розчину азотної кислоти, 68,4%-й розчин якої відповідає азеотропній суміші (рис. 7.11), розчин попередньо упарюють до вмісту $HN0_3$ 60—65 %. Подальше підвищення тиску насиченої пари $HN0_3$ і проведення відгонки концентрованої азотної кислоти можливе тільки при добавлянні до розбавленого розчину азотної кислоти водовідбирних засобів (концентровані сірчана і фосфорна кислоти, концентровані розчини нітрату кальцію, нітрату цинку тощо), які утворюють гідрати, що киплять при вищих температурах, ніж азеотропні суміші. Це призводить до підвищення концентрації азотної кислоти в рідкій фазі ($x_2^0 > x_2^{аз}$); тиск пари над сумішшю знижується і пара, що відганяється, проходячи етапи 1 → 2 → 3 → 4 тощо з наступною конденсацією, дає змогу добути чисту азотну кислоту; рідка фаза при цьому утворює азеотропну суміш.

Вміст азотної кислоти в паровій фазі і температуру кипіння розчину залежно від вихідного складу рідкої потрійної системи можна визначити за потрійними діаграмами. Побудова таких діаграм у вигляді трикутників грунтується на тому, що сума перпендикулярів, проведених з будь-якої точки, розміщеної всередині рівностороннього трикутника, на його сторони, дорівнює висоті трикутника. Наприклад, якщо вихідна суміш містить 35 % сірчаної кислоти, 60 % азотної і 5 % води (рис. 7.12, точка А), то азотна кислота і вода, що містяться в паровій фазі, при концентруванні утворюють 95 %-й розчин $HN0_3$.

За допомогою цих діаграм можна визначити мінімальну витрату сірчаної кислоти, необхідної для здійснення переходу «вихідна концентрація $HM0_3$ — кінцева концентрація $HN0_3$». Наприклад, для визначення складу потрійної суміші, що складається з 50%-го розчину $HN0_3$ і 100 %-ї H_2S0_4 за умови добування 99 % $HN0_3$, необхідно сполучити прямою лінією вершину трикутника H_2S0_4 (див. рис. 7.14) з точкою на протилежній стороні, що відповідає 50 % $HN0_3$. Точка *B* перетину прямої з кривою вмісту 99 % $HN0_3$ в парі відповідає вмісту у вихідній суміші: 64 % H_2S0_4, 36 % 60 %-го розчину $HN0_3$, тобто вихідна потрійна суміш повинна мати склад: H_2S0_4 — 64 %, $HN0_3$— 18, H_20 — 18 %.

З діаграми (див. рис. 7.14) бачимо, що необхідна кількість сірчаної кислоти для перегонки тим менша, чим вища її концентрація. Так, склад потрійної суміші, що містить 90 %-й розчин H_2S0_4 (див. рис. 7.14, точка С) і 50 %-й розчин $HN0_3$, визначається так само, як і в попередньому випадку, і характеризується вмістом H_2S0_4— 80 %, $HN0_3$ — 10, H_2O — 10 %.

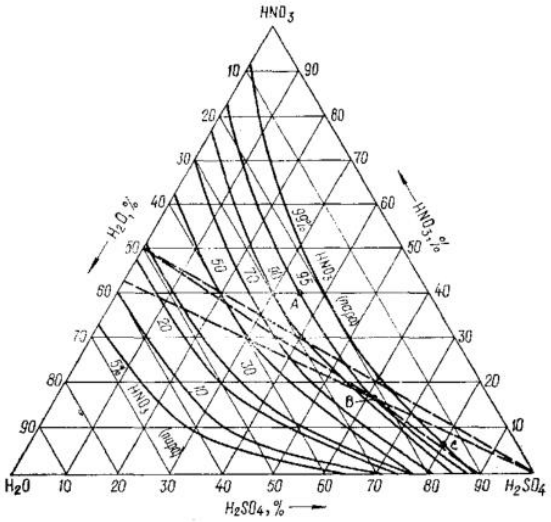


Рис. 7.12. Рівноважна концентрація пари азотної кислоти над потрійною сумішшю $HNO_3 - H_2O - H_2SO_4$

Розчинення газу або тв ердої речовини в рідині, змішування двох - або кількох водних розчинів, що містять різні речовини, часто супроводжується взаємодією з утворенням нової речовини, що може спричинити зміну складу кінцевого розчину, а також утворення нової фази. Здійснення таких процесів на практиці значно впливає на термодинаміку процесів. їх можна проаналізувати як з погляду загальних принципів зміщення рівноваги, так і з погляду фазової рівноваги. Такі процеси не

Розчинення газу або твердої речовини в рідині, змішування двох - або кількох водних розчинів, що містять різні речовини, часто супроводжується взаємодією з утворенням нової речовини, що може спричинити зміну складу кінцевого розчину, а також утворення нової фази. Здійснення таких процесів на практиці значно впливає на термодинаміку процесів. Їх можна проаналізувати як з погляду загальних принципів зміщення рівноваги, так і з погляду фазової рівноваги. Такі процеси не підлягають законам Генрі і Рауля, і застосовувати ці закони можна тільки для концентрації речовини, яка при абсорбції залишається в такому самому вигляді, що й у газовій фазі.

Розглянемо абсорбцію газоподібної речовини *A,* що супроводжується хімічною реакцією

$$A_г \rightleftarrows B_р; \quad aA + bB \rightleftarrows rR + sS,$$

*MI «*пр**A.**

константа рівноваги якої описується рівнянням

$$K_р = \frac{[R]^r [S]^s}{[A]^a [B]^b}. \qquad (7.99)$$

Для розчиненої речовини, що не вступає у взаємодію, справджується закон Генрі

$$[A] = hp_A.$$

Підставимо значення A в рівняння (7.99), тоді

$$K = \frac{[R]^r [S]^s}{h^a p_A^a [B]^b},$$

звідки

$$p_A = \frac{[R]^{\frac{r}{a}} [S]^{\frac{s}{a}}}{hK^{\frac{1}{a}} [B]^{\frac{b}{a}}}.$$

В реальних технологічних процесах хемосорбційні процеси можуть супроводжуватися кількома реакціями, що відбуваються послідовно або паралельно. Для реакцій газу з компонентами абсорбента, що відбуваються послідовно, процес абсорбції газу характеризується залежностями

$$A_г \rightleftarrows A_р; \quad [A] = hp_A; \qquad (7.100)$$

$$A + B \rightleftarrows AB \quad K_1 = \frac{[AB]}{[A]\,[B]}; \qquad (7.101)$$

$$AB + C \rightleftarrows ABC \quad K_2 = \frac{[ABC]}{[AB]\,[C]}. \qquad (7.102)$$

Підставимо у рівняння константи рівноваги K_1 (7.101) значення концентрацій A з рівняння (7.100) і AB з рівняння (7.102). Тоді

$$K_1 = \frac{1}{hp_A [B]} \cdot \frac{[ABC]}{K_2 [C]},$$

звідки

$$p_A = \frac{[ABC]}{K_1 K_2 h [C]\,[B]}.$$

Наприклад, при розчиненні CO_2 у водному розчині кальцинованої соди одночасно з розчиненням оксиду вуглецю (IV) відбувається його взаємодія з компонентами розчину

$$CO_{2(г)} \rightleftarrows CO_{2(р)}; \qquad (7.103)$$

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3; \qquad (7.104)$$

$$Na_2CO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows 2NaHCO_3. \qquad (7.105)$$

Рівновага реакції (7.103) характеризується законом Генрі

$$[CO_2] = hp_{CO_2},$$

де p_{CO2} — парціальний тиск CO_2 в газовій фазі.

Хімічна взаємодія за реакціями (7.104), (7.105) характеризується константами рівноваги

$$K_1 = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]}; \quad K_2 = \frac{[NaHCO_3]^2}{[Na_2CO_3]\,[H_2CO_3]}.$$

Підставимо в ці рівняння значення $NaHC0_3 = xN$ і $Na_2C0_3 = N(1 — x)/2$ (N — концентрація карбонату натрію, моль/л; x — частка гідрокарбонату натрію, що відповідає концентрації CO_2 в розчині). Тоді

$$p_{CO_2} = \frac{2x^2N}{(1-x)\,K_1K_2h}.$$

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Дайте визначення розчинів. Наведіть приклади рідких, газоподібних і твердих розчинів.

2. Які способи вираження концентрації Ви знаєте? Як визначити концентрацію за масою, якщо відомі молярна, молярно-об'ємна, еквівалентна концентрації?

3. Яка концентрація за масою розчину, в якому розчинено 10 г сульфату алюмінію в 100 г води?

4. Наведіть приклади ідеальних і реальних розчинів. Чим відрізняються ці розчини?

5. Сформулюйте основні положення сильних електролітів Дебая і Хюккеля.

6. В чому полягає суть умов для складання розрахункових рівнянь складу рівноважного розчину?

7. Від чого залежить тиск насиченої пари розчинника над розчином?

8. Сформулюйте закони Коновалова і розгляньте процес перегонки розчину за діаграмою температура кипіння — склад бінарної суміші.

9. Від чого залежить розчинність твердих тіл, газів і рідин в рідині?

10. Що розуміють під активністю й іонною силою розчину?

11. Обчисліть іонну силу розчину суміші 20 моль/м^3 NaCl і 80 моль/м^3 $Al_2(SO_4)_3$.

12. Константи дисоціації фосфорної кислоти H_3PO_4 при 298 К у водних розчинах становлять: $K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4{,}2 \cdot 10^{-13}$ моль/дм^3. Визначте pH розчину з загальною концентрацією розчиненої речовини: а) 0,02 моль/дм^3 фосфату натрію; б) 0,02 моль/дм^3 гідрофосфату натрію; в) 0,02 моль/дм^3 дигідрофосфату натрію; г) 0,02 моль/дм^3 фосфорної кислоти.

13. Визначте концентрацію іонів водню і pH 0,1 % розчинів H_2SO_4, HCl, HNO_3.

14. Визначте pH 0,01 *М* розчинів H_2SO_4, HCl, HNO_3 урахуванням коефіцієнта активності.

15. Обчисліть добуток розчинності сульфату кальцію $ДР_{CaSO_4}$, якщо розчинність його при даній температурі дорівнює 1,8 г/дм^3.

16. Обчисліть розчинність $Ca_3(PO_4)_2$ у воді при 40 °С.

Список рекомендованої літератури

1. *Измайлов М.* А. Электрохимия растворов.— 3-е изд., испр.— М. : Химия, 1976.—488 с.

2. *Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Белявская Л. В.* Теория гидрометаллургических процессов-—2-е изд., перераб. и доп.— М- : Металлургия, 1983.— 424 с.

3. *Кириллин В. А., Щейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э.* Термодинамика растворов.— 2-е изд., перераб. и доп.— М. : Энергия, 1980.— 288 с.

4. *Соколовский А. А., Яхонтова Е. А.* Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей.— М. : Химия, 1982.— 264 с.

5. *Ксензенко В. И., Кононова Г. Н.* Теоретические основы процессов переработки металлургического сырья.— М. : Химия, 1982.— 328 с.

Розділ 8

ЗАСТОСУВАННЯ ДІАГРАМ РОЗЧИННОСТІ В ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

8.5. Загальні відомості

Мінеральні добрива і солі виробляють у багатокомпонентних і багатофазних водних розчинах. Цей процес супроводжується розчиненням і кристалізацією. При цьому тиск мало відрізняється від атмосферного й істотно не впливає на розчинність твердої фази. Процеси розчинення і кристалізації можуть відбуватися в ізотермічних, політермічних (ізогідричних) умовах, а також шляхом висолювання або всолювання одних компонентів іншими. Основними технологічними завданнями, що розв'язуються за допомогою діаграм розчинності, є: визначення складу і меж існування фаз, що кристалізуються, виявлення температурних режимів кристалізації — розчинення, визначення граничних ступенів упарювання, охолодження, розбавляння або висолювання — всолювання для добування максимальної кількості індивідуальної солі (фази) або суміші солей заданих складу і якості, складання матеріального балансу процесу, потрібного для розрахунку продуктивності устаткування.

Оскільки тепер діаграми розчинності не можуть бути, за рідким винятком, побудовані на підставі теоретичних розрахунків, то для розв'язування технологічних завдань слід мати діаграму розчинності і (або) проекції системи, що нас цікавлять, побудовані за експериментальними даними. До вихідних даних аналізу належить також склад розчину, який переробляють, або твердої полімінеральної сольової сировини.

8.6. Основні поняття й означення

Технологічні режими і кількісні розрахунки процесів, що ґрунтуються на фазових діаграмах, виявляють за допомогою аналізу цих діаграм з використанням принципів і законів, які докладно розглядаються в курсах термодинаміки. Охарактеризуємо основні положення цих законів.

Умова рівноваги багатофазної замкнутої системи визначається законом рівноваги фаз, що називається *правилом фаз Гіббса.* За цим законом, кількість ступенів вільності замкнутої системи в етапі рівноваги збільшується із збільшенням кількості компонентів у системі і зменшується із збільшенням кількості фаз. Один ступінь вільності відповідає одному незалежному компоненту або одній фазі

$$n=2+K-Ф, \qquad (8.1)$$

де K — кількість незалежних компонентів у системі; $Ф$— кількість фаз у системі, що перебувають у стані рівноваги; 2 — незалежні параметри системи (тиск і температура).

Під *ступенем вільності* розуміють незалежну інтенсивну властивість замкнутої системи, яка може набувати довільних значень без зміни кількості фаз у системі. Правило фаз Гіббса показує, скільком незалежним властивостям системи в стані рівноваги можна одночасно надати довільні значення без зміни кількості фаз. Під *інтенсивними властивостями* системи стосовно до діаграм розчинності розуміють температуру, тиск, концентрацію кожного з компонентів у розчині. Під *незалежним компонентом,* який скорочено називають просто *компонентом,* розуміють ті індивідуальні речовини, що утворюють систему, мінімальна кількість яких достатня для утворення усіх можливих фаз у системі в усіх можливих станах рівноваги. У тому випадку, коли між компонентами відбувається хімічна взаємодія, деякі з компонентів системи перестають бути незалежними. При цьому кількість компонентів зменшується на кількість хімічних реакцій, що відбуваються в системі. Так, система, яка складається з п'яти речовин: H_20, $NaN0_3$, KCl, $KN0_3$, NaCl, є чотири компонентною внаслідок того, що один з компонентів системи утворюється внаслідок обмінної реакції

$$NaNO_3 + KCl \leftrightarrow KNO_3 + NaCl.$$

Під *фазами* розуміють гомогенні частини системи, які мають в однорідному полі однакові хімічні, фізичні і термодинамічні властивості, відокремлені одна від одної поверхнею

поділу. Наявність поверхні поділу дає змогу механічно відокремити одну фазу від іншої. Наприклад, у системі H_20 — NaCl — KCl фазами є: водяна пара, лід, кристали NaCl та KCl. Закон рівноваги фаз справджується незалежно від кількості кожної з фаз у системі. Наприклад, кількість ступенів вільності в указаній вище системі при наявності фаз — водяна пара, гомогенний розчин NaCl та KCl, тверда фаза NaCl — можна розрахувати за рівнянням (8.1): $n = 2 + 3 - 2 = 3$. Довільно можна змінювати у певних межах температуру розчину, тиск у системі і концентраЦіЮ KCl у розчині. Кількість ступенів вільності в системі не змінюється залежно від того, чи є у твердій фазі 1 мг або 1 кг і більше кристалів NaCl.

Не в усіх випадках кожний з незалежних параметрів впливає на зміну властивостей системи. Наприклад, у конденсованих системах, що описуються діаграмами розчинності, зміна тиску водяної пари в певних межах не впливає на розчинність речовин у системі. В цьому випадку кількість незалежних параметрів зменшується на одиницю і водяну пару як фазу не враховують. Рівняння правила фаз (8.1) можна записати у вигляді

$$n = 1 + K - Ф$$

Для визначення складу комплексів і *кількісних* розрахунків використовують правила з'єднувальної прямої і важеля. За *правилом з'єднувальної прямої,* при утворенні комплексу з двох вихідних комплексів (або розпаду одного комплексу на два) фігуративні точки складів усіх цих комплексів утворюють на діаграмі розчинності пряму лінію. Під *комплексом* розуміють певний гомогенний розчин, індивідуальну тверду фазу (сіль) або рідку фазу (розчинник), а також суміш розчину з однією чи кількома твердими фазами (солями); при цьому склад гомогенного розчину, окремої фази або гетерогенної суміші можна подати на діаграмі єдиною фігуративною точкою, розміщення якої залежатиме від їх складу.

Розміщення фігуративної точки комплексу, що утворюється, на з'єднувальній прямій залежить від співвідношення мас вихідних комплексів і визначається за *правилом важеля,* що називається також *правилом центра ваги,* або *правилом відрізків*. За цим правилом, довжини відрізків, на які поділяє з'єднувальну пряму фігуративна точка комплексу, що утворюється, обернено пропорціональні масам вихідних комплексів. Правило важеля справджується для будь-яких проекцій з'єднувальної прямої. Якщо кінцевий комплекс утворюється з кількох вихідних комплексів, то, послідовно застосовуючи правило важеля і з'єднувальної прямої для будь-яких пар вихідних і (або) проміжних комплексів, задачу завжди можна привести до двох комплексів. Правило важеля непридатне в тих випадках, коли фігуративна точка одного (або кількох) комплексів знаходиться в нескінченності. Для розрахунків за правилом важеля довжини відрізків вимірюють безпосередньо на діаграмі розчинності, тому масштаб діаграми повинен забезпечувати необхідну точність технологічних розрахунків: ±0,5—1,0 % (відн.).

Для кількісних розрахунків процесів кристалізації — розчинення використовують також *метод незмінного компонента.* Метод придатний у тому випадку, коли під час випаровування легколеткого компонента або кристалізації солей кількість одного з компонентів у розчині не змінюється. Склавши матеріальний баланс процесу випаровування або кристалізації, можна визначити кількість усіх компонентів і фаз у системі. В ліву частину рівняння матеріального балансу включають відомі кількості компонентів, визначені на підставі заданих кількості і складу вихідного розчину або комплексу. В праву частину рівняння матеріального балансу включають невідомі кількості солей, що кристалізуються, насиченого розчину й упареного розчинника, визначені за допомогою аналізу процесу упарювання — кристалізації за діаграмою розчинності.

Розрахунки за правилом важеля, а також за методом незмінного компонента розглянуто на прикладах при аналізі процесів кристалізації.

8.7. Двокомпонентні системи

У технології неорганічних речовин широко застосовуються фазові діаграми двокомпонентних систем. Залежно від агрегатних станів, у яких перебувають речовини, що входять до складу двокомпонентної системи, її властивості можна подати у вигляді фазових

діаграм газ — рідина, рідина — рідина, рідина —тверде тіло.

Діаграми газ (пара) — рідина становлять інтерес для обґрунтування процесів дистиляції, ректифікації й абсорбції; діаграми рідина — рідина — для обґрунтування процесів екстракції (наприклад, у гідрометалургії рідкісних і розсіяних металів); діаграми рідина — тверде тіло — для обґрунтування процесів вилужування, кристалізації і перекристалізації.

Залежно від характеру взаємодії в двокомпонентній системі діаграми можуть бути евтектичного типу, з відкритим і закритим максимумом. Методичний підхід до кількісних розрахунків за всіма типами діаграм однаковий — найзручніше використати правила важеля і з'єднувальної прямої.

8.3.2. Ізотермічна кристалізація

Розглянемо систему з стійким кристалогідратом, що характеризується типом діаграми розчинності з відкритим максимумом (рис. 8.1), Для цього випадку можливі три характерні варіанти. П е р ш и й в а р і а н т — температура упарювання вища за температуру плавлення кристалогідрату *K* і нижча за температуру кипіння насиченого розчину R_K; T_1 — ізотерма, R_1— склад упарюваного розчину. В процесі упарювання розчину R_1 кількість розчинника в ньому зменшуватиметься, отже, фігуративна точка розчину пересуватиметься по ізотермі T_1 вправо до перетину з лінією насичення у точці a_1. Оскільки ізотерма перетинається з лінією насичення за компонентом *B,* то у тверду фазу виділятиметься саме цей компонент. В міру подальшого упарювання розчину a_1 фігуративна точка його зміститься по ізотермі T_1 до стану a_2. У стані a_2 утворюється пересичений комплекс, який розпадається на тверду фазу *B* і насичений при температурі T_1, розчин складу a_1. Для складання матеріального балансу процесу в стані a_2 слід визначити кількості упареної води, твердої фази *B*, що утворилася, і насиченого розчину a_1. Ці розрахунки легко виконуються за правилом важеля, коли відома маса вихідного розчину m_{R1}. Кількість упареної води визначають за співвідношенням

$$\frac{m_A}{m_{a_2}} = \frac{R_1 a_2}{R_1 T_1}$$

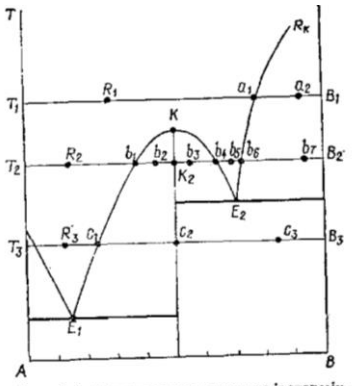


Рис. 8.1. Моделювання процесу ізотермічної кристалізації (упарювання) у двокомпонентній системі з стійким кристалогідратом

Підставляючи замість m_{a_2} його значення через матимемо

$m_{a_2} = m_{R_1} - m_A$;

$$\frac{m_A}{m_{R_1} - m_A} = \frac{R_1 a_2}{R_1 T_1}$$

або, перетворюючи цей вираз відносно m_A,

$$m_A = \frac{m_{R_1} R_1 a_2}{R_1 a_2 + R_1 T_1}$$

Кількості насиченого розчину a_1 і твердої фази компонента визначають із співвідношення

$$\frac{m_B}{m_{a_1}} = \frac{a_1 a_2}{B_1 a_2}$$

Кількість комплексуm_{a_2} визначають з попереднього розрахунку. Отже, замість m_B можна подати його значення $m_B = m_{a_2} - m_{a_1}$ і розв’язати рівняння відносно m_{a_1}:

$m_{a_1} = \frac{m_{a_2} B_1 a_2}{a_1 a_2 + B_1 a_2}$.

Довжини відрізків вимірюють безпосередньо на діаграмі стану.

Д р у г и й в а р і а н т — температура упарювання T_2 нижча за температуру плавлення кристалогідрату *К* і вища за температуру кристалізації евтектики *E₂*. Склад вихідного розчину зображується точкою R_2. Під час упарювання розчину R_2 при температурі T_2 фігуративпа точка його переміщуватиметься по ізотермі вправо від точки R_2 до перетину в точці b_1 з лінією насичення кристалогідрату *К*. При упарюванні насиченого розчину, наприклад до стану b_2, комплекс розпадатиметься на тверду фазу *К* і насичений розчин складу b_1. Аналогічно попередньому випадку кількість упареної води, якщо відома маса розчинуm_{R_2}, а також кількості кристалогідрату *К* і розчину b_1, можна визначити так:

$$m_A = \frac{m_{R_2} R_2 b_2}{R_2 b_2 + R_2 T_2}\ ;\ m_{b_1} = \frac{m_{b_2} K_2 b_2}{K_2 b_2 + b_1 b_2}$$

Упарювання до стану в точці *K₂* приведе до повної кристалізації комплексу *K₂* в кристалогідрат *К*. Дальше перебування кристалогідрату при температурі T_2 сприятиме його зневодненню і зміщенню фігуративної точки комплексу у стан b_3. У цьому стані комплекс b_3 розпадається на тверду фазу кристалогідрату *К* і насичений розчин складу b_4 (відбувається інверсія насичених розчинів при температурі T_2). Якщо маса комплексу b_3 відома, кількості твердої фази *К* і насиченого розчину можна визначити за рівнянням, яке є перетвореною формою правила важеля

$$m_K = \frac{m_{b_3} b_3 b_4}{b_3 b_4 + b_3 K_2}.$$

При упарюванні до стану b_4, b_5 кількість твердої фази кристалогідрату *К* зменшуватиметься до нуля в точці b_4, а в точці b_5 розчин знову стане ненасичепим. При упарюванні розчину b_5 до стану b_6 розпочнеться кристалізація безводного компонента *B,* яка триватиме до стану B_2, тобто до цілковитого висихання розчину. Кількості твердої фази і насиченого розчину в усіх проміжних станах розраховують за правилом важеля.

Т р е т і й в а р і а н т — температура упарювання T_3 нижча за температуру кристалізації евтектики E_2 і вища за температуру евтектики E_1. Склад упарюваного розчину — R_3. Після досягнення стану c_1 розпочнеться кристалізація кристалогідрату *К* і триватиме до стану c_2, коли весь розчин закристалізується. Перебування кристалогідрату *К* в стані c_2 при температурі T_3 призведе до поступового зневоднення його і появи кристалів чистого компонента *B.* У точці *B₃* настане повне перетворення кристалогідрату на безводну сіль *B,* кристалогідрат зневодниться. Співвідношення між безводною сіллю і кристалогідратом у проміжних станах (наприклад, c_3) визначають за правилом важеля. Для розрахунку абсолютних значень треба знати масу комплексу в точці c_3.

8.3.3. Політермічна (Ізогідрична) кристалізація

Розглянемо цей процес на прикладі діаграми з прихованим максимумом, що утворюється інконгруентним кристалогідратом (рис. 8.2). У випадку політермічної кристалізації зменшується температура вихідних розчинів при незмінному вмісті компонентів *A* і *B* в розчині. Склад твердої фази, що кристалізується, залежить від складу вихідного розчину. В цьому випадку також може бути кілька варіантів.

Перший варіант — склад вихідного розчину R_1 лежить між точками *A* і *E,* температура розчину довільна — вища лінії ліквідуса. При охолодженні такого розчину до стану a_1 комплекс розпадається на тверду фазу чистого розчинника *A* — стан a_3 (для води утворюється лід) і насичений розчин a_2. Кількість фаз можна визначити за правилом важеля $a_3a_1a_2$ з центром у точці a_1. У промисловості процес реалізується, наприклад, при виморожуванні розсолів.

Другий варіант — склад вихідного розчину R_2 розміщений між евтектикою *E* і перитектикого *P.* При охолодженні розчину R_2 до стану b_2 кристалогідрат *K* виділяється в тверду фазу, оскільки фігуративна точка розчину R_2 у процесі охолодження перетинає лінію насичення кристалогідратом у точці b_1. Кількості твердої фази *K* у стані b_3 і насиченого розчину b_4 визначають за правилом важеля, якщо маса вихідного розчину m_R, відома:

$$m_{b_4} = \frac{m_{R_2} b_2 b_3}{b_2 b_3 + b_2 b_4}$$

Охолодження до температури евтектики *E* приведе до кристалізації евтектики.

Третій варіант — склад вихідного розчину R_3 розміщений між перитектичною точкою *P* і фігуративною точкою кристалогідрату *K.* Охолодження розчину R_3 до етапу c_2 приведе до випадання в тверду фазу безводного компонента *B* (фігуративна точка розчину R_3 при охолодженні перетинає лінію насичення безводного компонента *B* у точці c_1). При охолодженні до перитектичної температури (фігура- тивиа точка c_5) у тверду фазу почне виділятися кристалогідрат *K* і одночасно безводна сіль, що раніше випала, почне перетворюватися на кристалогідрат, оскільки нижче температури перитектики не існує лінії рівноваги між безводною сіллю і розчином. Дальше охолодження розчину, наприклад до стану c_6, приведе до виділення в тверду фазу ристалогідрату К, кількість якого визначають за правилом важеля

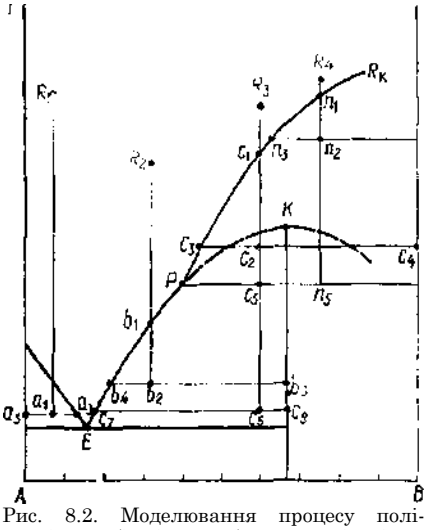


Рис. 8.2. Моделювання процесу політермічної (ізогідричної) кристалізації у двокомпонентній системі з нестійкою хімічною сполукою

$$\frac{m_K}{m_{c_7}} = \frac{c_7 c_5}{c_8 c_6}$$

Четвертий варіант — склад вихідного розчину R_4 розміщений між складом кристалогідрату *K* і насиченим при температурі кипіння розчином R_K. Охолодження R_4 приводить до кристалізації безводного компонента *B*. При досягненні температури перитектики безводна сіль лише частково гідратується, оскільки в точці n_5 кількість води в системі менша, ніж у кристалогідраті *K*.

8.8. Трикомпонентні системи

У технології неорганічних речовин трикомпонентні системи з водою як з одним з компонентів утворюються в галургічних процесах виробництва калійних і фосфорних добрив, харчових і кормових фосфатів, а також інших мінеральних солей.

Для зображення проекції політерми трикомпонентних систем на площині використовують рівносторонній трикутник, прямокутний трикутник і прямокутну систему координат. За допомогою діаграм розчинності трикомпонентних систем обгрунтовуються технологічні процеси ізотермічної, політермічної (ізогідричної), адіабатичної кристалізацій, висолювання і всолювання одного з компонентів у випадку збільшення в розчині концентрації іншого.

Для аналізу і кількісних розрахунків цих процесів використовують правило з'єднувальної прямої, важеля і розрахунки за методом матеріального балансу.

8.4.4. Ізотермічна кристалізація в процесі упарювання

Діаграма розчинності системи (рис. 8.3)—діаграма найпростішого типу, по якій зображуються такі елементи: T_1 — ізотерма розчинності, при температурі якої відбувається процес упарювання; e_1E, e_2E, ER_K— лінії сумісної кристалізації компонентів, що розмежовують поля кристалізації прилеглих компонентів (температура кристалізації на цих лініях змінна і зменшується у напрямку до евтонікн E); R_0 — склад розчину, що підлягає упарюванню.

Упарювання розчину R_0 при температурі T_1 зміщує фігуратпвпу точку цього розчину вздовж з'єднувальної прямої AR_0, утворюючи характерні перетини з рядом елементів діаграми. Перетин з лінією e_1E у точці b вказує, що в процесі дальшого упарювання кристалізуватиметься компонент B, в поле кристалізації якого потрапляє фігуративна точка розчину. Стану насичення в точці B немає, бо температура кристалізації в цій точці нижча за температуру T_1, при якій перебуває упарюваний розчин. У точці b_1 досягається насичення за компонентом B. При досягненні стану b_2 розчин стає пересиченим і розпадається на тверду фазу компонента B і насичений розчин при температурі T_1, який відрізняється за складом від b_1. Склад цього розчину визначається точкою перетину r з'єднувальної прямої Br з ізотермою T_1. Кількість води, яку потрібно упарити для досягнення стану b_2, визначають при відомім масі вихідного розчину R_0 за правилом важеля

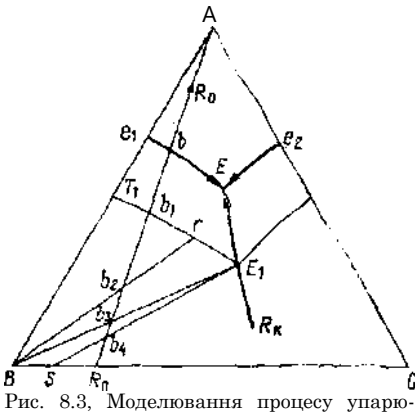


Рис. 8.3, Моделювання процесу упарювання в трикомпонентній системі

$$\frac{m_A}{m_{b_2}} = \frac{b_2R_0}{AR_0}$$

або

$$\frac{m_A}{mR_0 - m_A} = \frac{b_2R_0}{AR_0}$$

$$m_A = \frac{m_{R_0}R_0b_2}{AR_0 + b_2R_0}$$

Кількість твердої фази B і насиченого розчину r при відомій кількості комплексу b_2 ($m_{b_2} = m_{R_0} — m_A$) також визначають за правилом важеля, що застосовується відносно з'єднувальної прямої Br

$$m_B = \frac{m_{B_2}b_2r}{b_2B + b_2r}$$

У випадку дальшого упарювання насичений розчин збіднюватиметься на компонент *B*, а фігуративна точка насиченого розчину переміщуватиметься у напрямку до евтоніки E_1. Максимальна кількість чистого компонента *B*, яку можна добути при упарюванні розчину R_0 визначається станом b_3. При цьому фігуративна точка b_3 лежатиме на прямій BE_1 що з'єднує фігуративні точки чистої фази *B* і евтоніки E_1 (насиченої при температурі T_1одночасно двома солями *B* і *C*.

Евтоніка E_1 — моноваріантний стан при температурі T_1 і її склад зберігатиметься доти, поки в системі буде рідка фаза. При упарюванні рідкої фази нижче стану b_3;: (наприклад до b_4) у тверду фазу виділятимуться солі *B і C*. Кількості твердої фази і насиченого розчину E_1 визначаться за правилом важеля з'єднувальною прямою E_1S з центром у точці b_4. Співвідношення солей *B і C* у твердій фазі можна визначити за правилом важеля по прямій *BSC* з центром у точці S. Повне висушування розчину до стану R_n дає тверду фазу з таким самим співвідношенням солей, як і в розчині R_0.

При утворенні в потрійній системі кристалогідрату хід процесів ізотермічного упарювання і кристалізації залежить від температури упарювання і складу вихідного розчину.

Діаграми розчинності потрійної системи з утворенням конгруент- ноплавкого кристалогідрату *K* подані на рис. 8.4. Поля кристалізації компонентів системи: *I* — H_20; *II* — кристалогідрат *K; III* — безводна сіль *C; IV* — безводна сіль *B;* довжина сторони *AB* трикутника *ABC* дорівнює довжині сторони *AC.* Склад вихідного розчину, що підлягає упарюванню,— R_0.

У цьому випадку можливі три варіанти.

П е р ш и й в а р і а н т — температура упарювання розчину T_1 вибрана так, щоб поле кристалізації кристалогідрату *K* стало суміжним

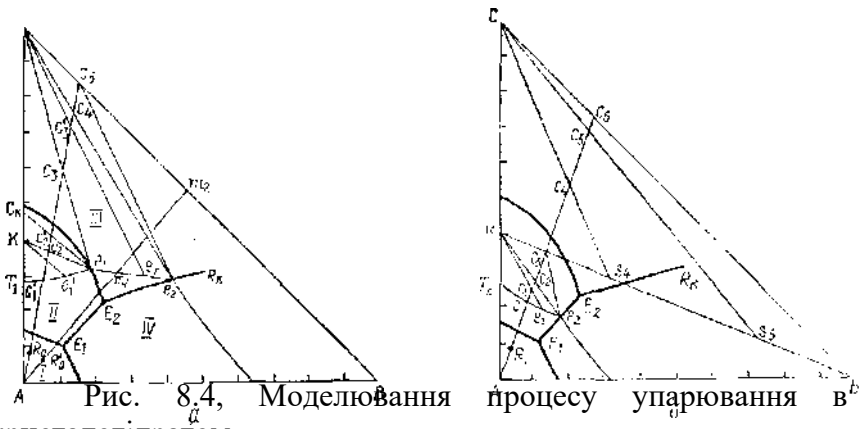


Рис. 8.4, Моделювання процесу упарювання в трнкомпоиентій системі з кристалогідратом

з полем кристалізації однойменної безводної солі *C* (див. рис. 8.4, *а*). Внаслідок упарювання вихідного розчину R_0 при температурі T_1 насичення розчину буде досягнуто в стані c_1. Тверда фаза, що виділяється,— кристалогідрат *K*. Після упарювання до стану c_1 буде добуто комплекс, що складається з твердої фази *K* і насиченого розчину при температурі T_1. Насичений розчин буде збіднений кристалогідратом; склад його розміщений на ізотермі T_1 правіше від c_1 — у точці e_1. Місцеположення насиченого розчину можна визначити за правилом з'єднувальної прямої; склади комплексу c_1, твердої фази *K,* що кристалізується, і насиченого розчину e_1, що утворюється при цьому, лежать на одній прямій Ke_1. Кількість води m_A, яку потрібно упарити для досягнення стану c_1, визначають за правилом важеля, коли відома маса розчину R_0. Маса комплексу $m_{c_1} = m_{R_0} - m_A$;

$$\frac{m_A}{m_{c_1}} = \frac{m_A}{m_{R_0} - m_A} = \frac{R_0 c_1}{R_0 A}; \; m_A = \frac{m_{R_0} R_0 c_1}{A R_0 + c_1 R_0}$$

Кількості кристалогідрату *K* в твердій фазі і насиченого розчину e_1 установлюють за правилом важеля з центром у точці c_1 стосовно до з'єднувальної прямої Ke_1.

Максимальна кількість чистого кристалогідрату K, яку можна добути після упарювання розчину R_0, визначиться станом c_2 — комплекс лежить на з'єднувальній прямій Ke_1 *і* між фігуративною точкою кристалогідрату *K* і евтонічним розчином e_1, насиченим при температурі T_1 за кристалогідратом K і безводною сіллю C. Склад цього розчину при температурі T_1 зберігатиметься доти, поки в рівноважній твердій фазі перебуватимуть *K* і C; дальше його упарювання (наприклад до стану c_2) при незмінності складу розчину e_1 приведе до часткового зневоднення кристалогідрату і появи в твердій фазі безводної солі *C.* Співвідношення *K* і *C* в твердій фазі визначиться фігуративною точкою твердої фази c_K, і його можна розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *KC.* Центр важеля— у точці c_K. При досягненні в процесі упарювання стану c_3 весь кристалогідрат перетвориться на безводну сіль — насичений розчин перестане бути моноваріантним, оскільки при цьому зникне одна з насичуючих фаз. Розчин дістає один ступінь вільності — його склад може змінюватися вздовж ізотерми T_1 в інтервалі $e_1 e_2$.

Зменшення кількості води в системі за рахунок упарювання в інтервалі $c_3 c_4$ призводить до збільшення кількості твердої фази компонента *C* в комплексі і зміни складу насиченого розчину від e_1 до e_2. Кількості твердої фази C і насиченого розчину визначають за правилом стосовно важеля до з'єднувальної прямої Ce_T для стану c_3. Центр важеля — у точці c_3. Для з'єднувальної прямої Ce_2 (стан c_4, центр важеля — в точці c_4). При досягненні евтоніки e_2 розчин стає насиченим за компонентом *B* і знову перетворюється на моноваріантний. Упарювання комплексу *C4* призводить до збільшення вмісту компонента *B* в твердій фазі. Склад твердої фази переміщуватиметься вздовж лінії Cc_5 І досягне точки c_5 при повному висиханні. Співвідношення солей у точці c_5 таке саме, як і у вихідному розчині R_0.

Д р у г и й в а р і а н т — склад вихідного розчину R_0 **із** збільшеним вмістом компонента *B*. У цьому випадку при досягненні стану насичення в точці m_1 у тверду фазу почне

виділятися безводна сіль *C* і схема кристалізації при упарюванні буде такою самого, як і після досягнення стану c_3 у першому варіанті.

Т р е т і й в а р і а н т — температуру упарювання розчину R_0 вибрано так, що на ізотермі T_2 є лише лінії кристалізації кристалогідрату *K* і безводної солі *B* (див. рис. 8.4, б). У цьому випадку при досягненні стану насичення в точці *c* у тверду фазу починає виділятися кристалогідрат *K,* а насичений розчин зміщується вздовж ізотерми насичення T_2. До стану e_2, у якому розчин насичується також компонентом *B.* Щоб визначити кількості твердої фази, використовують правило важеля стосовно до з'єднувальної прямої Кe_1 (стан c_1) і прямої Кe_2 (стан c_2). Якщо у системі кількість води стане меншою, ніж у стані c_2, у тверду фазу, крім кристалогідрату К, виділятиметься також безводна сіль *B.* Склад твердої фази буде на прямій Кc_3, що з'єднує фігуративні точки кристалогідрату і чистого компонента *B*. При досягненні етапу c_3 рідка фаза зникне, а в твердій фазі будуть кристалогідрат *K* і безводний компонент *B,* Співвідношення між ними і кількість кожного компонента визначатимуться за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *KB з* центром у точці c_3. Після висушування твердої фази фігуративна точка її зміщується вздовж прямої Ac_6, наприклад у стан c_4. При цьому у твердій фазі з'являється безводна сіль С, зменшується кількість кристалогідрату і залишається сталою кількість безводної солі *B.* Стан системи при досягненні точки c_4 відображається з'єднувальною прямою cs_4., де точка s_4 вказує на співвідношення компонентів *K* і *B* в твердій фазі. Це дає змогу визначити абсолютні кількості всіх компонентів у системі, якщо маса комплексу c_4 відома.

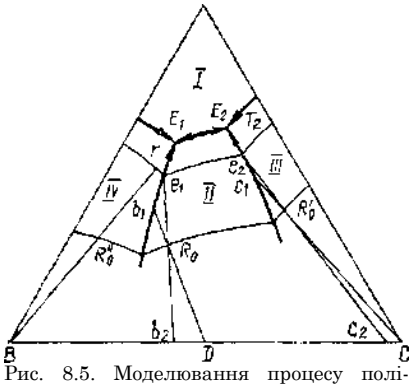


Рис. 8.5. Моделювання процесу політермічної кристалізації в трикомпонентній системі з подвійною сіллю

Стан висушування в точці c_5 — проміжний. У цьому стані в твердій фазі перебувають кристалогідрат *K,* безводні солі *C* І *B*.

8.4.5. Політермічна (ізогідрична) кристалізація в процесі охолодження

Розглянемо цей процес на прикладі потрійної системи, у якій є безводна подвійна сіль *D.* На діаграмі такої системи (рис. 8.5) зображено поля кристалізації компонентів: *I* — вода, *II* — подвійна безводна сіль D; *III* — безводна сіль C; *IV* — безводна сіль B; T_1 — ізотерма насичених розчинів у вихідному стані; T_2 — ізотерма насичених розчинів після охолодження до заданої температури. Хід процесу кристалізації аналізують для розчинів різного складу. Вихідний розчин R_0 перебуває в полі кристалізації подвійної солі D. У процесі його охолодження в тверду фазу виділяється подвійна сіль D, склад насичених розчинів зміщується за з'єднувальною прямою Db_1 і при певній температурі T_1 > T> T_2 досягає стану b_1, коли розчин стає насиченим також і сіллю *B.* Стан b_1 відповідає максимальній кількості подвійної солі, яку можна дістати після охолодження розчину. У процесі охолодження до нижчих температур склад насиченого розчину зміщується вздовж лінії спільної кристалізації b_1e_1 і в разі досягнення заданої температури T_2 визначатиметься положенням точки e_1. У тверду фазу при цьому виділяються подвійна D і безводна B солі. Співвідношення солей B і D у твердій фазі характеризується положенням точки b_2 і його можна кількісно розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої BD *з* центром важеля в точці b_2. Хід кристалізації в інших станах вихідного розчину R'_0 і R''_0 зрозумілий з побудов, поданих на рис. 8.5. Кількісні розрахунки за правилом важеля придатні для кожної із зображених з'єднувальних прямих і не потребують окремого пояснення.

8.4.6. Процеси ізотермічної й полІтермічної кристалізації в потрійній системі, зображеній у прямокутній системі координат

Зображуючи потрійну систему в прямокутній системі координат за початок координат беруть фігуративну точку чистої води, а на ординаті й абсцисі відкладають відповідні концентрації солей. Концентрації розчинених солей за цим способом виражають відношенням маси або кількості молів солей (у грамах або молях) до певної маси або кількості молів води (звичайно до 100 або 1000 грамів або молів води). При такому способі вираження концентрацій фігуративні точки чистих солей віддалені в нескінченність. У цьому випадку з'єднувальні прямі між складом комплексу і чистою сіллю перетворюються на лінії, паралельні осям координат. Кількість розчинника в будь-якій точці діаграми відповідає кількості розчинника, поданій на осях координат.

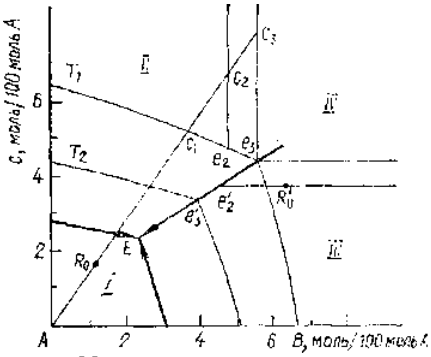


Рис. 8.6. Моделювання процесу упарювання I охолодження розчину в трикомпонентній системі, яку подано в прямокутній системі координат

Діаграма систем для розрахунку процесу кристалізації показана на рис. 8.6. Характерні елементи діаграми: *I—IV* поля кристалізації відповідно компонентів: *A* (води), *C, B*, та спільної кристалізації компонентів *B* і C; *E* — потрійна евтоніка; e_3E — лінія подвійних евтонік компонентів *B* і C при різних температурах: T_1 і T_2 — лінії насичених розчинів при температурах T_1 і T_2 (ізотерми).

Упарюванню при температурі T_1 підлягає розчин складу R_0. При зменшенні кількості води в розчині фігуративпа точка ного зміщується вздовж з'єднувальної прямої Ac_3, віддаляючись від води. Після досягнення точки c_1 розчин стає насиченим при температурі T_1 за компонентом *C*. Упарювання його, наприклад до стану c_2 супроводжується виділенням у тверду фазу солі *C*. Насичений розчин збіднюється на цю сіль і його склад зміщується вздовж ізотерми T_1 до точки e_2. Максимальну кількість компонента С, яку можна добути в чистому вигляді після упарювання при температурі T_1, визначають станом c_3 У цьому стані склад насиченого розчину відповідає точці $e_{\underset{2}{3}}$ у якій досягається насичення одночасно за двома солями: *B* і С. Кількість води, яку треба упарити для досягнення стану $c_{\underset{2}{3}}$ можна визначити за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої $Ac_{\underset{2}{3}}$, з центром важеля у точці R_0. Однак для визначення кількості твердої фази *C* і насиченого розчину $e_{\underset{2}{3}}$, правило важеля непридатне, оскільки з'єднувальна пряма $e_{3c_{\underset{2}{3}}}$ йде в нескінченність. У цьому випадку використовують метод розрахунку, що грунтується на складанні матеріального балансу компонентів системи до і після упарювання

$$m_{R_0} = m_A + m_C + m_{e_3}$$

Рівняння матеріального балансу процесу упарювання можна подати у вигляді

$$c_0C + b_0B + 100H_2O = ym_A + zm_C + x(c_{e_3}C + b_{e_3}B + 100H_2O).$$

Для розв'язування цього рівняння складають частинні рівняння матеріальних балансів за кожним із компонентів:

$$\begin{cases} c_0C = zm_C + c_{e_3} \\ b_0B = xb_{e_3}B \\ 100A = ym_A + x100A \end{cases}$$

Враховуючи, що кількість компонента *B* у розчині до і після упарювання залишилась незмінною, можна визначити величину *x* і розрахувати кількість компонента С, що виділився в тверду фазу, упареного компонента *A* і добутого насиченого розчину складу $e_{\underset{2}{3}}$:

$$zm_C = c_0C - \frac{b_0}{b_{e_3}}c_{e_3}C$$

$$ym_A = 100A - \frac{b_0}{b_{e_3}}100A$$

$$m_{e_3} = \frac{b_0}{b_{e_3}}(c_{e_3}C + b_{e_3}B + 100A)$$

Значення величин $c_{\underset{2}{0}}$, b_0, c_{e_3} b_{e_3}, визначають безпосередньо за діаграмою відповідно в точках R_0 і $e_{\underset{2}{3}}$. Хід політермічиої (ізогідричної) кристалізації під час охолодження розчину від температури T_2 до T_1 розглянемо на прикладі розчину R'_0. Положення складу розчину з полі кристалізації компонента *B* показує, що під час охолодження такого розчину в тверду фазу виділятиметься компонент *B*. Склад насиченого розчину в міру охолодження зміщуватиметься по з'єднувальній прямій $R'_0e_{\underset{2}{2}}$ до точки $e_{\underset{2}{2}}$, де розчин стане насиченим також за компонентом *C*. Подальше охолодження розчину до заданої температури T_2 супроводжуватиметься виділенням у тверду фазу обох солей *B* і *C*. Склад насиченого розчину переміщуватиметься по лінії евтонік у точку $e_{\underset{2}{3}}$, де процес закінчується при заданій температурі T_2. Для кількісних розрахунків, які в попередньому випадку, правило важеля непридатне. Розрахунок виконують за допомогою складання матеріального балансу для одиничного значення кількості розчину (наприклад, 1 кг):

$$c'_0C + b'_0B + 100A = ym_A + zm_C + x(c'_{e'_3}C + b'_{e'_3}B + 100A).$$

Для розв'язування цього рівняння складають частинні рівняння матеріальних балансів для кожного з компонентів:

$$\begin{cases} c'_0 = m_C + xc'_{e_3} \\ b'_0 = m_B + xb'_{e_3} \\ 100A = x100A \end{cases}$$

Оскільки кількість води у системі під час політермічиої кристалізації це змінюється, то $x = 1$ і, отже,

$$\begin{cases} m_C = c'_0 - c'_{e_3} \\ m_B = b'_0 - b'_{e_3} \end{cases}$$

8.4.5. Розрахунок процесів всолювання і висолювання

Всолювання— *це збільшення розчинності солі в результаті розчинення в цьому ж розчині іншої солі.*

Висолювання — *це зменшення розчинності солі у процесі розчинення у цьому ж розчині іншої солі.*

Процеси всолювання і висолювання зумовлюються взаєморозмі- щенням ліній кристалізації компонентів у потрійній системі. Хід процесів всолювання і висолювання розглянемо на прикладі діаграми, зображеної у вигляді рівносто- роннього трикутника (рис. 8.7).

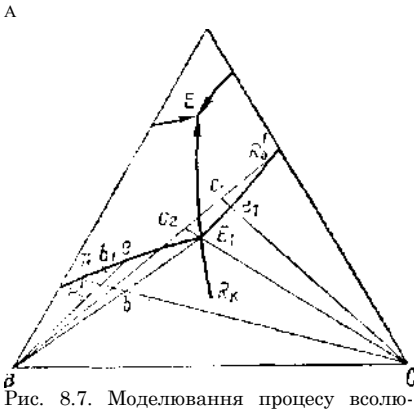


Рис. 8.7. Моделювання процесу всолювання і висолювання в трикомпонентній системі

Вихідний розчин R_0 при сталій температурі T_1відповідно до його розміщення па вітці кристалізації компонента *B* буде насичений компонентом *B* і ненасичений компонентом *C.* У процесі розчинення в цьому розчині компонента *C* всі проміжні комплекси, що при цьому утворюються, відповідно до правила з'єднувальної прямої, будуть на лінії R_0C. Оскільки за даної температури T_1 насичені розчини будуть на ізотермі насичення T_1E_1, то комплекси, що утворюються, наприклад b і b_1, розміщуються в області пересичення компонентом *B* (останній виділятиметься у тверду фазу). У цьому випадку реалізується явище висолювання. Кількість твердої фази *B* можна визначити за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *Be.* Кількість компонента С, яку треба розчинити для досягнення стану b_1, визначають за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої R_0C. Стан b відповідає максимальній кількості компонента *C,* яку можна розчинити в розчині R_0, оскільки склад насиченого розчину в цьому стані відповідає евтоніці E_1, насиченій обома солями.

Коли за вихідний прийняти розчин насичений компонентом *C* і ненасичений компонентом *B,* то під час розчинення солі *B* проміжні комплекси, наприклад c_1 і c_2, розмістяться в області розчинів, ненасичених обома солями. При цьому виникне можливість розчинення додаткової кількості солі *C* (реалізується явище всолювання). Кількість солі С, яка може розчинитися, розраховують за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої c_1C з центром важеля у точці e_1. Для цього потрібно до розчину R_0 додати кількість солі *B*, розраховану за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *КоВ.* Стан c_2 відповідає тій максимальній кількості солі *B*, яку потрібно розчинити у вихідному розчині R_0, щоб дістати максимальний всолюючий ефект для компонента *C.*

8.6. Чотири компонентні системи

У технології неорганічних речовин чотирикомпонентні системи використовують для обгрунтування процесів: конверсійного добування солей і безхлорних калійних добрив; добування гідрокарбонатів натрію і калію; виробництва рідких комплексних добрив, фосфорних добрив, кислот тощо.

Чотирикомпонентні системи поділяються на *звичайні,* у яких неможлива обмінна взаємодія між вихідними компонентами: A^+ (X^-, I^-, Z^-) — H_2O або (A^+, B^+, C^+)X^- — H_2O, і *взаємні,* коли в системі можуть відбуватися обмінні взаємодії між вихідними компонентами *(АХ + ВУ = АУ + ВХ)* — H_20.

Для зображення таких систем використовують об'ємні фігури — піраміди і призми з квадратом або рівностороннім трикутником в основі (див. рис. 8.10). На основі призми або піраміди звичайно подається співвідношення між солями системи. За допомогою піраміди або призми можна подати одну ізотерму стану чотирикомпонентної системи. Для зручності розрахунків використовують різні проекції поверхні насичення, найчастіше — проекції на основу об'ємної фігури і на бічну сторону (водна проекція).

8.5.3. Ізотермічна кристалізація

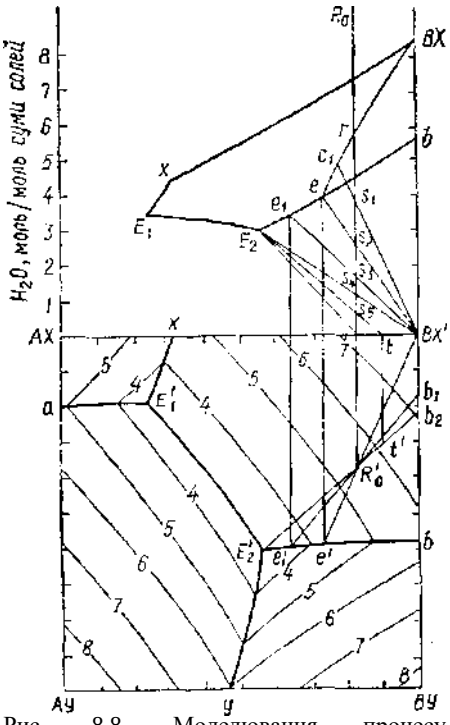


Рис. 8.8. Моделювання процесу упарювання в чотири компонентній взаємній системі

Розглянемо процес кристалізації на прикладі чотирикомпонентної взаємної системи, ізотерма якої подана на рис. 8.8 у вигляді проекцій чотиригранної призми. Фігуративні точки солей в основі призми розміщені так, щоб взаємодіючі пари були на діагоналях квадрата. Для зображення співвідношення солей у розчині вибрано іонно-частковий спосіб вираження концентрації: $aA^+ + bB^+ = 1$ та $xX^- + yУ^- = 1$; сума катіонів і аніонів утворює 1 моль суми солей. Фігуративпа точка чистої води розміщена в нескінченності на ребрах призми і подана кількістю молів води, що припадають у розчині на 1 моль суми солей. Для розрахунків використовують правило важеля або метод складання матеріального балансу. В останньому випадку використовують поняття про сольову одиницю розчину. Одна сольова одиниця розчину містить 1 моль суми солей і довільну кількість води, що відповідає положенню фігуративної точки розчину на діаграмі. Для кількісних розрахунків Ізотермічної кристалізації використовують дві проекції: на основу (сольовий квадрат) і на бічну сторону призми (водна проекція). Одну проекцію можна дістати з іншої, використовуючи прийоми проективної геометрії.

Ізолінії, нанесені на сольовий квадрат, — це геометричне місце точок співвідношення солей у розчині, які при даних температурі і кількості молів води (число на ізолінії) утворюють насичені розчини з тим компонентом, у полі кристалізації якого вони перебувають. Ці ізолінії для системи з водою називають *ізогідралити.*

Упарювання розчину складу R_0 супроводжується зменшенням водного числа розчину — фігуративна точка розчину рухається вертикально вниз по прямій R_0r. У точці r точка упареного розчину досягне поверхні насичення — промінь упарювання R_0r перетнеться з проекцією променя кристалізації *BX'e.* Кількість упареної води визначається для однієї сольової одиниці (СО) розчину R_0 як різниця значень ординат у точках R_0 і r. При упарюванні розчину нижче стану r (наприклад до стану s_1) утворюється гетерогенний комплекс, що складається з твердої фази *BX* і насиченого розчину c_1. Місцезнаходження його складу визначається точкою перетину лінії насичених розчинів *BXe* з прямою, яка з'єднує фігуративну точку чистої фази *BX* із точкою комплексу s_1. Чиста фаза *BX* виділятиметься доти, поки промінь кристалізації *BXe* перетне лінію насичення bE_2 по двох солях — *BX* і *BУ* в точці *e.* ЦьОМУ стану відповідає упарювання вихідного розчину R_0 до s_2. Кількість *BX* можна розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої *BX'e.* Сумісне випадання солей *BX* і *BУ* триває доти, поки склад насиченого розчину досягне потрійної евтоніки E_2. Це відбудеться при упарюванні вихідного розчину до s_4. Склад евтоніки зберігається до повного висихання розчину. При спільній кристалізації солей *BX* і *BУ* склад твердої фази збагачується сіллю *BУ*, і її фігуративна точка зміщується по з'єднувальній прямій *BX — BУ* до точки b_2. Кількість розчину E_2 і твердої фази b_2 розраховують за правилом важеля стосовно до променя кристалізації $b_2E'_2$ з центром у точці або його водної проекції BXE_2 з центром у точці s_4. Співвідношення солей *BX* і *BУ*: координата центра важеля — змінна між точками *BX* — b_2 залежно від ступеня упарювання. В разі упарювання розчину нижче стану s_4 тверду фазу починає ви цілитися також сіль *AУ*, і в цій фазі будуть три солі — *BX, BУ, AУ.* З підвищенням вмісту *AУ* в міру упарювання фігуративна точка зміститься по з'єднувальній прямій до стану R'_0, при цьому повністю зникне рідка фаза. Співвідношення ризчину E'_2 і твердої фази змінного складу (наприклад, t') визначають за

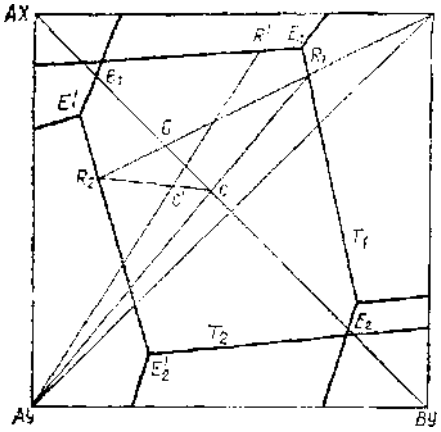


Рис. 8.9. Моделювання конверсійного процесу добування солей у чотирикомпонентній взаємній системі

правилом важеля стосовно до прямої E'_2t' з центром у точці При цьому треба врахувати, що точка t' матиме змінні координати і зміщуватиметься в міру упарювання до R'_0.

8.5.4. Політермічна кристалізація. Конверсійні процеси

Конверсійні процеси грунтуються на ефектах всолювання і висолювання при різних температурах з подальшою політермічною кристалізацією. З діаграми для розрахунку конверсійного процесу, поданої на рис. 8.9 (наведені поля кристалізації компонентів при різних температурах $T_1 > T_2$), виходить, що у процесі конверсії можна дістати солі. *BX* і *AУ* з пари солей *AX* + *BУ*, оскільки солі *BX і AУ* утворюють стабільну пару солей із суміжними полями кристалізації. Пара солей *AX* і *BУ* не стабільна — поля кристалізації не стикаються. Сіль BX має більшу розчинність при вищій температурі T_1 — поле кристалізації менше, ніж в *AУ.* В разі насичення розчину сумішшю солей *AX* + *BУ,* що знаходиться в інтервалі e_1e_2, при температурі T_1 в тверду фазу виділятиметься сіль *AУ.* Співвідношеня між солями *AX* і *BУ* вигідно вибрати такими, щоб промені кристалізації *AУ* і *BX* мали максимальну довжину. Цій умові відповідає співвідношення в точці *C.* Кристалізація солі *BX* проходитиме при цьому по променю кристалізації, а солі *AУ* — по променю кристалізації $AУCR_1$. Щоб дістати робочий розчин R_1 початкове співвідношення *AX* : *BУ* треба взяти таким, як у точці С. Кількісні розрахунки можна виконувати за правилом важеля та аналітичним методом— складанням матеріального балансу. При цьому слід враховувати, що кількість води в системі стала. Розглянемо другий спосіб.

Визначимо кількості вихідних солей *AX, BУ* і H_2O, потрібні для добування однієї сольової одиниці розчину і ту кількість, солі *AУ*, яка виділиться при цьому в тверду фазу. Складемо рівняння матеріального балансу

$xAX + yBУ + zH_2O = mAУ + 1COR_1$.

Підставимо в рівняння склад розчину визначений за діаграмою (див. рис. 8.9).

$xAX + yBУ + zH_2O = mAУ + a_1A^+ + b_1B^+ + x_1X^- + y_1У^- + k_1H_2O$,

де a_1, b_1, x_1, y_1, k_1 — відомі коефіцієнти, які визначають за діаграмою. Складемо рівняння часткових матеріальних балансів

$$\begin{cases} \boldsymbol{xA^+ = xA^+ + a_1A^+} \\ \boldsymbol{yB^+ = b_1B^+} \\ \boldsymbol{xX^- = x_1X^-} \\ \boldsymbol{yY^- = mY^- + y_1Y^-} \\ \boldsymbol{zH_2O = k_1H_2O} \end{cases}$$

Розв'язавши ці рівняння, матимемо: $y_1 = b_1$; $x = x_1$; $z = k_1$; $m = b_1 - y_1$.

Підставляючи знайдені величини в рівняння матеріального балансу, визначимо кількості компонентів, потрібних для приготування однієї сольової одиниці розчину R_1 при цьому в тверду фазу виділиться *m* молів солі *AУ.* При охолодженні насиченого розчину R_1 до температури T_1, поле кристалізації солі *BX* збільшиться, розчинність її зменшиться і вона випаде в осад. Склад насичених розчинів при кожному проміжному між T_1 і T_2 значенні температури буде на промені кристалізації BXR_2, і при температурі T_2 буде в положенні R_2. Для розрахунку кількості твердої фази *BX* складають рівняння матеріального балансу

$$1COR_1 = nBX + hCOR_2$$

у яке підставляють склади розчинів R_1 і R_2 ,знайдені за допомогою діаграми (див. рис. 8.9);

$$a_1A^+ + b_1B^+ + x_1X^- + y_1Y^- + k_1H_2O = nBX + h(a_2A^+ + b_2B^+ + x_2X^- + y_2Y^- + k_2H_2O)$$

Складають рівняння часткових матеріальних балансів

$$\begin{cases} a_1A^+ = ha_2A^+ \\ b_1B^+ = nB^+ + hb_2B^+ \\ x_1X^- = nX^- + hx_2X^- \\ y_1Y^- = hy_2Y^- \\ k_1H_2O = hk_2H_2O \end{cases}.$$

Після їх розв'язування з урахуванням того, що кількість води в системі не змінюється, матимемо: $h = k_1/k_2$; $h = a_1/a_2$; $h = y_1/y_2$; $n = x_1 — hx_2$.

Щоб повернутися у вихідне положення, нагрівають розчин R_2 до температури T_1і розчиняють у ньому суміш солей *АХ + ВУ* складу *С.* Склад комплексу пересуватиметься вздовж прямої R_2C, а склад насиченого розчину — вздовж евтонїчної лінії E_1E_2. *У* тверду фазу виділиться *АУ* і утвориться одна сольова одиниця розчину R_1. Цикл замкнувся.

8.8. Зображування багатокомпонентних систем

При аналізі і кількісних розрахунках галургічних процесів переробки полімінеральної сировини, що містять чотири і більше компонентів (солей), виникає потреба використання понять багатомірної геометрії.

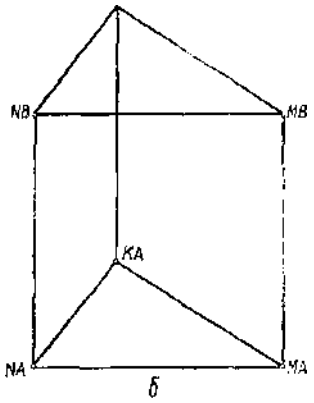
Для розробки раціональних способів зображення багатокомпонентні системи поділяють на класи. В основу класифікації покладено кількість катіонів й аніонів, з яких складається багатокомпонентна система. Принцип класифікації систем подано в табл. 8.1. У лівому верхньому кутку таблиці подана однокомпонентна система 1/1, що складається з однієї солї; ЇЇ склад зображується точкою. Системи 1/2 і 2/1 — це двокомпонентні системи.

Кількість катіонів в системі	Кількість аніонів у системі					
	1	2	3	4	5	6
1	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6
2	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6
3	3/1	3/2	3/3	3/4	3/5	3/6
4	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5	4/6
5	5/1	5/2	5/3	5/4	5/5	5/6
6	6/1	6/2	6/3	6/4	6/5	6/6

Склад цих систем зображується відрізком прямої лінії, на кінцях якої знаходяться чисті солі системи. Склади трикомпонентних систем 3/1, 2/2, 1/3 зображено плоскими геометричними фігурами — трикутником і квадратом. На три-кутній діаграмі можна подати склади трикомпонентних систем без обмінної взаємодії. Такі системи містять по одному катіону (3/1) або аніону (1/3), наприклад K^+/Cl^-, F^-, $PO4^{3-}$ або K^+, Na^+, Ca^{2+}/CI^-. У системі 2/2, що містить два катіони і два аніони, може відбуватися обмінна взаємодія, наприклад: $2KCl + Ca(NO_3)_2 = 2KNO_3 + CaCl_2$.

Такі системи називають взаємними, а їх склад зображують квадратом, на діагоналях якого розміщені пари солей, здатні до обмінної взаємодії, наприклад KCl і $Ca(NO_3)_2$.

Аналізуючи складніші системи, можна помітити, що вони складаються з простіших систем, що обмежують розміри геометричної фігури складу складної системи. Наприклад, чотири компоненти і системи класу 1/4 або 4/1 складаються з: чотирьох однокомпонентних систем, склади яких знаходяться у вершинах, що обмежують розміри складнішої геометричної фігури; шести двокомпонентних систем, як результату комбінації чотирьох однокомпонентних, які обмежують розміри складнішої фігури у вигляді ребер; чотирьох трикомпонентних систем — це грані фігури. Оскільки в системі класу 1/3 обмінної взаємодії немає, то грані будуть подані у вигляді трикутників.



KA *KB*

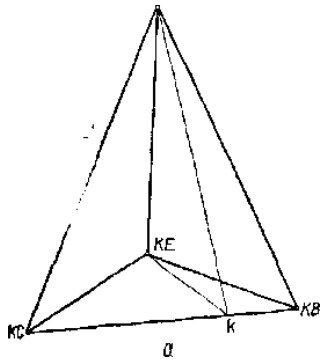


Рис. 8.10. Геометричні фігури для зображення складу чотирикомпонентної системи:

а — октаедр для чотирикомпинентної системи класу 1/4 або 4/1; б — призма з трикутною основою для чотири компонентної Системи класу 2/3 або 3/2

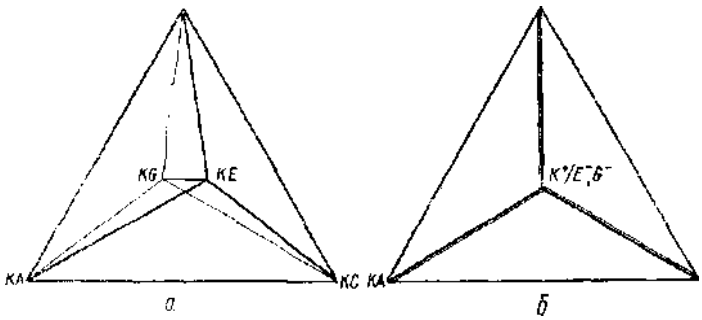


рис. 8.11. Проекції пентатопу для зображення п'ятикомпонентних систем класу 1/5 або 5/1:

(а — пучок проектувальних ліній, не паралельних жодному ребру пента- топу; *б* — пучок проектувальних лівій, паралельних ребру пентатопу

В підсумку чотирикомпокентні системи класу 1/4 можна зобразити тривимірною геометричною фігурою. Об'єм фігури обмежений трикутними гранями. Це тетраедр, проекція якого на площину показана на рис. 8.10, а. У чотирикомпоненгних системах класу 2/3 або 3/2 можливі обмежувальні системи з обмінною взаємодією, склад яких зображують квадратом. Аналіз чотирикомпоненгних систем класу 3/2 або 2/3 (наприклад K^+, M^+, N^+/A^-, B^-) показує, що з катіонів і аніонів системи утворюються солі, з яких можна скласти дві потрійні системи класу 3/1 (K^+, M+, N^+/A; K^+, M^+, N^+/B^-) і три взаємних системи класу 2/2 (K^+, M^+/A^-, B^- ; K^+, N^+/A^-, B^- ; M^+, M^+, N^+/A^-, B^-). Отже, зображувальні фігури складів чотирикомпонентих систем класу 2/3 або 3/2 будуть обмежені двома трикутниками і трьома квадратами. Це призма з трикутною основою, проекція на площину якої показана на рис. 8.10, *б.*

П'ятикомпонентні системи, відповідно до даних табл. 8.1, можуть бути трьох класів. Два симетричні класи 5/1 І 1/5 — це п'ятикомпо-нентні системи без обмінної взаємодії. Для зображення складу таких систем використовують чотиривимірну фігуру, всі плоскі грані якої є трикутниками. Це пентатоп, проекція якого на площину показана на рис. 8.11. У двох інших симетричних класах — 2/4 і 4/2—п'ятикомпонентних систем можлива обмінна взаємодія між солями системи. Наприклад, п'ятикомпоаентна система класу 2/4 K^+, M^+/A^-, B^-, C^-, E^- включає: вісім однокомпонентних систем — солей (для зображення потрібні 8 точок); 16 подвійних систем (16 ребер); вісім потрійних систем без взаємодії (8 граней — трикутники); шість взаємних потрійних систем (6 граней — квадрати); дві чотирикомпонент-ні системи класу 1/4 K^+/A^-, B^-, C^-, E^-, та M^+/A^-, B^-, C^-, E^- (два тетраедри); чотири взаємних чотирикомпонентних системи класу *2/3* K^+, M^+/A^-, B^-, C^-; K^+, M^+/B^-, C^-, E^-; K^+, M^+/C^-, E^-, A^-; K^+, M^+/E^-, A^-, B^- для зображення яких треба мати чотири призми з трикутною основою. Геометрична чотиривимірна фігура, яка включає всі ці елементи, називається тетраедричним гексаедроїдом. Проекція цієї фігури показана на рис. 8.12. Для зображення складу

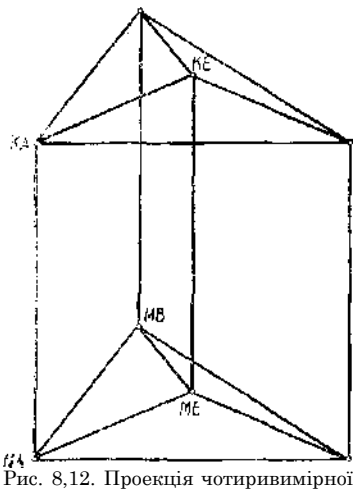


Рис. 8,12. Проекція чотиривимірної геометричної фігури (тетраедричний гексаедроїд) для зображення п'ятикомпонентних систем класу 2/4 або 4/2

п'ятнкомпоиентної системи класу 3/3 використовують чотиривимірну фігуру— призматичний гексаедроїд.

Геометричне моделювання і технологічні розрахунки процесів переробки полімінеральної сировини галургічними способами зручно виконувати за допомогою діаграм, зображених на площині. Для переведення багатовимірних геометричних фігур, що зображують залежності склад — властивість багатокомпонентних систем, у плоскі діаграми застосовують метод проектування багатовимірних фігур на площину. Використовуючи різні способи проектування пучком паралельних або центральних прямих, дістають різні проекції зображувальних фігур багатокомпонентних систем на площину. У тому випадку, коли пучок проектувальних ліній не паралельний жодному з ребер фігури, на плоскому рисунку будуть зображені всі вершини, ребра і грані багатовимірної фігури. Проте такі проекції не завжди зручні для аналізу з розрахунків технологічних процесів. Якщо пучок проектувальних ліній буде паралельним одному чи кільком ребрам багатовимірної фігури, то ці ребра на площині перетворяться па точки і вимірність фігури зменшиться на одиницю. Послідовно використовуючи такий прийом, можна будь-яку багатовимірну фігуру перетворити па плоске зображення за рахунок виродження в точку деякої кількості систем, що входять до складу багатокомпонентної системи. Випадок, коли пучок проектувальних ліній не паралельний жодному з ребер пентатопу, подано па рис. 8.11, *а,* на рис. 8.11, *б* — випадок, коли пучок проектувальних ліній, паралельних ребру *ED;* ребро *ED* виродилось у точку. За рис. 8.11, *б* зручніше виконувати аналіз і розрахунки технологічних процесів. Для зменшення вимірності зображувальних фігур застосовують також метод обмеження кількості змінних у системі. Наприклад, температуру системи зображують не у вигляді координати, а у вигляді проекції на площину складів розчинів, насичених при даній температурі. Склади цих розчинів утворюють безперервну лінію, що називається *ізотермою.* Тоді об'ємну політерму, наприклад трикомпонентної системи, можна подати на плоскому трикутнику, квадраті або в прямокутній системі координат, де температурна залежність зображена серією ізотерм, розміщених у відповідних полях кристалізації (див. рис. 8.6, ізотерми T_1 і T_2).

Зображення діаграм розчинності солей у воді, які широко використовуються в технології неорганічних речовин, має деякі особливості. Вода, що використовується як розчинник,— це компонент, який мало дисоціює на іони. Тому вода, збільшуючи компонентність системи наодиницю, часто принципово не впливає на взаємодії, що визначаються класом сольової системи. Використовуючи цю властивість, обмежують координату вмісту води в системі і подають її у вигляді ізогідрат на ізотермічному перерізі багатокомпонентної системи (див. рис. 8.8, ізогідрати — лінії, позначені цифрами). Для зручності розрахунків процесів випаровування можна використати проекцію системи на бічну грань, де вміст води подано у вигляді ординати.

8.9. Дослідження розчинності в сольових системах

До найбільш поширених методів вивчення розчинності в сольових системах належать політермічний та ізотермічний.

Політермічний метод. Розчинність солей за цим методом вивчають так. У прозору посудину з скла або пластмаси, що має систему для вимірювання температури розчину, наливають суміш солей і води відомого складу і, нагріваючи при безперервному перемішуванні або при дії ультразвуком із швидкістю 0,5—1,0 К/хв, реєструють температуру зникнення останнього кристалу. Потім з такою самою швидкістю і при таких самих механічних діях розчин охолоджують, реєструючи температуру появи перших кристалів. Температуру появи кристалів можна також реєструвати за зламами на кривій температура розчину — час. У цьому

випадку слід підгримувати сталу швидкість охолодження (нагрівання) системи. Процеси нагрівання — охолодження розчину повторюють кілька разів і визначають середню величину температури появи і зникнення кристалів. Змінюючи концентрацію розчину і виконуючи описані операції з кожним із них, дістають послідовний ряд температур початку кристалізації залежно від концентрації розчину, за яким будують діаграму розчинності (див. рис. **8.1** та 8.2). Недоліком політермічного методу є можливість кристалізації метастабільних фаз, які не відображують рівноважного стану в системі, а також можливість переохолодження розчинів і спотворення температури початку кристалізації. Перевагами методу є порівняно малі затрати часу на проведення досліджень, а також наближення умов проведення дослідів до умов масової кристалізації в промисловості.

Ізотермічний метод. Цей метод дає змоі у проводити при заданій температурі яку завгодно витримку в часі, тому одержані температури кристалізації наближаються до рівноважних. Експериментально дані про розчинність дістають так. У серію посудин, що герметизуються, вміщують ряд сумішей розчинник — сіль, що відрізняються за концентрацією, і встановлюють ці посудини в термостаті (як правило — водяному). У термостаті передбачено систему перемішування суміші в посудинах за допомогою обертання їх з невеликою швидкістю (1—5 обертів за хвилину). Залежно від властивостей системи посудини витримують у термостаті від кількох годин до практично будь-якого, потрібного для дослідника, часу для встановлення в системі рівноваги. Потім при такій самій температурі відстоюють тверду фазу і беруть для аналізу освітлену частину насиненого розчину за допомогою відсмоктування (або зливання, якщо термостат повітряний). Аналогічні дослідження виконують при інших температурах і на підставі добутих даних будують діаграму розчинності.

Якщо розчинність вивчають ізотермічним методом у трикомпонентних системах, склад твердої фази найчастіше визначають методом Скрейнемакерса, що грунтується на правилі з’єднувальної прямої. Після досягнення рівноваги і відстоювання твердої фази систему якомога повніше розділяють на гомогенний насичений розчин і твердий залишок. Цей залишок є твердою фазою з насиченим маточним розчином, що залишився на кристалах. Аналізують насичений розчин і твердий залишок і наносять на трикутну (чи іншу) діаграму склади насиченого розчину і твердого залишку. За правилом з’єднувальної прямої, фгіуративні точки насиченого розчину, твердого залишку і твердої фази мають бути на одній прямій. Точка перетину кількох з'єднувальних прямих, одержаних при однаковій температурі, але при різному співвідношенні вихідних солей, вказує склад твердої фази, що кристалізується.

Для зображення діаграм розчинності багатокомпонентних сольових систем використовують, як показано вище, просторові геометричні фігури. Проте аналіз процесів перероблення полімінеральної галургічної сировини і технологічні розрахунки доцільніше виконувати, використовуючи площинні діаграми.

Площинне зображення розчинності в багатокомпонентних системах дістають за допомогою зменшення кількості *ступенів* вільності, подаючи діаграму розчинності при сталому (звичайно атмосферному) тиску і сталій температурі. Крім того, зменшують кількість ступенів вільності за концентрацією компонентів. Для цього розрізають просторову діаграму розчинності багатокомпонентної системи. Звичайно просторову фігуру розрізають так, щоб у площині цього перерізу найповніше відображалися всі рівноваги, які мають місце у випадку проведення технологічного процесу. Наприклад, для чотири компонентної системи тетраедр можна розрізати площиною *КАККЕ* (див. рис. 8.10, *а).* При ньому, як видно з рисунка, розріз є. вже не просторовою, а площинною фігурою — трикутником, за яким зручніше виконувати інженерні розрахунки технологічного процесу. Співвідношення компонентів *КВ* та *КЕ* у точці *k* вибирають таким, щоб діаграма розчинності в площині цього розрізу найкраще характеризувала ті рівноважні процеси, які відбуваються під час переробки галургічної сировини.

З метою скорочення тривалості досліджень замість усієї діаграми розчинності доцільно

вивчати лише розріз, що відповідає або наближається за концентраціями до технологічних середовищ. Такий **підхід** правомірний і для складніших галургічних систем.

Використовуючи площинні або просторові діаграми, можна зображувати не лише розчинність в сольових системах, а й інші фізико-хімічні властивості, потрібні для розв'язування технологічних завдань — тиск насиченої пари, густину, в'язкість тощо. Принципи побудови таких діаграм за експериментальними даними подібні до принципів побудови діаграми розчинності.

П р и к л а д 8.1. Визначити склад і кількість твердої фази, яку можна дістати ізотермічним упарюванням при температурі T_2 1000 кг розчину що містить 20 % солі *B*. Маса комплексу після упарювання дорівнює 250 кг. Діаграма розчинності системи подана на рис**. 8.1.**

Розв'язування. Обчислюють кількість упареного легколеткого компонента *A* (H_2O) і концентрацію солі *B* у добутому комплексі: C_B = 200 : (1000 — 750) • 100 = 80 %. Такому складу комплексу на діаграмі (див. рис. 8.1) відповідає фігуративна точка b_7 За положенням фігуративної точки b_7 видно, що комплекс складається з безводної солі **B** і насиченого розчину складу b_6**.** Кількість твердої фази *B* під час упарювання до стану визначають за правилом важеля: $m_B : m_{b_6} = b_7b_6 : b_7B_2$ або m_B : (250 — m_B) = 5,5 : 7,5, звідки m_B = 105,8 кг.

П р и к л а д **8.2**. Діаграма розчинності системи *показана* на рис. 8.2. Визначити склади і кількості насиченого розчину і твердої фази, добутих при охолодженні 1000 кг розчину R_3 (61 % солі *B,* 39 % розчинника *A* (H_2O))) до стану c_6.

Розв'язування. Під час охолодження розчину R_3 фігуративна точка його перетинає лінію ліквідуса PR_K, шо відображує стан рівноваги між чистим компонентом *B* та його насиченим розчином. Після досягнення температури перитектики *P* тверда фаза безводної солі *B* повністю перетворюється на тверду фазу кристалогідрату *K,* оскільки нижче цієї температури сіль *B* може існувати лише у вигляді кристалогідрату, в тому числі при температурі в стані c_6. Кількості твердої фази кристалогідрату *K* і насиченого розчину складу c_7 визначають за правилом важеля:

$m_K : m_{c_7} = c_7c_6 : c_6c_8$; m_K : (1000 — m_K) = 6,5 : 1;

m_{c_7} = 866,7 кг; (1000 — m_{c_7}) : m_{c_7} = 6,5: **1**; m_{c_7}= 133,3 кг.

Приклад 8.3. Визначити максимальну кількість'кристалогідрату *K,* яку можна дістати, ізотермічно упарюючи 1000 кг розчину R_0 *(B*— 1,5%, C —**8**%, *A* (H_2**0**) — 90,5 %) при температурі T_1. Діаграма розчинності потрійної системи подана на рис. 8.4, *а.*

Розв'язування. Під час ізотермічного упарювання розчину R_0 його фігуративна точка віддалятиметься по з'єднувальній прямій AR_0 від полюса випаровування *A.* З'єднувальна пряма AR_0 перетинає поле кристалізації кристалогідрату *K,* який кристалізунатиметься з пересичених розчинів після досягнення стану c_1. Насичені розчини, які утворюються під час кристалізації, розміщуються на відрізку c_1e_1 ізотерми T_1. У точці e_1 розчин буде насичений одночасно кристалогідратом і компонентом *C,* тобто під час упарювання такого розчину в тверду фазу виділятимуться компоненти *K* та *C.* Отже, максимальний ступінь упарювання розчину R_0, під час якого кристалогідрат *K* кристалізунатиметься в чистому вигляді, визначається точкою перетину з'єднувальних прямих AR_0 та Ke_1. Кількість твердої фази *K* розраховують за правилом важеля. Спочатку визначають масу комплексу:

$$m_{c'_2} : m_A = AR_0 : R_0c'_2$$

або

$$m_{c'_2} : \left(1000 - m_{c'_2}\right) = 65 : 215; \; m_{c'_2} = 232{,}1 \text{ кг.}$$

Кількість кристалів кристалогідрату *K* розрахуємо за правилом важеля стосовно до з'єднувальної лінії з центром у точці c'_2:

$$m_K : m_{e_1} = e_1c'_2 : c'_2K$$

або

$$m_K : (232{,}1 - m_K) = 80 : 55; \quad m_K = 137{,}5 \text{ кг.}$$

П р и к л а д 8.4 . 500 мольних одиниць розчину R_0 складу, моль/100 моль *A: B* — 1,2; С—1,8, упарюють при температурі T_1 до вмісту компонента *B* 3,9 моль/100 моль *A,* а потім охолоджують добутий комплекс до температури T_2. Визначити, скільки води погрібно упарити в цьому процесі, а також склад і кількість твердої фази, що викристалізується, і насиченого розчину. Діаграма складу системи подана на рис. **8.6**.

Розв'язування. Під час упарювання розчину R_0 його фігуративна точка віддалятиметься від компонента *A* вздовж з'єднувальної прямої AR_0. Кінцевий сган упарювання визначають як точку c_1 перегину AR_0 з ізоконцентратою 3,9 моль **B/100** моль *A.* Як видно з діаграми, точка c_1 розміщена в полі кристалізації компонента *C,* який і виділяється в тверду фазу. З насиченого розчину складу e_3, що утворився під час охолодження до температури T_2, також виділяється компонент C_4 оскільки e'_3 теж перебуває в полі кристалізації С. Насичений розчин охолодженого комплексу c_1 описується координатами точки e'_3 : 3,9 *B*; 3,2 С; **100** *A.* Для кількісних розрахунків скористаємось методом складання матеріального балансу:

$$500(1{,}2B + 1{,}8C + 100A) = xA + yC + z(3{,}9B + 3{,}2C + 100A)$$

Для розв'язування цього рівняння звичайно використовують метод складання часткових матеріальних балансів за компонентами:

$$\begin{cases} 500 \cdot 1{,}2B = z \cdot 3{,}9B \\ 500 \cdot 1{,}8C = yC + z \cdot 3{,}2C \\ 500 \cdot 100A = xA + z \cdot 100A \end{cases}$$

Подану систему трьох рівнянь з трьома невідомими розв'язують звичайними методами. В результаті обчислень дістають: x = 34 616; y = 407,7; z = 153,8. Отже, щоб відбувався процес, поданий в умові задачі, треба упарити 34 616 моль *A:* при цьому в тверду фазу виділиться 407,7 моль *B* і залишиться 153,8 мольних одиниць насиченого при T_2 розчину такого складу, моль: 3,9 *B* + 3,2 С + 100 *A.*

П р и к л а д 8.5. Діаграму розчинності чотири компонентної взаємної системи подано на рис. **8.8**, Із 300 мольних одиниць розчину R_0, склад якого виражено іонно- частковим способом ($0{,}13A^+ + 0{,}87B^+ + 0{,}23Y^- + 0{,}77X^- + 9H_2O$), необхідно виділити максимальну кількість чистої солі за допомогою упарювання розчину. Визначити кількість води, яку потрібно випарити, і кількість твердого компонента, що виділяється.

Розв'язування. Фігуративна точка розчину R_0, що нанесена на сольову проекцію, розміщується в полі кристалізації *BX.* Отже, ця сіль виділиться в тверду фазу. При упарюванні R_0 кількість води в розчині зменшується, тобто фігуративна точка ного на водній проекції опуститься вниз по лінії R_0r. При перетині цієї лінії з поверхнею поля кристалізації в точці *r* у тверду фазу почне виділятися сіль *BX,* а фігуративна точка насиченого розчину віддалятиметься за променем кристалізації *BX'e* від полюсу кристалізації *BX.* У точці *e* ($0{,}34A^+ + 0{,}66B^+ + 0{,}6Y^- + 0{,}4X^- + 3H_2O$) розчин стане насиченим також за сіллю *BY.* За умовою задачі, цим визначається максимальний ступінь упарювання розчину R_0. Кількісні розрахунки викопають методом складання матеріального балансу:

$$300(0{,}13A^+ + 0{,}87B^+ + 0{,}23Y^- + 0{,}77X^- + 9H_2O)$$
$$= xH_2O + yBX + (0{,}34A^+ + 0{,}66B^+ + 0{,}6Y^- + 0{,}4X^- + 3H_2O).$$

Складемо часткові матеріальні баланси за іонами системи і водою:

$$\begin{cases} 300 \cdot 0{,}13A^+ = z \cdot 0{,}34A^+ \\ 300 \cdot 0{,}87B^+ = yB^+ + z \cdot 0{,}66B^+ \\ 300 \cdot 0{,}23Y^- = z \cdot 0{,}6Y^- \\ 300 \cdot 0{,}77X^- = yX + z \cdot 0{,}4X^- \\ 300 \cdot 9H_2O = xH_2O + z \cdot 3H_2O \end{cases}$$

Розв'язуючи систему рівнянь, дістають: x = 2355,5; y = 185,13; z — 114,85.

Отже, для виконання поставлених у задачі умов з розчину R_0 треба випарити 2355,5 моль води. При цьому викристалізується 185,13 моль солі *BX* і залишиться 114,85 мольних одиниць насиченого розчину складу: $0{,}34A^+ + 0{,}66B^+ + 0{,}6Y^- + 0{,}4X^- + 3H_2O$.

Запитання і задачі для самостійної роботи

7. Користуючись діаграмою (див. рис. 8.1), виконати кількісний розрахунок процесу ізотермічної кристалізації для варіантів: 1) температура упарювання T_2, концентрація вихідного розчину — 30% солі *B,* упарювання проводять до вмісту в системі 45 % води; 2) температура упарювання T_3, концентрація вихідного розчину *1%* — 20 % солі *B,* упарювання проводять до зменшення вмісту води в системі в 2 рази; 3) температура упарювання T_3, концентрація вихідного розчину — 10% солі *B*, кінцевий вміст компонента *B* в системі —80 %. Визначити кількість і склад твердої фази.

8. Користуючись діаграмою (див. рис. 8.2), визначити склад і кількість твердої і рідкої фаз при охолодженні розчину для варіантів: **1**) концентрація вихідного розчину — 40 *% B,* початкова і кінцева температура 350 і 315 К; **2**) концентрація вихідного: розчину — 60 *% B,* початкова і кінцева температура 380 і 320 К; 3) концентрація вихідного розчину — 70 % *B,* початкова і кінцева температура 390 і 330 К; *4)* концентрація вихідного розчину — 72 % *B,* початкова і кінцева температура 390 і 355 К.

Масштаб температури: одна поділка дорівнює 10 К при початку відліку 280 К.

9. Користуючись діаграмою (див. рис. 8.3), визначити склад і кількість твердої і рідкої фаз під час ізотермічного упарювання розчину при температурі T_1. Склад вихідного розчину, *% : A* (H_2O) — 90, *B* — 7, *C* — 3. Кінцевий вміст води в системі —*50%*.

10. У потрійній системі (див. рис. 8.4) утворюється кристалогідрат К. Визначити склад і кількість твердої і рідкої фаз під час ізотермічного упарювання для варіантів: 1) вихідний *розчин, %: A* (H_20)— *90, C* — **8**, *B* — *2,* температура упарювання T_1, вміст води в системі після упарювання — 30 %; 2) вихідні дані — за варіантом 1, вміст води в системі після упарювання — 50%; 3) вихідні дані—за варіантом 1, вміст води в системі після упарювання — 9 %; 4) склад вихідного розчину, *%: A* (H_20) — 80, *C*— 11, *B* — *9,* температура упарювання T_1 вміст води в системі після упарювання — 20 %; 5) склад вихідного розчину, *%- A* (H_2O) — 70, *C* — *7, B* — 23, температура упарювання T_2, вміст води в системі після упарювання — 30% ; (3) склад вихідного розчину, %: *A* (H_20) — 90, *C* — *7, B* — 3, температура упарювання T_2, вміст води в системі після упарювання — 50 %; 7) вихідні дані — за заріантом **6**, вміст води в системі після упарювання —**- 20** %.

11. Процес ізогідричної кристалізації відбувається в системі, що утворює подвійну безводну сіль (див. рис. 8.5). 1000 кг вихідного насиченого при температурі T_1 *розчину охолоджуються* до температури T_2. Визначити склад і кількість твердої і рідкої фаз з таким співвідношенням солей у вихідному розчині: B : C = 1 : 1; B : C = 9 : 1 ; B : C = 1 : 9 .

12. Процес ізотермічної кристалізації в системі (див. рис. **8.6**) відбувається при температурі T_1. Склад вихідного розчину, моль/**100** моль *A: C* — 1,5; *B* — 1. Визначити, скільки і який компонент можна вилучити з цього розчину в чистому вигляді.

11. Процеси ізотермічної і політермічної кристалізації відбуваються в системі, *яку* подано на рис. **8.6**. 500 кг розчину складу, моль/100 моль *A: C* — 2,0, *B* — 2,0 упарюють до насичення при температурі T_1 і охолоджують до температури T_2. Визначити кількість і склад твердої фази.

12. Діаграма системи зображена на рис. 8.7. Склад насиченого розчину розміщується на ізотермі T_1. Співвідношення солей у вихідному розчині *B* : *C* = **8** : 2. Визначити, що відбуватиметься в системі під час розчинення в насиченому розчині зазначеного складу компонента *C*. Яку при цьому максимальну кількість компонента можна добути в чистому вигляді?

13. Діаграма ізотерми чотири компонентної взаємної системи зображена па рис. **8.8**.

Визначити склад і кількість твердої фази під час упарювання 200 кг розчину такого складу (склад сольової одиниці вихідного розчину): 1) 1СО = 0,8A^+ + 0,2B^+ + 0,3Y^- + 0,7X^-+ 7H_2O; упарюють до значення водного числа в системі, що дорівнює 2; 2) 1СО = 0,2A^+ + 0,8B^+ + 0,75Y^- + 0,25X^-+ 5H_2O; упарюють до значення водного числа в системі, що дорівнює **1**.

14. *BX* дістають конверсією вихідних солей *AX* + *BY*, Визначити кількість солі *BX,* яку можна добути за один цикл конверсії з **1** т вихідних солей із співвідношенням *AX : BY = 2 :1*. Діаграма для розрахунків зображена на рис. 8.9.

Список рекомендованої літератури

4. *Соколовский А. А., Яхонтова Е. Л.* Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей.— М. : Химия, 1982.— 264 с.

5. *Ксензенко В. И., Кононова Г. И.* Теоретические основы процессов переработки галурического сырья —М. : Химия, 1982,— 328 с.

6. *Кислотные* методы переработки фосфатного сырья / Е. Л. Яхонтова, И. А. Петропавловский, В. Ф. Кармышов, И. А. Спиридонова,— М. : Химия, 3988.— 288 с.

Розділ 9

ЕКСЕРГЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ У ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

9.2. Енергетичний аналіз суспільного виробництва

Затрати енергії є комплексною характеристикою будь-яких технологічних процесів. Практична діяльність людини завжди пов’язана з затратами енергії, тому мірою виробничих можливостей суспільства може бути його енергетичний бюджет. Енергозатрати на одиницю продукції дають можливість об’єктивно порівняти і якість виробничої діяльності, і ступінь досконалості технологій. Такий аналіз особливо цінний при перспективному плануванні, оскільки картина не викривлюється недосконалістю ціноутворення.

Ідею про надійну «точку відліку», про об’єктивну систему енергетичних оцінок різних варіантів промислових технологій, ступінь їх вигідності не тільки для окремої галузі, а й для суспільства взагалі, вперше було висунуто ще в 1881 р. російським вченим С. А. Подолинським. Надалі енергетична концепція оцінки ефективності суспільного виробництва була розвинута радянськими вченими В. І. Вернадським, Г. М. Кржижанівським, М. М. Федоровським, а також висвітлена в ряді праць, написаних останнім часом вітчизняними і зарубіжними спеціалістами, особливо таких, що присвячені «енергетичному бюджету» енерготехнологічних систем хімічного профілю.

Енергетичний аналіз не підмінює економічний, не скасовує дію товарно-грошових відносин, проте він дає змогу виявити ситуації, ускладнені недоліками ціноутворення, відомчими інтересами та іншими суб’єктивними факторами. В цих випадках переваги енергетичного аналізу порівняно з традиційною вартісною оцінкою безперечні, оскільки він спирається на реальні затрати ресурсів, на певний рівень технології. При перерахунку на паливо відразу постає справжня картина суспільних затрат і приросту продукції. При відомій умовності цін і при дії відомчих інтересів часткова економія на будь-якій ділянці суспільного виробництва може стати в цілому для суспільства збитковою і завдати йому шкоди. В умовах же самофінансування інтереси самостійно діючих підприємств і держави повинні співпадати. Кількісна енергетична оцінка в даному випадку найбільш об'єктивна, оскільки дає можливість виявити ефективність роботи підприємства з урахуванням сукупного суспільного виробництва, поліпшити планування, ціноутворення, вимірювання продуктивності праці, облік в однорідних величинах різноманітних факторів і варіантів. За допомогою енергетичного аналізу можна об’єктивно оцінити й якість продукції, якщо розглядати поліпшення її як економію енерпї, яку було б затрачено на випуск менш надійної, продуктивної й економної продукції. В принципі можлива кількісна енергетична оцінка морального старіння устаткування, техніки, технології та ефективності науково-технічних нововведень.

Енергетичний аналіз суспільного виробництва звичайно потребує ще вдосконалення, але його необхідно застосовувати і розвивати хоча б в інтересах проведення чіткої енергозберігаючої політики.

9.3. Енергетичний аналіз

Виробництво багатотоннажних неорганічних продуктів завжди пов’язане з

енергетичними перетвореннями, які є наслідком явищ і процесів, що відбуваються в самій хіміко-технологічній системі і зумовлюють наявність великих питомих і сумарних потоків енергії різних видів (див. додаток 6). Тому до таких систем для зменшення витрат енергії, максимального використання теплоти хімічних реакцій, реалізації в оптимальному варіанті енерготехнологічних схем доцільно застосовувати методи термодинамічного аналізу. Вони дажють можливість встановити зв'язки між зовнішніми енергетичними потоками (теплота, робота) і внутрішніми параметрами хіміко-технологічної системи, тобто між її зовнішніми і внутрішніми змінними величинами. Досліджуючи термодинамічні закономірності трансформації маси й енергії в ході хіміко-технологічних процесів, можна визначати втрату виконуваної, або затрачуваної, роботи внаслідок необоротності процесів. Належним чином підібрані термодинамічні потенціали дають можливість визначити величину роботи за тих чи інших смов. Застосовуючи цю фундаментальну властивість потенціалів, можна оцінити роботоздатність речовини й енергії в будь-якому елементі системи, що розглядається, незалежно від її виду, структури і складності. Ця сама властивість потенціалів дозволяє визначити всі необхідні для наступного енергетичного аналізу (зокрема, для аналізу термодинамічної досконалості) термодинамічні характеристики системи в будь-якій її частині.

Остаточне вирішення питання про оптимальпість хіміко-технологічної схеми неможливе без техніко-економічного аналізу. Проте він не розкриває повністю можливості вдосконалення внутрішньої структури процесу. Так, якщо в хіміко-технологічній системі добувати два або більше продуктів (наприклад, комплексною переробкою апатито-нефелінової руди на мінеральні добрива, глинозем, цемент, концентрати рідкісноземельних металів тощо), виникають труднощі в розподілі затрат на їх виробництво. При використанні і виробленні енергоресурсів різного виду (теплота, електроенергія тощо) не завжди можна врахувати одночасно їх кількість і якість. Внаслідок цього необхідно, щоб техніко-економічному аналізу передувало термодинамічне дослідження процесів на основі першого і другого законів термодинаміки. Це дасть можливість одночасно врахувати, незалежно від виду, якість і кількість наявних енергоресурсів і на цій основі об'єктивно досліджувати систему.

Відомо, що економічні показники (ціни на пару, воду, природний газ тощо) безпосередньо залежать від термодинамічних параметрів (температури, тиску, складу сировини і продуктів тощо). Отже, всі зміни термодинамічних параметрів спричинюють зміну економічних критеріїв оцінки, особливо, якщо це пов'язано із зміною одночасно і якості, і кількості різних видів енергії і сировини, що їх витрати хіміко-технологічна система. Можливі раціональні технологічні вирішення в даному випадку виявляються з аналізу термодинамічних закономірностей процесів, що відбуваються в хіміко-технологнянії системі, з остаточним висновком, який грунтується на економічних оцінках. Отже, термодинамічний і техніко-економічний аналізи повинні доповнювати один одного.

Слід зауважити, що встановлення ступеня термодинамічного вдосконалення хіміко-технологічних процесів на основі першого закону термодинаміки має принципово обмежені можливості. Матеріальні та енергетичні баланси хіміко-технологічних систем, складені на основі цього закону, дають можливість врахувати лише так звані зовнішні втрати енергії (з охолодною водою, із втратами продукту тощо), але не дозволяють виявити джерела внутрішніх втрат. Завдання мінімізації затрат хімічної, теплової, електричної та інших видів енергії в хіміко-технологічному процесі, встановлення ступеня його термодинамічної досконалості, введення єдиного критерію придатності різних видів енергії можна вирішити на основі другого закону термодинаміки з використанням ексергетичного методу. Цей метод становить порівняно новий розділ хімічної термодинаміки. Він грунтується на застосуванні поняття ексергії для дослідження різних хіміко-технологічних процесів.

9.7. Теоретичні основи ексергетичного методу термодинамічного аналізу хіміко-технологічних систем

Поняття «ексергія» визначають як «роботоздатність», «технічно придатну енергію»,

«міру придатності будь-якого виду енергії .для одержання енергії в оборотному процесі взаємодії з навколишнім середовищем».

Ексергія *E* дорівнює величині найбільшої (максимально корисної) роботи, що її може виконувати речовина-енергоносій при переході в оборотному процесі з даного стану в рівноважний з навколишнім середовищем.

9.3.2. Порівняння енергії та ексергії

Поняття «ексергія» має зміст тільки в тому випадку, коли аналізуються енергетичні переходи в комплексі, що складається з системи з енергоперетвореннямп, навколишнього середовища і розташованою в ньому джерела або приймача енергії. Оскільки ексергія характеризує роботоздатність енергоносія відносно навколишнього середовища, дає можливість оцінити якість наявного запасу енергії.

Згідно з визначенням, ексергія залежить не тільки від параметрів системи**,** але й (на противагу енергії) від параметрів навколишнього середовища. Отже, можливий випадок, коли велику теплову енергію речовини чи системи з високою температурою не можна корисно застосувати (утилізувати), якщо і навколишнє середовище має таку саму температуру. Аналогічна ситуація може бути при рівності тисків (навіть великих) у системі і навколишньому середовищі. В обох випадках ексергія системи дорівнює нулю. І навпаки, чим нижча температура чи тиск навколишнього середовища відносно системи, що взаємодіє з нею, тим більша частка енергії системи визначає її ексергію.

При розрахунку ексергії усі джерела енергії поділяють на ентропійні і неентропійні. *Неентропійні джерела* мають такі форми енергії (електрична, магнітна, механічна), для яких не властива величина ентропій, а тому вони повністю перетворюються в будь-які інші формі енергії. Цей вид енергетичних перетворень обмежується умовами першого закону термодинаміки. Ексергія неентропійного джерела дорівнює його енергії.

Для *ентропійних джерел* енергії (енергія випромінювання, внутрішня енергія речовини, енергія теплового потоку, хімічна енергія тощо), які завжди характеризуються певним рівнем ентропії, перетворення енергії з однієї форми в іншу відбуваються не ПОВНІСТЮ і супроводжуються енергетичними втратами. При цьому зміні ентропії ΔS відповідає поява деякої кількості «зв'язаної» енергії (анергії), і конверсія якої в ексергію при рівноважному контакті з навколишнім середовищем принципово неможлива. Енергетичні перетворення ентропійних джерел обмежуються умовами першого і другого законів термодинаміки.

Порівняємо властивості енергії та ексергії:

Енергія системи

4. Належить від параметрів системи і не залежить від параметрів навколишнього середовища
5. Завжди має величину, що відрізняється від нуля і дорівнює, за рівнянням Ейнштейна, mc^2
6. Підпорядковується закону збереження енергії в будь-яких процесах і зменшуватися не може

Ексергія системи

5. Залежить від параметрів системи і параметрів навколишнього середовища
6. Може мати величину, що дорівнює нулю (у стані рівноваги з навколишнім середовищем)
7. Підпорядковується закону збереження енергії тільки в оборотних процесах; у реальних необоротних процесах частково або повністю знищується (закон зменшення ексергії Гюї-Стодоли
8. Перетворюваність одних форм енергії в інші для оборотних процесів не обмежується умовами другого закону термодинаміки

Величина ексергії системи однозначно визначається її параметрами і параметрами навколишнього середовища. Зауважимо, що ці беруться за точку відліку (початок координат, нульову точку, нульову ексергію).

9.3.2. Види ексергії

Контакт потоку речовини з навколишнім середовищем, що характеризується незмінними в часі параметрами, дає можливість виділити складові ексергії, наведені на рис. 9.1.

Кінетична ексергія: $E_K = mv_{\text{відн}}^2/2$ (m — маса речовини або системи; $v_{\text{відн}}$ — швидкість переміщення речовини або системи відносно навколишнього середовища).

Потенціальна ексергія $E_{\text{П}}$ — визначається висотою розташування h системи відносно нульового рівня, до якого спрямовується потік речовини цієї системи: $E_{\text{П}}$ = $E_{\text{П}}$ (падіння) — $E_{\text{В}}$ (виштовхування) = $= mgh - g\int_0^h V\rho_0 dh = mg(h - \int_0^h \frac{V\rho_0}{m} dh)$ (V- об'єм речовини; ρ_0 - густина навколишнього середовища).

Максимальна корисна робота A_{max}, що виконується в технічних системах, є термодинамічним показником ефективності використання енергії. Для термомеханічних систем, що характеризуються сталістю хімічного складу на початку і в кінці процесу і концентраційним станом рівноваги між системою і навколишнім середовищем, умовою виконання роботи є нерівність $P \neq P_0$ *і* $T \neq T_0$ *(P* і *P₀, T* і *T₀* — параметри відповідно робочого тіла і навколишнього середовища, *P₀* і *T₀* можна вважати сталими, оскільки розміри навколишнього середовища значно більші, ніж розміри робочого тіла). Для таких систем енергетична взаємодія відбувається тільки в двох формах — теплоти (термічна взаємодія) і роботи (деформаційна взаємодія). Перехід у рівноважний стан відбувається при $P = P_0$ і $T = T_0$.

В ізольованій термомеханічній системі робота виконуватиметься тільки за рахунок зменшення загальної внутрішньої енергії системи, що складається із внутрішньої енергії робочого тіла U та енергії навколишнього середовища U_0:

$$\delta A = -d(U + U_0) = -(dU + dU_0).$$

Відповідно до першого закону термодинаміки, теплота, що передається від робочого тіла до навколишнього середовища, збільшує його внутрішню енергію і витрачається на виконання роботи подолання сили тиску навколишнього середовища:

$$\delta Q = dU_0 + P_0 dV_0, \qquad (9.1)$$

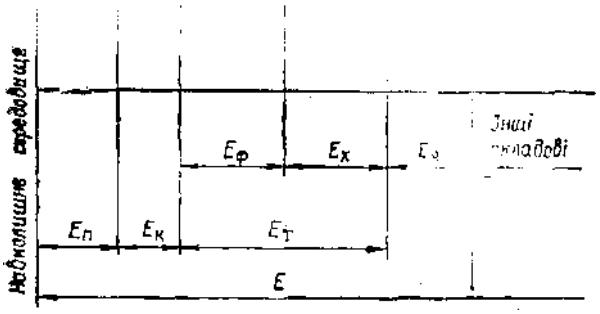


Рис. 9.1. Види ексергії: $E_{\text{Т}}$, $E_{\text{Ф}}$, $E_{\text{Х}}$, $E_{\text{Я}}$ — відповідно термічна, фізична, хімічна, ядерна ексергії.

№

де dU_0 і dV_0— відповідно приріст внутрішньої енергії й об’єму середовища.

Поглинаючи теплоту, навколишнє середовище збільшує свою ентропію на величину $dS_0 = {}^{\delta Q}/_{T_0}$.Тоді за рівнянням (9.1):

$dU_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0;$

$\delta A = -d(U + T_0 dS_0 - P_0 dV_0) = -dU - T_0 dS_0 + P_0 dV_0.$

Для ізольованої системи приріст об’єму навколишнього середовища, яке ввійшло в систему, дорівнює зменшенню об’єму робочого тіла цієї самої системи: $dV_0 = -dV$. Отже,

$\delta A = -dU - T_0 dS_0 - P_0 dV.$ *(9.2)*

За рівнянням (9.2) неможливо визначити величину максимальної корисної роботи, оскільки непередбачена обов’язкова для цього оборотність усіх процесів, іцо відбуваються в ізольованій системі, тобто

$dS + dS_0 = 0$ або $dS_0 = -dS.$

З урахуванням цього максимальна робота системи

$\delta A_{max} = -dU + T_0 dS - P_0 dV$

Величина максимальної корисної роботи, виконуваної ізольованою системою при переході в результаті термодинамічно оборотних процесів за умови сталості хімічного складу з нерівноважного вихідного стану з параметрами *S, U, P, T* в рівноважний стан з навколишнім середовищем, що має фіксовані параметри S_0, U_0, P_0, T_0, визначає фізичну енергію ізольованої системи чи речовини в замкнутому об'ємі $E_{ф(V)}$:

$$A_{max} = E_{ф(V)} = \sum \delta A_{max} = -\int_U^{U_0} dU + T_0 \int_S^{S_0} dS - P_0 \int_V^{V_0} dV =$$

$$= -(U_0 - U) + T_0(S_0 - S) - P_0(V_0 - V) == (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0).$$

Після визначення різниці між фізичними ексергіями в двох станах системи дістанемо

$\Delta E_{ф(V)} = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V.$

Величини $E_{ф(V)}$ і $\Delta E_{ф(V)}$застосовні до систем, в яких відбуваються періодичні процеси. Проте в хіміко-технологічних процесах переважають безперервні поточні процеси, коли виконується додаткова робота $PV — P_0V = V(P — P_0)$, що зв’язана з переміщенням потоку (P_0V — та частина роботи, що витрачається на подолання тиску середовища).

Підсумовуючи роботу в ізольованій (замкнутій) системі і додаткову роботу потоку, дістанемо вираз для фізичної ексергії речовини в потоці Еф:

$$\boldsymbol{A_{max}^{потік} = E_ф = E_{ф(V)} + V(P - P_0) = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) + V(P - P_0) = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + PV + P_0T_0}\ .$$

З урахуванням визначення ентальпії $H = U + PV$ дістанемо:

$E_ф = H - H_0 - Q_0$ (9.3)

де Q_0 — кількість теплоти, що передається в навколишнє середовище, або теплова потужність потоку.

У диференціальній формі рівняння (9,3) матиме вигляд

$dE_ф = dH - T_0 dS.$

Підставимо в цей вираз відомі диференціальні рівняння термодинаміки $dH = c_p dT$ і , тоді $dS = c_p dT/T - RdP/P$, тоді

$$dE_ф = c_p dT - T_0 \frac{c_p}{T} dT + RT_0 \frac{dP}{P} \quad (9.4)$$

Проінтегруємо це рівняння від T_0, P_0 до T, P за умови хімічної рівноваги між системою і навколишнім середовищем

$$E_ф = \int_{T_0}^{T} c_p dT - T_0 \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} dT + RT_0 \frac{P}{P_0} \quad (9.5)$$

Останній член у цьому рівнянні враховує тиск у парогазовій системі, що відрізняється відтиску навколишнього середовища. Для випадку $P = P_0$ і для конденсованих систем через практичну їх нестисливість цей член (іноді його називають механічною ексергією) у рівнянні (9.5) відсутній.

Якщо прийняти, що c_p мало залежить від температури в інтервалі T_0 — T, а різниця тисків у системі і навколишньому середовищі незначна, то за рівнянням (9.4) можна визначити корисний ексергетичний запас системи з температурою T:

$$E_ф = Q_0(1 - \frac{T_0}{T}) \quad (9.6)$$

Хімічна ексергія $E_х$ виникає в тому випадку, коли склад чи концентрація компонентів у системі відрізняється від концентрації їх у навколишньому середовищі, що характеризується параметрами T_0 і P_0 (цей вид ексергії іноді називають нульовою хімічною ексергією). Якщо між системою і навколишнім середовищем не існує хімічної рівноваги, то ексергія системи зростає на величину роботи, яка може бути виконана при оборотному переході даної речовини до так званої *«субстанції віднесення»*, або «речовини відліку». Це найбільш сталий для кожного елемента природний його стан у вигляді хімічної сполуки або простої речовини (для азоту це молекулярний азот, для фосфору—$Ca_3(PO_4)_2$, для калію—KCl, для магнію — $MgCO_3$). Хімічна реакція, що забезпечує такий перехід, називається *«реакцією девальвації»*. Наприклад, для будь-якого вуглеводню ексергія повністю вичерпується при спалюванні в кисні до субстанцій віднесення (оксиду вуглецю (IV) і води). Ці субстанції потім розсіюються в повітрі до природної концентрації. Додаткова субстанція віднесення (кисень) запозичується з навколишнього середовища (повітря).

Сума фізичної і хімічної ексергії називається *термічною,* або *термомеханічною,* ексергією E_T:

$E_T = E_ф + E_х.$

Величина нульової хімічної ексергії з'являється (із знаком «мінус») у лівій частині рівняння (9.5) за умови відсутності хімічної рівноваги між системою і навколишнім середовищем як характеристика енергетичних змін, не пов'язаних з переходами $P \to P_0$ *і* $T \to T_0$.

Термічну ексергію хіміко-технологічних систем із задовільною для інженерних розрахунків точністю приймають за загальну ексергію системи. При цьому величинами кінетичної і потенціальної ексергії нехтують.

Для потоку речовини

$E_0 = H - H_0 - T_0(S - S_0) - \sum_i(\mu_i - \mu_0)c_i,$

де μ — хімічний потенціал даного потоку; c_i — концентрація і-го компонента суміші.

9.8. Ексергетичним баланс і ексергетичний ККД хіміко-тегнологічних процесів

Максимально ефективне використання енергії в хіміко-технологічних процесах передбачає мінімальні втрати: ексергії при досягненні цільових хімічного і технологічного

ефектів. Якщо стан системи, що аналізується, змінюється від початкового до будь-якого проміжного, виконувана робота ΔA дорівнює зменшенню ексергії системи ΔE тільки для ідеального процесу. Для реального процесу $\Delta E > \Delta A$, що відповідно до третьої властивості ексергії (див. п. 9.3.1) свідчить про втрати частини ексергії із-за дисипації (розсіювання) енергії D в необоротних процесах. Отже, чим менше D, тим вищий ступінь термодинамічної досконалості процесу.

Втрати ексергії поділяють на:

3) Внутрішні

$$-dE_{\text{внутр}} = T_0 dS_{\text{внутр}}$$

4) Зовнішні

$$-dE_{\text{зовн}} = T dS_{\text{зовн}}$$

де $dS_{\text{внутр}}$ і $dS_{\text{зовн}}$ — зміна ентропії відповідно за рахунок внутрішніх необоротних процесів, що відбуваються в системі, і за рахунок енергообміну з навколишнім середовищем.

Внутрішні втрати ексергії відбуваються безпосередньо в реакційній зоні і прилеглих до неї об'ємах, де розташовані різні відбійники, розподільники, направляючі лопасті тощо.

Зовнішні втрати зумовлені відмінністю температури реакційної зони від температури холодоагентів, втратами через стінки апаратів, а також технологічними відходами і викидами при зрівнюванні їх параметрів з параметрами навколишнього середовища. Слід зауважити, що першопричиною втрат ексергії з відходами виробництва є недосконалість хіміко-технологічних процесів.

Повне знання хіміко-технологічного процесу дає змогу провести аналіз втрат ексергії, починаючи з джерел їх виникнення на мікро-рівні, при дослідженні структури «технологічного оператора» — дисипативної функції системи. Ця функція характеризує структуру енергозатрат у системі в ході необоротних процесів і являє собою локальне виробництво ентропії $dS/d\tau$, тобто є похідною ентропії в часі, яка враховує одночасно як локальну, так і конвективну її зміну в часі (повна, або субстанційна, похідна ентропії).

Усі складові[8] дисипативної функції, що визначають сумарне виробництво ентропії в хіміко-технологічній системі й, отже, загальні втрати (дисипацію) ексергії в ній, встановити дуже важко. Аналіз ефективності використання енергії в хіміко-технологічних системах можна значно спростити, якщо визначати величину потоків ексергії на вході в реактор і на виході з нього за температурою, тиском і хімічним складом вхідних і вихідних матеріальних і енергетичних потоків. Ці дані можна дістати з результатів обстеження діючих хімічних агрегатів, або розв'язуючи рівняння, що передають математичну модель процесу. Такий підхід (метод П. Грассмана) дає змогу оцінити ефективність процесів у хіміко-технологічних системах з кожного виду ексергії. Наприклад, зменшення кількості шарів каталізатора в контактному апараті при переході виробництва сірчаної кислоти від схеми з відкритим ланцюгом до циркуляційної дає можливість визначити економію механічної складової фізичної ексергії потоку сірчистого газу за рахунок зменшення гідравлічного опору апарата.

Втрата ексергії ΔE в реальних хіміко-технологічних процесах зумовлена, як уже зазначалося, необоротністю явищ. Її величину визначають як різницю між максимальною корисною A_{max} і реально виконуваною $A_{\text{р}}$ роботою:

$A_{max} = Q_1 + H - H_0 - Q_0$;

$$\boldsymbol{A_{\text{р}} = Q_1 + H - H_0 - Q_{\text{р}}}$$

$$\boldsymbol{\Delta E = A_{max} - A_{\text{р}} = Q_{\text{р}} - Q_0}$$

де Q_1 — споживана частина теплоти, що підводиться (однакова за величиною для

[8] У гетерогенних хіміко-технологічних системах їх може бути близько двадцяти: енергообмін із зовнішнім середовищем; робота сил в'язких напруг при деформації елементів фаз, перебіг хімічних реакцій, необоротні процеси багатокомпонентної дифузії в фазах, перехід компонентів через межу поділу фаз, теплообмін між фазами тощо. В інженерних задачах внесок слабких форм дисипації енергії можна не враховувати, проте це не набагато зменшить труднощі, пов'язані з одержанням інформації про джерела ентропії в складних необоротних системах, яка необхідна для аналізу локальних втрат ексергії.

реальної й ідеальної установок); $Q_{\text{р}}, Q_0$ — кількість теплоти, що передається в навколишнє середовище відповідно реальною й ідеальною установками.

Чим більший ступінь необоротності енергетичних перетворень у реальних установках, тим більша кількість теплоти, що передається в навколишнє середовище. У випадку споживання установкою теплоти з навколишнього середовища ($Q_{\text{р}} < 0$) збільшення ступеня необоротності перетворень супроводжується зменшенням кількості теплоти, що підводиться.

Втрати ексергії в усій технологічній схемі є сумою втрат ексергії (вони безповоротні) на окремих стадіях процесу $\sum \Delta \mathrm{E}_i$ (закон зменшення ексергії Гюї-Стодоли):

$$\sum \Delta \mathrm{E}_{\boldsymbol{i}} = \boldsymbol{T_0} \sum \Delta \boldsymbol{S}_{\boldsymbol{i}\mathbf{i}},$$

де $\sum \Delta S_i$ — алгебраїчна сума при- росту ентропії усіх речовин, що беруть участь у хіміко-технологічному процесі.

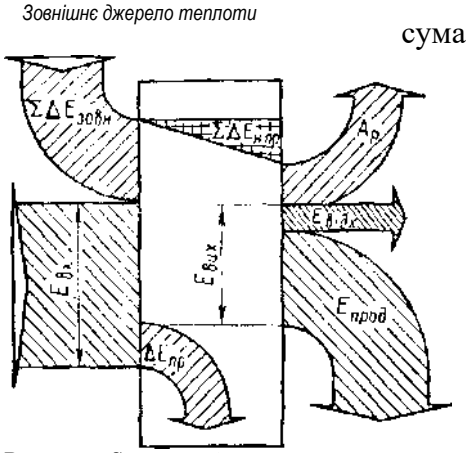


Рис. 9.2. Смугова діаграма ексергетичного балансу

При складанні ексергетичного балансу, на відміну від енергетичного, що грунтується на законах збереження маси речовини та енергії, треба враховувати сумарні втрати ексергії ($\sum \Delta H_{н.пр}$), що спричинюються необоротністю процесів у системі, а також технологічний принцип реалізації цих процесів (їх періодичність чи безперервність):

$$E_{вх} = E_{вих} + \Delta E_{пр} + \sum \Delta E_{зовн} + \sum \Delta E_{н.пр} + A_р$$

де $E_{вх}$, $E_{вих}$ — ексергії речовин, що відповідно надходять у систему і виходять з неї (причому $E_{вих}$ складається з ексергій цільових продуктів $E_{прод}$ і відходів $E_{відх}$, тобто $E_{вих} = E_{прод} + E_{відх}$); $\Delta E_{пр}$ — приріст ексергії системи (різниця між екесргіями системи в кінцевому і початковому станах); $\sum \Delta E_{зовн}$ - сума приросту ексергій, зумовлена взаємодією із зовнішніми джерелами теплоти, які, в свою чергу, беруть участь у теплообміні з навколишнім середовищем; $A_р$—механічна або електрична робота, що її виконує система.

У хіміко-технологічних процесах, що відбуваються за безперервною схемою, величина $\Delta E_{пр}$ дорівнює нулю.

Енергетичний і ексергетичиий баланси для наочності іноді подають у вигляді діаграм потоків або смугових діаграм (рис. 9.2). Ексергетичний баланс багатостадійних хіміко-технологічних процесів складають для кожної стадії (ланки) окремо. При цьому слід враховувати, що $E_{вх}$*і* $E_{вих}$ складаються з потоків ексергії для кожного компонента сировини, цільових продуктів і відходів.

Ексергетичннй коефіцієнт корисної дії (ККД) η_E, як і численні різновиди-термодинамічних ККД, є відношенням одержаного корисного ефекту до затрат (у термодинамічному розумінні), що необхідні вданому процесі для одержаннн цього ефекту. При оцінюванні корисного ефекту та енергетичних виграї ексергетичннй підхід відрізняється орієнтацією па міру роботоздатності енергії і ступінь необоротності процесу, тоді як при розрахунку енергетичних ККД якість енергії і можливості її виявлення на різних стадіях процесу не враховуються. Отже, ексергетичиий ККД найбільшою мірою виявляє ступінь термодинамічної досконалості хіміко-технологічної системи та окремих її елементів.

Позначимо суму підведених потоків ексергії $\sum E'$, відведених —$\sum E''$, а зменшення ексергії — ΔE, тоді

$$\sum E' \geq \sum E'' + \Delta E$$

$$D = \sum E' - \left(\sum E'' + \Delta E\right) \geq 0$$

$$\eta_E = \frac{\sum E'' + \Delta E}{\sum E'}$$

Зменшення ступеня необоротності процесів приводить до підвищення η_E і при $D = 0$ (для ідеального оборотного процесу$\eta_E = 1$.

Ексергетичний ККД можна оцінити також за відношенням сумарних змін ексергетичного запасу усіх речовин, що нагріваються, $\sum \Delta E_{нагр}$ до аналогічного показника усіх

речовин, що охолоджуються, , $\sum \Delta E_{\text{охол}}$:

$$\eta_E = \frac{\sum \Delta E_{\text{нагр}}}{\sum \Delta E_{\text{охол}}}$$

З урахуванням (9.3) для адіабатичного процесу запишемо:

$$\eta_E = \frac{\sum \Delta Q - T_0 \sum \Delta S_{\text{нагр}}}{\sum \Delta Q - T_0 \sum \Delta S_{\text{охол}}} = \frac{1 - T_0 \frac{\sum \Delta S_{\text{нагр}}}{\sum \Delta Q}}{1 - T_0 \frac{\sum \Delta S_{\text{охол}}}{\sum \Delta Q}} \qquad (9.7)$$

де $\sum \Delta Q$— сумарна зміна енергії речовин у перерахунку на теплоту в результаті їх нагрівання й охолодження; $\sum \Delta E_{\text{нагр}}$ $\sum \Delta E_{\text{охол}}$— сумарна зміна ентропій речовин в результаті енергетичного обміну (відповідно нагрівання й охолодження).

З урахуванням наслідків другого закону термодинаміки можна прийняти:

$$\frac{\sum \Delta S}{\sum \Delta Q} = \frac{1}{T_{\text{сер}}}$$

де $T_{\text{сер}}$ — середня термодинамічна температура процесу.

Для одностадійного процесу з однією речовиною, що нагрівається, й однією, що охолоджується:

$$\eta_E = \frac{1 - T_0/T_{\text{вих}}}{1 - T_0/T_{\text{вх}}}$$

де $T_{\text{вх}}$, $T_{\text{вих}}$ —- температури речовини-теплоносія відповідно на вході і виході для даної стадії.

Величину $1 - T_0/T = (T - T_0)/T$, зміст якої випливає а рівняння (9.6), називають *ексергетичною температурною функцією,* або *коефіцієнтом ексергепшчної цінності теплоти.*

У розрахунок сумарного ексергетичного ККД багатостадійного хіміко-технологічиого процесу входять визначення та адитивний облік парціальних витрат (приросту) ексергії $\sum E_i$ на кожній стадії N_i' відносно алгебраїчної суми витрат ексергії на всіх *n* стадіях процесу:

$$N_i' = \sum E_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} \sum E_i \text{ при } \sum_{i=1}^{n} N_i' = 1$$

Парціальні витрати (або приріст) теплової енергії для кожної стадії $\sum \Delta Q_i$ відносно всіх витрат (приросту) теплоти в процесі $\sum \Delta Q$:

$$N_{Q,i}' = \Delta Q_i \Big/ \sum \Delta Q$$

Тоді

$$\frac{\sum \Delta S}{\sum \Delta Q} = \sum \left(\frac{\Delta S_i}{\sum \Delta Q} \right) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{S_i}{\Delta Q_i} \frac{\Delta Q_i}{\sum \Delta Q} \right) = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{T_i} N_{Q,i}' \right)$$

де T_i — середня термодинамічна температура стадії.

В інженерних розрахунках процесів, що відбуваються з відносно незначною зміною температури (наприклад, у розчинах, пульпах, суспензіях), можна прийняти:

$$T_i = \frac{T_{\text{вх}} + T_{\text{вих}}}{2} \qquad (9.8)$$

Для пари, рідини і твердих речовин $T_i = T_n$ де T_n — температура насичення парою однокомпонентної рідини, твердої речовини, **а також** леткого компонента розчинів (при сталому загальному тиску).

Використовуючи рівняння (9.7), дістанемо вираз для сумарного енергетичного ККД:

$$\eta_E = \frac{1 - T_0 \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{T_i} N_{Q,i}' \right)_{\text{вих}}}{1 - T_0 \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{T_i} N_{Q,i}' \right)_{\text{вх}}}$$

розрахунок

9.9. Розрахунок термічної ексергії

За умови стабільного хімічного складу питому термічну ексергію (з рахунку на одиницю маси) e_T розраховують за скоригованим рівнянням(9.3):

$$e_T = h - h_0 - T_0(s - s_0) \qquad (9.9)$$

де h і s — відповідно питома ентальпія і питома ентропія речовини; h_0, і s_0— те саме для речовини в умовному стані відліку (коли $e_T \to 0$, тиск речовини низький, а температура її наближається до T_0).

При розрахунку e_T відкритих систем з газовими компонентами, що наявні і в атмосферному повітрі (O_2, N_2, CO_2, H_2O тощо), стан встановлюють за величиною парціальних тисків $p_{0,i}$ цих компонентів у навколишньому середовищі. Для ідеального газу з урахуванням рівнянь (9.5) і (9.9)

$$e_T = h - h_0 - T_0(s - s_0) + T_0 m_i R_i \ln\frac{p_i}{p_{0,i}}$$

де m_i, R_i —відповідно кількість і питома газова стала компонента; p_i – парціальний тиск компонента в системі.

Для суміші ідеальних газів

$$e_T = \sum_i m_i \left(\Delta h_i - T_0 \Delta s_i + R_i T_0 \ln\frac{p_i}{p_{0,i}}\right) \qquad (9.11)$$

Якщо відомі величини ізобарної зміни ексергії e_p розрахунок термічної ексергії газів спрощується:

$$e_T = e_p + R_i T_0 \ln\frac{p_i}{p_{0,i}} \qquad (9.12)$$

П р и к л а д 9.1. Визначити ексергію 1 м^3 повітря, що викидається після пневмотранспорту апатитового концентрату при температурі 313 К і тиску 0,5 МПа. Параметри навколишнього середовища: температура 273 К, тиск 0,1 МПа.

Разв' язування. Ізобарна зміна ексергії становить 4 кДж/м^3. За формулою (9.12) розраховуємо

$$e_T = e_p + \frac{\left(R_i T_0 \ln\frac{p}{p_0}\right)}{22{,}4} = 4 + \frac{8{,}31 \cdot 273 \ln\frac{0{,}5}{0{,}1}}{22{,}4} = 167 \text{ кДж/м}^3.$$

П р и к л а д 9.2. Розрахувати термічну ексергію 1 кг водяної пари, що викидається при p = 0,1 МПа і T = 373 К в навколишнє середовище з параметрами p_{0,H_2O}= 0,0012 МПа і $T_0 = 288$ К.

Розв'язування. За діаграмою I — S для води визначаємо: h = 2680 кДж/кг; h_{0,H_2O} =2470 кДж/кг; s = 7,37 кДж/(кг · К); s_{0,H_2O} = 8,8 кДж/(кг · К).

Для розрахунку e_T використовуємо формулу (9.10):

$$e_T = (h - h_{0,H_2O}) - T_0\left(s - s_{0,H_2O}\right) + T_0 m_{H_2O} R_{H_2O} \ln\frac{p_{H_2O}}{p_{0,H_2O}};$$

$$R_{H_2O} = 8{,}31 \cdot \frac{1}{18} = 0{,}46 \text{ кДж/(кг · К)};$$

189-

$$e_T = (2680 - 2470) - 288(7{,}37 - 8{,}8) + 288 \cdot 1 \cdot 0{,}46 \ln\frac{0{,}1}{0{,}0012} == 210 - 288(-1{,}43) + 288 \cdot 0{,}46 \cdot 4{,}42 = 1208 \text{ кДж}.$$

9.10. Приклади ексергетичного аналізу виробництв неорганічних речовин

Універсальні можливості ексергетичного методу, що використовується для оцінювання за допомогою єдиного критерію запасів і потоків усіх видів енергії, з яких складається баланс технологічних установок, зумовлюють все ширше його застосування для аналізу енерго-технологічної досконалості хімічних виробництв. Розглянемо принципи складання і результати ексергетичного аналізу деяких виробництв неорганічних речовин.

9.6.2. Ексергетичний аналіз агрегату синтезу аміаку

Сучасні агрегати синтезу аміаку — нескладні енерготехнологічні комплекси, що

виробляють і споживають енергію різних видів. Для виявлення можливих резервів типової виробничої схеми (потужністю m_{NH_3} = 1360 т/добу) було проведено її ексергетичний аналіз, для чого зіставлялись енергетичний та ексергетичний баланси основних технологічних стадій (компресії азотоводневої суміші, синтезу і конденсаційного виділення аміаку з газової суміші), розраховувались значення енергії Е й ексергії *E,* а також ексергетичний та енергетичний ККД.Технологічні параметри агрегату

Витрата газу
через колону синтезу, м^3/год…….. 820 **000**

свіжої азотоводневої суміші, м^3/т 2700

Маса газової суміші на вході в колону синтезу,
кг/т виробленого аміаку 4070

Об'ємний вміст аміаку в газі, %, і температура газів, К:
на вході в колону синтезу .....3,4 і 308
після каталітичного синтезу .....15,7 і 783
після водяного холодильника .....9,5 І 298
після випарного конденсатора ..... 7,1 і 240

При дроселюванні аміаку і продувальних газів їх тиск знижується від 30 до 4 МПа.

У розрахунках ексергії потоків речовини прийнято такі параметри навколишнього середовища: T_0 = 298 К, p_0 = 0,1 МПа, склад — за системою Я. Шаргута з використанням таблиць нормальної (при температурі 298 К) хімічної ексергії однорідних неорганічних речовин.

Ексергетичний баланс агрегату синтезу аміаку за стадіями має такий вигляд:

$$E_{\text{П}}^{\text{в.т}} + E_{\text{П}}^{\text{н.т}} + E_{\text{В}}^{\text{вх}} + E_{\text{е}} + E_{\text{аво}} = E_{\text{П}}^{\text{сер.т}} + E_{\text{В}}^{\text{вих}} + E_{\text{пр}} + E_{\text{конд}} + E_{NH_3} + D$$

де $E_{\text{П}}^{\text{в.т}}$ — ексергія пари високого тиску на вході в турбіну з протитиском; $E_{\text{П}}^{\text{сер.т}}$ — ексергія пари середнього тиску на виході з турбіни; $E_{\text{П}}^{\text{н.т}}$ — ексергія пари низького тиску на вході в абсорбційні холодильні установки; $E_{\text{В}}^{\text{вх}}$ і $E_{\text{В}}^{\text{вих}}$ — відповідно ексергія води на вході у водопідігрівник і на виході з нього; $E_{\text{конд}}$ — ексергія конденсату, що виходить з конденсаційного ступеня турбіни; $E_{\text{е}}$ — ексергія електроенергії, що підводиться; $E_{\text{пр}}$ — ексергія продувальних і танкових газів; $E_{\text{аво}}$ — ексергія вихідної азотоводневої суміші; D — дисипація ексергії в необоротних енергетичних перетвореннях; E_{NH_3}— ексергія аміаку.

Ексергію потоків речовини обчислювали за рівняннями (9.10) — (9.12) з урахуванням тиску газів. Величини ентальпії й ентропії брали з довідкових даних про термодинамічні властивості індивідуальних речовин або обчислювали (для сумішей) за правилом адитив-ності. Наприклад, ексергію азотоводневої суміші, що має склад, об'ємна частка, %: 24,15 N_2; 72,45 H_2; 3,4 NH_3, на вході в колону синтезу розраховували так:

$$E_{\text{аво}} = [m_{NH_3} m_{\text{г.сум}}/(24M_{\text{аво}})]RT_0 \ln(p/p_0) + m_{NH_3} m_{\text{г.сум}}/24\,[i - i_0 - T_0(s - s_0)] = [1360 \cdot 4070/(24 \cdot 8{,}79)] \cdot 8{,}31 \cdot 298 \ln(30/0{,}1) + (1360 \cdot 4070/24)[5280 - 1541 - 298(2{,}81 - 7{,}12)] = 1509{,}7 \cdot 10^6 \text{ кДж/год},$$

де $m_{NH_3}, m_{\text{г.сум}}$ — відповідно маси виробленого аміаку і газової суміші на вході в колону синтезу; i_0= 5280 і i = 1541 кДж/кг — ентальпії газової суміші при параметрах перед входом у колону синтезу (p = 30 МПа і T = 308 К) і при параметрах навколишнього середовища (p_0= 0,1 МПа і T_0— 298 К); s= 2,81 і s_0 = 7,12 кДж/(кг·К) — ентропія азотоводневої суміші при параметрах перед входом у колону синтезу і при параметрах навколишнього середовища; $M_{\text{аво}}$ — молярна маса азотоводневої суміші вказаного складу (розрахована за умови, що молярні об'єми компонентів газової суміші однакові)!

$M_{\text{аво}}$ = 2 · 0,7245 + 28 · 0,2415 + 17·0,034 = 8,79.

Енергетичний баланс агрегату складено за результатами розрахунку ентальпій потоків речовини. Наприклад, енергія азотоводневої суміші перед колоною синтезу

$$E_{\text{аво}} = (m_{NH_3} m_{\text{г.сум}}/24)i = (1360 \cdot 4070/24)5280 = 1216{,}3 \cdot 10^6 \text{ кДж/год}.$$

Енергетичну й ексергетичну діаграми усіх вхідних і вихідних потоків речовини й енергії наведено на рис. 9,3. На основі одержаних

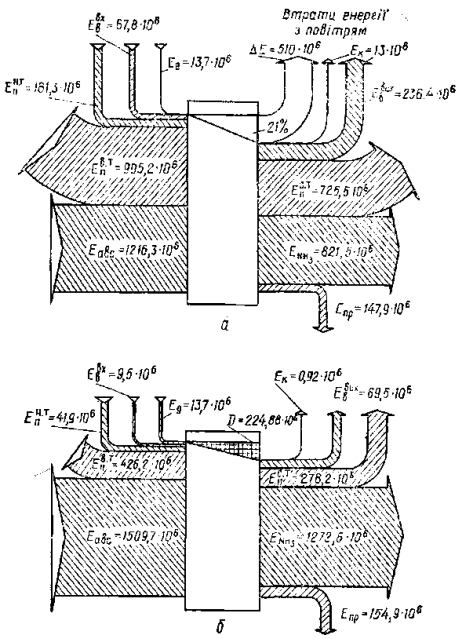


Рис. 9.3. Енергетична (о) та ексергегичпа (б) діаграми потоків в агрегаті синтезу аміаку потужністю 1360 т/добу (стадії компресії азото- водневої суміші, синтезу і виділення аміаку)

балансових співвідношень розраховані загальні ексергетичиий η_E і енергетичний $\eta_{\text{Е}}$ ККД системи:

$$\eta_E = \frac{\sum E^{\text{вих}}}{\sum E^{\text{вх}}}; \eta_{\text{Е}} = \frac{\sum \text{Е}^{\text{вих}}}{\sum \text{Е}^{\text{вх}}}$$

де $\sum E^{\text{вх}}, \sum E^{\text{вих}}$ і $\sum \text{Е}^{\text{вх}}, \sum \text{Е}^{\text{вих}}$ – відповідно сумарні ексергії й енергії усіх вхідних і вихідних потоків.

$\sum \text{Е}^{\text{вх}} = 2454{,}3 \cdot 10^6$ кДж/год; $\sum \text{Е}^{\text{вих}} = 1944{,}3 \cdot 10^6$ кДж/год

Втрати енергії $\Delta E = 510 \cdot 10^6$ кДж/год; енергетичний ККД $\eta_{\text{Е}}$ **= 0,79.**

$\sum E^{\text{вх}} = 2001 \cdot 10^6$ кДж/год; $\sum E^{\text{вих}} = 1776{,}12 \cdot 10^6$ кДж/год.

Втрати ексергії $D = 224{,}88 \cdot 10^6$ кДж/год; ексергетичиий ККД $\eta_E = 0{,}88$.

Одержані для агрегату в цілому величини η_E і $\eta_{\text{Е}}$ свідчать нібито про досить високий ступінь його термодинамічної досконалості. Проте категоричність такого висновку в даному випадку не виправдана. Справа в тому, що в агрегаті синтезу аміаку, як і в багатьох інших виробництвах неорганічних речовин великої потужності, абсолютні величини потоків ексергії на вході в установку і на виході з неї дуже великі. Внаслідок цього при інженерних розрахунках помилки при визначенні відносно невеликих вграт ексергії за ексергетичним балансом хіміко-технологічних процесів можуть бути значно більшими, ніж сама величина втрат. Наприклад, в агрегаті синтезу аміаку ексергія пари високого тиску в ході процесу зменшується мало (це зумовлено специфікою всього аміачного виробництва), тому втрати ексергії незначні порівняно з абсолютною величиною ексергії потоків пари. Те саме стосується хімічної ексергії азотоводиевої суміші, яка майже повністю переходить в ексергію аміаку і продувальних газів.

Точність і вірогідність результатів розрахунку втрат ексергії можна підвищити, якщо з аналізу за методом Гюї-Стодоли виключити великі за абсолютною величиною потоки ексергії, які в ході процесу не змінюються, тобто не зазнають енергетичних трансформацій. Це дає змогу розрахувати так звані цільові ексергетичпі ККД $\eta_E^{\text{ц}}$, що характеризують термодинамічну ефективність процесів з позицій виробництва ними ексергії.

В агрегаті синтезу аміаку, зокрема, такий підхід дає можливість враховувати тільки ту частину хімічної ексергії вихідної азотоводиевої суміші, яка повністю перейде в теплоту (не враховується решта її, що переходить у хімічну енергію аміаку і продувальних газів). На вході у відділення компресії враховується тільки та ексергія пари високого тиску, що використовується в процесі:

$\Delta E_{\text{П}} = E_{\text{П}}^{\text{в.т}} - E_{\text{П}}^{\text{сер.т}}$.

Тоді для агрегату синтезу аміаку

$$\eta_E^{\text{ц}} = \frac{E_{\text{пр}}^{\text{ф}} + E_{NH_3}^{\text{ф}} + \Delta E_{\text{в}}}{\Delta E_{\text{п}} + E_{\text{п}}^{\text{н.т}} + E_{\text{авс}}^{\text{ф}} + \Delta E_{\text{авс}}^{\text{х}} + E_{\text{е}}} = 0{,}26,$$

де $\Delta E_{\text{в}}$ — ексергія гарячої води, одержана в процесі; $E_{\text{пр}}^{\text{ф}}$, $E_{NH_3}^{\text{ф}}$ і $E_{\text{авс}}^{\text{ф}}$ — фізичні ексергії відповідно продувальних газів, аміаку й азотоводневої суміші; $\Delta E_{\text{авс}}^{\text{х}}$ — хімічна ексергія азотоводневої суміші, що перетворилася на інші види ексергії.

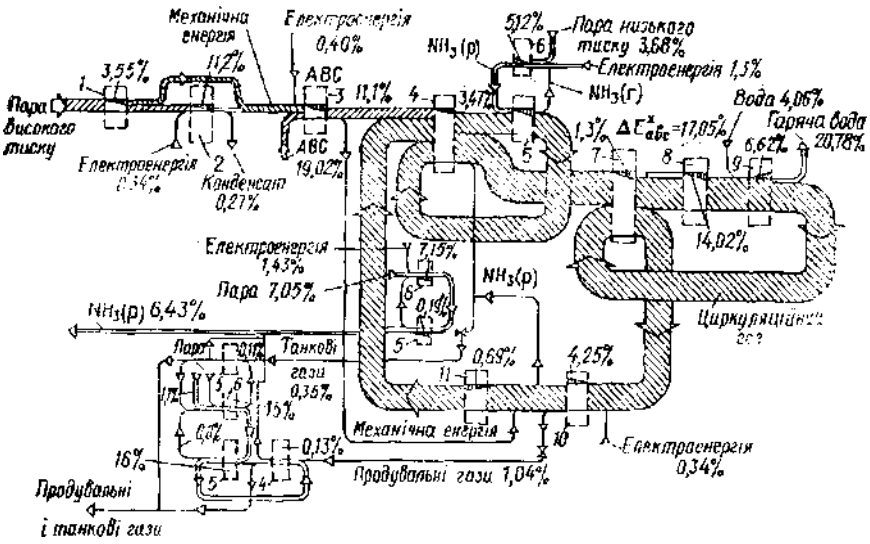


Рис. 9.4. Діаграма потоків ексергії в агрегаті синтезу аміаку:
1 — турбіна з протитиском; *2* — конденсаційна турбіна; *3* — компресор. 4 — конденсаційні колони; 5 — випарники; *6* — адсорбційні холодильні установки; *7* — виносний теплообмінник; *8* — колона синтезу; *9* — водопідігрівник; *10* —повітряний конденсатор) *11* — циркуляційний ступінь компресора

Знайти причини низької величини $\eta_E^{\text{ц}}$, а отже, і термодинамічної недосконалості агрегату, визначити можливості вдосконалення процесу синтезу аміаку можна шляхом аналізу втрат від необоротності на основі ексергетичних балансів окремих вузлів (елементів) схеми.

Ексергетичний аналіз агрегату, виконаний за умовами, що прийняті в розрахунку величини $\eta_E^{\text{ц}}$, представлений діаграмою потоків ексергій на рис. 9.4. Сума ексергій, що підводяться до агрегату, прийнята за 100 %. Вихідні потоки і втрати ексергій виражені в процентах від підведеної ексергії.

В табл. 9.1 наведено втрати ексергії від необоротності процесів в основних вузлах схеми, а також їх ексергетичні ККД $\eta_E^{\text{ц}}$.

В основному на показники процесу впливає ефективність роботи парової турбіни, компресора і колони синтезу — їх частка становить близько 59 % усіх втрат ексергії в агрегаті. Втрати ексергії на ступені протитиску парової турбіни ($11{,}9 \cdot 10^9$ кДж/год) є внутрішніми втратами, що пов'язані з розширенням водяної пари. Втрати на конденсаційному ступені в 3 рази більші ($37{,}58 \cdot 10^6$ кДж/год), причому $6{,}4 \cdot 10$ кДж/год з них — це зовнішні втрати в конденсаторі турбіни, їх можна зменшити при більш глибокій утилізації низькопотенціальної теплоти.

Втрати ексергії в компресорі азотоводневої суміші складаються із внутрішніх (втрати при стисненні) і зовнішніх ($2{,}3 \cdot 10^6$ кДж/год) у міжступінчастих повітряних холодильниках.

Найбільші втрати ексергії в колоні синтезу аміаку — $55{,}93 \cdot 10^6$ кДж/год. З них $9{,}09 \cdot 10^6$ кДж/год припадає на внутрішній теплообмінник. Ці втрати можна зменшити, якщо зменшити кінцеву різницю температур у теплообміннику. В каталізаторній коробці відбувається по відношенню до вихідної азотоводневої суміші реакція девальвації, що супроводжується

виділенням теплоти. Щоб зменшити втрати ексергії, що виникають внаслідок необоротності цього термодинамічного процесу, в зоні каталізу необхідно підвищити температуру. Проте цей захід недоцільний із-за зниження рівноважного виходу цільового продукту (аміаку).

Ексергетичні втрати у водопідігрівнику (21,49 $\cdot 10^6$ кДж/год) можна зменшити, якщо зменшити в ньому кінцеву різницю температур (підвищити температуру води на виході з водопідігрівника). При цьому ексергетичний ККД водопідігрівника, що є відношенням величини збільшення ексергії води до величини ексергії газу, підвищиться.

В цілому, незважаючи на низький $\eta_E^{ц}$, резерви термодинамічного вдосконалення процесу невеликі. Втрати ексергії можна зменшити тільки при істотній зміні технологічного і

Таблиця 9.1, Втрати ексергії в основних вузлах агрегату синтезу аміаку а двоступінчастою конденсацією

Вузол агрегату	Втрати ΔE	%	$\eta_E^{ц}$
Турбіна з протитиском	11,90	2,82	0,0
Компресор стиснення	37,12	1,88	0,37
циркуляції	2,3	1,88	0,0
Водопідігрівник	21,8	2,0	0,46
Колона синтезу теплообмінник	9,0	5,14	0,13
каталізаторна коробка	46,5	5,17	0,24
Конденсатор	14,9	1,32	0,34
Конденсаційна колона і Абсорбційна холодильна установка (АХУ)	13,5	1,6	0,6
вторинної конденсації	17,7	1,4	0,6
охолодження аміаку	24,9	1,0	0,6
виморожування аміаку	3,2	0,6	0,6
Дроселювання з 30до4МПа продувальних газів аміаку	3,4	0,6	0,6
Всього	247,33	100,0	

конструктивного оформлення агрегату.

9.6.4. Ексергетичний аналіз виробництва мінеральних добрив

Основні антропогенні витрати енергії в рослинництві (на виробництво і застосування добрив, обробіток землі, збирання врожаю тощо) припадають на мінеральні добрива (більше ніж 40 *%),* Отже, використовуючи найбільш вигідний в ексергетичному плані технологічний спосіб добування даного виду добрив, можна вибрати технологічну схему з оптимальною витратою енергії, менше розсіювати в навколишнє середовище енергетичні запаси Землі і зменшити витрати енергії на виробництво продуктів землеробства.

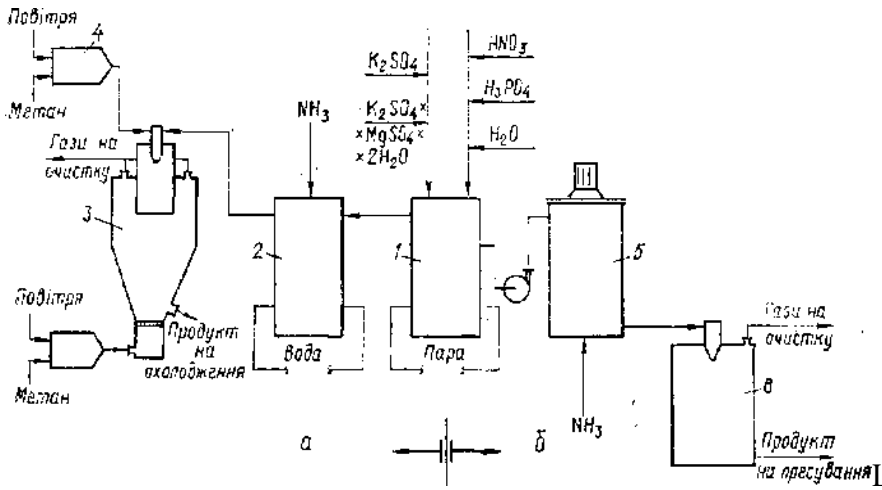
Розглянемо порівняльну ексергетичну ефективність двох технологічних схем виробництва комплексних безхлорних NPKMg-добрив (1 : 0,2 : 3 : 0,5). За першою схемою (рис. 9.5, *а),* в суміші азотної (55 %-й розчин) і фосфорної (73 %-й розчин) кислот при 333 К розчиняють K_2SO_4 і калімагнезію $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2H_2O$. Вологість

пульпи у змішувачі *1* доводять до 30-35 *%,* цим забезпечується її рухливість після нейтралізації кислот газоподібним аміаком при 378 К в нейтралізаторі-сатураторі *2* барботажного типу. Потім пульпа надходить у розпилювальну сушарку-грауулятор з киплячим шаром (РКШГ) *3*, куди подаються також топкові гази від печей *4*, що працюють на природному газі.

За другою схемою (див. рис. 9.5, *б),* калійні і магнієві солі розчиняються в такій самій суміші кислот у змішувачі *1* при температурі 333 К й обробляються в непроточному для газів автоклаві *5* аміаком під тиском. Добута водна суспензія при високій температурі розпилюється форсункою в сушарці-розпилювачі *6*. Високодисперсний продукт гранулюється пресуванням.

Рис. 9.5. Схеми добування комплексних добрив із сушінням в апараті РКШГ *(а)* та автоклавним методом (б):

.*1* — змішувач; 2 — нейтралізатор-сатуратор; *3* — РКШГ; *4* — топки; *5* — нейтралізатор-автоклав; *6* — сушилка-розпилювач



Щоб звести процеси до однакових умов, приймемо, що газоподібний аміак має тиск 1 МПа, сировина і продукт перебувають при температурі 298 К; підведення електроенергії для привода насосів, мішалок та іншого технологічного устаткування в розрахунках не враховується. Затрати теплової енергії на сушіння пульпи в РКШГ становлять 3,3 МДж на 1 кг випареної вологи. Питома прихована теплота пароутворення технологічних розчинів прирівнюється до такого самого показника для чистої води (2,25 МДж/кг) при 373 К і 0,1 МПа. Затрати енергії на пресування порошкоподібного продукту дорівнюють 11 кВт · год/т продукту при його вологості 1,5—2,2 %. Питома теплота згоряння метану становить 55,644 МДж/кг. Результати розрахунку матеріального балансу виробництв, що розглядаються, наведено в табл. 9.2.

Виходячи з балансу термічної ексергії на одиницю маси продукту

$$e_0 = e_{\text{прод}} - e_{\text{пал}} + \sum \Delta e \pm A_p,$$

обчислювали загальний ексергетичний ККД процесів:

$$\eta_E = \frac{e_{\text{прод}}}{e_0 + e_{\text{пал}} + A_p}$$

де e_0 і $e_{\text{прод}}$ — ексергії сировини і продуктів; $e_{\text{пал}}$ — ексергія використаного палива; $\sum \Delta e$ —сума втрат ексергії; A_p — виконана або спожита робота.

Величина $e_{\text{прод}}$ складається в даному разі тільки з ексергії твердого добрива, оскільки водяна пара і вихлопні гази, що утворюються, корисно не застосовуються (в їх застосуванні криються резерви підвищення η_E процесів).

Хімічна ексергія речовин, що беруть участь у процесах, становить, кДж/кг: H_2O_p — 175;

Таблиця 9.2. Матеріальний баланс технологічних схем

Речовина	Прибуток, кг/т продукту	Вихід, *кг/т* продукту
H_3PO_4 (100 %)	25,0	
HNO_3 (100 %)	192,7	—
H_2O (кислот)	166,8	—
K_2SO_4	505,3	505,3
$MgS0_4 \cdot 2H_2O$	177,5	
NH_3	58,5	–
$H_2O_{дод}$ *(а)*	265,0	—
NH_4NO_3	–	244,7
$NH_4H_2PO_4$		14,7
$(NH_4)_2HPO_4$	—	16,8
$MgS0_4 \cdot 4H_2O$	—	218,4
$H_2O_{вип}$ (а)	–	390,9
$H_2O_{вип}$ (б)	—	125,8

Примітка. Тут і далі індексами (а), (б) позначають тип схеми, наведеної на рис. 9,5.

Таблиця 9.3. Ексергетичний баланс і ККД

Стаття ексергії	Тип схеми	Ексергія, МДж/т продукту
e_0	а	1579,5
	б	1533,1
$e_{пал}$(для добування пари[1])	а	236,2
	б	137,8
$e_{прод}$	а, б	1190,6
$e_{пал}$(для сушіння)	а	1289,8
	б	—
$\sum \Delta e$	а	1915,0
	б	519,9
A_p (пресування)	б	39,6
η_E,%	а	38,3
	&	69,6

[1] Ексергія палива, що витрачається для добування пари, яка використовується для нагрівання суміші вихідних кислот в апараті 1;

HNO_3 (55%-й розчин) — 429,4; H_3PO_4 (73 %-й розчин) — 933,15; $K_2SO_{4тв}$ — 181,9; $MgSO_4 \cdot 2H_aO$ — 365,67; $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ — 270; $NH_4NO_{3тв}$— 3746,59; $NH_4H_2PO_4$ — 2790,31; $(NH_4)_2HPO_4$ — 4855,81; CH_4 — 52 281,88. Фізична ексергія NH_3 при тиску 1 МПа становить 355,6, а термічна — 20073,53 кДж/кг.

Таблиця 9.4. **Результати обчислення витрат ексергії усіх видів переробки при виробництві фосфоровмісних добрив**

Фосфоровмісні добрива	Витрати ексергії на виробництво 100% P_2O_5, МДж/т
Простий суперфосфат	
з апатитового концентрату (39,4 % $P_2O_в$)	38 199
з каратауського фосфориту (24,5 % P_20_5)	40 076
Амофос	
з апатитового концентрату	64 234
з каратауського фосфориту	92 992
Термофосфати	
знефторені плавлені з каратауської	
фосфоритної муки (26,5 % $P_йO_й$) плавлені	25 750
кальцієво-магнієві з ковдорської апатитової сировини	24 490

* Без урахування затрат на виробництво аміаку.

Чере відсутність даних про склад калімагнезії умовно прийняли, що вона складається з сульфату калію і відповідного кристалогідрату сульфату магнію. Результати розрахунків (табл. 9.3) свідчать про те, що термодинамічні показники схеми *(б)* значно кращі, ніж схеми *(а)*.

Цікавий висновок випливає із порівняльних ексергетичних розрахунків двох методів виробництва фосфоровмісних добрив — **екс**тракційного і термічного. Існує думка, що перший метод потребує невеликих витрат енергії (оскільки кислотне розкладання природних фосфатних руд — процес екзотермічний), а другий — надто енергомісткий. Проте розрахунок витрат ексергії для повної технологічної переробки фосфатної руди, в яку входять її добування, транспортування і збагачення, а також для добування сірчаної руди, виробництва сірчаної і фосфорної кислот, фосфоровмісних добрив, склад відвалів фосфогіпсу і відходів збагачення сірчаних і фосфорних руд, свідчить на користь високотемпературних систем виробництва термічних фосфатів (термофосфатів) (табл. 9.4).

З даних табл. 9.4 бачимо, що при виробництві термофосфатів витрачається у 1,5—3 рази менше ексергії, ніж при виробництві суперфосфату й амофосу. Крім того, високотемпературні схеми мають ще більші резерви для підвищення ексергетичної ефективності (η_E = 0,26...0,38) за рахунок нагрівання сировини відхідними газами й утилізації теплової енергії розплавів. Для об'єктивності зауважимо, що значні резерви є і при екстракційній переробці фосфатної сировини, оскільки ексергетичні ККД становлять: при збагаченні природних фосфатів — 0,02; при виробництві сірки — 0,57; сірчаної кислоти — 0,25; екстракційної фосфорної кислоти із вмістом P_2O_5 52 % — 0,39; амофосу з апатитового концентрату — 0,35.

9.6.5. Ексергетичний аналіз способів рекуперації сірки із фосфогіпсу

У багатьох країнах при виробництві мінеральних добрив стикаються з дефіцитом сірчаної кислоти. Одночасно загострилися проблеми забруднення навколишнього середовища відходом виробництва фосфорних добрив — фосфогіпсом (ФГ). Значну кількість сірки, необхідної для виробництва сірчаної кислоти, можна регенерувати з ФГ ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Незважаючи на те, що цей процес пов'язаний з великими затратами енергії, його широка реалізація у виробництві неминуча, що випливає з безперечної необхідності екологічного захисту навколишнього середовища і поповнення ресурсів сірки.

На цей час у нашій країні і за рубежем запропоновано й випробувано кілька

технологічних способів рекуперації сірки із ФГ (у вигляді SO_2, $(NH_4)_2SO_4$ або чистої сірки) з одночасним одержанням різних побічних продуктів (оксиду кальцію, цементного клінкеру тощо). Надзвичайно важливо мати об'єктивну оцінку їх енергетичної ефективності. Для цього було використано ексергетичний метод аналізу запропонованих технологій.

Розглянемо чотири основні технологічні схеми регенерації сірки з ФГ (з виділенням її в газову фазу) з одержанням:

V — сірки й оксиду кальцію (вапна);

VI — сірчистого газу і вапна;

VII — сірчистого газу, цементного клінкеру і гарячої води;

VIII — сульфату амонію і карбонату кальцію (крейди).

Щоб мати порівнювані результати, ексергетичний аналіз схем виконано для порівнянних умов, тобто хімічний склад використаної сировини (табл. 9.5) і вологого ФГ (масовий вміст, %: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 65,5; $Ca_{10}(PO_4)_6F_3$ — 1,5; H_3PO_4 — 0,7; Fe_2O_3 - 0,3; $A1_2O_3$ - 0,6; SiO_2 — 1,1; $H_2O_{вільна}$ — 30,39) вважають однаковим.

Хімічна ексергія (нульова) різних видів сировини, що є сумішшю різних речовин, розрахована для ідеальних розчинів. Ексергетичні характеристики індивідуальних речовин запозичені з довідкової літератури. Ексергія вихлопних газів обчислена як сума фізичної і хімічної ексергій. Збільшення ексергії холодоагентів (води, повітря) визначено за формулами (9.6) і (9.8). У розглянутих технологіях було застосовано двохстадійну сушку вологого ФГ з добавлянням сірчаної кислоти для видалення залишкового фтору.

Ексергетичні баланси процесів I—IV подано в табл. 9.6. До неврахованих в основних статтях балансу зовнішніх втрат ексергії віднесено охолодження водою або повітрям апаратів і трубопроводів з низькою за проектом теплонапругою. Внутрішні втрати ексергії спричинені необоротними фізичними і хімічними процесами, такими як спалювання палива, змішування індивідуальних речовин тощо.

Таблиця 9.5. **Склад сировини, що використовується**

Сировина	Масова частка, %								
	H_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	C	CaO	$CaSO_4$	CH_4	H_2SO_4
Піритний недогарок	6	75	9	10	—	—	—	—	—
Трепел	—	4	6	90	—	—	—	—	—
Глина	20	6	10	64	—	—	—	—	—
Вапняне молоко	90	—	—	—	—	10	—	—	—
Вугілля	—	—	—	—	90	—	10	—	—
Кокс	—	—	—	—	96	—	—	—	—
Сірчана кислота	—	—	—	—	—	—	—	—	100
Природний газ	—	—	—	—	—	—	—	100	—

Таблиця 9.6. **Витратні коефіцієнти та ексергетичні баланси процесів I—IV**

Стаття ексергетичного балансу	Витратний коефіцієнт, кг/т фосфогіпсу				Ексергія, МДж/т фосфогіпсу				Ексергія, % від п		
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III
Прибуток ексергії											
Речовина											
Фосфогіпс	1000	1000	1000	1000	142,9	142,9	142,9	142,9	3,12	1,74	1,7
Природний гіпс	35	—	—	—	5,2	—	—	—	0,11	—	—
Глина	54,8	—	67	—	11,6	—	162,7	—	0,23	—	2,0
Піритний недогарок	—	—	7	—	—	—	1,7	—	—	—	0,0
Трепел	—	—	24	—	—	—	3,4	—	—	—	0,0
Аміак (0,1 МПа)	—	—	—	134	—	—	—	2734,8	—	—	—
Оксид вуглецю (IV) (0,1 МПа)	—	—	—	173	—	—	—	79,3	—	—	—
Оксид кальцію	0,8	0,8	—	—	1,8	1,8	—	—	0,04	0,02	—
Сірчана кислота	15,4	2050,4	1040	20,4	27,3	3487,7	1795,8	34,1	0,60	42,35	22,1
Вода	45,4	102	1000	1628	7,9	17,8	175,0	284,9	0,18	0,22	2,1
Кокс	135,2	—	44	—	2275,9	—	505,0	—	49,67	—	6,2
Мазут	—	—	115	—	—	—	4923,1	—	—	—	60,6
Вугілля	—	—	—	86,5	—	—	—	1352,2	—	—	—
Природний газ	27	85,3	—	—	1969,8	4481,9	—	—	42,98	54,42	—
Стиснуте повітря (0,8 МПа)	—	—	700	—	—	—	126,4	—	—	—	1,5
Гріюча пара (0,5 МПа)	—	—	—	637	—	—	—	564,5	—	—	—
Електроенергія, кВт·год	38,9	28,7	77,5	42,2	140	103,3	279,1	151,9	3,07	1,25	3,4
Разом $\Sigma E_{приб}$					4582,4	8235,4	8115,1	5044,6	100	100	100

Стаття ексергетичного балансу	Ексергія, МДж/т фосфогипсу				Ексергія, % від		
	I	II	III	IV	I	II	
	Ексергія продуктів						
Сірка тверда	1794,4	—	—	—	39,16	—	
Оксид кальцію (вапно)	473,0	443,3	—	—	10,32	5,38	
Оксид сірки (IV)	—	1133,5	1116,8	—	—	13,76	1
Сірчана кислота (93 %)	—	3455,6	1765,4	—	—	41,96	2
Портландцемент	—	—	279,6	—	—	—	
Гаряча вода	—	—	529,5	—	—	—	
Сульфат амонію	—	—	—	2586,2	—	—	
Карбонатний кек (крейда)	—	—	—	58,4	—	—	
Разом $\Sigma E_{прод}$	2267,4	5032,4	3691,3	2644,6	49,48	61,10	4
	Зовнішні втрати ексергії						
Гази							
сушіння ФГ	190,6	190,6	152,4	—	4,16	2,31	
кальцинація ФГ	—	68,9	15,7	—	—	0,84	
сушіння глини і недогарку	6,8	—	5,8	—	0,15	—	
Процеси							
Охолодження труби-сушарки	37,9	37,9	36,3	—	0,83	0,46	
Охолодження барабанної сушарки	2,4	33,9	7,7	41,3	0,05	0,41	
Конденсація сірки	108,0	—	—	—	2,36	—	
Охолодження сірки	1,0	—	—	—	0,02	—	
висушеної сировини	—	—	5,0	—	—	—	
шахтної печі	127,3	—	—	—	2,78	—	
вапна	6,6	187,1	—	—	0,14	2,27	
печі КІП	—	208,1	—	—	—	2,53	
печі випалювальної	—	—	814,4	—	—	—	1
топок	—	—	—	96,7	—	—	
Охолодження й осушування оксиду сірки (IV)	—	542,4	16,2	—	—	6,59	
Охолодження клінкеру	—	—	15,1	—	—	—	

Продовження табл. 9.6

Стічні води абсорбції фторгазів	1,8	1,8	—	—	0,04	0,02	—	—
Втрати оксиду сірки (IV)	—	5,8	—	—	—	0,07	—	—
Промивні води	—	—	182,2	193,2	—	—	2,24	3,62
Конденсат від випарювання	—	—	—	118,0	—	—	—	2,21
Оксид вуглецю (IV) з донейтралізатора	—	—	—	4,1	—	—	—	0,08
Гази сушіння								
сульфату амонію	—	—	—	93,6	—	—	—	1,75
кеку крейди	—	—	—	294,2	—	—	—	5,50
Охолодження								
сульфату амонію	—	—	—	12,0	—	—	—	0,23
кеку крейди	—	—	—	5,7	—	—	—	0,11
пульпи сульфату амонію на центрифузі	—	—	—	4,9	—	—	—	0,09
розчину сульфату амонію	—	—	—	100,9	—	—	—	1,89
вугільного шлаку	—	—	—	4,0	—	—	—	0,10
Разом $\Sigma\Delta E_{зовн}$	482,4	1276,5	1250,8	968,6	10,53	15,50	15,42	18,17
Інші втрати ексергії								
Внутрішні і невраховані зовнішні втрати ексергії	1832,6	1926,5	3173,0	1731,4	39,99	23,40	39,10	32,35
Загальний ексергетичний ККД $\eta_E = \Sigma E_{прод}/\Sigma E_{приб}$	0,495	0,611	0,455	0,495				
Частинний[1] ексергетичний ККД $\eta'_E = \Sigma E_{ціл.прод}/\Sigma E_{приб}$	0,495	0,332	0,304	0,495				

[1] У розрахунках береться до уваги ексергія тільки цільових продуктів (їх названо при позначенні чотирьох технологічних схем утилізації фосфогіпсу, див. с. 195). Крім того, для схем II і III не враховується прибуток ексергії з сірчаною кислотою, що вводиться в процес для осушування оксиду сірки (IV).

Розраховані ексергетичні баланси дають змогу намітити шляхи вдосконалення технологічних схем, що розглядаються, їх апаратурного оформлення. Насамперед, легко помітити, що ексергія самого ФГ становить лише незначну частку (1,74—3,25 %) загального приходу ексергії, тобто раціональне використання саме залученої ексергії визначає вдосконалення процесу утилізації ФГ. Разом з тим в усіх розглянутих технологічних схемах реальних шляхів підвищення ексергетичної ефективності процесу небагато. Серед них нагрівання повітря для сушки і кальцинації ФГ за рахунок потоків газоподібних, рідких і твердих речовин (схеми I—III), що некорисно охолоджуються, охолодження сушильного і пічного устаткування для зменшення втрат теплоти в навколишнє середовище повітрям, яке згодом використовується (схеми I—IV), використання ексергії промивних вод, газів сушіння ФГ, конденсату стадії випарювання розчину сульфату амонію (схема IV). Більшість інших ексергетичних потоків мають низькі параметри, що робить нераціональною рекуперацію з них ексергії.

Щоб мати чіткий висновок про найвищу порівняльну ефективність схем, результати ексергетичного аналізу (див, табл. 9.6) слід доповнити техніко-економічними розрахунками.

Запитання і задачі для самостійної роботи

16. В чому полягають особливості і переваги енергетичного аналізу суспільного виробництва?

17. Які принципові обмеження враховуються при встановленні ступеня термодинамічної досконалості хіміко-технологічних процесів на основі тільки першого закону термодинаміки?

18. Поясніть поняття «ексергія».

19. Дайте порівняльну характеристику ексергії й енергії.

20. Які існують складові ексергії?

21. Поясніть фізичний зміст складових, що входять у рівняння для фізичної ексергії речовини в потоці.

22. Побудуйте і проаналізуйте графічну залежність ексергетичної цінності теплоносія від співвідношення температур теплоносія і навколишнього середовища.

23. В яких випадках необхідно ввести поняття про хімічну ексергію речовини?

24. Що таке «речовина відліку»?

25. Які складові включає термічна ексергія?

26. Що є першопричиною внутрішніх втрат ексергії?

27. В чому полягають відмінності енергетичних і ексергетичних балансів хіміко-технологічиих процесів?

28. Чому ексергетичний ККД дозволяє найбільшою мірою встановити ступінь термодинамічної досконалості хіиміко-технологічної системи?

29. Розрахуйте термічну ексергію 150 кг водяної пари, що викидається при P = 0,15 МПа і T = 423 К в навколишнє середовище з параметрами P_0 = 0,0014 МПа 1 T_0= 298 К.

30. Визначте ексергію 250 м^3 повітря, що викидається при T = 313 К і P = 0,6 МПа в навколишнє середовище з параметрами P_0 = 0,1 МПа, T_0 = 298 К.

Список рекомендованої літератури

5. *Зинюк Р. Ю., Позик М. Е.* **Эксергетический анализ основных производств технологии неорганических веществ.— Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1981.— 44 с.**

6. *Сафронов В. С., Гладышев Н. Г., Измайлов В. Д.* **Эксергетический анализ процессов в химических реакторах.— Куйбышев : Куйбышев, политехн, ин-т, 1984.— 84 с.**

7. *Позик М. Е., Зинюк Р. Ю.* **Физико-химические основы неорганической технологии.— Л. : Химия, 1985.— С. 61—73.**

8. *Гроссман П.* **Эксергия и диаграмма потоков энергии, пригодной для технического использования // Вопр. термодинамического анализа (эксергетический метод) : Сб. / Под ред. В. М. Бродянского.— М. : Мир, 1985.— С. 28—43.**

Розділ 10

КІНЕТИКА ГОМОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

10.2. Гомогенні і гетерогенні реакції

Щоб вибрати спосіб управління хіміко-технологічним процесом і конструкцію хімічного реактора, крім інших факторів треба знати також склад реакційної системи. Залежно від фазового складу реагентів і продуктів реакції розрізняють гомогенні і гетерогенні хімічні реакції.

Хімічні реакції, що відбуваються в межах однієї фази (газоподібної чи рідкої), називаються *гомогенними.* Наприклад, окислення оксиду азоту (II) киснем повітря при добуванні азотної кислоти вважається гомогенною газофазною реакцією, а взаємодія у водному розчині хлориду натрію й ортофосфорної кислоти — гомогенною рідкофазною реакцією.

Гетерогенні хімічні реакції відбуваються за участю часточок, що знаходяться в двох або більше фазах. Розрізняють двофазні системи «газ — рідина», «газ — тверда речовина», «рідина — тверда речовина», «рідина — рідина» (що не змішуються), «тверда речовина — тверда речовина», а також варіанти трифазних реакційних систем. Приклади гетерогенних реакцій: взаємодія сірководню з поглиначем ДІАП-10 на основі оксиду цинку ($H_2S + ZnO = ZnS + H_20$) при очистці природного газу від сірчистих сполук у виробництві синтез-газу, випалювання фосфатної сировини з розкладанням карбонатів і вигорянням органічних домішок, розкладання фосфоритів сірчаною, азотною, гексафторкремнієвою, фосфорною та іншими кислотами.

Іноді практикують розділення понять гомо- і гетерогенності та гомо- і гетерофазності процесів. Дійсно, в гетерогенному хімічному процесі реагуючі речовини і продукти реакції можуть перебувати в одній фазі. Так, синтез аміаку

$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$

відбувається на поверхні каталізатора (наприклад, СА-2). Проте реагенти і продукт реакції перебувають в одній газовій фазі над поверхнею каталізатора. Отже, синтез аміаку є *гомофазним гетерогенним процесом.*

Можливі і такі випадки, коли реагуючі речовини перебувають у різних фазах, але реакція між ними гомогенна. Для прикладу наведемо реакцію добування нітрозним способом сірчаної кислоти з оксиду сірки (IV), що входить до складу сірчистого газу. Незважаючи на те, що нітроза (розчин оксидів азоту у водних розчинах сірчаної кислоти) і сірчистий газ утворюють дві фази, реакція

$2HNO_2 + SO_{2розчин} \rightarrow H_2SO_4 + 2NO_{розчин}$

є гомогенною, оскільки в реакцію кислотоутворення вступає розчинений у нітрозі SO_2. Величина енергії Гіббса (ΔG_{353} == 6620 кДж/моль) свідчить про те, що реакція утворення H_2SO_3

$SO_{2газ} + H_2O \rightarrow H_2SO_{3розчин}$

в технологічних умовах неможлива. Отже, гетерогенною в процесі утворення сірчаної кислоти є не хімічна реакція, а передуюча їй нехімічна стадія — фізична абсорбція SO_2 з сірчистого газу нітрозою:

$SO_{2газ} \leftrightarrow SO_{2розчин}$

Таким чином, кислотоутворююча стадія нітрозного способу добування сірчаної кислоти належить до *гетерофазних гомогенних процесів.*

Гашення вапна в аміачній технології кальцинованої соди

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$,

коли реакція відбувається на межі поділу CaO і H_2O, а компоненти її утворюють три фази, є *гетерогенним гетерофазним процесом.*

Разом з тим існуючу в науковій літературі класифікацію хімічних реакцій з названих ознак можна спростити і звести її до гомо- і гетерогенності хімічних реакцій, якщо ввести поняття про фази і межу (поверхню) поділу фаз як структурних елементів хімічної системи. Тоді гетерогенність однозначно визначатиметься участю в реакції часточок, що складаються принаймні з двох структурних елементів хімічної системи за умови локалізації реакції на

одному з них (наприклад, на поверхні поділу фаз). В цьому випадку другий структурний елемент (наприклад, газова фаза) є ніби місткістю для реагентів і продуктів реакції.

Окремим випадком є *гомогенно-гетерогенні хімічні процеси,* в яких відбувається складна багатостадійна хімічна реакція з гомогенними і гетерогенними стадіями. Такий характер має, наприклад, радикально-ланцюгова реакція в суміші газів, окремі стадії якої (ініціювання, обривання ланцюга) розвиваються на стінках реактора, тобто відбуваються за участю часточок цього хімічно активного структурного елемента хімічної системи.

10.1.3. **Відкриті і замкнуті хімічні елементихіміко-технологічних систем**

У системному підході, до хіміко-технологічного виробництва терміном «система» позначається виробництво в цілому (як об'єкт дослідження й управління).

Система — це об’єкт, що взаємодіє з зовнішнім середовищем і має складну внутрішню будову, велику кількість складових частин і елементів, які взаємозв’язані матеріальними, енергетичними та інформаційними потоками і діють як єдине ціле.

Якщо застосувати це визначення до хіміко-технологічних систем (ХТС) [9] хімічне перетворення речовини, що відбувається в реакторі, слід розглядати як *елемент ХТС,* її *самостійну й умовно неподільну одиницю.* Зв’язок між елементами забезпечується потоками речовини та енергії. У самому ж елементі відбувається перетворення цих потоків.

Хімічний елемент ХТС буде повністю визначеним, якщо задані сукупність речовин і хімічних реакцій, особливості зовнішніх зв’язків з середовищем і такі параметри, як температура, концентрації речовин і їх розподіл. Для гетерогенних хіміко-технологічних процесів до цього функціонального визначення елемента слід додати інформацію про фазовий склад, об’єм окремих фаз і величину їхньої поверхні поділу.

Принципи системного підходу націлюють на вивчення тільки суттєвих властивостей хімічного елемента, які визначають його взаємодію з іншими елементами ХТС чи впливають на властивості системи в цілому. Ця орієнтація на розглядання елемента тільки як структурного підрозділу ХТС не повинна впливати на завдання глибокого вивчення його внутрішніх властивостей, що визначають характер зовнішніх виявів хімічного елемента системи.

За особливостями матеріальних зв’язків (обмінами речовиною) з іншими елементами ХТС або навколишнім середовищем розрізняють *відкриті і замкнуті* (закриті) хімічні елементи ХТС.

У замкнутих хімічних елементах ХТС обмін речовиною з навколишнім середовищем відсутній. На початку процесу в замкнутий елемент вводять деяку кількість вихідних речовин, які далі зазнають різних хімічних перетворень — переходять у проміжні речовини і продукти реакції, але всі ці речовини до закінчення процесу залишаються в межах елемента, тобто не виводяться з реакційної посудини, наприклад з хімічного реактора ідеального змішування періодичної дії (РІЗ-П). В замкнутих (закритих) хімічних елементах ХТС концентрації компонентів реакційної суміші змінюються внаслідок перебігу хімічних реакцій, що зумовлює зміну швидкості реакції. Отже, в замкнутих елементах ХТС хімічні реакції відбуваються нестаціонарно і лімітуються кількістю вихідних речовин. Стаціонарний стан хімічного елемента ХТС в цілому в цьому випадку може настати, але тільки при досягненні термодинамічної рівноваги. Якщо хімічний елемент ХТС вивести з нього (це можна зробити, якщо, наприклад, ввести додатково один з реагуючих компонентів), елемент релаксуватиме, тобто в даному випадку процес у ньому розвиватиметься в напрямку повернення до рівноваги за рахунок хімічних реакцій.

Нестаціонарні реакції в замкнутому хімічному елементі ХТС можуть відбуватися і так, що концентрації всіх проміжних продуктів і відповідно швидкості всіх стадій не відрізнятимуться істотно від тих їхніх значень, котрі були б характерними для стаціонарного

---

[9] Хіміко-технологічна система — сукупність фізико-хімічних процесів і засобів для їх здійснення з метою виробництва продукції заданої якості і в потрібній кількості.

процесу. Такі реакції, подані послідовністю стадій, називаються *квазістаціонарними.* Наприклад, якщо серед послідовних стадій хімічних перетворень у замкнутому елементі ХТС є одна повільна, швидкість якої набагато нижча, ніж швидкості інших стадій, то зміна концентрації реагентів, від яких залежить нестаціонарність процесу, відбувається з низькою швидкістю, що зумовлюється швидкістю повільної стадії. Разом з тим концентрації всіх проміжних продуктів змінюються з відносно високими швидкостями і сильно наближаються до стаціонарних значень[10]. Повільну стадію в стаціонарній або квазістаціонарній послідовності стадій називають *лімітуючою*. Для нестаціонарного багатостадійного процесу на різних часових його етапах гальмування може зумовлюватися різними причинами, наприклад витрачанням компонентів і зниженням через це швидкостей реакцій. У стаціонарних або квазістаціонарних реакціях швидкість витрачання реагентів завжди дорівнює швидкості утворення продуктів реакції (з урахуванням стехіометричних співвідношень). У нестаціонарних багатостадійних реакціях ці швидкості можуть істотно відрізнятися.

Кінетичні закономірності процесів у замкнутих хімічних елементах ХТС застосовні також і до реакцій, що відбуваються в ламінарних потоках речовини, які проходять через хімічний реактор ідеального витіснення (РІВ). Оскільки в ламінарному струмені зворотна дифузія часточок потоку дуже мала, кожний об'єм реакційної суміші, що проходить через РІВ, можна з невеликою похибкою розглядати як незалежний від інших, вважаючи його замкнутим хімічним елементом, що переміщується в просторі.

У відкритих елементах ХТС крізь них проходить стаціонарний потік речовини, що містить усі вихідні реагенти і продукти реакцій. Хімічні реакції у відкритих елементах ХТС відбуваються, як правило, стаціонарно: склад суміші і швидкості усіх реакцій в будь-якій точці хімічного елемента в часі не змінюються. Зміни ж їх у просторі, наприклад уздовж осі потоку, можливі, якщо, звичайно, розглядати потік (або РІВ) у цілому, а не як переміщення в просторі об'єму, що виділяється з нього. Такий режим називають *стаціонарним* (стаціонарним станом).

До відкритих хімічних елементів ХТС можна віднести і проточні (безперервні) хімічні реактори ідеального змішування (РІЗ-В), в яких дифузія або спеціальне перемішування вихідних речовин, що надходять в реактор знову, із сумішшю, що частково прореагувала, забезпечує однорідний склад у будь-який момент часу в усьому об'ємі.

У гетерогенних процесах можливі і проміжні випадки. Наприклад, при барботажній амонізації екстракційної фосфорної кислоти склад її внаслідок реакції змінюється. Склад газоподібного аміаку, що проходить через кислоту в реакторі-нейтралізаторі у вигляді стаціонарного потоку бульбашок, сталий. Такий хімічний елемент ХТС вважається відкритим за газом і закритим за кислотою. Якщо в реактор-нейтралізатор разом з газоподібним аміаком подавати і з сталою об'ємною швидкістю відбирати амонізовану кислоту, то хімічний елемент ХТС, що розглядається, стане відкритим.

Якщо відкритий хімічний елемент вивести із стаціонарного режиму, змінюючи, наприклад, вхідну концентрацію одного з реагентів, елемент релаксуватиме до стаціонарного стану (режиму). Тривалість релаксації залежить від швидкостей хімічних реакцій і від аеро- чи гідродинамічних умов у реакторі (тобто від властивостей хімічного елемента ХТС). Відомо, що тривалість релаксації за умови здійснення реакцій в РІЗ-Б більша, ніж в РІВ. Це означає, що РІЗ-Б інерційніший, ніж РІВ. Отже, при зміні однієї з вхідних характеристик реакційного потоку новий стаціонарний стан у РІЗ-Б встановлюється повільніше, ніж для тієї самої реакції в РІВ.

10.1.4. **Основні поняття хімічної кінетики**

Розрахунок ступеня перетворення речовини за термодинамічними даними (див. розд. 6)

---

[10] **Подібні принципові положення використав М. Боденштейн у запропонованому ним методі стаціонарних концентрацій, який дає змогу спростити систему диференціальних кінетичних рівнянь для складного хімічного процесу, що відбувається в замкнутому елементі ХТС.**

дає можливість визначити максимально досяжні межі, проте не дає ніякої інформації про швидкість процесу. Аналогічні термодинамічні розрахунки стосуються умов рівноваги, коли результуюча швидкість процесу дорівнює нулю. Як правило, досягнення теоретичних показників стану рівноваги недоцільне через значне збільшення тривалості процесу, і дійсний ступінь перетворення завжди трохи нижчий, ніж рівноважний. Щоб хіміко-технологічний процес був економічним, а хімічний реактор для його реалізації відзначався високою питомою продуктивністю (інтенсивністю роботи), тривалість процесу до досягнення раціонального виходу цільових продуктів потрібно максимально скоротити. З цього випливає, що для того, щоб прийняти обгрунтоване рішення про оптимальні умови реалізації хіміко-технологічного процесу, хімік-технолог повинен мати інформацію про швидкості реакцій і їх залежність від параметрів проведення процесу, тобто знати кінетику процесу.

Хімічна кінетика вивчає закономірності перебігу реакцій в часі.

Розділ хімічної кінетики, в якому розглядаються методи визначення залежності швидкостей хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин, називається *формальною кінетикою*.

Основний постулат хімічної кінетики. *Швидкість хімічної реакції характеризує зміну кількості молів N довільно вибраного компонента і в реакційній системі за одиницю часу.*

Швидкість різних реакцій порівнянна, якщо вона віднесена до одиниці об'єму. Частіше її відносять до одиниці об'єму реакційного елемента (для гомогенних процесів це об'єм фази). Слід пам'ятати, що об'єми реакційного елемента V і реактора V_p можуть бути не однаковими. Наприклад, якщо реакція відбувається в рідкій фазі, хімічний реактор має коефіцієнт заповнення, що менший за одиницю. Для реакцій у газовій фазі, що реалізуються в реакторах без насадки, ці об'єми однакові: $V = V_p$.

Для визначення швидкості хімічної реакції досить знати зміну в часі кількості молів тільки однієї з речовин — компонентів реакції (вихідної чи кінцевої), оскільки зміну кількості молів усіх інших речовин можна визначити за стехіометричним співвідношенням з рівняння реакції.

Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій грунтуються на фізично очевидному припущенні про те, що реагують тільки ті молекули, які між собою стикаються. Разом з тим кількість зіткнень прямо пропорціональна кількості молекул у даному об'ємі, тому швидкість реакції повинна бути пропорціональною концентрації реагуючих речовин.

Якщо емпіричне рівняння реакції має вигляд

$\boldsymbol{\nu_1 A + \nu_2 B + \nu_3 D} \rightarrow$ Продукти,

то математичну формулу основного постулату хімічної кінетики можна записати так:

$$\upsilon = k c_A^{n_1} c_B^{n_2} c_D^{n_3} \quad \textbf{(10.1)}$$

де υ — швидкість хімічної реакції; k — коефіцієнт пропорціональності (константа швидкості хімічної реакції); c_i — концентрації реагуючих речовин; n_i — порядок реакції за i-м компонентом.

Отже, основний постулат хімічної кінетики визначає швидкість хімічної реакції в кожний момент часу як величину, що пропорціональнаа добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до деяких степенів.

Рівняння (10.1), що відображує залежність швидкості хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин, називається *кінетичним*.

Швидкість хімічної реакції. З рівняння (10.1) випливає, що швидкість реакції, будучи функцією концентрації, залежить також від часу, оскільки концентрації реагуючих речовин у замкнутих хімічних елементах з часом змінюються. Для заданого інтервалу часу можна ввести поняття про середню швидкість (інтенсивність) реакції $\bar{\upsilon}$:

$$\bar{\upsilon} = (N_{i_п} - N_{i_к})/[V(\tau_к - \tau_п)]$$

де $N_{i_п}$ і $N_{i_к}$ — кількості молів i-го реагенту в початковий $\tau_п$ і кінцевий $\tau_к$ моменти часу;

V — об'єм реакційного елемента.

За умови, що $\tau_к - \tau_п = \Delta\tau \to 0$, дістанемо значення миттєвої (істинної) швидкості реакції, яка називається *швидкістю хімічної реакції в даний момент часу:*

$$\upsilon_i = -(1/V)dN_i/\boldsymbol{d\tau} \qquad (10.2)$$

Якщо гомогенний процес відбувається при сталому об'ємі, величину V можна внести під знак диференціалу:

$$\boldsymbol{\upsilon_i} = -\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{V}}\frac{\mathbf{d}\boldsymbol{N_i}}{\boldsymbol{d\tau}} = -\frac{\boldsymbol{d}}{\boldsymbol{d\tau}}\left(\frac{\boldsymbol{N_i}}{\boldsymbol{V}}\right) = -\frac{\mathbf{dc_i}}{\boldsymbol{d\tau}} \qquad \textbf{____ (10.3)}$$

Проте цей вираз не може бути загальним визначенням поняття про швидкість хімічної реакції. Дійсно, при змінному в ході процесу об'ємі V і використанні молярно-об'ємної концентрації $c = N/V$ справедливий вираз

$$d\boldsymbol{c}/\boldsymbol{d\tau} = (1/V)dN/\boldsymbol{d\tau} - (N/V^2)dV/\boldsymbol{d\tau} \qquad (10.4)$$

Величина $\mathrm{d}\mathbf{c}/\boldsymbol{d\tau}$ в цьому випадку пов'язана не тільки з числом елементарних актів хімічного перетворення, але й із залежністю, згідно з якою змінюється і об'єм середовища. Не виключено, що ця зміна може відбуватися довільно, без будь-якого зв'язку з хімічними змінами. Класичним прикладом цього є реакція в циліндрі з керованим поршнем (рухома стінка реактора). У технології неорганічних речовин реакція в газовій фазі при змінному об'ємі має місце в циркуляційній схемі виробництва контактної сірчаної кислоти з сірки. За цією схемою, хімічний процес горіння (або довипалювання) пари сірки в технічному кисні із зміною в процесі реакції кількості молів відбувається в системі реакторів і комунікацій між ними за умови приблизно сталого тиску.

Вираз для $\mathrm{d}\mathbf{c}/\boldsymbol{d\tau}$ можна дістати і з функціональної залежності $c = f(N,V)$:

$$d\boldsymbol{c}/\boldsymbol{d\tau} = (\partial c/\partial\tau)_V + (\partial c/\partial\tau)_N. \qquad (10.5)$$

Із зіставлення рівнянь (10.4) і (10.5) матимемо

$$(\partial \mathrm{c}/\,\partial\tau)_\mathrm{V} = (1/\mathrm{V})\mathrm{d}N/\boldsymbol{d\tau}. \qquad (10.6)$$

Порівнюючи вираз (10.6) з виразом для миттєвої швидкості хімічної реакції (10.2), матимемо

$$\upsilon_i = -(\partial c_i/\partial\tau)_V. \qquad (10.7)$$

Цим рівнянням особливо зручно користуватися при розгляданні реакцій у розчинах, оскільки зміною об'єму розчину в ході реакції можна знехтувати.

Рівняння (10.2), (10.3), (10.7) визначають швидкість реакції відносно i-го реагенту (вихідної речовини). Через зменшення кількості його молів внаслідок реакції похідні в цих рівняннях мають від'ємні значення. Тому в правій частині рівнянь поставлено знак «мінус», необхідний для того, щоб сама швидкість була додатною величиною. При віднесенні швидкості до довільного продукту реакції знак «мінус» у рівняннях не ставиться.

Числові значення швидкості реакції, що виражена відносно різних її компонентів, не будуть однаковими. Якщо в ході реакції зберігається стехіометричне рівняння

$$\sum_{i=1}^{l} \nu_i A_i = \sum_{i=1}^{m} \nu'_j R_j$$

(де ν_i , ν'_j — стехіометричні коефіцієнти; A_i — реагенти; R_j — продукти реакції), то між змінами кількості молів речовин і, отже, змінами концентрацій (при V = const) виконуються співвідношення

$$-\frac{1}{\nu_1 V}\cdot\frac{dN_{A_1}}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_2 V}\cdot\frac{dN_{A_2}}{d\tau} = \cdots = -\frac{1}{\nu_l V}\cdot\frac{dN_{A_l}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_1 V}\cdot\frac{dN_{R_1}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_2 V}\cdot\frac{dN_{R_2}}{d\tau} = \cdots$$
$$= \frac{1}{\nu'_m V}\cdot\frac{dN_{R_m}}{d\tau};$$

$$-\frac{1}{\nu_1}\cdot\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_2}\cdot\frac{dc_{A_2}}{d\tau} = \cdots = -\frac{1}{\nu_l}\cdot\frac{dc_{A_l}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_1}\cdot\frac{dc_{R_1}}{d\tau} = \frac{1}{\nu'_2}\cdot\frac{dc_{R_2}}{d\tau} = \cdots = \frac{1}{\nu'_m}\cdot\frac{dc_{R_m}}{d\tau}.$$

У загальному випадку швидкість реакції визначається як

$$\upsilon_{\nu i} = \pm \frac{1}{\nu_i V} \cdot \frac{dN_i}{d\tau},$$

де ν_i — стехіометричний коефіцієнт довільно вибраного реагенту або продукту реакції; $\upsilon_{\nu i} = \upsilon_i / \nu_i$(тоді швидкість матиме однакові значення, незалежно від того, до якого з реагентів чи продуктів реакції її віднести).

Молекулярність і порядок реакції. Первинні дані кінетичних експериментів представлені, як правило, набором концентрацій хімічних компонентів реагуючої системи (або деяких пропорціональних їм величин) при різних значеннях тривалості реакції. За цими даними будують криву залежності концентрації від часу (графік c — τ), як показано на рис. 10.1 для реагенту *A.* Діставши серію таких експериментальних кривих з різними початковими концентраціями реагентів, виводять *диференціальне* (що подає швидкість реакції як функцію концентрації) або *інтегральне* (що подає концентрацію компонента як функцію часу) рівняння швидкості.

Підхід до експериментального рівняння швидкості залежить від того, що ставиться за мету: моделювання й оптимізація виробничих хіміко-технологічних процесів чи з'ясування механізму реакції. У першому випадку достатньо знайти аналітичну залежність швидкості від концентрації, у другому — рівняння швидкості повинно давати уявлення про молекулярний рівень ходу реакції. Це передбачає виявлення окремих елементарних стадій (елементарних реакцій), що відбуваються одночасно і послідовно у переважній більшості хімічних процесів, які описуються сумарним стехіометричним рівнянням реакції. Останнє відображує тільки початковий і кінцевий стани процесу і фактично є символічним вираженням його матеріального балансу (закон збереження маси).

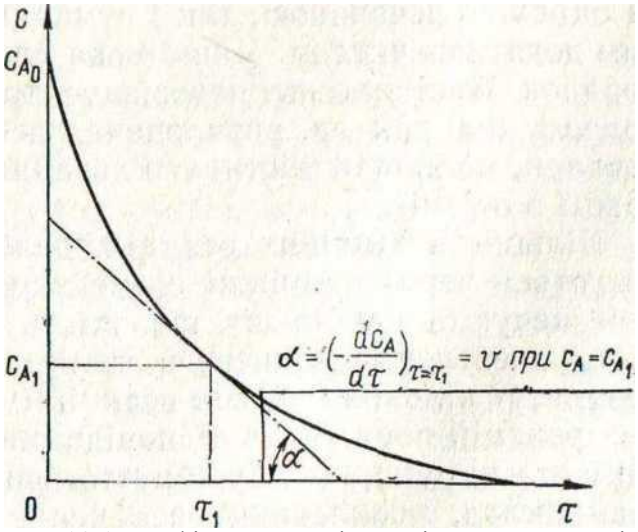


Рис. 10.1. Графічна залежність зміни кон центрації *c* реагенту *A* з часом *τ*

Реакції, що відбуваються в одну стадію в результаті елементарного акту хімічної взаємодії, називаються *простими (елементарними). Молекулярність простої реакції* (це поняття правомірне тільки для такої реакції) *дорівнює кількості молекул вихідних речовин, що одночасно беруть участь у елементарному акті хімічної взаємодії.* Якщо перетворення зазнає одна молекула (реакції розкладання, внутрішньомолекулярні перегрупування), реакція називається *мономолекулярною.* Найчастіше реакції бувають *бімолекулярними,* коли молекулярна взаємодія між двома частинками прямо приводить до утворення кінцевого продукту. Ймовірність одночасного зіткнення багатьох частинок дуже мала, тому тримолекулярні реакції трапляються рідко, а чотиримолекулярні взагалі невідомі.

Молекулярність реакції можна пов'язати із стехіометричним рівнянням, якщо воно точно відображує механізм реакції, тобто для випадку елементарних реакцій. Наприклад, розкладання оксиду азоту (IV) $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ і синтез йодоводню $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ відбуваються як бімолекулярні акти хімічного перетворення. Стехіометричні рівняння цих реакцій відповідають їхній дійсній одностадійпості, і на основі цих рівнянь можна визначити молекулярність реакцій. Зворотний приклад — невідповідність стехіометричного рівняння

синтезу хлороводню $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ механізму цього багатостадійного процесу. Спираючись на це рівняння, молекулярність простих реакцій, що є послідовними стадіями синтезу хлороводню, визначити неможливо.

Якщо розглядати швидкість реакції за ізобарних та ізотермічних умов, то до макроскопічних параметрів, від яких вона залежить, слід віднести концентрації реагуючих речовин. Для простої реакції її порядок n_i *за* речовиною *i* (степінь, у якому концентрація даної речовини входить у вираз основного постулату хімічної кінетики (10.1)) співпадатиме з його стехіометричним коефіцієнтом у рівнянні хімічної реакції: $n_i = \nu_i$.

Сума показників степенів у кінетичному рівнянні за всіма вихідними компонентами називається *загальним* (сумарним) *порядком реакції;* він визначає характер залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Для елементарних реакцій порядок звичайно співпадає з їхньою молекулярністю. При цьому як порядок за окремою речовиною, так і сумарний порядок реакції завжди є цілим додатним числом. Якщо мова йде про окрему стадію процесу, то порядок її ніколи не перевищує трьох. Існують реакції *нульового порядку* (наприкад, розкладання деяких сполук на поверхні різних речовин, коли швидкість розкладання не залежить від їхньої концентрації в об'ємі).

Більшість хімічних реакцій, далеких від стану рівноваги, здійснюються через проміжні елементарні стадії, які в заданих умовах забезпечують найбільшу швидкість реакції або найбільшу ймовірність досягнення кінцевого стану. Сумарна хімічна реакція — це результат кількох простих реакцій (моно- і бімолекулярних). Для таких реакцій порядок за відповідними реагентами не співпадає з коефіцієнтами сумарного (у «брутто»-записі) стехіометричного рівняння. Наприклад, розкладання пероксиду водню $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ повинно було б відбуватися як реакція другого порядку. Проте насправді порядок цієї реакції змінюється залежно від умов її здійснення і може бути першим або дробовим. Останнє свідчить, що реакція відбувається кількома шляхами або через різні проміжні стадії. Тільки тоді, коли реакція відбувається нескінченно повільно, коли система з початкового стану переходить у кінцевий стан термодинамічним квазірівноважним (квазістатичним) шляхом або коли реакція перебуває в стані, що нескінченно близький до хімічної рівноваги, вона може розвиватися і малоймовірним шляхом, тобто шляхом безпосереднього одностадійного перетворення (тоді $n_i = \nu_i$).

Порядок реакції не збігається з її молекулярністю і в тих випадках, коли за умовами експерименту різниця між концентраціями реагентів дуже велика. В загальному випадку для багатостадійних хімічних реакцій їхні порядки за окремими реагентами можуть виражатися цілими або дробовими числами (додатніми або від'ємними). Звичайно, молекулярність не може бути дробовою (або нульовою), оскільки вона стосується механізму реакції, а не рівняння, що описує цю реакцію.

На практиці порядки реакцій за окремими компонентами (парціальні порядки) можна визначити методом ізоляції, згідно з яким усі реагенти, крім одного (наприклад, *A*), беруть з таким надлишком, що концентрації надлишкових реагентів (чи реагенту) залишаються практично сталими в ході реакції і тому їх можна ввести в константу швидкості; це дає нову, ефективну константу швидкості $k_{\text{еф}}$:

$$\upsilon_A = k_{\text{еф}} c_A^{n_A} \qquad (10.8)$$

В цьому випадку реакція відбувається в умовах псевдо-*n*-го порядку. Щоб мати числове значення n_A, рівняння (10.8) переводять у логарифмічну форму

$$lg\upsilon_A = lgk_{\text{еф}} + n_A lgc_A$$

будують прямолінійну графічну залежність $lg\upsilon_A$ від lgc_A і знаходять, тангенс кута її нахилу, що відповідає n_A. Так само можна визначити порядок реакції за всіма іншими реагентами. Для цього кожний з них почергово треба вважати таким компонентом, що реагує при низькій концентрації.

Експериментальні рівняння швидкості типу (10.1), одержані емпіричним або

напівемпіричним шляхом, можуть мати фізичний зміст за умови, що парціальні порядки реакцій — це додатні цілі числа,. Перший і другий порядки реакцій можуть свідчити про наявність елементарних процесів, проте це не обов'язково, оскільки в реакції можуть брати участь, наприклад, і молекули розчинника. Зробити однозначний висновок про таку участь за виразом швидкості реакції неможливо: розчинник найчастіше присутній у великому надлишку, а у вираз швидкості входять тільки ті реагенти, концентрації яких істотно змінюються в ході реакції. Крім цього, якщо парціальні порядки виражені дробовими або від'ємними числами, неможливо зробити однозначні висновки, що мають фізичний зміст, про механізм реакції,, за винятком того, що реакція досить складна (дробові порядки є «уявними», тобто формальними).

Крім дробових порядків реакцій бувають випадки, коли диференціальне рівняння швидкості на початку реакції відрізняється від такої самої залежності на пізніших стадіях. Для таких випадків навіть вводять поняття про порядок реакції відносно концентрації («концентраційний» порядок) і порядок реакції відносно часу («часовий» порядок). і, нарешті, відомі реакції змінного порядку, загальний порядок яких змінюється в ході процесу.

Залежність швидкості реакції від температури. Константа швидкості. Енергія активації. У рівнянні (10.1), яким виражається основний *постулат* хімічної кінетики, коефіцієнт пропорціональності k не залежить від концентрації реагуючих речовин. Фізичний зміст його можна знайти, якщо прийняти, що всі концентрації дорівнюють одиниці, тобто $c_A = c_B = c_D = 1$. За цих умов $\upsilon = k$. Отже, множник k, що називається *константою швидкості хімічної реакції,* або іноді *питомою швидкістю реакції,* показує, з якою швидкістю відбувається ця реакція, якщо концентрації реагуючих речовин сталі і дорівнюють одиниці.

Відомо, що швидкість переважної більшості хімічних реакцій, крім надзвичайно рідкісних випадків, швидко збільшується з підвищенням температури. Саме тому нагрівання є засобом, що дуже поширений у хімічній технології.

Через які величини, що входять у рівняння основного закону кінетики (10.1), температура впливає на швидкість гомогенної реакції? В принципі, цей вплив міг би виявлятися через зміну концентрації[11], показників степенів n_1, n_2, n_3 і, нарешті, через зміну константи швидкості k. Проте експериментальні дані свідчать, що можлива зміна швидкості внаслідок перших двох причин, як правило, незначна. В основному температура впливає на константу швидкості. Тому, якщо говорять про вплив температури на швидкість гомогенної реакції $\upsilon = f(T, c)$ мають на увазі зміну константи швидкості k:

$$\boldsymbol{\upsilon = k(T) f_1(c_A, c_B, c_D)}. \qquad (10.9)$$

Фактор, що враховує вплив температури в кінетичному рівнянні (10.9), або константу швидкості реакції можна передати за допомогою рівняння Арреніуса[12]:

$$\boldsymbol{\ln k = -\frac{A}{T} + B} \qquad (10.10)$$

де A і B — характерні для даної реакції сталі, що не залежать від температури.

Ця залежність добре узгоджується з експериментальними даними в широкому діапазоні температур для хімічних реакцій, що відбуваються в газовій і рідкій фазах. Відхилення від рівняння (10.10) звичайно свідчать про складний хід реакції, зміну її механізму тощо.

С. Арреніус обгрунтував своє рівняння теоретично, виходячи з термодинамічного співвідношення, що визначає залежність константи хімічної рівноваги від температури і відоме як ізобара або ізохора Вант-Гоффа

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{Q_p}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

---

[11] **Наприклад, за рахунок збільшення об'єму розчину при нагріванні і відповідного зменшення концентрацій розчинених речовин.**

[12] **Рівняння в 1878 р. запропонував Едвард Гуд, а в 1889 р. теоретично обгрунтував шведський вчений Сванте Арреніус.**

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{Q_V}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Без індексів, що характеризують умови, при яких відбувається процес, рівняння ізобари й ізохори записуються однаково:

$$d \ln K / dT = Q/(RT^2)$$

де K — константа хімічної рівноваги.

Підставимо замість константи рівноваги відношення констант швидкостей реакцій, що відбуваються в протилежних напрямках, тоді

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{Q}{(RT^2)} \qquad (10.11)$$

Виразимо теплоту реакції через різницю двох величин, які належать до реакцій, що відбуваються в протилежних напрямках:

$$Q = E_1 - E_2$$

Тоді вираз (10.11) можна записати так:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{(RT^2)} - \frac{E_2}{(RT^2)} \qquad (10.12)$$

З точністю до сталої величини C можна вважати, що доданки лівої і правої частин рівняння (10.12) попарно дорівнюють один одному:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{(RT^2)} + \boldsymbol{C} \qquad (10.13)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{(RT^2)} + \boldsymbol{C} \qquad (10.14)$$

Експериментально доведено, що стала C практично дорівнює нулю. Тому, відкидаючи індекси, рівняння (10.13) і (10.14) можна записати так:

$$d \ln K / dT = E/(RT^2) \qquad (10.15)$$

Співвідношення (10.15) є рівнянням Арреніуса в диференціальній формі. Величина E називається *арреніусівською енергією активації.* Її можна розглядати як енергетичний бар'єр, подолати який можуть лише активні молекули, що мають надлишковий (необхідний для участі в хімічній реакції) запас енергії порівняно з середньою енергією молекул вихідних речовин.

Інтегрування рівняння (10.15) з використанням невизначеного інтеграла, якщо вважати, що E не залежить від температури, дає залежність (10.10):

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \qquad (10.16)$$

де $\boldsymbol{k_0}$ — константа інтегрування.

Якщо порівняти це рівняння з емпіричним рівнянням (10.10), можна впевнитись, що функціонально вони повністю збігаються.

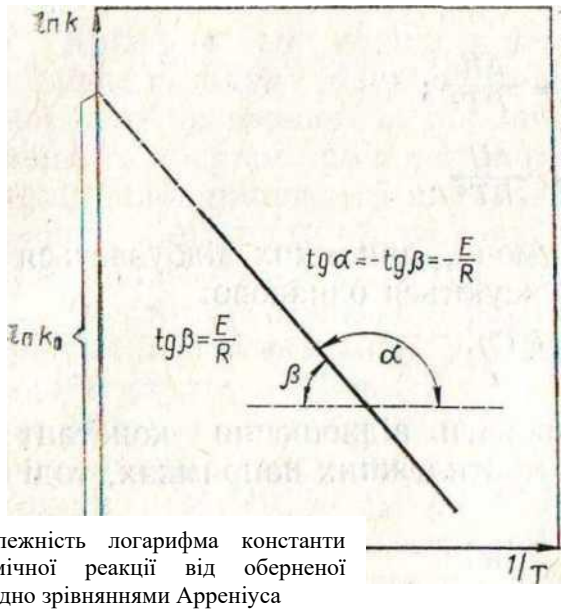


Рис. 10.2. Залежність логарифма константи швидкості хімічної реакції від оберненої температури згідно зрівняннями Арреніуса

Очевидно, що

$\boldsymbol{E/R = A}$ і $\boldsymbol{\ln k_0 = B}$.

Значення енергії активації можна дістати з експериментальних даних, скориставшись величинами $\ln k$і і $1/T$ як змінними і побудувавши графік їх залежності в прямокутній системі координат. Якщо справджується рівняння Арреніуса, на графіку маємо пряму лінію (рис. 10.2). За кутом нахилу цієї прямої в координатах $\ln k = f(1/T)$, що називаються *арреніусівськими,* визначають енергію активації реакції

$$E = 8{,}314|\mathrm{tg}\alpha|m,$$

де m — відношення масштабу по осі абсцис до масштабу по осі ординат.

Відрізок, що відсікається продовженням прямої (її, як правило, будують не менше ніж для чотирьох значень температури) на осі ординат, відповідає $\ln k_0$. На практиці k_0 таким способом визначають рідко, оскільки, щоб дістати точну величину, екстраполяцію до нескінченної температури необхідно вести занадто довго. Тому k_0 обчислюють за відомим значенням E і набором значень k і T, які підставляють у рівняння (10.16).

Енергію активації можна також розрахувати, знаючи константу швидкості при двох значеннях температури. Якщо вираз (10.15) про- інтегрувати від T_1 до T_2, матимемо:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{E}{R}\cdot\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

деk_1 і k_2 — відповідно константи швидкості хімічної реакції при температурах T_1 і T_2. Отже,

$$E = R\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\ln\frac{k_2}{k_1} = 2{,}303R\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\lg\frac{k_2}{k_1}. \qquad (10.17)$$

Приклад 10.1 Для розкладання йодоводню за реакцією $2HI \rightarrow H_2 + I_2$

T, K	k,см$^3\cdot$моль$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	*lgk*
556	3,516· $\mathbf{10^{-4}}$	-3,453
781	39,54	1,597

Визначити значення сталої $\mathbf{\ln k_0}$ для цих температур.

Розв'язування.

$$\boldsymbol{E = 2{,}303\cdot 8{,}314\frac{556\cdot 781}{781-556}(1{,}597 - 3{,}453) = 186\,649}.\text{Дж/моль.}$$

Отже, для утворення 1 моль активної модифікації йодоводню із звичайних молекул необхідно витратити 186,649 кДж енергії.

З рівняння (10.16) визначимо сталу $\mathbf{\ln k_0}$ для двох значень температури: для 556 К $\mathbf{\ln k_0}$= 32,43; для 781 К $\mathbf{\ln k_0}$= 32,42, тобто маємо практично однакові значення, що свідчить про дійсну сталість $\mathbf{\ln k_0}$ в досить широкому діапазоні температур.

Слід зазначити, що метод обчислення E за двома значеннями констант k менш надійний, ніж графічний, де залежність $k(T)$ виявляється, як правило, з використанням великої кількості експериментальних даних.

Енергію активації можна визначити і не знаючи константи швидкості. Дійсно, якщо реакцію вести при двох різних значеннях температури T_1 і T_2 і однакових концентраціях реагентів, то, записуючи відношення швидкостей реакції як

$$\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2} = \frac{k_1 f(c)}{k_2 f(c)}$$

бачимо, що $\upsilon_1/\upsilon_2 = k_1/k_2$. Тоді з урахуванням формули (10.17) енергія активації дорівнюватиме

$$E = \frac{R\ln(\upsilon_2/\upsilon_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \qquad (10.18)$$

Такий розрахунок становить певний інтерес, оскільки є одним з методів перевірки справджуваності пропонованого кінетичного рівняння. Збіг значення E, визначеного за рівнянням (10.18), із значенням, одержаним із залежності $\ln k$ від $1/T$ свідчить про вірогідність вибраного кінетичного рівняння.

Потенціюючи рівняння Арреніуса в інтегральній формі (10.16), дістанемо його в експоненціальному вигляді:

$$\boldsymbol{k = k_0 e^{-E/RT}} \qquad (10.19)$$

де $\boldsymbol{k_0}$ — передекспоненціальний множник (він же фактор частоти, або фактор зіткнень).

При цьому експоненту $\boldsymbol{k_0}$ можна розглядати як екстраполяційне значення константи швидкості:

$$k \rightarrow \boldsymbol{k_0} \text{ при } T \rightarrow \infty \text{ і } k \rightarrow \boldsymbol{k_0} \text{ при } E \rightarrow 0.$$

У граничному випадку, при $E = 0$ (коли реакційноздатні всі частинки) $k = \boldsymbol{k_0}$.

Докладне вивчення механізму хімічних реакцій свідчить, що арреніусівська схема:

Вихідні молекули — Активні молекули — Продукти реакції спрощена. Реальні хімічні процеси складаються з великої кількості елементарних актів активації, дезактивації і взаємодії молекул, іонів і радикалів, що часто відбуваються за ланцюговим механізмом, причому важливу роль відіграють різні електронні і квантово-молекулярні ефекти. Тому емпіричну енергію активації, визначену за даними для сумарної швидкості реакції, опрацьованими за рівнянням Арреніуса, називають *уявною, ефективною, дослідною енергією активації.*

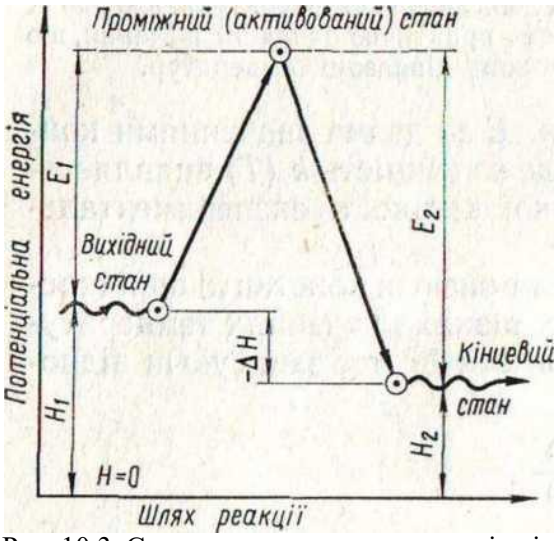


Рис. 10.3. Схема енергетичних переходів під час здійснення хімічної реакції

Розглянемо більш сувору інтерпретацію елементарного механізму хімічних взаємодій і фізичного змісту емпіричних констант $\boldsymbol{k_0}$ і E рівняння Арреніуса. Прийняті на цей час теорії хімічної взаємодії — теорія зіткнень і теорія активованого комплексу (перехідного стану, абсолютних швидкостей реакцій), в принципі, підтверджують характер залежності константи швидкості реакцій від температури, що випливає з рівняння Арреніуса.

За теорією зіткнень, швидкість реакції дорівнює добутку числа зіткнень на вираз, який враховує, що ефективними є тільки зіткнення молекул з певним, достатнім для утворення активованого стану, рівнем енергії. Що таке активований стан, пояснимо трохи пізніше. Проте можна дістати про нього деяке уявлення, якщо проаналізувати рис. 10.3.

Хімічну реакцію, що відбувається при P= const, можна подати як перехід вихідних речовин з рівнем енергії H_1 в кінцеві продукти з рівнем енергії H_2 із зміною ентальпії (або Q_p— теплового ефекту реакції). Отже, величина — ΔH дорівнює різниці ентальпій вихідних речовин і кінцевих продуктів реакції: — $\Delta H = H_1 - H_2$, що відраховуються від певного рівня, прийнятого за нульовий ($H = 0$) [13].

Для того щоб відбулася реакція[14], необхідно, щоб частинки, які взаємодіють між собою, мали енергію, достатню для утворення активованого стану (комплексу). Ця енергія і є енергією активації. З рис. 10.3 бачимо, що перехід з вихідного станув кінцевий можливий, якщо витрачається енергія активації E_1 а зворотний перехід— якщо ***витрачається енергія активації E_2. Рзниця*** енергій активації реакцій, що відбуваються в прямому і зворотному напрямках, дорівнює ентальпії реакції $\Delta H = E_1 - E_2$.

Отже, тут одночасно показано, що хоч між тепловим ефектом реакції та енергією її активації функціонального взаєм зв'язку в загальному випадку і немає (перша величина визначається за вихідним і кінцевим станами реагуючої системи, друга — реакційним шляхом перетворення), проте розрахункові співвідношення в кінцевій різниці між ними є. Для ряду подібних процесів (реакцій) спостерігається паралелізм у зміні ΔH і енергії активації E_1 прямої

---

[13]**Прийняте термодинамічне позначення—додатною вважається теплота, що поглинається.**

[14]Шлях **(координата) реакції на рис. 10.3 відповідає шляху окремої молекули, а не загальній поведінці усіх частинок, що є в реакторі. Якби всі реагуючі частинки одночасно подолали енергетичний бар'єр, це б не узгоджувалося з другим законом термодинаміки. Разом з цим координата енергії відображує термодинамічні властивості реагуючої системи, тобто середні зміни енергії великої кількості частинок.**

реакції.

Число зіткнень (достатньо тісного зближення) z молекул і кількість молекул одного виду z', що стикаються в бімолекулярному процесі за одиницю часу в одиниці об'єму, визначається простими співвідношеннями з кінетичної теорії газів (їх виведення можна знайти в підручниках з фізичної хімії), де реагуючі молекули розглядаються як тверді кульки, що не мають сил притягання одна до одної:

$$\boldsymbol{z = (1/2)z' = (1/2)\sqrt{2}\pi\sigma^2 n^2 \bar{\omega};} \quad (10.20)$$

$$\boldsymbol{z' = 2z = \sqrt{2}\pi\sigma^2 n^2 \bar{\omega},} \quad (10.21)$$

де z — число зіткнень молекул за 1 с в 1 см^3; а — діаметр молекули (ефективний діаметр зіткнень); *n* — число молекул в 1 см^3; $\bar{\boldsymbol{\omega}}$ — середня швидкість поступального руху молекул, см/с; множник 1/2 в рівнянні (10.20) означає (при переході від z'), що в кожному зіткненні беруть участь дві молекули.

З кінетичної теорії газів і теореми Максвелла випливає:

$$\sqrt{\bar{\omega}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1{,}58 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}};\ \bar{\omega} = 0{,}921\sqrt{\bar{\omega}^2}.$$

Підставимо вираз для середньої швидкості в рівняння (10.21),

тоді

$$\boldsymbol{z' = 2z = 6{,}5 \cdot 10^4 \pi\sigma^2 n^2 \sqrt{T/M},} \quad (10.22)$$

де *M* — маса одного моля реагуючої речовини.

Якщо стикаються і реагують різні молекули, то для z′ і z матимемо дещо інші вирази. Наприклад, для бімолекулярної реакції типу *A* + *B* → *D*

$$\boldsymbol{z_{AB} = z'_A = z'_B = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(8\pi RT \frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\right)^{0,5},} \quad (10.23)$$

де $\boldsymbol{z_{AB}}$ — число зіткнень молекул *A з* молекулами *B* в 1 см^3 за 1 с, $\boldsymbol{n_A}$ і $\boldsymbol{n_B}$ число молекул *A* і *B* в 1 см^3; M_A і *Мв* — маси молів речовин *A* і *B*; $\boldsymbol{\sigma_A}$ і $\boldsymbol{\sigma_B}$— діаметри молекул, см.

Із закону розподілу енергії Максвелла — Больцмана випливає, що якщо при температурі *T* в 1 см^3 газ містить *n* молекул, то число молекул $\boldsymbol{n}_{\text{акт}}$ з енергією, що дорівнює або більша *E*, визначається співвідношенням

$$\boldsymbol{n}_{\text{акт}} = ne^{-E/RT}$$

Такі молекули називають *активними.* Вони характеризуються підвищеною кінетичною енергією поступального руху, атомами, що перебувають на більш високих коливальних рівнях, або електронами, що розміщуються на більш високих енергетичних рівнях.

Через те що кількість молекул в одиниці об'єму і число їх зіткнень зв'язані однозначними залежностями (10.20) і (10.23), можна записати:

$$z_{\text{акт}} = ze^{-E/RT}.$$

Для бімолекулярної реакції типу *A* + *B* → *D*

$$\upsilon = kc_A c_B \quad (10.24)$$

Концентрації реагуючих речовин c_A і c_B і число Авогадро N_0:

$$c_A = n_A/N_0\,, c_B = n_B/N_0$$

Підставляючи ці величини в рівняння (10.24), матимемо:

$$\boldsymbol{\upsilon = kn_A n_B/{N_0}^2.} \quad (10.25)$$

Якщо швидкість цієї реакції визначити як число молів, що реагують в 1 см^3 за 1 с, то

$$\boldsymbol{\upsilon = z_{AB,\text{акт}}/N_0.} \quad (10.26)$$

Підставимо вираз (10.23) в (10.26):

$$\upsilon = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{d\tau} = \frac{1}{N_0}\boldsymbol{n_A n_B \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(8\pi RT \frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\right)^{0,5}} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad \mathbf{(10.27)}$$

Прирівнюючи рівняння (10.25) і (10.27), знаходимо:

$$k = N_0 \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(8\pi RT \frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\right)^{0,5} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (10.28)$$

Скориставшись рівнянням (10.22) і використовуючи міркування, наведені вище, дістанемо вираз для константи швидкості бімолекулярної реакції розпаду речовини типу $2A \rightarrow B + D$:

$$\boldsymbol{k = 6,5 \cdot 10^4 N_0 \sigma^2 \sqrt{T/M}\, e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (10.29)$$

Отже, кінетична теорія дає можливість виявити фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції, а також встановити, що передекспоненціальний множник залежить від температури. Дійсно, якщо вилучити з (10.28) і (10.29) незмінні складові, матимемо:

$$\boldsymbol{k = \mathrm{const}\, T^{0.5} e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (10.30)$$

Залежність передекспоненціального множника від температури підтверджується і теорією активованого комплексу. Тому, позначаючи сталу в рівнянні (10.30) через A_0, запишемо вираз для k в загальному вигляді

$$\boldsymbol{k = A_0\, T^m e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (10.31)$$

Значення показника степеня m визначається типом реакції, що розглядається. Воно залежить також від того, яка з теорій хімічної взаємодії використовується для інтерпретації механізму хімічної реакції. Як уже встановлено, для бімолекулярної реакції значення m, розраховане на основі теорії зіткнень, дорівнює 0,5; розрахунок з залученням теорії активованого комплексу дає $m = 1$.

Розрахунок енергії активації за рівнянням Арреніуса

$$\ln k = \mathrm{const} - E/(RT)$$

порівняно з розрахунком за рівнянням (10.31) дає дещо інші результати.

Прологарифмуємо вираз (10.31)

$$\ln k = \ln A_0 + m \ln T - E/(RT)$$

Одержане рівняння продиференціюємо за T:

$$\frac{\mathrm{d}\ln \mathrm{k}}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$

Порівняємо його з логарифмічним рівнянням Арреніуса, поданим у диференціальному вигляді:

$$\frac{\mathrm{d}\ln \mathrm{k}}{dT} = \frac{E_{\mathrm{Ap}}}{RT^2} = \frac{mRT + E}{RT^2}$$

Отже, матимемо

$$E_{\mathrm{Ap}} = mRT + E$$

Більшість хімічних реакцій здійснюють при температурі не вищій, ніж 1273 К. При R = 8,314 Дж/(моль · К) і m = 0,5; mRT = 0,5 · 8,314 · 1273 = 5291 Дж/моль ≈ 5 · 10^3 Дж/моль. Енергія активації хімічних реакцій, як правило, має порядок 10^4 —10^5 Дж/моль. Тому з відомим наближенням можна вважати, що

$E = E_{\mathrm{Ap}}$.

Щодо різниці в значеннях k при зміні температури, то вона в розрахунках за рівнянням (10.31) і рівнянням Арреніуса незначна, оскільки зміна температури більше відбивається на експоненціальному виразі, ніж на значенні T^m.

П р и к л а д 10.2. При 673 К швидкість гомогенної хімічної реакції в 10 раз менша, ніж при 723 К (при тих самих концентраціях реагуючих речовин). Визначити енергію активації за двома рівняннями.

Розв'язування. Розрахуємо енергію активації процесу за рівняннями Арреніуса і (10.31):

1) $$\boldsymbol{\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 e^{-E_{\mathrm{Ap}}/(RT_2)}}{k_0 e^{-E_{\mathrm{Ap}}/(RT_1)}} = e^{(E_{\mathrm{Ap}}/R)\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)}};$$

$$\boldsymbol{E}_{\text{Ар}} = \mathbf{2,303}\boldsymbol{R}\frac{\boldsymbol{T_1T_2}}{\boldsymbol{T_2-T_1}}\lg\frac{\boldsymbol{k_2}}{\boldsymbol{k_1}}$$

$$= \mathbf{2,303 \cdot 8,314 \cdot \frac{673 \cdot 723}{723-673}\lg 10 = 186\,332}\,\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \approx \mathbf{186}\ \text{кДж/моль}$$

2) $\frac{\boldsymbol{v_2}}{\boldsymbol{v_1}} = \frac{\boldsymbol{k_2}}{\boldsymbol{k_1}} = \frac{\boldsymbol{A_0T_2^m e^{-E/(RT_2)}}}{\boldsymbol{A_0T_1^m e^{-E/(RT_1)}}} = \left(\frac{\boldsymbol{T_2}}{\boldsymbol{T_1}}\right)^{\boldsymbol{m}} \boldsymbol{e}^{\left(\frac{\boldsymbol{E}}{\boldsymbol{R}}\right)\left(\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{T_1}}-\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{T_2}}\right)}$;

$$\boldsymbol{m} = \mathbf{0,5};\ \boldsymbol{E}_{\text{Ар}} = \mathbf{2,303}\boldsymbol{R}\frac{\boldsymbol{T_1T_2}}{\boldsymbol{T_2-T_1}}\left(\lg\frac{\boldsymbol{k_2}}{\boldsymbol{k_1}} - \boldsymbol{m}\lg\frac{\boldsymbol{T_2}}{\boldsymbol{T_1}}\right)$$

$$= \mathbf{2,303 \cdot 8,314 \cdot \frac{673 \cdot 723}{723-673}\left(\lg 10 - 0,5\lg\frac{723}{673}\right) = 170\,960}\,\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\approx \mathbf{171}\ \text{кДж/моль}$$

Отже, різниця у величині енергії активації, розрахованої за двома рівняннями,становить 8,2 %.

Якщо знехтувати залежністю передекспоненціальних множників від температури у виразах (10.28) і (10.29) і позначити їх сталою $\boldsymbol{A_0}$, можна записати:

$$k = const \cdot \boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/(\boldsymbol{RT})} = \boldsymbol{A_0}\boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/(\boldsymbol{RT})} = \boldsymbol{k_0}\boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}_{\text{Ар}}/(\boldsymbol{RT})},$$

звідки стає очевидним фізичний зміст передекспоненціального множника в рівнянні Арреніуса як числа зіткнень молекул (у бімолекулярній реакції) за одну секунду, поділеного на число Авогадро, за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють одному молю в одному кубічному сантиметрі.

Проте зазначимо, що часто швидкість реакції, розрахована за числом активних зіткнень, виявляється більшою ніж швидкість, що фіксується в експериментах. Наприклад, для реакції

$\mathbf{2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2}$,

що вивчена в інтервалі температур від 473 до 573 К, знайдено:

$$k = 1,25 \cdot 10^{11}\exp[-110\,800/(\text{RT})].$$

Якщо ж константу швидкості цієї реакції розрахувати за числом активних зіткнень з урахуванням рівняння (10.29) за умови, що діаметр молекули оксиду азоту (IV) дорівнює $2 \cdot 10^{-8}$ см, то

$$k_{\text{розр}} = 2,29 \cdot 10^{12}\exp[-110\,800/(\text{RT})].$$

Звідси $k/k_{\text{розр}} = 1,25/22,9 \approx 0,05$, тобто розрахована швидкість реакції значно більша, ніж знайдена експериментально. Для того щоб збігалися результати, слід було б прийняти, що діаметр молекули оксиду азоту (IV) дорівнює $2,5 \cdot 10^{-9}$ см, що не відповідає дійсності (для переважної більшості звичайних молекул діаметри мало відрізняються — всі вони мають порядок 10^{-8} см).

Передекспоненціальний множник у рівнянні Арреніуса є деякою мірою еталоном при оцінці застосовності теорії зіткнень. Якщо в об'ємі 1 см^3 містяться дві однакові частинки, то k_0 як фактор частоти, або фактор зіткнень, є вірогідність їх зіткнень протягом 1 с. Оскільки переріз зіткнень $\pi\sigma^2$для не дуже великих частинок оцінюється в 10^{-15} см^2, а швидкість відносного руху становить 10^4—10^5 см/с, то фактор зіткнень дорівнює 10^{-10}—10^{-11} см^3/с. Якщо в 1 см^3 міститься один моль речовини ($N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$), величина $\boldsymbol{A_0}$ з рівняння (10.31), тобто k_0 з рівняння Арреніуса, має порядок 10^{12}—10^{13} см^3/(моль · с).

Для деяких реакцій передекспоненціальні множники близькі до зазначеного (так звані *нормальні реакції*). Передекспоненціальні множники багатьох інших газових бімолекулярних реакцій, а також реакцій у розчинах значно менші (іноді в 10^9 раз), за експериментальними даними, ніж еталонні величини. Деяке уточнення теорії зіткнень досягається в таких випадках введенням у вираз для константи швидкості так званого *стеричного фактора P*. Він відображує ту обставину, що зіткнення активних молекул буде ефективним тільки при деякому критичному взаємному розміщенні молекул (наприклад, для простих молекул перпендикулярно до осі зв'язку). Отже, за допомогою фактора *P* враховуються просторові перешкоди для здійснення

реакції, звідси можна записати:

$$\boldsymbol{k = Pk_0e^{-E/(RT)}}$$

Фактор *P*, як правило, становить 1—10^{-9}. Для реакцій з простими молекулами $P \approx 1$. Значення P дуже мале для крупних молекул, тому що ймовірність потрапляння в реакційний центр тим менша, чим більші, розміри молекули. Відомі реакції, для яких $P > 1$; в цьому випадку на процес впливають сили притягання між реагуючими частинками, реакції передує утворення екзотермічного комплексу тощо. Зазначимо, що в рамках теорії зіткнень точний кількісний розрахунок стеричного фактора неможливий.

Плідні ідеї для визначення констант швидкості хімічних реакцій (на основі термодинамічних функцій активованого комплексу) дає *теорія абсолютних швидкостей реакцій Ейрінга*[15] (теорія активованого комплексу, теорія перехідного стану).

В наш час дані про швидкість хімічних реакцій та енергії їх активації дістають, в основному, під час експериментального вивчення кінетики відповідних процесів. Швидкість хімічного процесу можна розрахувати тільки в тому випадку, якщо відома його швидкість за інших умов (температура, концентрації реагентів) Фактично це означає, що з використанням закономірностей хімічної кінетики можна розрахувати лише відносні значення швидкості (відносно швидкості реакції за інших умов). Розрахунок абсолютних швидкостей реакцій, виходячи безпосередньо з властивостей реагуючих молекул, у певних межах здійснюється на основі однойменної теорії.

Ця теорія грунтується на припущенні про те, що реакція відбувається в результаті зіткнень молекул з утворенням проміжного (активованого) комплексу, що перебуває в термодинамічній рівновазі з вихідними речовинами і поступово, при трансформації початкової конфігурації атомів у кінцеву, шляхом безперервної зміни міжатомних відстаней переходить у продукти. Швидкість реакції визначається швидкістю розпаду активованого комплексу на продукти.

Хід бімолекулярної реакції можна подати у вигляді схеми:

$\mathrm{A + BD \leftrightarrow (A \ldots B \ldots D)^* \rightarrow AB + D}$.

(10.32)

При наближенні атома *A* до двохатомної молекули *BD* (в ході реакції зв'язок між атомами у ній повинен розірватися) зв'язок *B—D* в цій молекулі послаблюється тим сильніше, чим більше зближуються атоми *A* і *B*. Енергетична характеристика цього процесу виражається через енергію активації *B* активованому комплексі *(A...B...D)**, що утворився під час безперервної і одночасної зміни міжатомних відстаней, зв'язок *B—D* розірваний ще не зовсім, а зв'язок *A—B* вже почав утворюватися. В цій конфігурації середній атом *B* ніби однаково «належить» і атому *A* і атому *D*. Подальше зближення атомів *A* і *B* призводить до видалення атома *D* з активованого комплексу.

Дослідні і розрахункові дані свідчать, що із зміною міжатомних відстаней змінюється потенціальна енергія системи, наприклад, тому що при наближенні атома *A* до молекули *BD* він спочатку повинен подолати силу відштовхування її електронної оболонки. Власне кажучи, функціональна залежність енергії від міжатомних відстаней r_{A-B} та r_{B-D} і визначає енергію активації реакції.

В рамках розглянутої теорії зіткнень питання про фізичний зміст енергії активації і зв'язок з будовою реагуючих молекул не було порушено. Цій величині давалося лише формальне означення. Припускалося, що енергія активації необхідна для розриву сильних хімічних зв'язків між атомами в молекулах. Оскільки в ході реакції ці зв'язки повинні розірватися, можна було б чекати, що величина енергії активації близька до енергії розірваних зв'язків. Проте це просте припущення не підтверджується експериментально. Емпірично встановлено правило, згідно з яким енергія активації в реакціях між атомом і молекулою

---

[15] **Одночасно з Г. Ейрінгом (1935 р.) теорію розробили М. Евзнс, М. Поляні, Е. Вігнер.**

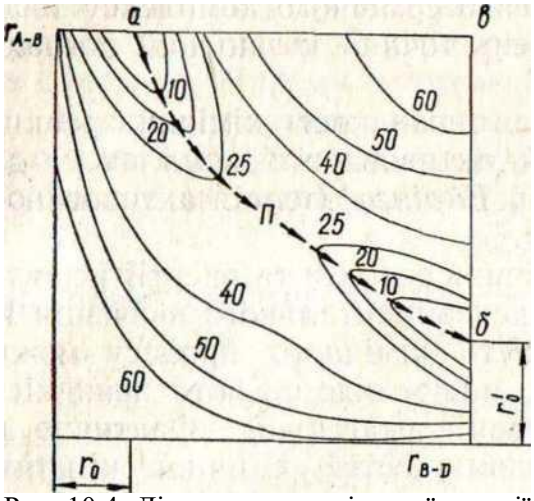


Рис. 10.4. Діаграма потенціальної енергії системи з трьох атомів

становить близько 5% енергії зв'язків, що розриваються. Якщо такі реакції ендотермічні, енергія активації становить близько 5% енергії розірваних зв'язків плюс теплота реакції. Наприклад, енергія зв'язку в молекулі водню дорівнює 435 кДж, а ентальпія реакції

$H_{2газ} + Br_{газ} = HBr_{газ} + H_{газ}$

становить 69,5 кДж/моль. Отже, сума 435 · 0,05 + 69,5 = 91,25 кДж/моль близька до експериментально визначеної енергії активації, що дорівнює 73,6 кДж/моль.

Для реакцій між молекулами (наприклад, для реакції, що є зворотною до розглянутої в прикладі (10.1): $H_{2газ} + I_{газ} = 2HI_{газ}$) енергія активації становить близько 30 % суми енергій зв'язків, що розриваються. В таких реакціях енергія активації близька, як правило, до енергії найбільш слабкого із зв'язків, що розриваються.

Отже, розбіжність значень енергії активації та енергій зв'язків, що розриваються, пояснюється тим, що в дійсності активація молекули полягає не в розриванні зв'язку: енергія реагуючої системи (якщо повернутися до реакції (10.32)) залежить від двох координат — міжатомних віддалей *A—B* і *B*—D. Сучасна теоретична фізика дає змогу оцінити енергію такої системи як функцію цих двох координат.

Зобразимо енергію реагуючої системи, що залежить від r_{A-B} і r_{B-D}, на площині (рис.10.4). Атом *A* може наближатися до молекули *BD* як по лінії, що є продовженням прямої, яка сполучає центри атомів *B* і *D,* так і в перпендикулярному напрямку. В першому випадку затрата енергії на подолання сил відштовхування буде меншою, оскільки атом *A* взаємодіє переважно тільки з одним атомом *(B* або *D),* а не одночасно з двома. Тому найбільш цікавий випадок, коли всі три атоми розміщуються на одній лінії. Для цього випадку на рис.10.4 зображена діаграма з величинами r_{B-D} на осі абсцис і r_{A-B} — на осі ординат.

Значення енергії, що відповідає r_{A-B} і r_{B-D}, слід було б нанести на третю вісь, яка є перпендикулярною до площини перших двох. Це дало б просторову діаграму. Щоб уникнути цього, точки з однаковими значеннями енергії можна сполучити лініями, як це зроблено на рис.10.4. Тоді діаграма дасть уявлення про поверхню потенціальної енергії системи. Цифрами на кривих умовно позначають рівні енергії, сідлова точка («перевал») П лежить на «плато» (за означенням О.О. Жуховиць-кого і Л. О. Шварцмана) між двома висотами, що помічені числом 25.

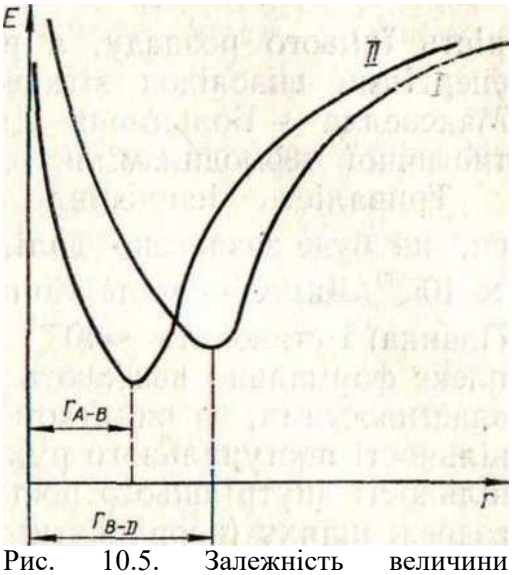


Рис. 10.5. Залежність величини потенціальної енергії від віддалі між атомами в молекулах *AB* і *BD)*

Початковий стан системи атом *A* — молекула *BD* позначається точкою *а*, в якій $r_{A-B} = \infty$ і $r_{B-D} = r_0$ (r_0 — рівноважна віддаль між ядрами атомів у молекулі *BD*). Кінцевий стан — це нова молекула *AB,* з якої видалено атом *D*, тобто $r_{A-B} = r_0$ і $r_{B-D} = \infty$ (точка б). Точка *в* відповідає енергії системи, коли три атоми віддалені один від одного на дуже великі відстані, тобто r_{A-B} і r_{B-D} дуже великі. Якщо провести переріз по горизонтальній лінії *ав* і вертикальній *вб,* можна дістати уявлення про криві

потенціальних енергій двохатомних молекул *BD* і *AB* (відповідно криві *I* і I I н а рис.10.5). Мінімуми потенціальної енергії відповідають стійким станам цих молекул (точки а і б на рис. 10.4). З рис.10.4 бачимо, що початковий і кінцевий стани системи перебувають ніби в двох «долинах», що розділяються вершиною потенціального бар'єру П, на якій усі три атоми — *A, B, D* — максимально зближені й утворюють подібність однієї молекули.

Реакція, тобто рух системи, що утворилася з трьох атомів, в напрямку від початкового до кінцевого стану, відповідає переходу через цей «перевал», причому відбувається він найбільш вигідним шляхом, тобто з найменшою затратою енергії (найменшою енергією активації). Цей шлях (на рис.10.4 його позначено стрілками) називається шляхом, або координатою, реакції. Лінії однакової енергії на рис.10.4 справа і зліва від шляху реакції характеризуються більш високими енергетичними рівнями, так що шлях реакції проходить ніби енергетичною «ущелиною» з вершиною потенціального бар'єру П.

Зміна енергії вздовж шляху реакції вже була показана на рис. 10.3. Вершина потенціального бар'єру відповідає перехідному стану, або активованому комплексу, в якому всі реагуючі частинки найбільш зближені між собою. Зазначимо, що в перехідному стані система має максимальну потенціальну енергію на найбільш вигідному шляху реакції. Ця максимальна енергія і є енергією активації.

Отже, енергія активації — це енергія перехідного стану. Щоб відбулася реакція, енергія реагуючої системи повинна дати їй можливість набути перехідного стану. Отже, вірогідність реалізації реакції пов'язується з вірогідністю утворення перехідного стану. В результаті цього з'являється можливість застосування статистичних методів для розрахунку швидкості процесів, яка використовується в теорії абсолютних швидкостей

В теорії активованого комплексу постулюється термодинамічна рівновага між реагентами та активованими комплексами, тобто вважають, що швидкість утворення останніх набагато більша, ніж швидкість їхнього розпаду, а розподіл молекул реагуючих речовин за енергіями внаслідок зіткнень відповідає рівноважному розподілу Максвелла—Больцмана. Ця рівновага розраховується методами статистичної термодинаміки.

Тривалість існування активованого комплексу визначається, як буде зазначено далі, значенням $(kT/h)^{-1}$(k=R/N_0 = 1,38·10^{-23} Дж/К – стала Больцмана; h = 6,63·10^{-34} Дж·с – стала Планка) і становить ~ 10^{-13} с. Не дивлячись на це, активований комплекс формально вважають молекулою з певними термодинамічними властивостями, за винятком того, що крім звичайних трьох ступенів вільності поступального руху центра ваги, він має четвертий ступінь вільності внутрішнього поступального руху, який зв'язаний з рухом вздовж шляху (координати) реакції.

Молекула з n атомів, як відомо, може мати 3n ступенів вільності. Тому активований комплекс, що має один додатковий ступінь вільності поступального руху, повинен мати на один ступінь вільності коливального руху менше, ніж звичайна молекула з таким самим числом атомів.

Отже, один внутрішній ступінь вільності коливального руху активованого комплексу перетворюється на ступінь вільності внутрішнього поступального руху вздовж координати реакції. Разом з тим, перехідний стан (активований комплекс) не є деякою стабільною проміжною сполукою, оскільки йому відповідає максимальна енергія на шляху реакції і, отже, він нестійкий і повинен перетворитися на продукти реакції.

Розглянемо швидкість $\boldsymbol{\upsilon}$ сумарної реакції (10.32). Вона визначається швидкістю найбільш повільної стадії. Цією стадією є перехід комплексу (*ABD*)* через вершину потенціального бар'єру П. При цьому мається на увазі не швидкість руху активованого комплексу в просторі, а рух точки, що відображує енергію системи. Назвемо перехідним такий стан, який подано точками, що лежать на вершині потенціального бар'єру на деякому малому відрізку δ на шляху реакції (величину δ не треба враховувати в кінцевих результатах).

Нехай концентрація активованих комплексів в 1 см^3 становить $c_{(ABD)*}$, а середня тривалість існування цього перехідного стану на вершині бар'єру — τ^*. Очевидно, що

швидкість реакції визначатиметься числом розпадів усіх перехідних станів в одиниці об'єму за одиницю часу: $\boldsymbol{\upsilon} = c_{(ABD)*}/\tau^*$. Величину τ^* можна умовно подати середньою швидкістю руху перехідного стану $\bar{u}$ вздовж шляху реакції на вершині бар'єру: $\tau^* = \delta/\bar{u}$. Середня швидкість одновимірного руху, як правило, визначається за співвідношенням

$$\bar{u} = \int_0^\infty e^{-\mu u^2/(2kT)} u du / \int_0^\infty e^{-\mu u^2/(2kT)} du,$$

де μ — зведена маса перехідного стану[$\mu = m_A m_{BD}/(m_A + m_{BD})$], що відповідає відносному руху відповідної точки на шляху реакції. Після інтегрування дістанемо:

$\bar{u} = \sqrt{2kT/(\pi\mu)}$, звідки $\tau^* = \delta/\sqrt{2kT/(\pi\mu)}$. (10.34)

Оскільки перехідний стан перебуває в рівновазі з реагентами, для визначення його концентрації можна використати закон діючих мас:

$$c_{(ABD)*}/(c_A c_B) = K_c^*,$$

де K_c^* — константа рівноваги стадії утворення активованого комплексу (процесу активації):

$$\mathrm{A} + \mathrm{BD} \leftrightarrow (\mathrm{A} \ldots \mathrm{B} \ldots \mathrm{D})^*.$$

Оскільки концентрація перехідних станів пропорціональна δ, K_c^* теж пропорціональна δ. Тоді

$$c_{(ABD)*} = K_c^* c_A c_B\, \delta.$$

Отже,

$$\boldsymbol{\upsilon} = K_c^* c_A c_{BD} \sqrt{2kT/(\pi\mu)}.$$

Порівняємо це рівняння з кінетичним рівнянням для бімолекулярної реакції. Як бачимо, константа швидкості k^* безпосередньо пов'язана з константною рівноваги активації рівнянням

$$k^* = K_c^* \sqrt{2kT/(\pi\mu)}.$$

Отже, теорією перехідного стану встановлюється зв'язок між кінетичними і термодинамічними величинами. Величину K_c^* для стандартного стану (одна молекула в 1 см^3) можна виразити через відповідні функції розподілу P_i ($P_i = Z_i/V_i$, де Z_i — сума станів молекули, що дорівнює добутку сум станів окремих видів її руху: $Z_i = Z_{\text{пост}} Z_{\text{обер}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{ел}}$):

$K_c^* = [P_{(ABD)*}/(P_A P_{BD})]\boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/(\boldsymbol{RT})}$. (10.33)

Раніше зазначалося, що перехідний стан можна розглядати як звичайну молекулу, у якої один ступінь вільності коливального руху змінюється на ступінь вільності поступального руху. Тому функцію розподілу для перехідного стану можна подати як добуток двох функцій розподілу P^* звичайної молекули без одного ступеня вільності коливального руху і $P^*_{\text{пост}}$ — часточки з одним ступенем вільності поступального руху:

$$P_{(ABD)*} = P^* P^*_{\text{пост}}$$

Відомо, що

$$P_{\text{пост}} = \sqrt{2\pi\mu kT}/h.$$

Проте при виведенні цієї формули враховувався рух частинки в обох напрямках уздовж лінії. В перехідному ж стані відображуюча точка, рухається тільки в додатному напрямку. Тому число станів, що відповідають активованому комплексу, буде вдвоє меншим:

$$P^*_{\text{пост}} = 0{,}5\sqrt{2\pi\mu kT}/h.$$

Підставимо цей результат у рівняння (10.33), а потім у вираз для $\boldsymbol{\upsilon}$. Тоді

$$\boldsymbol{\upsilon} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{P^*}{P_A P_{BD}} \boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/(\boldsymbol{RT})} c_A c_{BD},$$

або для константи швидкості

$k^* = \frac{kT}{h} \cdot \frac{P^*}{P_A P_{BD}} \boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/(\boldsymbol{RT})}$. (10.34)

Величина $[P^*/(P_A P_{BD})]\, \boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/(\boldsymbol{RT})} = K_P^*$— константа рівноваги процесу утворення

перехідного стану, який розглядається як звичайна молекула без одного ступеня вільності коливального руху. Тоді рівняння (10.34) можна записати так:

$$k^* = \frac{kT}{h} K_P^*. \qquad (10.35)$$

Отже, множник kT/h, що є частотою розпаду ν^* активованого комплексу ($\nu^* = 1/\tau^*$), однаковий для всіх реакцій і залежить тільки від температури, а рівняння (10.35) є загальним для всіх типів реакцій — гомогенних і гетерогенних.

Як бачимо з рівняння (10.34), для обчислення абсолютних швидкостей реакцій необхідно знати функції розподілу реагентів і перехідного стану, що визначаються методами статистичної термодинаміки на основі, наприклад, спектроскопічних даних. Величину функції розподілу для перехідного стану можна визначити, якщо відома поверхня потенціальної енергії.

Одержані співвідношення дають можливість виразити швидкість процесу через термодинамічні характеристики перехідного стану. Для процесів, що відбуваються при V = const:

$$\Delta F^{0*} = -RT \ln K_P^* = \Delta U^{0*} - T\Delta S^{0*}; T = const,$$

звідки

$$K_P^* = \exp(\Delta S^{0*}/R) \exp[-\Delta U^{0*}/(RT)].$$

де ΔF^{0*} — стандартна зміна вільної енергії при переході системи з початкового стану в активований (вільна енергія активації); ΔU^{0*} — стандартна зміна внутрішньої енергії при переході реагентів у стан активованого комплексу; ΔS^{0*} — стандартна ентропія активації. Тоді з рівняння (10.35) дістанемо:

$$k_{(V)}^* = \frac{kT}{h} K_P^* = \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^{0*}/R) \exp[-\Delta U^{0*}/(RT)]. \qquad (10.36)$$

Відповідно, якщо процес відбувається при сталому тиску:

$$\Delta G^{0*} = RT \ln K_P^*.$$

Враховуючи, що енергія Гіббса процесу активації становить

$$\Delta G^{0*} = \Delta H^{0*} - T\Delta S^{0*},$$

з рівняння (10.35) матимемо:

$$k_{(P)}^* = \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^{0*}/R) \exp[-\Delta H^{0*}/(RT)], \qquad (10.37)$$

де ΔH^{0*} — стандартна ентальпія активації.

Рівняння (10.37) називається *рівнянням Ейрінга.* З цього рівняння бачимо, що швидкість реакції визначається не ентальпією активації, а зміною стандартної енергії Гіббса в цьому процесі. Крім того, з рівняння (10.37) випливає, що передекспоненціальний множник, або фактор частоти, безпосередньо визначається зміною ентропії при активації.

Для практичних розрахунків у рівняння (10.36) і (10.37) замість ΔU^{0*} і ΔH^{0*}доцільно ввести експериментально визначену енергію активації *E.* Скористуємося для цього рівнянням ізохори Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_P^*}{dT} = \frac{\Delta U^{0*}}{RT^2}. \qquad (10.38)$$

Прологарифмуємо вираз (10.35):

$$\ln k^* = \ln(k/h) + \ln T + \ln K_P^*,$$

а потім продиференціюємо його за температурою:

$$\frac{d\ln k^*}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_P^*}{dT}. \qquad (10.39)$$

Тоді з рівнянь (10.38) і (10.39) дістанемо:

$$\frac{d\ln k^*}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^{0*}}{RT^2} = \frac{RT + \Delta U^{0*}}{RT^2}.$$

З урахуванням диференціального рівняння Арреніуса одержимо залежність

$$\frac{RT + \Delta U^{0*}}{RT^2} = \frac{E}{RT^2},$$

що свідчить про зв'язок $E = RT + \Delta U^{0*}$.

Оскільки

$$\Delta H^{0*} = \Delta U^{0*} + P\Delta V^*,$$

то

$$E = RT + \Delta H^{0*} - P\Delta V^*,$$

де ΔV^* — зміна об'єму при переході від вихідних речовин до стану активованого комплексу при сталому тиску.

Для реакцій, що відбуваються в газовій фазі (за умови, що гази ідеальні), справджується рівність

$$P\Delta V^* = \Delta n^* RT,$$

де Δn^* — зміна числа молекул, пов'язана з утворенням активованого комплексу з вихідних ревочин.

Тоді

$$E = \Delta H^{0*} - (\Delta n^* - 1)RT. \qquad (10.40)$$

Для рівноважної бімолекулярної реакції $\Delta n^* = -1$, отже, рівняння (10.40) набуває вигляду

$$E = \Delta H^{0*} + 2RT,$$
$$\Delta H^{0*} = E - 2RT$$

Константа швидкості такої реакції становить

$$k^* = \frac{kT}{h}\boldsymbol{e}^{\Delta S^{0*}/R}\boldsymbol{e}^{-\frac{E+2RT}{RT}} = \left(\frac{kT}{h}e^2\boldsymbol{e}^{\Delta S^{0*}/R}\right)\boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/(\boldsymbol{RT})}. \qquad (10.41)$$

Значення *m* у рівнянні (10.31), як випливає з рівняння (10.41), дорівнює одиниці.

Для реакції, що відбувається в рідкій фазі, оскільки ΔV^* практично дорівнює нулю, можна записати:

$$E = \Delta H^{0*} + RT.$$

Подамо рівняння (10.37) у логарифмічній формі

$$\ln k_P^* = \ln(k/h) + \ln T + \Delta S^{0*}/R - \Delta H^{0*}/(RT),$$

перетворимо його до вигляду

$$\ln(k_P^*/T) = \ln(k/h) + \Delta S^{0*}/R - \Delta H^{0*}/(RT)\,. \qquad (10.42)$$

Потім на діаграмі Ейрінга побудуємо залежність $\ln(k_P^*/T)$ від $1/T$ і за кутом нахилу прямої знайдемо $\Delta H^{0*}/R$. Скориставшись значеннями k_P^* і *T*, за рівнянням (10.42) виведемо ΔS^{0*} (при відомій ΔH^{0*}).

Порівнюючи рівняння (10.41) і (10.19), бачимо, що передекспоненціальний множник у рівнянні Арреніуса відповідає з деяким наближенням множнику в рівнянні константи швидкості реакції за теорією абсолютних швидкостей. Для кімнатної температури $kT/h \approx 6 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$, що за фізичним змістом цього коефіцієнта відповідає максимально можливій швидкості реакції, а експонента $\boldsymbol{e}^{\Delta S^{0*}/R}$— стеричному фактору *P* за теорією зіткнень (як бачимо, його правильно називати ентропійним множником).

Грунтуючись на понятті активованого комплексу, можна вивести також залежності для констант швидкостей моно- і тримолекулярних реакцій, аналогічні рівнянням Ейрінга. Для моно- і тримолекулярних реакцій характерні від'ємний температурний коефіцієнт швидкості, нульове і навіть від'ємне значення дослідної енергії активації.

Ентропія активації залежить від будови і властивостей активованого комплексу і виражає ступінь його розупорядкування. У більшості випадків його значення від'ємне, тобто при формуванні активованого комплексу утворюється більш упорядкована структура, ніж в системі вихідних речовин.

З рівняння (10.41) бачимо, що можливі процеси, для яких *E* невелика, а константа швидкості мала, тому що ΔS^{0*} має більші значення (цей випадок типовий для складних молекул). Для простих молекул буває навпаки: *E* дуже велика (до 400 кДж/моль), а реакція відбувається швидко, оскільки ΔS^{0*} має невеликі значення. Отже, труднощі, що

супроводжують процес, не можна однозначно відносити на рахунок енергії активації, ігноруючи при цьому ентропійний фактор. Багато складних реакцій відбувається через елементарні стадії за участю валентно-ненасичених частинок — радикалів і вільних атомів. Такі процеси потребують, звичайно, значно менших енергій активації. Для радикальних реакцій (на відміну від молекулярних) існує лінійна залежність енергії активації від теплоти реакції Q:

$$E_{\text{акт}} = A + \alpha Q, \qquad (10.43)$$

де A і α — сталі.

Величини A і α в реакціях різного типу дещо відрізняються одна від одної, проте з урахуванням експериментальної похибки при визначенні енергії активації рівнянням (10.43) можна користуватися за умови, що сталі A і α мають деякі середні значення. Так, для екзотермічних реакцій академік М. М. Семенов запропонував таке рівняння:

$$E_{\text{акт}} = 48{,}1 - 0{,}25|Q| \text{ кДж/моль},$$

а для ендотермічних —

$$E_{\text{акт}} = 48{,}1 + 0{,}75|Q| \text{ кДж/моль}.$$

Теорія активованого комплексу — значний крок вперед у теоретичному передбаченні швидкостей хімічних реакцій порівняно з теорією зіткнень. Проте її значення і можливості обмежені рівнем знань про властивості і справжню структуру активованого комплексу. Тому поки що основну роль при дослідженні хімічних процесів, розрахунку хімічних реакторів відіграють експериментальні кінетичні дані.

10.2. Кінетика гомогенних реакцій у замкнутих хімічних елементах ХТС

Вище зазначалося (див. п.10.1.1), що в замкнутих хімічних елементах ХТС обмін речовиною з навколишнім середовищем або з іншими елементами системи під час реакції відсутній. Реакції різного порядку передаються різними кінетичними рівняннями.

10.2.1. **Реакція нульового порядку**

Швидкість реакції нульового порядку16 можна описати рівнянням витрат вихідної речовини:

$$-\frac{dN}{d\tau} = kN_{\Pi} = k'.$$

Початкова кількість речовини N_{Π} до моменту часу τ зменшиться до кількості N. тобто буде витрачено $\Delta N = N_{\Pi} - N$ речовини. Тоді швидкість реакції можна передати так:

$$(N_{\Pi} - N)/\tau = \Delta N/\tau = k' \text{ або } -dc_i/d\tau = k.$$

Період напіврозпаду речовини $\tau_{0,5}$ дорівнює

$$\boldsymbol{\tau_{0,5} = N_{\Pi}/2k' = 0,5k.}$$

З використанням ступеня перетворення x_i можна записати

$$c_{i_0} - c_i = c_{i_0}x_i = k\tau \text{ або } x_i = k\tau/c_{i_0}.$$

10.2.2. **Необоротна реакція першого порядку**

З використанням концентрації c_A реагуючої речовини швидкість реакції першого порядку $A \xrightarrow{k} R$ у диференціальній формі запишемо так:

$$-dc_A/d\tau = kc_A \text{ або } dc_R/d\tau = kc_A; \qquad (10.44)$$

в інтегральній формі

$$-\ln(c_A/c_{A_0}) = k\tau; \qquad (10.45)$$

$$\ln c_A = \ln c_{A_0} - k\tau; \qquad (10.46)$$

$$c_A = c_{A_0}e^{-k\tau}, \qquad (10.47)$$

---

16 **В принципі, гомогенних реакцій загального нульового порядку не існує. Проте є реакції, в яких концентрація одного з реагентів лінійно зменшується в часі до високого ступеня перетворення. Отже, окремий нульовий порядок за реагентом означає, що речовина, за якою контролюється хід реакції, не бере участі в лімітуючій стадії складного процесу.**

де $\boldsymbol{c_{A_0}}$ — початкова концентрація речовини А.

За рівнянням (10.46), залежність $\ln c_A$ від τ є лінійною з кутом нахилу, що дорівнює —k (знак «мінус» вказує на зменшення c_A в часі). Отже, для різних c_{A_0} у напівлогарифмічних координатах матимемо паралельні прямі (рис. 10.6).

Розв'язання двох рівнянь (10.46) для різних значень $c_A\tau$ дає:

$$\frac{\Delta \ln c_A}{\Delta \tau} = -k$$

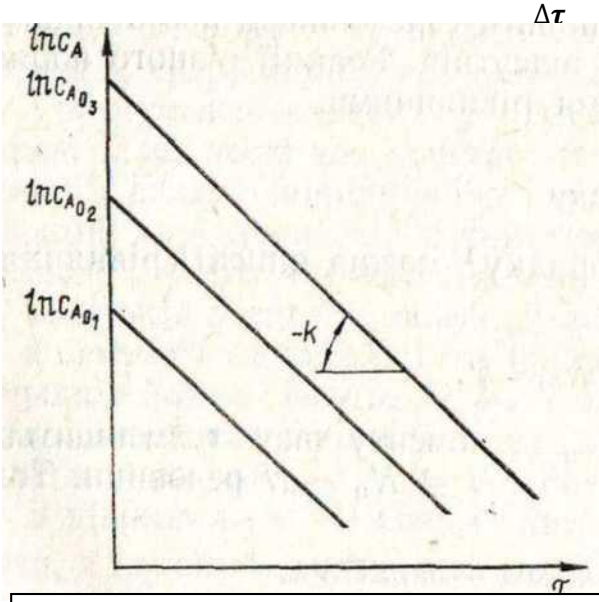


Рис. 10.6. Залежність логарифма концен- трації компонента A від часу для необоротної реакції першого порядку (для початкових концентрацій c_{A01}, (c_{A02},c_{A03})

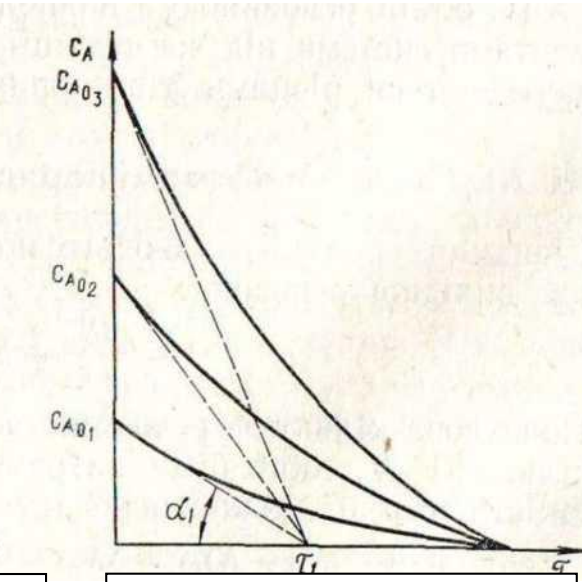


Рис. 10.7. Дотичні до кривих залежності c = f(τ) в точках початкових концентрацій

Як бачимо, щоб оцінити k не обов'язково знати початкову концентрацію речовини. Кінетична крива реакції першого порядку інваріантна при лінійному перетворенні концентрації, і для того, щоб оцінити k замість концентрації можна скористатися будь-якою іншою, пропорціональною їй величиною (наприклад, електропровідністю). Згідно з рівнянням (10.45), відносні швидкості реакції не залежать від концентрації. Період напівперетворення

$$\tau_{0,5} = \ln 2/k$$

Дотичні до кривих залежності c — τ в точках, що відповідають різним значенням початкової концентрації, перетинаються на абсцисі в одній точці τ_1 (рис.10.7) і є не чим іншим, як початковою швидкістю υ_{A_0}:

$$\upsilon_{A_0} = c_{A_0}/\tau_1 = kc_{A_0} \text{ і } \tau_1 = 1/k.$$

Отже, величина τ_1 не залежить від початкової концентрації речовини A.

Якщо замість концентрації скористатися ступенем перетворення x, то кінетичне рівняння матиме вигляд

$$x_A = 1 - e^{-kt}.$$

10.2.3. **Необоротна реакція другого порядку**

Тип 1: $\boldsymbol{2A \xrightarrow{k} R_1 + R_2}$

Рівняння швидкості (при V = const) матиме вигляд:

$$dc_A/d\tau = -2kc_A^2$$

Коефіцієнт 2 з'являється тому, що взаємодії в кожному елементарному акті витрачаються дві молекули речовини *A*.

Після інтегрування дістанемо

$$(1/c_A) - \left(1/c_{A_0}\right) = 2k\tau = \left(1/c_{A_0}\right)x_A/(1 - x_A)$$

Період напівперетворення речовини *A*

$$\tau_{0,5} = 1/(2kc_{A_0}).$$

На рис.10.8 періоди напівперетворення зображені точками перетину з абсцисою.

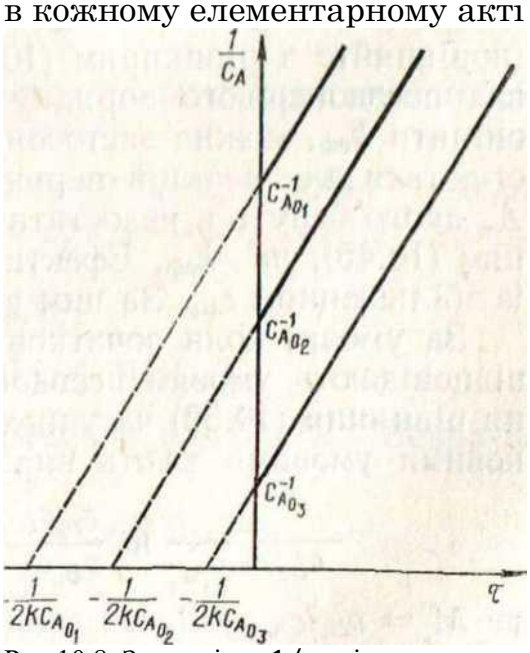


Рис.10.8. Залежність $\mathbf{1/c_A}$ від часу для необоротної реакції другого порядку (тип 1)

Тип 2. $\boldsymbol{A + B \xrightarrow{k} R_1 + R_2}$.

У випадку стехіометричних (еквівалентних) початкових концентрацій при сталому об'ємі реагуючої суміші математичне розв'язування зводиться до типу 1 (але замість *2k* з'являється просто *k):*

$$(1/c_A) - \left(1/c_{A_0}\right) = 2k\tau$$

Концентрацію будь-якого компонента вихідних речовин в реакційній суміші можна представити у вигляді залежності від початкових концентрацій, ступеня перетворення *x* і коефіцієнта зміни об'єму системи ε:

$$c_i = \frac{c_{i_0} - (\nu_i c_{A_0} x_A/\nu_A)}{1 + \varepsilon x_A} \text{ і } c_i = c_{i_0}\frac{1 - x_A}{1 + \varepsilon x_A} \qquad (10.48)$$

Останній вираз відноситься до випадку, коли у вихідній суміші речовини перебувають у стехіометричних співвідношеннях, тобто

$$c_{A_0} = \frac{\nu_A}{\nu_i} c_{i_0}$$

(ν_A, ν_i — стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції).

З урахуванням рівнянь (10.48) інтегральна форма кінетичного рівняння швидкості реакції другого порядку для стехіометричного співвідношення реагентів при $\varepsilon \neq 0$ матиме вигляд

$$(1 + \varepsilon)x_A/(1 - x_A) + \varepsilon \ln(1 - x_A) = kc_{A_0}\tau. \qquad (10.49)$$

Якщо один з реагентів взято з великим надлишком і його концентрація залишається практично сталою в ході реакції (наприклад, $c_{B_0} \gg c_{A_0}$), то рівняння швидкості

$$dc_{R_1}/d\tau = k(c_{A_0} - c_{R_1})(c_{B_0} - c_{R_1}) \qquad (10.50)$$

спрощується до вигляду

$$\mathrm{d}c_{\mathrm{R}_1}/\mathrm{d}\tau = k_{\text{еф}}\left(c_{A_0} - c_{\mathrm{R}_1}\right) = k_{\text{еф}}\mathrm{c}_A$$

де $k_{\text{еф}} = k\mathrm{c}_B$— ефективна константа швидкості.

Рівняння (10.49) — це кінетичне рівняння першого порядку (порівняйте з рівнянням (10.44)). Отже, реакція відбувається в умовах псевдопершого порядку (відносно речовини *A)* і для того, щоб оцінити $k_{\text{еф}}$, можна застосовувати всі кінетичні методи, якими користуються для реакцій першого порядку. Зміна концентрації реагенту *A,* якого беруть в недостатній кількості, не впливає, згідно з рівнянням (10.45), на $k_{\text{еф}}$. Ефективна константа швидкості лінійно зростає із збільшенням c_{B_0}. За цим виразом і визначають *k.*

За умови, коли початкові концентрації реагентів не однакові і не відповідають умовам псевдопершого порядку ($c_{A_0} < c_{B_0}$), інтегрування рівняння (10.50) частинами й оцінка сталої інтегрування за початковими умовами дають вираз

$$\frac{1}{c_{B_0} - c_{A_0}} \ln \frac{c_{A_0} c_B}{c_{B_0} c_A} = k\tau = \frac{1}{c_B - c_{A_0}} \ln \frac{M - x_A}{M(1 - x_A)}, \qquad (10.51)$$

де $M = c_{B_0}/c_{A_0} \neq 1$.

Якщо k = const для кількох різних початкових концентрацій, то це є доказом реакції першого порядку за кожним з двох реагентів. Звичайно, рівняння (10.51) не застосовується при $c_{A_0} = c_{B_0}$.

10.2.4. **Необоротні реакції *n*-го порядку**

Для необоротної реакції *n*-го порядку диференціальне рівняння швидкості, що обчислюється через ступінь перетворення x_i при стехіометричному співвідношенні вихідних концентрацій має вигляд (***i*-й** компонент — вихідна речовина):

при $\varepsilon = 0$: $dx_i/d\tau = kc_{i_0}^{n-1}(1 - x_i)^n$; (10.52)

при $\varepsilon \neq 0$: $dx_i/d\tau = kc_{i_0}^{n-1}(1 + \varepsilon x_i)^{1-n}(1 - x_i)^n$. (10.53)

Проінтегрувавши рівняння (10.52) при початкових значеннях $\tau = 0$ і $x_i = 0$, матимемо

$$c_{i_0}^{n-1}[(1 - x_i)^{1-n} - 1] = (n - 1)k\tau \text{ при } n \neq 1.$$

Рівняння (10.53) найзручніше проінтегрувати графічно або за допомогою ЕОМ і встановити таким способом залежність x_i від τ.

10.2.5. **Оборотна реакція першого порядку**

В оборотних реакціях еквімолярна суміш вихідних речовин не повністю перетворюється на кінцеві продукти; реакція наближається до деякого рівноважного стану, який можна заздалегідь розрахувати на основі термодинамічних даних. Прикладами таких реакцій є утворення (синтез) аміаку, окислення оксиду сірки (IV) тощо. Оборотність реакції особливо помітна в тих випадках, коли константа рівноваги близька до одиниці. Як тільки концентрація продуктів реакції підвищиться достатньою мірою, зворотна реакція почне сильно впливати на швидкість оборотної реакції.

Якщо оборотна реакція відбувається при сталому об'ємі за стехіометричним рівнянням

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} R$$

і в реагуючій суміші при τ = 0 концентрації реагентів становлять c_{A_0}і c_{R_0}, справджується така залежність:

$$-dc_A/d\tau = dc_R/d\tau = k_1c_A - k_2c_R = k_1c_{A_0}(1 - x_A) - k_1\left(c_{R_0} + c_{A_0}x_A\right). \quad (10.54)$$

При досягненні стану рівноваги, тобто при $\tau \to \infty$, можна записати, що

$$\upsilon_\infty = k_1c_A^* - k_2c_R^* = 0;$$

$$x_A^* = \left[K_c - \left(c_{R_0}/c_{A_0}\right)\right](K_c + 1),$$

де $K_c = c_R^*/c_A^*$ — константа хімічної рівноваги; індексом * тут і далі позначається рівноважний стан.

Звідси з урахуванням $c_R^* = c_{A_0} - c_A^*$ випливає, що

$$c_A^* = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A_0} \text{ і } c_R^* = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A_0}.$$

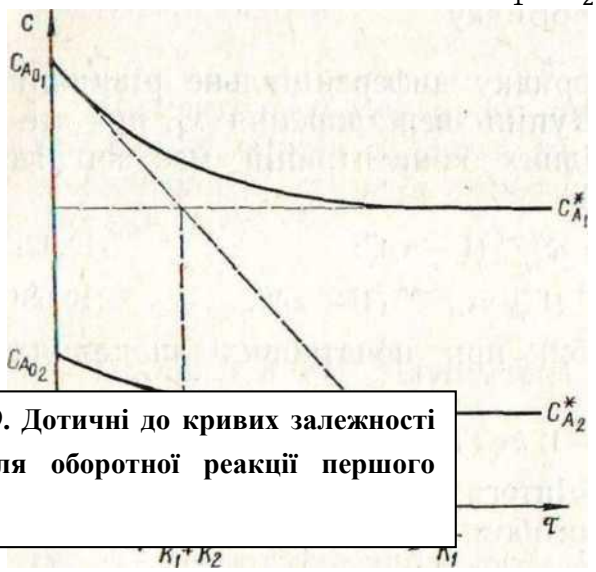


Рис. 10.9. Дотичні до кривих залежності c=f(τ) для оборотної реакції першого порядку

Тепер замінимо c_R у рівнянні (10.54) на $c_{A_0} - c_A$ і після перетворень дістанемо

$$dc_A/d\tau = -(k_1 + k_2)\left(c_A - \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A_0}\right) =$$
$$= -(k_1 + k_2)(c_A - c_A^*).$$

Початкова швидкість реакції становитиме

$$\upsilon_0 = (c_{A_0} - c_A^*)/\tau_1 = (k_1 + k_2)(c_{A_0} - c_A^*),$$

звідки

$$\tau_1 = 1/(k_1 + k_2).$$

Дотичні до початкової ділянки при $\tau = 0$ перетинають абсцису в точці τ_2 (рис. 10.9):

$$\upsilon_0 = \frac{c_{A_0}}{\tau_2} = k_1 c_{A_0} - k_2 c_{R_0}$$

Оскільки на початку процесу маємо тільки речовину A, другий добуток дорівнює нулю і

$$\tau_2 = 1/k_1.$$

З рис.10.9 бачимо, що ні τ_1, ні τ_2 не залежать від початкової концентрації. В окремому випадку, коли $k_1 = k_2$, можна записати:

$$c_A^* = \frac{c_{A_0}}{2} \text{ і } \tau_1 = 0{,}5k, \tau_2 = 1/k.$$

10.2.6. Оборотна реакція другого порядку

У загальному вигляді бімолекулярну оборотну реакцію можна записати так:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} \boldsymbol{R}_1 + \boldsymbol{R}_2$$

Рівняння її швидкості матиме вигляд

$$-dc_A/d\tau = -dc_B/d\tau = k_1 c_A c_B - k_2 c_{R_1} c_{R_2}. \qquad (10.55)$$

Тип 1: $c_{A_0} = c_{B_0}$.

Для еквівалентних співвідношень реагентів можна записати:

$$-dc_A/d\tau = k_1 c_A^2 - k_2 c_R^2 . \qquad \textbf{(10.56)}$$

При $c_R = c_{A_0} - c_A$ справджується рівність

$$K_c = k_1/k_2 = (c_R^*)^2/(c_A^*)^2 = (c_{A_0} - c_A^*)^2/(c_A^*)^2. \qquad (10.57)$$

Підставимо вираз для k_2 з (10.57) в рівняння (10.56), тоді

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1\left[c_A^2 - \frac{(c_A^*)^2}{(c_{A_0} - c_A^*)^2}(c_{A_0} - c_A)^2\right].$$

Після інтегрування матимемо:

$$\ln\frac{(c_{A_0} - 2c_A^*)}{c_{A_0}} + \ln\left(\frac{\frac{c_A^* c_A}{c_{A_0} - 2c_A^*} + c_A}{c_A - c_A^*}\right) = \frac{2c_{A_0}c_A^*}{c_{A_0} - c_A^*} k_1 \tau.$$

Залежність другого логарифмічного члена від часу є прямою лінією з кутовим коефіцієнтом, що дорівнює множнику біля τ, яка відсікає від ординати відрізок, що дорівнює першому логарифмічному члену.

Як і для оборотної реакції першого порядку, кутовий коефіцієнт дотичної на початковій ділянці кривої $c_A - \tau$ дає змогу оцінки константи швидкостей. Дійсно, з виразу

$$\upsilon_0 = c_{A_0}/\tau_2 = k_1 c_{A_0}^2 - k_2 c_{R_0}^2$$

при $c_{R_0} = 0$ знаходимо τ_2:

$$\tau_2 = 1/(k_1 c_{A_0}).$$

Значення τ_1 (абсциси для точки перетину дотичних на початковій і кінцевій ділянках кривої) дістанемо з виразу

$$\upsilon_0 = (c_{A_0} - c_A^*)/\tau_1 = k_1 c_{A_0}^2 - k_2 c_{R_0}^2$$

$$\tau_1 = \sqrt{k_1}(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2}) c_{A_0}$$

Тип 2: $c_{A_0} \neq c_{B_0}$.

Проінтегрувавши загальне рівняння швидкості (10.55), дістанемо

$$1/M \ln \frac{(c_{A_0} - c_A^*)(c_A - c_A^* + M)}{(c_A - c_A^*)(c_{A_0} - c_A^* + M)} = (k_1 + k_2)\tau,$$

де

$$M = \frac{1}{K_c - 1}\sqrt{K_c^2 (c_{B_0} - c_{A_0})^2 + 4 c_{A_0} c_{B_0} K_c}.$$

Якщо одну з речовин взяти з більшим надлишком, це не спростить розв'язування, оскільки із зниженням порядку прямої реакції збережеться другий порядок для зворотної.

10.2.7. **Оборотні реакції першого і другого порядків**

Такі реакції бувають двох типів: $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} \boldsymbol{R}_1 + \boldsymbol{R}_2$ (тип 1)і $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} \boldsymbol{R}$. До речі, реакції обох типів можна вважати однаковими системами, реакції в яких відбуваються у протилежних напрямках.

Тип 1: швидкість утворення продукту виражається рівнянням

$$dc_A/d\tau = -k_1 c_A + k_2 (c_{A_0} - c_A)^2$$

Інтегрування його можна провести з урахуванням того, що за умови рівноваги

$$k_1 c_A^* = k_2 (c_{A_0} - c_A^*)^2$$

Тоді

$$\ln\frac{c_{A_0}(c_{A_0}-c_A^*)}{{c_{A_0}}^2-c_Ac_A^*}=-\frac{c_{A_0}+c_A^*}{c_{A_0}-c_A^*}k_1\tau.$$

Тип 2: для цієї реакції

$$-dc_A/d\tau\ =-dc_B/d\tau\ =dc_R/d\tau\ =k_1c_Ac_B-k_2c_{\mathrm{R}},$$

або $dc_R/d\tau\ =k_1(c_{A_0}-c_R)(c_{B_0}-c_R)-k_2c_{\mathrm{R}}.$ (10.58)

З урахуванням того, що при рівновазі

$$k_1(c_{A_0}-c_R^*)(c_{B_0}-c_R^*)=k_2c_R^*,$$

Інегруванням рівнння (10.58) можна дістати

$$\ln\frac{(c_R^*-c_R)c_{A_0}c_{B_0}}{c_R^*(c_{A_0}c_{B_0}-c_R^*c_R)}=\frac{(c_R^*)^2-c_{A_0}c_{B_0}}{c_R^*}k_1\tau.$$

Система спрощується, якщо один з реагентів взято з великим надлишком. Наприклад, при $c_{B_0}\gg c_{A_0}$

$-dc_A/d\tau\ =dc_R/d\tau\ =k'_1c_A-k_2c_R,$

(10.59)

Зде $k'_1=k_1c_{B_0}$. Рівняння (10.59) відповідає диференціальному рівнянню (10.54) для оборотної реакції першого порядку, і тут можна використовувати розглянуті вище (пп.10.2.5) методи. Наприклад, графік залежності $\ln(c_A-c_A^*)$ від τ дає суму k'_1+k_2 як $k_{\text{еф}}$. Якщо контролювати за часом концентрацію c_B (при збереженні $c_{A_0}=\text{const}$), можна побудувати графік залежності $k_{\text{еф}}$ від c_{B_0}. Цей графік є прямою з кутовим коефіцієнтом k_1, яка відсікає на ординаті відрізок, що дорівнює k_2. Наявність зворотної реакції підтверджує той факт, що пряма не проходить через початок координат (при необоротній реакції другого порядку пряма проходить через початок координат). Слід зазначити, що безпосередньо біля стану рівноваги кінетичне рівняння оборотної реакції можна дістати, якщо взяти за основу термодинаміку необоротних процесів. Опускаючи математичний зміст такого підходу до кінетики оборотних хімічних реакцій поблизу стану рівноваги, що достатньо висвітлено в навчальній літературі, візьмемо до уваги остаточний висновок: поблизу стану рівноваги різниця в кінетиці реакцій нівелюється і всі оборотні хімічні реакції не відрізняються від оборотних реакцій першого порядку.

10.2.8. Складні реакції

Реакції називаються *складними,* якщо для описання механізму їх перебігу (маршрутів реакції) доводиться користуватися більш ніж одним стехіометричним рівнянням. До складних реакцій належать паралельні, послідовні (консекутивні) і змішані (послідовно-паралельні).

Дві паралельні реакції першого порядку. Реакції називаються паралельними, якщо в кожній з них беруть участь одні й ті самі вихідні речовини. Такі реакції, коли одночасно з основним перетворенням відбувається одна або кілька побічних реакцій, характерні для хімічних процесів у технології неорганічних речовин (окислення аміаку, розкладання бертолетової солі тощо). Найпростіший приклад — дві паралельні необоротні реакції першого порядку, що відбуваються при сталому об'ємі:

$$A\left|\begin{array}{l}\xrightarrow{k_1}R_1\\ \xrightarrow{k_2}R_2\end{array}\right.$$

Диференціальні рівняння для реагентів і продуктів мають вигляд:

$dc_A/d\tau\ =-(k_1+k_2)c_A;$

(10.60)

$dc_{R_1}/d\tau\ =k_1c_A,\ dc_{R_2}/d\tau\ =k_2c_A.$

(10.61

)

Рівняння (10.60) можна записати в інтегральній формі аналогічно (10.47):

$c_A = c_{A_0} e^{-(k_1+k_2)\tau}$. (10.62)

Із залежностей (10.61) матимемо

$dc_{R_1}/dc_{R_2} = k_1/k_2$.

Оскільки при $\tau = 0$ в реакції був наявний тільки реагент *A*, справджується рівність

$$(c_{\mathrm{R}_1})_0 = (c_{\mathrm{R}_2})_0 = 0.$$

тому можна записати

$c_{R_1}/c_{R_2} = k_1/k_2$. **(10.63)**

Підставивши вираз (10.62) у рівняння матеріального балансу

$c_{A_0} = c_A + c_{R_1} + c_{R_2}$ (або $c_A + c_{R_1} + c_{R_2} = const$),

матимемо

$$c_{\mathrm{R}_1} + c_{\mathrm{R}_2} = c_{A_0}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}\right),$$

Комбінуючи два останні рівняння, знаходимо:

$c_{\mathrm{R}_1} = \frac{k_1}{k_1+k_2} c_{A_0}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}\right)$; (10.64)

$c_{\mathrm{R}_2} = \frac{k_2}{k_1+k_2} c_{A_0}\left(1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}\right)$. (10.65)

До цих рівнянь можна прийти, підставляючи c_A з рівняння (10.62) у (10.61), і потім інтегруючи їх.

Щоб визначити кожну з констант швидкості, слід вилучити з рівнянь (10.64) і (10.65) вираз у круглих дужках, скориставшись рівнянням (10.62):

$$\frac{c_{\mathrm{R}_1}}{c_{A_0} - c_A} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \text{ і } \frac{c_{\mathrm{R}_2}}{c_{A_0} - c_A} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

Залежності c_{R_1} і c_{R_2} від $(c_{A_0} - c_A)$ зображують прямими, що проходять через початок координат, з кутовими коефіцієнтами, що дорівнюють відповідно $k_1/(k_1 + k_2)$ і $k_2/(k_1 + k_2)$.

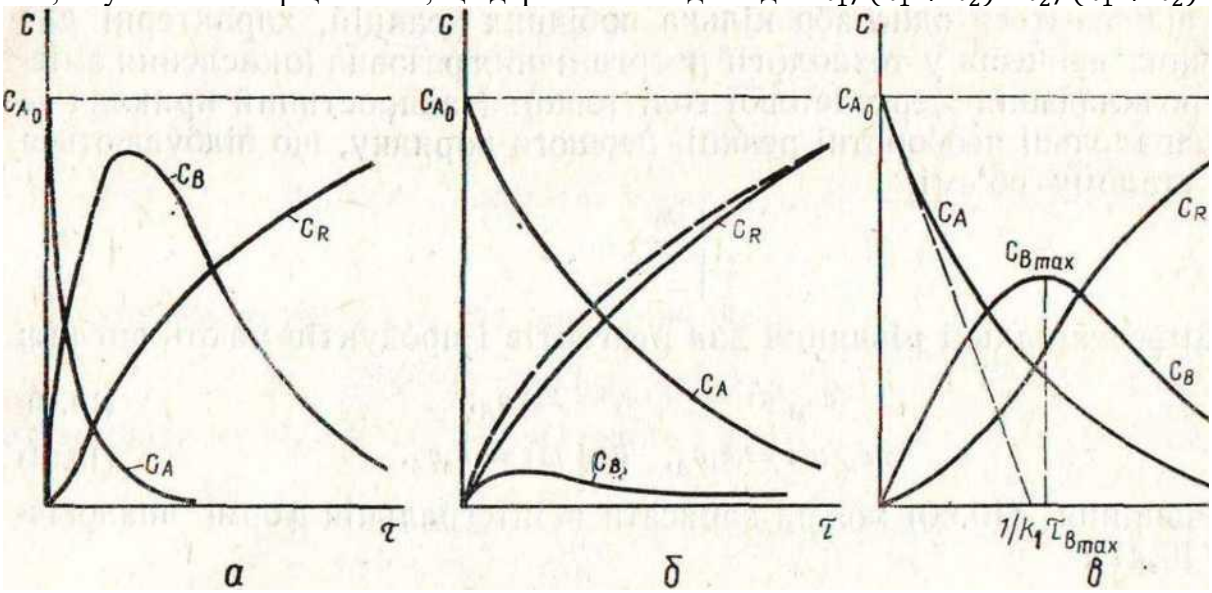


Рис. 10.10. Залежність *c* — f (τ) для послідовності двох реакцій першого порядку:
а — $k_1 = 20k_2$; б — $20k_1 = k_2$, ; *в* — $k_1 = 20k_2$

З рівняння (10.63) бачимо, що графік залежності c_{R_1} від c_{R_2} також є прямою, що проходить через початок координат, з кутовим коефіцієнтом k_1/k_2. Звідси (або аналітичним розрахунком) визначимо константи швидкості — кожну зокрема.

Дві послідовні реакції першого порядку. Реакції називаються послідовними, якщо будь-який продукт, що утворюється в одній з цих реакцій, витрачається в іншій.

Розв'язання системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику послідовних реакцій, можливе лише методами числового інтегрування. При цьому в числових квадратурах[17] можна проінтегрувати лише системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику будь-якої сукупності послідовних реакцій першого порядку, а також кінетику двох послідовних реакцій, одна з яких є реакцією першого, а інша — другого порядку.

Зазначимо також, що маршрути складних хімічних перетворень проходять, як правило, через прості моно- або бімолекулярні реакції, що відбуваються послідовно одна за одною. В найпростішому випадку послідовна реакція відбувається згідно з рівнянням

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} B \overset{k_2}{\rightarrow} R$$

Проміжний продукт *B* іноді називають *іншермедіатом.*

В а р і а н т 1 : $k_1 \gg k_2$ (інтермедіат значно менш реакційноздатний, ніж реагент *A).* Перша стадія практично завершується до того, як почне розвиватися друга. Тому кожну стадію можна розглядати як просту реакцію першого порядку. Значення k_1і k_2 можна дістати із залежностей $\ln c_A$ і $\ln c_R$ від τ. Зміни концентрацій речовин *A, B* і *R* залежно від часу для різних співвідношень k_1і k_2 подані на рис. 10.10, *а.*

В а р і а н т 2: $k_1 \ll k_2$. У будь-який момент часу c_B значно менша, ніж c_A і c_R. Тому рівняння матеріального балансу $c_{A_0} = c_A + c_B + c_R$ спрощується до $c_{A_0} \approx c_A + c_R$. Продиференціюємо ці два рівняння за часом:

$$0 = dc_A/d\tau = dc_B/d\tau = dc_R/d\tau\,;$$
$$0 = dc_A/d\tau = dc_R/d\tau\,.$$

Отже, $dc_B/d\tau$ дорівнює нулю і в ході реакції концентрація інтермедіату *B* залишається сталою відносно змін c_A і c_R (принцип стаціонарних концентрацій Боденштейна). Стадія $A \rightarrow B$ є лімітуючою відносно швидкості всього процесу. Зміна концентрацій *A* і в часі описується простою кривою реакції першого порядку, за винятком запізнення утворення (на рис. 10.10, *б* штрихова лінія — випадок, коли інтермедіат взагалі не утворюється).

В а р і а н т 3: $k_1 \simeq k_2$ (незначна відмінність між реакційною здатністю реагентів *A* і *B).*

Швидкості зменшення c_A, збільшення c_B і утворення кінцевого продукту *R* підлягають таким диференціальним рівнянням:

$$dc_A/d\tau = -k_1 c_A; \qquad (10.66)$$
$$dc_B/d\tau = k_1 c_A - k_2 c_B; \qquad (10.67)$$
$$dc_R/d\tau = k_2 c_B.$$

З рівняння (10.66) інтегруванням дістаємо звичайний вираз для реакції першого порядку:

$$c_A = c_{A_0} e^{-k\tau} \qquad (10.68)$$

Підставляємо його в рівняння (10.67)

$$dc_B/d\tau + k_2 c_B = k_1 c_{A_0} e^{-k\tau}$$

й інтегруємо це неоднорідне диференціальне рівняння першого порядку:

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A_0} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}). \qquad (10.69)$$

Концентрацію можна визначити за рівнянням матеріального балансу

$$c_R = c_{A_0} - c_A - c_B,$$

яке після підстановки виразів (10.68) і (10.69) матиме вигляд

$$c_R = c_{A_0}\left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1\tau} - k_1 e^{-k_2\tau}}{k_2 - k_1}\right].$$

---

[17] **Числові квадратури (квадратурні формули) — це формули, за якими приблизно обчислюють повні інтеграли за значеннями підінтегрзльної функції в кінцевому числі точок (квадратурні формули Гаусса, Чебишева, Ньютона — Котеса тощо).**

З рис. 10.10, *в* бачимо, що c_B проходить через максимум, оскільки при $\tau \to 0$ і $\tau \to \infty$ c_B дорівнює нулю. Щоб визначити час, при якому концентрація B стає максимальною, рівняння (10.69) продиференціюємо за часом, похідну прирівнюємо до нуля і знаходимо вираз для визначення $\tau_{B_{max}}$:

$$\tau_{B_{max}} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}. \qquad (10.70)$$

Це значення можна підставити в рівняння (10.69) і дістати $c_{B_{max}}$. В окремому випадку, коли константи швидкостей однакові, дотична до кривої c_A при $\tau = 0$ перетинає абсцису в точці, де $1/k_1 = \tau_{B_{max}}$. Отже, якщо відома величина k_1 (її визначають за методами дослідження кінетики простої реакції першого порядку, див. пп. 10.2.2), то за рівнянням (10.70) можна орієнтовно оцінити величину k_2.

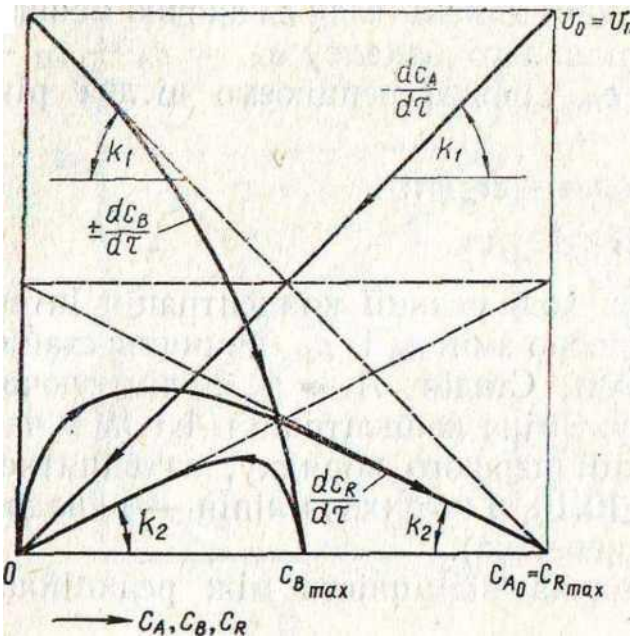


Рис. 10.11. Зміна швидкостей $(\boldsymbol{dc_i/d\tau})$ двох послідовних реакцій першого порядку $(\boldsymbol{k_1 \approx 2k_2})$

Характер швидкості зміни концентрацій речовин *A, B* і *R* в ході реакцій проілюстровано рис. 10.11. Як бачимо, зменшення c_A підлягає простому закону першого порядку; швидкість $\upsilon = dc_A/d\tau$ максимальна на початку реакції (υ_0) і лінійно зменшується до $c_A = 0$. Кут нахилу прямої дорівнює k_1.

Для кривої зміни в часі c_B початкова швидкість максимальна. Штриховою лінією зображено очікувану зміну швидкості при відсутності другої стадії реакції. Під кінець реакції тільки друга стадія впливає на зміну швидкості. Кути нахилу кривої на графіку залежності υ_B від c_B на початковій і кінцевій стадіях визначають відповідно k_1 і k_2. *На* початку реакції $c_R = 0$. Кут нахилу кривої υ_R в названих координатах на кінцевій стадії дорівнює k_2.

n **Послідовних необоротних реакцій першого порядку.** Математичне розв'язування кінетичної задачі з *n* послідовними оборотними реакціями першого порядку здійснив А. В. Раковський (1907 р.). Одержані при цьому співвідношення громіздкі і до того ж не мають прикладного значення, тому ми не будемо спинятися на аналізі таких реакцій. Щодо *n* послідовних необоротних реакцій першого порядку, то їх кінетична схема аналізується так само, як і попередня схема. В результаті такого розгляду залежність для c_B, наприклад, для **трьох** ПОСЛІДОВНИХ необоротних реакцій першого порядку $A \overset{k_1}{\to} B \overset{k_2}{\to} D \overset{k_3}{\to} R$ матиме вигляд

$$c_R = c_{A_0}\left[1 - \frac{k_2 k_3 e^{-k_1\tau}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{k_1 k_3 e^{-k_2\tau}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3\tau}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)}\right].$$

Послідовні реакції другого і першого порядків. Стехіометрична схема таких реакцій

$$A + B \overset{k_1}{\to} R_1 \overset{k_2}{\to} R_2$$

Запишемо диференціальні рівняння швидкості:

$$dc_A/d\tau = dc_B/d\tau = -k_1 c_A c_B;$$
$$dc_{R_1}/d\tau = k_1 c_A c_B - k_2 c_{R_1};$$
$$dc_{R_2}/d\tau = k_2 c_{R_1}.$$

Як бачимо, схема реакцій досить проста, проте дістати інтегруванням точний розв’язок

можна тільки для першого рівняння. Так, для $c_{A_0} < c_{B_0}$ матимемо

$$c_A = c_{A_0} \frac{c_{B_0} - c_{A_0}}{c_{B_0} \exp[k_1(c_{B_0} - c_{A_0})\tau] - c_{A_0}}.$$

Для системи з двох інших диференціальних рівнянь інтегрування в квадратурах неможливе. Їх інтегральну форму можна дістати через інтегральні логарифми. Для розрахунку констант швидкостей можна використати числові методи з застосуванням експериментальних даних і ЕЦОМ.

Як бачимо, складність ситуації в тому, що одна з стадій є реакцією другого порядку. Тому логічно вибрати такі умови, щоб ця реакція мала псевдоперший порядок (ввести великий надлишок одного реагенту). Тоді для аналізу досліджуваної системи можна залучати методи, розглянуті раніше для двох послідовних реакцій першого порядку.

Дві послідовні реакції першого порядку з оборотною першою стадією. Розглянемо реакцію, що представлена схемою

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} B \overset{k_3}{\rightarrow} R.$$

Диференціальні рівняння швидкості реакцій мають вигляд

$$dc_A/d\tau = -k_1 c_A + k_2 c_B;\ dc_B/d\tau = k_1 c_A - (k_2 + k_3) c_B;\ dc_R/d\tau = k_3 c_B. \qquad (10.71)$$

Проінтегруємо ці рівняння для загального випадку. При $c_{B_0} = c_{R_0} = 0$ матимемо:

$$c_A = \frac{c_{A_0}}{r_2 - r_1}[(r_2 - k_1)e^{-r_1\tau} - (r_1 - k_1)e^{-r_2\tau}]; \qquad (10.72)$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{A_0}}{r_2 - r_1}(e^{-r_1\tau} - e^{-r_2\tau}); \qquad (10.73)$$

$$c_R = c_{A_0}(1 - \frac{r_2}{r_2 - r_1}e^{-r_1\tau} + \frac{r_1}{r_2 - r_1}e^{-r_2\tau}); \qquad (10.74)$$

де

$$r_1 = 0{,}5[(k_1 + k_2 + k_3) + \sqrt{(k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4k_1k_3}] \qquad (10.75)$$

$$r_2 = 0{,}5[(k_1 + k_2 + k_3) - \sqrt{(k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4k_1k_3}] \qquad (10.76)$$

Ці складні рівняння спрощуються, якщо, як це часто буває на практиці,одна із стадій є лімітуючою.

В а р і а н т 1: $k_1 + k_2 \ll k_3$. Вилучимо множник k_3 з рівнянь (10.75) і (10.76):

$$r_{1,2} = 0{,}5\left[k_3\left(\frac{k_1}{k_3} + \frac{k_2}{k_3} + 1\right) \pm \sqrt{\left(1 + \frac{k_1}{k_3} + \frac{k_2}{k_3}\right)^2 - 4\frac{k_1}{k_3}}\right].$$

Приймемо для співвідношень у круглих дужках

$$k_1/k_3 \simeq k_2/k_3 \simeq 0$$

і використаємо наближення

$$\sqrt{1 - 4(k_1/k_3)} \approx 1 - 2k_1/k_3.$$

Тоді

$$r_1 = k_3 \text{ і } r_2 = k_1.$$

де Підставимо ці значення в рівняння (10.72) — (10.74):

$$c_A = c_{A_0}e^{-k_1\tau};\ c_B \simeq 0, c_R = c_{A_0} - c_A,$$

що відповідає двом послідовним необоротним реакціям першого порядку (див. вище).

В а р і а н т 2: $k_1 + k_2 \gg k_3$ (реагент *A* перетворюється на оборотній стадії в *B* швидко, а кінцевий продукт утворюється повільно).

Речовини *A* і *B* зв'язані константою рівноваги так (в даному випадку): $c_B/c_A = K_C$.

Продиференціюємо це рівняння за часом:

$$dc_B/d\tau = K_C(dc_A/d\tau). \qquad (10.77)$$

Ці складні рівняння спрощуються, якщо, як це часто буває на практиці, одна із стадій реакцій є лімітуючою.

Продиференціюємо за часом також рівняння матеріального балансу $c_{A_0} = c_A + c_B + c_R$:

$$0 = dc_A/d\tau + dc_B/d\tau = dc_R/d\tau; \qquad (10.78)$$

В а р і а н т ii Вилучимо множник Уг₃ з рівнянь (10.75) і (10.76)і

З рівнянь (10.77) і (10.78) матимемо

$$(1 + K_C)\, dc_A/d\tau = -\, dc_R/d\tau\,.$$

Підставляємо цей вираз у (10.71):

$$-dc_A/d\tau = \frac{k_3}{1 + K_C} c_B = \frac{k_3 K_C}{1 + K_C} c_A.$$

Проінтегруємо в межах $c_A - c_A^*$ при $\tau = 0$ і c_A при $\tau = \tau$ (де $c_A^* -$ рівноважне значення c_A перед початком стадії $B \to R$), тоді

$$\ln \frac{c_A}{c_A^*} = -\frac{k_3 K_C}{1+K_C}\tau. \qquad (10.79)$$

З використанням співвідношень

$$c_A^* = \frac{c_{A_0} - c_A^*}{K_C} \text{ і } c_A^* = \frac{1}{1 - K_C} c_{A_0}$$

перетворимо вираз (10.79):

$$c_A = \frac{1}{1 + K_C} c_{A_0} \exp\left(-k_3 \frac{K_C}{1 + K_C}\tau\right);$$

$$c_B = K_C c_A \text{ і } c_B = \frac{K_C}{1 + K_C} c_{A_0} \exp\left(-k_3 \frac{K_C}{1 + K_C}\tau\right).$$

З використанням матеріального балансу дістанемо:

$$c_R = c_{A_0}[1 - \exp\left(-k_3 \frac{K_C}{1 + K_C}\tau\right)].$$

Отже, залежності c_A, c_B, c_R за часом експоненціальні. Тому натуральні логарифми цих залежностей $[ln\, c_A,\ ln\, c_B,\ ln(c_{A_0} - c_R)]$ від часу мають вигляд прямих з від'ємним кутовим коефіцієнтом, що дорівнює ефективній константі швидкості $k_{\text{еф}} = k_3 K_C/(1 + K_C)$. При $K_C \gg 1$ $k_{\text{еф}} \simeq k_3$, а при $K_C \ll 1$ $k_{\text{еф}} \simeq k_3 K_C$.

Для в а р і а н т у 3: $k_1 \simeq k_2 \simeq k_3$ методів, що дали б можливість спростити рівняння, наведені на початку розділу, немає. Приблизні значення констант можна розрахувати, скориставшись загальними інтегральними рівняннями швидкості й обробляючи експериментальні криві $c - \tau$ за допомогою ЕОМ.

Дві послідовні реакції другого і першого порядку з оборотною першою стадією. Маємо реакцію, подану схемою

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} R_1 \overset{k_3}{\to} R_2.$$

Якщо одну з вихідних речовин (наприклад, *B)* взяти з **великим** надлишком, то до цієї схеми реакцій застосовні всі рівняння, **виведені** у попередньому підрозділі, тільки замість k_1 в них фігуруватиме ефективна константа швидкості $k'_1 = k_1 c_{B_0}$.

Послідовно-паралельні реакції. Хімічні реакції називаються *послідовно-паралельними,* якщо одна з вихідних речовин бере участь як в реакціях утворення, так і в реакціях витрачання проміжних речовин. Типова схема таких реакцій:

$$A + B \overset{k_1}{\to} R_1;$$

$$B + R_1 \overset{k_2}{\to} R_2;$$

$$\dots$$

$$B + R_{n-1} \overset{k_n}{\to} R_n$$

Щоб спростити розв'язання кінетичних задач для такої системи реакцій, а також для інших схем складних реакцій, слід заздалегідь створювати надлишок одного з реагентів і забезпечувати тим самим умови для перебігу реакцій псевдопершого порядку. Зокрема, для таких реакцій, якщо реагент *B* взято з надлишком або якщо його концентрація зберігається сталою, то система рівнянь, що описує швидкості реакцій, трансформується в систему

диференціальних рівнянь для послідовних реакцій першого порядку (див. вище)

У загальному випадку для складних реакцій слід за рангом матриці, що складена із стехіометричних коефіцієнтів реакцій, вилучити лінійно незалежні реакції і для них скласти диференціальні рівняння кінетики. Обгрунтованість такого підходу до розрахунку кінетики складних реакцій спирається на принцип незалежності різних реакцій (див. також п. 10.7).

10.3. Кінетика гомогенних реакцій у відкритих хімічних елементах ХТС

Окремим випадком відкритих хімічних елементів ХТС є хімічні реактори з граничними (ідеалізованими) режимами ведення процесу — РІВ і РІЗ-Б. Поняття про швидкість реакції у відкритих хімічних елементах, порівнянно з аналітичним поняттям для закритих елементів, має бути дещо скорегованим: слід брати до уваги зміну кількості речовини за одиницю часу в одиниці об'єму тільки за рахунок хімічних процесів, що відбуваються в елементі (а не повну зміну кількості речовини за одиницю часу в одиниці об'єму). Це пов'язано з тим, що зміну кількості речовини у відкритому хімічному елементі можуть спричинювати (для нестаціонарних процесів) не тільки хімічні процеси, але й процеси матеріального обміну з іншими елементами ХТС (підведення і відведення речовин).

Загальним рівнянням динаміки хімічної реакції, що відбувається в РІВ і РІЗ-Б, є рівняння матеріального балансу за одним з компонентів реагуючої суміші. Найчастіше таким компонентом є вихідна речовина, яку беруть без надлишку. В цьому випадку, якщо хімічне перетворення описується одним стехіометричним рівнянням, вміст інших компонентів можна визначити за цим рівнянням. Якщо процес складний і для його опису необхідно навести кілька стехіометричних рівнянь, то потрібно скласти балансові рівняння для відповідного числа компонентів суміші.

Рівняння матеріального балансу для одного компонента суміші (наприклад, A) можна зобразити так:

$$\underbrace{\begin{pmatrix}\text{Кількість молів}\\ \text{речовини } A,\\ \text{що надходить}\\ \text{у реактор}\end{pmatrix}}_{\text{Прибуток}} - \underbrace{\left[\begin{pmatrix}\text{Кількість молів}\\ \text{речовини } A,\\ \text{що виходить}\\ \text{з реактора}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Кількість молів}\\ \text{речовини } A,\\ \text{що витрачається}\\ \text{в хімічному процесі}\end{pmatrix}\right]}_{\text{Витрачання}}$$

$$= \underbrace{\begin{pmatrix}\text{Кількість молів речовини } A,\\ \text{що залишається в реакторі}\end{pmatrix}}_{\text{Накопчення}}$$

Конкретний вигляд рівняння матеріального балансу для певного типу реактора залежить від режиму перемішування в реакційному об'ємі, від способу підведення і відведення реагентів і продуктів реакції.

10.3.1. Реактор ідеального змішування безперервної дії (РІЗ-Б)

У загальному випадку об'ємні швидкості підведення $\upsilon_{\text{П}}$ і відведення $\upsilon_{\text{В}}$ реагентів, а також заповнений об'єм реактора $V_{\text{р}}$ можуть змінюватися в часі, тому баланс необхідно скласти для нескінченно малого періоду часу $d\tau$. Нехай концентрація речовини A на вході в реактор становить c_{A_0}, а на виході з нього — c_A . Тоді кількість молів реагенту A, що надходить з потоком реагентів, дорівнює

$$n_{A_0} = \upsilon_{\text{П}} c_{A_0} d\tau.$$

Так само кількість молів реагенту A, що відводиться з реактора, становитиме

$$n_{A_{\text{К}}} = \upsilon_{\text{В}} c_{A_{\text{К}}} d\tau$$

Оскільки в реакторі відбувається ідеальне перемішування, то концентрація реагенту *A* на виході з реактора буде такою самою, як і в будь-якій точці всередині реактора. В результаті цього на вході в РІЗ-Б виникає стрибкоподібна зміна концентрації, її вирівнювання за об'ємом реактора (рис. 10.12), і разом з цим, вирівнювання температури і досягнення ізотермічиості процесу.

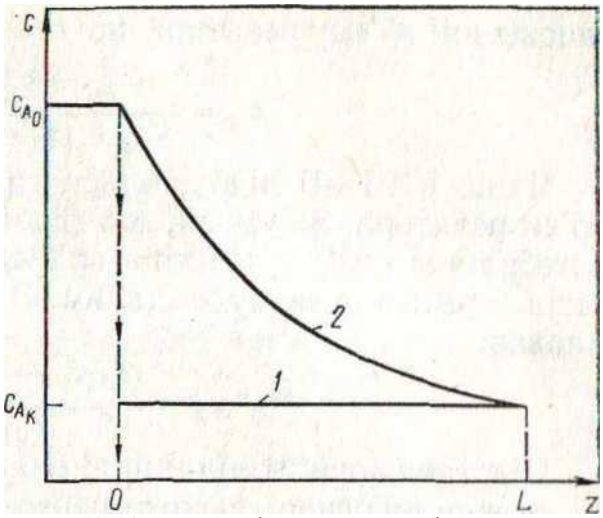


Рис. 10.12. Розподіл вздовж осі *z* реактора довжиною L концентрації вихідного реагенту *A* в РІЗ-Б (1) і РІВ *(2)*

Кількість молів реагенту *A,* що витрачається в результаті хімічної реакції, становитиме

$$V_р \upsilon_A d\tau$$

де υ_A — швидкість реакції з розрахунку на реагент *A* (якщо в реакторі відбувається кілька хімічних реакцій за участю реагенту *A*, υ_A є алгебраїчною сумою швидкостей цих реакцій, виражених відносно реагенту *A).*

Вміст речовини *A* в реакторі в даний момент становить $V_р c_{A_К}$, а її накопичення (зміна) $d(V_р c_{A_К})$.

Підставимо цей вираз у рівняння матеріального балансу

$$\upsilon_П c_{A_0} d\tau - \upsilon_В c_{A_К} d\tau - V_р \upsilon_A d\tau = d(V_р c_{A_К}).$$

Поділимо ліву і праву частини рівняння на $d\tau$:

$$\upsilon_П c_{A_0} - \upsilon_В c_{A_К} - V_р \upsilon_A = \frac{d}{d\tau}(V_р c_{A_К}),$$

або

$$V_р \frac{dc_{A_К}}{d\tau} + c_{A_К} \frac{dV_р}{d\tau} = \upsilon_П c_{A_0} - \upsilon_В c_{A_К} - V_р \upsilon_A. \qquad (10.80)$$

Для рідкофазних реакцій, якщо знехтувати зміною об'єму реакційної суміші в ході реакції (по суті, зміною густини рідини), можна записати :

$$dV_р/d\tau = \upsilon_П - \upsilon_В \qquad (10.81)$$

Для випадку незалежної подачі кожного *i*-го компонента із швидкостями $\upsilon_{i_П}$ матимемо:

$$dV_р/d\tau = \sum_{i=1}^{l} \upsilon_{i_П} - \upsilon_В$$

Інтегруючи рівняння (10.81) від початкового заповнення об'єму реактора $V_{р_0}$ до будь-якого змінного об'єму $V_р$ і від $\tau = 0$ до τ, дістанемо:

$$\boldsymbol{V}_р = \boldsymbol{V}_{р_0} + (\boldsymbol{\upsilon}_П - \boldsymbol{\upsilon}_В)\boldsymbol{\tau} \qquad (10.82)$$

Підставляючи (10.81) і (10.82) в рівняння (10.80), дістанемо рівняння, за яким можна розрахувати швидкість хімічної реакції при заповненні об'єму *реактора, що* весь час збільшується:

$$\upsilon_A = \frac{(c_{A_0} - c_{A_К})\upsilon_П}{V_{р_0} + (\upsilon_П - \upsilon_В)\boldsymbol{\tau}} - \frac{dc_{A_К}}{d\boldsymbol{\tau}} \qquad (10.83)$$

Якщо в РІЗ-Б відбувається газофазна реакція, суміш займе весь об'єм реактора. За умови, що відбір з реактора $\upsilon_В$ буде меншим, ніж алгебраїчна сума $\upsilon_П$ і зміна об'єму суміші в результаті реакції, тиск газів у реакторі не буде сталим. З виразу (10.80) для $V_р = const$ випливає:

$$\upsilon_A = \frac{c_{A_0}\upsilon_П - c_{A_К}\upsilon_В}{V_р} - \frac{dc_{A_К}}{d\boldsymbol{\tau}} \qquad (10.84)$$

Підставляючи в рівняння (10.83) і (10.84) кінетичний вираз для υ_A можна на основі експериментальних даних розрахувати константи швидкості реакцій, а якщо вони відомі, можна визначити, як змінюється c_A з часом. Знаючи c_A , можна за рівнянням

$$c_{A_К} = n_{A_0}\left(1 - x_{A_К}\right)P/\sum n_i\, RT$$

розрахувати для ідеальних газів їхній тиск всередині реактора *(P* — загальний тиск у реакторі в даний момент часу; n_{A_0} — число молів реагенту *A* в суміші на вході в реактор; $\sum n_i$— загальне число молів у реакторі в даний момент часу).

Крім періодів пуску і зупинки, РІЗ-Б працює в стаціонарному режимі, тобто накопичення дорівнює нулю і $V_{р_0} = V_р = const,\ dc_{A_К}/d\boldsymbol{\tau} = 0$. Тоді для рідкофазних реакцій (для них, якщо знехтувати зміною густини суміші внаслідок реакції, $\upsilon_П = \upsilon_В = \upsilon$) з рівняння (10.80) матимемо:

$$\upsilon_A = \frac{(c_{A_0} - c_{A_К})\upsilon}{V_р} = \frac{c_{A_0} x_A \upsilon}{V_р}. \qquad (10.85)$$

Для газофазних реакцій з рівняння (10.84) дістанемо

$$\upsilon_A = \frac{c_{A_0}\upsilon_П - c_{A_К}\upsilon_В}{V_р} \qquad (10.86)$$

Стаціонарний режим роботи РІЗ-Б не може (для газової фази) характеризуватися довільною величиною $\upsilon_В$, оскільки тиск у реакторі буде змінним. Об'ємну швидкість на виході з РІЗ-Б слід підбирати експериментально або, знаючи константи швидкостей реакцій, розраховувати за рівнянням (10.86), якщо відомі значення інших параметрів.

Відношення об'єму реагуючої суміші до об'ємного витрачання потоку називається *середнім часом перебування реагентів у проточному реакторі.* Воно характеризує середній час, за який оновлюється вміст такого реактора:

$$\bar{\tau} = V_р/\upsilon.$$

Отже, з рівняння (10.85) можна записати:

$$\upsilon_A\bar{\tau} = c_{A_0} - c_{A_К} = c_{A_0}x_A. \qquad (10.87)$$

Якщо кінетичне рівняння подати як функцію швидкості від ступеня перетворення, то розрахунок зводиться до розв'язання лінійного (або квадратного) алгебраїчного рівняння відносно x_A. Наприклад:

n = 1:

$$\upsilon_A = kc_{A_0}(1 - x_A);$$
$$\upsilon_A = c_{A_0}x_A/\bar{\tau}$$
$$kc_{A_0}(1 - x_A) = c_{A_0}x_A/\bar{\tau}$$
$$x_A = k(1 - x_A)\bar{\tau} \text{ і } x_A = k\bar{\tau}/(1 + k\bar{\tau}).$$

n = 2:

$$\upsilon_A = kc_{A_0}^2(1 - x_A)^2;$$
$$kc_{A_0}^2(1 - x_A)^2 = c_{A_0}x_A/\bar{\tau}$$
$$kc_{A_0}\bar{\tau}x_A^2 - \left(2kc_{A_0}\bar{\tau} + 1\right)x_A + kc_{A_0}\bar{\tau} = 0$$
$$x_A = 1 - \left[\sqrt{4kc_{A_0}\bar{\tau} + 1} - 1/(2kc_{A_0}\bar{\tau})\right].$$

Аналітичний розрахунок ступеня перетворення для реакцій з порядком, вищим ніж другий, дуже утруднений, а для складних реакцій з невиявленим механізмом і кінетичним рівнянням дробового порядку — неможливий. В цьому випадку користуються числовими методами розрахунку. Як приклад розглянемо графічний метод визначення концентрації реагентів на виході з РІЗ-Б (те саме нескладно провести і для ступеня перетворення).

Запишемо рівняння (10.85):

$$\upsilon_A = \frac{1}{\bar{\tau}}\left(c_{A_0} - c_{A_К}\right). \qquad (10.88)$$

Це рівняння — рівність двох функцій від концентрації. Функція $\upsilon_A(c_A)$ — зростаюча;

вона перетинає абсцису в точці, де $c_A = c_A^*$ для оборотних реакцій, або виходить з початку координат у випадку необоротних реакцій (рис. 10.13, крива *1).* Графік лінійної функціональної залежності від концентрації реагенту (права частина рівняння) —коефіцієнтом $(-1/\bar{\tau})$, що перетинає пряма лінія з від'ємним кутовим абсцису (вісь концентрацій) у точці $c_A = c_{A_0}$ (рис. 10.13, пряма *2).*

Точка перетину *M* графіків функцій, що стоять у правій і лівій частинах рівняння (10.88), характеризується абсцисою, яка і є шуканим розв'язком (при ізохорному процесі). Якщо в ході реакції об'єм реакційної суміші змінюється, то графічні залежності балансової (правої) частини рівняння (10.88) стануть криволінійними, і при їх побудові слід враховувати зміну об'єму суміші. На рис. 10.13 цей випадок позначений штриховими кривими *3* і *4* (відповідно збільшення і зменшення об'єму суміші).

V.

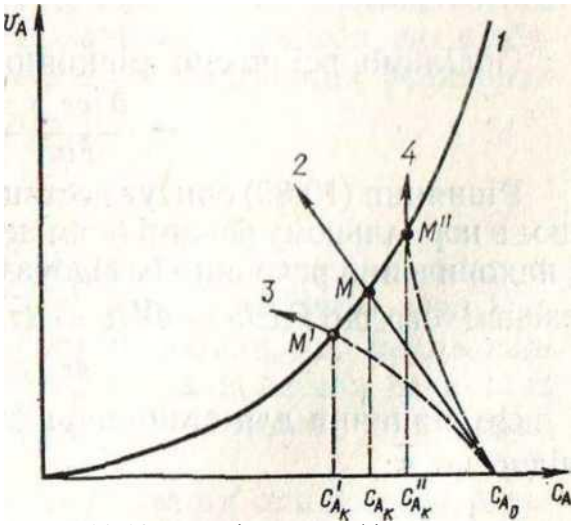


Рис. 10.13. Варіант графічного методу визначення концентрації реагенту на виході з РІЗ-Б

10.3.2. **Реактор ідеального витіснення (РІВ)**

При дослідженні кінетики реакцій в РІВ приймемо, що потік компонентів є глобулярним і когерентним, тобто кожний елемент потоку рухається по довгому і вузькому каналу як твердий поршень, при цьому він витісняє попередні елементи потоку і не перемішується з іншими (попередніми і тими, що рухаються слідом за ним) елементами. Час перебування врлз кожного елемента потоку *(елементарного об'єму, глобули)* однаковий і дорівнює $\bar{\tau}$ — середньому часу перебування компонентів у реакторі. В реальному проточному трубчастому реакторі можна наблизитись до режиму ідеального витіснення, якщо реакційний потік турбулентний, а довжина каналу набагато перевищує його діаметр (наприклад, для циліндричних труб з $L/D > 20$).

Складемо рівняння матеріального балансу для РІВ, в якому потік характеризується пласким профілем швидкостей, відсутністю перемішування, масо- і теплообміну в напрямку осі z реактора і повним перемішуванням у.напрямку, перпендикулярному до цієї осі. Температура і концентрація змінюються безперервно тільки вздовж осі реактора (за довжиною РІВ).

Вилучимо з потоку нескінченно малий елемент об'єму dV обмежений у каналі з сталим перетином F двома паралельними площинами, що віддалені одна від одної на відстань dz. Проміжок часу, для якого складається баланс також нескінченно малий $(\mathrm{d}\tau)$.

З урахуванням описаних умов очевидно, що концентрація реагенту A, за яким складається баланс, є функцією двох змінних — координати z і часу τ, тобто $c_A = c_A(z,\tau)$. Із зміною координати z концентрація c_A зміниться на $(\partial \mathrm{c}/\partial \mathrm{z})\mathrm{dz}$, а із зміною часу на $d\tau$ концентрація зросте на $(\partial c_A/\partial\tau)\mathrm{d}\tau$.

Тоді рівняння матеріального балансу за реагентом A для елементарного об'єму РІВ при змінній об'ємній швидкості υ матиме вигляд

$$\underbrace{\upsilon c_A \mathrm{d}\tau}_{\text{Прибуток з потоком}} - \underbrace{[\upsilon c_A + \frac{\partial(\upsilon c_A)}{\partial \mathrm{z}} dz]d\tau}_{\text{Витрачання з потоком}} - \underbrace{\upsilon_A dV d\tau}_{\text{Витрачання в хімічній реакції}} = \underbrace{\left(\frac{\partial c_A}{\partial \tau}\mathrm{d}\tau\right) dV}_{\text{Накопчення}}$$

Поділимо всі члени рівняння на $dVd\tau = Fdzd\tau$:

$$-\frac{\partial(\upsilon c_A)}{\mathrm{F}\,\partial z} - \upsilon_A = \frac{\partial c_A}{\partial \tau}.$$

(10.89)

Рівняння (10.89) описує нестаціонарний режим у РІВ — апарат працює в нормальному рчежимі (крім періодів його пуску і зупинки), $v = const$ і накопичення речовини не відбувається, тобто $\partial c_A/\partial\tau = 0$. Тоді з урахузанням того, що $Fdz/\upsilon = dV/\upsilon = d\bar{\tau}$, рівняння (10.89) можна записати так:

$$\mathrm{d}c_A/d\bar{\tau} = -\upsilon_A.$$

Це рівняння для стаціонарного режиму РІВ можна проінтегрувати відносно $\bar{\tau}$:

$$\bar{\tau} = -\int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{\mathrm{d}c_A}{\upsilon_A(c_A)} = c_{A_0}\int_0^{x_A} \frac{\mathrm{d}x_A}{\upsilon_A(x_A)}.$$

(10.90)

Зауважимо, що середній (уявний) час перебування компонентів у реакторі $\bar{\tau}$ дорівнює дійсному часу τ тільки для процесів, що відбуваються без зміни об'єму системи; $\bar{\tau} < \tau$, якщо об'єм системи зменшується; $\bar{\tau} > \tau$, якщо об'єм системи збільшується.

Для процесів з участю газів зміна об'єму системи, крім хімічної реакції, може зумовлюватися зниженням тиску вздовж осі реактора із-за подолання опору руху потоку. Це необхідно враховувати в кінетичному рівнянні процесу.

Для розрахунку неізотермічного режиму роботи РІВ його математичний опис

слід доповнювати рівнянням теплового балансу.

П р и к л а д **10.3. Розрахуємо середню тривалість перебування реагентів у РІВ і РІЗ-Б, необхідну для досягнення ступеня перетворення вихідного реагенту x_A = 0,9 у хімічній реакції другого порядку $2A \rightarrow R$, швидкість якої для ізотермічних умов описується кінетичним рівнянням $v_A = 4,5c_A^2$. Початкова концентрація реагенту *A* на вході в реактор c_{A_0} = 2 кмоль/м³; *k* = 4,5 м³/(кмоль · год).**

Для розрахунку процесу в РІВ скористаємося рівнянням (10.90):

$$\bar{\tau}_{\text{РІВ}} = \frac{V_{\text{р}}}{v} = c_{A_0}\int_0^{x_A}\frac{\mathrm{d}x_A}{kc_{A_0}^2(1-x_A)^2} = \frac{1}{kc_{A_0}}\cdot\frac{x_A}{1-x_A} = \frac{1}{4,5\cdot 2}\cdot\frac{0,9}{1-0,9} = 1 \text{ год.}$$

Для визначення $\bar{\tau}$ в РІЗ-Б використаємо рівняння (10.87):

$$\bar{\tau}_{\text{РІЗ-Б}} = \frac{V_{\text{р}}}{v} = \frac{c_{A_0}x_A}{kc_A^2} = \frac{c_{A_0}x_A}{kc_{A_0}^2(1-x_A)^2} = \frac{0,9}{4,5\cdot 2\cdot(1-0,9)^2} = 10 \text{ год.}$$

Отже, щоб досягти аналогічних результатів, тривалість процесу в РІЗ-Б повинна бути значно більшою, ніж у РІВ.

Режими роботи реальних реакторів відрізняються від ідеальних. Ці відміни можна врахувати, якщо ввести у відповідні рівняння динаміки і кінетики поправні коефіцієнти, значення яких виявляють розрахунковими й експериментальними методами, що розглядаються в теорії хімічних реакторів. Там же аналізуються процеси, що відбуваються в каскаді реакторів змішування, в неізотермічних реакторах тощо.

10.4. Кінетика ланцюгових реакцій

Ланцюгові реакції відбуваються за механізмом складних взаємодій через ряд простих реакцій за участю частинок з високою енергією. Такими активними частинками можуть бути молекули, що мають надлишок внутрішньої енергії, вільні атоми і радикали, висока реакційна здатність яких зумовлена наявністю вільних валентностей, нестабільні іони.

Утворення активних частинок (етап ініціювання ланцюгової реакції) відбувається в результаті надходження в реакційну систему різних видів енергії (теплової, що спричинює термічний розклад реагентів і зародження активних частинок, світлової, що ініціює фотохімічні реакції), при гетерогенному ініціюванні (зіткненні молекул речовини із стінками реактора), при введенні в систему молекул, атомів і радикалів, що дають початок ланцюгу.

Останнім часом провідними вченими виявлені магнітні і спінові ефекти в хімічних реакціях, що дають початок новим способам ініціювання та управління реакціями, і мають не енергетичну, а спінову природу. Виявлено, що слабка магнітна дія (напруженість магнітних полів 8—80 кА/м) дуже мала за енергією, справляє надзвичайно великий вплив на ініціювання і перебіг хімічних реакцій, змінюючи спіни реагуючих радикалів і знімаючи спінові заборони. Крім того, показано, що на хімічні реакції впливає не тільки зовнішнє магнітне поле, але й внутрішні поля, утворені ядрами реагуючих частинок, якщо ці ядра мають магнітний момент (так званий магнітний ізотопний ефект). Як наслідок ізотопного ефекту виявлена властивість радикальних хімічних реакцій генерувати електромагнітне радіочастотне поле і поводитися за певних умов як молекулярний квантовий генератор — мазер.

В елементарному акті взаємодії за участю активної частинки з'являються одна або кілька нових реакційноздатних частинок — в результаті цього розвивається відповідно нерозгалужений або розгалужений ланцюговий процес.

Прикладом нерозгалуженої ланцюгової реакції є синтез хлороводню за

схемою, запропонованою Нернстом:

$\boldsymbol{Cl_2 \rightarrow 2\dot{C}l}$—зародження *ланцюга* (під впливом світла або теплової енергії);[V.]

$$\begin{cases} \dot{\boldsymbol{C}}\boldsymbol{l} + \boldsymbol{H_2} \rightarrow \boldsymbol{HCl} + \dot{\boldsymbol{H}} \\ \dot{\boldsymbol{H}} + \boldsymbol{Cl_2} \rightarrow \boldsymbol{HCl} + \dot{\boldsymbol{C}}\boldsymbol{l} \end{cases}$$ — розвиток ланцюга

$$\begin{cases} 2\dot{\boldsymbol{C}}\boldsymbol{l} + \boldsymbol{S} \rightarrow \boldsymbol{Cl_2} + \boldsymbol{S} \\ 2\dot{\boldsymbol{H}} + \boldsymbol{S} \rightarrow \boldsymbol{H_2} + \boldsymbol{S} \\ \dot{\boldsymbol{C}}\boldsymbol{l} + \dot{\boldsymbol{C}}\boldsymbol{l} + \boldsymbol{M} \rightarrow \boldsymbol{Cl_2} + \boldsymbol{M} \end{cases}$$ – обривання ланцюга,

де S — питома площа поверхні реактора; M — молекула сторонньої речовини.

Згоряння водню при низьких тисках і температурі близько 1173 К є прикладом розгалуженого ланцюгового процесу:

$$\boldsymbol{H_2} + O_2 \rightarrow 2\dot{O}\boldsymbol{H}$$
$$O\dot{\boldsymbol{H}} + \boldsymbol{H_2} \rightarrow \boldsymbol{H_2}O + \dot{\boldsymbol{H}}$$
$$\dot{\boldsymbol{H}} + O_2 \rightarrow O\boldsymbol{H}\dot{} + \ddot{O}$$
$$\ddot{O} + \boldsymbol{H_2} \rightarrow O\dot{\boldsymbol{H}} + \dot{\boldsymbol{H}}$$

При кінетичному аналізі ланцюгових нерозгалужених реакцій використовується *принцип стаціонарності Боденштейна,* що грунтується на припущенні про сталу концентрацію короткоживучих проміжних частинок, які беруть участь у ланцюговій реакції, тобто швидкість утворення активних частинок дорівнює швидкості їх зникнення в результаті розпаду або їх участі в наступному циклі реакції. Використання принципу стаціонарності дає можливість визначити концентрації активних частинок, для чого виразити їх через концентрації речовин – компонентів ланцюгової реакції в «неактивній» (молекулярній) формі, і скласти кінетичне рівняння ланцюгової реакції, що відбувається в усталеному режимі, з вилученням концентрації активних частинок.

Розглянемо кінетичний аналіз ланцюгових реакцій з застосуванням принципу стаціонарності на прикладі синтезу бромоводню. Для нього знайдемо таку експериментальну залежність швидкості реакції від концентрації:

$$\upsilon_{HBr} = \frac{k' c_{H_2} c_{Br_2}^{0,5}}{k'' + c_{HBr} c_{Br_2}^{-1}}$$

Пропонуємо механізм реакції:

а) $Br_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} 2\dot{Br}$;

б) $Br + H_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\leftrightarrow}} HBr + \dot{H}$;

в) $\dot{H} + Br_2 \underset{k_6 = 0}{\overset{k_5}{\leftrightarrow}} HBr + \dot{Br}$;

що узгоджується з рівнянням (10.91). Доведемо це так.

Швидкість утворення HBr можна подати у вигляді залежності

$$\upsilon_{HBr} = \frac{dc_{HBr}}{d\tau} = k_3 c_{H_2} c_{\dot{Br}} + k_5 c_{Br_2} c_{\dot{H}} - k_4 c_{HBr} c_{\dot{H}} \qquad (10.92)$$

Зворотну реакцію (в) можна не враховувати, оскільки атом Br не має достатньої енергії для розриву зв’язків H—Br.

Скористаємося принципом стаціонарності:

$$\upsilon_{\dot{H}} = \frac{dc_{\dot{H}}}{d\tau} = k_3 c_{H_2} c_{\dot{Br}} - k_4 c_{HBr} c_{\dot{H}} - k_5 c_{Br_2} c_{\dot{H}} = 0$$

$$v_{\dot{B}r} = \frac{dc_{\dot{B}r}}{d\tau} = 2k_1 c_{Br_2} - 2k_2 c_{\dot{B}r}^2 - k_3 c_{H_2} c_{\dot{B}r} + k_4 c_{HBr} c_{\dot{H}} + k_5 c_{Br_2} c_{\dot{H}} = 0$$ V.

З цих рівнянь можна дістати:

$c_{\dot{B}r} = (k_1/k_2)^{0,5} c_{Br_2}^{0,5}$

(10.93)

$c_{\dot{H}} = \frac{k_3 (k_1/k_2)^{0,5} c_{H_2} c_{Br_2}^{0,5}}{k_5 c_{Br_2} + k_4 c_{HBr}}$

(10.94)

Підставивши вирази (10.93) і (10.94) в кінетичне рівняння (10.92), знайдемо:

$$v_{HBr} = \frac{2k_3 (k_1/k_2)^{0,5} c_{H_2} c_{Br_2}^{0,5}}{1 + (k_4/k_5) c_{HBr} c_{Br_2}^{-1}} = \frac{k' c_{H_2} c_{Br_2}^{0,5}}{k'' + c_{HBr} c_{Br_2}^{-1}}$$

де

$$k' = 2k_3 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{0,5} \left(k_4/k_5\right)^{-1}; k'' = \left(k_4/k_5\right)^{-1}$$

Так дістаємо експериментально знайдену залежність (10.91) для процесу утворення бромоводню.

Як бачимо, виведення кінетичних рівнянь для нерозгалужених ланцюгових реакцій не складне. Трудність полягає в тому, що в багатьох випадках детальний механізм реакції невідомий. Тому при вивченні ланцюгових реакцій (і не тільки їх) спочатку складають можливу схему, а одержане рівняння швидкості порівнюють з експериментальними даними.

В розгалужених ланцюгових реакціях переважають умови нестаціонарного стану: концентрація активних частинок і швидкість ланцюгової реакції постійно змінюються, що зумовлено, в основному, швидкостями зміни концентрації активних частинок у процесах ініціювання, розгалуження і обривання ланцюгів. Такі процеси можуть відбуватися по-різному, тому подати залежність концентрації активних частинок від часу у загальному вигляді неможливо (звичайно, принцип стаціонарності для розгалужених ланцюгових реакцій незастосовний).

Для спрощення академік М. М. Семенов запропонував застосувати *метод квазістаціонарних концентрацій.* Цей метод полягає в тому, шо приймається припущення про сталість концентрації всіх видів активних частинок крім одного, концентрація якого найбільша. Такий підхід до кінетичного аналізу розгалужених ланцюгових реакцій дає можливість одержувати рішення з достатнім наближенням.

10.5. Кінетика гомогенних реакцій у розчинах

Кінетика хімічних реакцій в розчинах визначається складнішими залежностями, ніж кінетика газових реакцій. Перша відмінність полягає в тому, що в розчинах частинки розміщені значно ближче одна до одної, ніж у газах (частка вільного об’єму для більшості рідин становить 0,06—0,15). В зв’язку з цим, загальне число зіткнень частинок у розчинах з урахуванням молекул розчинника приблизно втроє більше, ніж у газовій фазі. Для ряду хімічних реакцій у розчині вплив на них розчинника дуже незначний. Для таких реакцій енергія активації практично не змінюється при переході від газової до рідкої фази, тому швидкість їх перебігу в розчині також збільшується втроє порівняно із швидкістю газових реакцій.

Для реакцій у розчині характерна невелика рухливість реагуючих частинок (порівняно з реакціями в газовій фазі). Для ланцюгових та інших реакцій, що супроводжуються появою радикалів як проміжних частинок, це зумовлює в розчинах переважно первинну рекомбінацію двох радикалів (наприклад, $\dot{B}r + \dot{B}r \rightarrow Br_2$), а не

продовження або розгалуження ланцюга. Це явище називається ефектом клітини (розчинник виконує роль стінки реактора). V.

Проте для багатьох реакцій в розчинах вплив розчинника значний. Насамперед це стосується реакцій, що відбуваються за участю іонів, із зміною ковалентних зв'язків (реакції між складними іонами), без їх зміни (наприклад, $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$; $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$). а також таких, що супроводжуються передачею протона аніону. В цих реакціях слід враховувати електростатичну (кулонівську) взаємодію іонів. Значну роль відіграють заряди іонів: реакції між іонами з більшими зарядами відбуваються з вищими швидкостями.

Під час іонної реакції в розчині між іоном *A* із зарядом Z_A та іоном *B* із зарядом утворюється активований комплекс *(AB)** із зарядом, який вважатимемо таким, що дорівнює сумі зарядів іонів ($Z_A + Z_B$), які вступають у реакцію:

$$A^{Z_A} + B^{Z_B} \leftrightarrow (AB)^{*(Z_A+Z_B)} \rightarrow \text{Продукти реакції}$$

Швидкість цієї реакції визначається швидкістю перетворення активованого комплексу на продукти реакції (лімітуюча стадія) за рівняннями, аналогічними (10.34) і (10.35):

$$\upsilon = \frac{kT}{h} c_{(AB)^*} = \frac{kT}{h} K_c^* c_A c_B = k' c_A c_B,$$

де K_c^* — константа рівноваги між *(AB)** і *A, B;* k' — константа швидкості за теорією активованого комплексу.

Згідно з термодинамікою реальних (неідеальних) систем, константу рівноваги слід виражати не через концентрації, а через активності компонентів, тобто

$$K_a^* = \frac{a_{(AB)^*}}{a_A a_B} = \frac{c_{(AB)^*}}{c_A c_B} \cdot \frac{f_{(AB)^*}}{f_A f_B} = K_c^* \frac{f_{(AB)^*}}{f_A f_B},$$

де a_i, f_i— відповідно активності та коефіцієнти активностей компонентів.

Тоді

$$k' = \frac{kT}{h} K_a^* \frac{f_A f_B}{f_{(AB)^*}} = k^0 \frac{f_A f_B}{f_{(AB)^*}} = k^0 F_a, \qquad (10.95)$$

де k^0 — граничне значення константи швидкості k' за умови, що фактор кінетичної активності F_a в який входять *коефіцієнти активності, дорівнює 1 (тобто позначає константу швидкості при нескінченному розбавлянні, КОЛИ $f_A = f_B = f_{(AB)^*} = 1$).*

Рівняння (10.95), що називається *рівнянням Вренстеда— Б'єррума,* свідчить про вплив середовища на швидкість реакції в найбільш загальній формі — через коефіцієнти активності реагентів (іонів або електронейтральних молекул) й активованого комплексу. Незважаючи на те, що кількісні розрахунки за цим рівнянням вести неможливо (відсутні дані про структуру, властивості, коефіцієнти активності активованого комплексу), *з* нього можна дістати ряд важливих і узгоджених з дослідними даних, зокрема, для реакцій між іонами.

Розглянемо один з аспектів теорії сильних електролітів Дебая — Хюккеля, а саме, залежність коефіцієнта активності від іонної сили розчину. Між коефіцієнтом активності й іонною силою водного розчину при 298 К в першому наближенні існує залежність

$$-\ln f_i = 0{,}51\, Z_i^2 \sqrt{\mu},$$

(10.96)

де $\mu = 0{,}5 \sum_i c_i Z_i^2$ — іонна сила розчину; c_i — концентрація іонів даного виду в розчині, моль/л; Z_i— кратність заряду (валентність) іона.

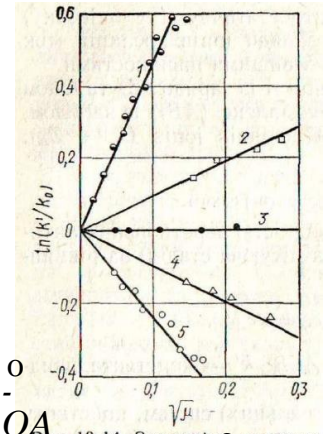


Рис. 10.14. Залежність констант швидкостей різних іонних реакцій від іонної сили розчину (за експериментальними даними Ла-Мера):
1 — $Z_A Z_B = +4$; 2 — $Z_A Z_B = +1$; 3 — $Z_A Z_B = 0$; 4 — $Z_A Z_B = -1$; 5 — $Z_A Z_B = -2$

^ o
c:-
OA
0,2

Прологарифмуємо рівняння (10.95)

$$\ln k' = \ln k^0 + \ln \frac{f_A f_B}{f_{(AB)^*}}$$ V.

і підставимо в одержаний вираз залежність (10.96):

$$\ln \frac{k'}{k^0} = 1,02 Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

Отже, для реакції між іонами логарифм співвідношення констант швидкостей пропорціональний квадратному кореню з іонної сили розчину. Знак і значення коефіцієнта пропорціональності визначаються зарядами іонів, що беруть участь у реакції. На рис. 10.14 наведені дані для п'яти реакцій з різними добутками $Z_A Z_B$, що ілюструють закономірності, які виражаються формулою (10.97) і визначають вплив нейтральної солі на швидкість реакції. Під час взаємодії однойменно заряджених (позитивно або негативно) частинок швидкість реакції при підвищенні концентрації солі збільшується. Для реагуючих іонів з різнойменними зарядами швидкість реакції при підвищенні концентрації солі зменшується (від'ємний каталіз). Якщо в реакції бере участь нейтральна молекула ($Z = 0$), вплив іонної сили розчину на швидкість реакції (якщо зважити на прийнятий нами спосіб оцінки такого впливу і на спрощення, що зроблені в залежності коефіцієнта активності від іонної сили розчину) практично непомітний. В той же час, враховуючи залежність коефіцієнта активності нейтральної молекули від іонної сили розчину $\ln f = \beta\mu$, (β— деяка специфічна стала), можна показати, що співвідношення k'/k^0 (а не логарифм співвідношення) для такої реакції лінійно, залежить від μ. Точний кінетичний експеримент підтверджує таку залежність (особливо при значній зміні іонної сили).

Вплив іонної сили розчину на константу швидкості реакції називається *первинним сольовим ефектом.* На швидкість реакції в розчині може впливати також зміна концентрації одного з реагуючих іонів при наявності інших електролітів, які змінюють іонну силу розчину, що зумовлює зміну коефіцієнтів активності і, отже, ступеня дисоціації реагуючого електроліту (так званий *вторинний сольовий ефект,* що спостерігається для слабких електролітів).

Слід зазначити, що в теорії електролітів не відображені ефекти сольватації, тоді як цілком очевидно, що сольватація розчинником вихідних речовин приводить до збільшення енергії активації реакції в розчині, а сольватація активованого комплексу — до її зменшення на величину енергії сольватації, що, звичайно, впливає на швидкість реакції.

10.6. Систематичний кінетичний аналіз гомогенних реакцій

Інтерпретація механізмів складних реакцій є до цього часу суб'єктивним наслідком досвіду і кваліфікації дослідника. Стандартний підхід до вивчення реакцій полягає в тому, що їх механізм постулюється, а його відповідність експериментальним даним перевіряється. Якщо гіпотеза і дослідні дані перебувають у протиріччі, то гіпотезу змінюють. Знову проводять порівняння тощо. При такому підході кінетичний аналіз може лише відкинути один постульований механізм і не виключати ймовірності іншого. В той же час науковий підхід до вивчення кінетики націлює на таку обробку первинних експериментальних даних (залежності концентрації від часу), щоб можна було дістати рівняння швидкості, вигляд якого давав би можливість оцінити реакцію на молекулярному рівні.

Перед початком кінетичного аналізу слід одержати кількісну й якісну інформацію про реагенти і продукти реакції, тобто через вивчення матеріального балансу прийти до її стехіометричного рівняння. Далі слід вибрати такі властивості реакційної суміші (концентрацію або фізичні параметри, що пропорціональні їй), які змінюються в ході реакції і їх можна використати як показник ходу і глибини перебігу реакції.

10.6.1. **Аналітичні методи в хімічній кінетиці**

Критерієм при виборі того чи іншого аналітичного методу, за допомогою якого вимірюється змінна властивість реакційного середовища є час, необхідний для аналізу: він має бути меншим від загальної тривалості кінетичного експерименту. Для дослідження тривалих процесів (0,5 год <$\tau_{0,5}$ < 100 год) з реакційної суміші можна відбирати проби,, припиняючи з них реакцію (сильним охолодженням, переведенням в осад одного з реагентів тощо) і проводячи пряме визначення концентрації гравіметричним або мас-аналітичним методом. При цьому на кінетичній кривій одержують лише дискретні точки. Значно зручніше вибрати властивість, зміну якої можна записати автоматично і неперервно (для швидких реакцій це єдиний придатний метод). Наприклад, для газових реакцій можна простежити зміну тиску газу в системі (за умови зміни числа молів у реакції), використати мас-спектрометричний аналіз, виміряти теплопровідність газів (газова хроматографія).

Реакцію в розчинах можна контролювати, вимірюючи електропровідність (кінетика іонних реакцій), поглинання світла, застосовуючи полярографічні методи аналізу (граничний струм дифузії пропорціональний концентрації), методи ізотопного обміну, ЕПР, релаксації тощо.

10.6.2. **Вибір умов кінетичного експерименту**

Щоб вивести рівняння швидкості, треба провести порівняльний аналіз кривих c —τ, які одержують в так званих експериментальних серіях, тобто в кінетичних дослідах, проведених при різних початкових концентраціях реагентів. Число їх визначається кількістю реагентів. Умови досліду підбирають так, щоб усі реагенти, крім одного, були взяті з великим надлишком. Тоді концентрації цих надлишкових реагентів залишаються в реакції практично сталими, а зменшення концентрації реагенту, взятого в недостатній кількості, вивчається ізольовано (метод ізоляції). Цей засіб дає можливість при варіювання концентрації реагенту *A,* взятого в недостатній кількості (при збереженні інших умов реакції — температури, реакції середовища, виду каталізатора тощо — сталими, тобто розглядаючи їх як параметри)18, «штучно» відокремити вплив зміни його концентрацій на швидкість реакції від впливу інших компонентів і показати вид функції $-dc_A/d\tau = f(c_A)$.

В наступних серіях для перевірки знайденого кінетичного рівняння експерименти проводять при зворотному співвідношенні концентрації реагент, якого було взято в недостатній кількості, береться тепер з надлишком, і навпаки. Дуже корисно в кількох серіях вимірювань перевірити відповідність кінетичних кривих витрат реагенту і накопичення продуктів. Відсутність узгодження між $-dc_A/d\tau$ і $dc_R/d\tau$ дає можливість утворення проміжної речовини (інтермедіату). При відсутності інтермедіату при V = const справджується співвідношення $c_R = c_{A_0} - c_A$ (для еквівалентної реакції).

10.6.2. **Методи аналізу кривих залежності концентрації від часу •**

---

18 Вплив температури, реакції середовища, тиску та інших параметрів на швидкість гомогенних реакцій розглянуто раніше, вплив каталізатора —у розд. 12. Процедурні та обгрунтовуючі положення методу ізоляції при кінетичному аналізі реакцій детально викладено в пп. 10.1.2 і 10.2.3

Диференціальний метод зв'язаний з аналізом швидкостей реакцій. Криві $c - \tau$ диференціюють графічно і дістають кути нахилу tg$a$ дотичних (наприклад, дзеркальним методом) до різних точок кривої кут нахилу дотичних зв'язує певну концентрацію із швидкістю реакції:

$$\mathrm{tg}\alpha = -dc_A/d\tau = \upsilon_A$$

Далі будують залежність υ_A від c_A і дістають графічне зображення рівняння $\upsilon_A = f(c_A)$, яке містить пряму інформацію про рівняння швидкості.

Метод початкових швидкостей (п. 10.2) є варіантом диференціального методу. В ньому обмежуються оцінкою кутів нахилу кривих $c - \tau$, одержаних для різних початкових концентрацій, в точках $\tau = 0$ (див. наприклад, рис. 10.7, 10.9). Якщо продукти не впливають на швидкість реакції, то знайдене таким методом кінетичне рівняння справджується не тільки для початкової стадії реакції, але й для описування процесу в цілому.

Переваги диференціального методу полягають в тому, що не потрібно апріорі будь-яких гіпотез про механізм і порядок реакції, а диференціальне кінетичне рівняння виводиться безпосередньо з експериментальних даних. Основним недоліком методу є необхідність у переведенні первинних даних $c - \tau$ у вторинні $(\upsilon_A - c_A)$,). Крім цього, коли експериментальний графік будується за дискретними точками з апроксимуванням їх кривою, важко бути впевненим у точності побудови дотичних і одержанні адекватних процесу значень υ.

Інтегральний метод передбачає використання прямої функціональної залежності $c_i = f(\tau)$, що дає змогу обробляти експериментальні криві без попереднього перетворення і одержувати точніші кінетичні константи. Основний недолік методу (на відміну від диференціального) полягає в тому, що необхідно заздалегідь передбачити вид інтегрального рівняння швидкості з наступною перевіркою відповідності цього рівняння експериментальним даним. Процедури перевірки гіпотез повторюють доти, доки досягнуть задовільного узгодження. Метод зручний для простих, а також для складних реакцій, якщо до них застосовні умови псевдопершого порядку (див. розд. 10.2). Рекомендується не обмежуватися при формулюванні висновків про механізм і порядок реакцій лінійністю інтегральних співвідношень c_A від τ (нульовий порядок), $\ln c_A$від τ (перший або псевдоперший порядок), c_A^{-1} від τ (другий порядок), що підтверджується для однієї початкової концентрації. Тільки паралельність кількох прямих для великого діапазону початкових концентрацій дасть явні переваги на користь передбачуваного порядку реакції (див., наприклад, рис. 10.6, 10.8).

Широке використання ЕОМ і доступність числового інтегрування навіть складних диференціальних рівнянь надають інтегральному методу додаткових переваг. Стало можливим розрахункове уточнення кінетичних констант, одержаних диференціальними методами.

10.6.3. **Методи визначення порядку реакції**

Порядок реакції— дуже важлива кінетична характеристика реакції, тому її визначення є стандартною процедурою. У попередніх розділах наведено ряд співвідношень і графічних залежностей, за якими можна визначити, відбувається дана реакція за законом нульового (із прийнятими припущеннями), першого чи другого порядку (реакції третього порядку як малоймовірні не розглядалися). Проте проаналізовані залежності непридатні для випадків, коли поряцок сумарної реакції є дробовим або перевищує третій. У даному розділі наводяться деякі методи, що дають можливість безпосередньо визначити порядок реакції.

Передусім зазначимо, що кінетичні залежності, що описують реакції різних порядків, за інших однакових умов значно відрізняються при досить високих

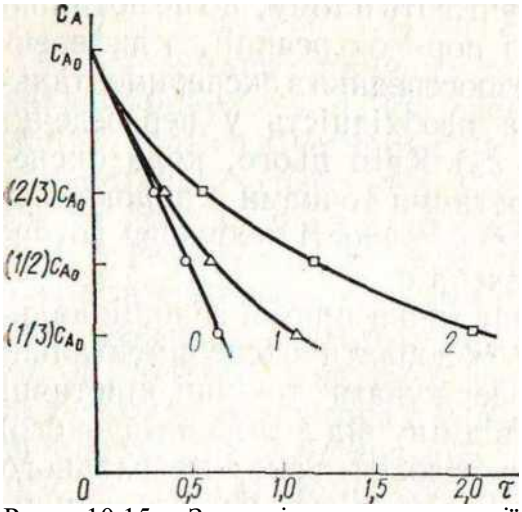


Рис. 10.15. Залежність концентрації реагенту від часу для реакцій різних порядків (0-, 1-, 2-го)

ступенях перетворення. Це положення проілюстроване на рис. 10.15 для умов, коли константи швидкості реакції довільно підібрані так, що в кожному випадку реакції характеризуються однаковою початковою швидкістю. Як бачимо, щоб однозначно відрізнити один порядок реакції від іншого необхідно мати експериментальні дані до x_i = 0,6 ... 0,7.

Загальний порядок реакції в цілому є сумою порядків реакції за кожною речовиною. Для визначення порядку реакції за даною речовиною необхідно скористатися уже розглянутим способом (див. пп. 10.1.2 і 10.2.3): створити великий, не менш ніж чотирикратний, стехіометричний надлишок [19] інших реагентів. Тоді для реагенту *A*, взятого в недостатній кількості, матимемо

$$-\boldsymbol{dc_A/d\tau = k_{\text{еф}} c_A^{n_A}}, \qquad (10.98)$$

де $\boldsymbol{k}_{\text{еф}}$— ефективна константа швидкості, що містить сталі константи реакції.

Якщо виразити рівняння (10.98) через ступінь перетворення *x* реагенту *A*, дістанемо

$$dx/d\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{k}_{\text{еф}} \boldsymbol{c}_{A_0}^{\boldsymbol{n}_A-1} (\boldsymbol{1-x})^{\boldsymbol{n}_A}.$$

Інтегрування цього рівняння за умови, що $x = 0$ при $\tau = 0$, дає

$$\frac{1}{n_A-1}\left[\frac{1}{(1-x)^{n_A-1}} - 1\right] = \boldsymbol{k}_{\text{еф}} \boldsymbol{c}_{A_0}^{\boldsymbol{n}_A-1} \boldsymbol{\tau}. \qquad (10.99)$$

звідки

$$\lg \tau = -(n_A - 1)\ \lg c_{A_0} + \lg \frac{1}{\boldsymbol{k}_{\text{еф}}(n_A-1)} \left[\frac{1}{(1-x)^{n_A-1}} - 1\right]$$

(10.100)

Якщо тепер побудувати графік у координатах lgτ — lg $\boldsymbol{c}_{A_0}$, то тангенс кута нахилу прямої в логарифмічних координатах дорівнюватиме $(n_A - 1)$, а на осі ординат пряма відсіче відрізок, що дорівнює другому логарифмічному члену в правій частині рівняння (10.100). Звідси легко визначити $\boldsymbol{k}_{\text{еф}}$. Якщо вибрати на кінетичній .залежності два значення x_1 і x_2, що пов'язані при τ_1 і τ_2 співвідношенням

$$1/(1 - x_1) = [1/(1 - x_2)]^2$$

а потім підставити почергово кожне з них у р і в н я н н я (10.99) і поділити один вираз на інший, то дістанемо

$$\frac{1}{(1 - x_2)^{\boldsymbol{n}_A-1}} + 1 = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

звідки

$$n_A = 1 + \lg[\tau_1/(\tau_1 + \tau_2)]\ [\lg(1 - x_2)]^{-1}$$

(мається на увазі, що $n_A \neq 1$).

У рівняння (10.100) зручно підставити час напівперетворення $(x_A = 0{,}5)$. Якщо маємо два значення часу досягнення однакового ступеня перетворення (τ_1 і τ_2), які

---

[19] **Ця умова випливає з кількісних обмежень правомірності допущення про сталість у реакції концентрацій реагентів, які було взято з надлишком (5—10 %-ва зміна концентрації від початкової)**

одержано при двох різних значеннях $\boldsymbol{c_{A_0}}$, то порядок реакції можна знайти за формулою

$$n_A = 1 + \lg(\tau_2/\tau_1) \,/\, \lg\left(\boldsymbol{c_{A_{01}}}/\boldsymbol{c_{A_{02}}}\right).$$

Порядок реакції за кожною речовиною можна визначити графічно з рівняння (10.98), якщо побудувати прямолінійну залежність

$$\lg\left(dc_A/d\boldsymbol{\tau}\right) = \mathbf{lg}\boldsymbol{k}_{\text{еф}} + \boldsymbol{n_A}\mathbf{lg}\boldsymbol{c_A}$$

і визначити кутовий коефіцієнт нахилу прямої.

Порядок реакції за реагентом A можна визначити також із значень початкових швидкостей υ_0 при двох різних початкових концентраціях $\boldsymbol{c_{A_{01}}}$ і $\boldsymbol{c_{A_{02}}}$.

Якщо концентрації інших компонентів не вдається підтримувати сталими, то співвідношення (10.99) і (10.101) не виконуються і ними не можна скористатися для визначення порядку реакції. Якщо при цьому емпіричне кінетичне рівняння, як це часто буває, має трансцендентний характер, не розв'язується в загальному вигляді відносно кінетичних параметрів й інтеграл неможливо виразити через елементарні функції, то доводиться користуватися специфічними для цього рівняння штучними прийомами, які дають змогу одержувати в явному вигляді залежність порядку і константи швидкості реакції, або скористатися наближеними методами розв'язання, наприклад розкладанням в ряд, числовим інтегруванням з залученням ЕОМ тощо. Тому для фахівців цікаві спроби розробити єдиний підхід до перетворення кінетичних рівнянь різноїскладності. Наприклад, І. М. Белоглазов і М. ї. Курочкіна20 пропонують використати досить простий і універсальний варіант симплексного методу, що дає змогу перетворювати рівняння кінетичної кривої, побудованої за обмеженим числом експериментальних точок, у безрозмірну форму при використанні симплексів (безрозмірних змінних) подібності, які відповідають кільком експериментальним значенням τ_i і c_i (c_i — концентрація реагенту в момент часу τ_i). Наприклад, для двох значень c_i і c_{i+1}, що відповідають τ_i і τ_{i+1}, можна записати для двох моментів часу: $\tau_i = f(c_i)$; $\tau_{i+1} = f(c_{i+1})$.

Для інтервалу часу $\Delta\tau_i$ визначають вигляд функціональних залежностей

$\Delta\tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i = f(c_i, c_{i+1})$

$S_\tau = \tau_{i+1}/\tau_i = f(c_i, c_{i+1})$

Де S_τ — симплекс часу.

10.6.5. **Математична модель реакції та її фізичний зміст**

Кінетичні рівняння, якими описуються експериментальні дані, можуть містити: а) один член; б) алгебраїчну суму членів; в) дробово-лінійну функцію.

Кожний член рівняння типу «а», «б» і член знаменника рівняння типу «в» є добутком кінетичних констант і концентрацій. Добуток константи швидкості першого порядку й однієї концентрації є елементарною реакцією першого порядку або елементарною реакцією другого порядку, один з реагентів якої — розчинник. Добуток константи швидкості другого порядку і двох концентрацій (або квадрата концентрації одного реагенту) свідчить про те, що елементарна реакція є реакцією другого порядку. Проте, як і константами швидкості, константами рівноваги в кінетичному рівнянні може бути член, степінь якого вищий ніж два. Це означає, що в ефективну константу швидкості входить ще і константа рівноваги. Так, наприклад, виглядатиме кінетичне рівняння реакції псевдотретього порядку, яка насправді є реакцією другого порядку з рівновагою, що швидко встановлюється.

Якщо кінетичне рівняння містить більш ніж один член (тип «б» або знаменник

---

20 **Для математичного описування кінетичної кривої як функції часу, наприклад за допомогою аналогової ЕОМ, також необхідно введення безрозмірної змінної.**

у рівнянні типу «в»), де свідчить про те, що один компонент бере участь у кількох реакціях, що відбуваються незалежно одна від одної (члени з додатнім знаком вказують на прямі і паралельні реакції, з від'ємним — на зворотні).

Дробово-лінійне кінетичне рівняння (тип «в»), як правило, означає, що реакція розвивається через утворення проміжних продуктів (інтермедіатів Боденштейна) і (або) що компонент, концентрація якого входить у чисельник, бере участь у побічній рівновазі, що призводить до зменшення його ефективної концентрації. Знаменник, який слід подати у вигляді суми (1 -+- ...), складається із членів, кожний з яких є добутком констант рівноваги і концентрацій (ці члени стають безрозмірними). Кількість членів у знаменнику (крім одиниці, звичайно) практично дорівнює числу рівноваг, у яких бере участь ключова (визначальна) речовина. Це означає, що в принципі будь-яке кінетичне рівняння, в яке входить константа рівноваги, повинно мати знаменник.

10.7. Теорія складних стаціонарних реакцій

Широке застосування ЕОМ при дослідженні, проектних обгрунтуваннях і управлінні хіміко-технологічними процесами закономірно підвищує актуальність завдання математичного описування їх швидкостей. При цьому об'єктами кількісного вивчення стають швидкості більш складних процесів, що потребує разом із вдосконаленням експериментальних методів їх дослідження розробки і застосування загальнотеоретичного підходу до кінетики складних реакцій, зокрема тих, що відбуваються стаціонарно або квазістаціонарно.

10.7.1. Загальне формулювання умов стаціонарності

Складна хімічна реакція *стаціонарна,* якщо при сталих концентраціях вихідних речовин і продуктів реакції є сталими і концентрації проміжних речовин. Такий режим реакції реалізується, як правило, в проточній системі або в безградієнтних реакторах.

Складна хімічна реакція *квазістаціонарна,* якщо при змінних у часі концентраціях вихідних речовин і продуктів реакції концентрації проміжних речовин змінюються так, що практично не відрізняються від стаціонарних значень, тобто значень, що відповідають стаціонарному ходу реакції із сталими концентраціями вихідних речовин і продуктів, що дорівнюють даним миттєвим концентраціям. Реакції в замкнутій (статичній) системі в багатьох випадках можна вважати (за методом Боденштейна) квазістаціонарними.

Теорія складних стаціонарних реакцій, що грунтується на працях М. І. Тьомкіна, однаковою мірою застосовна як до гомогенних, так і до гетерогенних реакцій. Як приклад складної реакції розглянемо синтез аміаку на однорідній поверхні залізного каталізатора. Можливий механізм цієї реакції описується рівняннями:

$$
\begin{array}{lll}
1)\ Z + N_2 \rightleftarrows ZN_2 & 1 & \\
2)\ ZN_2 + H_2 \rightleftarrows ZN_2H_2 & 1 & \\
3)\ ZN_2H_2 + Z \rightleftarrows 2ZNH & 1 & (10.107) \\
4)\ \underline{ZNH + H_2 \rightleftarrows NH_3 + Z} & 2 & \\
\quad N_2 + 3H_2 = 2NH_3. & &
\end{array}
$$

Тут і далі стрілками користуватимемося в рівняннях стадій (елементарних реакцій), знак рівності — у рівняннях складних реакцій; Z — атом або група атомів каталізатора, що відіграють роль вільного місця поверхні, на якому може відбуватися хімічна адсорбція.

Щоб одержати рівняння складної реакції додаванням рівнянь її стадій, ці стадії треба помножити на стехіометричні числа. В схемі (10.107) ці числа позначено справа від рівнянь стадій.

Хімічне рівняння стадії записують відповідно до ходу її елементарного акту. На відміну від рівняння стадії хімічне рівняння складної реакції можна помножити на довільне число (стехіометричні числа тоді множать на такий самий множник).

Стехіометричні числа для схеми (10.107) становитимуть відповідно 1/2, 1/2, 1/2, 1.

В загальному випадку стехіометричні числа можна підібрати кількома різними способами. Кожному такому способу відповідає деякий маршрут реакції.

Стехіометричні числа можуть бути не тільки натуральними, але і дробовими, від'ємними, дорівнювати нулю.

Д. Хоріуті ввів поняття незалежних проміжних речовин і незалежних маршрутів реакції.

Концентрації (в даному випадку поверхневі) тільки трьох проміжних речовин можуть змінюватися незалежно, так що схема (10.107) з чотирьох проміжних речовин містить лише три незалежних.

10.7.2. Сукупність незалежних маршрутів хімічних реакцій

При $P > 1$ вибір сукупності незалежних маршрутів для даної складної реакції неоднозначний. Перехід від однієї сукупності незалежних маршрутів (1), (2)... до іншої (1'), (2')... задається рівняннями. Відповідно перетворюють і хімічні рівняння маршрутів.

Як приклад описаного перетворення розглянемо окислення етилену (на поверхні срібла), яке можна подати такими рівняннями маршрутів реакції:

(1) $C_2H_4 + 0{,}5O_2 = C_2H_4O$;

(2) $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$.

Ці рівняння описують одну складну реакцію, оскільки є стадії, спільні для обох напрямків процесу (хемосорбція кисню тощо). Для описування процесу можна використати також такі рівняння маршрутів

(1') $C_3H_4 + 0{,}5O_2 = C_2H_4O$;

(2') $C_2H_4O + 2{,}5O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$.

Описування процесу окислення етилену рівняннями рівноцінне, незалежно від механізму утворення CO_2, який демонстрували б не наведені тут хімічні рівняння стадій. Оскільки рівняння (1) і (2) ідентичні, а (2') є різницею між (2) і (1), то переходу відповідають рівняння

Слід зазначити, що незважаючи на те, що рівняння маршрутів (1) і (2) збігаються, швидкості різні. Отже, якому-небудь маршруту не можна приписувати певне значення швидкості, поки повністю не буде визначена сукупність незалежних маршрутів, елементом якої він є.

Отже, у стані рівноваги різні маршрути однієї реакції можна трактувати термодинамічно як незалежні реакції.

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Дайте визначення гомогенних і гетерогенних реакцій.

2. Характеристику яких параметрів повинно містити повне визначення хімічного елемента ХТС?

3. Наведіть приклади газових реакцій у технології неорганічних речовин при змінному об'ємі.

4. Яку загальну інформацію про механізм хімічного процесу дає його дробовий порядок?

5. Через які величини, що входять у рівняння основного закону кінетики, температура впливає на швидкість гомогенної реакції?

6. Яка фізична суть енергії активації і передекспоненціального множника в рівнянні Арреніуса?

7. В чому полягають особливості кінетики гомогенних реакцій у відкритих хімічних елементах ХТС? V.

8. Порівняйте середні тривалості перебування компонентів у РІВ і РІЗ-Б, необхідні для досягнення x_A — 0,95 у хімічній реакції другого порядку $A + B \rightarrow R$, якщо початкові концентрації реагентів на вході в реактори *дорівнюють* $c_A = c_{Bo} = =$ 2,7 кмоль/м^3; k — 12 м^3/(кмоль • год), T — const, $x_A = 0$ при т = 0.

9. В чому полягає суть кінетичного аналізу ланцюгових реакцій із застосуванням принципу стаціонарності?

10. Речовина *А* взаємодіє з еквімолярною кількістю речовини *В.* Через 1 год прореагувало 75 % речовини *А.* Обчисліть константу швидкості реакції і кількість речовини *А*, що прореагувала за 2 год, якщо порядок реакції дорівнює 0; 1 і 2.

Список рекомендованої літератури

1. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ.— М.: Химия, 1985.— 592 с.

2. *Эмануэль Н. М.,* *Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики.— М. : Высш. шк., 1984.— 464 с.

3. *Шмид Р., Сапунов В. И.* Неформальная кинетика : Пер. с англ./ Под ред. И. П. Белецкой.— М. : Мир, 1985.— 264 с.

4. *Жуховицкий А. А., Шварцман* Л. *А.* Физическая химия.— М. : Металлургия, 1987.— 688 с.

РОЗДІЛ 11
КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННИХ НЕКАТАЛІТИЧНИХ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

V.

Більшість хімічних реакцій, що використовуються у неорганічній технології, відбуваються в неоднорідних (гетерогенних) системах, коли реагуючі речовини перебувають у різних фазах. В цьому випадку перш ніж відбудеться хімічна реакція реагенти повинні досягти зони реакції — міжфазної поверхні або зони в межах однієї з фаз — граничної поверхні. Отже, одним з етапів будь-якого гетерогенного хіміко-технологічного процесу, характерною особливістю якого є багатостадійність, має бути перенесення маси (масопередача) або дифузійне перенесення речовини від однієї фази до іншої (через граничні шари).

Для гомогенних хіміко-технологічних процесів, що відбуваються, наприклад, у рідкій фазі, дифузійні процеси перенесення речовини з однієї точки реакційного простору в іншу також відіграють певну роль, особливо у великогабаритних хімічних реакторах. Проте, як правило, вони відбуваються досить інтенсивно і не мають визначального впливу на швидкість хімічної взаємодії. У гетерогенних процесах сумарна швидкість часто лімітується саме швидкістю масопередачі.

Швидкість перенесення маси значною мірою залежить від природи фаз (одна з них обов'язково має бути конденсованою, тобто твердою або рідкою), гідродинамічних умов руху потоку, динаміки перемішування, теплопередачі, взаємного переміщення фаз тощо. Крім того, масопередача може супроводжуватися хімічною взаємодією. У водних розчинах відбувається хімічна взаємодія іонів з молекулами розчинника (сольватація іонів), можливі процеси комплексоутворення й асоціації. Навіть у найпростішому гетерогенному процесі сублімації, який відносять до процесів масопередачі, можливі хімічні реакції (наприклад, деполімеризації). Температурні градієнти у гетерогенних процесах за участю конденсованих фаз зумовлюють ефект Людвіга-Соре-термодифузію. Значну роль у гетерогенних процесах за участю металічних або напівпровідникових твердих фаз відіграє рухливість заряджених частинок — катіонів, аніонів, електронів. Проміжні або кінцеві продукти гетерогенних хіміко-технологічних процесів іноді виявляють каталітичні властивості і змінюють механізм і кінетику гетерогенних реакцій.

Отже, безумовне віднесення реальних гетерогенних процесів до процесів масопередачі або до гетерогенних реакцій утруднене і, як правило, зумовлюється характером лімітуючої стадії — дифузійної або кінетичної. Швидкість гетерогенного хімічного процесу визначається числом молів одного з реагентів або продуктів реакції, що прореагує або утвориться за одиницю часу на одиниці площі поверхні поділу фаз. Тоді за аналогією з рівнянням (10.11) можна записати:

$$\vartheta_{\nu_i} = \pm \frac{1}{\nu_I S} \times \frac{dn_i}{d\tau}, \qquad (11.1)$$

де S — площа реакційної поверхні; ν_i — стехіометричний коефіцієнт довільно вибраного реагенту або продукту реакції.

Рівняння (11.1), що визначає швидкість хімічної стадії гетерогенного процесу (іноді її називають питомою швидкістю), застосовне до виразу швидкості дифузійної стадії, що визначається як кількість і-ї речовини, перенесеної за одиницю часу через одиницю площі поверхні поділу фаз. Слід зазначити, що гетерогенний хімічний елемент ХТС в усіх випадках не є повністю відкритим, через те що склад і властивості конденсованої фази змінюються в часі, що зумовлює нестаціонарність гетерогенного процесу. Тому гетерогенні реакції, як правило, нестаціонарні (крім гетерогенно-каталітичних реакцій за умов, що виключають нестаціонарність каталізу, див. розд. 12), і їх кінетичний опис відображує зміни властивостей гетерогенної системи в часі.

Дифузія і хімічні реакції часто відбуваються в одному й тому самому місці, і ці два кінетичні явища, на які впливає дуже багато факторів, що діють неоднозначно, доводиться аналізувати одночасно. Фізичний зміст процесів, що відбуваються під час здійснення гетерогенних реакцій, досить простий, проте спроби врахувати взаємозв’язані явища дифузії і хімічних взаємодій в одних і тих самих кінетичних рівняннях призводять до великих математичних утруднень. Очевидно, що суворий підхід до кінетики гетерогенних реакцій, який грунтується на виявленні їх реального механізму і математичному моделювані усієї сукупності елементарних стадій, дає змогу дістати диференціальні рівняння (найчастіше другого порядку) в частинних похідних, включаючи рівняння нестаціонарної дифузії і теплопровідності. В загальному випадку розв’язування таких рівнянь потребує застосування методів теоретичної фізики. Зазначимо, що навіть незначна еволюція гетерогенної системи (наприклад, зміна конфігурації часточок твердої фази, викривлення поверхні рідини тощо) значно змінює розв’язок задачі.

Ситуація спрощується тим, що в багатьох випадках можливе застосування квазістаціонарного наближення. Але й це не завжди дає вмогу дістати аналітичне рішення, примушуючи обмежитись числовим розв’язуванням задач кінетики гетерогенних хіміко-технологічних процесів на ЕОМ.

Розділ хімічної кінетики, що вивчає закономірності процесів, в які входять хімічні і дифузійні стадії, називається дифузійною кінетикою.

11.1. Дифузійна стадія гетерогенних процесів

Сумарна швидкість гетерогенного хімічного процесу, як зазначалось раніше, визначається швидкістю найповільнішої (лімітуючої) стадії. Для більшості гетерогенних реакцій у реальних технологічних процесах такою стадією є дифузійна або, точніше, та стадія, яка забезпечує перенесення (транспорт) реагуючих часточок у зону реакції.

Перенесення маси реагентів у напрямку поверхні стикання фаз може відбуватися в результаті молекулярної дифузії або конвекції. Остання зумовлена перемішуванням або наявністю потоку чи гідростатичних сил у так званому масовому, або стефанівському, потоці при звичайній конвекції рідкої фази внаслідок відмінностей у її густині (на поверхні, де відбувається реакція, і далі від неї). При турбулізації потоку перенесення речовини відбувається в умовах завихрень і флуктуацій локальних швидкостей його руху з вирівнюванням концентрацій в усій турбулентній зоні в ядрі потоку (у глибині фази) аж до досягнення ламінарного пограничного шару з деякою ефективною (зведеною) товщиною б поблизу поверхні стикання фаз, де перенесення речовини забезпечується молекулярною дифузією.

Умовою виникнення дифузії як довільного процесу перенесення речовини в результаті безладного руху її часточок є градієнт концентрацій у напрямку руху дифундуючої речовини. Напрямлене перенесення її в зоні, де виникають градієнти концентрацій, відбувається до встановлення рівноважного розподілу концентрацій. У гетерогенних процесах нерівномірний розподіл концентрацій реагуючих речовин і продуктів реакції має місце в результаті того, що відбувається гетерогенна хімічна реакція.

Швидкість дифузії залежить від температури, густини і в'язкості середовища, природи дифундуючих часточок, впливу зовнішніх сил тощо. У випадку еквімолярної протидифузії (вихідного реагенту *A* в зону реакції і зворотного перенесення продукту *R* із зони реакції) її швидкість, згідно з першим законом Фіка, виражається рівнянням

$$\frac{1}{S} \times \frac{dn_A}{d\tau} = -D_{AR}\left(\frac{\partial c_A}{\partial z}\right)_\tau,$$

де n_A — число молів дифундуючого компонента A; D_{AR} — кінематичний коефіцієнт взаємної дифузії в суміші речовин A і R; см^2/с, c_A — молярна концентрація компонента A, моль/см^3, S — площа поверхні, через яку відбувається дифузія у перпендикулярному до неї напрямку, см^2; dc_A/d_z — градієнт концентрації компонента A в напрямку дифузії, моль/(см^3•см), τ — тривалість процесу, с.

Для N_A молів дифундуючого реагенту A, віднесеного до одиниці площі поверхні й одиниці часу, матимемо:

$$N_A = -D_{AR}\frac{dc_A}{dz} \qquad (11.2)$$

Для стаціонарної молекулярної дифузії інтегруванням рівняння (11.2) дістанемо

$$N_A = \frac{D_{AR}}{z}(c_{A_1} - c_{A_2}) \qquad (11.3)$$

де c_{A1}, c_{A2} — молекулярні концентрації реагенту А у перерізах, відстань між якими дорівнює z.

Для нестаціонарної дифузії зміна в часі концентрації компонента А, дифундуючого в напрямку z, описується другим законом Фіка:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial \tau}\right)_z = D_{AR}\left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}\right).$$

Більш загальний вираз, в який входять три координати (x, y, z), мав такий вигляд:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D_{AR}\nabla^2 c_A = D_{AR}\left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}\right).$$

Коефіцієнт молекулярної дифузії D є функцією молекулярних властивостей дифундуючої речовини і речовини, в якій відбувається дифузія, тобто характеризує не один, а кілька компонентів. Значення коефіцієнта дифузії для газів, яке випливає з кінетичної теорії газів, обернено пропорціональне тиску і слабко зростає з підвищенням температури ($\sim T \ldots T^{3/2}$). Залежність коефіцієнтів дифузії в рідинах від температури визначається емпіричним рівнянням

$$D_{T_2} = D_{T_1}[1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

де α — функція в'язкості і густини розчинника.

Коефіцієнти дифузії в газових сумішах при тиску 0,1 МПа становлять 0,1 — 1 см^2/с. Для розчинів їх значення в 10^4—10^5 разів менше (тобто порядку 1 см^2/добу). У твердій фазі дифузія відбувається дуже повільно: коефіцієнт О має значення порядку 1 см^2/рік, яке проте експоненціально зростає з підвищенням температури. Методи розрахунку коефіцієнтів дифузії за емпіричними і напівемпіричними залежностями, а також за експериментальними даними викладено в спеціальних посібниках.

Швидкість гетерогенної хімічної реакції визначається концентрацією реагенту поблизу міжфазної поверхні. Очевидно, що ця концентрація змінюватиметься в часі доти, поки швидкості реакції і дифузії будуть різними Якщо, наприклад, швидкість реакції перевищуватиме швидкість дифузії, концентрація реагенту біля поверхні зменшуватиметься в часі. При цьому швидкість дифузії збільшуватиметься (оскільки зростає градієнт концентрації), а швидкість реакції — зменшуватиметься. В результаті такого взаємного впливу з часом встановиться стабільна концентрація реагенту біля поверхні реакції, а швидкості реакції і дифузії будуть однаковими.

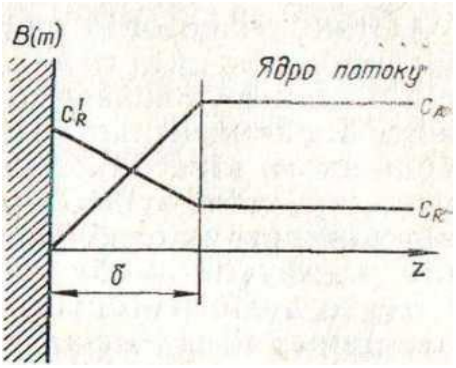


Рис. 11.1. Розподіл концентрацій реагуючої речовини і продукту реакції $A_{розчин}+B_m \rightarrow R_{розчину}$, *що відбувається в дифузійній області* (c_R *— концентрація продукту на реакційній поверхні)*

Розподіл концентрацій реагенту у площині, перпендикулярній до міжфазної поверхні, на відстані, що дорівнює товщині ламінарного пограничного шару $\Delta z = \delta$, визначатиметься виразом (11.3) (рис. 11.1).

Припустимо, що реагуюча система представлена однокомпонентною твердою фазою і розчином (або газом), в ядрі потоку якого концентрація реагенту стала і дорівнює с. Реагент, що дифундує до поверхні поділу фаз, досягає там концентрації $c^/$. За умови стаціонарної дифузії кількість реагенту, що вступає в реакцію, дорівнює його кількості, що доставляється в зону реакції внаслідок дифузії.

Тоді для гетерогенної реакції першого порядку дістанемо

$$-\frac{dn}{Sd\tau} = \frac{D}{\delta}\left(c - c^/\right) = \beta\left(c - c^/\right) = kc^/ \qquad (11.4)$$

де β — коефіцієнт масовіддачі; k — константа швидкості реакції.

З цієї формули випливає, що

$$c^/ = \frac{\beta}{\beta + k}c.$$

Підставивши вираз для с' у рівняння (11.4), матимемо

$$-\frac{dn}{Sd\tau} = \frac{k\beta}{\beta+k}c = K_M c = \frac{c}{1/K_M} \qquad (11.5)$$

де $K_м$ — коефіцієнт масопередачі, або константа швидкості гетерогенного процесу:

$$\frac{1}{K_M} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}$$

(1/k і $1/\beta$ — відповідно кінетичний і дифузійний опір перетворенню).

Якщо величини k і β мають однакові одиниці і значення їх сумірні, то жоден з етапів гетерогенного хімічного процесу не має вирішального впливу на швидкість перетворення. В цьому випадку швидкість процесу розраховують за рівнянням (11.5). Область, де відбувається цей процес, називається *перехідною,* або *змішаною (дифузійно-кінетичною*). При k≈ β з виразу (11.4) для реакції першого по¬рядку випливає, що с — с' ≈ с' і $c^/ \approx 0{,}5c$.

У кінетичній області $\beta >> k$, тоді с — $c^/$ = $(k/\beta)c^/ \approx 0$ і $c^/ \approx c$. У дифузійній області k >> β, що спрощує залежність (11.5):

$$-\frac{dn}{Sd\tau} \approx \beta c \qquad (11.6)$$

і дозволяє зробити висновок про ймовірність зменшення концентрації реагенту на поверхні гетерогенної реакції $c^{/}$ до нуля (див. рис. 11.1).

Отже, якщо опір однієї із стадій гетерогенного процесу набагато більший, ніж опір інших, процес відбувається так, ніби лімітуюча стадія є єдиною. Зазначимо також, що оскільки швидкість дифузії залежить від концентрації в першому степені, у дифузійній області реакція будь-якого кінетичного порядку відбуватиметься як реакція першого порядку, тобто згідно з рівнянням (11.6). Швидкість її не залежатиме від конкретних особливостей її хімічного механізму. Швидкості реакцій у дифузійній області відрізнятимуться лише за рахунок коефіцієнтів дифузії реагентів, а у випадку оборотних реакцій — за рахунок відмінностей в умовах рівноваги.

Використання рівняння (11.5) для підсумовування опору окремих стадій можливе лише при наявності лінійної залежності швидкості цих стадій від концентрацій. Уже у випадку гетерогенної хімічної реакції другого порядку для сумарної швидкості перетворення залежність дуже складна:

$$-\frac{dn}{Sd\tau} = \frac{\beta}{2k}(2kc + \beta - \sqrt{\beta^2 + 4k\beta c}$$

Звідси випливає, що залежно від діапазону концентрацій лімітуючою стадією може бути як дифузія, так і хімічна реакція.

Зміщенню гетерогенного процесу в дифузійну область сприяють умови, що прискорюють реакції і гальмують швидкість дифузії: високі температури, невеликі швидкості потоків, підвищений тиск (для процесів за участю газів). Навпаки, при низьких температурі і тиску і великих швидкостях потоків визначальною буде кінетична стадія. Ці умови і потрібно реалізувати, коли метою вивчення гетерогенних процесів є дослідження кінетики гетерогенних реакцій.

11.2. Кінетика хемосорбційних процесів

Газорідинні реакції широко використовуються в технології неорганічних речовин для добування цільових продуктів (нейтралізація азотної, фосфорної, сірчаної кислот аміаком у виробництві аміачної селітри, амофосу, сульфату амонію) або для вилучення певних компонентів з газових сумішей (абсорбція CO_2 водними розчинами моноетаноламіну або карбонату калію з метою очистки синтез-газу у виробництві аміаку, водноаміачна санітарна очистка вихлопних газів у виробництві контактної сірчаної кислоти).

Розглянемо спочатку масопередачу при фізичній абсорбції (за ізотермічних умов її проведення). Розчинність газу в рідині при температурі і тиску, що далекі від критичних, для помірно розчинних

газів підлягає *закону Генрі*,згідно з яким *рівноважний парціальний тиск газового компонента А, що поглинається, над розчином рл прямо пропорціональний його рівноважній концентрації в розчині* c_A^*

$$p_A^* = H_A c_A^* \qquad (11.7)$$

де H_A — коефіцієнт (константа) Генрі, або коефіцієнт міжфазного розподілу компонента А:

$$H_A = p_A^0 \gamma_A,$$

де p_A^0 — тиск пари чистого компонента А при температурі процесу γ_A — коефіцієнт активності абсорбенту А в розчині.

Коефіцієнт Генрі зменшується із зниженням температури (за рахунок зменшення p_A^0) і відповідно збільшується розчинність газів. Ця залежність описується термодинамічним рівнянням

$$\lg\left(\frac{H_1}{H_2}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{роз}}\left[\left(\frac{1}{T_1}\right) - \left(\frac{1}{T_2}\right)\right]}{2{,}3R},$$

де $\Delta H_{\text{розч}}$ — теплота розчинення (в обмеженому інтервалі температур стала величина).

Закон Генрі добре справджується для багатьох газів, поки їх парціальні тиски становлять менше 0,1 МПа. При цьому *Н* мало залежить від загального тиску в системі, якщо останній не перевищує 0,5 МПа.

При технологічному виборі абсорбентів рекомендується орієнтуватися на ті з них, в розчині яких абсорбат має найменший коефіцієнт активності. Через величину γ_i визначається функціональна залежність H_i від властивостей газу, що поглинається, й абсорбенту (наприклад, іонної сили розчинів неорганічних солей). Перевага надається тим абсорбентам, які утворюють з речовиною, що поглинається, системи з негативними відхиленнями від ідеальних ($\gamma_i < 1$). Саме такі системи утворюються, коли абсорбовані речовини утворюють з абсорбентами сполуки, що мають сильні водневі зв'язки, або нестійкі хімічні сполуки (в технології неорганічних речовин це, наприклад, системи H_2O — H_2S0_4, H_2O — HC1, H_2O — NH_3, CO_2 — моноетаноламін, CO — мідноаміачні розчини).

Приклад 11.1. Обчислити, яка кількість водню може розчинитися в 100 кг води під час промивання водою прямого коксового газу, що проводиться з метою конденсації кам'яновугільної смоли перед сатураційним добуванням з аміаку, ще входить до складу коксового газу, сульфату амонію. Загальний тиск коксового газу 0,10 МПа, парціальний тиск водню в ньому 0,06 МПа. Температура процесу 363 К.

Розв'язування. Для приведених умов $H_{H2} = 7{,}51 \cdot 10^4$. *Тоді*

$$c_{H_2}^* = \frac{0{,}06}{7.51} \times 10^{-4} = 7{,}99 \times 10^{-7} \textit{мол. часток.}$$

Для обчислення кількості водню в кілограмах, що припадає на 100 кг води, використаємо формулу

$$\left(\frac{c^*_{H_2}}{1-c^*_{H_2}}\right)\frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}}\times 100=\left(\frac{7{,}99\times 10^{-7}}{1-7{,}99\times 10^{-7}}\right)\frac{2}{18}\times 100=8{,}8\times 10^{-6}\ \text{кг}^{\text{V.}}$$

де M_{H_2}, M_{H_2O}— молярні маси відповідно водню і води.

Швидкість масовіддачі від газу до рідини дорівнює ϑ_A, тобто швидкість дифузійного переносу компонента А до міжфазної поверхні з боку газової фази пропорціональна різниці його парціальних тисків у глибині (ядрі) газового потоку p_A і на межі поділу фаз $p_A^{/}$:

$$\vartheta_A=-\frac{dn_A}{Sd\tau}=\beta_{\text{г}}\left(p_A-p_A^{/}\right), \qquad (11.8)$$

де $\beta_{\text{г}}$ — коефіцієнт масовіддачі з боку газової фази.

Швидкість масовіддачі цього самого компонента в рідині, тобто швидкість його дифузії до міжфазної поверхні з боку рідини, становитиме

$$\vartheta_A=-\frac{dn_A}{Sd\tau}=\beta_p\left(c_A^{/}-c_{Ap}\right), \qquad (11.9)$$

де $\beta_{\text{р}}$ — коефіцієнт масовіддачі з боку рідкої фази; $c_A^{/}$, c_{Ap} — концентрації компонента *А* відповідно на поверхні і в основній масі рідини.

При досягненні стану рівноваги на межі поділу фаз відповідно до закону розподілу (11.7) матимемо

$c_A^{/}=p_A^{/}/H_A$

Запишемо рівняння (11.8) і (11.9) у такому вигляді:

$$\frac{\vartheta_{\text{A}}}{\beta_{\text{г}}}=p_A-p_A^{/} \qquad (11.10)$$

$$\frac{\vartheta_{\text{A}}}{\beta_p}=\left(\frac{p_A^{/}}{H_A}\right)-c_{A_p}\ \text{або}\ \vartheta_{\text{A}}/(\frac{\beta_{\text{р}}}{\text{H}_{\text{A}}})=p_A^{/}-H_Ac_{A_p}. \qquad (11.11)$$

За умов рівноваги, а також стаціонарності процесу абсорбції швидкості масовіддачі від газу до рідини і в зворотному напрямку однакові і визначають швидкість масопередачі в цілому. Тоді, почленно додаючи рівняння (11.10) і (11.11), дістанемо рівняння швидкості, де невідома величина $p_A^{/}$ відсутня:

$$\vartheta_A\left[\left(\frac{1}{\beta_{\text{р}}}\right)+\left(\frac{H_A}{\beta_{\text{р}}}\right)\right]=p_A-H_Ac_{A_p},$$

або $$\vartheta_A=\frac{1}{\left(\frac{1}{\beta_{\text{р}}}\right)+(\frac{H_A}{\beta_{\text{р}}})}\left[p_A-H_Ac_{A_p}\right]=K_M(p_A-H_Ac_{A_p}).$$

Коефіцієнти масовіддачі $\beta_{\text{р}}$ і $\beta_{\text{г}}$, що визначають K_M, можна обчислити за критеріальними рівняннями, які описують абсорбційні процеси в різних за будовою і гідродинамічним режимом апаратах. Емпіричні кореляції даних з масопереносу в системах газ — рідина подають у формі співвідношення Nu' = f (Re, Pr'). Наприклад, для протитечійних

трубчастих абсорберів з плівкою рідини, що стікає, можна визначити за рівнянням V.

$$Nu_г^{/} = \frac{\lambda}{8} Re_г (Pr^{/})^{1/3}$$

де $Nu_г^{/}$ = $Sh_г$ =$\beta_г d_e D_г^{-1}$— дифузійний критерій Нуссельта (Шервуда) для газу; d_e — еквівалентний діаметр труби, в якій рухається газовий потік; $Pr_г^{/}$ = $Sc_г$ = $\mu_г \rho_г^{-1} D_г^{-1}$ — дифузійний критерій Прандтля (Шмідта) для газу; $\mu_г$, $\rho_г$— відповідно динамічна в'язкість і густина газу; $Re_г$ = $\omega_{відн} d_e \rho_г \mu_г^{-1}$ — критерій Рейнольдса для газу; $\omega_{відн}$ — відносна лінійна швидкість газу (за умови протитечії); λ — коефіцієнт тертя (при $Re_т < Re_{г,крит}$ розраховують за рівнянням λ = 86/$Re_г$; при $Re_т > Re_{г,крит}$:

$$\lambda = \frac{0{,}11 + 0{,}9(\omega_р \mu_р / \sigma)^{2/3}}{Re_г^{0{,}16}}$$

де σ – поверхневий натяг рідини;

$$Re_{г,крит} = [\frac{86}{0{,}11 + 0{,}9(\omega_р \mu_р \sigma^{-1})^{\frac{2}{3}}}]^{1{,}19}$$

Якщо маємо турбулентну течію плівки рідини по внутрішній поверхні труби, то

$$\omega_р = 2{,}3(\frac{g}{\rho_p})^{1/3} \Gamma^{7/15} \mu_р^{-2/15}$$

де Γ =$d_e^{/} \rho_p \omega_p / 4$— лінійна масова густина зрошення, тобто маса рідини, що проходить за одиницю часу вздовж одиниці довжини периметра поверхні, по якій протікає плівка, кг/(м•с); $d_e^{/} = 4\sigma$ — еквівалентний діаметр плівки рідини; σ — товщина плівки при турбулентній течії

$$\sigma = 0{,}433(\mu_p^{\frac{2}{15}} \Gamma^{\frac{8}{15}} g^{\frac{1}{3}} \rho_p^{-\frac{2}{3}})$$

Коефіцієнт масовіддачі у рідкій фазі βр можна розрахувати за рівнянням (при $Re_р$ = ($\omega_р d_e^{/} \rho_р / \mu_p$) > 1600, тобто при турбулентній течії плівки):

$$Nu_p^{/} = 7{,}7 \times 10^{-5} Re_p (Pr_p^{/})^{0{,}5}$$

де $Nu_p^{/}$ = $\beta_p \delta_{зв} D_p^{-1}$ — дифузійний критерій Нуссельта для рідини; $\delta_{зв}$ = $[\mu_p^2/(\rho_г^2 g)]^{1/3}$ — зведена товщина плівки рідини; $Pr_p^{/} = \mu_p \times \rho_p^{-1} D_p^{-1}$— дифузійний критерій Прандтля для рідини.

Аналогічними співвідношеннями з тепловими критеріями Нуссельта і Прандтля моделюються процеси теплопереносу.

Коефіцієнти масовіддачі можна визначити також експериментально на модельних установках. При цьому звичайно знаходять так звані об'ємні коефіцієнти масовіддачі $\beta_г$а і $\beta_р$а (a — питома поверхня контакту фаз,

м^2/м^3).

Коефіцієнт розподілу H беруть як довідкову величину (якщо вона може застосовуватись в діапазоні технологічних параметрів процесу) або визначають за даними про рівноважну розчинність газу. При невеликих значеннях H (за умови високої розчинності газу в рідині) $K_М \approx \beta_г$ і процес абсорбції лімітується швидкістю процесу масовіддачі в газовій фазі.

Якщо коефіцієнт розподілу H має великі значення, то $K_м \approx \beta_р/H$ і адитивний опір масопереносу зосереджується в рідкій фазі.

Розглянемо кінетику хемосорбційних процесів на прикладі реакції

$$A_г + \nu_B B_р \rightarrow R_р,$$

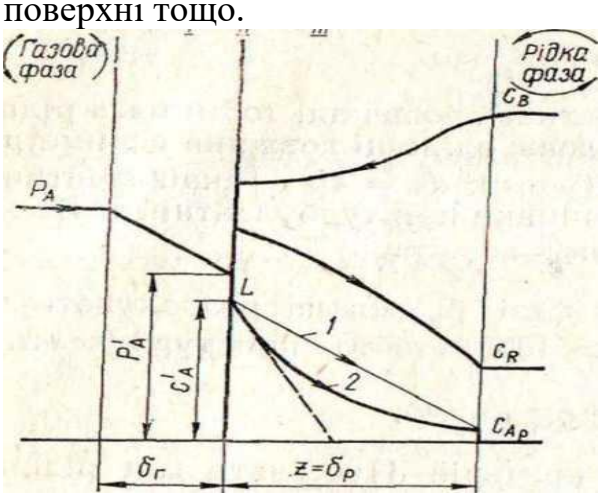
вважаючи, що вона відбувається тільки в рідкій фазі, де нелеткий хемосорбент B міститься в нелеткому умовно інертному розчиннику.

Опис процесу хемосорбції потребує розв'язування рівнянь дифузійного і конвекційного переносу і хімічної кінетики типу

$$D\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} = \frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \frac{\partial c_i}{\partial y} + \upsilon_i(c)$$

де y — відстань вздовж осі абсорбера; ω — швидкість течії середовища; $\upsilon_i(c)$— швидкість взаємодії компонента і (швидкість його убутку з одиниці об'єму середовища в результаті реакції), моль/(м^3•с).

Проте часто буває важко не тільки розв'язати, але й правильно скласти такі рівняння (особливо для неізотермічних умов). Тому на практиці використовують спрощені моделі, що грунтуються на допущеннях відносно характеру руху середовища, геометричної форми міжфазної поверхні тощо.



Серед них відомі *двоплівкова модель абсорбції* В. Уітмена і В. Льюїса, *модель проникності* М. Х. Кишиневського і Р.Хігбі *(пенетраційна модель*), *модель оновлення поверхні* П. Данквертса, *плівково-пенетраційна модель* Д. Марчелло і Г. Тура, *модель пограничного дифузійного шару* В. Г. Левича тощо.

Рис. 11.2. Концентраційний профіль процесу хемосорбції для реакції $A_г + \upsilon_B B_{рід} \rightarrow R_{рід}$ *розпочинається на міжфазній поверхні: I — погранична плівка газу; II — міжфана поверхня; III — погранична плівка рідини (1 — реакція не відбувається; 2 — реакція відбувається)*

Коефіцієнти масопереносу, обчислені на основі кожної з цих дифузійних моделей, мають дуже близькі значення, тому для опису процесу хемосорбції раціонально вибрати двоплівкову модель, що спирається на простіший математичний апарат.

Швидкість абсорбції, що супроводжується зазначеною вище необоротною хімічною реакцією, є результатом як дифузії реагенту A^V з газової фази і реагенту B з глибини рідкої фази в зону реакції (тобто результатом масопереносу), так і самої хімічної реакції. При великій швидкості хімічної реакції зона її перебігу міститься в межах пограничної плівки з боку розчину, а швидкість хемосорбційного процесу лімітується швидкістю масо переносу реагентів A і B в реакційну зону. Якщо ж швидкість реакції невелика, то хемосорбційний процес практично не відрізняється від звичайної фізичної абсорбції, що розглядалася раніше.

Проаналізуємо типовий випадок, коли процес абсорбції супроводжується хімічною реакцією з досить високою або, в крайньому випадку, середньою швидкістю. На практиці для хемосорбційних процесів хемосорбент B беруть, як правило, з надлишком (його концентрація значно вища, ніж концентрація реагенту А в розчині по всьому об'єму реактора змішування, включаючи й дифузійну зону, в якій відбувається хімічна взаємодія). В цьому випадку істинне кінетичне рівняння реакції n-го порядку

$$v_A = k_n c_A c_B^{-1}$$

за умови першого порядку за реагентом A можна подати кінетичним рівнянням реакції псевдопершого порядку при практично сталій кон¬центрації хемосорбенту B:

$$v_A = k c_A,$$

де $k = k_n c_B^{-1} \approx const.$

Впливом продукту R на швидкість дифузії компонентів A і B в рідкій фазі знехтуємо.

Проаналізуємо швидкість зміни концентрацій окремих реагентів у хемосорбція йому процесі (рис. 11.2). Реагент A дифундує через газову пограничну плівку, швидко проникає

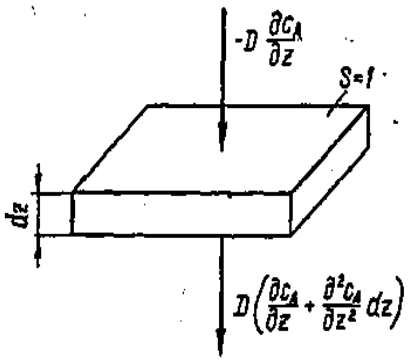


Рис. 11.3. До складання матеріального балансу для елементарного об'єму реакційної зони

крізь міжфазну поверхню, де починається його взаємодія з хемосорбентом B, і дифундує в глиб рідкої фази. Концентрація реагенту A в зоні III зменшується не тільки внаслідок дифузійних процесів, але і в зв'язку з витратою його в процесі реакції. Якщо хімічна реакція не відбувається, профіль концентрації компонента A лінійний (див. рис. 11.2, лінія 1). Внаслідок витрачання реагенту A в процесі реакції профіль його концентрації в рідкій фазі викривлюється (див. рис. 11.2, крива 2), що спричинює збільшення градієнта концентрації реагенту поблизу міжфазної поверхні.

На рисунку це відображено зростанням числового значення тангенса кута нахилу дотичної (штрихова лінія) до кривої $c_A(z)$ у точці L, що дорівнює $\mathrm{grad}c_A$. Внаслідок цього збільшується швидкість переносу реагенту *A* з газової фази у рідку, оскільки $\upsilon_A = D\,grad c_A$. З турбулентної зони рідини в зону реакції у протилежному до руху реагенту *A* напрямку дифундує хемосорбент B, що частково витрачається в ході реакції. Продукт реакції одночасно з реагентом *A* завдяки дифузії переноситься в глиб фази.

Для виведення кількісних залежностей, що характеризують ступінь прискорення абсорбції внаслідок здійснення хімічної реакції порівняно з фізичною абсорбцією, розглянемо процеси, що відбуваються в деякому елементарному об'ємі, що знаходиться в середині реакційної зони. Уявимо цей об'єм у вигляді паралелепіпеда висотою *dz* і основою, що має площу поверхні *S* і розташована перпендикулярно до напрямку дифузії (рис. 11.3). Складемо для цього об'єму матеріальний баланс за компонентом *A*.

З боку газової фази в елементарний об'єм за одиницю часу внаслідок молекулярної дифузії надходить така кількість компонента *A* (адсорбтиву):

$$-DS\frac{\partial c_A}{\partial z} \qquad (11.12)$$

З протилежного боку за цей самий період часу виходить

$$-DS\left(\frac{\partial c_A}{\partial z} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}dz\right)$$

компонента *A*. Кількість компонента *A*, що витрачається в елементарному об'ємі внаслідок здійснення хімічної реакції становитиме

$$\upsilon_A S dz = k c_A S dz.$$

У стаціонарному режимі рівняння матеріального балансу для елементарного об'єму матиме вигляд

$$-DS\frac{\partial c_A}{\partial z} - \left[-DS\left(\frac{\partial c_A}{\partial z} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2}dz\right) + k c_A S dz\right] = 0,$$

звідки дістанемо лінійне диференціальне рівняння другого порядку:

$$\frac{d^2 c_A}{dz^2} - \frac{k}{D}c_A = 0. \qquad (11.13)$$

Розв'яжемо його при граничних умовах: $c_A = c_A^{/}$ при z = 0 (на міжфазній поверхні); $c_A = c_{Ap}$ при $z = \delta_p$(на умовній межі, що відділяє дифузійний шар від ядра потоку рідини); $\delta_p = D/\beta_p$, де (β_p— коефіцієнт масовіддачі для фізичної абсорбції.

Рівняння (11.13) має спільний розв'язок:

$$c_A = M_1 e^{s_1 z} + M_2 e^{s_2 z};$$

$$s_{1,2} = \pm\sqrt{k/D}.$$

Сталі інтегрування M_1 і M_2 визначимо з граничних умов:

при z = 0:$c_A^{/} = M_1 + M_2$; $M_2 = c_A^{/} - M_1$

при z = σ_p: $c_{A_p} = M_1 e^{\delta\, p\sqrt{k/D}} + M_2 e^{\delta\, p\sqrt{k/D}}$; $\delta_p = D/\beta_p$ V.

Тоді матимемо:

$$c_{A_p} = M_1 \exp\left(\frac{D}{\beta_p}\sqrt{\frac{k}{D}}\right) + (c_A^{/} - M_1)\exp(-\frac{D}{\beta_p}\sqrt{k/D}). \quad (11.14)$$

Позначимо

$$\frac{D}{\beta_p}\sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{Dk}{\beta_p^2}} = \sqrt{W}\,.$$

Тоді з рівняння (11.14) дістанемо:

$$M_1 = \frac{c_{A_p} - c_A^{/} e^{-\sqrt{W}}}{e^{\sqrt{W}} - e^{-\sqrt{W}}} = \frac{c_{A_p} - c_A^{/} e^{-\sqrt{W}}}{2sh\sqrt{W}}\,,$$

де $sh\sqrt{W} = \frac{e^{\sqrt{W}} - e^{-\sqrt{W}}}{2}$ – гіперболічний синус;

Тепер можемо записати розв'язок рівняння (11.13):

$$c_A = \frac{c_{A_p} sh(z\sqrt{\frac{k}{D}}) + c_A^{/} sh(\sqrt{W} - z\sqrt{k/D})}{sh\sqrt{W}} \quad (11.15)$$

Ця залежність описує зміну концентрації реагенту *A* із збільшенням відстані *z* від міжфазної межі поділу (див. рис. 11.2). На рис. 11.2 показано профіль концентрації газового компонента *A*, який хемосорбується внаслідок хімічної реакції псевдопершого порядку, що відбувається в рідкій фазі, яка практично повністю закінчується в дифузійній плівці (при цьому $\sqrt{W} = \sqrt{Dk/\beta_p} \approx 5$).

Щоб визначити коефіцієнт прискорення абсорбції в ході реакції, порівняємо швидкості фізичної абсорбції і хемосорбції.

Вираз для швидкості хемосорбції, віднесеної до одиниці міжфазної поверхні, можна дістати, продиференціювавши рівняння (11.15) при z = 0 і підставивши знайдену залежність $(dc_A/dz)_{z=o}$ У рівняння (11.12):

$$\upsilon_A = -D(\frac{dc_A}{dz})_{Z=0} = -D\,\frac{c_{A_p} - c_A^{/}\sqrt{k/D}\,ch\sqrt{W}}{sh\sqrt{W}}\,, \quad (11.16)$$

де $ch\sqrt{W} = \frac{e^{\sqrt{W}} + e^{-\sqrt{W}}}{2}$ — гіперболічний косинус.

Оскільки з урахуванням рівняння $\sqrt{W} = \sqrt{Dk/\beta_p}$ дістанемо

$$D\sqrt{k/D} = \sqrt{Dk} = \beta_p\sqrt{W}$$

то рівняння (11.16) можна подати так:

$$\upsilon_A = \beta_p(c_A^{/} - \frac{c_{A_p}}{ch\sqrt{W}})\,\frac{\sqrt{W}}{th\sqrt{W}} \quad (11.17)$$

де $th\sqrt{W} = sh\sqrt{\frac{W}{ch}}\sqrt{W}$ — гіперболічний тангенс.

При досить високій швидкості реакції хемосорбція відбувається в межах рідинної дифузійної плівки і реагент *A* не проникає в глиб рідкої

фази, тобто $c_{A_p} \approx 0$. Тоді рівняння (11.17) матиме простіший вигляд:

$$v_A = \beta_p c_A^{/} \frac{\sqrt{W}}{th\sqrt{W}}$$

Тепер, за допомогою рівняння (11.9), що описує швидкість фізичної абсорбції, можна визначити коефіцієнт прискорення абсорбції при одночасному перебігу хімічної реакції:

$$\varepsilon = \frac{\beta_p c_A^{/} \sqrt{W/th}\sqrt{W}}{\beta_p c_A^{/}} = \frac{\sqrt{W}}{th\sqrt{W}}.$$

В окремих випадках при невисокій швидкості необоротної реакції першого порядку величина ε дорівнює критерію (числу) Хатта На і не залежить від концентрації реагенту в газовій і рідкій фазах, який хемосорбується (тобто не залежить від рушійної сили процесу):

$$\beta_p^{\text{хім}} = \beta_p^{\text{фіз}} \varepsilon = \beta_p^{\text{фіз}} Ha$$

де $\beta_p^{\text{хім}}$— коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі при хемосорбції; $\beta_p^{\text{фіз}}$ — те саме, при фізичній абсорбції.

Для досить високих швидкостей хімічних реакцій $\sqrt{W} \gg 1, th\sqrt{W} \to 1$ і $\approx \sqrt{W} = \sqrt{kD/\beta_p}$. Розраховано, наприклад, що при ε = 5 більше ніж 98 % реагенту, що надійшов з газової фази, вступає у взаємодію в рідкій пограничній плівці (цей випадок відображено на рис. 11.2). Якщо реакція відбувається дуже повільно, наприклад при $\sqrt{W}$= 0,2, тільки близько 1,5 % маси абсорбованого реагенту бере участь у реакції в плівці, а решта дифундує в турбулентну зону, в якій зміна його концентрації подібна до зміни концентрації реагенту на вході в хімічний реактор вмішування (див. рис. 10.14).

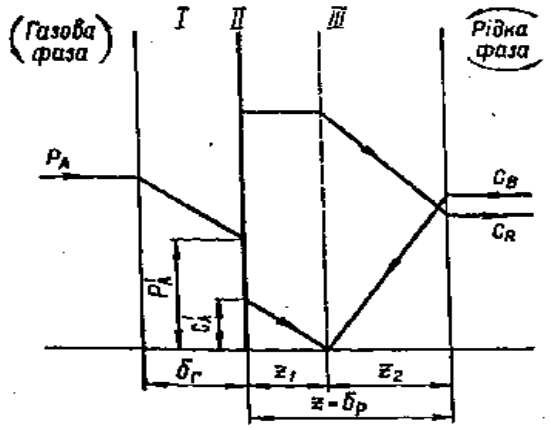


Рис. 11.4. Концентраційний профіль процесу хемосорбції для «миттєвої» реакції $A_p + \nu_B B_{\text{розчин}} \to R_{\text{розчин}}$:

I — погранична плівка газу; *II* — міжфазна поверхня; *III* — погранична плівка рідини (штрихова лінія — слід фронтальної площини реакції)

Якщо швидкість хімічної реакції дуже висока («миттєва» реакція), то абсорбаті хемосорбент не можуть існувати в одній і тій самій області рідкої фази, тобто завжди при $c_A \neq 0$ $c_B = 0$, і навпаки (рис. 11.4). Пограничну плівку рідини в цьому випадку можна подати такою, що ніби складається з двох шарів: у першому шарі від межі поділу фаз до «фронту реакції» (де $c_A = 0$ і $c_B = 0$) відбувається дифузія реагенту А, що абсорбується; у другому — дифузія рідкого реагенту В. На фронтальній «площині реакції» повинна виконуватися умова стехіометричного співвідношення:

$$-D_A\left(\frac{\partial C_A}{\partial z}\right)_{z=z_1} = \frac{1}{\upsilon_B} D_B\left(\frac{\partial c_B}{\partial z}\right)_{z=z_2} \qquad (11.18)$$

Для плівкової моделі розв'язок рівняння (11.18) спрощується:

$$D_B \frac{c_B}{z_2} = \upsilon_B D_A \frac{c_A^{/}}{z_1} \qquad (11.19)$$

Як бачимо, зміна концентрації c_A відбувається в плівці, що має товщину $z_1 = \delta_p - z_2$. Стоншення дифузійної плівки призводить до збільшення коефіцієнта масовіддачі:

$$\beta_p^{\text{хім}} = \frac{D_A}{z_1} > \beta_p^{\text{фіз}} = \frac{D_A}{\delta_p}$$

Скориставшись рівнянням (11.19), можна дістати величину ε:

$$\varepsilon = \frac{\beta_p^{\text{хім}}}{\beta_p^{\text{фіз}}} = \frac{\delta_p}{z_1} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \times \frac{c_B}{\upsilon_B c_A^{/}} \qquad (11.20)$$

Отже, для «миттєвої» реакції коефіцієнт прискорення абсорбції не може бути дуже великим. Його величина залежить від рушійної сили процесу (концентрацій абсорбента й абсорбата) і дифузійних явищ (за винятком випадку, коли $D_A = D_B$). Для всіх реакцій, що відбуваються у дифузійному шарі, коефіцієнт ε не залежить від гідродинамічних умов процесу.

При одночасній хемосорбції двох газів одним і тим самим абсорбентом

$$A_{\text{г}}^{/} + \upsilon_{\text{B}}^{/} B_p \rightarrow R_p^{/};$$

$$A_{\text{г}}^{//} + \upsilon_{\text{B}}^{//} B_p \rightarrow R_p$$

у режимі «миттєвої» реакції існує тільки одна фронтальна площина реакції, де одночасно відбуваються обидві реакції (припускається, що хемосорбент взято з надлишком відносно обох газових реагентів і градієнт його концентрації досить великий, щоб забезпечити інтенсивну дифузію в зону реакції).

Стехіометрія на фронтальній площині реакції вимагає дотримання такої умови (позначення такі самі, як на рис. 11.4):

$$D_B \frac{c_B}{z_2} = D_{A^{/}} \frac{\upsilon_B^{/}(c_{A^{/}})^{/}}{z_1} + D_{A^{//}} \frac{\upsilon_B^{//}(c_{A^{//}})^{/}}{z_1}.$$

Звідси

$$\varepsilon = \frac{\delta_{\text{p}}}{z_1} = 1 + \frac{D_B c_A}{\upsilon_B^{/} D_{A^{/}}(c_{A^{/}})^{/} + \upsilon_B^{//} D_{A^{//}}(c_{A^{//}})^{//}}$$

Очевидно, що величина ε однакова для обох газів, але хемосорбція одного газу зменшує швидкість хемосорбції іншого. Стадією, що визначає швидкість процесу в цілому, є дифузія хемосорбенту. Якщо $D_{A^{/}} = D_{A^{//}}$ то швидкість абсорбції двох газів буде такою самою, як і швидкість одного газу, концентрація якого на міжфазній поверхні дорівнює $(c_{A^{/}})^{/} + (c_{A^{//}})^{/}$. Зазначимо, що умови хемосорбції двох газів

можна легко поширити на випадок довільного числа газів.

Якщо умови «миттєвої» реакції застосовні тільки для одного газу з двореагентної газової суміші, то концентрація хемосорбенту поблизу межі поділу фаз дорівнюватиме нулю, проте інший газ (з меншою константою швидкості реакції) дифундуватиме за фронтальну площину реакції.

Для реакції другого порядку справедлива залежність

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\frac{\tau_{\text{д}}}{\tau_{\text{р}}} \times \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon}{\varepsilon_\infty - 1}}}{th\sqrt{\frac{\tau_{\text{д}}}{\tau_{\text{р}}} \times \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon}{\varepsilon_\infty - 1}}} \qquad (11.21)$$

де $\tau_{\text{р}}$ = (c — c*)/υ — тривалість реакції (c, c* — відповідно дійсна і рівноважна концентрації реагенту; v — швидкість хімічної реакції); $\tau_{\text{д}}$ = D/$\beta_{\text{фіз}}^2$ — еквівалентна тривалість дифузії (D — коефіцієнт дифузії реагенту, що абсорбується, в рідині; ($\beta_{\text{фіз}}$ — коефіцієнт масовіддачі в рідині при фізичній абсорбції газового реагенту). Коефіцієнт прискорення абсорбції при «миттєвій» реакції ε_∞ визначають за рівнянням (11.20), вважаючи, що ν_{B} = 1.

Рівняння (11.21), що описує ε у вигляді неявної функції відповідних параметрів, можна розв'язати графічно або числовими методами (за допомогою ЕОМ). Графічну інтерпретацію розв'язку рівняння (11.21) подано на рис. 11.5.

Якщо хемосорбційний процес описується кінетичним рівнянням першого порядку і відбувається в обох напрямках (тобто є оборотним: $A_{\text{г}} \leftrightarrow R_P$), то наявність зворотної реакції лімітує концентрації летких речовин біля межі поділу фаз умовами рівноваги з газовою фазою, а коефіцієнт прискорення абсорбції визначається величиною константи рівноваги реакції К, що випливає з закону діючих мас:

$$\varepsilon = \frac{\beta_p^{\text{хім}}}{\beta_p^{\text{фіз}}} = 1 + \text{К}$$

З відомим наближенням і для певних технологічних умов абсорбції – десорбції до таких процесів можна віднести поглинання водою хлору, аміаку тощо.

Величина К входить у вираз для обчислення ε і для складніших оборотних реакцій процесу хемосорбції. Розглянемо, наприклад, хемосорбційну реакцію $A_{\text{г}} + B_{\text{р}} \leftrightarrow 2R_p$. Припустимо, що дифузію компонентів *A, B і R* можна описати рівняннями, що випливають з плівкової моделі хемосорбції:

$$D_A \frac{d^2 c_A}{dz^2} = \upsilon_A;$$ V.

$$D_B \frac{d^2 c_B}{dz^2} = \upsilon_A;$$

$$D_R \frac{d^2 c_R}{dz^2} = -2\upsilon_A;$$

де υ_A— швидкість прямої реакції за компонентом *A*, віднесена до одиниці об'єму середовища.

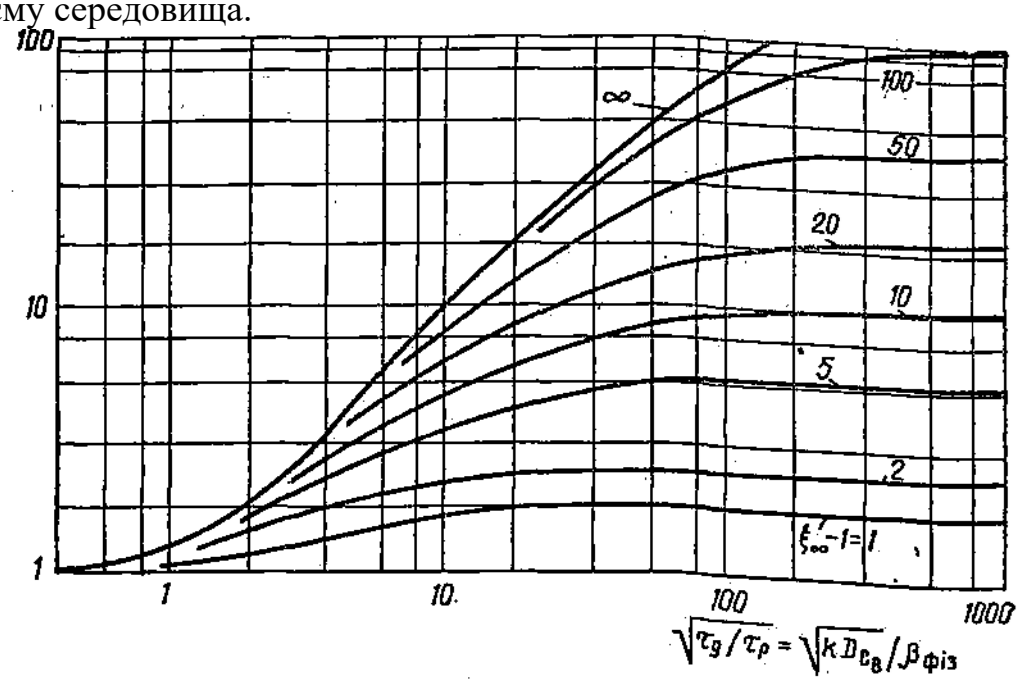


Рис. 11.5. Графічна залежність для рівняння (11.21) (цифри біля кривих — значення (D_B/D_A) (c_B/c'_A))

Якщо взаємодія відбувається з досить високою швидкістю, то $c_R^2 = Kc_A c_B$ при будь-яких значеннях z. Віднімаючи рівняння одне від одного, відкинемо υ_A.

Проінтегруємо їх двічі за z і дістанемо

$$D_A c_A + \frac{D_R}{2} c_R = a_1 + a_2 z \qquad (11.22)$$

$$D_B c_B + \frac{D_R}{2} c_R = a_3 + a_4 z \qquad (11.23)$$

Константу інтегрування a_1 знайдемо за концентраціями компонентів *A* і *R* на міжфазній поверхні (z = 0; $c_A^/$, $c_R^/$). Константу a_2 визначимо за виразом для швидкості переносу компонента *A* через міжфазну поверхню (позначимо $N_1 = \frac{dn_i}{Sd\tau}$). Добавимо сюди ще й перенесення продукту *R*, враховуючи його оборотне перетворення на реагент *A*. Тоді дістанемо

$$N_A = -D_A\left(\frac{dc_A}{dz}\right)_{Z=0} - D_R\left(\frac{dc_R}{dz}\right)_{z=0}$$

З урахуванням N_A рівняння (11.22) матиме вигляд

$$D_A\left(c_A^/ - c_A\right) + \frac{\left[D_R\left(c_R^/ - c_R\right)\right]}{2} = N_A D_A / \beta_p^{фіз}$$

Коефіцієнт прискорення абсорбції ε відповідно до його визначення запишемо так: V.

$$\varepsilon = \frac{N_A}{\beta_p^{\text{фіз}}(C_A^{/} - C_A)} = 1 + \frac{D_R}{2D_A} \times \frac{C_R^{/} - c_R}{c_A^{/} - c_A} \qquad (11.24)$$

Зазначимо, що в рівнянні (11.23) константа a_4 дорівнює нулю, якщо ні компонент *B,* ні продукт *R* не є леткими речовинами. Тоді, описуючи умови на межі поділу фаз і в об'ємі рідини, дістанемо

$$D_B\left(c_B^{/} - c_B\right) + \frac{D_R}{2}\left(c_R^{/} - c_R\right) = 0$$

або з урахуванням рівноважних умов

$$D_B\left(c_B^{/} - c_B\right) + \frac{D_R}{2}\left(\sqrt{Kc_A^{/}c_B^{/}} - \sqrt{Kc_Ac_B}\right) = 0$$

Звідси

$$\frac{c_R^{/} - c_R}{\sqrt{K}} = \left[\left(\frac{D_R}{D_B}\right)^2 \frac{K(c_A^{/})^2}{16} + c_A^{/}c_B + \frac{D_R}{D_B}c_A^{/}(Kc_Ac_B)^{\frac{1}{2}} - (c_Ac_B)^{\frac{1}{2}} - \frac{D_R}{D_B}c_A^{/}\left(\frac{K}{16}\right)^{1/2}\right] \qquad (11.25)$$

Спільний розв'язок рівнянь (11.24) і (11.25) дає складний вираз для ε, значення якого завжди менше, ніж для необоротної реакції.

Якщо припустити, що всі коефіцієнти дифузії однакові і в об’ємі розчину не міститься компонент *A* у то дістанемо простіший вираз:

$$\varepsilon = 1 + K^{1/2}\left[\left(\frac{K}{4} + \frac{c_B}{c_A^{/}}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{K}{4}\right)^{1/2}\right] \qquad (11.26)$$

Якщо $K \to \infty$, це рівняння співпадає з рівнянням (11.20) при $D_A = D_B$ і $\nu_в = 1$ (так зване рівняння Хатта). При кінцевому значенні *K* очевидно, що на відміну від необоротної реакції швидкість оборотної реакції при хемосорбції не є лінійною функцією $c_в$, а із зміною концентрації хемосорбенту змінюється меншою мірою. Якщо концентрація реагенту *A* в газовій фазі дорівнює нулю (як це має місце при десорбції в фазу, що не містить компонент *A*), то з урахуванням рівноважних співвідношень дістанемо вираз для коефіцієнта прискорення десорбції $\varepsilon^{/}$:

$$\varepsilon^{/} = 1 + (Kc_B/2c_R)^{1/2} \qquad (11.27)$$

Приклад 11.2. Визначити коефіцієнт прискорення абсорбції ε для процесу поглинання чистого оксиду вуглецю (IV), що перебуває під тиском 0,1 МПа, водним розчином карбонату натрію, який містить при 298 К іони CO_3^{2-} з концентрацією 1 моль/л. Обчислити також V при десорбції CO_2 з розчину, в якому $c_{CO_3^{2-}} = c_{HCO_3}$ =0,5 моль/л, у газову фазу, що не містить CO_2.

Розв'язування. Рівноважну реакцію подамо таким стехіометричним рівнянням:

$$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2HCO_3^-$$

При 298 К константа рівноваги цієї іонної реакції дорівнює К = 7700.

Для випадку абсорбції обчислимо ε за рівнянням (11.26):

V.

$$\varepsilon = 1 + K^{1/2}[(\frac{K}{4} + \frac{c_B}{c_A^{/}})^{\frac{1}{2}} - (\frac{K}{4})^{1/2})]$$

Для абсорбції чистого CO_2 при тиску його 0,1 МПа $c_A^{/}$ дорівнює 1/22,4 = 0,0446 моль/л. Тоді

$$\varepsilon = 1 + (7700)^{\frac{1}{2}}[(\frac{7700}{4} + \frac{1}{0{,}0446})^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{7700}{4})^{\frac{1}{2}}\right] = 23{,}5$$

При десорбції за рівнянням (11.27) визначимо $\varepsilon^{/}$:

$$\varepsilon^{/} = 1 + (\frac{Kc_B}{2c_R})^{\frac{1}{2}} = 1 + (\frac{7700 \times 0{,}5}{2 \times 0{,}5})^{1/2}$$

З прикладу бачимо, що коефіцієнти масовіддачі для процесів абсорбції і десорбції газів дуже відрізняються.

У процесах абсорбції і хемосорбції із-за малої відносної леткості абсорбенту масопередача відбувається переважно в одному напрямку в газової фази в рідку. Сам по собі перехід речовини з газового стану в конденсований (рідкий) призводить до зменшення енергії цієї речовини і виділення теплоти, кількість якої визначається масою абсорбованої речовини і теплотою її конденсації. Як правило, при цьому підвищується температура фаз, що взаємодіють, в результаті цього зменшується рівноважний вміст поглинутої речовини в рідкій фазі. Наприклад, адіабатична абсорбція хлороводню водою супроводжується значним підвищенням температури рідини і збільшенням тиску пари HCl над розчином, що зменшує граничну концентрацію кислоти, що утворюється при цьому.

Температурний режим абсорбера, від якого залежить рушійна сила процесу, розраховують за рівнянням теплового балансу;

$$G_1 I_1 - G_2 I_2 = \pm(L_1 i_1 - L_2 i_2) + Q_{\text{відв}}$$

де *G, L* — витрати відповідно газу і рідини; *I, i* — питомі ентальпії відповідно газу і рідини (індекси 1 і 2 означають параметри на вході і виході з абсорбера, а знаки «+» і «—» — відповідно прямотечійний і протитечійний процеси); $Q_{\text{відв}}$ — теплота, що відводиться під час абсорбції (разом із втратами в навколишнє середовище).

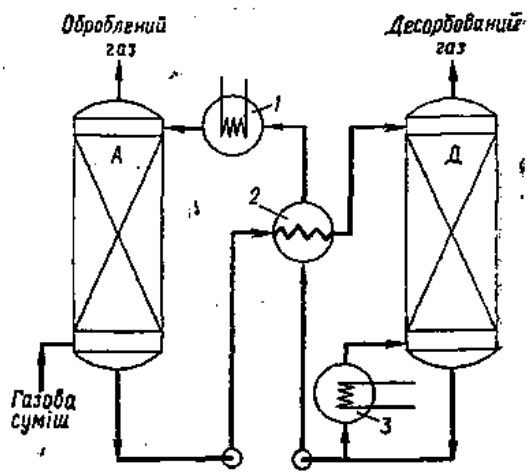


Рис. 11.6. Газовий абсорбер *А* з регенерацією абсорбенту в дистиляційній колоні *Д*:
1 — холодильник; *2* — теплообмінник; *3* — кип'ятильник

Під час хемосорбції термоефекти складаються з теплот реакцій (наприклад, при абсорбції оксиду азоту (IV) у виробництві азотної кислоти) і теплот розчинення продуктів цих реакцій (наприклад, при нейтралізації азотної кислоти газоподібним аміаком у виробництві аміачної селітри). При необхідності теплоту процесів абсорбції або хемосорбції можна відводити.

Для добре розчинних газів основний опір абсорбції зосереджується в газовій фазі (HCl — H_2O, NH_3 — H_2O), для погано розчинних — у рідкій (H_2 — H_2O, CO_2 — аміни, O_2 — H_2O, CO_2 — H_2O, Cl_2 — H_2O), для помірно розчинних — в обох фазах (SO_2 — H_2O, NO_2 — H_2SO_4). При абсорбції, що супроводжується швидкою реакцією, швидкість процесу визначається масопередачею в газовій фазі, а при досить повільній реакції процес помітно гальмується в рідкій фазі.

Вплив загального тиску на швидкість процесів абсорбції і хемосорбції незначний. Він може мати значення лише в газорідинних системах з важкорозчинними газами.

У більшості випадків економічно доцільно використовувати абсорбенти багато разів, регенеруючи їх після технологічної стадії абсорбції. Прикладом реалізації такого рішення є використання водних розчинів етаноламінів для абсорбції оксиду вуглецю (IV) у виробництві водню або синтез-газу. Ці розчини утворюють нестійкі хімічні сполуки з CO_2, які легко руйнуються при нагріванні з вивільненням оксиду вуглецю (IV). На рис. 11.6 зображено блок абсорбера і дистиляційної колони, що використовується для цієї мети. Аналогічну систему використовують при застосуванні регенерованого абсорбенту для вилучення оксиду сірки (IV) з топкових газів ТЕЦ і хвостових газів установок Клауса.

11.3. Кінетика некаталітичних процесів за участю твердих речовин

Особливість кінетики процесів за участю твердих речовин зумовлена насамперед просторовою локалізацією реакції. Швидкість останньої визначається як умовами масопередачі, так і процесами, що відбуваються на поверхні твердої фази. Отже, кінетичний опис гетерогенних процесів за участю твердих речовин повинен включати також, і динаміку зміни цієї поверхні.

Багато процесів у технології неорганічних речовин грунтується еа хімічних перетвореннях твердих речовин за участю газів або рідин, що супроводжуються виникненням нової твердої фази (стабільної або

метастабільної), яка змінює властивості поверхні поділу фаз і впливає на кінетику відповідних гетерогенних процесів. Прикладами таких гетерогенних реакцій, що називаються топохімічними, є: термічна обробка (випалювання) фосфоритів з переведенням у кислоторозчинні форми сполук заліза, випалюванням органічних речовин, видаленням оксиду вуглецю (IV) і частково фтору; гідротермічне випалювання апатитової і фосфоритової сировини з добуванням кормових знефторених фосфатів; випалювання сірчаного колчедану при виробництві сірчаної кислоти; пірогідроліз фториду кальцію; розкладання дигідрату сульфату кальцію при термічній переробці фосфогіпсу; співосадження (захоплення) фосфат-іонів сульфатом кальцію, що кристалізується (внаслідок ізоморфного заміщення іонів SO_4^- близькими за кристалохімічними радіусами фосфат-іонами.) у виробництві екстракційної фосфорної кислоти; поліморфні перетворення кристалічних модифікацій аміачної селітри; процеси в системах Т — Т (наприклад, у виробництві глинозему методом спікання).

11.3.1. Кінетика топохімічних процесів

Кінетичні закономірності топохімічних процесів розглянемо на прикладі реакції типу

$$A_{\text{г}} + B_{\text{т}} \rightarrow R_{\text{т}}$$

На початку реакції молекули газоподібного реагенту адсорбуються на поверхні твердого тіла, а потім проникають у верхні шари кристалічної решітки, зумовлюючи появу мікродефектів — неправильно складених окремих елементів решітки. Ці мікродефекти мають властивість мігрувати і в результаті випадкового накопичення в місцях структурної неоднорідності кристалів утворювати ядра (зародки) нової фази із складом продукту реакції.

Молекулярні об’єми твердих фаз реагенту і продукту, як правило, відрізняються між собою, тому хімічна реакція до моменту утворення ядер нової фази і під час їх утворення повинна супроводжуватися деформацією кристалічної решітки твердого реагенту. Ядра виникають у тих потенціальних центрах (активних точках) ядроутворення кристалу, в яких енергія активації їх утворення найменша (тобто енергетичні витрати процесу ядроутворення мінімальні). Такими активними центрами можуть бути кути, грані, механічні пошкодження кристалу (макродефекти), вихід дислокацій на поверхню кристалу та інші місця порушення структури, де локальні флуктуації енергії в кристалі вихідної речовини досить великі, щоб перевищити енергію утворення ядра нової фази.

Площа поверхні поділу твердих фаз, що виникає при утворенні ядер, в міру подальшого росту ядер збільшується, що є основною причиною (крім виникнення нових ядер) підвищення швидкості реакції. Площа

поверхні поділу зростає доти, поки ядра тривимірної струк тури, що ростуть, зіткнуться і почнуть перекриватися (швидкість реакції при цьому прямує за зміною площі поверхні поділу фаз). З утворенням суцільного шару твердого продукту швидкість реакції зменшується, причому частіше більшою мірою, ніж площа поверхні поділу, внаслідок появи нового фактора, що гальмує процес,— дифузії реагуючого газу крізь шар твердого продукту.

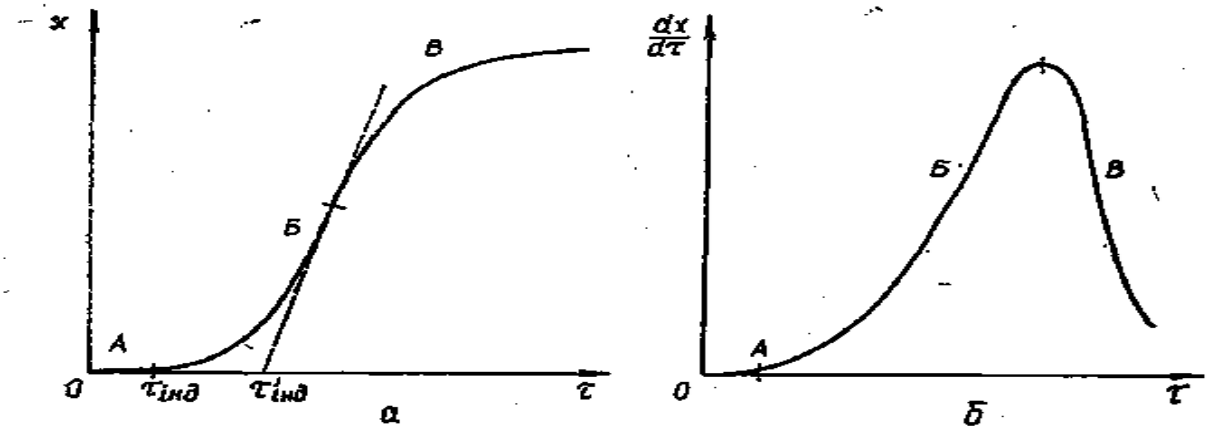


Рис. 11.7. Характерна інтегральна кінетична крива (а) і крива залежності швидкості перетворення твердого реагенту від часу (б) для топохімічних перетворень

З урахуванням викладеного механізму топохімічного процесу інтегральна кінетична крива (залежність ступеня перетворення х твердого реагенту від часу т) найчастіше має характерну S-подібну форму (рис. 11.7). На початку процесу під час контакту газу з поверхнею реагенту твердий продукт відсутній (отже, відсутня поверхня поділу твердих фаз, що характеризується реакційною здатністю), ядра виникають у небагатьох активних точках кристалів і реакція відбувається з малою швидкістю (індукційний період А). З часом ядра починають швидко рости, швидкість реакції різко збільшується (період прискорення Б) і проходить через максимум. Причини наступного зменшення швидкості процесу (період уповільнення В) викладено вище.

Розмежувати періоди Б і В або визначити точку перегину S-подібної (логістичної) кривої неважко. Визначення ж індукційного періоду залежить від чутливості методу дослідження, що застосовується. У хімічній кінетиці за кінець цього періоду приймають точку відриву кінетичної кривої від осі абсцис або час $\tau_{інд}$, необхідний для досягнення вимірної швидкості реакції. Іноді використовують також і інший спосіб, за яким визначають умовний індукційний період ($\tau_{інд}^{/}$): через точку перегину кінетичної кривої проводять дотичну до перетину її з віссю абсцис.

Якщо не брати до уваги зміну умов масопередачі, в початковий період і в період прискорення кінетичний опис топохімічних перетворень повинен містити динаміку утворення і зміни площі поверхні поділу твердих фаз. Проте через складність істинного уявлення кінетики

утворення і росту ядер фази твердого продукту широкого поширення набули наближені кінетичні моделі топохімічних реакцій. Так, грунтуючись на аналогії кінетичних кривих топохімічних реакцій і процесів масової кристалізації з розчинів, а також використовуючи уявлення про стадійність утворення стійких ядер різних форм і накладання реакційних зон, що з'являються біля них, Б. В. Єрофеєв запропонував для опису кінетики реакції за участю твердих речовин застосувати видозмінене рівняння Колмогорова:

$$x = 1 - \exp\left(-k^{/}\tau^{n}\right), \qquad (11.28)$$

де n — кінетичний параметр, що характеризує область, в якій відбувається реакція, і форму кінетичної кривої; іноді параметру n надають зміст суми числа послідовних стадій, необхідних для утворення стійкого ядра нової фази, і умовного числа, що передає геометричну форму цього ядра (для плоского— 1, циліндричного — 2, сферичного — 3); k' — константа, що зв'язана з константою швидкості k залежністю $k = n\,(k')^{l/n}$.

Внаслідок деяких припущень (таких, наприклад, як однакова вірогідність реакції для всіх частинок вихідного твердого тіла, що вводиться степеневою функцією часу від початку реакції) топокінетичне рівняння Єрофеєва можна використовувати лише як емпіричне. Значення параметрів k' і n знаходять або з графічної залежності lg [1/(1 — x)] від lg τ, або із складених Б. В. Єрофеевим і О. О. Соколовою таблиць значень $\lg\{\lg[1/(1-x)]\}^{1/n}$ від τ для n = 2...10. Можливий і прямий аналітичний розрахунок за експериментальними даними. Після перетворення рівняння (11.28)

$$\exp(-k^{/}\tau^{n}) = 1 - x \qquad (11.28)$$

і подвійного логарифмування

$$-k^{/}\tau^{n} = \ln(1 - x)$$

$$nlg\tau = \lg\left(\frac{1}{k^{/}}\right) + \lg[-\ln(1 - x)]$$

константу k' обчислюють (за експериментальними даними) при τ = 1:

$$nlg1 = \lg\left(\frac{1}{k^{/}}\right) + \lg[-\ln(1 - x_{\tau=1})]$$

$$\lg\left(\frac{1}{k^{/}}\right) = -\lg[-\ln(1 - x_{\tau=1})]$$

$$k^{/} = -\ln(1 - x_{\tau=1})]$$

З урахуванням обчисленого значення k' кінетичний параметр n визначають при $x_{\tau}(\tau \neq 1)$:

$$n = \frac{\lg\left(\frac{1}{k^{/}}\right) + \lg[-\ln(1 - x_{\tau=1})}{lg\tau}$$

Для емпіричного опису топохімічних реакцій іноді користуються кінетичними рівняннями авто каталітичних процесів, наприклад

рівнянням Праута-Томпкінса (в диференціальній формі):

$$\frac{dx}{d\tau} = kx(1 - x),$$

де k — емпірична константа швидкості.

Для періоду зростання швидкості топохімічної реакції досить точним є кінетичне рівняння, запропонованеє. З. Рогінським і Є. І. Шульцем:

$$\frac{dN}{d\tau} = kN^{2/3}, \qquad (11.29)$$

де N — кількість твердої речовини, що прореагувала, моль.

Величина k, що входить у рівняння (11.29), містить розмірні коефіцієнти, зв'язані з переходом від кількості молів до об'єму, а також питому швидкість реакції $\upsilon_{пит}$:

$$k = \sqrt[3]{\frac{18\pi M^2}{\rho^2}\upsilon_{пит}}, \qquad (11.30)$$

де ρ — густина; M — молярна маса твердого продукту реакції.

Питому швидкість реакції можна визначити через величину її максимальної швидкості за простим рівнянням

$$\upsilon_{пит} = 2\upsilon_{мак}/(\pi m S_{пит}),$$

де m і *Snum* — відповідно маса і питома поверхня вихідної твердої речовини.

З наближених кінетичних моделей топохімічних процесів найбільш поширена модель з фронтальним переміщенням зони реакції (її ще називають моделлю з ядром, що не прореагувало, або моделлю сфери, що стискується). Скориставшись уявленнями Ленгмюра про топохімічні реакції, що відбуваються на межі поділу твердих фаз (реагенту і продукту), в модель було введено положення про переміщення зони хімічної реакції в глиб твердого реагенту; за нею залишаються твердий продукт реакції й інертна частина вихідного твердого реагенту (золи). Реальна картина процесу дещо спрощена тим, що зовнішні розміри твердих часточок не змінюються з часом (тобто об'єми твердого реагенту і продукту реакції однакові), а також умовами ізотермічності процесу, сферичності часточок тощо.

Прийнята модель для необоротної топохімічної реакції за участю газоподібного реагенту А дала змогу виділити в процесі такі стадії:

1) зовнішня дифузія — підведення реагенту **А** до поверхні твердої часточки через газовий дифузійний шар, збіднений на цей компонент;

2) внутрішня дифузія — проникнення газоподібного реагенту *А* крізь шар зерна (через пори), що прореагував, до місця реакції — ядра твердого реагенту *В*;

3) хімічна реакція на межі поділу твердих фаз, тобто на поверхні ядра, що не прореагувала.

Одна з цих послідовних стадій може лімітувати сумарну швидкість топохімічного процесу. Стадію, що лімітує процес, можна визначити

експериментально на основі вивчення швидкості топохімічного процесу залежно від температури, швидкості газового потоку і ступеня подрібнення вихідної твердої речовини.

Розрахункові залежності між ступенем перетворення твердого реагенту $x_в$ і часом, протягом якого відбувається гетерогенна реакція τ, для зовнішньої дифузійної області мають вигляд

$$x_B = \frac{3\beta p_A}{\rho_B^{/}}$$

для внутрішньої дифузійної області :

$$\tau = \frac{\rho_B r^2 RT}{6D_A p_A}\left[1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B)\right] \qquad (11.31)$$

для кінетичної області:

$$k_S\tau = \frac{\rho_B^r}{p_A}\left[1 - (1 - x_B)^{1/3}\right], \qquad (11.32)$$

де β — коефіцієнт масовіддачі (залежить від гідродинаміки газового потоку); ρ_B — молярна густина компонента B; r — радіус твердої часточки; p_A — парціальний тиск реагенту A в газовому потоці; D_A — ефективний коефіцієнт дифузії газу крізь пори твердої плівки (враховує пористість твердої речовини, звивистість пор тощо); k_S — константа швидкості поверхневої хімічної реакції; R — універсальна газова стала.

Рівняння (11.32) в дещо перетвореному вигляді

$$k^{/}\tau = 1 - (1 - x)^{1/3}$$

під назвою «рівняння сфери, що стискується» (друге рівняння Рогінського і Шульца; в зарубіжній літературі — рівняння Спенсера — Топлея) застосовується для опису кінетики топохімічної реакції на ділянці, де швидкість її знижується. Величину $k^{/} = k_s p_A/(\rho_B r)$ можна обчислити також на основі виразу (11.30):

$$k^{/} = k/x^{1/3}$$

Припустивши, що дифузія реагенту A розвивається через плоский шар твердого продукту, а дифузійний потік газу стаціонарний, кінетику топохімічної реакції, яка відбувається у внутрішній дифузійній області, можна описати наближеним рівнянням Яндера:

$$k\tau = [1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}}]^2 = 1 - 2(1 - x_B)^{\frac{1}{3}} + (1 - x_B)^{1/3} \qquad (11.33)$$

Зазначимо, що це рівняння справедливе лише при невеликих ступенях перетворення (із-за допущень про дифузію крізь плоский шар).

Точніше рівняння Гінстлінга — Броунштейна для цієї самої лімітуючої стадії топохімічних процесів

$$k\tau = 1 - \left(\frac{2}{3}\right)x_B - (1 - x_B)^{1/3} \qquad (11.34)$$

ЯК і інші розглянуті рівняння, не враховує, що об’єми твердої речовини, що прореагувала, і твердого продукту, що утворився, можуть відрізнятися. Водночас, якщо топохімічний процес відбувається у внутрішній дифузійній області, він значною мірою визначається саме

щільністю плівки (оболонки): чим більша щільність плівки (тобто менша її пористість), тим більш утруднена дифузія і тим менша швидкість внутрішньої масопередачі. Щільність оболонки оцінюється критерієм Піллінга — Бедвордса Z, що виражає відношення об'ємів продукту реакції і вихідної речовини:

$$Z = \nu \frac{V_{\text{прод}}}{V_{\text{вих}}} = \nu \frac{M_{\text{прод}}/\rho_{\text{прод}}}{M_{\text{вих}}/\rho_{\text{вих}}},$$

де ν — кількість молів твердого продукту, що утворюються з 1 моль вихідної речовини; $V_{\text{прод}}$, $V_{\text{вих}}$— молярні об'єми відповідно продукту і вихідної речовини; $M_{\text{прод}}$, $M_{\text{вих}}$— молекулярні маси відповідно продукту і вихідної речовини; $\rho_{\text{прод}}$, $\rho_{\text{вих}}$ — густини відповідно продукту і вихідної речовини.

Саме завдяки врахуванню критерій Піллінга — Бедвордса Валенсі вивів рівняння, за яким можна досить точно описати залежність ступеня перетворення твердого реагенту від тривалості топохімічного процесу, швидкість якого обмежена внутрішньою дифузією:

$$\frac{[1+(Z-1)x_B]^{\frac{2}{3}}+(Z-1)(1-x_B)^{\frac{2}{3}}-Z}{1-Z} = k\tau \quad (11.35)$$

У більш широкому аспекті теорію і кінетичні моделі топохіміч них реакцій, а також методи розрахунку кінетичних констант викладено в спеціальній літературі.

11.3.2. Швидкість розчинення і вилуження

V.

У процесі розчинення тверда речовина переходить у розчин в результаті руйнування її кристалічної решітки внаслідок хімічної взаємодії молекул або іонів, з яких складається кристалічна решітка, з молекулами розчинника. Зокрема в процесах, характерних для технології неорганічних речовин, відбувається розчинення іонних кристалів у воді або водних розчинах з гідратацією іонів.

У процесах вилуження тверда фаза — це суміш компонентів, з яких один (або декілька) розчиняється в рідині (екстрагується) і переходить у розчин. Типовим процесом вилуження у технології неорганічних речовин є кислотне вилучення компонентів з полімінеральної природної сировини.

Розчинення умовно поділяється на фізичне і хімічне. При *фізичному розчиненні* хімічний склад вихідної речовини не змінюється і при зворотній кристалізації вона може знову відновитися в твердому стані. Під *час хімічного розчинення* у системі відбувається гетерогенна хімічна реакція розчинника або активного реагенту, що міститься в ньому, з твердою речовиною; після цього вихідну речовину вже не можна відновити в твердому стані тільки фізичними методами.

При фізичному розчиненні швидкість процесу найчастіше лімітується швидкістю, з якою речовина, що розчиняється, відводиться з прилеглого до міжфазної поверхні дифузійного шару в масу розчину. У дифузійному шарі в цьому випадку концентрація речовини, що розчиняється, близька до концентрації насичення снпри даній температурі. Отже, під кінетичним рівнянням розчинення окремої часточки слід розуміти щільність дифузійного потоку речовини з поверхні розчинення»

$$-\frac{dN}{Sd\tau} = \beta(c_H - c), \qquad (11.36)$$

де N — маса речовини, що розчиняється; S — площа поверхні часточки; β — коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі; c — концентрація речовини, що розчиняється, в основній масі розчину.

Коефіцієнт β можна визначити за рівнянням

$$\beta = a(\Delta p D^2/\mu)^{1/3},$$

де a — емпірична константа; D — коефіцієнт дифузії; Δp — різниця між густинами твердої речовини і розчинника; μ — динамічна в'язкість.

Для сферичних часточок з радіусом r, враховуючи, що $dN = \rho_т SDr$, рівняння (11.36) можна записати так:

$$-\frac{dr}{d\tau} = \beta(c_H - c)/\rho_т \qquad (11.37)$$

Коефіцієнт масовіддачі β залежить від гідродинамічних параметрів процесу. Структура потоку під час обтікання часточки (особливо неправильної форми) складна, поверхня часточки з кінетичної точки зору неоднорідна, розміри і форма часточки змінюються при розчиненні, тому

значення β у рівнянні (11.36) є середнім за поверхнею часточок.

Для дрібних сферичних часточок, для яких Re $\leq 0{,}2$, значення β знаходять за відомим рівнянням $Nu_{\text{д}} = 2 + 1{,}28(PrRe)^{1/3}$:

$$Nu_{\text{д}} = 2\beta r/D \approx 2,$$

звідки $\beta = D/r$ (D — коефіцієнт дифузії речовини, що розчиняється, в розчиннику).

Підставивши це значення β у рівняння (11.37) і проінтегрувавши його за умови, що склад розчину залишається сталим, тобто при $c_н - c = \Delta c$ = const (часточка розчиняється в нескінченно великому об'ємі рідини), дістанемо

$$r = \sqrt{r_0^2 - \frac{2D\Delta c\tau}{\rho_{\text{т}}}},$$

де r_0 — початковий радіус часточки.

Тривалість повного розчинення часточки ($r = 0$) становить

$$\tau_{\text{п}} = \frac{\rho_{\text{т}} r_0^2}{2D\Delta c}$$

При $Re > 0{,}2$ не можна нехтувати залежністю дифузійного критерію Нуссельта NUA ВІД критерію Рейнольдса, що визначається швидкістю відносного руху часточки і рідини. При $2 \times 10^2 \leq Re \leq 2 \times 10^5$

$$Nu_{\text{д}} = Pr^{\frac{1}{3}}(0{,}51Re^{0{,}5} + 0{,}0224Re^{0{,}78})$$

У реальних процесах склад розчину з часом змінюється. Його зв'язок з кількістю твердої фази визначається з матеріального балансу. За умови ідеального перемішування або прямотоку можна записати:

$$N_0 - N = V(c - c_0)$$

де N_0 і N — кількість твердої фази відповідно в початковий і довільний момент часу; V — об'єм розчинника; c_0 *і* c — відповідно початкова і поточна концентрації розчиненої речовини.

Якщо кількість часточок твердої фази в рідині дорівнює n, то

$$N_0 - N = \frac{4}{3}\pi(r_0^3 - r^3)\rho_{\text{т}} n \qquad (11.38)$$

Позначимо $y = r/r_0$ і $m = V/(\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho_{\text{т}} n)$ — об'єм розчинника, що припадає на одиницю маси речовини, яка розчиняється. Тоді рівняння (11.38) набуває вигляду

$$y^3 = 1 - m(c - c_0) \qquad (11.39)$$

За умови протитечії фаз матимемо

$$N_0 - N = V(c_{\text{к}} - c);\ \frac{4}{3}\pi(r_0^3 - r^3) = \rho_{\text{т}} n = V(c_{\text{к}} - c);$$

де $c_к$ — кінцевий вміст розчиненої речовини в рідині.

Тоді

$$y^3 = 1 + m(c - c_{\text{к}})$$

Для дрібних часточок протитечію важко реалізувати, оскільки

часточки виносяться розчином. Тому розчинення найчастіше проводять у реакторах змішування. Для однорідних сферичних часточок процес розчинення у таких реакторах описується системою рівнянь (11.37) і (11.39). Якщо подати рівняння (11.37) через y, то з цієї системи двох рівнянь матимемо:

$$\tau = \rho_{\text{т}} r_0 \int_0^1 \frac{dy}{\beta[c_H - c_0 - \frac{1}{m}(1 - y^3)]}$$

При $\beta = \frac{D}{r} \times \frac{r_0}{r_0} = D/(r_0 y)$ дістанемо:

На практиці часточки, що розчиняються, полідисперсні і відрізняються за формою. Розрахунок кінетики розчинення в цьому випадку надзвичайно складний. Його можна спростити, якщо ввести в кінетичне рівняння ряд припущень. Наприклад, можна прийняти, що полідисперсні часточки мають сферичну форму і для періодичного процесу розчинення трансформувати рівняння (11.36):

$$-\frac{dN}{d\tau} = \beta X(c_H - c)N^{\frac{2}{3}}, \qquad N(\tau = 0) = N_0 \qquad (11.40)$$

де X — коефіцієнт форми часточки.

Для сферичної часточки

$$S = 4\pi r^2, \;\; M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\text{т}},$$

Звідки

$$r^2 = (\frac{3M}{4\pi\rho_{\text{т}}})^{\frac{2}{3}}, \qquad S = \sqrt[3]{\frac{36\pi}{\rho_{\text{т}}^2}}\, M^{\frac{2}{3}}, \qquad X = \sqrt[3]{36\pi/\rho_{\text{т}}^2}$$

(M — маса однієї часточки).

Рівняння (11.40) з подільними змінними має аналітичний розв'язок:

$$N = [N_0^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{3}\beta X \int_0^{\tau} (c_{\text{н}} - c)d\tau]^3.$$

Рівняння кінетики для реактора, який вміщує відомий об'єм розчинника V, можна записати так:

$$V\frac{dc}{d\tau} = \beta X(c_H - c)\int_{N_0}^{\infty} n_0 p_0(N_0)[N_0^{1/3} - \frac{1}{3}\beta X \int_0^{\tau}(c_H - c)d\tau]^2\, dN_0$$

де $n_0 = N_{(0)\text{заг}}/[\int_{(N0)} N_0 p_0(N_0)dN_0]$ числа часточок у реакторі; $N_{(0)заг}$ — загальна маса часточок; $p_0(N_0)$ — густина розподілу маси часточок; $p_0(N_0)dN_0$ — частка часточок певного фракційного складу, маса яких має значення від N_0 до $N_0 + dN_0$; $n_0 p_0(N_0)dN_0$ — число часточок даного фракційного складу.

Проводячи процес у безперервному реакторі змішування, необхідно враховувати також різну тривалість перебування в ньому часточок суспензії.

Дуже часто зазначені припущення, а також відсутність надійної інформації про процес не дають змоги дістати досить точні результати при розрахунковому підході до кінетики розчинення. Тому, щоб мати дані, необхідні для проектування промислових установок, кінетику розчинення досліджують експериментально, моделюючи гідродинамічні умови.

Для визначення параметрів процесу розчинення за експериментальною кінетичною кривою виду

$$\frac{c_{\text{і}}}{c_{\text{н}}} = (1 - \tau_{\text{і}}/\tau_{\text{п}})^{1/n} \qquad (11.41)$$

дуже зручно використовувати симплексний метод (див. розд. 10.6.4).

З рівняння (11.41) дістанемо:

для моменту часу τ_i

$$\tau_i = \tau_{\text{п}}[1 - (c_i/c_{\text{н}})^{1/n}] \qquad (11.42)$$

для моменту часу τ_{i+1}

$$\tau_{i+1} = \tau_{\text{п}}[1 - (c_{i+1}/c_{\text{н}})^{1/n}] \qquad (11.43)$$

де n — показник степеня.

Спільний розв'язок рівнянь (11.42) і (11.43) має такий вигляд:

$$\Delta\tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i = \tau_{\text{п}}[(c_i/c_{\text{н}})^{1/n} - (c_{i+1}/c_{\text{н}})^{1/n}$$

$$S_\tau = \frac{\tau_{I+1}}{\tau_i} = \frac{1 - (c_{i+1}/c_{\text{н}})^{1/n}}{1 - (c_i/c_{\text{н}})^{1/n}}$$

Параметри n і $\tau_{\text{п}}$ можна визначити за рівнянням

$$\frac{\tau_{\text{п}}}{\Delta\tau_i} = \frac{1}{1 - S_c^{1/n}} - \frac{1}{S_\tau - 1}$$

Де $S_c = c_{i+1}/c_i$— симплекс концентрацій; S_τ— симплекс часу.

Звідси

$$\tau_{\text{п}} = \Delta\tau_i\left(\frac{1}{1 - S_c^{1/n}} - \frac{1}{S_\tau - 1}\right)$$

Тривалість повного (або умовно повного) розчинення $\tau_{\text{п}}$ в явному вигляді не залежить від граничної концентрації компонента $c_н$, що розчиняється, і однозначно визначається характером кінетичної кривої.

При хімічному розчиненні стадією, що лімітує процес, може бути і дифузійна, і хімічна. В першому випадку кінетику можна описати рівнянням (11.36) або (11.37). У другому випадку правомірні рівняння типу

$$-\frac{dN}{Sd\tau} = k_0 c^n \exp[-E/(RT)]$$

або (для сферичних часточок)

$$-\frac{dr}{d\tau} = \frac{k_0}{\rho} c^n \exp[-E/(RT)]$$

де k_0 — передекспоненціальний множник; n — порядок реакції.

Якщо стадією, що лімітує хімічне розчинення, буде швидкість, з якою підводиться розчинник до поверхні часточок, то кінетичне рівняння матиме вигляд

$$-\frac{dN}{Sd\tau} = \nu\beta^{/}c^{/}$$

де ν — стехіометричний коефіцієнт (визначається за рівнянням реакції); $\beta^{/}$ — коефіцієнт масовіддачі; c' — концентрація розчинника (при швидкій реакції концентрація розчинника біля поверхні поділу фаз дорівнює нулю і рушійна сила процесу визначається величиною c').

У технології неорганічних речовин хімічне розчинення у багатьох процесах супроводжується формуванням нової твердої фази в масі розчину або на поверхні зерен фази, що розчиняється. І в першому, і в другому випадку на поверхні зерен з'являється кірка твердих продуктів реакції (наприклад, сульфатна кірка на зернах апатиту при сірчано-кислотному розчиненні апатиту у виробництві екстракційної фосфорної кислоти), які утруднюють доступ до реакційної поверхні активного розчинника. Якщо кірка, залишаючись проникною, зумовлює гальмування швидкості розчинення, що лімітує процес, то розчинення поглиблюється у внутрішню дифузійну область. Для опису кінетики розчинення в цьому разі можна залучати рівняння (11.31), (11.33) — (11.35) (див. розд. 11.3.1).

Зовнішніми ознаками процесів розчинення і вилужеипя є:

1) для зовнішньої дифузійної області — вплив перемішування (швидкості переміщення рідини відносно поверхні твердих часточок) на швидкість процесу; лінійна залежність швидкості процесу від концентрації реагенту в розчині; невисокі значення уявної енергії активації процесу (8—16 кДж/моль); незалежність від часу загального опору процесу (при сталій концентрації реагенту біля поверхні поділу фаз);

2) для внутрішньої дифузійної області — зниження питомої швидкості процесу при зростанні тривалості процесу (при сталих концентраціях реагенту і продукту реакції в розчині); пряма пропорціональна залежність швидкості процесу від концентрації реагенту; слабкий вплив температури на швидкість процесу (уявна енергія активації процесу становить 8—25 кДж/моль);

3) для кінетичної області — швидкість процесу не залежить від умов перемішування і від його тривалості, якщо величина поверхні фіксована, а концентрації реагентів і продуктів реакції сталі; швидкість реакції значною мірою залежить від температури (енергія активації 40—300 кДж/моль); за розчиненим реагентом процес може мати порядок, що відрізняється від одиниці (більший або менший, нульовий, дробовий і навіть від'ємний).

Швидкість процесу вилуження визначається швидкістю масообміну в

області пор, а також швидкістю дифузії речовин з пограничного шару в основну масу розчину (екстрагенту). В першому випадку кінетика вилуження тотожна кінетиці фізичного розчинення; її можна описати рівнянням (11.36). Якщо припустити, що площа поверхні часточки пропорціональна величині $N_B^{1/2}$, то це рівняння набуде вигляду:

$$-\frac{dN_B}{d\tau} = \beta N_B^{2/3}(c_H - c),$$

де N_B — маса компоненту в часточці, що зазнає вилуження.

Якщо процес гальмується у дифузійному пограничному шарі товщиною δ, то кінетика вилуження описується рівнянням

$$-\frac{dN_B}{Sd\tau} = \frac{D}{\delta}(c_H - c).$$

11.3.3. Кінетика кислотного розкладання фосфатної сировини

Швидкість розкладання природної фосфатної сировини мінеральною кислотою залежить від мінерального складу, фізичної структури і дисперсності сировини, концентрації кислоти, співвідношення мас рідина: тверда речовина (*Р* і *Т*), температури процесу, гідродинамічних умов у реакторі тощо.

Рушійна сила процесу Δc визначається за різницею між концентраціями розчинного продукту в момент насичення (c^*) і в даний момент (c') або за різницею концентрації чи активності іонів водню в розчині і на поверхні фосфату (відповідно $[H^+]$, $a_н$+ і $[H^+]_n$, $a_{н+(n)}$).

Величинами [Н“]п і ан+(л) у дифузійній області процесу можна знех¬тувати, оскільки їх значення порівняно з [Н+] і ан_і- невеликі.

Для розрахунку константи швидкості розчинення к фторапатиту в розбавлених розчинах фосфорної кислоти (до 46 % Р205) за умови її надлишку [*Р* і *Т* = (10...30):1] М. А. Чепелевецький запропонував рівняння

$$\frac{1}{\tau} ln \frac{c^*}{c^* - c'} = k,$$

яка формально аналогічне рівняння для константи швидкості реакції першого порядку. Якщо процес реалізується в зазначених умовах, то кінетичні дані, графічно відображені в координатах $ln\ [c^*/(c^* - c')]$ і τ, розміщені на прямій лінії і константи швидкості визначаються тангенсом кута нахилу прямої.

Розкладання фосфатної сировини великим над розчином розчину фосфорної кислоти відбувається в перших реакторах технічної схеми виробництва екстракційної фосфорної кислоти, де передбачається розділення стадій розчинення фосфату і розчинення сульфату кальцію. Швидкість такого фосфору но-кислотного розкладання з урахуванням величини площі поверхні фосфату та концентрації вільної H_3PO_4 (або іонів водню) як функції ступеня розкладання фосфату пропонується

описувати диференціальними рівняннями

$$\frac{dN}{d\tau} = K\frac{A-N}{N}(B-N)^{2/3}; \qquad (11.44)$$

$$\frac{dx}{d\tau}F(1-x)c_{\text{відн}}^{n}\exp[-E/(RT)], \qquad (11.45)$$

де N - кількість фосфату, що розкладається протягом часу τ; К - константа, що залежить від температури і враховує коефіцієнт дифузії, товщина дифузійного шару та інших похідних величин поверхні фосффату та концентрації іонів водню; A - функція концентрації вихідної кислоти та співвідношення Р:Т; B - функція величини площі поверхневого фосфату; x - ступінь розкладання фосфату; $F(1 - x)$ - функція, яка відображає вплив частки нерозкладеного фосфату на швидкість розчинення; $c_{відн}$ - відношення поточної концентрації вільної фосфорної кислоти до початкової концентрації; n - уявний порядок реакції за розчиненим реагентом; E - уявна енергія активації процесу розчинення; T - температура процесу; R - універсальна газолива стала.

Приклад кінетичного розрахунку з використанням уявлень про швидкість розкладання фторопатіту фосфорною кислотою, що випливають з рівняння (11.45), наведено в навчальному посібнику М. Ю. Позін і Р. Ю. Зінюка (див. список рекомендованої літератури до цього розділу).

Недоліком кінетичних рівнів (11.14) і (11.45) є операційна невизначеність величин, що входять в ці векторах. Цим обумовлені певні труднощі при спробі їх практичної реалізації. Автори посібника, скориставшись загальними кінетичними закономерностями гетерогенних процесів, вивели простіше рівняння швидкості фосфору но-кислотного розкладання фосфатної сировини:

$$\frac{dx}{d\tau} = Kc^{n}S,$$

де K - константа швидкості процесу; c - концентрація вільної фосфорної кислоти в даний момент часу; S - сумарна площа поверхні поля дисперсного фосфату в даний момент часу т.

Введемо величини: L - надлишковий вихід фосфорної кислоти від її стехіометричних витрат; $c_п$ і $c_{стех}$ - відповідно фактична концентрація фосфорної кислоти та концентрація її при стехіометричних витратах. За умови сталого співвідношення маси P і T в обох випадків і, отже, при початковому об'ємі системи $V_п = const$ матимемо:

$$L = \frac{c_{\text{п}}}{c_{\text{стех}}};\ c_{\text{п}} = c_{\text{стех}} + (L-1)c_{\text{тех}}$$

$$c = c_{\text{стех}}(1-x) + c_{\text{стех}}(L-1)c_{\text{тех}} = c_{\text{стех}}(L-1) = c_{\text{п}}\left(1-\frac{x}{L}\right)$$

$$= (\frac{c_{\text{п}}}{L})(L-x)$$

Величина S (з урахуванням загального вигляду функціональної

залежності від x) подано так:

$$S = S_п(1-x)^m \qquad V.$$

де $S_п$ - початкова величина сумарної площі поверхні поліідсперсних часток фосфориту; m - емпірична величина (назвемо її «уявним порядженням процесу за твердим реагентом»):

$$K = K^{/}\exp[-E/(RT)]$$

де $K^{/}$ - коефіцієнт, який практично не залежить від температури.

Остаточно дистанемо:

$$\frac{dx}{d\tau} = K^{/}c_п^n S_п L^{-n}(L-x)^m(1-x)^m\exp[-E/(RT). \qquad (11.46)$$

Для розрахунку величин n і E необхідно визначити тривалість процесу (τ_1 і τ_2), під час якої досягаються однакові ступені розкладання відповідно при різних температурах (T_1,T_2) і початкових концентраціях фосфорної кислоти ($c_{п1}$, $c_{п2}$) та інших незмінних параметрів:

$$n = \frac{ln(\frac{\tau_1}{\tau_2})}{ln(\frac{c_{п1}}{c_{п2}})}; \quad E = R\frac{ln(\frac{\tau_1}{\tau_2})}{\left(\frac{1}{T_1}\right) - (\frac{1}{T_2})}$$

Якщо розкладання фосфату відбувається в великому надлишку фосфорної кислоти з концентрацією 20-45% P_2O_5, то процес характеризується значеннями Е=35...86 кДж/моль і n = 4...5 (тобто швидкість розчинення значною мірою залежить від активності іонів водню).

Для визначення величини п доцільно скористатися також методом обертового диска (зберігається сталість площі поверхні твердої фази) або експериментальними даними для початкової періоду розкладання, коли зміною розміру поверхні часток фосфату можна знехтулювати. В обох випадках необхідно забезпечити ізотермічний режим. Тоді рівняння (11.46) набуває вигляду:

$$\frac{dx}{d\tau} = KS_п c^n = KS_п c^n L^{-n}(L-x)^n = A(L-x)^n.$$

Після інтегрування та визначення сталого інтегрування (при τ = 0, x = 0) достанемо

$$1-(1-\frac{x}{L})^{1-n} = A_0\tau \qquad (11.47)$$

де $A = KS_п c^n L^{-n}$ та $A_0 = KS_п c^n L^{-1}(1-n)$ - сталі величини в умоввах досліду.

Параметри рівняння (11.47) A_0 і $(1-n)$ можна визначити, обробляючи залежності x від тп на ЕОМ (наприклад, за ітераційною процеденою методикою випадкового пошуку). Якщо відомі $S_п$, c_n, L, з виразу для A_o розрахувають K.

Величину m доцільно обчислювати за результатами розкладання фосфату при великому надлишку фосфорної кислоти (тобто за умови $c \approx$

$c_п \approx const$). Тоді рівняння (11.46) набуває вигляду

$$\frac{dx}{d\tau} = KS_п c^n (1-x)^m = B(1-x)^m,$$

де $B = Kc_п^n S_п = const$.

Після перетворення дістанемо

$$1-(1-x)^{1-m} = B_0\tau,$$

де $B_0 = Kc_п^n S_п(1-m) = const$.

Параметри B_0 і $(1 — m)$ обчислюють за методом, який розглянуто вище.

Швидкість процесу розкладання природних фосфатів концентрованими розчинами кислот помітно знижується, якщо дозування цих кислот близьке до стехіометричного. Це зумовлено самогальмуванням процесу внаслідок накопичення в розчині продуктів реакції, нейтралізації кислот, пригнічення їх дисоціації (тобто зменшення концентрації іонів водню), екранування поверхні нерозкладених часточок фосфату кристалами продуктів реакції тощо. Кінетика процесу розчинення з самогальмуванням описується рівняннями, в яких враховується цей фактор. Одним з найточніших вважається рівняння Дроздова:

$$\frac{1}{\tau} ln \frac{c_п}{c_п - c} - \varepsilon \frac{c}{\tau} = K = \frac{kDSG\eta}{kVc_п + DSG\eta},$$

де K — константа швидкості процесу; $\varepsilon = kV/(kVc_п + DSG\eta)$ — коефіцієнт гальмування; k — константа швидкості реакції першого порядку; D — середня величина коефіцієнта дифузії реагенту через кірку; S — площа поверхні поділу фаз; G — кількість реагенту, що припадає на одиницю об'єму твердої фази; V — об’єм реагенту; $c_п$, c — концентрації реагенту відповідно на початку процесу і в момент часу τ; η — коефіцієнт перерахунку поверхневої концентрації на об’ємну.

Це саме рівняння відносно розчиненого продукту реакції записують так:

$$\frac{1}{\tau} ln \frac{c_п}{c_п - c} - \varepsilon' \frac{c'}{\tau} = K \qquad (11.48)$$

Для необоротних процесів розкладання фосфатних мінералів кислотами за умови, що c^* = 100%, а c' замінюється коефіцієнтом розкладання K_p, рівняння (11.48) матиме вигляд

$$\frac{1}{\tau} ln \frac{100}{100 - K_p} - \varepsilon'' \frac{K_p}{\tau} = K$$

Коефіцієнти гальмування ε, ε', ε'' зв’язані співвідношеннями

$$\varepsilon'' = q\varepsilon; \quad \varepsilon'' = \varepsilon'' c^*/100,$$

де q — кількість молів реагенту, що припадає на один моль твердої речовини.

Швидкість процесу фосфорно-кислотного розкладання фосфориту (X — F^-, OH^-, $\frac{1}{2}CO_3^{2-}$або SiF_6^{2-}; y — частка CaF_2, що не прореагувала), що

відбувається в області внутрішнього дифузійного гальмування внаслідок утворення кірки дигідрофосфату кальцію (за інших умов може утворитися також малопроникний шар гідрофосфату кальцію), можна описати стосовно сферичних часточок твердої речовини рівнянням Г. О. Аксельрода. Останнє дістанемо, розв'язавши диференціальне рівняння нестаціонарної дифузії; воно має схожі ознаки з рівняннями (11.31), (11.34) і (11.35):

$$\frac{1-\varphi^2}{2}+\frac{1}{2(Z-1)}\{1-[Z-(Z-1)\varphi^3]^{2/3}\}=\frac{D\delta_{\text{к}}\text{c}_{\text{H}}+\nu}{(R^*)^2\rho_{\text{т}}}$$

де $\varphi = r\tau/R^*$; r— радіус зерна фосфориту в момент часу розкладання τ; R^* — радіус усієї часточки в момент насичення розчину продук¬тами реакції; Z — критерій Піллінга — Бедвордса (див. розд. 11.3.1);, c_{H+} — концентрація іонів водню в об'ємі розчину; $\rho_{\text{т}}$ — густина твердих продуктів реакції, що утворюють кірку; ν — стехіометричний коефіцієнт перерахунку маси фосфориту на масу реагенту (іонів водню); $\delta_{\text{к}}$ — товщина кірки, що утворилася під час кристалізації продуктів реакції на зернах фосфориту.

11.3.4. Швидкість кристалізації з розчинів і розплавів

Кристалізація — це процес виділення з насичених розчинів або розплавів речовин у твердому стані. В технології неорганічних речовин використовуються в основному процеси кристалізації з водних розчинів.

Механізм періодичної кристалізації складається із стадій утворення зародків кристалів та їх наступного росту. При безперервній кристалізації (зокрема, при масовій кристалізації, що має місце в промислових апаратах) обидві стадії відбуваються одночасно. Залежність швидкості утворення зародків кристалів від рушійної сили кристалізації не лінійна. Рушійна сила кристалізації визначається ступенем пересиченості і в цілому адекватно описується рівнянням Колмогорова:

$$x_{крист} = 1-\exp(-k\tau^4)$$

де $x_{крист}$ — ступінь (повнота) кристалізації; k — емпірична константа.

Ріст кристалів як процес кристалізації на міжфазній поверхні відбувається за дифузійним механізмом і описується рівнянням типу (11.36) з тією відмінністю, що рушійна сила процесу Δc представлена ступенем пересиченості, тобто різницею між концентрацією речовини, що кристалізується, в розчині та її рівноважною концентрацією. При масовій кристалізації необхідно враховувати кінетику утворення зародків та їх дифузійного росту, що дуже складно. Тому для технологічних потреб кінетику кристалізації вивчають експериментально побудовою кінетичної кривої масової кристалізації (при ізотермічній кристалізації вона має, як правило, S-подібну форму).

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Дайте визначення швидкості гетерогенного хімічного процесу. V.
2. Проаналізуйте причини, що зумовлюють перенесення маси реагентів у напрямку поверхні поділу фаз у гетерогенних хіміко-технологічних процесах.
3. Доведіть, що в гетерогенному хіміко-технологічному процесі, що відбувається в дифузійній області, реакція розвивається за кінетичними закономірностями першого порядку.
4. Виведіть вираз для коефіцієнта прискорення абсорбції, що супроводжується хімічною реакцією.
5. Проаналізуйте кінетичні особливості одночасної хемосорбції двох газів.
6. Наведіть приклади топохімічних процесів у технології неорганічних речовин.
7. Поясніть S-подібний хід інтегральної кінетичної кривої топохімічних процесів.
8. Дайте графічний розвозок кінетичного рівняння Єрсфеєва для топохімічних процесів.
9. Розгляньте кінетичні закономірності топохімічних процесів на моделі фосфорнокислотного розчинення зерна природного фосфату.
10. Проведіть кінетичний аналіз процесу періодичної кристалізації з розчинів.

Список рекомендованої літератури

1. П Кафаров В. В. Основы массопередачи.— М.: Высш. шк., 1979.— 440 с.
2. Шервуд Т., Пигфорд РУилки Ч. Массопередача : Пер. с англ./ Под ред. В. А. Малюсова.— М.: Химия, 1982.— 696 с.
3. Романков П. Г., Курочкина М. И. Экстрагирование из твердых материалов.— Л. : Химия, 1983.— 255 с.
4. Позик М. Е., Зинюк Р. Ю. Физико-химические основы неорганической тех-нологии.— Л.: Химия, 1985.— 384 с.
5. Белоглазов И. Я. Твердофазные экстракторы. Инженерные методы расчета.— Л.: Химия, 1985.— 240 с.
6. Цирлик А. М., Миронова В. А., Крылов 10. М. Сегрегированные процессы в химической промышленности.— М. : Химия, 1986.— 232 с.
7. Продан Е. А. Неорганическая топохимия.— Минск: Наука и техника, 1986.— 240 с.

РОЗДІЛ 12
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ

V.

12.1. Каталіз і прогрес у технології неорганічних речовин

Необхідною умовою промислової реалізації хімічної реакції є досить висока швидкість досягнення великого виходу цільового продукту. Проте багато хімічних реакцій, що мають практичну цінність і з термодинамічного погляду їх можна здійснити, із-за дуже великої енергії активації відбувається дуже повільно. На перший погляд, подолати високий енергетичний бар'єр нескладно — досить збільшити кінетичну енергію молекул, тобто підвищити температуру процесу. Але навіть якщо таке рішення економічно виправдане в промислових умовах, реалізувати його для конкретного хіміко-технологічного процесу не завжди можливо. Дійсно, для багатьох оборотних екзотермічних реакцій підвищення температури спричинить зміщення рівноваги в зворотний бік і зробить реакцію термодинамічно нездійсненною.

Може виявитись, що підвищення температури недопустиме із-за термічного розкладання реагентів або продуктів, зміни їхнього агрегатного стану, випаровування розчинів тощо. У таких випадках слід застосовувати каталізатори.

Каталізатори — це речовини, що прискорюють реакцію шляхом проміжної хімічної взаємодії з реагентами і регенеруються в кінці реакції. З цього визначення випливає, що каталітичні процеси є циклічними, тобто являють собою замкнуту послідовність стадій (цикл), через які відбувається каталітична реакція. Іноді в хімічній системі простежується явище автокаталізу, коли каталізатором є один з продуктів реакції.

Застосування каталізаторів є одним з найефективніших факторів удосконалення й інтенсифікації хіміко-техиологічних процесів, що дають хімікам-технологам великі можливості для прискорення реакцій (або, при необхідності, їх сповільнення — інгібування), під-вищення селективності процесів, створення ресурсозберігаючих технологій.

У хімічній промисловості більш ніж 80% продукції виробляється з використанням каталізаторів. У технології неорганічних речовин каталітичні реакції є основою виробництва синтез-газу, аміаку, азотної та сірчаної кислот. Так, лише на устаткуванні для добування зв'язаного азоту використовується близько 40 % усіх каталізаторів, що випускаються у світі. Широко застосовуються каталізатори при очистці відхідних газів від токсичних домішок (так званий *екологічний каталіз*). На період до 2000 року прогнозується стабільне збільшення світового використання каталізаторів на 5—6 % в рік. Разом з цим, науковотехнічний прогрес у хімічних галузях промисловості не

обмежується вдосконаленням існуючих каталізаторів чи розширенням сфер їх застосування. Завдання полягає у розробці і промисловому освоєнні більш активних, вибіркових і стабільних каталізаторів порівняно з тими, що застосовуються тепер. Завдяки застосуванню таких каталізаторів, підвищення продуктивності і зменшення питомих затрат сировини та енергії може повністю усунути (або значно зменшити) потребу у створенні додаткових потужностей для виробництва тієї самої продукції. Більше того, розробка нових каталізаторів повинна бути спрямована на використання їх у процесах з альтернативною, менш дефіцитною сировиною для добування таких самих або нових хімічних продуктів. Подібним актуальним завданням є, наприклад, створення високоактивного каталізатора окислення SO_2, що міститься у малих концентраціях (менше 0,2—1,0 %) у топкових газах енергетичних підприємств (ТЕЦ тощо), відхідних газах чорної та кольорової металургії, у складі яких його щорічні світові викиди досягають сотень мільйонів тонн. Можливість утилізації SO_2 із цих газів у виробництві сірчаної кислоти різко збільшила б її сировинну базу й одночасно розв'язала б серйозні екологічні проблеми (забруднення ноосфери, «кислотні» дощі).

Отже, подальший розвиток хімічної технології чітко зорієнтований на розширене використання і вдосконалення каталітичних методів, а стан наукових досліджень в області каталізу значною мірою визначатиме технічний рівень галузі хімічної промисловості, що виробляє неорганічні речовини.

12.2. Класифікація каталітичних процесів

Каталітичні процеси за фазовим складом реагуючих речовині каталізатора (але не за суттю механізму процесу) поділяють на гомогенні та гетерогенні.

При *гомогенному каталізі* всі учасники процесу і сам каталізатор перебувають в одному агрегатному стані (рідкому або газоподібному), а каталітичну активність виявляють окремі іони або молекули каталізатора. Процес при гомогенному каталізі розвивається через утворення лабільних проміжних сполук стехіометричного складу, які, в принципі, можна виділити і дослідити. Швидкість реакції при гомогенному каталізі, як правило, пропорціональна концентрації введеного каталізатора.

Гетерогенний каталіз характеризується наявністю межі поділу фаз каталізатор— реагуючі речовини, причому практичний інтерес мають, в основному, гетерогенно-каталітичні процеси за участю твердого каталізатора і газоподібних (рідше рідких) реагентів. Процес при гетерогенному каталізі здійснюється через утворення проміжних

поверхневих хімічних сполук нестехіометричного складу, які характеризуються широким набором енергій зв'язку реагуючих атомів з атомами каталізатора.

Провідну роль у хімічних перетвореннях у живій природі відіграє *ферментативний* (або мікрогетерогенний) каталіз, що відбувається за участю біокаталізаторів білкової природи (ферментів, ензимів), що утворюють колоїдні розчини. Маючи деякі ознаки гомогенного каталізу, ферментативний каталіз по суті є гетерогенним. Слід зазначити, що детальне вивчення феномену високої хімічної специфічності та активності ферментів у перспективі може зробити визначальний внесок у вирішення проблеми наукового підбору каталізаторів для промислових каталітичних процесів та їх інтенсифікації.

Для крупнотоннажних виробництв неорганічних речовин характерне застосування гетерогенних каталітичних процесів з твердими каталізаторами та газоподібними реагентами. Таке становище напевно збережеться і в найближчому майбутньому, не дивлячись на значні успіхи у здійсненні гомогенного і ферментативного каталізу. Якщо будуть створені складні металоорганічні каталітичні комплекси і ферменти для виробництв неорганічних речовин (наприклад, для прямого добування зв'язаного азоту з повітря), то найімовірніша форма їх застосування — у закріпленому на поверхні твердих носіїв вигляді.

12.3. Основні положення теорії гетерогенного каталізу

12.3.1. Теорія каталітичної дії

Суть дії каталізаторів полягає у вибірковому прискоренні одного з термодинамічно можливих за даних умов ($\Delta G < 0$) напрямків реакції при зниженні її енергії активації внаслідок зміни реакційного маршруту при участі каталізатора.

Застосування каталізатора дає змогу знизити енергію активації E багатьох промислово важливих реакцій, що відбуваються у газовій фазі, від 200—300 до 40—90 кДж/моль, що забезпечує рентабельне добування відповідних цільових продуктів. Так, при гомогенному окисленні оксиду сірки (IV) без каталізатора енергія активації E перевищує 280 кДж/моль, а при застосуванні ванадієвого каталізатора E становить близько 90 кДж/моль. При окисленні аміаку на платиновому каталізаторі у виробництві азотної кислоти вона дорівнює 34 кДж/моль, внаслідок чого реакція відбувається практично миттєво, а сумарна швидкість процесу лімітується швидкістю дифузії аміаку і кисню до поверхні каталізатора. Дуже великим значенням енергії активації (~ 280 кДж/моль) характеризується некаталітична реакція синтезу аміаку. Щоб подолати

такий високий енергетичний бар'єр, компоненти синтез-газу слід було б нагріти до температури вище 1273 К, при якій рівноважний ступінь перетворення цієї оборотної реакції навіть при високому тиску мізерно малий. При наявності залізного каталізатора енергія активації синтезу аміаку знижується до ~ 160 кДж/моль і процес з достатньою швидкістю відбувається при температурі 673—773 К і високому тиску із ступенем перетворення 20—35 %.

Внаслідок зміни реакційного маршруту при наявності каталізатора у багатьох випадках порядок каталітичної реакції порівняно з некаталітичною зменшується, причому різний вплив швидкостей елементарних стадій на загальну швидкість каталітичної реакції може зумовити її дробовий порядок.

Розглянемо зміну енергії реакційної системи вздовж некаталітичного і каталітичного маршрутів реакції (рис. 12.1). Крива зміни енергії для некаталітичного процесу піднімається на величину енергії активації $E_{некат}$ і знижується до рівня енергії продуктів. При гетерогенно-каталітичному процесі

на першому етапі відбувається активована адсорбція реагентів, що спряжена з енергією активації $E_{адс}$. Внаслідок екзотермічності цього процесу величина $\Delta H_{адс}$ від'ємна і реакційна система в цілому переходить на нижчий енергетичний рівень. Далі припускають (напевно з деяким спрощенням реальної картини), що виникає активований комплекс з істинною енергією активації $E_{кат.іст}$, адсорбований на поверхні каталізатора. Потім, після переходу реакційної системи через потенціальний бар'єр на поверхні каталізатора утворюються адсорбовані продукти реакції, що відщеплюються від неї при десорбції, з енергією активації $E_{дес}$.

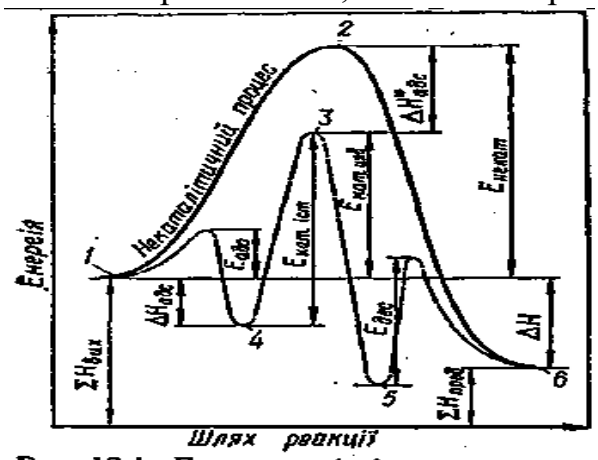


Рис. 12.1. Енергетичні діаграми некаталітичної і гетерогенно-каталітичної реакцій. Енергетичні рівні:

1 — вихідні речовини; 2 — активований комплекс некаталітичної реакції; 3 — адсорбований активований комплекс на поверхні каталізатора; 4 — адсорбовані вихідні речовини; 5 — адсорбовані продукти каталітичної реакції; 6 — кінцеві продукти

У гетерогенно-каталітичному процесі енергетичний рівень активованого комплексу нижчий ніж потенціальний бар'єр для некаталітичної реакції на величину теплоти адсорбції на каталізаторі активованого комплексу $\Delta H_{адс}^*$. Звідси випливає, що розрахована за експериментальними даними з використанням рівняння Арреніуса енергія активації каталітичної реакції, що називається уявною енергією активації $E_{кат.уяв}$, відповідає різниці енергії активації некаталітичної реакції $E_{некат}$ і теплоти адсорбції активованого комплексу:

$$E_{\text{кат.уяв}} = E_{\text{некат}} - Q^*_{\text{адс}}, \quad \text{V.}$$

де $Q^*_{\text{адс}} = \left|\Delta H^*_{\text{адс}}\right|$.

Величина істинної енергії активації гетерогенно-каталітичної реа ції $E_{кат.іст}$, як буде показано нижче, зв'язана з енергетичним рівнем вихідних реагентів, що адсорбовані на поверхні каталізатора.

Кожна з послідовних стадій гетерогенно-каталітичної реакції характеризується своїми значеннями енергії активації $E_{\text{адс}}$, $E_{кат.іст}$, $E_{дес}$ (див. рис. 12.1), що, як правило, менші ніж значення $E_{\text{некат}}$. Отже, каталітична реакція відбувається по енергетично вигіднішому маршруту, тобто з більшою швидкістю. При цьому вихідний 1 і кінцевий 6 енергетичні стани реагуючої системи з каталізатором і без нього залишаються сталими. Отже, при наявності каталізатора змінюється кінетика реакції, але не змінюється стан рівноваги, який не залежить від маршруту реакції. Не змінюється також і тепловий ефект реакції ΔH.

В історичному плані першою спробою пояснення явища каталізу була класична теорія проміжних сполук, що вказувала на взаємодію реагентів з каталізатором з утворенням звичайної хімічної або комплексної сполуки У сучасних теоріях як проміжні розглядаються сполуки, що утворюються на поверхні, або хемосорбовані молекули, нестехіометричні сполуки змінного складу типу твердих розчинів тощо. Так, за М. І Тьомкіним і В. І. Пижовим, синтез аміаку зв'язаний із сповільненим утворенням поверхневого нітриду заліза та його наступним швидким гідруванням через проміжні сполуки NH і NH_2.

Слабким місцем класичної теорії проміжних сполук є пояснення нею вибірковості каталізу залежністю природи сполук, що утворюються, від хімічної спорідненості речовин у каталітичній системі. Однак явища «отруєння» і промотування каталізаторів, а також залежність каталітичних властивостей від способу виготовлення контактів (твердих каталізаторів) свідчать про те, що явище каталізу не можна пояснити лише хімічним складом каталізаторів. Теорія проміжних сполук проігнорувала твердо встановлений вплив фізичної будови поверхні каталізатора на швидкість каталітичної реакції.

Виходячи з експериментальних даних, Х. Тейлор висунув теорію активних центрів, зміст якої полягає в тому, що на поверхні каталізатора заданого хімічного складу внаслідок її структурної (фізичної) неоднорідності, що зв'язана з наявністю дефектів поверхні, ребер і кутів кристалів, виступів («структурних піків Тейлора») і переважним розміщенням на них валентно ненасичених місць решітки, активаційні властивості центрів адсорбції можуть сильно відрізнятися. Теорія активних центрів не є універсальною: Г. К. Боресков, його співробітники та інші дослідники показали, що в багатьох випадках (наприклад, при каталізі реакції окислення SO_2 в SO_3 на платині) каталітична активність однаковою мірою властива всім атомам поверхні.

З чисто енергетичної точки зору Х. Тейлора неможливо також пояснити, чому з кількох термодинамічно можливих напрямків реакції каталізатор «вибирає» цілком певний. Однак теорія Х. Тейлора змогла об'єднати факти по активованій адсорбції реагентів, енергетичній неоднорідності поверхні багатьох каталізаторів і дії невеликих кількостей домішок, що змінюють каталітичну активність речовин, хоча й залишила непоясненою природу активних центрів.

В основу мультиплетної теорії О. О. Баландіна покладено принципи структурної й енергетичної відповідностей, які в сукупності об'єднують фізичні і хімічні фактори в каталізі. Яків теорії Тейлора, вихідним тут є уявлення про попередню адсорбцію одного або кількох учасників каталітичного перетворення, але теорія Баландіна розглядає більш загальний тип адсорбції, коли молекули адсорбуються на кількох силових центрах каталізатора кількома своїми ділянками (окремими атомами). Структурна відповідність полягає в тому, що для перебігу каталітичної реакції просторове розташування атомів у реагуючих молекулах і в каталізаторі повинно забезпечувати реагуючим атомам молекул (індексній групі) можливість дотикатися до групи атомів каталізатора (мультиплету) при збереженні валентних кутів. Мультиплетна теорія допускає, що на стадії мультиплетної адсорбції у молекулі виникає певна напруга, реагуючі зв'язки послаблюються і деформуються; у граничному випадку може настати повний розрив молекули на хемосорбовані атоми або радикали. Утворення нових «продукційних» зв'язків розпочинається в мультиплетному активному комплексі ще до повного розривання вихідних зв'язків. Обидва ці фактори сприяють зниженню енергетичного бар'єру реакції.

Принцип енергетичної відповідності вимагає, щоб адсорбційний потенціал каталізатора (тобто сума енергій зв'язку реагуючих атомів з каталізатором) для ендотермічної реакції був близьким до половини суми енергій реагуючих зв'язків — середньому із значень енергій зв'язків, що розриваються і знову виникають, а енергетичний бар'єр дорівнював половині теплового ефекту реакції. Для екзотермічної реакції у найактивнішого каталізатора адсорбційний потенціал не відрізняється від половини значення енергії реагуючих зв'язків більше ніж на половину значення теплоти реакції.

Для залежності теплоти утворення (або розкладання) проміжного мультиплетного комплексу (Q^* від енергії активації ендотермічної реакції $E_{кат.уяв}$, що визначається експериментально, О. О. Баландін за запропоновану формулу

$$E_{\text{кат.уяв}} = -\frac{3}{4}Q^*$$

у які враховано (коефіцієнтом 3/4), що зв'язки у реакційній молекулі розриваються не повністю – вони тільки деформуються.

Мультиплетна теорія каталізу досить плідна і в даний час залишається єдиною теорією, що дає можливість розглянути конкретні каталітичні реакції на атомному рівні з урахуванням конфігурації молекул і ретишок твердих тіл, а також довжин і енергій хімічних зв'язків.

Склад і властивості активних центрів металічних каталізаторів, нанесених в атомно-дисперсному стані на поверхню каталітично інертних носіїв, вивчав М. І. Кобозєв. Відповідно до формулированной ним теорії активних ансамблів, активний центр розглядається як докристалічне утворення з кількох атомів (n - атомний ансамбль), який закріплене на поверхні носіїв з адсорбційними силами і не входить в кристалічну решітку. Блочна будова реальної поверхні носія, обумовлена її енергетичними неоднорідностями і поверхневими дефектами, є перешкодою для вільної міграції атомів каталізатора та причини утворення потенційних ями, де нагромаджуються нанесені атоми, що потрапили в одну міграційну комірку у вигляді відокремлених агрегатів (ансамблів). Якщо активними для даного каталітичного процесу є малоатомні ансамблі, то питома активність нанесеного (адсорбційного) каталізатора буде максимально при досить невеликій ступені заповнення поверхні носія і різко зменшуватися з збільшенням ступеню заповнення, оскільки будуть формуватися неактивні для даного каліталічного процес багатоатомні ансамблі.

Властивості проміжної сполуки того або іншого адсорбційного типу визначаються характером взаємодії між вихідними речовинами та активними центрами каталізатора на його поверхні, тобто електронним станом поверхні каталізатора і каталітичних молекул, а отже, електронним станом середніх сполук. Вперше питання про зв'язок електронних властивостей твердого тіла з його каталітичною здатністю поставлене Л. В. Писаржевський. Подальший розвиток електронної теорії гетерогенного каталізу, зокрема в напівпровідниках, розподіляється в працях Ф. Ф. Волькенштейна та його послідовників. Загальним підсумком застосування електронних уявлень у гетерогенній каталізі є висновок про прямий зв'язок каталітичної активності з числом вільних валентностей на поверхні каталізатора. Пояснення каталітичних перетворень на основі електронних уявлень є одним з перспективних напрямків розвитку сучасної теорії гетерогенного каталізу і не виключає зазначених вище та перевірених досвідом теоретичних концепцій – воно повинно бути дане їм нове, більш аргументоване тлумачення. Так, наприклад, з позиції електронних вявлень, повністю підтверджується основна ідея теорії активних центрів про те, що «пік Тейлора», «мультиплет Баландіна» та «ансамбль Кобозєва» є утвореннями, що тією чи іншою мірою розірвали свої зв’язки з кристалом.

12.3.2. Вплив хімічного складу і структури каталізаторів на їхні каталітичні властивості

Для теорії каталізу центральним є питання про характер взаємодії між каталізатором і реагентами з виділенням двох взаємозв'язаних проблем: вплив каталізатора на реакційне середовище і вплив реакційного середовища на каталізатор. Вирішення першої проблеми тісно пов'язане з відповідями на питання, що мають велике практичне значення, — про причини різної активності каталізаторів різного хімічного складу у даній реакції і різниці в активностях каталізаторів одного й того самого хімічного складу, але які відрізняються методами приготування.

У гетерогенному каталізі зв'язок між каталітичними властивостями елементів, що входять до складу каталізаторів, та їх положенням у періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва ускладнюється захопленням домішок каталізатором у процесі його приготування або введенням у нього промотуючих добавок. Домішки і добавки можуть концентруватися на поверхні каталізатора, в результаті чого хімічний склад та активність поверхні й об'єму каталізатора будуть істотно відрізнятися при відносно малій зміні сумарного хімічного складу каталізатора.

Питання про взаємозв'язок фізичних властивостей поверхні каталізаторів та їхніх хімічних властивостей є одним з основних у теорії гетерогенного каталізу. Тепер уже очевидна недостатність відомої теорії Ленгмюра про хемосорбцію на однорідній в адсорбційному і каталітичному відношенні поверхні твердого тіла для пояснення механізмів гетерогенних каталітичних процесів. Коротко викладені вище положення про активну поверхню в гетерогенному каталізі базуються на твердженні про те, що поверхня каталізатора неоднорідна і складається із сукупності адсорбційних центрів різної активності, причому лише деякі з них є одночасно каталітично активними. Однак питання про природу активної поверхні у каталізі поки що не можна вважати вирішеним.

Так, згідно з хімічною теорією активної поверхні С. З. Рогинського, будь-яка фізична неоднорідність поверхні (дефекти кристалічної решітки та ін.) нестійка в часі за умов каталізу і дії високих температур. Експериментально встановлено, наприклад, що у плівках чистих металів, конденсованих із вакууму на носіях, при температурі рідкого повітря значно порушена структура решітки. Однак навіть при невеликому нагріванні високодисперсні спочатку плівки рекристалізуються і швидко стають монокристалічними. На противагу цьому неоднорідність поверхні, зумовлена хімічними порушеннями (вкоріненням домішок у поверхневий шар, різний хімічний мікросклад кристалів, що формують каталізатор, і різних частин поверхні внаслідок випадкового розподілення домішок і промотуючих добавок тощо), досить стійка.

Уявлення про значну стійкість хімічних порушень добре узгоджується з відомою здатністю промислових каталізаторів протягом тривалого часу зберігати роботоздатність при високих температурах.

Отже, за С. З. Рогинським, абсолютно чистих каталізаторів немає. У будь-яких, навіть найчистіших вихідних речовинах, що використовуються для виготовлення каталізаторів, є домішки, які при осадженні, сушці, прожарюванні, відновленні каталізаторів у тій або іншій мірі зберігаються. Для осаджених каталізаторів захоплення мікродобавок із розчинів можливе внаслідок високої адсорбційної здатності поверхні каталізаторів. Активуючі (промотуючі) добавки, що вводяться спеціально, утворюють на поверхні каталізаторів активні центри нового типу, на яких реакція відбувається з меншою енергією активації, забезпечують при виготовленні каталізаторів формування більш дисперсних або більш дефектних твердих тіл, служать стабілізаторами, що запобігають рекристалізації каталізатора. Для промислових контактів (твердих каталізаторів) активуючу дію можуть чинити тільки ті домішки і добавки, які міцно утримуються твердим тілом або зменшення кількості яких безперервно поповнюється завдяки перебігу реакції.

В процесі експлуатації каталізаторів деякі домішки (контактні отрути) із складу реакційного середовища «отруюють» каталізатор, зменшуючи його активність внаслідок адсорбційного блокування частини його поверхні. Наприклад, невеликі кількості домішок CO, CO_2, H_2O у синтез-газі помітно пригнічують активність залізного каталізатора при синтезі аміаку. Явищу «отруєння» відповідає зменшення множника k_0 у рівнянні Арреніуса при збереженні сталої величини енергії активації $E_{кат}$. Термін «промотування» пропонується застосовувати, коли каталізатор активується під дією домішки або добавки за рахунок збільшення числа активних центрів (що спричинює зростання k_0) або створення нових активних центрів з нижчими значен¬нями енергії активації. Класичним прикладом промотуючої добавки першого типу є Al_2O_3 в залізному каталізаторі синтезу аміаку, другого типу— K_2O для того самого каталізатора. Нарешті, для сумісної зміни величин k_0 і $E_{кат}$ (незалежно від того, знижуватиме чи підвищуватиме добавка або домішка значення $E_{кат}$) пропонується термін «модифікування».

Іноді при зміні енергії активації не спостерігається відповідна зміна швидкості реакції. Ця невідповідність зумовлена симбатною зміною k_0 і $E_{кат}$. Таке явище звичайно називають *компенсаційним ефектом* і виражають рівнянням

$$k_0 = ae^{bE_{кат}}$$

або в логарифмічному вигляді

$$lnk_0 = lna + bE_{кат},$$

де a і b — коефіцієнти, характерні для даних каталізатора і хімічної

реакції.

Не дивлячись на велике поширення компенсаційних явищ у гетерогенному каталізі, їх задовільної теорії поки що немає. Першопричина цих явищ полягає, мабуть, у зміні енергії активації за рахунок енергетичних взаємодій між активними центрами поверхні при змінному їх числі.

Теорія хімічної неоднорідності поверхні каталізаторів приводить до висновку про те, що активні центри — це ділянки поверхні, які відрізняються від решти поверхні за хімічним складом, або ділянки, що прилягають до об'ємних зон з іншим хімічним складом. Разом з тим у теорії гетерогенного каталізу, на думку Г. К. Борескова, недооцінюється роль хімічної взаємодії, що виявляється у захопленні по¬шуками особливих каталітично активних структур (активних центрів) при явно недостатній увазі до вивчення залежності каталітичної ак-тивності від хімічного складу каталізатора і властивостей проміжних сполук, що утворюються на його поверхні. За запропонованим Г. К. Боресковим правилом, *питома каталітична активність (ПКА), що визначається швидкістю або константою швидкості процесу, віднесеною до одиниці площі каталізатора, залежить в основному, від хімічного складу і будови каталізатора і лише незначною мірою — від стану його поверхні.* Відмінності у значеннях загальної та активної поверхонь для пористих каталізаторів з розвиненою внутрішньою поверхнею Г. К. Боресков пояснює невеликою швидкістю дифузії (порівняно із швидкістю реакції), що визначає появу градієнта концентрацій реагентів у глибині каталізатора і на його зовнішній поверхні. В результаті кількість реагентів на внутрішній поверхні може виявитись значно меншою, ніж на зовнішній. Тоді працююча поверхня становитиме лише невелику частку всієї внутрішньої поверхні, а швидкість процесу V, якщо він не лімітується швидкістю переносу речовини до зовнішньої поверхні зерна каталізатора, визначається за рівнянням

$$\upsilon = a_{\text{пит}}\eta S,$$

де $a_{пит}$ — значення питомої каталітичної активності; S — повна площа поверхні каталізатора в одиниці об'єму; η — ступінь використання внутрішньої поверхні зерна каталізатора, що дорівнює відношенню дійсної (тієї, що спостерігається) швидкості реакції до тієї, яка відповідала б таким самим, як і в об'ємі реакційної суміші, концентраціям усіх компонентів біля поверхні і температурі поверхні каталізатора (тобто η визначається співвідношенням швидкостей реакції і дифузії реагентів і залежить від пористості структури каталізатора).

Залежність величини поверхні пористої структури, ступеня хімічної чистоти поверхні і глибини взаємодії між компонентами каталізатора від способу та умов його приготування очевидна. І хоча питання про вплив способу приготування на ПКА складніше, мабуть, ніж це випливає з

правила Барескова, а проблема теоретичної інтерпретації причин відмінності загальної поверхні, доступної реагуючим молекулам, і каталітично активної поверхні ще не вважається вирішеною, теорія приготування металічних та оксидних каталізаторів для виробництв неорганічних речовин в наш час базується на уявленнях про каталіз як хімічне явище.

При цьому самі тверді каталізатори варто розглядати не тільки як хімічні речовини. Кожне зерно каталізатора є ще досить складним утворенням, експлуатаційні характеристики якого взаємозв'язані. Як правило, поліпшення одних показників (наприклад, підвищення початкової механічної міцності за рахунок зменшення об'єму великих пор) може спричинити погіршення інших (в даному випадку продуктивності і вибірковості каталізатора).

Слід зазначити, що правило приблизної сталості ПКА при незмін¬ності хімічного складу каталізатора і певній варіації величини його поверхні, розмірів кристалів тощо, не так сильно протирічать, як може здатися, з впливом геометричних та енергетичних характеристик поверхні каталізатора (розмір кристалів, порушення в їхній будові, наявність інших дислокацій тощо), що декларується іншими теоріями, на його активність. Щоб підтвердити це, слід врахувати вплив реакційної суміші на властивості твердих каталізаторів, що експлуатуються в умовах стаціонарного і нестаціонарного каталізу.

12.3.3. Стаціонарний і нестаціонарний каталіз

Недооцінка хімічної природи гетерогенного каталізу призвела до вироблення уявлення про взаємодію каталізатора і реакційної суміші як про однобічний вплив каталізатора на реагенти. Насправді це не так. У системі твердий каталізатор — реагенти хімічних перетворень зазнають як реагенти під впливом каталізатора, так і каталізатор в результаті хімічної взаємодії з реагентами.

За умов проведення каталітичної реакції каталізатори звичайно лабільні: у них можуть відбуватися зміни співвідношення компонентів (тобто хімічного складу) внаслідок взаємодії з реагентами, вкраплення або видалення складових частин реагентів, що зумовлює зміну зарядів іонів на поверхні, зміщення атомів, розташованих біля поверхні, що змінює структуру і склад поверхні. Під дією енергії екзотермічних стадій гетерогенної каталітичної реакції каталізатор перебудовується («формується»), відбуваються мікроструктурні перетворення (наприклад, «сплющування» дефектів), фазові переходи у приповерхневих шарах твердого тіла і зв'язані з ними процеси виділення енергії при релаксації нерівноважних структур.

Прямі експерименти з розупорядкованими адсорбованими шарами

платини і паладію показали, що в ході впорядкування на початковій стадії відбувається емісія атомів і радикалів, адсорбованих раніше, за рахунок енергії, що виділяється при утворенні малих агрегатів цих твердих тіл. Більше того, за рахунок енергії, що вивільнюється при безповоротній загибелі («сплющуванні») центрів адсорбції на розупорядкованій поверхні, наприклад, свіжорозмеленого кварцу, при наявності кисню відбуваються навіть утворення та емісія електроннозбуджених молекул кисню (так званого синглетного кисню).

З викладеного випливає, що під дією реакційного середовища змінюються структура поверхні і властивості твердих каталізаторів, цим самим досягається їхній певний стаціонарний стан для кожного складу реакційного середовища і температури за час релак сації $\tau_{рел}$.

Цим і пояснюється приблизна сталість ПКА. Для каталітичних реакцій, що відбуваються при підвищених температурах в умовах досить швидкої дії реагентів на каталізатор (коли $\tau_{рел}$ невеликий порівняно з тривалістю роботи каталізатора), початкова структура поверхні, а також можливі порушення стехіометрії в процесі приготування не чинять вирішального впливу на ПКА, оскільки кінцевий стаціонарний стан каталізатора буде однаковим.

Релаксація — процес встановлення термодинамічної, а отже, і статистичної рівноваги у системі, що складається з великої кількості частинок. Релаксація супроводжується дисипацією енергії. Тривалість встановлення рівноваги у системі називається часом (тривалістю) релаксації ($\tau_{рел}$).

Стаціонарність стану поверхні є, очевидно, статистичним, усередненим станом великого числа мікрообластей каталізатора, наявність яких визначається за законами зворотного зв'язку, різною швидкістю реакції на різних ділянках неоднорідної поверхні каталізатора. Якщо $\tau_{рел}$ більший тривалості роботи каталізатора, то каталітичний процес можна здійснити при нестаціонарному стані каталізатора. Дійсно, стаціонарний стан лише випадково може співпасти з оптимальним для самого каталізатора. В той самий час каталізатор можна привести в оптимальний стан завчасно (попередньо), якщо обробити його за відповідних умов і після цього ввести в контактний апарат. Під час роботи стан каталізатора змінюватиметься залежно від складу реакційної суміші, наближуючись до стаціонарного, і для повернення до оптимального стану його необхідно періодично продувати регенераційною сумішшю або вилучати з реактора для регенерації в іншому апараті.

Найпростішим способом регенерації нестаціонарного каталізатора є періодична зміна напрямку подачі реакційної суміші в адіабатичний шар каталізатора. У цьому випадку при екзотермічній реакції каталізатор

виконує не тільки свою основну функцію — прискорення реакції, алей регенерації теплоти. У схему не входять складні і дорогі теплообмінники, немає необхідності в додаткових затратах на попереднє розігрівання реакційноїсуміші. На розігрітий спочатку до температури, дещо вищої, ніж температура запалювання, шар подають реакційну суміш з низькою температурою. При цьому каталізатор з боку надходження суміші, віддаючи теплоту, охолоджується до температури вихідної суміші. В результаті вздовж шару каталізатора виникає рухомий тепловий фронт, температурний профіль якого визначається кінетичними залежностями, початковими концентраціями реагентів, швидкістю фільтрування і розміром зерен каталізатора. Співвідношення швидкостей переміщення газового потоку і теплового фронту вздовж шару каталізатора визначається відношенням теплоємностей шару каталізатора і газу (для першого теплоємність приблизно в 1000 разів більша). Тривалість контакту газової суміші з каталізатором вимірюється кількома секундами, звідси тривалість проходження теплового фронту вимірюється тисячами секунд (тобто годинами). При наближенні фронту до кінця шару напрямок руху газу змінюється на протилежний. В результаті у шарі створюється зона високих температур, яка змінюється залежно від напрямку руху газу. Оскільки теплота реакції виділяється тільки у високотемпературній зоні (тільки там досягається або перевищується температура запалювання каталізатора), то вона стійко зберігається навіть для реакцій з низьким адіабатичним розігріванням. На ділянки шару, що прилягають до місць введення реакційної суміші, де температура низька і швидкість реакції мала, доцільно завантажувати інертну насадку («регенеративний теплообмінник»). З гарячої частини шару можна відводити високопотенціальну теплоту. Для оборотних екзотермічних гетерогенних каталітичних реакцій бажано, щоб температурна крива вздовж шару (рис. 12.2) співпадала з профілем оптимальних температур, які, в свою чергу, залежать від ступеня перетворення. Застосування нестаціонарного каталізу при переробці, наприклад, сірчистих газів з низьким вмістом SO_2 (1—5 %) дасть змогу залучити у виробництво слабкі гази (переробляти їх тепер іншими способами економічно недоцільно), що забезпечить добування додатково більше, ніж 5 млн. т H_2SO_4 без затрати палива і залучення теплообмінної апаратури. Технологічну схему нестаціонарного каталізу при окисленні оксиду сірки (IV) наведено на рис. 12.3.

Подальший розвиток теорії гетерогенного каталізу повинен бути направлений на дослідження стану каталізатора під час реакції. Принципи структурної й енергетичної відповідності, які залишаються мабуть, вирішальними, повинні бути віднесені до системи каталізатор — реакційна суміш, що склалася на момент досягнення стаціонарного стану каталізатора.

12.3.4. Можливості передбачення каталітичної дії

Пошук каталізаторів як для нових хіміко-технологічних процесів, так і для вдосконалення тих, що вже використовуються, є одним з провідних факторів технічного прогресу. Дійсно, аби можна було виявляти апріорі оптимальні склади каталізаторів для здійснення всіх потенціально можливих хімічних перетворень, це дозволило б досягти істотного підйому економіки. Тому створення наукових основ передбачення каталітичної дії повинно розглядатися як одне з найважливіших завдань хімічної науки.

Із врахуванням хімічної природи гетерогенного каталізу поставлена проблема зводиться до розкриття залежності питомої каталітичної активності від хімічного складу каталізатора. Дія твердих каталізаторів зводиться до проміжної, поверхневої хімічної взаємодії з реагентами, що відкриває новий, легший реакційний маршрут, тому вона повинна визначатися хімічними властивостями, а отже, електронною будовою каталізатора і реагуючих речовин.

Розв'язування задачі передбачення каталітичної дії чисто розрахунковим квантовохімічним шляхом вимагає визначення ймовірності утворення активних комплексів, що утворюються при взаємодії реагентів з каталізаторами різного складу. Оскільки суворий розв'язок наштовхується на труднощі, які не можна подолати, доводиться використовувати дещо наближені методи, які можна застосувати за певних допущень до окремих груп каталізаторів. В наш час розвиваються два підходи (за термінологією Г. К. Борескова) до розглядання проміжної хімічної взаємодії в гетерогенному каталізі:

1) *колективний,* що враховує загальні рівні енергії електронів всього твердого каталізатора на основі так званої зонної теорії і бере до уваги заряджання приповерхневого шару;

2) *локальний*, що базується на електронній структурі атомів або іонів на поверхні каталізатора і враховує їхню взаємодію тільки з найближчими сусідами.

Колективний підхід набув великого поширення відносно реакцій окислювально-відновного каталізу на каталізаторах-напівпровідниках. Цей підхід вперше запропонований Ф. Ф. Волькенштейном, він спирається на механізм електронних переходів. При хемосорбції і каталізі внаслідок взаємодії реагентів з вільними електронами або дирками твердого каталізатора на його поверхні можуть утворитися заряджені частинки, а об'єм каталізатора, що знаходиться біля поверхні, набуде заряду протилежного знаку. Це зумовлює певний зв'язок хемосорбційних і каталітичних властивостей з напівпровідниковими властивостями твердих каталізаторів, зокрема, залежність теплоти хемосорбції, а отже, й енергії активації хемосорбції від положення рівня Фермі. Звідси випливає приваблива можливість спрямовано регулювати

каталітичні властивості напівпровідників шляхом зміщення рівня Фермі введенням добавок або іншими способами. V.

Переваги цього підходу полягають у можливості застосування до хемосорбції і каталізу уявлень, теорії і методів дослідження, розвинутих у фізиці напівпровідників, і в простоті співставляння з експериментальними даними. Разом з тим, каталітичний процес з цих позицій спрощено трактується як взаємодія реагентів з каталізаторами, пов'язана всього лише з приєднанням або відщепленням електрона. Всі хімічні властивості реагуючих речовин відносять до потенціалу іонізації або спорідненості до електрона, а хімічні особливості каталізаторів — до положення рівня Ферм Подібне абстрагування від хімічних властивостей, можливо, корисне для розв'язування багатьох задач фізики напівпровідників (для прогнозування їхніх електричних, оптичних та інших властивостей), але для такого хімічного за своїм змістом явища, як каталіз, це наближення не дає змоги розглянути його найважливіші характеристики. Підхід з позицій колективної взаємодії дозволяє оцінювати у потенціальних каталізаторах зміну лише тієї частини енергії проміжної взаємодії, яка відповідає зміщенню рівня Фермі. Але в більшості випадків ці зміни не є основними: при варіації складу каталізаторів змінюються також енергії взаємодії заряджених частинок сорбату з каталізатором, що включають як кулонівські, так і обмінні складові, які перебувають у досить складний залежності від електронної структури каталізатора і частинки, яка сорбується. Ці зміни неможливо врахувати зонною теорією, тому це зменшує її можливості щодо передбачення каталітичної дії.

Останнім часом, оцінюючи ймовірність проміжної взаємодії у каталізі, частіше використовується локальний підхід, у якому для наближених порівняльних розрахунків залучаються теорії кристалічного^ поля або поля лігандів. При цьому розглядаються електронні рівні окремих атомів або іонів твердого каталізатора із врахуванням їх взаємодій з першою або першими двома координаційними сферами. Вільні валентності на поверхні у цьому випадку зв'язані з відсутністю лігандів у координаційній сфері. Згадані теорії розглядають розщеплення *d*-рівнів у електричному полі лігандів і дозволяють обчислювати зміну енергії системи залежно від кількості *d*-електронів і просторового розташування лігандів. Оскільки при хемосорбції змінюються як координація лігандів, так і сила електричного поля, цей метод дозволяє оцінити залежність теплоти хемосорбції і навіть енергії активації хемосорбції від електронної будови атомів або іонів твердого каталізатора. Досить корисною є також аналогія з властивостями індивідуальних комплексних сполук. Для квантовохімічних розрахунків вибирають молекулярну модель адсорбційного комплексу, що включає адсорбований атом або молекулу і частину твердого тіла.

Слід зазначити, що обидва підходи не виключають один одного. Вибір між ними зумовлюється лише зручністю використання даних про властивості твердого каталізатора, істотних для проміжної хімічної взаємодії з реагентами. Так, виходячи із зонної енергетичної моделі твердого каталізатора, доповненої положенням локальних рівнів енергії, характерних для вихідного каталізатора, а також тих, що виникають внаслідок взаємодії з реакційною системою, можна було б обчислити ймовірності утворення активних комплексів стадій каталітичної реакції, і отже, передбачати каталітичні властивості.

До тотожного результату повинен привести також розгляд локальної взаємодії з урахуванням впливу не тільки найближчих, але й більш віддалених від центру, що розглядається, груп атомів твердого каталізатора. Однак, оскільки в обох випадках точний розрахунок поки що неможливий, то перевагу слід віддати тій моделі, яка дозволяє повніше використати додаткові дані, що випливають з хімічних закономірностей та аналогії з властивостями відомих хімічних сполук. Тут локальний підхід демонструє більше можливостей, оскільки бере до уваги ті характеристики, які можна оцінити за допомогою вивчення властивостей подібних речовин звичайними хімічними методами. Це дозволяє передбачити каталітичні властивості на основі узагальнення великого експериментального матеріалу, нагромадженого в хімії комплексних сполук, та інших областях хімії, реакційної здатності хімічних сполук. На цьому шляху вже досягнуті істотні успіхи в області гомогенного каталізу і можна чекати його плідного застосування також до деяких об'єктів гетерогенного каталізу.

12.4. Стадії та області перебігу гетерогенно-каталітичного процесу

Каталітичний процес на твердому пористому каталізаторі складається з ряду послідовних стадій, кожна з яких може визначати швидкість процесу в цілому.

Стадія 1: підведення реагентів з ядра потоку через погранич-ний шар до зовнішньої поверхні каталізатора за рахунок конвекції і дифузії із швидкістю υ_1

$$\upsilon_1 = \beta(\mathrm{c}_{\text{пот}} - \mathrm{c}_{\text{пов}})S_{\text{зовн}} \qquad (12.1)$$

де β — коефіцієнт масовіддачі, що залежить від температури, коефіцієнта дифузії, лінійної швидкості потоку, розміру зерен (гранул) каталізатора, в'язкості середовища; $c_{пот}$, $c_{пов}$ — концентрації реагенту відповідно в ядрі потоку і на зовнішній поверхні ($S_{\text{зовн}}$) каталізатора.

Стадія 2: дифузія реагентів у пори каталізатора із швидкістю υ_2, що визначається першим законом Фіка:

$$\upsilon_2 = -DS\frac{dc}{dl} \qquad (12.2)$$

де D — коефіцієнт дифузії; $\frac{dc}{dl}$ — градієнт концентрації; S — поверхня,

перпендикулярна до напрямку переносу речовини.

Друга стадія складніша порівняно з першою, оскільки механізм дифузії в порах каталізатора залежить від розмірів пор і тиску.

Стадія 3: адсорбція реагентів на внутрішній поверхні гранул каталізатора, що характеризується швидкістю υ_3, звичайно досить великою (як і швидкість десорбції υ_5 на стадії 5), щоб не лімітувати каталітичний процес в цілому.

Стадія 4: хімічна реакція між адсорбованими реагентами. Ще раз підкреслимо, що тверде тіло не може бути каталізатором, якщо неможлива хемосорбція реагентів на його поверхні. Отже, швидкість хімічної реакції визначається поверхневими концентраціями реагентів, температурою, природою реагентів і каталізатора.

Стадія 5: десорбція продуктів реакції і вихідних речовин, що не прореагували, з внутрішньої поверхні каталізатора.

Стадія 6: дифузія продуктів реакції і вихідних речовин, що не прореагували, з пор до зовнішньої поверхні із швидкістю υ_6, що визначається за рівнянням (12.2).

Стадія 7: відведення компонентів реакції від зовнішньої поверхні каталізатора в ядро потоку із швидкістю υ_7, що визначається за рівнянням (12.1).

Відповідно до природи лімітуючої стадії, гетерогенний каталітичний процес визначають як такий, що відбувається у зовнішньодифузійній (найменшу швидкість мають стадії 1 і (або) 7), внутрішньодифузійний (стадії 2 і 6), кінетичній (стадія 4) областях.

Отже, в гетерогенному каталізі важливо виявити область перебігу процесу, щоб прискорити його прийомами (зміною параметрів процесу), найефективнішими саме для цієї стадії.

12.5. Кінетика гетерогенно-каталітичної реакції

Будь-яке дослідження кінетики у гетерогенному каталізі повинно розпочинатися із встановлення зв'язку між концентраціями адсорбованих реагентів та їхніми концентраціями у газовій (рідкій) фазі, які на відміну від поверхневої концентрації реагентів можна виміряти безпосередньо. Цей зв'язок можна з відомими наближеннями встановити, користуючись теорією адсорбційної рівноваги Ленгмюра.

У випадку мономолекулярного заміщення всіх адсорбційних цен¬трів поверхні каталізатора одним газовим реагентом частка θ зайнятої поверхні від загальної поверхні каталізатора S становитиме

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} = \frac{bp}{1+bp}, \qquad (12.3)$$

де k_1 і k_2 — відповідно константи швидкості процесів адсорбції і десорбції; $b=k_1/k_2$ — адсорбційний коефіцієнт (якщо адсорбція оборотна, b не що інше, як константа рівноваги між реагентом на

поверхні каталізатора і в газовій фазі); p — парціальний тиск газового реагенту.

При адсорбції суміші n речовин частка поверхні, зайнята і-тою речовиною, визначається за рівнянням

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1+\sum_{i=1}^{n} b_i p_i} \qquad (12.4)$$

Якщо при адсорбції речовини A відбувається дисоціація її молекул на 2 частинок, кожна з яких займає один адсорбційний центр, дістанемо

$$\theta_A = \frac{(b_A p_A)^{1/z}}{1 + (b_A p_A)^{1/z}}$$

Згідно з адсорбційною теорією Ленгмюра (при сталості b тобто рівності теплот адсорбції для всіх адсорбційних центрів), швидкість гетерогенно-каталітичних реакцій визначається за *законом діючих поверхонь*, аналогічним закону діючих мас для гомогенних реакцій. У дещо спрощеному вигляді, цей закон стверджує, що *швидкість реакції* $\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_R R + \nu_D D$ *у напрямку 1 прапорціональна добутку часточка поверхні, зайнятих реагентами (тобто поверхневих конценетрацій), у ступенях, що дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам*:

$$\upsilon^{\rightarrow} = k_1 \theta_A^{\nu} \theta_B^{\nu_B} \qquad (12.5)$$

Стехіометричні коефіцієнти в цьому випадку відповідають величинам, що показують, у яких співвідношеннях взаємодіють речовини на поверхні каталізатора, і можуть не співпадати з стехіометричними коефіцієнтами цих самих речовин, якщо вони взаємодіють за відсутності каталізатора. Це робить необхідним експериментальне .визначення величин ν_A, ν_B, … , що звуться також порядками каталітичної реакції за компонентами *A, B*, ...

1. Для мономолекулярного каталітичного перетворення типу A → *D* справедливий вираз

$$\upsilon_A = k\theta_A \qquad (12.6)$$

що з урахуванням рівняння (12.3) і з допущенням, що продукт *D* не адсорбується, дасть вираз

$$\upsilon_A = \frac{k b_A p_A}{1+b_A p_A} \qquad (12.7)$$

2. Якщо адсорбція реагенту *A* слабка (низький його парціальний тиск p_A або малий коефіцієнт b_A), то $b_A p_A \ll 1$. Тоді

$$\upsilon_A = k b_A p_A \qquad (12.8)$$

тобто в області лінійної адсорбції (коли прямо пропорційна тиск) кінетичного рівняння гетерогенно-каталітичної реакції при швидкості процесів адсорбції та десорбції набагато більшою, ніж швидкість хімічної взаємодії молекул одного реагенту, який адсорбується, не відрізняється принципово від рівняння кінетики першого порядку гомогенної некаталітичної реакції.

Для інтегрування рівняння (12.8), представлено в вигляді

$$\upsilon_A = -\frac{dN_A}{d\tau} = k^{/} p_A$$

слід, очевидно, використовуючи закон Дальтона та рівняння Клапейного матеріалу, виразити парціальний тиск реагенту *A* через число молітів реагентної N_A в момент часу τ:

$$p_A = \frac{N_A}{V} RT = \frac{N_{A_0} - N_A^{/}}{V} RT,$$

де $N_{A_0}, N_A^{/}$- кількість молі реагентів відповідно відповідно до початкового моменту і тих, що прореагували на даний момент часу; *V* - загальний об'єм системи (стала величина для статичних умов процесу); $k'=kb_A$ - уявна константа швидкості каталітичної реакції.

Адсорбційний коефіцієнт *b* залежить від температури:

$$b = b_0 \exp[-\Delta H_{\text{адс}}/(RT)] = b_0 \exp[Q_{\text{адс}}/(RT)] \qquad (12.9)$$

де b_0 - коефіцієнт, пов'язаний з ентропією адсорбції; $\Delta H_{адс}$, $Q_{адс}$ - відповідно ентальпія та теплота процесу адсорбції.

Враховуючи вирази (12.9) і $k = k_0 \exp[-E_{\text{іст}}/(RT)]$, З рівняння (12.8) дастанемо

$$\upsilon_A = k_0 b_0 \{\exp[-(E_{\text{іст}} - Q_{\text{адс}})/(RT)]\} p_A = k_0 [\exp(-E_{\text{уяв}}/RT)] p_A,$$

де $E_{уяв} = E_{іст} - Q_{ад}$ - уявна енергія активації каталітичної реакції, яка менша, ніж істинна енергія активації $E_{іст}$ на величину теплоти адсорбції (див. рис. 12.1).

3. У випадку сильної адсорбції реагенту *A* $b_A p_A \gg 1$, і рівняння (12.7) трансформується в кінетичне рівняння нульового порядку:

$$\upsilon_A = k = [\exp(-E_{\text{уяв}}/RT)]$$

Слід зазначити, що цей випадок відповідає асимптоті рівноваги (12.3), тобто θ=1.

4. При адсорбції середньої сили порядок реакції може бути дро-бовим. Він є уявним, а не справжнім порядком реакції. Істинний порядок реакції, що відбувається на поверхні каталізатора, є першим. Уявним і дробовим ми дістаємо його тому, відповідно до прийнятого тут методом кінетичних розрахунків, беруться до уваги концентрація речовини в об'ємі, а не безпосередньо на поверхні, де вони прямо пропорційні величини θ, що входить в рівняння (12.6) в першій степени. У цьому випадку рівняння (12.7) некоректно подають у вигляді двох співучасників (хоча з математичної точки зору це допускається)

$$\upsilon_A = k^{/} \frac{p_A}{1 + b_A p_A} \approx k^{/} p_A^{1/m}$$

одна з яких залежала від температури, а друга - тільки від концентрації (*m* - деяка ціле число). Якщо ж всетаки це зробити, то дистанемо сенс нерівності $E_{\text{іст}} - Q_{\text{адс}} < E_{\text{уяв}} < E_{\text{іст}}$ який *В* лівій частині неправильний.

5. Якщо реакція $A \downarrow D$ гальмується продуктом за рахунок його адсорбції на поверхні каталізатора і, тим самим, зменшенням поверхні, задіяним реагентом A, то рівняння кінетики хімічного процесу з урахуванням виразу (12.4) записується так:

$$\upsilon_A = k\frac{b_A p_A}{1+b_A p_A+b_D p_D} \qquad (12.10)$$

де p_D — парціальний тиск речовини D, що утворюється; $b_D = k_1/k_2$ — адсорбційний коефіцієнт речовини D (k_1, k_2— константи, що характеризують швидкість процесів відповідно адсорбції і десорбції речовини D).

При сильній адсорбції реагуючої речовини і продукту реакції $b_A p_A \gg 1$ і $b_D p_D \gg 1$. У знаменнику виразу (12.10) можна знехтувати одиницею. Отже

$$\upsilon_A = k\frac{b_A p_A}{b_A p_A + b_D p_D}$$

Якщо реагуючий газ адсорбується слабко, а продукт реакції помірно, то $b_A p_A \gg 1$ і цією величиною у знаменнику виразу (12.10) можна знехтувати, тобто

$$\upsilon_A = k\frac{b_A p_A}{1 + b_D p_D}$$

Нарешті, при слабкій адсорбції реагенту і сильній адсорбції продукту реакції $b_A p_A \ll 1$ і $b_D p_D \gg 1$ (або $b_D p_D \gg 1 + b_A p_A$), тоді

$$\upsilon_A = k\frac{b_A p_A}{b_D p_D} \qquad (12.11)$$

Гальмуючий вплив продукту й виражається через від'ємну величину порядку реакції за цим компонентом, що забезпечує подібність рівняння (12.11) рівнянню формальної кінетики. З рівняння (12.11) випливає, що для останнього випадку

$$E_{\text{уяв}} = E_{\text{іст}} - Q_{\text{адс(A)}} + Q_{\text{адс}(D)}$$

6. При взаємодії адсорбованих молекул А і В за поверхневою реакцією $A + B \rightarrow D$ і при відсутності адсорбції продукту D швидкість реакції описується рівнянням

$$\upsilon_A = k\frac{b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

яке легко виводиться з виразів (12.4) і (12.5).

Враховуючи адсорбцію продукту D, дістанемо:

$$\upsilon_A = k\frac{b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_D p_D + b_B p_B)^2}$$

7. При взаємодії адсорбованих молекул речовини А з молекулами речовини В, що надходять з об'єму (тобто при перебігу реакції за ударним механізмом Ріділа), швидкість реакції можна виразити так:

$$\upsilon_A = k\theta_A p_B = k\frac{b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A}$$ V.

8. При перебігу на поверхні каталізатора оборотної реакції $A \leftrightarrow D$ її швидкість можна подати як різницю швидкостей прямої (1) та зворотної (2) реакцій:

$$\upsilon_A = k_1\theta_A - k_2\theta_D = \frac{k_1 b_A p_A - k_2 b_D p_D}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

Нагадаємо, що всі розглянуті випадки належать до адсорбційної рівноваги, тобто до каталітичних гетерогенних процесів з хімічною реакцією в ролі лімітуючої стадії.

М. І. Тьомкін, виходячи з лінійної залежності між теплотою адсорбції і кількістю адсорбованої речовини, що часто спостерігається на практиці, розглянув випадок так званої однорідно-нцоднорідної поверхні. При цьому бралась до уваги енергетична нерівноцінність різних ділянок поверхні твердого каталізатора (кристалічні грані, ребра, вершини, області з порушеною кристалічною структурою) і те, що диференціальна теплота адсорбції зменшується в міру зростання ступеня заповнення θ поверхні (спочатку відбувається адсорбція на активніших ділянках з відповідно більшим виділенням теплоти). Зазначимо, що це зменшення може спостерігатися і на однорідній поверхні внаслідок взаємодії адсорбованих молекул.

Нехай на будь-який сталий інтервал теплоти адсорбції, що змінюється від деякого мінімального до деякого максимального значення, припадає однакове число адсорбційних місць. Розташуємо місця за теплотою адсорбції, що зменшується, і введемо змінну s відліку цих місць: максимальній теплоті адсорбції $Q_{адс(max)}$ відповідає $s = 0$, а мінімальній — $s = 1$. Для однорідно-неоднорідної поверхні $dQ_{адс}/ds = -\alpha$ (α — стала величина). Проінтегрувавши цей вираз, дістанемо: $Q_{адс} = Q_{адс(max)} - \alpha s$.

При заданій концентрації с газового реагенту буде заповненою лише деяка частка θ_S місць із заданими значеннями θ_S і b_s. Аналогічно рівнянню (12.3),

$$\theta_s = b_s c/(1 + b_s c)$$

Оскільки адсорбційні місця відрізняються лише за теплотою адсорбції, можна записати:

$$b_s = b_0 e^{Q_{адс}/(RT)} = b_0 e^{(Q_{адс(max)} - \alpha s)/(RT)}$$

Середню частку зайнятих місць можна визначити інтегруванням:

$$\theta = \int_0^1 \frac{b_s c ds}{1 + b_s c}$$

Уявлення про неоднорідність поверхні каталізатора були використані М. І. Тьомкіним при вивченні кінетики різних каталітичних реакцій. Було показано, що на цій основі можна пояснити дробові порядки реакцій, що спостерігаються в дослідах. Так, для процесу синтезу аміаку на залізному

каталізаторі М. І. Тьомкін вивів кінетичне рівняння, за допомогою якого вдалось пояснити результати багатьох досліджень. При виведенні цього рівняння він виходив з того, що при синтезі аміаку швидкість реакції лімітується швидкістю активованої адсорбції азоту, що є єдиним адсорбованим газом на каталізаторі. Ступінь заповнення поверхні адсорбованим азотом визначається умовою його рівноваги з воднем та аміаком у газовій фазі. Енергія активації і теплота адсорбції азоту лінійно залежать від ступеня заповнення поверхні азотом, а зміна величини енергії активації становить деяку сталу частку а від зміни теплового ефекту адсорбції (параметр а враховує неоднорідність поверхні каталізатора). Остаточне рівняння, що називається *рівнянням Тьомкіна — Пижова*, має вигляд:

$$\upsilon = \frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = k_1 p_{N_2} (\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2})^{\alpha} - k_2 (\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_3}^3})^{1-\alpha}$$

де p_i — парціальний тиск.

12.6. Макрокінетика гетерогенно-каталітичних процесів (зовнішньодифузійна область)

Прикладом перебігу промислового гетерогенно-каталітичного процесу у зовнішньодифузійній області є окислення аміаку на платиновому каталізаторі. Швидкість процесу у зовнішньодифузійній області $\upsilon_д$ описується рівнянням (12.1). Із врахуванням одиниць, що звичайно приймаються для величин, які входять у це рівняння (β — м/год; c — кмоль/м^3; $S_{зовн}$ — м^2), $\upsilon_д$ виражається у кмоль/год. Внаслідок великої швидкості хімічної реакції концентрації реагента у потоці і біля зовнішньої поверхні каталізатора дуже сильно відрізняються: $c_{пот} > c_{пов}$, причому за граничних умов спов може наближатися до нуля. В останньому випадку

$$\upsilon_д = \beta c_{пот} S_{зовн} \qquad (12.12)$$

З рівнянь (12.1) і (12.12) випливає, що швидкість гетерогенно-каталітичного процесу, що відбувається у зовнішньодифузійній області, завжди описується рівнянням першого порядку, якою б не була істинна кінетика перетворень вихідних речовин на про¬дукти, оскільки швидкість Сд визначається закономірностями ма- сопереносу, а не хімічної кінетики. Внаслідок подібності процесів масо- і теплопереносу між потоком і поверхнею каталізатора, крім градієнта концентрацій, існує перепад температур, що досягає в промислових умовах іноді кількох сотень градусів.

Звичайно визначення швидкості процесу в зовнішньодифузій¬ній області проводиться з використанням критеріальних рівнянь. Так,

коефіцієнт масовіддачі (3 можна обчислити за рівнянням

$$Nu = \beta d/D \qquad (12.13)$$

де Nu — дифузійний критерій Нуссельта; d — визначальний розмір гранул каталізатора, м; D — молекулярний коефіцієнт дифузії, м^2/год.

У свою чергу,

$$Nu = ARe^n Pr^m$$

Де $Re = \omega d/\nu$ — критерій Рейнольдса; ω — лінійна швидкість потоку, м/год; ν — кінематична в'язкість середовища, м^2/год; $Pr = \nu/D$— критерій Прандтля.

У стаціонарному шарі каталізатора при значеннях $Re = 30 \ldots 5 \times 10^5$ критерій Нуссельта становитиме

$$Nu = 0{,}395 Re^{2/3} Pr^{1/3} \qquad (12.14)$$

Тоді з рівнянь (12.13) і (12.14) дістанемо:

$$\beta = \frac{0{,}395\omega^{2/3} D^{2/3}}{d^{1/3}\nu^{1/3}} \qquad (12.15)$$

Як випливає із залежності (12.15), інтенсифікувати процес масовіддачі можна збільшенням лінійної швидкості руху потоку і зменшенням розміру гранул каталізатора (останнє при однаковій масі каталізатора підвищує і $S_{зовн}$).

Підвищення температури процесу незначною мірою впливає на збільшення β, оскільки коефіцієнт дифузії слабко залежить від температури ($D \equiv a_1 T^{1,7}$), а в'язкість газового середовища з підвищенням температури зменшується незначною мірою. Враховуючи вплив тиску (у газових середовищах) на коефіцієнт дифузії $D = a_2/p$), можна було б рекомендувати для інтенсифікації масопереносу зниження тиску, однак при цьому одночасно зменшаться парціальні тиски реагентів у потоці, а також $c_{пот}$.

Для каталітичного процесу, що відбувається у зовнішньодифузійній області, недоцільно збільшувати активність каталізатора, оскільки, чим вона більша, тим вища швидкість хімічної взаємодії і тим більше процес занурюється у зовнішньодифузійну область. Враховуючи те, що реакція відбувається на зовнішній поверхні каталізатора або в тонкому приповерхневому шарі, недоцільно також збільшувати пористість каталізатора.

12.7. Макрокінєтика гетерогенно-каталітичних процесів (внутрішньодифузійна область)

12.7.1. Дифузія в пористих каталізаторах

Перенос речовин до внутрішньої поверхні каталізатора (яка може досягати 99% його загальної площі поверхні) здійснюється внаслідок дифузії у порах. Розміри пор (каналів), що утворилися в процесі приготування каталізаторів, впливають на вид і закономірності перебігу внутрішньої дифузії Крім того, розподіл пор за діаметрами може бути

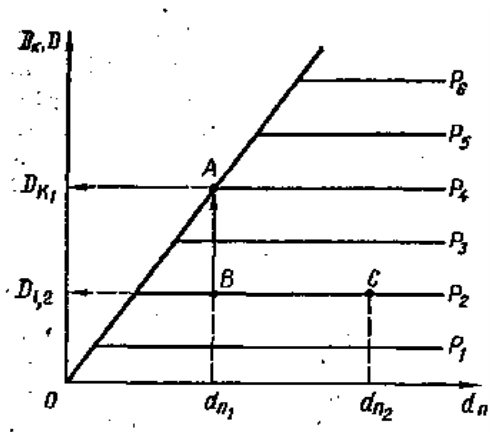


Рис. 12.4. Залежність коефіцієнтів кнудсенівської D_K і молекулярної D дифузії від діаметра пор $d_п$ і тиску P: OB → лінія кнудсенівської дифузії; $P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > P_5 > P_6$

таким, що частина внутрішньої поверхні каталізатора виявиться недостатньою для реагуючих молекул, розміри яких перевищують розміри пор.

Механізм дифузії газоподібних речовин у порах каталізатора визначається співвідношенням діаметра пори d_n до довжини вільного пробігу молекул газу λ. Якщо $\lambda \gg d_п$, то молекули стикаються здебільшого із стінками пор, що гальмує дифузію, яка називається у цьому випадку *дифузією* (течією, потоком) *Кнудсена*. Коефіцієнт кнудсенівської дифузії визначається за формулою

$$D_K = 4{,}85 d_п \sqrt{T/M}$$

де M — молекулярна маса газу, що дифундує.

Течія Кнудсена при тиску $P \approx 10^5$ Па і $\lambda = 10^{-7}$м спостерігається у каталізаторах з діаметром пор меншим ніж 10^{-7} м.

При $P \approx 10^5$ Па і $d_п < 10^{-6}$ м довжина вільного пробігу молекул набагато менша ніж розмір пор ($\lambda \ll d_п$) і молекули газу стикатимуться між собою частіше, ніж із стінками пор. У цьому випадку перенос речовини відбуватиметься за законом молекулярної дифузії у вільному просторі з коефіцієнтом молекулярної дифузії D, що визначається за рівнянням

$$D = \frac{1}{3}\lambda\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \qquad (12.16)$$

Як випливає з цього рівняння, $D \sim \lambda$, тобто D залежить від тиску (на відміну від $D_к$), оскільки $\lambda = a/P$ (якщо тиск виражений у паскалях, то коефіцієнт пропорціональності дорівнює $a \approx 1$Па × см). В той самий час D не залежить від розміру пор.

На рис. 12.4 подано залежність коефіцієнтів дифузії від розміру пор і тиску у випадку кнудсенівської (лінія OA) і молекулярної (ділянка справа від лінії OA) дифузій. При деякому фіксованому діаметрі пор перехід в область кнудсенівської дифузії з області молекулярної дифузії (з точки B, наприклад) відбувається при зниженні тиску.

У перехідній області для розрахунку характерного для неї коефіцієнта дифузії D^* застосовують формулу

$$D^* = \frac{1}{D} + \frac{1}{D_K}$$

При перебігу швидких реакцій, що супроводжуються збільшенням об’єму (числа молів), у порах може розвиватися значний тиск з появою

його перепаду. У цьому випадку спостерігається вимушена течія газу, яка при $\lambda \ll d_{\text{п}}$ накладається на об'ємну течію газу. Коефіцієнт дифузії $D_p^{\text{у}}$, що характеризує вимушену течію газу, можна обчислити за *рівнянням Хагена — Пуазейля*:

$$D_p = d_{\text{п}}^2 cRT/(32\mu),$$

де c — молярна концентрація всіх молекул; μ, — динамічна в'язкість.

При $P \approx 10^5$ Па для $\mu = 10^{-7}$Па•с і для пор діаметром менше 10^{-6} м $D_p \approx 0{,}1$ см^2/с, тобто вимушена течія у малих порах конкурує з молекулярною (об'ємною) дифузією. У порах $d_{\text{п}} > 10^{-4}$м швидка вимушена течія газу запобігає розвитку великого надлишкового тиску. При $\lambda \gg d_{\text{п}}$вимушена течія не відрізняється від течії Кнудсена і не залежить від перепаду тиску.

При дослідженні макрокіиетики хімічних реакцій у пористому зерні каталізатора нераціонально розглядати процес у кожній окремій порі. Пори реального зерна каталізатора неоднакові за розміром і, перетинаючись одна з одною, утворюють розвинуту сітку, що дає змогу розглядати пористе зерно як квазігомогение середовище, характеризуючи швидкість дифузії реагентів ефективним коефіцієнтом дифузії $D_{\text{еф}}$. Звичайно $D_{\text{еф}} \approx 0{,}1D(D^*)$, що пояснюється доступністю для дифузії у пористому зерні не всього перерізу, а лише тієї його частини, що зайнята порами і дорівнює пористості зерна (частці вільного об'єму зерна). Істотне також подовження шляху дифузії внаслідок звивистості пор і тупикової будови деяких із них. Багаточисельні експериментальні методи визначення коефіцієнтів дифузії в пористих каталізаторах описані у спеціальній літературі.

12.7.2. Вплив внутрішньої дифузії на швидкість каталітичного процесу

Стосовно кваз і гомогенної моделі зерна каталізатора швидкість внутрішньої дифузії $\upsilon_{вн.д}$, віднесена до одиниці об'єму зерна каталізатора $V_З$, може бути визначена з використанням рівняння (12.2) за першим законом Фіка:

$$\upsilon_{\text{вн.д}} = -D_{\text{еф}} \frac{S}{V_{\text{з}}} \times \frac{dc}{dl} \qquad (12.17)$$

Градієнт концентрацій визначають за другим законом Фіка для стаціонарного (встановленого) режиму дифузії, враховуючи перебіг хімічної реакції із швидкістю $\upsilon = kc^n$:

$$D_{\text{еф}} \frac{d^2c}{dl^2} + kc^n = 0$$

Беручи до уваги, що

$$\frac{d^2c}{dl^2} = \frac{d}{dl}\left(\frac{dc}{dl}\right),$$

домножимо обидві частини рівності

$$D_{\text{еф}} \frac{d^2c}{dl^2} = kc^n$$

на d_c і подамо її у вигляді

$$\frac{dc}{dl} \times d\left(\frac{dc}{dl}\right) = -\frac{k}{D_{\text{еф}}} c^n dc$$

Позначимо *dc/dl* через *y*, тоді

$$ydy = -\frac{k}{D_{\text{еф}}} c^n dc.$$

Проінтегрувавши це рівняння по у у межах від *y=dc/dl* на зовнішній поверхні зерна до *y* = 0 в центрі гранули, а також по концентрації в межах від *c* біля зовнішньої поверхні до *c* = 0 в центрі гранули каталізатора, дістанемо;

$$\frac{y^2}{2} = -\frac{k}{D_{\text{еф}}} \times \frac{c^{n+1}}{n+1};$$

$$y = -\sqrt{\frac{2kc^{n+1}}{D_{\text{еф}}(n+1)}};$$

$$\frac{dc}{dl} = -\sqrt{\frac{2kc^{n+1}}{D_{\text{еф}}(n+1)}}. \qquad (12.18)$$

Враховуючи рівняння (12.18), рівняння (12.17) перетворимо да вигляду

$$\upsilon_{\text{вн.д}} = D_{\text{еф}} \frac{S}{V_З} \sqrt{\frac{2kc^{n+1}}{D_{\text{еф}}(n+1)}} \qquad (12.19)$$

Для сферичної гранули каталізатора радіусом *r* матимемо:

$$\frac{S}{V_3} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$ V.

Тоді

$$\upsilon_{\text{вн.д}} = \frac{3}{r}\sqrt{\frac{kD_{\text{еф}}}{n+1}c^{n+1}} \qquad (12.20)$$

Для пластини товщиною *2l*, нехтуючи площею поверхні бічних граней, дістанемо

$$\frac{S}{V_3} = \frac{2S_{\text{г}}}{S_{\text{г}} \times 2l} = \frac{1}{l}$$

де $S_г$ — площа поверхні грані, перпендикулярної до напрямку руху потоку газу; l — половина товщини пластини.

Для цього випадку рівняння (12.19) набуде вигляду

$$\upsilon_{\text{вн.д}} = \frac{1}{l}\sqrt{\frac{kD_{\text{еф}}}{n+1}c^{n+1}} \qquad (12.21)$$

Отже, швидкість процесу, що відбувається, при накладанні внутрішньодифузійного гальмування, наприклад, для сферичної простої гранули каталізатора, дорівнюватиме:

$$\upsilon_{\text{сп}} = \frac{3}{r}\sqrt{\frac{kD_{\text{еф}}}{n+1}}\, e^{-\frac{E}{2RT}} c^{\frac{n+1}{2}} = \frac{3}{r}\sqrt{\frac{k_0 D_{\text{еф}}}{2m}}\, e^{-\frac{E_{\text{сп}}}{RT}} c^m$$

де $m = (n + 1)/2$ — порядок реакції, що відбувається.

Як бачимо, на відміну від зовнішньо дифузійної області, де швидкість процесу завжди описується лінійними кінетичними рівняннями типу (12.1) або (12.12) незалежно від порядку реакції у кінетичній області, у внутрішньодифузійній області порядок реакції *m*, що спостерігається, дорівнює середньому арифметичному істинного порядку реакції *n* у кінетичній області і першого порядку. Енергія активації процесу, що відбувається у внутрішньодифузійній області, за граничних умов дорівнює половині енергії активації, визначеної в кінетичній області.

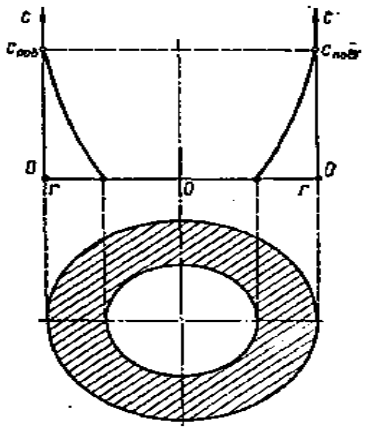


Рис. 12.5. Розподіл концентрації реагенту у гранулі каталізатора для процесу, що відбувається у внутрішньодифузійній області ($c_{пов}$ — концентрація реагенту на зовнішній поверхні каталізатора; r — радіус гранули каталізатора)

Перепад концентрацій, що виникає в зерні каталізатора при перебігу реакції у внутрішньодифузійній області, зумовлює неповне ви-користання внутрішньої поверхні гранул каталізатора. На відміну від кінетичної області, коли вся доступна для реагуючих частинок з даними розмірними характеристиками внутрішня поверхня

використовується для реакції, у внутрішньодифузійній області на деякій віддалі від зовнішньої поверхні в середині гранули каталізатора досягатиметься близька до нульової (для необоротних реакцій) або до рівноважної (для оборотних реакцій) концентрація реагентів. Це значить, що частина внутрішньої поверхні навколо центра гранули виявиться виключеною з каталітичного процесу (незаштрихована область на рис. 12.5).

Вплив внутрішньої дифузії на каталітичний процес кількісно можна оцінити ступенем використання внутрішньої поверхні (або фактором ефективності) η.

$$\eta = \upsilon_{\text{сп}}/\upsilon$$

де $\upsilon_{\text{сп}}$ — спостережувана швидкість реакції, що відбувається, в даний момент часу; υ — швидкість реакції при повному використанні внутрішньої поверхні, тобто при перебігу каталітичного процесу в кінетичній області.

Для виявлення меж перебігу гетерогенно-каталітичного процесу в тій або іншій області можна використати значення модуля Тіле φ:

$$\varphi = \frac{V_{\text{з}}}{S_{\text{зовн}}}\sqrt{\frac{kc^{n-1}}{D_{\text{еф}}} \times \frac{n+1}{2}} \qquad (12.22)$$

Між φ і η існує взаємозв'язок

$$\eta = \frac{th\varphi}{\varphi} \qquad (12.23)$$

При $\varphi < 0{,}4$ фактор ефективності становить η > 0,95, тобто ката-літична реакція відбувається у кінетичній області. Якщо $\varphi > 1{,}8$, то $th\varphi \approx 1$ і $\eta = 1/\varphi$. У цьому випадку реакція відбувається у внут-рішньодифузійній області. При $0{,}4 < \varphi < 1{,}8$ реакція відбувається у перехідній (між кінетичною і внутрішньодифузійною) області.

Рівняння (12.23) суворо виведено для зерна, що має форму пластини, однак без великої похибки його можна використовувати для зерна (гранули) довільної форми.

Легко переконатися, що з урахуванням $\eta = 1/\varphi$, де φ визначається за рівнянням (12.22), вираз (12.19) можна подати у вигляді

$$\upsilon_{\text{вн.д}} = kc^n/\varphi = \eta kc^n$$

Отже, знаючи кінетичні константи k і n і визначивши η експериментально або обчисливши за рівнянням (12.23) для зерна промислового каталізатора, можна застосувати, наприклад, при проектуванні, результати лабораторного експерименту для промислового контактного апарата. Важливо зазначити, що більшість гетерогенно-каталітичних процесів у технології неорганічних речовин (таких, як синтез аміаку, парова конверсія метану та оксиду вуглецю (II) тощо) відбуваються саме у внутрішньодифузійній області.

12.7.3. Оптимальний розмір гранул каталізатора

Як випливає з рівнянь (12.20) і (12.21), швидкість процесу, що відбувається у внутрішньодифузійній області, обернено пропорціоиальна розміру гранул каталізатора. Отже, застосування дрібніших гранул повинно позитивно позначитись на швидкості процесу і забезпечити збільшення ступеня використання поверхні каталізатора завдяки скороченню шляху внутрішньої дифузії. За граничних умов при тонкому подрібненні каталізатора його пориста поверхня, що не працює, зведеться до нуля, тобто каталітичний процес перейде в кінетичну область, для якої η = 1. Практично це рівноцінно збільшенню активності каталізатора, що, в свою чергу, дозволить зменшити об'єм і висоту шару каталізатора, що завантажується в контактний апарат.

Зменшення висоти нерухомого шару каталізатора знижує величину його гідравлічного опору. Водночас із зменшенням розмірів гранул каталізатора і частки вільного об'єму зернистого шару εзростає коефіцієнт його опору f проходу газового потоку:

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\left(1{,}75 + 150\frac{1-\varepsilon}{Re}\right).$$

Підсумувавши все вищесказане, можна зробити висновок, що зменшення розміру гранул каталізатора зумовлює, з одного боку, зменшення об'єму каталізатора, що завантажується, і габаритів реакційного апарата, що в кінцевому рахунку знижує затрати на каталізатор і реактор (рис. 12.6, лінія 1). З іншого боку, при зменшенні розміру гранул каталізатора зростає гідравлічний опір його шару, що збільшує енергетичні (а, отже, й економічні) затрати на компресію газу (див. рис. 12.6, лінія 2). Отже, оптимальному розміру гранул каталізатора відповідатиме мінімум сумарних затрат (див. рис. 12.6, лінія 3).

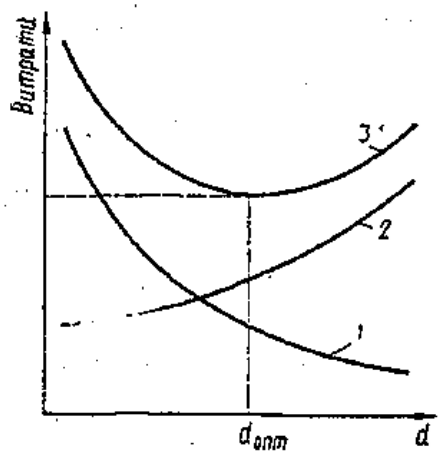


Рис. 12.6. Залежність величини витрат від розміру d гранул каталізатора

12.8.Методи дослідження каталізаторів і гетерогенно-каталітичних реакцій

При дослідженні гетерогенно-каталітичних процесів промислового значення здійснюють підбір каталізаторів за їх активністю і селективністю, визначають їхню макроструктуру (розмір поверхні, пористість) і механічну міцність, дістають дані про кінетику хімічних і фізичних стадій процесу, необхідні для переходу від лабораторного реактора до промислового і розрахункового вибору оптимального режиму роботи останнього.

12.8.1. Кінетичні дослідження

Найважливішими характеристиками будь-якого каталізатора є його активність і селективність. Активність каталізатора вимірюється швидкістю перебігу реакції при його наявності, тобто кількістю основної вихідної речовини (реагенту) G_p, що реагує за одиницю часу на одиниці площі поверхні каталізатора S:

$$-\frac{dG_p}{Sd\tau} = kf(c).$$

Якщо швидкість реакції виражається через концентрацію реагента c, або через його початкову концентрацію c_0 і ступінь перетворення реагенту x, то швидкість реакції становитиме

$$-\frac{dc}{Sd\tau} = \frac{c_0 dx}{Sd\tau} = kf(c).$$

Для визначення активності одиниці площі поверхні каталізатора необхідно виміряти всю його площу внутрішньої поверхні і повністю використати її в реакції, тобто проводити процес у кінетичній області.

Для промислового процесу активність каталізатора найчастіше обчислюють відносно одиниці об'єму його шару ($V_{кат}$):

$$-\frac{dG_p}{V_{\text{кат}}d\tau} = kf(c)$$

Внаслідок невизначеності об'єму киплячого шару каталізатора активність останнього обчислюють відносно одиниці його маси.

Селективність (вибірковість) *каталізатора визначається як відношення швидкості утворення цільового продукту до швидкості реагування вихідної речовини* (тобто до активності каталізатора).

Активність і селективність характеризують не тільки сам каталізатор, але й умови реалізації гетерогенно-каталітичного процесу, оскільки залежать від області його перебігу і технологічних параметрів (температури, концентрації реагентів тощо).

Багаточисельні методи дослідження кінетики гетерогенно-каталітичних реакцій можна розділити на дві основні групи: **1)**статичні, що здійснюються в замкнутих системах, тобто у реакторах періодичної дії**; 2)** динамічні, що здійснюються за стаціонарних умов у реакторах безперервної дії (проточних).

Статичні методи. Реакцію проводять у замкнутому об'ємі до досягнення термодинамічної рівноваги або до повного витрачання одного з вихідних реагентів. Кінетику реакції спостерігають за зміною концентрації компонентів реакційної суміші у часі. Особливо зручні статичні методи при дослідженні реакцій, що відбуваються із зміною об'єму, оскільки при цьому можна стежити за ходом реакції за зміною тиску.

Будь-який статичний метод має інтегральний характер, оскільки дає

змогу вимірювати лише зміну концентрації речовини за який небудь проміжок часу, а ці дані є інтегралом швидкості реакції в часі або вздовж шару каталізатора. Для визначення ж швидкостей реакцій необхідно проводити диференціювання дослідних даних, що подаються звичайно у вигляді кінетичних кривих у координатах с — τ.

При дослідженні кінетики гетерогенно-каталітичних реакцій, що відбуваються між газоподібними речовинами, статичний метод звичайно застосовують у циркуляційному варіанті, коли газова суміш безперервно прокачується через каталізатор, циркулюючи у замкнутій системі. Замкнутість системи дає змогу зводити баланс речовин за різницею, що особливо цінно при вивченні складних реакцій, де не всі компоненти вдається визначати аналітично. Примусова ж циркуляція реагентів дає змогу застосовувати дрібнозернистий каталізатор і цим самим усувати виникнення внутрішньодифузійних опорів. Варіюванням циркуляції можна досягти усунення зовнішньодифузійного гальмування процесу або хоча б виявити межі його дії.

Основним недоліком будь-яких статичних систем є обмеження можливості їх застосування для дослідження лише таких каталізаторів, стаціонарність стану яких або не залежить від реакційного середовища (цей випадок, згідно з теорією Г. К. Борескова, рідкісний), або ж установлюється із швидкістю вищою, ніж швидкість реакції. При приблизній рівності часу досягнення стаціонарного стану і тривалості реакції результати досліджень будуть спотворені нестаціонарністю властивостей каталізатора, що спричинить невідповідність справжньої динаміки реакції і кінетичних рівнянь, добутих на основі допущення про стаціонарність властивостей каталізатора.

Якщо ж час досягнення стаціонарного стану каталізатора значно перевищує тривалість експерименту, то приймається допущення про квазістаціонарність стану каталізатора і придатність добутих кінетичних залежностей для адекватного описування процесу.

Зазначимо, що обмежене застосування статичних методів при вивченні активності промислових каталізаторів зумовлене також неконтрольованими спотвореннями кінетичних даних можливими перепадами температур і концентрацій у реакційному просторі.

Динамічні (проточні) методи. Проточні методи дослідження кінетики гетерогенно-каталітичних реакцій реалізуються за стаціонарних умов процесу в реакторах безперервної дії. Реакційну суміш пропускають з певною швидкістю через шар каталізатора при сталості вихідних концентрацій, температур, тисків, умов перемішування в кожному досліді й аналізують склад суміші на вході в реактор або по його довжині. При практичному здійсненні проточних методів використо¬вують інтегральні і диференціальні реактори.

Проточні інтегральні реактори найчастіше являють собою заповнені

каталізатором трубки, аналогічні тим, що застосовуються в промислових апаратах і досить близькі до них за умовами роботи. Стадія модельної проточної установки необхідна при розробці промислових гетерогенно-каталітичних процесів, оскільки дає змогу крім хімічних і кінетичних даних вивчити технологічні особливості процесу, напрацювати зразки цільового продукту, дістати відомості про тривалість стійкої роботи каталізатора тощо.

Застосування проточного інтегрального реактора для кінетичних досліджень базується на дещо спрощеному допущенні про рух газу в нерухомому шарі каталізатора у режимі ідеального витіснення (при нехтуванні радіальними градієнтами концентрації, тиску і температури) і при квазістаціонарному стані системи.

Хід кінетичних досліджень у проточних інтегральних реакторах зводиться до вимірювання концентрації реагентів (або продуктів) сь і температури реагуючої суміші T у послідовних перерізах реакційного шару з координатами l, що вимірюються часом τ, за який потік з лінійною швидкістю о проходить відстань від входу до даного перерізу: $\tau = l/\omega$. Варіювання τ досягається зміною швидкості потоку. Експериментальна кінетична залежність має вигляд $c_i = f(\tau)$. Графічним або більш точним чисельним диференціюванням із застосуванням ЕОМ визначають залежність швидкості реакції υ_i від концентрації реагентів (або продуктів) і температури

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \upsilon_i(c, T)$$

Кінетика процесу стає відомою, коли знайдено такі функції υ_i інтегральні криві (розв'язки) яких мало відрізняються від експериментальних кінетичних кривих $c_i = f(\tau)$.

Звичайно проведення дослідів на проточних інтегральних реакторах дає великий об'єм інформації, що дозволяє скласти математичний опис гетерогенно-каталітичних процесів з високим ступенем надійності і тим самим успішно розв'язати задачу переходу від лабораторного або дослідного реактора до промислового реактора будь-якої конструкції та оптимізувати режим роботи останнього.

У *протонних диференціальних реакторах* безпосередньо визначають швидкість реакції. Для створення диференціального реактора при дослідженні гетерогенно-каталітичних реакцій за участю газоподібних реагентів застосовують тонкий шар каталізатора (Δl) при великих швидкостях прокачування через нього реакційної суміші, завдяки чому зміна ступеня перетворення у шарі невелика при будь-яких змінах в експерименті початкових концентрацій реагенту c_0. Тоді кількість (або зміна концентрації) перетвореної речовини може служити мірою швидкості реакції

$$\frac{c_0 - 0}{\Delta l/\omega} \approx \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \approx \frac{dc}{d\tau} \approx \upsilon(c) \qquad \text{V.}$$

Слід зазначити, що використання для розрахунку швмдкосіі реакції в диференціальних реакторах описаного типу малої концентраційної різниці реакційної суміші на вході в шар і на виході з шару каталізатора не забезпечує достатньої точності кінетичних даних.

Значно точніше каталітичну активність можна вимірній в *безградієнтних проточно-циркуляційних реакторах*. У таких реакторах забезпечується інтенсивна циркуляція реакційної суміші через каталізатор у замкнутому об'ємі при безперервному введенні і виведенні газового потоку, і значному перевищенні кількості циркулюючого газу порівняно з кількістю вихідного газу, що вводиться у систему.

Високі лінійні швидкості газів у циклі і малі ступені перетворення в диференціальному шарі каталізатора зумовлюють практичну відсутність або ж мінімальні градієнти концентрації! і температур у шарі. Реактор у цьому випадку працює в режимі, аналогічному повному змішуванню (тобто без зовнішньодифузійних гальмувань). Пряме вимірювання швидкості реакції можна проводити у кожному досліді тривалістю τ за значною різницею концентрацій суміші, що надходить у циркуляційний контур і виходить із нього, що різко зменшує вплив похибок аналізу на точність визначення швидкості реакції порівняно з проточними диференціальними реакторами. Кінетичні залежності з урахуванням характеристичного рівняння реактора ідеального змішування безперервної дії (РІЗ-Б), що працює в установленому режимі, матимуть вигляд

$$\frac{G_p}{V_{\text{кат}}\tau} = kc_0^{n-1}\frac{(1-x)^n}{x}$$

де G_P — кількість реагенту, що надійшла в систему за час досліду; k — константа швидкості реакції; x— ступінь перетворення; n — порядок реакції.

Крім розглянутих аспектів, активність і селективність каталізаторів можна оцінити, застосовуючи інші методи та реактори (наприклад, імпульсний метод з використанням газового хроматографа, реактор із суспендованим шаром каталізатора тощо). Вибір методу або типу реактора для проведення кінетичних досліджень конкретної гетерогенно-каталітичної реакції диктується, в основному, прагненням забез-печити адекватне моделювання виробничих умов.

Завдання перенесення результатів лабораторних досліджень гетерогенно-каталітичних реакцій у заводську практику найнадійніше вирішуються розробкою математичних моделей хімічних реакторів, що включають ідентифікований опис структури потоку (його гідродинаміки) в реакторі і кінетичні залежності реакції. Ідентифікація гідродинамічної

обстановки полягає в установленні відповідності реальної структури потоку в реакторі якій-небудь з відомих моделей: ідеального витіснення, ідеального змішування, дифузійної тощо. Розв'язок цієї задачі дозволяє скласти математичний опис хімічного реактора у вигляді системи рівнянь матеріального і теплового балансів.

Визначення кінетичної складової математичних моделей здійснюється за експериментальними даними, одержаними за допомогою описаних вище диференціальних або інтегральних реакторів, розв'язуванням так званої оберненої задачі хімічної кінетики. Процедура розв'язування такої задачі включає: вибір можливих варіантів кінетичної схеми (із врахуванням області перебігу процесу); статистичну оцінку параметрів математичного опису кінетики за добутими експериментальними даними; оцінку прийнятих гіпотез про механізм реакції і планування додаткових експериментів для зменшення довірчих інтервалів кінетичних параметрів і вибору схеми, що адекватно описує кінетику процесу у досліджуваній області режимних параметрів. Ітераційний процес вибракування неадекватних моделей проводиться до одержання математичної моделі, яка б не протирічила всій сукупності експериментальних даних.

12.8.2. Дослідження макроструктури каталізаторів

Величина питомої площі поверхні каталізаторів, сумарний об'єм; пор і розподіл їх за радіусами належать до найважливіших характеристик промислових контактних мас.

Визначення питомої площі поверхні каталізаторів. Для визначення питомої площі поверхні каталізаторів $S_{пит}$ найширше використовується полімолекулярна фізична адсорбція газів при температурах, близьких до температур їх кипіння (тобто за умов, коли гази фактично є парами).

Полімолекулярна адсорбція розвивається за рахунок адсорбції молекул пари зверху ленгмюрівського мономолекулярного шару з утворенням другого і наступних шарів. Поширивши основні положення теорії Ленгмюра про фізичну адсорбцію на ці шари, С. Брунауер, П. Еммет і Е. Теллер (БЕТ) розробили *теорію низькотемпературної полімолекулярної фізичної адсорбції*, яка дає таке рівняння взаємозв'язку об'єму газу $V_г$, адсорбованого за ізотермічних умов, з його рівноважним тиском P (рівняння БЕТ):

$$\frac{P}{V_г(P_0-P)} = \frac{1}{V_M a} + \frac{a-1}{V_M a} \times \frac{P}{P_0} \qquad (12.24)$$

де P_0 — тиск насиченої пари адсорбату; a — стала рівняння БЕТ.

Параметр V_M характеризує кількість молекул пари, необхідних для вкривання адсорбента щільним моношаром. Цей параметр називають також об'ємом або місткістю моноіиару (в останньому випадку його

виражають через кількість грамів адсорбату, що припадають на 1 г адсорбента).

За експериментальними даними, ізотермами мономолекулярної ленгмюрівської адсорбції (рис. 12.7, I) описується тільки незначна кількість процесів низькотемпературної фізичної адсорбції. Більшість шарів характеризуються ізотермами полімолекулярної адсорбції типу II (див. рис. 12.7), за формою яких, використовуючи теорію БЕТ, можна визначити питому площу поверхні адсорбента.

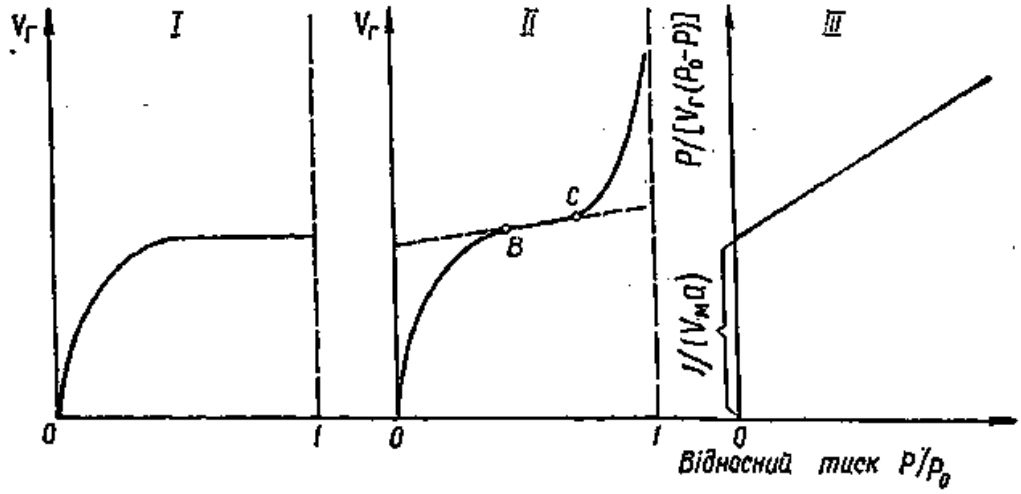


Рис. 12.7. Ізотерми мономолекулярної (*I*) і полімолекулярної (*II*, *III*) адсорбції

На таких риментальних ізотермах є прямолінійний відрізок *BC*. Точка *B*, у якій він починається, вказує на закінчення заповнення моношару (теорія БЕТ дозволяє знайти координати цієї точки аналітичним способом).

Пряма, побудована згідно з рівнянням (12.24) у координатах $P/[V_M(P_0 - P)] - P/P_0$ (див. рис. 12.7, III), відтинає на осі ординат відрізок $1/(V_M a)$ і має кутовий коефіцієнт $(a - 1)/(V_M a)$. За цими двома величинами можна обчислити $V_м$ і a.

Значення сталої а залежить від зміни енергії Гіббса, зумовленої переходом пари, що перебуває у стані рівноваги з рідиною, на поверхню адсорбента (процес супроводжується виділенням теплоти адсорбції першого шару і захованої теплоти конденсації адсорбату q_2):

$$a = \exp[(q_1 - q_2)/(RT)]$$

Для ізотерм II типу (див. рис. 12.7) значення а звичайно перевищує 2.

Місткість моношару $V_м$ входить у вираз для обчислення $S_{пит}$(м^2/г)

$$S_{пит} = \frac{V_M}{M} N_A S_M \times 10^{-20}$$

де M — молекулярна маса адсорбата; N_A — число Авогадро; S_M — площа, яку займає адсорбована молекула на поверхні адсорбента у заповненому моношарі (площа поперечного перерізу, ефективна молекулярна площа), нм^2 (значення ефективних молекулярних площ деяких газів наведено у

додатку 7).

При достатньо великій $S_{пит}$ (кілька квадратних метрів на один грам адсорбента) для її визначення використовують адсорбцію азоту. При температурах 77—78 К азот дає високі значення сталої а (внаслідок великих теплот адсорбції а ≈ 220), що визначає крутий злам . ізотерм II типу і досить точне визначення положення точки В навіть при короткому лінійному відрізку *BC* (див. рис. 12.7). Це дає змогу перевірити правильність розрахунку величини Км за рівнянням БЕТ, порівнюючи її з величиною $V_м$, знайденою по експериментальній ізотермі.

Для визначення малих $S_{пит}$ (порядку кількох квадратних сантиметрів на один грам адсорбента) доцільніше використовувати аргон, криптон, ксенон, для пари яких P_0 достатньо малий, що дозволяє легко досягнути значень P/P_0, необхідних при роботі з експериментальними вимірювальними установками.

Внаслідок непридатності методу БЕТ для роздільного визначення $S_{пит}$ каталізаторів, їхніх окремих компонентів і носіїв (для каталітичних мас нанесеного типу) рекомендується застосовувати методи, що базуються на високотемпературній (273 К і вище) хемосорбції водню, кисню, оксиду вуглецю(II).

Для експериментального визначення кількості адсорбованої пари використовуються титриметричні (вимірюється зміна об'єму адсорбату), гравіметричні (визначається збільшення маси адсорбента за рахунок адсорбції газу) і газохроматографічні (визначаються калібровані за зміною складу газу — в результаті адсорбції або десорбції — зміни теплопровідності потоку газу над каталізатором) методи.

Визначення об'єму і розмірів пор. Знаючи розміри пор, можна визначити наявність (або відсутність) і ступінь внутрішньо дифузійного гальмування за конкретних умов катал ітичного процесу, а також ступінь використання внутрішньої площі поверхні каталізатора η, яка перебуває в обернено пропорціональній залежності від радіуса пор.

При визначенні характеристик пор найширше застосовується адсорбційний метод, що базується на зниженні тиску пари (порівняно з тиском насиченої пари адсорбату) над циліндричним стовпчиком рідини у вузькій порі (капілярі) з радіусом r_n, що властиве капілярній конденсації. Це зниження можна подати рівнянням Кельвіна:

$$ln\frac{P_0}{P} = \frac{2V_m\sigma}{r_K RT} \qquad (12.25)$$

де V_m — молярний об'єм рідини (конденсату); r_K — середній радіус Кельвіна (радіус циліндра, що відповідає даному значенню $\frac{P_0}{P}$); σ — поверхневий натяг.

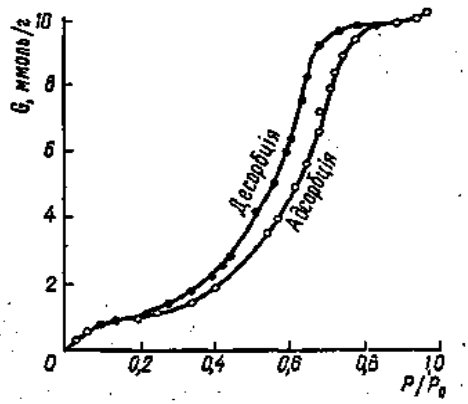


Рис. 12.8. Ізотерми адсорбції і десорбції пари бензолу на крупнопористому силікагелі при 293 К

Експериментальні ізотерми адсорбції і десорбції пари на пористому каталізаторі, подані в координатах питома кількість адсорбованої речовини G — відносний тиск пари P/P_0 (рис. 12.8), не співпадають і утворюють петлю гістерезису. Це цілком можна пояснити, оскільки при адсорбції, що супроводжується капілярною конденсацією, складова поверхневого натягу в рівнянні (12.25) дорівнює $\sigma cos\,\theta_з$, причому крайовий кут змочування $\theta_з$ між твердою речовиною і рідиною відрізняється від нуля. В результаті тиск рівноважної адсорбції P_a в області капілярної конденсації більший за відповідний тиск десорбції $P_д$ (десорбція відбувається із цілком заповнених пор; $\theta_з = 0$).

На етапі експериментального визначення розміру пор каталізатора необхідно провести адсорбцію (до $P/P_0 \approx 1$) і десорбцію з наступним використанням для розрахунку десорбційної вітки, оскільки при цьому не виникає необхідність у поправці на кут змочування. Множепням значень G, знайдених експериментально, на V_m визначають об'єм пор, а підставлянням у рівняння (12.25) відповідного значення P/P_0 дістають r_K.

Рівняння Кельвіна не дає точного значення гп: величина $r_п$ менша за r_K на товщину адсорбованого полімолекулярного шару δ, тобто $r_п + r_K + \delta$.

У наближенні сталості δ в усій області P/P_0, У якій відбувається капілярна конденсація, для моделі каталізатора з циліндричними або конічними порами можна записати

$$\delta_{сер} = \frac{GV_m}{S_{пит}}$$

де V_m — об'єм 1 ммоль зрідженої пари при температурі досліду, см^3; $S_{пит}$ — площа питомої поверхні каталізатора, обчислена за методом БЕТ, см^2/г.

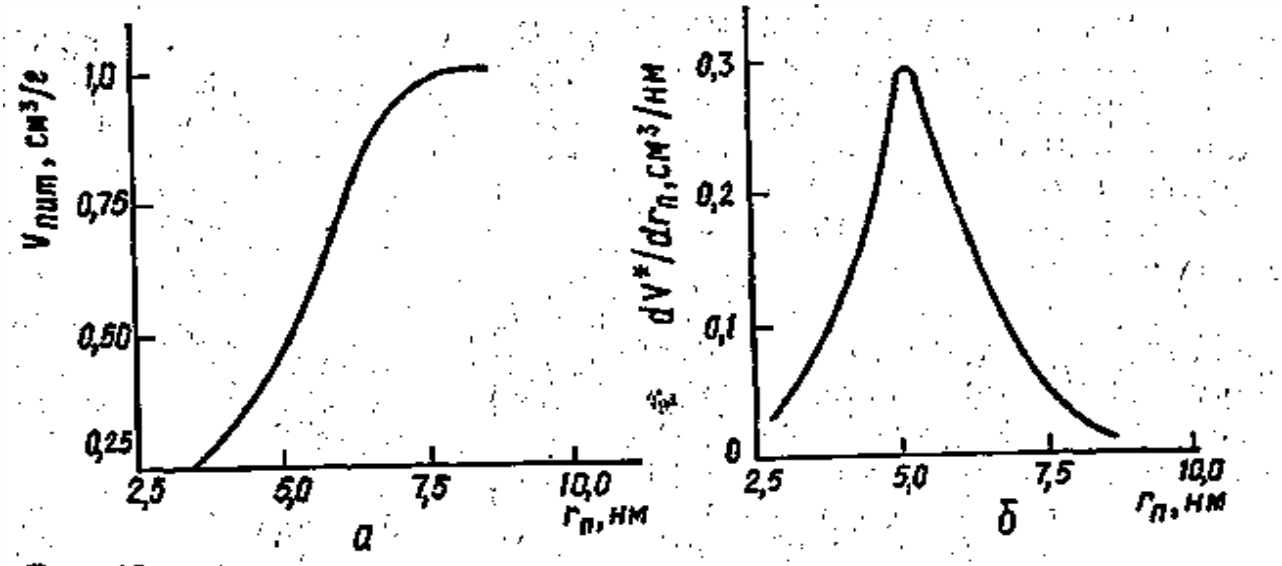


Рис. 12.9. Інтегральний (*а*) і диференціальний (*б*) розподіл об'єму пор за радіусами для силікагелю

Значення середньостатистичної товщини адсорбційного шару відповідає початку гістерезису. На кожному етапі десорбції при сталості δ спостерігається така залежність:

$$\Delta V = \Delta V^* (\frac{r_п}{r_K})^2$$

де ΔV — зміна сорбції, виражена об'ємом зрідженої пари при температурі досліду; ΔV^* — приріст об'єму вільних пор.

Розподіл об'єму пор за радіусами виражають відношенням $\Delta V^*/\Delta r_п$ (або dV^*/dr_n). Цей розподіл можна подати інтегральними або диференціальними кривими (рис. 12.9).

Об'єм пор $V_{пит}$ та їхні еквівалентні радіуси визначають також способом ртутної порометрії, що базується на вимірюванні об'єму ртуті, що заповнює під тиском пори сорбента. Зовнішню поверхню ртуть не вкриває, оскільки вона не змочує більшість твердих тіл.

12.9. Приклади кінетичних розрахунків гетерогенно-каталітичних процесів

Приклад 12.1. Обчислити необхідну тривалість контакту парогазової суміші з високотемпературним залізохромовим каталізатором типу 482 на першому ступені конвертора CO при здійсненні процесу конверсії

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$

під тиском 1,2 МПа і при температурі в зоні реакції, що змінюється від 723 (на вході в конвертор) до 798 К (на виході з конвертора). Склад газу, що надходить після кон¬версії метану на конверсію оксиду вуглецю (II), об'ємні частки, %: 27,25H_2; 9,6CO; 11,73N_2; 1,13CO_2; 0,24CH_4; 0,14Ar; 49,91H_2O (пара). Відношення пара — газ, що позначається через n, приблизно дорівнює одиниці. Ступінь досягнення рівноважних умов

становить 0,95.

Розв'язування. Константу рівноваги реакції конверсії CO визначаємо за формулою для максимальної температури 798 К (на виході з першого ступеня конвертора):

$$lgK_p = lg\frac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{CO_2}p_{H_2}} = -\frac{2059}{T} + 1{,}5904lgT - 1{,}817 \times 10^{-3}T +$$
$$+5{,}65 \times 10^{-7}T^2 - 8{,}24 \times 10^{-11}T^3 - 1{,}5313.$$

При T = 798 К. K_P — 0,248.

Подамо склад 1 моль сухої вихідної газової суміші так:

CO	*a*	*(молярні частки)*
H_2	*b*	
CO_2	*c*	
Інертні гази	*d*	
Всього……1 моль		

Тоді парціальні тиски компонентів газової суміші після конверсії становитимуть

$$p_{CO} = \frac{a(1-x_p)}{1+n}P; \quad p_{H_2} = \frac{b-ax_p}{1+n}P;$$
$$p_{CO_2} = \frac{c+ax_p}{1+n}P; \quad p_{H_2O} = \frac{n-ax_p}{1+n}P;$$

де P= 1,2 МПа — загальний тиск суміші; x_p — рівноважний ступінь конверсії CO; n — число молів водяної пари, що припадає на 1 моль вихідного сухого газу.

Підставляючи ці значення парціальних тисків компонентів у рівняння константи рівноваги, дістанемо:

$$K_p = \frac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{CO_2}p_{H_2}} = \frac{a(1-x_p)(n-ax_p)}{(c+ax_p)(b+ax_p}$$

Розв’яжемо це рівняння відносно x_p:

$$x_p = \frac{-a\left(K_pb + K_pc + a + n\right)}{2a^2\left(K_p - 1\right)} =$$
$$= \frac{\sqrt{[a\left(K_pb + K_pc + a + n\right)]^2 + 4a^2(K_p-1)(K_pbc - an)}}{2a^2(K_p-1)}$$

Для цього процесу матимемо:

$$a = \frac{9{,}6}{100-49{,}91} = 0{,}192; \quad b = \frac{27{,}25}{100-49{,}91} = 0{,}544$$

Тоді ступінь конверсії при рівновазі в першому ступені конверсії становитиме

x_p = 0,825. Дійсно, ступінь конверсії x прийняли таким, що дорівнює 0,95

під рівноважного:

$$x = 0{,}95x_p = 0{,}95 \times 0{,}825 = 0{,}784.$$ V.

За даними В. І. Атрощенка, швидкість конверсії CO на високотемпературному
залізохромовому каталізаторі, нанесеному на оксид магнію, визначається за рівнянням

$$\upsilon_{CO} = -\frac{dp_{CO}}{d\tau} = k\frac{p_{CO} - p^*_{CO}}{H_2} \times p^{0,5}_{H_2O}$$

де p^*_{CO} — рівноважний парціальний тиск оксиду вуглецю (II).

Для середньологарифмічної температури у зоні реакції

$$T_{\text{сер}} = \frac{798 - 723}{2{,}3\lg(798/723)} = 762\ K$$

визначаємо константу швидкості конверсії:

$$k = 4{,}92 \times 10^4 \exp\left[-\frac{18\ 4500}{(RT)}\right] = 4{,}92 \times 10^4 \exp\left[-\frac{18\ 450}{(8{,}31 \times 762)}\right] = 2{,}515\ c^{-1}$$

Враховуючи кінетичні залежності та технологічні умови конверсії, тривалість контакту τ визначають за формулою

$$\tau = \frac{(10p_{CO})^{0,5}}{k} = \left[\frac{u + x_p}{\sqrt{s - x_p}} ln \frac{(\sqrt{s - x} + \sqrt{s - x_p})(\sqrt{s} - \sqrt{s - x_p})}{(\sqrt{s - x} - \sqrt{s - x_p})(\sqrt{s} + \sqrt{s - x_p})} - 2(\sqrt{s} - \sqrt{s - x}\right]$$

де $s = p_{H_{2O}}/p_{CO}; u = p_{H_2}/p_{CO};\ p_{H_2};\ \ p_{H_{2O}},$ p_{CO} —парціальні тиски відповідно H_2, H_2O, CO у вихідній парогазовій суміші, МПа (s=5,2; u = 2,83; $p_{CO} = 0{,}096 \times 1{,}2 = 0{,}115$ МПа).

$$\tau = \frac{\sqrt{1{,}15}}{2{,}515} = \left[\frac{2{,}83 + 0{,}825}{\sqrt{5{,}2 - 0{,}825}} ln \frac{(\sqrt{5{,}2 - 0{,}784} + \sqrt{5{,}2 - 0{,}825})(\sqrt{5{,}2} - \sqrt{5{,}2 - 0{,}825})}{(\sqrt{5{,}2 - 0{,}784} - \sqrt{5{,}2 - 0{,}825})(\sqrt{5{,}2} + \sqrt{5{,}2 - 0{,}825})} - 2(\sqrt{5{,}2}\sqrt{5{,}2 - 0{,}784}\right] = 1{,}92\ c.$$

За тривалістю контакту можна визначити необхідний об’єм каталізатора $V_{кат} = V_c c\tau$ (V_c — секундний об’єм газової суміші, м^3/с; c — коефіцієнт запасу, що вводиться в зв’язку з поступовим старінням каталізатора, звичайно c = 1,5...2).

Запитання і задачі для самостійної роботи

V.

1. Як Ви розумієте необхідність розв'язування задач оптимізації каталітичних виробництв у єдності системи процес — каталізатор — кінетика — хімічний реактор?
2. Наведіть приклади гетерогенно-каталітичних процесів у хімічній технології неорганічних речовин.
3. Назвіть визначальні ознаки гетерогенного каталізу.
4. Проаналізуйте зміну енергії реагуючої газової системи вздовж некаталітичного і гетерогенно-каталітичного маршрутів реакції.
5. У чому полягає відмінність між істинною й уявною енергіями активації гетерогенно-каталітичної реакції?
6. Охарактеризуйте сучасні теоретичні уявлення про механізм гетерогенного каталізу.
7. У чому полягає вплив хімічного складу і структури каталізаторів на їхні каталітичні властивості?
8. Розгляньте зміст і назвіть можливі області застосування нестаціонарного каталізу в технології неорганічних речовин.
9. Як впливають області перебігу гетерогенно-каталітичних процесів на їх макрокінетику?
10. Які фактори слід брати до уваги при визначенні оптимального розміру гранул каталізатора?
11. Охарактеризуйте методи вивчення кінетики гетерогенно-каталітичних реакцій і перенесення результатів лабораторних досліджень у заводську практику.
12. Опишіть методи дослідження макроструктури каталізаторів і доведіть необхідність використання відповідних характеристик каталізаторів при вивченні кінетики гетерогенно-каталітичних процесів.
13. Використовуючи дані прикладу 12.1, обчисліть тривалість контакту парогазової суміші з низькотемпературним оксидним цинк-хромомідним каталізатором НТК-4, необхідну для досягнення x— 0,9xр на другому ступені конвертора СО. Після першого ступеня газ охолоджується до 723 К за рахунок впорскування у нього конденсату (363 К). Реакція відбувається в другому ступені конвертора при 723— 753 К.

Список рекомендованої літератури

1. Панченкои Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. V. — М. Химия, 1985.— 592 с.

2. Иоффе И. ИПисьмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. — Л.: Химия, 1972.— 454 с.

3. Иоффе И. И., Решетов В. А., Цобротворский А. М. Гетерогенный катализ. — Л. : Химия, 1985.— 224 с.

4. Матрос /О. III. Каталитические процессы в нестационарных условиях. — Новосибирск : Наука, 1987.— 436 с.

5. Технология связанного азота / Под ред. В. И. Атрощенко.— К. : Вища шк. Головное изд-во, 1985.— 327 с.

6. Проирводство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности /Под ред. В. М. Олевского.— М.: Химия, 1985.— 400 с.

7. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ.— М. : Наука, 1986.— 304 с.

РОЗДІЛ 13
ОПТИМІЗАЦІЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

V.

Хімічна технологія неорганічних речовин безперервно розвивається в напрямку переважного використання апаратів підвищеної одиничної потужності. Проте традиційний шлях розв'язування цього завдання, спрямований на збільшення геометричних розмірів апаратів, значною мірою себе вичерпав. На сучасному етапі розв'язок слід шукати в оптимізації реакційного апарата і технологічного процесу в цілому по матеріальних потоках і витратах енергії, в значній інтенсифікації усіх стадій виробництва, враховуючи як власне хімічне перетворення, так і стадії підготовки сировини, розділення, сушки, кондиціонування продуктів тощо. Успішно розв'язати сукупність перелічених завдань відносно таких складних технологічних комплексів як хіміко-технологічні системи (ХТС) різних ієрархічних рівнів (хімічний комбінат, технологічна лінія, завод, цех, типовий процес або апарат) можна з використанням системного підходу, що плідно розвивається, в теорії аналізу і синтезу ХТС. Мета такого підходу полягає у дослідженні (аналізі) даного виробництва з виявленням його топології (тобто структури, будови, складу елементів та їх взаємозв'язків) і закономірностей функціонування, визначенні існуючих резервів і їх використанні для оптимізації ХТС. Під час створення нових ХТС ставиться за мету так підібрати їх структурні елементи (наприклад, технологічні апарати) і так організувати технологічні потоки між ними, щоб перетворення відомих вхідних потоків на задані вихідні потоки системи відбувалося найкращим (оптимальним) шляхом.

Оптимізація — це цілеспрямована діяльність, зумовлена завданням досягнення найкращих показників за відповідних умов. Об'єктом оптимізації у хімічній технології є виробничі процеси, в яких для виробництва продукції певної якості і заданої кількості використовується сукупність взаємозв'язаних технологічними потоками і діючих як одне ціле апаратів для фізико-хімічної переробки сировини й енергії. Такі технологічні комплекси і називають хіміко-технологічними системами (ХТС). Враховуючи термінологію загальної теорії систем, ХТС можна розглядати як «великі (складні) системи», оскільки їм властиві всі відповідні ознаки: цілеспрямованість, велика кількість взаємозв'язаних елементів, складність поведінки.

13.1. Загальна характеристика ХТС

Основною характеристикою ХТС є функціональна взаємодія зв'язаних процесів, а також апаратів, у яких вони відбуваються. Хімічний комбінат, завод, цех, відділення, апарат, що розглядаються як ХТС різної складності, складаються з окремих частин, елементів системи, в яких здійснюються технологічні операції, спрямовані на досягнення кінцевої

мети функціонування ХТС.

Під елементом системи розуміють самостійну, умовно неподільну частину ХТС, що розглядається як нижній (елементарний) рівень її ієрархії, яка не підлягає при конкретному аналізі або синтезі системи подальшому розчленуванню. Хоча поняття елемента системи відносне й неоднозначне, розглядаючи ХТС, як правило, за елемент приймають апарат, у якому відбувається типовий хіміко-технологічний процес (теплофізичний, гідродинамічний, масообмінний, хімічний тощо), якісно або (і) кількісно перетворюючий показники (фізичні змінні) вхідних матеріальних та енергетичних потоків x_1, x_2, ..., x_n на показники (фізичні змінні) вихідних матеріальних та енергетичних потоків y_1, y_2, …, y_m. Так, у колоні синтезу аміаку відбуваються якісні (з'являється досить велика кількість нового компонента — аміаку) і кількісні (змінюються температура, концентрації у газовій суміші) перетворення фізичних змінних вхідного потоку.

Деяка сукупність елементів, що є почасти частиною ХТС, що функціонує самостійно, може розглядатися як *підсистема.* Наприклад, на цеховому ієрархічному рівні ХТС є підсистеми підготовки сировини, власне хімічного перетворення, розділення цільових і побічних продуктів, постачання енергією тощо. Окремі елементи і підсистеми ХТС, а також сама система і навколишнє середовище взаємодіють завдяки існуванню між ними певних технологічних зв'язків у вигляді мас і енергій (технологічних потоків), що переміщуються у просторі. Зовнішнім середовищем є все те, що знаходиться за межами ХТС, що розглядається. Процес функціонування ХТС як цілеспрямована на досягнення певного набору вихідних змінних взаємодія ЇЇ елементів зумовлюється кількісними та якісними параметрами, за допомогою яких і здійснюється ця взаємодія.

Крім розглянутих вище вхідних і вихідних параметрів (фізичних змінних), в ХТС виділяють також внутрішні параметри, які поділяються на конструкційні і технологічні. *Конструкційними параметрами* ХТС є геометричні характеристики апаратів (об'єм реактора, площа перерізу апарата, об'єм або висота шару каталізатора в реакторі, площа поверхні теплообміну, розміщення теплообмінних труб у котлі-утилізаторі тощо). Технологічні параметри, в свою чергу, поділяються на параметри технологічного режиму елементів ХТС (константи швидкостей хімічних реакцій, ступені перетворення, густина зрошення в абсорбері тощо) і параметри технологічних потоків, що реалізують взаємодію між елементами. До останніх належать параметри стану потоків (температура, тиск, ентальпія, енергія, концентрація, масові або об'ємні витрати тощо) і параметри властивостей потоків (густина, в'язкість, теплоємність тощо). За допомогою конструкційних і технологічних параметрів можна керувати процесами, тому їх називають *керуючими*

*параметрами (*змінними).

Якість функціонування ХТС оцінюють за показниками ефективності, які є кількісними характеристиками системи і відображують ступінь її наближення до досягнення поставленої мети. Вибір показників ефективності функціонування ХТС (критерію оптимізації) залежить від ієрархічного її ступеня: нижчі рівні структури частіше оцінюються за допомогою технологічних критеріїв, вищі — за допомогою економічних. Рівень структури ХТС визначає ціль функціонування системи, а від цілі залежить вибір критерію ефективності.

До технологічних критеріїв ефективності належать фактичний вихід цільового продукту (своєрідний ККД, наприклад, елемента ХТС), ступінь перетворення, селективність процесу, витратні коефіцієнти за сировиною, паливом, енергією, гріючою парою, охолодною водою. Оцінюючи ефективність функціонування хімічного виробництва в цілому, а також технологічних цехів (особливо при роботі за умов госпрозрахунку і вільного ринку) крім технологічних критеріїв використовуються й економічні показники — собівартість продукції, приведені витрати, прибуток, рентабельність тощо. На рівні хімічного заводу, комбінату, галузі їх народногосподарську ефективність функціонування найоб'єктивніше характеризують економічні критерії, що враховують технологічні (у тому числі якість продукції), експлуатаційні (надійність, безпека функціонування) і соціальні (екологічна чистота, ступінь автоматизації виробництва) показники.

Найчастіше як узагальнений показник економічної ефективності функціонування хімічного виробництва використовують так званий приведений доход $Д_{пр}$:

$$Дпр = \sum_{i=1}^{n} Ц_i В_i - (Вт_е + ЕК_в), \quad (13.1)$$

де $Ц_i$ — відпускна ціна на продукт (або енергію, що утилізується) і-го виду; $В_i$ — річний об'єм випуску і реалізації і-го виду кінцевого продукту або енергії, що утилізується; $Вт_е$ — сумарні річні експлуатаційні витрати; Е — нормативний коефіцієнт економічної ефективності капітальних вкладень (Е =0,15 встановлений на основі середньої рентабельності суцільного виробництва; Е — величина, обернена до нормативного строку окупності капітальних вкладень), $рік^{-1}$; $К_в$ — основні виробничі фонди, тобто капітальні вкладення, що реалізуються на підприємстві у вигляді будівель, споруд, устаткування з поступовим (у часі) перенесенням їхньої вартості на продукцію через амортизаційні відрахування.

13.2. Схематичне подання ХТС

Практична діяльність інженера-технолога полягає у вирішенні двох основних завдань: експлуатації діючих виробництв, інтенсифікації і підвищенні ефективності їх функціонування або проектуванні нових високоефективних технологічних процесів. В обох випадках успішне просування до цілі основано на застосуванні системного підходу, що реалізується шляхом подання об'єкта як системи і дослідження його саме в тому аспекті, в якому він подається як система. Це значить, що стратегія дослідження повинна полягати у напрямку від цілого — до часткового, від системоутворюючих властивостей і відношень (від структури) — до елементів (а не навпаки, як це є при емпіричному підході). Під час дослідження ХТС увага зосереджується не на внутрішніх властивостях і структурі елемента, а на таких його істотних властивостях, які визначають взаємодію з іншими елементами ХТС або впливають на властивості системи в цілому. Проте це лише початок системного дослідження. Основне ж полягає у виявленні загальносистемних властивостей позо утвореної або аналізованої ХТС, у визначенні типової належності і діючих у ній загальносистемних закономірностей.

Отже, загальною умовою застосування системного підходу для аналізу і синтезу ХТС є подання її у вигляді тієї чи іншої моделі — операційно-описової або іконографічної (зображувальної).

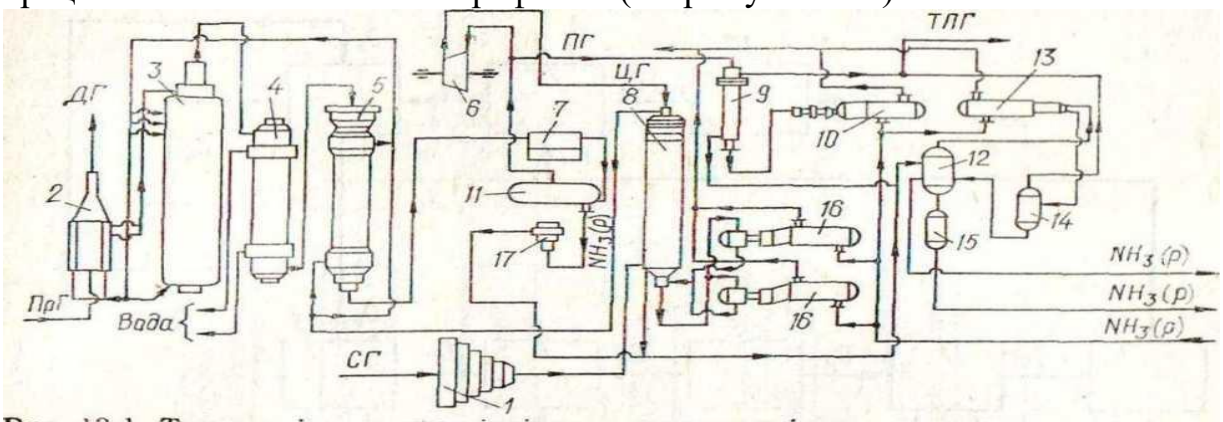
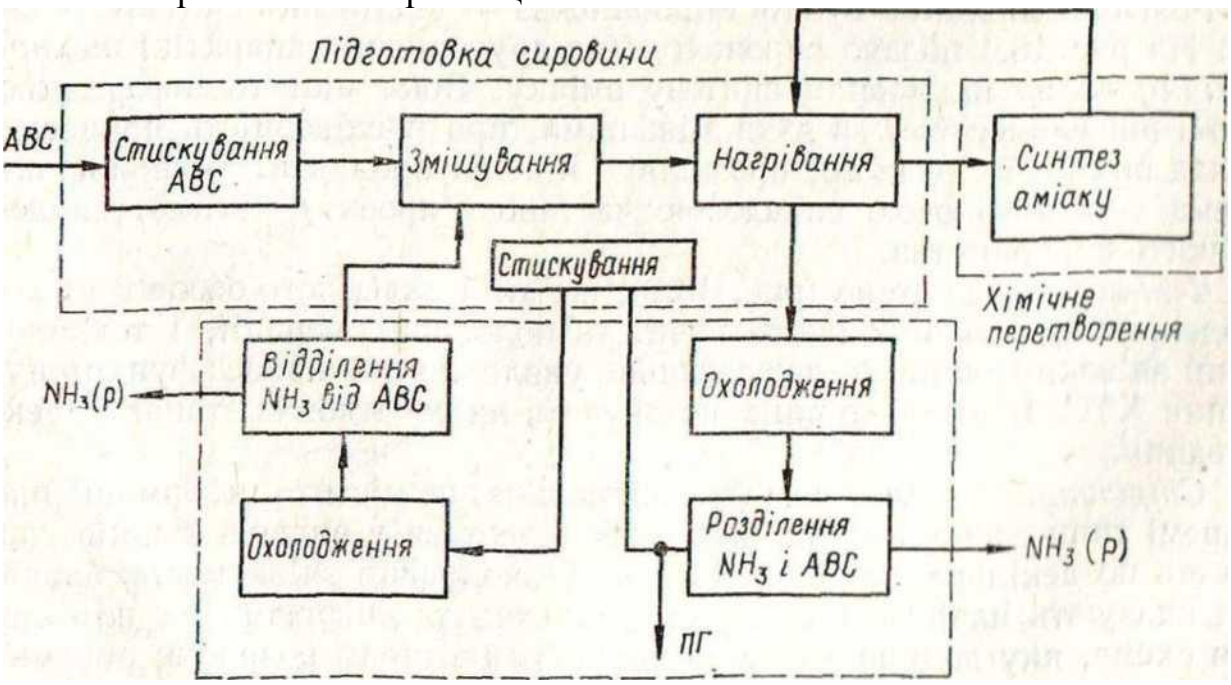


Рис. 13.1. Технологічна схема відділення синтезу аміаку:
1 — доцентровий компресор; 2 — підігрівай газу; 3 — колона синтезу аміаку; 4 — підігрівач живильної води; 5 — виносний теплообмінник; 6 — циркуляційний компресор; 7 — блок апаратів повітряного охолодження; 8 — конденсаційна колона продувних газів; 9 — конденсаційна колона продувних газів; 10 — випарник продувних газів; 11 — сепаратор рідкого аміаку; 12 — збірник рідкого аміаку; 13 — випарник танкових газів; 14 — сепаратор танкових газів і рідкого аміаку; 15 — місткість для рідкого аміаку; 16 — випарник рідкого аміаку; 17 — магнітний фільтр для видалення з рідкого аміаку каталізаторного пилу; ПрГ — природний газ; ДГ — димовий газ; СГ — свіжий газ (АВС); ЦГ— циркуляційний газ; ПГ — продувні гази; ТПГ — танкові продувні гази

Операційно-описова модель — це словесний опис процесу функціонування ХТС, у якому приводяться хімічні реакції, завдяки яким добувається цільовий продукт (хімічна схема процесу), опис процесів,

що відбуваються в елементах (апаратах) системи, склад сировини, параметри технологічного режиму тощо. На практиці операційно-описова модель — це проектно-конструкторська документація та технологічні регламенти виробництва.



Виділення продукту

Рис. 13.2. Функціональна схема добування аміаку

Іконографічні моделі можна подати наочним графічним зображенням, кресленням, схемою. Для зображення ХТС існує декілька різновидів таких схем: функціональна (принципіальна), структурна, технологічна, операторна (операційна). Різні іконографічні моделі характеризують з того чи іншого якісного боку процес функціонування ХТС. Вибір моделі визначається метою відображення системи.

Принципи складання різних видів схем дано на прикладі добування аміаку. Спочатку подамо хімічну схему процесу — реакцій, за якими відбувається процес:

$$CH_4 + H_2O(\text{пара}) \leftrightarrow CO + 3H_2 — Q_1;$$

$$CH_4 + 0{,}5O_2 + (N_2) \leftrightarrow CO + 2H_2 + (N_2) + Q_2;$$

$$CO + H_2O(\text{пара}) + (N_2) \leftrightarrow H_2 + CO_2 + (N_2) + Q_3;$$

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + Q_4$$

Розглянемо один з вузлів виробництва — відділення синтезу аміаку. На рис. 13.1 подано спрощену (без другорядних апаратів) технологічну схему відділення синтезу аміаку. Вона містить інформацію про типи елементів і зв’язки між ними, про послідовність процесів, склад вихідної сировини, проміжні і кінцеві продукти. Технологічна схема є обов’язковою складовою частиною проекту хіміко-технологічного виробництва.

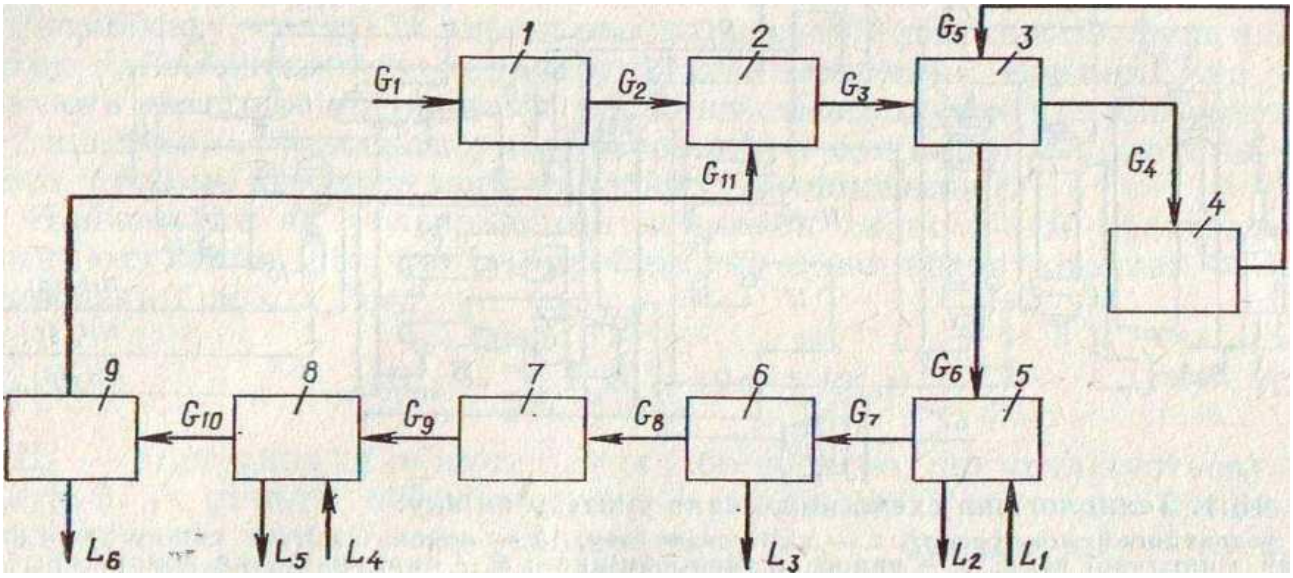


Рис. 13.3. Структурна схема синтезу аміаку:
1 — компресор; 2 — змішувач; 3 — теплообмінник; 4 — колона синтезу; 5 — водяний холодильник; 6, 9 — сепаратори; 7 — циркуляційний компресор; 8 — випарник рідкого аміаку (аміачний холодильник); G_1 —G_{11} — потоки газу; L_6 — потоки рідини

Функціональна схема (рис. 13.2), на якій виділяють основні вузли (підсистеми), що виконують певні технологічні операції, і технологічні зв'язки між ними, дає загальне уявлення про процес функціонування ХТС. Її доцільно використовувати на початкових етапах проектування.

Структурна схема, як і функціональна, не містить інформації про окремі типи елементів. Всі вони зображуються у вигляді блоків, що мають по декілька входів і виходів. Технологічні зв'язки між блоками вказують напрямки руху матеріальних та енергетичних потоків. Ця схема, яку доцільно використовувати на стадії розробки окремих підсистем, дає загальне уявлення про послідовність технологічних процесів у системі, що функціонує або проектується (рис. 13.3).

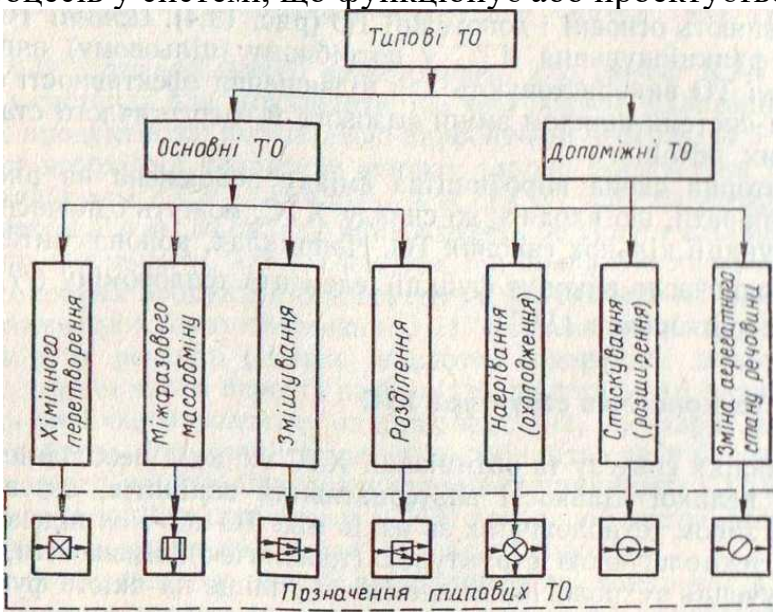


Рис. 13.4. Класифікація ТО

Операторна схема ХТС дає наочне уявлення про фізико-хімічний зміст технологічних процесів системи. Для цього кожний елемент на ній зображують у вигляді умовного типового технологічного оператора (ТО), що відповідає типовому процесу хімічної технології. Технологічний оператор відображує якісні або кількісні перетворення вхідних технологічних потоків у вихідні матеріальні та енергетичні потоки.

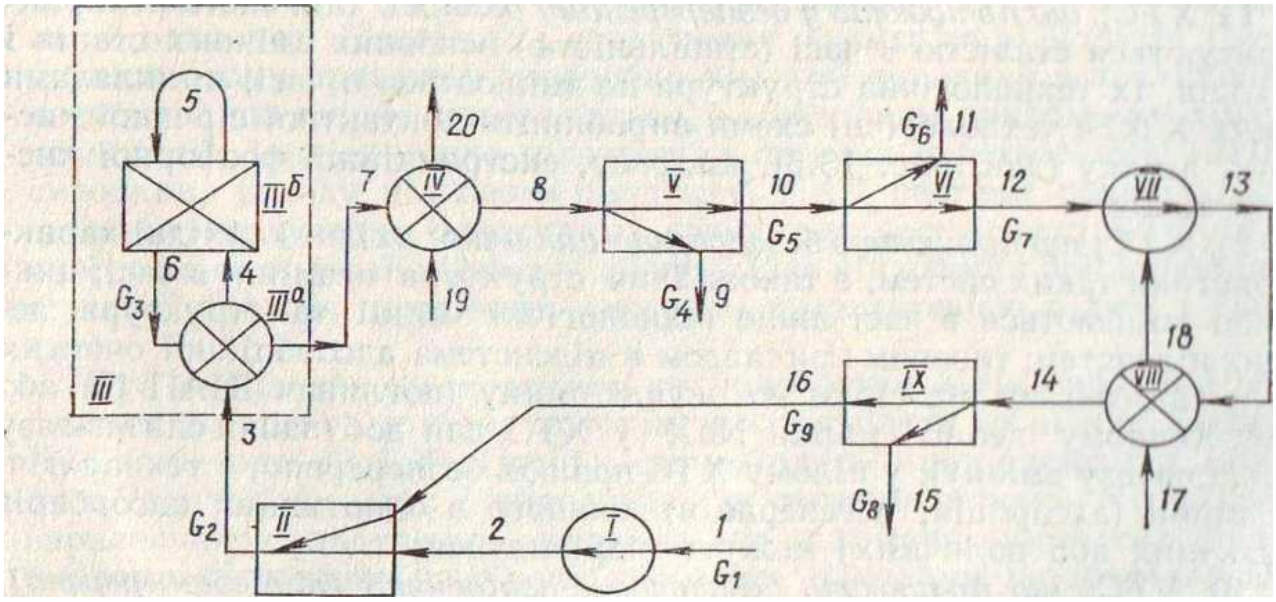


Рис. 13.5. Операторна схема синтезу аміаку:
I — компресор; II — змішувач; III — колона синтезу; III^{а} — теплообмінник; III^{б} — каталізаторна коробка; IV — водяний холодильник; V, IX — сепаратори; VI — подільник потоку (відділення продувних газів); VII — циркуляційний компресор; VIII — аміачний холодильник; 1 — 20 — номери фізичних потоків; G_1— G_9 — масові витрати технологічних потоків (кмоль/год)

Розрізняють основні і допоміжні ТО (рис. 13.4). *Основні* ТО забезпечують функціонування ХТС у потрібному (цільовому) напрямку. *Допоміжні* ТО використовують для підвищення ефективності функціонування системи шляхом зміни фазового й енергетичного стану технологічних потоків.

Операторна схема виробництва аміаку зображена на рис.13.5. Окремі апарати, що входять до складу ХТС, можуть одночасно виконувати функції кількох типових ТО. Наприклад, колона синтезу аміаку (III) одночасно виконує функції елемента теплообміну (III^{а}) і хімічного перетворення (III^{б}).

13.3. Технологічна структура ХТС

На стадіях синтезу та оптимізації ХТС виникає необхідність перебирання великої кількості альтернативних варіантів, що відрізняються за типом технологічних зв'язків між ТО або між підсистемами, тобто за технологічною структурою (топологією). Визначити, як спосіб сполучення технологічних елементів вплине на якість функціонування ХТС, яку дію він чинитиме на кількість і якість матеріальної продукції, за яких практичних умов доцільне його застосування, можливо на основі попередньої оцінки (розрахунку) відповідних ефектів з вагомим внеском у раціональність інженерного рішення інтуїції проектувальника.

Не дивлячись на складність ХТС, можна виділити деякі типові схеми сполучення ТО в систему. Насамперед, за характером зміни в часі найважливіших змінних стану та структури ХТС (тобто за типом функціонування) розрізняють:

1) ХТС, *що працюють у безперервному режимі;* такі системи характеризуються сталістю в часі (стабільністю) основних змінних станів і виходів. їх технологічна структура не змінюється в часі; прикладами таких ХТС є технологічні схеми виробництв контактної сірчаної кислоти, аміаку (див. рис. 13.5), амофосу, екстракційної фосфорної кислоти тощо;

2) ХТС, *що працюють безперервно-циклічно;* вхідні і вихідні характеристики таких систем, а також їхня структура незмінні в часі; циклічно змінюються в часі лише технологічні змінні та структура деяких підсистем; типовим прикладом є підсистема адсорбційної очистки природного газу від сірки на оксиді цинку (поглинач ДІАП-10) або синтетичному цеоліті марки №Х у ХТС для добування синтез-газу (для синтезу аміаку); у цілому ХТС працює безперервно, а технологічні стани (адсорбція, регенерація) кожного з однотипних адсорберів (шахтних або поличних) можуть відрізнятися;

3) ХТС, *що працюють безперервно-періодично (напівбезперервно);* вони складаються як з безперервно, так і з періодично працюючих елементів, тому змінні стани і структура таких систем, як правило, змінюються в часі; як приклад, з певним допущенням, можна навести ХТС для добування і переробки коксового газу, де кожна коксова камера працює періодично, а вузли переробки «прямого» коксового газу і виділення з нього, наприклад, водню для синтезу аміаку — безперервно;

4) ХТС *багатоцільового виробництва, або гнучкі ХТС (ГХТС);* у таких системах для виробництв, що чергуються, малотоннажних цільових продуктів за відповідною виробничою програмою і з використанням необхідної апаратури щоразу заново формується структура ХТС; варіантом ГХТС є суміщені ХТС (ХТС типу

багатоасортиментного виробництва), до складу яких входять не тільки спільні для всіх виробництв елементи, але й елементи, що працюють лише при виробництві окремих продуктів; раніше гнучкі й суміщені ХТС не були характерними для багатотоннажних, із стійким попитом виробництв неорганічних речовин (сірчана кислота, мінеральні добрива тощо); проте останнім часом перехід на безвідходні технології визначає необхідність всебічного розвитку на підприємствах, що виробляють мінеральні добрива, утилізації відходів; виробництво на цій основі побічних продуктів раціонально організувати на принципах ГХТС. Як приклад, у додатку 8 подано схему ГХТС для виробництва фторовмісних продуктів з відходів переробки фосфатної сировини.

При *безперервному способі* виробництва всі конкретні ХТС декомпозицією (розділенням спільної системи на ряд взаємозв'язаних підсистем) або агрегацією (об'єднанням кількох елементів у так званий блок-агрегат, або суперелемент) елементів можна звести до відносно невеликого числа уніфікованих структур, які характеризуються такими основними типами технологічних зв'язків між ТО або підсистемами: послідовні, паралельні, послідовно-обвідні (з байпасами), зворотні (рециркуляційні), перехресні, складні (комбіновані).

При *послідовному сполученні* (рис.13.6, а) увесь технологічний потік, що виходить з попереднього елемента, повністю надходить у наступний елемент. Причому через кожний елемент ХТС потік проходить лише один раз. Послідовне сполучення елементів відповідає багатоступінчастому принципу переробки хімічної сировини в послідовності елементів, що якісно відрізняються, і є основним прийомом у хімічній технології. Іноді з метою підвищення ступеня перетворення вихідної сировини, виходу цільового продукту, ККД системи реалізують послідовне сполучення однотипних елементів (каскад екстракторів при переробці фосфатної сировини, абсорбційне відділення при виробництві сірчаної кислоти нітрозним способом з протитечією рідкої і газової фаз).

При *паралельному сполученні* технологічний потік сировини розділяється на кілька дрібних потоків, що надходять до різних елементів ХТС (див. рис. 13.6, б). Потоки, що виходять з цих елементів, можуть як об'єднуватись, так і виводитись із системи окремо. Необхідність паралельного сполучення елементів або підсистем зумовлена різними умовами підготовки вихідної сировини, заходами щодо підвищення потужності ХТС, добуванням на основі одного виду вихідної сировини декількох цільових продуктів (або декількох проміжних, що використовуються для виробництва одного цільового продукту).

Послідовно-обвідний технологічний зв'язок (байпас) характеризується рядом послідовно сполучених елементів, через

кожний з яких

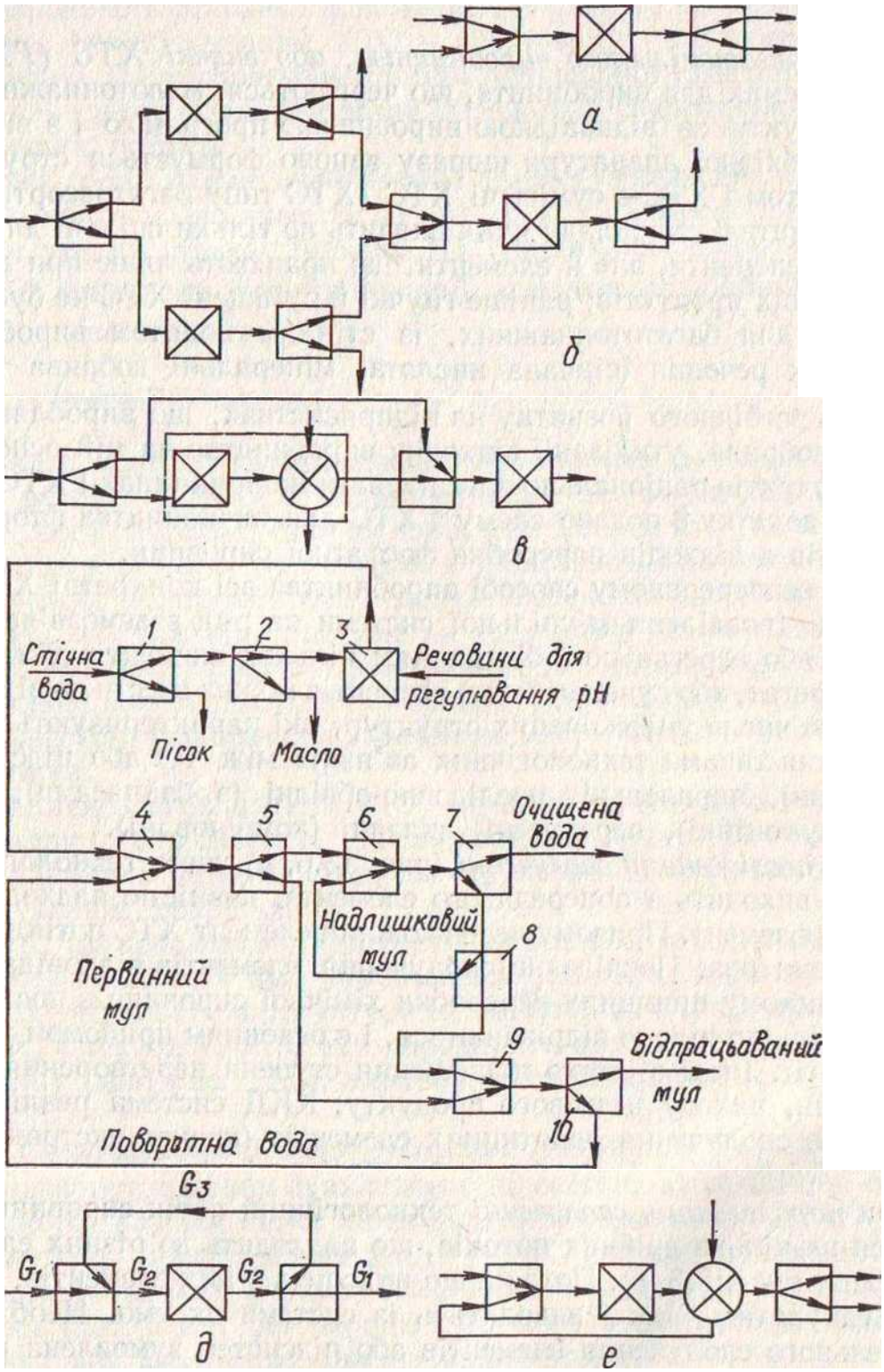


Рис. 13.6. Типи технологічних зв'язків між елементами в ХТС:
а — послідовна; б — паралельна; в — послідовно-обвідна (байпас); г — ХТС з комбінованими технологічними зв'язками (операторна схема очистки стічних вод); д — зворотна (рециклічна); е — перехресна; 1 — механічна очистка; 2 — видалення масла; 3 — нейтралізація; 4 — збірник-змішувач; 5 — первинний відстійник; 6 — аеротенк; 7 — вторинний відстійник; 8,10 — роздільники; 9 — змішувач

проходить тільки частина (її називають головним потоком) так званого прямого технологічного потоку, що надходить у систему. Інша частина потоку (побічний потік) обминає деякі елементи ХТС і лише потім з'єднується з прямим потоком (див. рис. 13.6, в). Напрямки головного і побічного потоків співпадають. Кожний потік проходить через будь-який елемент ХТС лише один раз. Обвід широко застосовується при адіабатичному проведенні оборотних екзотермічних реакцій для створення оптимального температурного режиму (наприклад, для зниження температури в ході каталітичного окислення оксиду сірки (IV) у виробництві сірчаної кислоти). Побічний потік не зазнає хімічних перетворень і характеризується високою концентрацією вихідної речовини. Змішування його з головним (прямим) потоком дозволяє підвищити концентрацію вихідного реагенту і зменшити температуру до величини, оптимальної для наступного елемента ХТС.

Зворотний технологічний зв'язок (див. рис. 13.6, (5) характеризується наявністю рециркуляційного потоку, що зв'язує вихід якого-небудь наступного елемента із входом одного з попередніх елементів. Зворотний потік може огинати як один елемент, так і декілька. Типовий приклад ХТС із зворотними зв'язками — синтез аміаку (див. рис. 13.5), де є рецикл як за речовиною, так і за теплотою.

Послідовне, паралельне, байпасне сполучення елементів утворюють розімкнуті ХТС (з відкритим ланцюгом). Наявність хоча б одного рециркуляційного включення формує вже замкнуту систему або підсистему (контур) ХТС. У ХТС з рециркуляційним технологічним зв'язком виділяють прямий (G_1), головний (G_2) і зворотний (G_3) технологічні потоки (див. рис. 13.6, д).

Роботу ХТС з рециклом звичайно характеризують ступенем рециркуляції R або коефіцієнтом рециркуляції K_R. *Ступінь рециркуляції R* визначає частку головного потоку С2, що повертається в процес після розгалуження:

$$R = G_3/G_2.$$

Коефіцієнт рециркуляції K_R показує, у скільки разів головний потік G_2 більший за прямий G_1:

$$K_R = G_2/G_1,$$

де G_1, G_2, G_3 — масові витрати відповідно прямого, головного і зворотного потоків.

Застосування рециклу — продуктивний спосіб підвищення ефективності функціонування ХТС. Більше того, часто це єдиний спосіб збільшення ступеня перетворення і швидкості процесу, коли всі інші відомі способи їх збільшення (зміна температури, тиску, концентрації реагентів тощо) вже повністю використані. Так, перебіг оборотних процесів при наближенні до стану термодинамічної рівноваги доводиться переривати із-за різкого зменшення швидкості

хімічного перетворення. Ситуація особливо несприятлива, коли стан рівноваги дуже далеко від повного перетворення (наприклад, у реакціях синтезу аміаку, метанолу тощо). У цьому випадку з головного потоку реагентів, що виходить після реактора і містить невелику кількість цільового продукту, виділяють цей продукт, а сировину, що не прореагувала і в якій підвищилась концентрація реагуючих речовин (завдяки відведенню продуктів), у вигляді рециркуляційного потоку повертають у реактор на повторне перетворення. Цим з більшою рушійною силою (а, отже, і швидкістю) ініціюється досягнення високого сумарного ступеня перетворення сировини.

Для деяких хіміко-технологічних процесів доцільно проводити хімічне перетворення з надлишком одного з реагентів. Після перетворення надлишок залишається невикористаним, і для його повернення в процес також доцільно передбачити рецикл.

В ХТС організовується також і рецикл теплоти, що дає змогу найкраще використати енергетичні ресурси системи. При наявності рециркуляції каталізатори, адсорбенти, абсорбційні розчини тощо, що застосовуються в технологічних процесах, регенерують.

Перехресний технологічний зв'язок (див. 13.6, е) реалізується з метою ефективнішого використання енергетичних ресурсів ХТС. Наприклад, за таким принципом у схемах синтезу аміаку або виробництва контактної сірчаної кислоти теплота газоподібних продуктів реакції використовується для підігрівання вихідної реакційної суміші.

У загальному випадку характер технологічних зв’язків ХТС, тобто спосіб сполучення елементів між собою, виражається складною комбінацією типових зв’язків (див. рис. 13.6, г).

13.4. Основи розробки оптимальних ХТС

13.4.1. Постановка загальної задачі

Для ефективного функціонування ХТС багато задач необхідно розв’язувати ще до будівництва нового підприємства або цеху, тобто на стадії проектування.

Проект ХТС повинен включати:

1) технологічну топологію системи;
2) значення вхідних змінних (фізичних параметрів вхідних потоків сировини) і параметрів навколишнього середовища, що виявляють фізико-хімічний вплив на процес функціонування ХТС;
3) технологічні і конструкційні параметри ХТС;
4) параметри технологічного режиму в елементах (апаратах) ХТС (температура, тиск, активність каталізаторів, умови гідродинамічного переміщення потоків реагентів), що впливають на

швидкість технологічного процесу, вихід і якість цільового продукту;

5) параметри технологічних потоків, що забезпечують роботу ХТС у заданому режимі (температура, тиск, масові витрати, концентрація реагентів у потоці тощо).

При створенні ХТС розробляються також принципи автоматичного управління технологічними процесами, здійснюється підбір конструкційних матеріалів, методів аналітичного контролю, реалізуються різні заходи по дотриманню санітарно-гігієнічних умов праці та охороні навколишнього середовища. І, звичайно, створення ХТС, що ефективно працюють, неможливе без використання прогресивних досягнень у розвитку хімічної технології, до яких належать енерготехнологічні агрегати, велика одинична потужність апаратів, раціональне витрачання сировини, матеріалів, енергії, метоли сильного і селективного впливу на середовища, що реагують тощо.

Стан ХТС визначатиметься набором вихідних змінних фізичних параметрів матеріальних і енергетичних потоків па виході із системи (масові витрати, концентрація компонентів, температура, тиск, густина тощо). Якість функціонування системи оцінюється за відповідними показниками (критеріями), які повинні повно і всебічно враховувати всі основні особливості і властивості ХТС, умови її роботи і взаємодії з навколишнім середовищем.

13.4.2. Властивості ХТС

Розглянемо деякі основні властивості ХТС, які слід враховувати при проектуванні нового або реконструкції діючого хімічного виробництва. В цілому ХТС характеризується спільною метою функціонування — випуском товарної продукції, складністю поведінки (зміна режиму в одному апараті може вплинути на роботу виробництва в цілому), емерджентністю та інтеректністю.

Як складна система, ХТС чутлива до внутрішніх і зовнішніх впливів (збурювань), здатна реагувати на них, змінюючи свої параметри стану. При проектуванні ХТС бажано забезпечити її перешкодозахищеність, стійкість проти внутрішніх і зовнішніх збурювань і здатність повертатися у вихідний стаціонарний стан після усунення збурювань, що викликали вихід системи з цього стану.

Надійність ХТС виявляється у збереженні роботоздатності протя¬гом заданого періоду функціонування. Експлуатаційна ненадійність ХТС може закінчитись частковою або повною втратою нею роботоздатності. Наприклад, нестійкий проти дії контактних отрут каталізатор у ХТС виробництва сірчаної кислоти досить швидко виведе систему з нормального режиму функціонування.

Нарешті ХТС повинна бути керованою — мати властивість досягати

мети керування (випуску заданої кількості продукції иеобх ідпої якості). Для забезпечення потрібної керованості проектування ХТС потрібно проводити сумісно з розробкою відповідної системи керування.

13.4.3. Аналіз, синтез і оптимізація ХТС

Завдання аналізу, синтезу й оптимізації виникають при розробці нових і вдосконаленні існуючих ХТС. Завдання аналізу ХТС поділяються на аналіз структури й аналіз якості функціонування. В принципі, при вирішенні завдань аналізу ХТС загальна структура системи і значення її основних технологічних і конструкційних параметрів відомі. Мета ж аналізу структури ХТС полягає у виділенні із складної і тому важкої для аналізу в її вихідній цілісності системи ряду підсистем і їх взаємозв'язків, які вже легше піддаються вивченню, розрахунку і моделюванню. Аналіз структури ХТС рекомендується здійснювати у такій послідовності:

1) визначення головних і міцно зв'язаних між собою елементів, що утворюють підсистеми;

2) проведення декомпозиції (розділення) системи за слабкими зв'язками;

3) виявлення визначальних (головних) потоків і змінних системи та її підсистем;

4) складання балансів для підсистеми і системи;

5) розрахунки окремих елементів, підсистем і системи в цілому (із застосуванням спеціальних програм) на основі моделювання елементів і структури ХТС;

6) дослідження розглянутих вище (див. пп. 13.4.2) властивостей ХТС.

Останнім часом при вирішенні завдань аналізу ХТС широко застосовуються методи математичного моделювання хіміко-технологічних процесів, що дають змогу описати кількісними залежностями найважливіші операції хімічного виробництва. Математичні моделі (аналітичні або статистичні) дають формалізований опис процесів, що відбуваються в елементах системи, а також відображують технологічні зв'язки між елементами, динаміку взаємодії елементів і підсистем складної ХТС. Наступне об'єднання цих моделей у єдину систему рівнянь з використанням матеріальних і енергетичних балансів дає змогу зробити розрахунок повної математичної моделі ХТС при певній її топології (із залученням спеціальних алгоритмів для знаходження оптимальної послідовності або процедури розв'язування відповідних рівнянь). В результаті розрахунку кількісно зв'язуються характеристики стану ХТС у цілому (вихідні змінні) з параметрами окремих елементів і підсистем.

Вже на стадії створення математичних моделей слід вибрати показник ефективності функціонування ХТС, установити його функціональну залежність від різних факторів і мати можливість визначати його числові значення за різних умов роботи ХТС. Змінюючи структуру технологічних зв'язків між елементами і підсистемами, а також варіюючи значеннями параметрів елементів, на основі показника ефективності функціонування ХТС виявляють недоліки і переваги даного варіанта системи, резерви підвищення її ефективності та шляхи їх реалізації.

Основними шляхами реалізації резервів вдосконалення ХТС є:

1) інтенсифікація процесів у тих елементах, які є «вузькими місцями» виробництва (наприклад, заміна каталізатора на селективніший і активніший, створення оптимального профілю температур у контактному багатошаровому апараті, поліпшення умов змішування реагуючих фаз тощо);

2) реконструкція ХТС, яка звичайно полягає у заміні елементів і підсистем або структури ХТС. Останнє вже зв'язано із застосуванням методів синтезу ХТС.

Завдання синтезу ХТС у загальному випадку полягає у виборі (при заданих видах сировини, енергії, технологічного устаткування, різних шляхах хімічного перетворення вихідних речовин у цільові продукти) такої структури ХТС, тобто типів елементів, зв'язків між ними, технологічних і конструкційних параметрів елементів, щоб при реалізації технологічного процесу забезпечити досягнення оптимальних показників ефективності функціонування системи. Завдання синтезу, як правило, багатоваріантне, оскільки одних і тих самих значень вихідних параметрів ХТС можна досягти при різних структурах системи і режимах роботи її елементів, що відрізняються між собою.

З аналізом і синтезом ХТС міцно зв'язане завдання оптимізації, що розв'язується як екстремальна задача, тобто націлена на пошук екстремального значення вибраного критерію ефективності функціонування системи.

Щоб дістати конкретне уявлення про зв'язок, що існує між задачами аналізу, синтезу й оптимізації ХТС, розглянемо в дещо спрощеному вигляяі послідовність їх інженерного вирішення. На першому етапі синтезується початковий варіант ХТС і проводиться повний розрахунок цього варіанта за його моделлю (аналіз ХТС). На другому етапі за результатами аналізу створюється (синтезується) вдосконалений варіант ХТС, який знову аналізується, і так далі до досягнення оптимального значення критерію ефективності функціонування ХТС. Отже, одночасно з синтезом і аналізом здійснюється оптимізація ХТС.

При інтенсифікації й оптимізації діючих промислових ХТС, для яких часто відсутні детальні математичні моделі, інженеру-технологу доводиться діставати інформацію про процес у реальному часі, розв'язуючи задачу експериментальної оптимізації відповідними спеціальними методами (адаптивними, розпізнавання ситуацій тощо). Задачі синтезу оптимальної ХТС не можуть бути повністю формалізованими й алгоритмізованими, вони вимагають досить великого творчого внеску інженера, навіть при застосуванні розроблених у наш час *систем автоматизованого проектування* (САПР) ХТС.

Задачі всіх рівнів створення ХТС повинні розв'язуватись на основі чітко сформульованого критерію ефективності функціонування системи. Підбір такого критерію і забезпечення умов, при яких він набуває оптимального значення, повинні здійснюватися із врахуванням прогресивних, пріоритетних напрямків і технологічних принципів створення складних ХТС: **1)** найкращого використання сировини; **2)** мінімізації енергетичних витрат; **3)** оптимального використання устаткування; **4)** захисту біосфери від забруднення промисловими викидами. Дотримання цих технологічних принципів дає можливість створити хіміко-технологічне виробництво, що працює оптимально як з технічної, так і з соціально-економічної точок зору. Ступінь практичного втілення цих принципів оцінюють відповідними критеріями ефективності функціонування системи — технологічними, економічними, соціальними.

13.4.4. Раціональне використання сировини в ХТС

У більшості хімічних виробництв неорганічного профілю саме вартість сировини (вихідних речовин) становить значну частину (іноді до 60—80 %) загальних витрат на випуск продукції. Тому ХТС повинна функціонувати так, щоб забезпечити максимальне використання сировини. Критеріями оцінки ступеня використання сировини є: *вихід цільового продукту, ступінь перетворення вихідної речовини, селективність.*

У ХТС принцип раціонального використання сировини реалізується шляхом збільшення ступеня повноти переробки сировини, його комплексного використання й мінімізації відходів виробництва. На практиці для цього використовують такі прийоми: застосування надлишку одного з реагентів, зміщення рівноваги в оборотних реакціях, вибір умов процесу, що забезпечують його найбільшу селективність, регенерація реагентів, використання відходів як основних або допоміжних матеріалів (вторинних матеріальних ресурсів) при випуску продукції, вибір раціональної технологічної схеми процесу — малостадійної, з введенням рециклу, з організацією

протитечійного контакту фаз для гетерогенних процесів, із суміщенням виробництв тощо.

Для обгрунтованого вибору комплексу заходів, спрямованих на раціональне використання сировини, інженер-технолог повинен насамперед на основі результатів фундаментальних і прикладних досліджень чітко встановити теоретично можливі межі ефективності та інтенсивності різних методів і способів переробки вихідної сировини на промислові продукти, визначити рамки можливостей, виявити ступінь відхилення варіанта проектованого або діючого виробництва від теоретично допустимого з метою розробки конкретного плану підвищення ефективності (за етапами, починаючи з доступніших заходів) хіміко-технологічних процесів.

Використання надлишку одного з реагентів (відносно теоретично необхідної його кількості) зумовлює вигідне для проведення процесу зміщення рівноваги згідно з законом діючих мас, прискорює хімічні і дифузійні процеси, підвищує селективність цільового процесу шляхом впливу на механізм взаємодії.

Створення надлишку одного з реагентів як технологічний засіб поліпшення використання цінної сировини широко застосовується в технології неорганічних речовин. Достатньо назвати процеси конверсії природного газу при добуванні синтез-газу (надлишок водяної пари), окислення оксиду сірки (IV) до оксиду сірки (VI) у виробництві контактної сірчаної кислоти (надлишок кисню). Реагент, що береться з надлишком, повинен мати невисоку вартість. Однак, цього правила можна не дотримуватися, якщо технологічно можливе повернення надлишку реагенту в процес (його рецикл) після застосування у попередньому елементі або підсистемі.

Для реакції типу $\vartheta_A A + \vartheta_B B \rightarrow \vartheta_R R$ відносний надлишок є одного з реагентів у потоці живлення системи можна визначити так:

$$\varepsilon_B = (c_{B_0} \frac{\vartheta_A}{\vartheta_B} - c_{A_0})/c_{A_0},$$

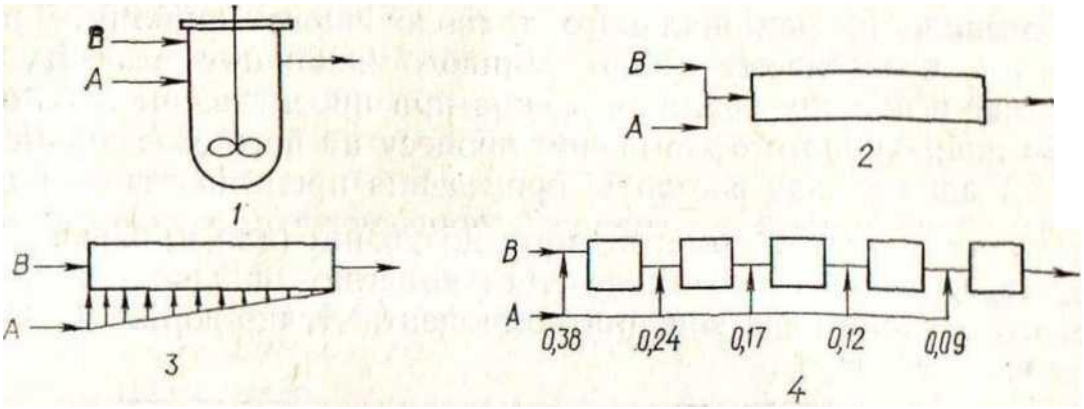


Рис. 13.7. Варіанти організації технологічного процесу з двома паралельними реакціями: $A + B \rightarrow R; A + A \rightarrow S$

де c_{A0}, c_{B0} — молярні концентрації вихідних речовин А і В у потоці живлення; ν_A,ν_B — стехіометричні коефіцієнти реагентів А і В. V.

Оборотну реакцію можна довести до кінця, якщо зміщувати рів¬новагу шляхом постійного відведення продукту з системи. Я кщо підчас перебігу оборотної реакції $\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_R R$ відводиться продукт *R*, то зменшується величина числівника у виразі константи рівноваги *Кс*:

$$К_с = [c_R{}^{\nu_R}/(c_A{}^{\nu_A} c_B{}^{\nu_B})]_{рівн},$$

а, оскільки $К_с$ = const при Т = const, такою ж мірою повинен зменшуватись і знаменник, тобто вихідні речовини повинні конвертуватися у цільовий продукт *R*.

Прикладами практичної реалізації прийому зміщення рівноваги оборотних реакцій у технології неорганічних речовин є синтез аміаку, виробництво сірчаної кислоти за схемою з подвійним контактуванням — подвійною абсорбцією (ПК — ПА).

Якщо крім основної реакції, що забезпечує добування цільового продукту, у системі відбуваються одна або декілька побічних реакцій, що супроводжуються утворенням небажаних продуктів, то слід створити умови для підвищення селективності процесу за рахунок різкого збільшення швидкості основної (цільової) реакції. З цією метою можна використовувати селективні каталізатори (як, наприклад, під час синтезу метанолу й окислення аміаку), регулювання температури процесу (коли енергії активації реакцій, що конкурують, відрізняються між собою), вибір оптимального для даного процесу типу реактора і способу дозування реагентів у нього. Так, якщо в системі можуть відбуватися паралельні реакції за схемою:

$$A + B \rightarrow^{k1} R \text{ (цільова реакція);}$$

$$A + A \rightarrow^{k2} S \text{ (побічна реакція),}$$

то, крім очевидного раціонального технологічного прийому — підтримування в реакційному об’ємі великого надлишку реагенту *B*, що не вступає в побічну реакцію, можна при проектуванні ХТС оцінити вплив апаратурного оформлення процесу на його селективність. На рис. 13.7 дано кілька варіантів проведення процесів такого роду. Результати розрахунку селективності процесу за продуктом *R* для цих варіантів при стехіометричному дозуванні (для цільової реакції) реагентів *A і B*, однакових величин констант швидкостей k_1=k_2 і кінцевого ступеня перетворення компонента *A*, що дорівнює 0,95, наведено нижче:

Позначення схем на рис. 13.7	Схема	Селективність процесу за продуктом
1	*Одиничний реактор перемішування*	*0,82*
2	*Одиничний реактор витіснення (трубчастий)*	*0,625*

3	*Трубчастий реактор з бічним підведенням вихідного реагенту Л, що забезпечує сталу його концентрацію в реакційному об'ємі* (c_A — *const)*	*0,90* V.
4	*П'ятисекційний трубчастий реактор з розподільним підведенням реагенту* А *за секціями* [1]	*0,875*
5	*П'ятисекційний трубчастий реактор з підведенням реагенту* А *до секцій однаковими частками*	*0,866*
6	*Каскад з п'яти реакторів перемішування з підведенням реагенту* А *до реакторів однаковими порціями*	*0,856*

Тут і далі цифри на рис. 13.7 — це частка дозування реагенту від його загального масового потоку.

Іноді реакційну систему в кінці процесу доводиться різко охолоджувати, щоб запобігти розкладанню добутого цільового продукту при повільному її охолодженні і, отже, зменшенню ступеня використання сировини. Подібне «заморожування» частіше застосовується у процесах з оборотною ендотермічною реакцією, коли високі ступені перетворення досягаються у стані рівноваги при високих температурах, а також у випадку утворення цільового продукту на одній з проміжних стадій процесу і його здатністю до подальших перетворень. Благодатною областю застосування методу «заморожування» («загартування») системи у стані рівноваги є плазмохімічні процеси (добування за участю плазми диціану, ціановодню, добрива оксаміду тощо).

Регенерацію реагентів включають у число технологічних операцій як правило у тих випадках, коли в систему вводять допоміжні вихідні речовини, що поліпшують перебіг основного процесу або ж взагалі роблять цей перебіг можливим. Регенерація допоміжного реагенту відрізняється від розглянутого раніше рециклу реагенту, що взятий з надлишком або лише частково прореагував на попередніх стадіях, тим, що вихідна речовина, яку повертають у цикл, вивільнюється (регенерується) з суміші не фізичними методами, а внаслідок хімічного перетворення. Прикладами можуть бути процеси регенерації аміаку у виробництві кальцинованої соди за методом Сольве, збереження в циклі оксидів азоту при добуванні сірчаної кислоти нітрозним способом тощо.

V.

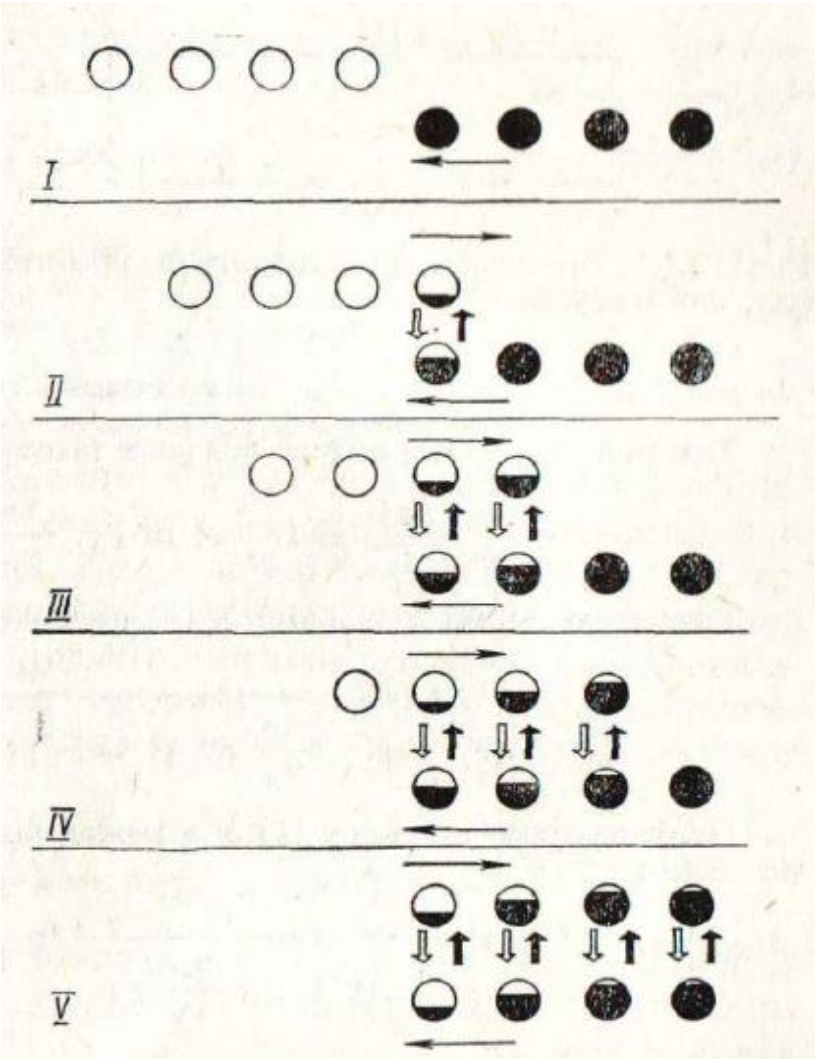


Рис. 13.8. Вирівнювання концентрацій в елементах потоку, що рухаються протитоком при масообміні

Раціональним способом досягнення максимально можливого використання сировини в гетерогенних процесах (за винятком процесів, що відбуваються в системі тверда речовина— тверда речовина) є організація протитечії реагуючих фаз, якщо вони відрізняються за густиною і не занадто подрібнені. При масообміні, коли який-небудь компонент перебуває одночасно в двох фазах, що контактують, і концентрація його прагне зрівнятися, висока різниця концентрацій вздовж траєкторії взаємодії зберігається досить сталою саме при протитечії. Це зумовлює підтримання великої рушійної сили масообміну і досягнення високих ступенів фізичних перетворень (переходів) сировинних і продукційних компонентів при екстракції, видужуванні, розчиненні, промиванні осадів, абсорбції тощо. Схематично принцип протитечії подано на рис. 13.8.

З цих самих позицій протитечія вигідна і для проведення хімічних реакцій, коли реагенти містяться в різних (разах (процеси хемосорбції, кислотної екстракції з твердої сировини тощо). В цьому випадку з

метою максимально можливого використання сировини мобілізуються термодинамічні і кінетичні фактори, а також наслідки надлишкового співвідношення реагентів.

співвідношення реагентів.

Приклад 13.1. Оцінити відносні показники здійснення реакції другого порядку $\nu_A A + \nu_B B \xrightarrow{k} \nu_R R$ *у протитечійному і прямотечійному трубчастих реакторах при стехіометричному дозуванні реагентів А і В у живленні реакторів, тобто при*

$$c_{B0}/c_{A0} = \nu_B/\nu_A$$

Розв'язування. Швидкість реакції ν_A *за умов протитечії (рис. 13.9) становить*

$$\nu_A = c_{A0}\frac{dx_A}{d\tau} = kc_A c_в = kc_{A0}(1 - x_A)\, c_{B0}(1 - x_B), \qquad (13.2)$$

де x_A, x_B *— ступені перетворення вихідних речовин А і В;* c_{A0}, c_{B0} *— молярні концентрації реагентів А і В у потоці живлення.*

Стехіометричне співвідношення початкових кількостей реагентів

$$\frac{c_{B0}}{c_{A0}} = \frac{\nu_B}{\nu_A}; \quad c_{B0} = \frac{\nu_B}{\nu_A}c_{A0}$$

приводить до однакових кінцевих ступенів перетворення ($x_к$) *А і В:*

$$x_{Aк} = x_{Bк} = x_к.$$

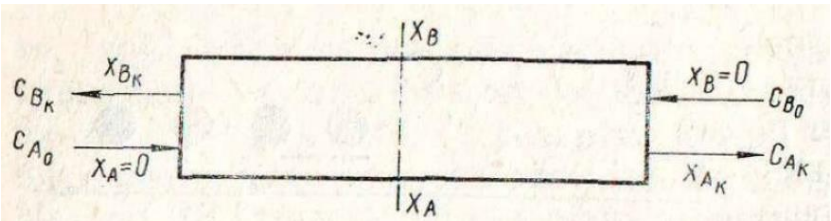


Рис. 13.9. Технологічний елемент з протитечією фаз, що реагують

У довільному поперечному перерізі реактора реагенти зазнали перетворення в однаковому ступені:

$$x_B = x_к - x_A.$$

Тоді рівняння (13.2) можна подати в такому вигляді:

$$c_{A0}\frac{dx_A}{d\tau} = kc_{A0}(1 - x_A)\frac{\nu_B}{\nu_A}c_{A0}(1 - x_к + x_A)$$

Розділимо змінні і зробимо деякі перетворення:

$$kd\tau = \frac{dx_A}{\frac{\nu_B}{\nu_A}c_{A0}(1-x_A)(1-x_к+x_A)}$$

(13.3)

Проінтегруємо рівняння (13.3) в межах від $\tau_0 = 0$ *до* τ' *і від* $x_0 = 0$ *до x. Тоді*

дістанемо:

$$k\tau' = \frac{1}{(2-x_к)\frac{\nu_B}{\nu_A}c_{A0}}\ln\frac{1-x_к+x_A}{(1-x_A)(1-x_B)}$$

(13.4)

Коли буде досягнутий заданий ступінь перетворення $x_к$, залежність (13.4) набуде вигляду:

$$k\tau_к^{/} = \frac{2}{(2-x_к)\frac{\nu_B}{\nu_A}cA_0} ln(\frac{1}{1-x_к})$$

(13.5)

Кінетичне рівняння хімічної реакції, що відбувається в прямотечійному реакторі, можна подати так:

$$\nu_A = c_{A0}\frac{dx_A}{d\tau} = kc_{A0}(1-x)^2 c_{A0}.$$

або ж (при $x_A = x_B$ протягом всього процесу):

$$\frac{dx}{d\nu} = k\frac{\nu_B}{\nu_A}(1-x)^2 c_{A0}$$

Після інтегрування цього рівняння в межах від $x_0 = 0$ до $x_к$ і від $\tau_0 = 0$ до
$\tau^{//}_к$ знаходимо:

$$k\tau_к^{/} = \frac{1}{\frac{\nu_B}{\nu_A}c_{A0}} \times \frac{x_к}{1-x_к}$$

(13.6)

Розділивши рівняння (13.6) на рівняння (13.5), визначимо співвідношення тривалостей процесу, необхідних для досягнення заданого ступеня перетворення для однієї й тієї самої реакції в прямотечії ($\tau''_к$) і протитечії ($\tau^{/}_к$):

$$\frac{\tau_к^{//}}{\tau_к^{/}} = \frac{x_к(2-x_к)}{2(1-x_к)ln[1/(1-x_к)]}$$

(13.7)

Величина $\tau^{//}/\tau^{/}_к$ визначає також співвідношення необхідних для досягнення одного і того самого $x_к$ довжин трубчастих реакторів, що працюють за прямотечійною і протитечійною схемами.

Про переваги проведення процесу в протитечії фаз свідчать такі результати розрахунку за рівнянням (13.7):

Кінцевий ступінь перетворення $x_к$	*0,10*	*0,30*	*0,50*	*0,70*	*0,90*	*0,95*	*0,99*
Співвідношення $\tau^{//}/\tau^{/}_к$	*1,005*	*1,023*	*1,083*	*1,261*	*2,151*	*3,33*	*10,87*

Отже, проведення хіміко-технологічного процесу в протитечії фаз особливо вигідне, коли необхідно досягти високого ступеня переробки сировини.

Проблема використання побічних продуктів і відходів як основних і допоміжних матеріалів (вторинних матеріальних ресурсів) при випуску продукції міцно зв'язана з економією та екологією виробництва, а також із санітарними нормами та умовами праці. Кардинальне вирішення вона знаходить у створенні

високоефективних безвідходних ХТС — на найактуальнішому напрямку розвитку і вдосконалення хімічної технології неорганічних речовин, яке детальніше буде розглянуто нижче.

13.4.5. Мінімізація енергетичних витрат у ХТС

Принцип раціонального використання енергії в ХТС реалізується під час регенерації теплоти відхідних продуктів при підігріванні потоків сировини або при утилізації цієї теплоти з добуванням так званих вторинних енергетичних ресурсів (ВЕР)1 — пари або інших енергоносіїв, що реалізуються поза ХТС; при утилізації потенціальної енергії стиснених газів і рідинних потоків, що виходять із технологічних агрегатів під впливом надлишкового тиску (при утилізації поза ХТС це — ВЕР надлишкового тиску); при організації оптимального способу теплообміну в реакторах; при створенні енерготехнологічних агрегатів або виробництв.

Регенерація, рекуперація, проміжне підігрівання сировини за рахунок теплоти відхідних продуктів, а також інші заходи, пов’язані з енергетичною раціоналізацією даної ХТС, зумовлюють зниження витрат енергоресурсів та підвищення її енергетичного ККД (вихід ВЕР при цьому зменшується). В апаратурно-технологічному відношенні енергетична раціоналізація ХТС здійснюється трьома способами: безпосереднім теплообміном (тобто тепловіддачею при стиканні), через поверхню теплообміну (теплопередачею) або за допомогою теплових агентів.

Безпосередній теплообмін реалізується у тих випадках, коли потоки, що віддають теплоту, і потоки, що її сприймають, представлені фазами, що легко розділяються.

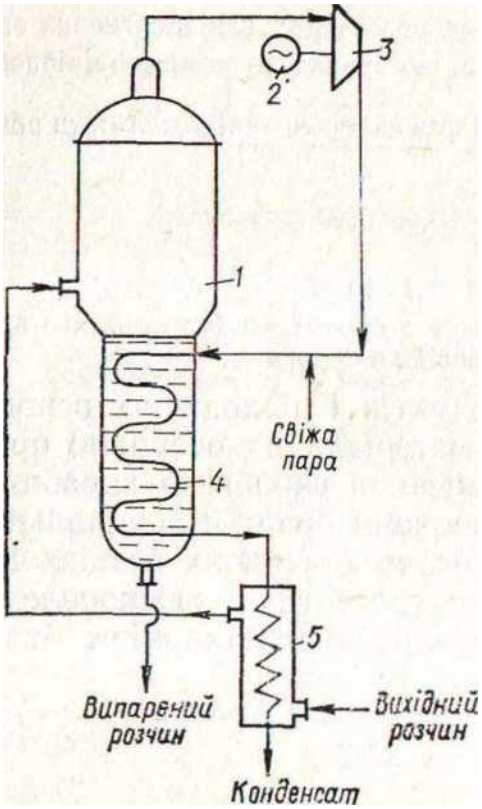


Рис. 13.10. Прянципіальна схема однокорпусної випарної установки з тепловим насосом компресійного типу: 1 — випарний апарат;

2 — електродвигун; 3 — компресор;

4 — поверхня теплообміну;

б — підігрівник розчину

Такий принцип використовується в роботі більшості печей неорганічної технології, що діють безперервно,— наприклад, у шахтній печі для випалювання вапняку у виробництві кальцинованої соди, в печах декарбонізуючого випалювання фосфоритних руд тощо. В них твердий матеріал підігрівається димовими газами або газоподібними продуктами реакції, а повітря або газові реагенти, що рухаються в зону реакції, відбирають теплоту від матеріалу, що пройшов термохімічну обробку в печі. Тепловіддача при стиканні здійснюється також в апаратах (концентраторах тощо) із заглибними пальниками. Якщо тепловіддача при безпосередньому стиканні неможлива (при необхідності організаціїенергообміну між газовими потоками, рідинами, що змішуються, реакційиоздатними одна відносно одної речовинами тощо), регенерацію теплоти проводять шляхом *теплопередачі через роздільну стінку* (див., наприклад, рис. 13.5).

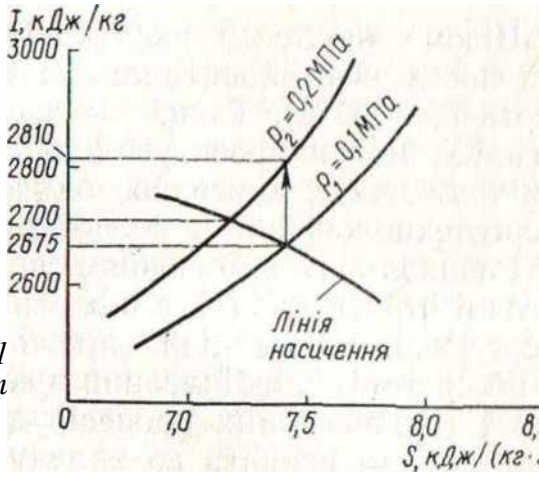
При надто високих температурах і корозійних впливах на матеріал стінки, необхідності великих площ поверхонь теплопередачі використовують *теплові регенератори* з позмінним нагріванням і охолодженням теплоємної і термостійкої насадки. Як і у випадку масообміну, розглянутого вище, інтенсивність і ступінь повноти регенераційного теплообміну між потоками залежать від напрямку їхнього відносного руху! прямотечійного, протитечійного, перехресного.

З метою енергетичного вдосконалення ХТС застосовують прийом багатократного використання теплоти. Найчастіше він використовується при багатоступінчастому випарюванні розчинів, коли вторинна пара є теплоагентом у наступних (при прямотечії пари і суміші, що випарюється) або попередніх (при протитечії) апаратах. Ефект використання (регенерації) теплоти вторинної пари у випарних апаратах або дистиляційних колонах можна підсилити, якщо адіабатично достискувати (компримуваги) пару в тепловому насосі (турбокомпресорі), внаслідок чого їх температура зростає при невеликих витратах механічної роботи. У цьому випадку теплота вторинної пари дещо

менша, ніж первинної (свіжої) пари, її можна використати для подальшого концентрування того самого розчину, з якого вона утворилася (рис. 13.10).

Приклад 13.2. З розчину, що надходить у систему з температурою 298 К, необхідно випарити 3000 кг/год води при тиску 0,1 МПа. Процес вирішено проводити в однокорпусиому випарному апараті, використовуючи теплоту вторинної пари,

стиснутої до тиску свіжої гріючої пари (0,2 МПа). Необхідно розрахувати потужність, що витрачатиметься на стискуван-ня, і кількість свіжої пари, що добавляється.



Розв'язування. За діаграмою IS для водяної пари (рис. 13.11) знаходимо адіабатичний перепад при стискуванні:

2810— 2675 = 135 кДж/кг.

Визначаємо потужність N, що витрачається для стискування, вважаючи ККД адіабатичного стискування $\eta_{ад} = 0{,}94$ *і ККД*

3000 (2675— 104,6) = 77,1 • 10^5 кДж/год,

де 2675 — ентальпія пари при температурі кипіння, кДж/кг; 104,6 — ентальпія води при 298 К, кДж/кг.

Необхідна кількість гріючої пари дорівнює:

77,1 • 10^5/2201 = 3503 кг/год,

де 2201 — теплота конденсації пари при тиску 0,2 МПа, кДж/кг.

Пара після стискування у компресорі з насиченої стає перегрітою. Для її насичення використовуємо воду з температурою 313 К (ентальпія I_0 = 167,4 кДж/кг). Кількість пари, що зволожується, дорівнює G = 3000 кг/год (ентальпія I_1 = 2810 кДж/кг). Тоді кількість насиченої пари G_2 (ентальпія I_2 = 2700 кДж/кг) обчислюємо за залежністю, що випливає з теплового балансу насичення:

$$G_2 = G_1 \frac{I_1 - I_0}{I_2 - I_0} = 300 \times \frac{2810 - 167{,}4}{2700 - 167{,}4} = 3130 \text{ кг/год}$$

За різницею між кількостями первинної пари і добутої насиченої вторинної пари визначаємо кількість свіжої пари, що добавляється в цикл:

3503 — 3130 = 373 кг/год.

З метою економії енергії у високотемпературних хіміко-технологічних процесах рекомендується здійснювати такі заходи під час апаратурного

оформлення ХТС, що зумовлюють зменшення енергетичних втрат. До них належать поліпшення теплової ізоляції апаратів і трубопроводів, подача холодних вихідних речовин в середину реактора через простір, що межує з його стінками, суміщення в одному апараті екзотермічних та ендотермічних процесів (як, наприклад, під час організації двохступінчастої парової й пароповітряної каталітичної конверсії вуглеводневих газів), збільшення об'єму й одиничної потужності апаратів, що зменшує площу зовнішньої поверхні, що припадає на одиницю їхнього об'єму (відповідно зменшуються питомі теплові втрати).

Хімічна промисловість є однією з найбільш енергомістких галузей індустрії. Так, при обсязі виробництва, що становить близько 7 % валового продукту країни, вона споживає вдвоє більшу частку енергії порівняно з її загальним промисловим споживанням (близько 15 %).

Відомо, що тепер енергетичний ККД багатьох високотемпературних процесів становить всього 15—25 % (тобто втрати енергії досягають 75—85 %). Такий незадовільний стан є переважно наслідком того, що під час проектування ХТС орієнтувались практично лише на хімічний вихід, поверхово оцінюючи систему з позицій комплексної енерготехнологічної й енергоекономічної доцільності.

Радикальним вирішенням, що дає змогу звести до мінімуму енергетичні втрати в ХТС, є створення енерготехнологічних схем, у яких енергетичний потенціал сировини максимально використовується в самій системі. Комбінування в енерготехнологічних схемах енергетичних і технологічних процесів дозволяє інтенсифікувати всі основні процеси, що входять до складу схем, значно підвищити коефіцієнт використання енергії, що вивільнюється під час хімічних перетворень, аж до повного самозабезпечення енергією включно з видатком надлишкової її кількості зовнішнім енергоспоживачам. Найефективніше енерготехнологічні схеми функціонують у крупнотоннажних виробництвах аміаку, неконцентрованої азотної кислоти, карбаміду, сірчаної кислоти (агрегат СЕТА-Ц-100-1). Використовуючи їх, наприклад, у виробництві неконцентрованої азотної кислоти, витрати електроенергії можна зменшити у кілька разів; більше того, для зовнішніх споживачів у схемі виробляється близько 5 ГДж/т теплової енергії (використовується у вигляді ВЕР для добування насиченої пари).

Прикладом регенерації механічної енергії в енерготехнологічних схемах є вузол очистки азотоводневої суміші від оксиду вуглецю (IV) у виробництві синтез-газу. Очистка суміші проводиться під тиском 2,6 МПа водою. Рідина, що виходить з абсорбера під тиском, поступає у водяну турбіну, розташовану на одному валу з насосом, що подає воду в абсорбер.

Важливим напрямком економії енергоресурсів є утилізація горючих, теплових ВЕР і ВЕР надлишкового тиску виробництв неорганічних речовин, які можна використовувати безпосередньо як паливо, а також перетворювати за допомогою утилізаційного устаткування (котлів-утилізаторів, водяних економайзерів, повітронагрівників рекуперативного і регенеративного типів, сушильного устаткування, газових турбін тощо) на інші енергоносії.

Близько 98 % кількості горючих і 80 % теплових ВЕР, що утворюються на хімічних виробництвах нашої країни, припадає на частку основної хімічної промисловості, яка при цьому споживає більше ніж 60 % теплової і 70 % електричної енергії. В той самий час утилізація ВЕР усіх видів на багатьох виробництвах неорганічних речовин явно недостатня. Так, в азотній підгалузі за рахунок ВЕР задовольняється лише 26 % потреб у тепловій енергії, у содовій — близько 11 %. Тепер найбільшою мірою утилізується теплота відхідних виробничих газів, що мають високий температурний потенціал і утворюються безперервно (див. додаток 9). У значно меншому масштабі утилізується теплота гарячих недогарків, розпечених шлаків та інших твердих відходів і продуктів, а також низькопотенціальна теплота (323—393 К) охолодної води, відпрацьованої (м’ятої, сокової) пари, забруднених конденсатів і стічних вод, відхідних димових газів, циркулюючих і продукційних технологічних потоків тощо.

Основними причинами недостатнього використання перелічених високо- і ннзьконотенціальних ВЕР на хімічних підприємствах є відсутність технологічних рішень для утилізації окремих видів ВЕР (особливо теплота твердих речовин), споживачів теплоти низькопотенціальних ВЕР і теплоутилізаційного устаткування на агрегатах-джерелах ВЕР.

У наш час уже розроблено досить ефективні технічні засоби для утилізації теплоти низькопотенціальних ВЕР, які описано в спеціальній літературі:

- установки миттєвого закипання для використання теплоти гарячих забруднених стічних вод;
- «теплові труби» для утилізації теплоти агресивних рідин (сірчаної, фосфорної, азотної кислот);
- абсорбційні холодильні установки на водних розчинах аміаку, броміду літію, хлориду кальцію тощо;
- скруберно-сольові установки для утилізації теплоти димових газів;
- теплові насоси (компресійні, пароструминні, абсорбційні) для теплопостачання та виробництва холоду;
- роторно-плівкові випарні апарати для концентрування стічних вод теплотою забруднених газів тощо.

Глибока і повна утилізація ВЕР є одним з найефективніших шляхів

зниження енергоспоживання в хімічній промисловості. Капітальні затрати на здійснення міроприємств по використанню ВЕР вдвоє менші, ніж на створення енергетичних установок і добування такої самої кількості теплової енергії з органічного палива.

Уже в найближчі роки використання ВЕР намічено довести у виробництві аміаку до 96 %, неконцентрованої азотної кислоти — до 86 % , сірчаної кислоти — до 80 % (в середньому по основних крупнотоннажних виробництвах неорганічних речовин утилізація теплових ВЕР становить близько 78 % можливого обсягу використання).

Значну частку енергії, що споживається в народному господарстві, добувають і в найближчій перспективі добуватимуть за рахунок спалювання органічного палива, яке водночас є вихідною сировиною для хімічних виробництв. Тому хімічна промисловість більше, ніж будь-яка інша галузь, зацікавлена в переорієнтації на нові джерела енергії, насамперед — на атомну енергію.

Для безпосереднього використання теплоти ядерних реакцій найефективніші високотемпературні ядерні реактори, що дають змогу нагрівати гелій чи іншу робочу речовину до 1223—1273 К. У майбутньому такі реактори доцільно буде створювати безпосередньо на хімічних підприємствах, що забезпечить надійність їх енергопостачання. Слід зазначити, що, незважаючи на відомі інженерні проблеми з передачею теплоти від ядерного реактора до хімічного, для виробництва водню, аміаку, синтез-газу, метанолу тощо існує повна апаратурнотехнологічна проробка своєрідних енерготехнологічних схем, до складу яких входять високотемпературні охолодні контури ядерних реакторів.

Технологічні показники ефективності функціонування ХТС — витратні коефіцієнти за сировиною, енергією та ексергією — визначають, співставляючи матеріальні, енергетичні та ексергетичні баланси для умов стаціонарних режимів. Приклад розрахунку матеріальноенергетичного балансу дано в додатку 10. Методики та приклади складання й аналізу ексергетичних балансів ХТС розглянуті у розд. 9.

13.4.6. Раціональне використання устаткування в ХТС

У хімічному виробництві реактор — один з апаратів, і часто не найскладніший. Проте саме він ставить вимоги і визначає умови роботи усіх решти технологічних підсистем: очистки і підготовки сировини, виділення цільового продукту, знешкоджування промислових стічних вод і викидів, регенерації та утилізації енергії. Добування заданої кількості продуктів необхідної якості за певний час при мінімальних економічних затратах багато в чому залежить від правильного вибору конструкції, технологічних зв’язків і умов роботи основного устаткування (хімічних реакторів).

Фізико-хімічним фундаментом теорії розрахунку і вибору хімічних реакторів є кінетика промислових реакцій. Без її знання принципіально неможливе розв'язання основної наукової задачі хімічної технології — теоретичної оптимізації процесу, що визначає межі показників, яких можна досягти, а також шляхи наближення до цих меж. Спирання на кінетику при виборі типу і конструкційних розмірів апаратів, схем реакторних вузлів, визначенні оптимальних режимів їх експлуатації, пуску і зупинки різко скорочують строки і затрати завдяки усуненню або скороченню емпіричного підбору варіантів на установках укрупненого розміру.

Так, якщо при дослідженні макрокінетики процесу встановлено, що його швидкість лімітується дифузійними стадіями, в конструкціях і умовах роботи реактора слід передбачити можливість зменшення опорів масо- і теплопереносу, тобто вмонтувати в ХТС (попередньо зробивши аналіз наслідків того чи іншого інженерного рішення) апарати з високою турбулентністю течії фаз, що взаємодіють (пінні апарати, пульсаційні колони, реактори КШ, скрубери Вентурі тощо). Зменшення кінетичних опорів перебігу хімічної реакції досягається застосуванням контактних апаратів, високотемпературних печей, реакторів з підігріванням тощо.

Щоб підтримувати високу швидкість перетворення, що зменшується при наближенні до стану хімічної рівноваги, процес доцільно зупинити задовго до досягнення цього стану і вивести з реактора суміш реагентів і продуктів з наступним відділенням останніх і рециркуляційним поверненням реагентів у реактор. Раніше вже було розглянуто цей прийом поліпшення роботи реакторів для процесів, у яких досягнення стану рівноваги кінетично недоцільне, а продукти легко виділяються з реакційної суміші.

Приклад 13.3. Обчислити значення R (тут R — співвідношення об'ємів газів, ідо рециркулюють, і свіжих) для процесу синтезу аміаку при живленні реактора (колони синтезу) стехіометричною сумішшю синтез-газу (N_2 + $3H_2$), якщо ступінь перетворення азоту становить x_{N2}=0,18, а в конденсаторах з післяреакційних газів виділяється 85 % аміаку.

Розв'язування. При ступені виділення продукту β < 1 залежність для R матиме вигляд

$$R = \frac{V_{\text{рец}}}{V_{\text{свіж}}} = \frac{1 - x_{N2}}{x_{N2}} + \frac{\nu_{NH3}}{\nu_{NH3} - \sum \nu_i} \times \frac{1 - \beta}{\beta}$$

$V_{рец}$,$V_{свіж}$ - об'єми відповідно газів, що рециркулюють, і свіжих; ν_{NH3} — стехіо-

метричний коефіцієнт аміаку в рівнянні реакції синтезу; $\sum \nu_i$ — алгебраїчна сума стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції (для вихідних речовин ν < 0, для продуктів ν > 0). Для реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$$\sum \nu_i = 2 - 1 - 3 = -2; \;\; \nu_{NH3} = 2$$ V.

$$R = \frac{1 - 0{,}18}{0{,}18} + \frac{2}{2 - (-2)} \times \frac{1 - 0{,}85}{0{,}85} = 4{,}64$$

У розглянутому прикладі об’єм рециклу обчислений безвідносно до типу хімічного реактора та його впливу на ефективність процесу. Водночас із теорії хімічних реакторів відомо, що для простих реакцій, швидкість яких пропорціональна концентрації вихідного реагенту ($\nu \sim c^n$), реактор витіснення з кінетичної точки зору завжди більш ефективний, ніж реактор з перемішуванням. Отже, для простих реакцій введення рециклу відносно реактора витіснення, наближаючи структуру потоків у ньому до режиму перемішування, не забезпечує збільшення ефективності реактора. Ефективність реактора перемішування не залежить від того, є рецикл чи немає.

Для складних (конкуруючих) реакцій ефективність процесу залежно від типу реактора, введення чи відсутності рециклу може змінюватись у широких межах.

Розглянемо для реакції, що відбувається за схемою

$$A \rightarrow^{k1} B \rightarrow^{k2} S;$$
$$A + A \rightarrow^{k3} D,$$

вплив рециклу (рис. 13.12) на вихід цільового продукту В.

Подамо рівняння матеріального балансу за компонентами А і В для реактора ідеального витіснення (РІВ) у безрозмірному вигляді:

$$\frac{dc_A}{dl} = -\frac{k_1\tau}{R+1} c_A(1 + a_1 c_A); \quad \frac{dc_B}{dl} = \frac{k_1\tau}{R+1}(c_A - a_2 c_B).$$

(13.8)

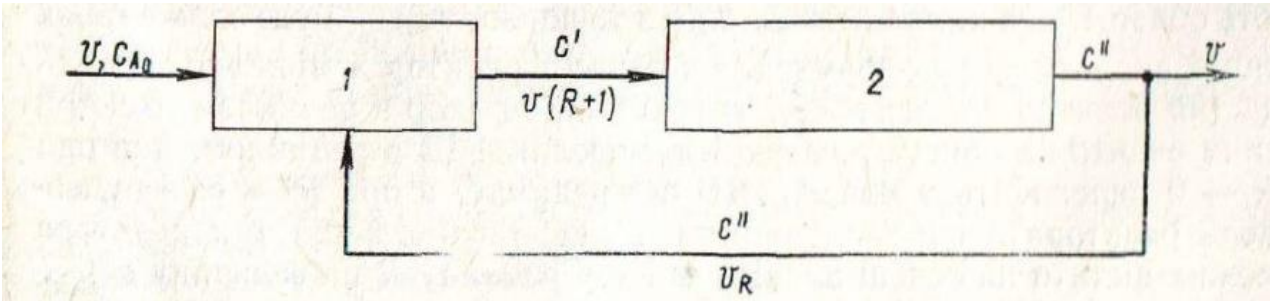


Рис. 13.12. Блок-схема реактора з рециклом: 1 — змішувач; 2 — реактор

Де $c_A = c_A'/c_{Ao}$; $c_B = c_B'/c_{Ao}$; $\tau = V_p/\nu$; $a_1 = k_3 c_{Ao}/k_1$; $a_2 = k_2/k_1$; $l = l'/L$; $R = \nu_R/\nu$; V_p — об'єм реактора; ν — об’ємна витрата вихідної суміші; l' — поточна довжина РІВ; L — загальна довжина РІВ; ν_R — об’ємна витрата потоку рециклу.

Концентрації компонентів на вході в реактор c' визначаються з умов змішування потоків:

$$c_A^{/} = \frac{1 + Rc_A^{//}}{R+1}; \;\; c_B^{/} = \frac{c_{B0} + Rc_B^{//}}{R+1}$$

(13.9)

де c" — концентрації компонентів реакцій на виході з реактора. V.

Розв'язуючи систему рівнянь (13.8) і (13.9) з відомими граничними умовами, дістанемо, що концентрації на виході з реактора (за відсутності продукту В у вихідній свіжій суміші, тобто при $c_{B0} = 0$) дорівнюють:

для реагенту А

$$c_A(l) = c_A;$$

$$\frac{c_A}{c_A^{/}} \times \frac{1 + a_1 c_A}{1 + a_1 c_A} = \exp[-k_1 \tau l/(R+1)]$$

для продукту В

$$c_B = h^{a2} \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n (1-u)^{-1}, \text{ якщо } a_2 - \text{не ціле число};$$

$$c_B = h^{a2} \left[\sum_{n=1}^{a_2-1} \beta_n - a_1^{a_2-1} \ln\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right) \right] (1-u)^{-1}, \text{якщо } a_2 - \text{ціле число},$$

Де $$u = \frac{R}{R+1} \left[\frac{c_A(1+a_1 c_{A0})}{c_{A0}(1+a_1 c_A)} \right]; \ u \epsilon [0,1];$$

$$h = \frac{c_A}{1 + a_1 c_A}; \ \ h_1 = h[c_{A0}];$$

$$\beta_n = \frac{a_1^{n-1}(h_1^{n-a_1} - h^{n-a_1})}{n - a_2}$$

Максимальний вихід проміжного цільового продукту В (тобто c_{Bmax}) є функцією величини R, кінетичних параметрів a_1 та a_2, тривалості процесу. При цьому залежно від значень величин a_1 та a_2 існують області, для яких оптимальним з точки зору c_{Bmax} буде один з трьох типів апаратурного оформлення процесу: реактор з мішалкою, трубчастий реактор без рециклу і трубчастий реактор з рециклом. Всі три типи реакторів описуються однією моделлю РІВ з рециклом, яка при $R \to 0$ переходить у модель РІВ без рециклу, а при $R \to \infty$ — у модель реактора з перемішуванням. Отже, оптимальний тип реактора можна дістати на основі аналізу впливу рециклу R на величину c_{Bmax}.

13.4.7. Захист біосфери від забруднення відходами і викидами ХТС

Перебіг абсолютної більшості хімічних реакцій супроводжується утворенням не лише цільових, але й проміжних продуктів, у тому числі й відходів, які не використовуються в даному виробництві. Із збільшенням масштабів добування сировини і споживання матеріальних ресурсів, об'єм рідких і твердих відходів зростає.

У нашій країні ставляться жорсткі вимоги до гранично допустимих концентрацій (ГДК) шкідливих речовин у повітрі, водних басейнах, грунті. Тому розвиток хімічної промисловості відбувався по шляху будівництва очисних споруд і спеціальних сховищ (відвалів, шламонагромаджувачів тощо) для відходів (котрі часто токсичні), що зв'язано з великими економічними затратами і з тими або іншими екологічними збитками. Тепер твердо установлено, що навіть при найбільших масштабах будівництва очисних споруд неможливо розв'язати проблему захисту біосфери від шкідливого впливу промисловості, що безперервно розвивається. Розв'язком проблеми захисту навколишнього середовища є створення маловідходних і безвідходних виробництв, що базуються на повному комплексному використанні сировини й енергії і працюють по замкнутому циклу.

Що стосується вже нагромаджених відходів, або ж тих, що ще деякий час утворюватимуться на нині діючих підприємствах (фосфогіпс, фторовмісні шлами очистки стічних вод підприємств, що виробляють фосфорні добрива, піритні недогарки тощо), то для включення їх у переробку (оборот) як вторинні матеріальні ресурси (ВМР) є всі три найважливіші умови, про які писав К. Маркс: «...нагромадження значних мас екскрементів, яке можливе тільки при роботі в крупному масштабі; вдосконалення машин, завдяки чому речовини, що не застосовувались раніше в даній формі, дістають вигляд, придатний для застосування в новому виробництві; успіхи науки, особливо хімії, що виявляють корисні властивості таких відходів».

Маловідходні і безвідходні з виробництва розвиваються у кількох напрямках:

1) ро зробкз безстічних або з мінімальним питомим водоспоживанням ХТС на базі існуючих, тих, що впроваджуються, та перспективних способів очистки;

2) розробка і впровадження систем переробки відходів виробництва з розглядом їх як ВМР (а не як екологічного навантаження);

3) створення принципово нових процесів добування традиційних видів продукції г максимально повним вилученням корисних компонентів сировини, що повинно бути забезпечено вдосконаленням або виключенням тих етапів переробки, при яких утворюються відходи;

4) розробка і створення територіально-виробничих комплексів (ТВК) із замкнутою структурою матеріальних й енергетичних потоків всередині ТВК.

У багатотоннажних по випуску продукції виробництвах неорганічних речовин налічується більше 100 найменувань відходів, з них повністю або частково використовується лише близько 30.

Багато з цих відходів за складом неспецифічні, нетрадиційні для основної хімічної промисловості, і в них зацікавлені споживачі тільки

інших галузей народного господарства. Тому створення ТВК з метою захисту біосфери від забруднення, а також залучення відходів у переробку як ВМР є надзвичайно важливим заходом. Як приклад можна навести неминучий відход виробництва сірчаної кислоти з колчедану — піритний недогарок. Його утилізація в хімічній технології неорганічних речовин на сучасному етапі розвитку техніки практично неможлива. В той самий час недогарок можна рентабельно утилізувати у цементній промисловості (мінералізуюча добавка до портландцементної шихти, рудний цемент), у сільському господарстві (мідьвмісне мікродобриво), у чорній і кольоровій металургії (після збагачення за металургійним циклом).

На самих хімічних підприємствах неорганічного профілю здійснюється комплекс різних заходів по удосконаленню технологічних процесів, впровадженню замкнутого водообороту і повітряного охолодження, реконструкції застарілих виробництв, різкому розширенню утилізації відходів і викидів, створенню безвідходних технологічних процесів.

Так, застосування повітряного охолодження, прогресивної технології в нових крупних агрегатах синтезу аміаку, заміна поршневих компресорів турбокомпресорами зменшили оборотне водоспоживання майже в 10 разів (з 500—550 до 50—60 $м^3/т$ NH_3) і питоме споживання свіжої води з 32 до 7—8 $м^3/т$ NH3. Одночасно чекають розв'язку питання утилізації сильно мінералізованої води після відпарних колон і відділення хімводоочистки, очистки скидних газів від сполук сірки й оксиду вуглецю (II) тощо.

Використання у виробництві сірчаної кислоти методу ПК — ПА зумовило підвищення з 97,5—98,0 до 99,5—99,7 % конверсії оксиду сірки (IV) і зменшення з 0,2 до 0,03—0,05 % викидів його в атмосферу. Високу екологічну чистоту мають циклічні енерготехнологічні схеми виробництва сірчаної кислоти під тиском, що розробляються у даний час, схеми з одночасним добуванням водню і сірчаної кислоти термо-електрохімічним розкладанням води з використанням теплоти ядерного реактора.

Усі сучасні виробництва неконцентрованої азотної кислоти, що працюють за енерготехнологічною схемою під тиском, устатковані вузлами каталітичної очистки вихлопних газів від оксидів азоту з доведенням їх остаточної об'ємної частки до 0,005 %, що задовольняє вимогам сучасних санітарних норм. Одночасно розробляються адсорбційні методи доочистки вихлопних газів з поглинанням оксидів азоту кислототривкими цеолітами і зниженням їх залишкової об'ємної частки до 0,001 %.

Оптимальні умови охорони навколишнього середовища і повноти переробки сировини забезпечуються у комбінованому (суміщеному)

виробництві карбаміду й аміаку. Проводяться також пошуки ефективних методів локальної очистки стічних вод виробництв зв'язаного азоту, що містять аміак та його сполуки, з використанням очищених вод в оборотних циклах.

Цікаві з позицій охорони навколишнього середовища плазмохімічні процеси фіксації атмосферного азоту, суміщені з розкладанням фосфатної сировими. Подальша переробка реакційної суміші дає змогу добути з оксиду фосфору (V) та оксидів азоту суміші фосфорної та азотної кислот для виробництва комплексних добрив. Цей перспективний метод дозволяє підприємствам, що виробляють мінеральні добрива, позбавитись від подальшого нагромадження обтяжливих і крупнотоннажних відходів — фосфогіпсу і фтористих шламів. Методи утилізації цих відходів відомі: термохімічна регенерація сірки з фосфогіпсу, утилізація шламів у виробництвах суперфосфату і фосфорної кислоти за методом Київського політехнічного інституту, НІДІФ та Сумського ВО «Хімпром», використання фосфогіпсу у сільському господарстві, у виробництві в'яжучих матеріалів, будівництві доріг тощо. Однак об'єми вже нагромаджених у відвалах і шламосховищах фосфогіпсу і шламів настільки великі (десятки мільйонів тонн), що потенціальні споживачі забезпечені продуктами утилізації цих видів ВМР на багато років вперед. Безвідходний спосіб виробництва екстракційної фосфорної кислоти і комплексних добрив розкладанням низькосортних фосфоритів розчинами сполук фтору розроблений у Київському політехнічному інституті і в НІДІФ.

Цікаві нові розробки по створенню маловідходних або безвідходних, екологічно чистих виробництв кальцинованої соди (так званий «Дуаль-процес»), амофосу (із замкнутим водооборотом), солей хрому (комплексний хіміко-металургійний метод переробки хроміту), пігментного оксиду титану (IV) (з утилізацією залізного купоросу і гідролізної сірчаної кислоти у виробництві контактної сірчаної кислоти) тощо.

У цілому перехід на безвідходні технологічні процеси є плановою і досить інтенсивною перебудовою підгалузі виробництва неорганічних речовин хімічної промисловості від окремого підприємства до регіональних промислових комплексів. Належить розв'язати ще безліч складних науково-технічних і економічних проблем з організації прискореного переведення хімічних підприємств на принципи безвідходної технології.

13.4.8. Економічна оптимізація хімічних виробництв

Основне завдання економічної оптимізації у хімічній технології — визначення оптимального технологічного режиму і відповідних йому оптимальних конструкцій і технологічних зв'язків апаратів хімічних

виробництв при найвищих економічних показниках. При економічній оптимізації слід враховувати ієрархічний рівень об'єкта оптимізації (типовий процес, цех, завод тощо) і специфіку хімічного виробництва, оскільки залежно від цього по-різному формулюються цілі й умови оптимізації. Наприклад, на крупних підприємствах промисловості мінеральних добрив одним із основних завдань є добування максимального об'єму якісного продукту з установлених потужностей. А в малотоннажних виробництвах головним завданням може бути випуск продукції заданого асортименту (у різному поєднанні при одних і тих самих виробничих потужностях).

При вирішенні завдань оптимального проектування нових ХТС й оптимального керування діючими ХТС першочерговою метою є зменшення затрат на сировину та енергію. Слід підкреслити, що за сучасних умов при зростаючому дефіциті і збільшенні вартості як того, так і іншого виду ресурсів економія одного з них за рахунок іншого недопустима. Необхідно забезпечити збільшення обсягу виробництва хімічної продукції і поліпшення її якості при комплексній економії всіх ресурсів. Враховуючи значні питомі капітальні вкладення у будівництво нових і реконструкцію діючих хімічних підприємств, необхідно також всіляко зменшувати затрати на будівництво.

Зазначимо, що можливості поліпшення техніко-економічних показників при оптимальному проектуванні й оптимальному управлінні діючими підприємствами різні. У першому випадку можна змінювати всі технологічні і конструкційні параметри і відповідно економічні показники виробництва (потужність, капітальні вкладення, собівартість), у другому — при сталих капітальних вкладеннях можна зменшити матеріальні та енергетичні затрати і накладні витрати внаслідок збільшення обсягу виробництва або ж при сталому обсягу виробництва поліпшити техніко-економічні показники раціональним завантаженням апаратів або підсистем ХТС.

Важливу роль у підвищенні економічних показників сучасних хімічних агрегатів великої одиничної потужності відіграє надійність роботи устаткування, стабільний перебіг хіміко-технологічних процесів.

Економічні (вартісні) критерії оптимальності технічних рішень, на відміну від так званих натуральних — технологічних (вихід продукту, селективність тощо), технічних (тиск нагнітання у компресорі тощо), конструкційних (об'єм, діаметр тощо),— є певною мірою універсальними. Кількома натуральними критеріями, в принципі, можна частково замінити один економічний критерій, однак повноцінної заміни досягнути не вдається. Наприклад, можна оптимізувати хімічний реактор за конструкційними параметрами, за деякими технологічними показниками його роботи, але при цьому як вартість самого апарату, так і грошові затрати на реконструкцію у нього можуть бути не

оптимальними.

Водночас єдиного економічного показника, який можна було б ефективно застосувати в усіх випадках, немає. По-перше, економічний критерій оптимальності не адекватний меті оптимізації ХТС: мета її оптимізації — поняття ширше. Деякі показники, досягнення яких є однією з цілей оптимізації ХТС, одночасно накладають відомі обмеження на модель, за якою обчислюється економічний критерій: це можуть бути якість продукції, потужність і екологічна чистота виробництва, вид і ступінь підготовки сировини тощо. По-друге, методи оцінки економічної ефективності і самі економічні критерії при проектуванні і при управлінні підприємством (виробництвом) відрізняються один від одного. З метою оцінки економічної ефективності інженерних рішень на стадії проектування використовують приведений доход або загальну (іноді порівняльну) ефективність вкладень. Вираз (13.1) для приведеного доходу $Д_{пр}$ розглянутий у розд. 13.1. Загальна ефективність характеризується прибутком на 1 крб. капітальних вкладень, порівняльна — відносною економією затрат на 1 крб. приведених капітальних вкладень при реалізації даного варіанту інженерного рішення порівняно з прототипом. При заданих обсягу випуску продукції та її якості ($Ц_i$ = const, $В_i$ = const) умова економічної оптимальності процесу ($Д_{пр}$→max) стає адекватною умові мінімуму приведених витрат ($Вт_{пр}$ → min):

$$Вт_{пр} = Вт_е + ЕК_В.$$

При економічній оптимізації діючого виробництва за умов госпрозрахунку як критерій рекомендується використовувати приведений доход (прибуток) $Д_{пр}$ при незмінних капітальних вкладеннях (Кв = const) або рентабельність Р:

$$Р = Д_{пр}/К_в.$$

Економічні показники доцільно використовувати у поєднанні з натуральними (наприклад, з потужністю виробництва). Саме такий набір техніко-економічних показників дозволить об'єктивно оцінити ефективність функціонування складної ієрархічної ХТС.

Основним принципом вибору критерію оптимальності інженерних рішень для різних хімічних об’єктів виробництва (елементів, підсистем, ХТС) є вирішальне значення народногосподарської ефективності порівняно з локальними (частковими) економічними показниками.

13.5. Основні тенденції розвитку хімічної технології неорганічних речовин

Ефективність народного господарства в цілому і кожної його галузі зокрема багато в чому визначається і ще більшою мірою визначатиметься в майбутньому рівнем хімізації — широким впровадженням хімічних методів і продуктів у суспільне виробництво і споживання. В результаті від успіхів у розвитку хімічної науки і технології залежать темпи

науково-технічного прогресу у народному господарстві України.

У цьому плані, із врахуванням інтересів всього народного господарства, генеральними напрямками розвитку хімічної технології неорганічних речовин є:

1)створення і впровадження високоефективних, інтенсивних, безвідходних і екологічно чистих хімічних виробництв неорганічних продуктів на основі комплексного і максимально повного використання природної сировини і паливно-енергетичних ресурсів;

2)збільшення одиничної потужності агрегатів за рахунок створення принципіально нових і всебічної інтенсифікації існуючих технологічних процесів при широкому використанні плазмових, лазерних, радіаційних та інших сильних фізико-хімічних впливів на реакційні системи, нових ефективних каталізаторів, у тому числі й біоорганічних на основі іммобілізованих ферментів;

3)автоматизація проектування й управління оптимальними ХТС;

4)суміщення і комбінування підприємств неорганічного профілю з підприємствами інших галузей;

5)створення енерготехнологічних комплексів;

6)інтеграція виробництв неорганічних речовин з атомною та обновлювальною енергетикою;

7)розширення асортименту і різке поліпшення якості продукції, що випускається, на фоні природної сировини, кондиція якої погіршується.

Надійною основою прогресу хімічної технології неорганічних речовин, створення принципіально нових, високоефективних методів переробки сировини повинні бути успіхи у фундаментальних наукових дослідженнях, що поглиблюють проникнення в механізм хімічних перетворень і озброюють технологів умінням керувати ними. У наш час завдяки прогресу і самої неорганічної хімії, і суміжних розділів науки, а також досягненням у розвитку експериментальної техніки і широкому використанню ЕОМ для обробки експериментальних результатів і теоретичних розрахунків, створені сприятливі умови для революційних відкрить у теорії і практиці хімічних взаємодій.

Так, застосування лазерів з малою тривалістю імпульсів відкриває шлях до фундаментальних досліджень швидких хімічних реакцій, що відбуваються за надкороткі проміжки часу — від мікро- до нано- і пікосекунд. За допомогою лазерних джерел світла з вузькою смугою частот можна збудити один певний ступінь свободи кількох молекул в об’ємі речовини. Хімія такого вибіркового збудження повинна розкрити значення і роль саме цього ступеня свободи для інтенсифікації реакції, для чого слід створити способи контролю перерозподілу енергії і релаксації в речовині.

Розроблені потужні імпульсні лазери, здатні сильно збудити коливальний ступінь свободи молекули у проміжки часу менші, ніж

тривалість зіткнення молекул. У цьому випадку при коливальному збудженні у кілька десятих часток кванта молекули демонструють цілком нові і несподівані шляхи хімічних реакцій.

Найновіші спектральні методи дозволяють глибоко вивчити стан і реакційну здатність адсорбованих на поверхні твердого тіла молекул, зміну складу і структури самої поверхні. Це дає змогу вивчити фундаментальний механізм гетерогенного каталізу і навчитися чітко керувати ним у промисловому масштабі.

Наведені приклади демонструють невичерпні можливості фундаментальної науки, використання досягнень якої повинно привести до принципіально нових відкрить, нових шляхів інтенсифікації хімічного виробництва неорганічних речовин, подальшого підвищення ролі і значення хімічної технології в народному господарстві України.

Запитання і задачі для самостійної роботи

1. Поясніть цілі і завдання аналізу й синтезу ХТС.
2. Що є об’єктом оптимізації в хімічній технології?
3. Які цілі визначають зміст оптимізації ХТС?
4. Дайте визначення ХТС і складових частин її ієрархічної структури.
5. Опишіть основні властивості ХТС.
6. Дайте характеристику основних змінних величин, що відображують роботу ХТС.
7. Як оцінюють якість функціонування ХТС?
8. Що є загальною умовою застосування до аналізу й синтезу ХТС системного підходу?
9. Охарактеризуйте принципи виявлення загальносистемних властивостей ХТС за допомогою операційно-описових та іконографічних моделей.
10. Які типові схеми сполучення технологічних операторів існують у ХТС? Обгрунтуйте області їх застосування. Наведіть приклади з технології неорганічних речовин.
11. Які розділи повинен містити проект ХТС?
12. Назвіть основні шляхи реалізації резервів вдосконалення ХТС при її аналізі.
13. Обгрунтуйте на прикладах послідовність інженерних рішень при аналізі, синтезі й оптимізації ХТС неорганічного профілю.
14. Які пріоритетні напрямки і технологічні принципи слід обов’язково враховувати при створенні оптимальних ХТС у технології неорганічних речовин? Обгрунтуйте свій вибір.
15. Як реалізується принцип оптимального використання сировини в ХТС? Наведіть приклади з технології неорганічних речовин.

16. Визначте через величину відносної тривалості процесу ефективність проведення реакції

$$SO_2 + NaOH + aq \rightarrow^{k} NaHSO_3 + aq$$

в протитечій йому і прямотечійному реакторах витіснення (абсорберах) при стехіометричному дозуванні реагентів у живленні реактора (SO_2— вихлопний оксид сірки (IV)). Процес відбувається до досягнення кінцевих ступенів перетворення ($x_к$): 0,70; 0,80; 0,90; 0,95; 0,98; 0,99.

17. Якими прийомами здійснюють мінімізацію енергетичних витрат у ХТС? Наведіть приклади з технології неорганічних речовин.

18. Для реакцій, що відбуваються за схемами

$$A \rightarrow^{k_1} B \rightarrow^{k_2} S;$$

на основі матеріального балансу за компонентами А і В для РІВ з рециклом визначте (нанесіть на графік) області оптимального його використання залежно від кінетичних параметрів $a_1 = k_3c_{A0}/k_1$; $a_2 = k_2/k_1$ (у діапазонах їх зміни: $a_1 = 10^{-3}...10^2$, $a_2 = 10^{-3}...10^2$) та ступеня рециркуляції (див. рис. 13.12) $R= 2$. Прийняти, що $c_{Ao} = 1$; $c_{B0} = 0$; $c_A^{//} = 0,5$. Критерій оптимальності — максимальний вихід проміжного цільового продукту В ($c_{вmax}$).

19. В яких напрямках розвивається створення маловідходних і безвідходних виробництв неорганічних речовин? Наведіть приклади.
20. Охарактеризуйте основні економічні критерії оптимальності функціонування ХТС.
21. Обгрунтуйте основні тенденції розвитку хімічної технології неорганічних речовин.

Список рекомендованої літератури

1. Химико-технологические системы: Синтез, оптимизация и управление / Под ред. И. П. Мухленова — Л. : Химия, 1986.— 424 с.

2. Островский Г. М.,, Бережинский Т. А. Оптимизация химико-технологических процессов: Теория и практика.— М. : Химия, 1984,— 240 с.

3. Царева 3. М., Орлова Е. И. Теоретические основы химической технологии.— К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986.— 271 с.

4. Методы и средства автоматизированного расчета химико-технологических систем / Н. В. Кузичкин, С. Н. Саутин, А. Е. Пунин и др,— Л. : Химия, 1987.— 152 с.

5. Хараз Д. И., Псахис Б. И. Пути использования вторичных энергоресурсов в химических производствах» — М. : Химия, 1984.— 224 с.

6. Лапидус А. С. Экономическая оптимизация химических производств,— М. : Химия, 1986,— 208 с.

ДОДАТКИ

V.

Додаток 1. **Енергія кристалічної решітки деяких солей**

Речовина	NaCl	KCl	NaBr	KBr	NaI	KI	$MgCl_2$	$CaCI_2$
$\Delta H_{реш}, \frac{кДж}{моль}$	764	686	721	661	654	601	2500	2145

Додаток 2. **Теплота гідратації деяких іонів**

Іон	H^+	H_3O^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	OH^-	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}
$\Delta H, \frac{кДж}{моль}$	1100	460	409	335	331	1965	485	330	302	1020

Додаток 3. **Зміна ентальпії при розчиненні 1 моль солі в 400 моль води**

Речовина	$\Delta H_m, \frac{кДж}{моль}$	Речовина	$\Delta H_m, \frac{кДж}{моль}$	Речовина	$\Delta H_m, \frac{кДж}{моль}$
NaCI	5,13	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	-41,8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	16,1
Na_2SO_4	1,07	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	-12,3	$CaC1_2$	-71,4
Na_2SO_4	78,51	$MgSO_4$,	-85,0	$CaC_2 \cdot 6H_2O$	12,1
$MgCl_2$	-150,2	$MgSO_4 \cdot H_2O$	-55,7	KC1	18,67
$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	-85,4	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	0,42	K_2SO_4	26,88

Додаток 4. **Коефіцієнт активності $\nu_{\pm}$ сильних електролітів при 24 ^{0}C**

Електроліт	Значення $\nu_{\pm}$ при концентрації, моль/1000 г H_2O										
	0,001	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20
$HClO_4$	—	—	—	0,803	0,778	0,769	0,823	1,055	3,11	30,9	—
HCl	0,966	0,904	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	2,39	10,44	—
HNO_3	0,965	0,902	0,823	0,791	0,754	0,720	0,224	0,781	1,054	1,679	2,571
H_2SO_4	0,830	0,544	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132	0,128	0,208	0,559	1,940
$NaOH$	—	0,90	0,82	0,764	0,725	0,688	0,677	0,707	1,074	3,22	19,28
KOH	—	0,90	0,82	0,776	0,739	0,712	0,735	0,863	1,67	6,05	—
$NaClO_3$	—	—	—	0,775	0,729	0,668	0,629	0,609	0,649	0,810	—
$NaCl$	0,966	0,904	0,823	0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,874	—	—
KCl	0,965	0,901	0,815	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,590	—	—
NH_4Cl	—	—	—	0,770	0,718	0,649	0,603	0,570	0,562	—	—
$NaNO_3$	0,966	0,90	0,82	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,386	—	—
KNO_3	—	—	—	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333	—	—	—
NH_4NO_3	—	—	—	0,740	0,677	0,582	0,504	0,419	0,302	0,221	0,153
Na_2CO_3	—	—	—	0,466	0,394	0,313	0,264	—	—	—	—
Na_2SO_4	—	—	—	0,452	0,371	0,270	0,204	0,1544	—	—	—
K_2SO_4	—	—	—	0,436	0,356	0,261	—	—	—	—	—
$CuCl_2$	—	—	—	0,510	0,457	0,413	0,419	0,468	0,623	—	—
$NiCl_2$	—	—	—	0,523	0,479	0,464	0,536	0,906	4,69	—	—
$ZnCl_2$	—	—	—	0,518	0,465	0,396	0,341	0,291	0,356	—	—
$CdCl_2$	—	—	—	0,228	0,164	0,101	0,067	0,044	0,028	—	—
CdI_2	—	—	—	0,106	0,069	0,038	0,025	0,018	—	—	—
$CuSO_4$	0,74	0,41	0,21	0,150	0,104	0,062	0,042	—	—	—	—
$NiSO_4$	—	—	—	0,150	0,105	0,063	0,043	0,034	—	—	—
$ZnSO_4$	—	—	—	0,150	0,104	0,063	0,044	0,036	—	—	—
$CdSO_4$	—	—	—	0,150	0,103	0,062	0,042	0,032	—	—	—
Na_3PO_4	—	—	—	0,293	0,216	0,134	—	—	—	—	—
$LaCl_3$	—	—	—	0,314	0,274	0,266	0,342	0,825	—	—	—
$La(NO_3)_3$	—	—	—	0,317	0,256	0,211	0,202	0,228	—	—	—
$Al_2(SO_4)_3$	—	—	—	0,035	0,023	0,014	0,018	—	—	—	—
$K_3[Fe(CN)_6]$	—	—	—	0,268	0,212	0,155	0,128	—	—	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	—	0,139	0,099	0,061	—	—	—	—	—
UO_2SO_4	—	—	—	0,150	0,102	0,061	0,044	0,037	0,050	—	—
$UO_2(ClO_4)_2$	—	—	—	0,604	0,612	0,862	1,341	5,70	724	—	—

Додаток 5. Концентрація розчинів з однаковою активністю води (a_ω) при 25°С, моль/1000 г.

a_ω	HCl	HNO_3	H_2SO_4	NaOH	KOH	NaCI	$NaNO_3$	Na_2SO_4	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$
0,95	0,313	1,409	1,263	1,465	1,361	1,490	1,722	1,525	0,927	1,092
0,90	2,36	2,68	2,224	2,726	2,48	2,828	3,65	2,96	1,584	2,04
0,85	3,24	3,87	3,025	3,840	3,45	4,035	5,76	—	2,118	2,89
0,80	4,06	5,04	3,730	4,798	4,33	5,148	8,00	—	2,579	3,68
0,70	5,58	7,31	5,042	6,565	5,97	—	—	—	3,400	5,16
0,60	7,04	9,76	6,341	8,183	7,51	—	—	—	4,188	6,65
0,50	8,56	12,67	7,722	9,792	9,10	—	—	—	4,990	
0,40	10,27	16,62	9,304	11,54	10,89	—	—	—	5,912	_
0,30	12,38	22,0	11,25	13,63	12,97	—	—	—	7,183	—
0,20	15,11	31,8	13,94	16,67	15,74	—	—	—	—	
0,10	—	50,4	18,48	23,05	20,40	—	—	—	—	—

Додаток 6. Енергетичні характеристики деяких хімічних виробництв неорганічних речовин

Технологічний спосіб виробництва цільового продукту	Сировина	Витрати сировини на 1 т цільового елемента в продукті	Витрати електроенергі, кВт•год, на 1 т цільового елемента (S, N, P) в продукті	Енергія хімічних перетворень, кДж/т продукту
Контактний спосіб (ПК—ПА) виробництва сірчаної кислоти	Природна сірка (99,6 %)	1,04 т	288	$5{,}5\text{-}10^6$ на 1 т H_2SO_4 (екзо-, при 400—1400 К)
	Сірчаний колчедан (45 %-й за сіркою)	2,45 т	533	$6{,}82\text{-}10^6$ на 1 т H_2SO_4 (екзо-,при 400—1200 К)
Синтез аміаку на основі синтез-газу, добутого паровою конверсією природного газу	Природний газ (98 % CH4)	1360 м3	2500—2800	$1{,}6\text{-}10^6$ на 1 т NH_3 (екзо-, при 780 К)
Виробництво екстракційної фосфорної кислоти (30% P_20_5) дигідратним способом	Апатитовий Концентрат (39,4% P_20_5)	6,6 т	270—290	$3{,}4\text{-}10^6$ на 1 т P_2O_5 (екзо-, при 370 К)
	Сірчана кислота (100%)	5,6 т	.	
Виробництво гранульованої амонійної селітри (34,4 % Г4) нейтралізацією аміаком азотної кислоти (агрегат АС-72)	Аміак (100%)	0,622 т	73	$18{,}1\text{-}10^6$ на 1 т NH_4NO_3 (екзо-, при 430—450 К)
	Азотна кислота (100%)	2,28 т		

Додаток 7. **Ефективні молекулярні площі (S_M) деяких газів** V.

Газ	Температура, К	S_M, нм^2	Газ	Температура, К	S_M, нм^2
H_2	20	0,83	Кг	78	1,85
He	20	1,0	CH4	90	1,60
N_2	77	1,62	o2	90	1,46
Ar	78	1,46	co	90	1,63

Додаток 8. **Гнучка хіміко-технологічна система (ГХТС) добування фторовмісних солей з відходів переробки фосфатної сировини**

Під час сірчанокислотного розкладання фосфатної сировини

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + nH_2O = 5CaSO_4 \bullet nH_2O + 3H_3PO^4 + HF \quad (1)$$

й упарюванні добутої екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК) у газову фазу переходять сполуки фтору, що надійшли з сировиною. Їх якісний склад визначається ступенем взаємодії плавикової кислоти, що виділилась за реакцією розкладу, з оксидом кремнію (IV), що міститься у фосфатній сировині:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O. \quad (2)$$

Можливе також перетворення фторовмісних сполук у розчині з утворенням гексафторкремнієвої кислоти:

$$SiF_4 + 2HF + aq = H_2SiF_6 + aq \quad (3)$$

Гексафторкремнієва кислота, що утворюється при очистці відхідних газів за реакцією (3), а також при поглинанні SiF_4 водою

$$3SiF_4 + (n+2)\ H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2 \bullet nH_2O, \quad (4)$$

тепер частково використовується для добування на її основі деяких фторовмісних солей. Оскільки ресурси плавикового шпату — основної фторовмісної природної сировини — у країні надзвичайно обмежені, є прогнози, що до 2000 р. масштаби добування H_2SiF_6, придатної для виробництва фторовмісних продуктів, значно зростуть.

Утилізація фтору у вигляді кінцевих продуктів на підприємствах, що виробляють добрива, відносно невелика — менше 16 % його вмісту у фосфатній сировині, переробленій на добрива (1991 р.). Однак це забезпечило 41 % випуску технічних солей фтору в Україні. На базі утилізації фтору з відхідних газів створено близько 10 підприємств, продукцією яких є Na_2SiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$, NH_4HF_2, CaF_2 (мінералізатор), NaF тощо. Отже, утилізація фтору при виробництві мінеральних добрив, поряд з переробкою флюоритового концентрату, здатна забезпечити промисловість фторовмісних сполук надійною сировинною базою.

Основним завданням розвитку виробництва фторовмісних сполук на перспективу є розширення номенклатури і поліпшення якості продукції. Зазначені напрямки раціонально реалізувати створенням ГХТС виробництва фторовмісних солей, що визначається їх широким асортиментом при об'єктивній потребі в оперативному переході з випуску одного продукту на інший при мінімальних затратах часу і засобів на реконструкцію і переобладнання виробництв, що функціонують.

Гнучкі виробництва (у тому числі й автоматизовані) розвинуті у машинобудуванні й суміжних галузях промисловості. У хімічній промисловості ГХТС використовуються лише на деяких підприємствах, що виробляють дрібносерійну і малотоннажну продукцію.

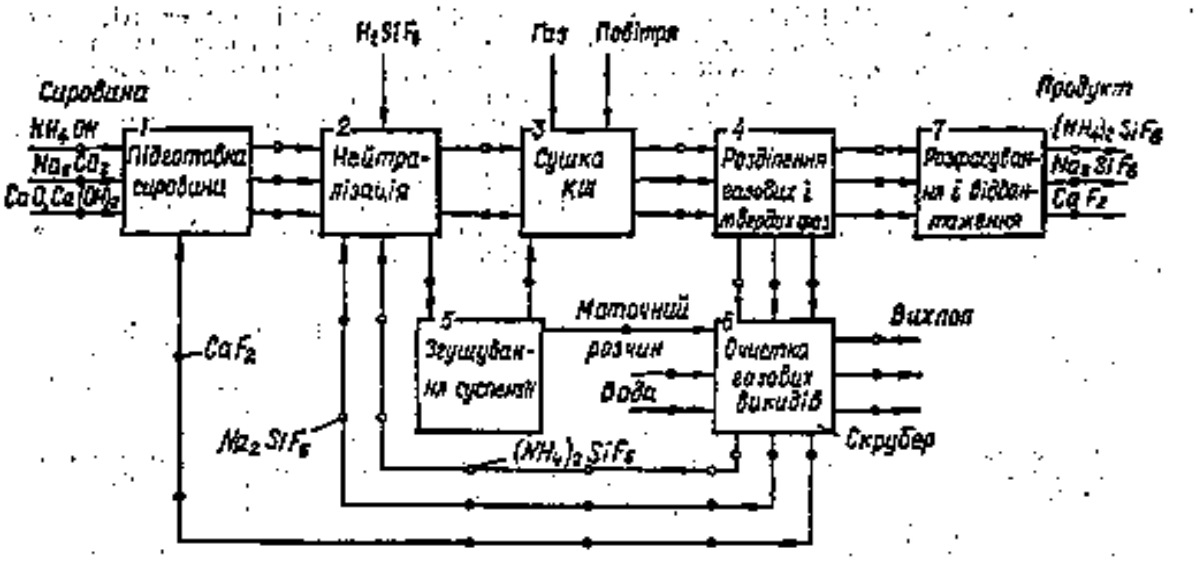
Досвіду створення ГХТС у технології неорганічних речовин ще недостатньо, оскільки виробництва сірчаної кислоти, мінеральних добрив, аміаку тощо відрізняються багатотоннажністю і стійким попитом на продукцію. Перспективним напрямком вважається, навпаки, створення оригінальних технологічних процесів і устаткування для кожного виду продукції, що випускається.

Суспензії Na_2SiF_6 і CaF_2 мають дуже погані фільтрувальні властивості, тому зневоднення нейтралізованих мас доцільно здійснювати розпилюванням їх на «подушку» інертного матеріалу в КШ (киплячому шарі), що здійснюється гарячими топковими газами (блок 3). Розділення твердої і газоподібної фаз здійснюють у циклонах (блок 4), встановлених на лінії пневмотранспорту продуктів із сушильного агрегату. Вміст SiO_2 в продуктах Na_2SiF_6, $(NH_4)_2SiF_6$ зменшується з підвищенням кислотності середовища та інтенсивності перемішування мас, що реагують.

Для поліпшення роботи ГХТС необхідна досконаліша конструкція нейтралізатора (з інтенсивним змішуванням компонентів і мінімальним градієнтом концентрацій за об'ємом) або доповнення її ефективним змішувачем.

Додаток 9. **Питомі показники виходу і напрямки утилізації теплових ВЕР виробництв неорганічних речовин**

Виробництво, в якому утворюються ВЕР	Агрегат—джерело ВЕР	Найменування ВЕР (температура T, кількість на 1 т продукту m або сировини V)	Питомий вихід на 1 т продукту (сировини), ГДж/т	Напрямок утилізації
Виробництво аміаку	Трубчаста піч	Димові гази (V =6080 м³/т)	1,67	Перегрівання насиченої водяної пари
в агрегатах потужністю 1360 т/добу	Конвертори метану, CO	Конвертований газ	5,44—6,28	Вироблення насиченої пари під тиском 0,6 МПа
Виробництво неконцентрованої азотної кислоти	Контактний апарат	Нітрозні гази (T≈1123 К)	4,61—5,02	Вироблення насиченої пари
в агрегатах потужністю 120 тис. т/рік (тиск 0,73 МПа)	Абсорбційна колона—газова турбіна	Хвостові гази (T≈673 К)	2,09	В котлах-утилізаторах
Виробництво аміачної селітри	Нейтралізатор (ВТН)	Сокова пара (T≈373 К, m=465 кг/т)	1,05—1,26	Не використовується
Виробництво метанолу	Конвертор	Конвертований газ	1,17—3,06	В котлах-утилізаторах
Виробництво кальцинованої соди	Содові печі із зовнішнім вогневим обігріванням	Димові гази (T≈698 К, V=1150 м³/т)	0,67—0,84	Не використовується
Виробництво сірчаної кислоти з сірки	Випалювальні печі, енерготехнологічний агрегат (СЕТА)	Сірчистий газ (V=1500...1800 м³/т) моногідрату (мнг) (T=723...1273 К)	1,67—3,35	Вироблення пари енергетичних параметрів у котлах-утилізаторах
із сірчаного колчедану	Те саме	Сірчистий газ (V=2000 м³/т мкр, T=723...1073 К)	2,51—2,93	Те саме
		Теплота недогарка (T≈1073 К, m=600 кг/т)	0,25—0,33	Не використовується
	Промивні башти	Теплота промивних кислот (T≈353 К)	0,48—1,15	Те саме



1 - збірник-приймач; 6 — нейтралізатор; 5 — сушильний агрегат; 4 - циклони; 5 - згущувач-відстійник; 6 — скрубер; 7 — фасувальна машина

В той самий час в основній хімії є також попутні виробництва, такі, наприклад, як виробництво фторсолей, для яких характерний

періодичний перехід з випуску одного продукту на випуск іншого з одночасним існуванням у схемах уніфікованих, відносно простих технологічних підсистем.

Можна визначити ряд основних вимог, яким повинна задовольняти ГХТС: багатофункніональність (забезпечення випуску якнайширшого асортименту продуктів, подібних за методом виробництва), структура, що легко трансформується, з укрупнених модульних блоків, запас міцності основних і допоміжних апаратів (щоб задовольнити споживачів продукцією за її асортиментом і обсягом виробництва).

Розглянемо розроблену на основі принципів функціонування ГХТС єдину схему виробництва Na_2SiF_6, $(NH_4)_2SiFe$, CaF_2 — технологічний ланцюг послідовних операцій на основі уніфікованих блоків (див. рисунок).

У блоці 2 відбувається реакція нейтралізації з утворенням суспензії Na_2SiF_6
або CaF_2. При добуванні $(NH_4)_2SiF_6$ утворюється розчин цього продукту:

$$H_2SiF_6 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O; \quad (5)$$

$$H_2SiF_6 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiF_6 + H_2O + CO_2; \quad (6)$$

$$H_2SiF_6 + 3Ca(OH)_2 — 3CaF_2 + SiO_2 + 4H_2O. \quad (7)$$

При передозуванні лужних компонентів можуть відбуватися небажані реакції
з утворенням побічних продуктів:

$$H_2SiF_6 + 3Na_2CO_3 \rightarrow 6NaF + SiO_2 + H_2O + 3CO_2; \quad (8)$$

$$H_2SiF_6 + 6NH_4OH \rightarrow 6NH_4F + SiO_2 + 4H_2O. \quad (9)$$

Деяка стабільна частина домішок може утворитися і при дотриманні норм технологічного режиму, що зв’язано з локальним пересиченням у місці змішування реагентів у нейтралізаторі класичного типу (реактор з мішалкою).

II продовження додатку 9

V.

Виробництво, в якому утворюються ВЕР	Агрегат— джерело ВЕР	Найменування ВЕР (температура Г, кількість на 1 т продукту т або сировини V)	Питомий вихід на 1 т продукту (сировини), Г Дж/т	Напрямок утилізації
Виробництво знефторених фосфатів	Контактний апарат (типу КШ)	Теплота контактування	1,26—1,67	Виробляння пари в котлах-у тилізаторах
гідротермічним методом	Прожарювальні печі	Димові гази (Т=973 К, V=6580 м^3/т)	4,61	Добування пари в котлі-утилізаторі
методом циклонної плавки	Циклонна піч	Димові гази (Т=1773 К, V=7850 м^3/т)	10,89	Те саме
Виробництво жовтого фосфору	Рудно-термічна піч	Шлак (Т=1713 К, m=9 т/т)	12,56	Не використовується
		Феррофосфор (Т=1713 К, т=0,1 т/т)	0,13—0,17	Те саме

Додаток 10. Розрахунок матеріального і теплового балансів ХТС синтезу аміаку

Операторну схему одного з варіантів синтезу аміаку подано на рис. 13.5. Свіжа азотоводнева суміш (АВС) після компримування у компресорі I від 0,1 до 30 МПа надходить у змішувач II, де змішується з потоком 16. Потім АВС надходить у колону синтезу III, попередньо підігрівається у внутрішньому теплообміннику III^а за рахунок теплоти відхідних з каталізаторної коробки III^б газів. Газовий потік 7, що виходить з колони синтезу аміаку, спочатку охолоджується у водяному холодильнику IV, а потім в аміачному випарнику (холодильнику) VIII. Продукт (рідкий аміак) виділяється в конденсаторах V і IX. Інертні гази (Ar, CH_4), що нагромаджуються в ХТС, періодично видаляються шляхом виведення з циклу синтезу частини газу, що циркулює (потік 11) в апараті VI. Суміш, що циркулює, додатково стискується в компресорі VII. Параметри, що характеризують потоки, наведено в табл. 1.

Вихідними даними для розрахунку ХТС за спрощеною схемою процесу є: масова витрата, склад і температура вхідного потоку 1; тиск у системі температура навході і в реакційному просторі (каталізаторній коробці) колони синтезу; об’єм каталізатора; частка продувних газів; температура в сепараторах V і IX. На основі матеріального і теплового

балансів розрахуємо параметри проміжних і вихідних потоків ХТС.

Розглянемо математичний опис елементів ХТС. Вихідна АВС' стискується від

тиску P_1 до тиску P_2. При цьому $C^n = P_2/P_1$ (C = 3,5— допустиме стискування на одному ступені; n — число ступенів стискування);

$$n\,lnC = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right); \quad n=\frac{\ln(\frac{P_2}{P_1})}{lnC} = \frac{\ln(\frac{P_2}{P_1})}{1{,}253}$$

Відомо, що $T_2/T_1= (P_2/P_1)^{(\lambda-1)/\lambda}$, де $\lambda= c_p/c_V$ — показник адіабати; для даної ХТС λ=1,4.

Тоді

$$T_2 = T_1\,(P_2/P_1)^{0,285}.$$

У змішувачі II потік АВС змішується з потоком 16, в якому міститься сировина» що не прореагувала.

Таблиця 1. **Параметри основних потоків ХТС синтезу аміаку**

Номер потоку	Витрати, кмоль/год	Темпера-тура, К	Склад. молярні частки				
			H_2	N_2	NH_3	Інертні домішки	
						Ar	CH4
1	G_1	T_1	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5
2		T_2					
3	G_2	T_3	m_6	m_7	m_8	m_9	m_{10}
4		T_4					
5		T_5					
6	G_3	T_6	m_{12}	m_{12}	m_{13}	m_{14}	m_{15}
7		T_7					
8		T_8					
9	G_4	T_8	m_{16}	m_{17}	m_{18}	m_{19}	m_{20}
10	G_5	T_8	m_{21}	m_{22}	m_{23}	m_{24}	m_{25}
11	G_6	T_8					
12	G_7	T_8					
13		T_9					
14		T_{10}					
15	G_8	T_{10}	m_{26}	m_{27}	m_{28}	m_{29}	m_{30}
16	G_9	T_{10}	m_{31}	m_{32}	m_{33}	m_{34}	m_{35}

Рівняння матеріального балансу для змішувача II мають вигляд

$$G_2 = G_1 + G_9$$

$$H_2: \quad G_2m_6 = G_1m_1 + G_9m_{31}$$

$$N_2: G_2m_7 = G_1m_2 + G_9m_{32}; \quad G_2m_8 = G_1m_3 + G_9m_{33}$$

$$Ar, CH_4: G_2m_9 = G_1m_4 + G_9m_{34}; \quad G_2m_{10} = G_1m_5 + G_9m_{35}$$

Допускаючи, що питомі теплоємності потоків на вході у змішувач II і на виході з нього однакові, визначимо за спрощеним рівнянням його теплового балансу температуру вихідного потоку 3:

$$T_3 = (G_1T_2 - G_9T_{10})/G_2,$$

Рівняння матеріального балансу колони синтезу аміаку має вигляд:

$$\frac{dx}{dh} = \frac{kV_{\text{кат}}}{(1 - \text{c}_{\text{ін}})^{1,5}(10,1\text{P}_2)^{0,5}G_2 \times 22,4} \times S,$$

де $V_{кат}$ — об'єм каталізатора; x — вихід аміаку; h — відносна висота шару каталізатора; $c_{ін}$ — вміст інертних домішок у вихідному газі; k — константа швидкості синтезу аміаку:

$$k = 3,13 \times 10^{-5} \exp\left[39,14 - \left(\frac{20\,000}{T}\right)\right];$$

$$S = \left[\frac{x_p}{(1 - bx_p)^4} - \frac{x^2}{(1 - bx)^4}\right]\frac{(1 - bx)^{2,5}}{x}(1 + x)^3$$

x_p — рівноважний вихід аміаку:

$$x_p = 1 + \left[(1,54\sqrt{K_p})/10,1P_2)\right] - \sqrt{(1 + \frac{1,54\sqrt{K_p}}{10,1P_2})^2 - 1}$$

K_P — константа рівноваги реакції синтезу аміаку, що обчислюється за емпіричним рівнянням ізохори Ларсона — Доджа:

$$lg\sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943lgT + 1,257 \times 10^{-4}T - 1,8564 \times 10^{-7}T^2 - 2,206.$$

Вміст решти компонентів у газовій суміші можна визначити за ступенем переворення водню x_{H2}. Оскільки

$$x = \frac{m_8 + \left(\frac{2}{3}\right)m_6x_{H_2}}{z},$$

де $z = 1 — (2m_6x_{H2}/3)$ — зменшення об'єму реакційної суміші в результаті здійснення реакції синтезу аміаку, то можна записати

$$x_{H_2} = \frac{x - m_8}{2m_6(1 + x)/3}.$$

Отже,

$$m_{13} = x;\ \ m_{11} = \frac{m_6(1 - x_{H_2})}{z};$$

$$m_{12} = \frac{m_7 - (\frac{m_6x_{H_2}}{3})}{2};\quad m_{14} = \frac{m_{14}}{z};\quad m_{15} = m_{10}/z$$

Витрати газової суміші на виході з реактора дорівнюють: $G_3 = G_2z$.

В рівняннях теплового балансу підсистеми синтезу аміаку повинні враховуватися розподіл температури в трубному $T_{тр}$ і каталізаторному т просторі по висоті колони синтезу:

$$\frac{dT_{\text{пр}}}{dh} = -\frac{n_{\text{тр}}\pi D_{\text{тр}}\text{НК}_{\text{т}}}{\omega c_p}(T - \text{T}_{\text{тр}});\ \ \frac{dT}{dh} = \frac{Q_p dx}{c_p dh} + \frac{dT_{\text{тр}}}{dh},$$

де $n_{тр}$ — число труб, шт.; $D_{тр}$— діаметр труб, м; Н — висота шару

каталізатора, м; $K_т$ — коефіцієнт теплопередачі, кДж/(м^2•год•К); ω — лінійна швидкість подачі реакційної суміші в колону, м/с; $c_р$ — середня теплоємність суміші, яка прийнята такою, що дорівнює 30 кДж/(кмоль•К); $Q_р$ — тепловий ефект реакції синтезу аміаку, кДж/кмоль:

$$Q_р = 38\,276{,}7 + (23 + 35\,488{,}37T^{-1} + 19\,407{,}15 \times 10^6 T^{-3})\,P_2 + \\ + 22{,}35T + 10{,}55 \times 10^{-4}\,T^2 - 7{,}08 \times 10^{-6} T^3.$$

Початкова умова: h = 0; $T_{тр}(0) = T\,(0) = T_5 = 773$ К.

Гранична умова: $h_1 = 1$; $T_{тр}\,(1) = T_4 = 573...623$ К; $T_{тр}\,(1) = T_6$. Оскільки T_4 і T_5 задані, рівняння для обчислення $T_{тр}$ можна спростити. Приймемо:

$T_{тр} = T_5-(T_5—T_4)/h$. Тоді $dT_{тр}/dh=-\,(T_5 — T_4)$, що й буде виразом для обчислення $T_{тр}$.

Знаючи $T_{тр} = f/(h)$, можна визначити величину $n_{тр}$ при відомих значеннях решти змінних, що входять у рівняння для обчислення $T_{тр}$.

Математичний опис сепараторів допускає, що температури $T_{сеп}$ на виході з них задані. Вміст аміаку в суміші після конденсації визначається за формулою:

$$lgc_{NH_3} = 4{,}1856 + \lfloor 5{,}98788/(10{,}1P)^{0{,}5} \rfloor - \left(\frac{1099{,}544}{T_{сеп}}\right).$$

Звідси легко визначити m_{23} і m_{33}.

Тиск газової суміші після колони синтезу із-за зменшення об’єму внаслідок здійснення реакції і наступного зниження температури зменшується від $P_2 = 30$ до $P_3 \approx 27$ МПа. У циркуляційному компресорі VII суміш знову додатково стискується до $P_2 = 30$ МПа (від тиску $P_4 \approx 26$ МПа після подільника VI, це зниження тиску зумовлене конденсацією з газової фази аміаку і відведенням продувних газів). При компримуванні газу в компресорі VII температура суміші зростає від T_8 до T_9:

$$T_9 = T_8(P_2/P_4)^{0{,}285} = T_8 \times 1{,}041.$$

Після сепаратора IX тиск суміші практично не змінюється.

Вміст інертних домішок у рідкій фазі дорівнює нулю, тобто $m_{19} = m_{20} = 0$; $m_{29} = m_{30} = 0$.

Вміст аміаку у рідкій фазі визначимо за умови, що при T = 303 К в 1 кмоль NH_3 розчиняється 0,018 кмоль H_2 і 0,0065 кмоль N_2. При T = 268 К в 1 кмоль NH_3 розчиняється 0,011 кмоль H_2 і 0,0041 кмоль N_2. Отже

при T = 303К: $m_{16} = 0{,}018$; $m_{17} = 0{,}007$; $m_{18} = 0{,}975$;

при T = 268К: $m_{26} = 0{,}011$; $m_{27} = 0{,}004$; $m_{28} = 0{,}985$.

Для інших значень температур з інтервалу 268—303 К вміст відповідних компонентів у газовій фазі після конденсації можна знайти інтерполяцією.

Матеріальні баланси сепараторів: сепараторів:

сепаратор V:

$$G_3 m_{13} = G_5 m_{23} + G_4 m_{18};\; G_3 = G_4 + G_5$$

Звідки

$$G_4 = \frac{G_3(m_{13} - m_{23})}{m_{18} - m_{23}}; \qquad G_5 = G_3 - G_4 \qquad \text{V.}$$

Крім цього

$$m_{21} = A_1 m_{11} - A_1 m_{16};$$
$$m_{22} = A_1 m_{13} - A_2 m_{17};$$
$$m_{24} = A_1 m_{14} - A_2 m_{19};$$
$$m_{25} = A_1 m_{15} - A_2 m_{20};$$

де $A_1 = G_3/G_5$; $A_2 = G_4/G_5$.

Сепаратор IX:

де $A_3 = G_7/G_9$; $A_4 = G_8/G_9$.

Подільник потоку VI призначений для видалення із системи частини газу, що циркулює. Його матеріальний баланс має вигляд:

$$G_6 = \alpha G_5; \quad G_7 = G_5 — G_6,$$

де α — частка газів (продувних), що видаляються.

Теплові баланси теплообмінників III[a], IV і VIII складаються за звичайною методикою. Невідома температура T_7 дорівнює; $T_7 = T_6 - (T_4 - T_3)$. Температура T_{10} регулюється кількістю холодоагента.

З урахуванням математичного опису ХТС послідовність розрахунку її елементів має вигляд:

I(II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX).

Таблиця 2. **Вихідні дані і результати розрахунку ХТС синтезу аміаку**

Номер потоку	Витрачання, кмоль/год	Температура, К	Склад, молярні частки				
			H_2	N_2	NH_3	Ar	CH_4
1	2000	298	0,75	0,23	0	0,01	0,01
2	2000	298	0,75	0,23	0	0,01	0,01
3	4535	323	0,735	0,22	0,015	0,015	0,015
4	4535	600	0,735	0,22	0,015	0,015	0,015
5	4535	775	0,735	0,22	0,015	0,015	0,015
6	4074	805					
7	4074	497	0,64	0,18	0,12	0,02	0,03
8	4074	303					
9	226,7	303	0,018	0,007	0,975	0	0
10	3847	303					
11	1154,3	303					
12	2693	303	0,68	0,19	0,08	0,015	0,015
13	2693	315					
14	2693	268					
15	149	268	0,011	0,004	0,985	0	0
16	2538	268	0,72	0,20	0,03	0,025	0,025

Комплекс (II, III, IVу V, VI, VII, VIII, IX) перетворюється на розімкнуту

ХТС, якщо розірвати один з потоків, що входять в нього (наприклад, потік 16, який характеризується найменшою сумарною параметричністю).

Ітераційний розрахунок здійснюють за змінними G_9, m_{31}, m_{32}, m_{34}, m_{35}. Розрахувати підсистеми I, IV і VIII можна після розрахунку ХТС. Тому остаточну послідовність розрахунку ХТС можна подати у вигляді

[ІБ, II, III, V, VI, IX] I, IV, VIII,

де ІБ — ітераційний блок, у якому задаються початкові наближення значень параметрів розірваного потоку і зводяться до мінімуму їх непогодженості.

Значення вихідних даних і результати розрахунку ХТС синтезу аміаку подано в табл. 2.