



Пříloha 1

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ДЛЯ РАСЧЕТА В MICROSOFT OFFICE EXCEL.

Профессор П. Дитл
Профессор Й. Скршиванэк



Содержание

ВВЕДЕНИЕ:

Принятие решения.

Рабочие инструменты для принятия решений.

Полная характеристика системы.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ:

Что такое «Технологический план»?

Что такое баланс?

Что такое элемент?

Что такое граница балансной системы?

Что такое временной интервал уравнения?

Что такое количество вещества?

Что такое непрерывный процесс?

Почему энтальпический, а НЕ энергетический баланс?

Чем отличается материальный баланс от энтальпического?

Энтальпический баланс.

Формулировка решения задачи.

Сколько уравнений определяет поведение системы?

Возможности решения модели.

МЕТОДИКА СОСТАВЛЕНИЯ И РЕШЕНИЯ МОДЕЛИ

Решение системы «уравнение-модель»

Общая информация:

1. Сущность процесса и информация, доступная о нем.
2. Блок-схема процесса и формулировка блоков баланса, матрица инцидентности.
3. Инвентаризация элементов в токах и их формулировка.
4. Основа расчета и перерасчет заданных потоков и их состава.
Эталонный ток – основа расчета. Перерасчет
5. Химическая реакция, определение количества независимых химических реакций.
6. Таблица заданных величин и матрица коэффициентов.
7. Формулирование дополнительных соотношений. Энтальпический баланс.
8. Условия решаемости системы.
9. Решение системы уравнений методами линейной алгебры с выгодой использования Microsoft EXCEL
10. Таблица решений, содержащая полную характеристику системы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Список решенных проектов от авторов

Решенные задачи – файлы EXCEL

Пример 1: Производство соды с помощью программы „Solvay“

Пример 2: Производство порошкового железа

Пример 3: Производство стирола из этилбензол

Пример 4: Каталитическая оксидация SO_2 в SO_3



ВВЕДЕНИЕ

Принятие решения

Опыт и практика принесли познания о том, что материальный и элементарный баланс являются действенными инструментами для принятия решений. В понятие «принятие решения» мы будем включать следующие действия:

- Определение параметров линий и единичных аппаратов при их проектировании.
- Адаптация линии к изменению состава сырья.
- Адаптация линии к изменению требований качества (состава) продукта.
- Диагностика отказов во время работы линии и поиск причин отказа.
- Контроль или замена измеряемых величин путем расчета этих величин и использование этого принципа для более легкой регуляции и реализации рядовых или подтверждающих измерений.
- Оптимизация работы линии и поиск рабочих альтернатив методом: «Что случится, если...?»
- Инструктаж и обучение обслуживающего персонала.

Этот перечень не является абсолютно полным, но дает нам представление о значении понятия «принятие решения».

Рабочие инструменты для принятия решений

Для принятия решения, относящегося к каким угодно процессам нам понадобится количественная модель. Эта деятельность представлена как проектирование нового процесса (или его модификация) или отладка настоящего процесса. Эта модель могла бы дать нам возможность изучить изменения поведения системы при изменении вводных условий, то есть искать ответ на вопрос: «что случится, если...?» Эта модель есть необходимым предположением для действительного количественного экономического анализа системы. Необходимо постоянно помнить, что количественная модель должна быть точной. Это значит, что для определенных величин определяющих параметров мы получим всего одно-единственное решение. При использовании эмпирических параметров таких, как например: КПД, доходность, регулируемые константы, гарантируемые производителем устройства и т.д. необходимо уделять максимальное внимание точному определению этих величин. Таким образом, использование эмпирических коэффициентов ограничено для случаев, когда эти коэффициенты содержат погрешность от идеального поведения, выражают КПД процесса или изменяют теорию для реального поведения аппарата. Эти регулируемые параметры часто являются предметом know-how. В каждом случае, в основе модели лежат точные элементарный и энтальпический баланс. Количественная модель процесса таким образом создает надежную основу экономической модели системы, которая и есть конечным инструментом, служащим менеджменту для принятия решения.

Для процессов, ориентированных химической реакцией и теплообменом, в качестве точной модели мы можем использовать закон о сохранении массы и энергии. На основе этой модели для данного процесса возможно составить элементарный и энтальпический баланс и получить полную характеристику системы.



Полная характеристика системы

Элементарный баланс служит нам еще и для того, чтобы для всех токов, которые фигурируют в технологическом процессе, мы получили их комплексную характеристику. Эта информация необходима как для проектировщика так и для управляющего рабочим процессом. Полная характеристика содержит следующие данные:

- Откуда и куда ведет ток – этим характеризуется направление тока и его ориентация
- Величина тока, выраженная как масса за единицу времени (например кг/с) или моль за единицу времени (моль/с)
- Какие элементы содержатся в токе и какова их доля – это выражается как массовая или молярная доля в данном токе. Способ выражения состава тока должен быть неизменным относительно температуры и давления.
- В случае энтальпического баланса на каждый ток оказывает влияние давление и температура.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Если нам известны состав, температура и давление какого-то тока, то благодаря этому появляется возможность:

- Определить какой угодно интенсивный параметр этого тока, коими являются плотность, вязкость, поверхностное напряжение.
- Определить складывается ли ток из одной или более фаз и в каков состав этих фаз.

В общем, мы можем утверждать, что все интенсивные физические величины являются функцией состава, температуры и давления. У жидкой и твердой фазы влияние давления на интенсивные параметры обычно пренебрегаемо. У идеальных газов изменение энтальпии от давления - нулевое. С более выраженной зависимостью энтальпии от давления мы встретимся лишь у тех токов, которые находятся в двухфазовой области. Из этого мы можем заключить, что:

- Состав токов должен соответствовать элементарному балансу
- Температура тока должна соответствовать энтальпическому балансу
- Давление тока не является объектом балансных расчетов. Если нам нужно его значение (к примеру, для определения в какой фазе находится ток – в газообразной или жидкостной) необходимо его установить.

Что такое технологический план (ТП)?

Технологический план складывается из схемы токов анализированного процесса и из полной характеристики системы. Он не включает в себя конструирование и проектировку аппаратур и трубопроводов. ТП складывается из следующих шагов:

- Макет схемы токов процесса.
- Определение элементов в единичных токах.
- Составление балансных уравнений.

Таким образом, мы получим отсутствующие данные для полной характеристики системы. Технологический план – это рабочий инструмент для принятия решений.



Что такое баланс?

Мы можем определить баланс какой угодно экстенсивной величины, то есть величины, нумерическое значение которой меняется в зависимости от размеров системы. К этой категории относится масса, объём, внутренняя энергия, энтропия и т.д.

Интенсивные величины – наоборот, не зависят от величины системы. Ими, например, являются плотность, температура, вязкость, удельное тепло, цвет, твердость и т.д.

В рамках определяемых границ балансной системы и временного интервала, в течение которого мы проводим расчет, для рассчитываемой экстенсивной величины справедливо следующее отношение:

Вход + Источник = Продукт + Аккумуляция

- Вход – это множество балансной экстенсивной величины, которое вступает через границу рассчитываемой системы внутрь за временной интервал, для которого мы проводим расчет.
- Источник – это множество балансной экстенсивной величины, которое возникает внутри границ системы за рассчитываемое время. Если экстенсивная величина исчезает, то это выражено как источник, с отрицательным знаком.
- Продукт – это множество балансной экстенсивной величины, которое выходит из границ наружу рассчитываемой системы за временной интервал для которого мы проводим расчет.
- Аккумуляция – это изменение множества балансной экстенсивной величины внутри рассчитываемой системы за рассчитываемый период.

Введение аккумуляционного члена позволяет нам рассчитывать все экстенсивные величины – даже те, для которых не действует закон о сохранении (энтропия, эксергия, элементы, поддающиеся химическим реакциям и т.д.). Для применения балансного отношения нужно точно определить понятия, которыми рассчитываемое отношение оперирует.

Перед каждым мы должны точно определить три понятия:

- Экстенсивная балансная величина.
- Граница балансной системы.
- Временной интервал, для которого мы рассчитываем баланс.

Что такое элемент?

Экстенсивную балансную величину в следующей части мы будем называть элементом. Элементами могут быть:

- Чистые химические соединения такие как: метан, серная кислота, вода, кислород – те, которым мы можем назначить молярную массу.
- Полимеры – химически чистые вещества, которые не имеют точно определенную молярную массу.



- Вещества, представляющие группу химических соединений как например жиры, силикаты, углеводороды C_4+ .
- Вещества, химически не специализируемые как нерастворенный в воде остаток, вещества с плотностью меньшей, чем вода, субстрат в биореакторах.
- Элемент мы можем определить и как частицу размером от 50-и до 100-а мкм или как частицу НЕ белого цвета.

При определении элемента необходимо точно определить метод, с помощью которого определяется элемент. Различия в методиках, используемых для определения элементов, могут вести к серьезным несоответствиям. Например, недостаточно охарактеризовать элемент просто содержанием воды в твердой фазе, которой является сыпучее вещество. Вода может быть на поверхности частиц, в случае пористости может быть привязана к внутренней поверхности частиц. Если элементы имеют кристаллическую природу, то это может быть кристаллизованная вода, а может быть, в случае некоторых элементов, и химически связанная вода. Исходя из метода определения содержания воды, результаты могут отличаться на порядок.

Это справедливо и для элементов, определенных размерами. Различных результатов мы достигнем, если мы будем определять долю частиц определенного размера таким образом, что будем измерять соотношение частиц определенного размера, измерением наибольшего размера частиц под микроскопом, сепарацией через сито или измерением разложения величины частиц седиментационным методом.

Что такое граница балансной системы?

Границу балансной системы нужно определить так, чтобы элемент мог проникать или покидать систему, только пересекая ее. Граница системы не обязательно должна соответствовать корпусу аппарата. Системой может и мнимый объем, находящийся внутри аппарата. Очень часто этим способом определяется и дифференциальный объем, что является системой, имеющей в прямоугольных координатах размеры dx , dy и dz . В этом случае, балансное отношение элемента приведет к уравнению с парциальными производными.

Балансная система не обязана соответствовать одиночным аппаратам. Для упрощения расчета баланса аппаратов возможно их объединение. Хотя этим и возможно снизить количество вводимых данных, необходимых для проведения балансного расчета, одновременно теряется возможность получить дополнительную информацию. Если мы объединим аппараты (например испаритель и кристаллизатор), то существует возможность потерять данные о свойствах сгущенного раствора, вступающего в кристаллизатор, которая является необходимой для проектирования испарителя. Возможен и обратный принцип – вместо общего баланса дистилляционной колонны возможно рассчитать одиночные балансы для каждой ее части.

Что такое временной интервал баланса?

Если мы поделим все члены балансного отношения на длину временного интервала, то получим количество вещества в единицу времени. Эту величину ты



можем обозначить как ток. Балансное отношение для каждого элемента мы можем записать следующим образом:

Входящий ток + Источник за единицу времени = Выходной ток + Скорость аккумуляции

Источник элемента за единицу времени (скорость элемента) мы можем представить, как вымышленный (фиктивный) ток, который входит в систему, не пересекая при этом ее границу. Может иметь как положительную (элемент возникает) так и отрицательную (элемент исчезает) величину.

Аккумуляцию за единицу времени мы можем обозначить как скорость аккумуляции - что есть изменение количества балансного элемента в системе с течением времени. Конечный вид балансного отношения приобретает следующий вид:

Входящий ток элемента + Фиктивный ток элемента = Выходной ток элемента + Скорость аккумуляции элемента

Что такое количество вещества?

Для достижения выше приведенного отношения нам необходимо знать ток элемента за единицу времени. Обычно, мы не имеем возможности измерить непосредственно ток элемента. В большинстве случаев, мы измеряем общий ток и его состав. С помощью этих данных у нас появляется возможность рассчитать ток элемента.

Если элементом является дифференциальный размер частиц, величина тока рассчитывается как произведение общего тока частиц и относительной частоты появления частиц в наблюдаемом часовом промежутке. При уменьшении интервала величины частиц до нуля, мы достигнем дифференциального и интегрального описания, известного в литературе как баланс популяции.

Требуется, чтобы нумерическая величина тока элемента была инвариантной относительно температуры и давления. Это требование исключает то, что бы общий ток выражался как объем за единицу времени. Остается возможность выразить токи элементов как масса или множество (количество единиц) – например килограммы муки и количество яиц за единицу времени.

Следующим требованием является наличие возможности для переводить массу в множество (количество единиц) и наоборот. Подход является точным только тогда, когда каждая единица имеет точно такую же массу, как и все остальные. В точности это справедливо только для молекул. Молекулы слишком малы для того, чтобы мы могли их исчислять. Мы знаем, что один киломоль любого вещества содержит одинаковое количество молекул, отвечающих числу Авогадро, которое равно 6.0221367×10^{26} . Если нам известна молярная масса для какого-то элемента, мы можем пересчитать ее количество в массу и наоборот. Если для какого-то элемента нельзя определить молярную массу, то у нас останется возможность оперировать ее массой (кг).



В результате, мы будем выражать долю элемента в токе только как массовую или молярную в зависимости от того, если общий ток выражен в единицах кмоль/с или кг/с.

В рядовой промышленной или торговой практике мы часто встречаемся с определением содержания в объёмных процентах. К какой неоднозначности это может привести – нам расскажет следующий пример:

Содержание алкоголя в обычно продаваемом роме декларирован на этикетке как 38% объёма. Предполагаем, что это характеризует раствор, который возник смешиванием 38 объёмных долей этанола и 62 объёмных долей воды. Если мы проводим процедуру смешивания при разных температурах, то, как показывает следующая таблица, возникают растворы с разным фактическим содержанием алкоголя.

Пример:

Декларируемый состав рома: 38% алкоголя

Состав рома с объёмной долей 38% в массовых долях при разной температуре

Температура	Кг/м ³		м ³ /кг		Массовая доля %		Объёмная доля %
	Этанол	Вода	Этанол	Вода	Этанол	Вода	Этанол
0	806	999,8	0,001241	0,001000	33,07	66,93	38
10	798	999,6	0,001253	0,001000	32,85	67,15	38
20	798	998,2	0,001267	0,001002	32,64	67,36	38
30	781	995,6	0,001280	0,001004	32,47	67,53	38
40	772	992,2	0,001295	0,001008	32,29	67,71	38
50	763	988,0	0,001311	0,001012	32,13	67,87	38
60	754	983,2	0,001326	0,001017	31,97	68,03	38
70	745	977,7	0,001342	0,001023	31,83	68,17	38

ТАБЛ.1

Измерения, проведенный при смешивании воды при температуре 0°C и этанола при 70°C (температура этанола практически соответствует температуре кипения)

Кг/м ³		м ³ /кг		Массовая доля %		Объёмная доля %
Этанол	Вода	Этанол	Вода	Этанол	Вода	Этанол
745	999,8	0,001342	0,001	31,35	68,65	38

ТАБЛ. 2

Налоговая инспекция не выразила своего мнения к этому случаю.

Относительное отклонение максимальной и минимальной величины выше, чем 5%. Для себя же мы можем заключить, что и далее для величины тока мы будем использовать только количество в кмоль/с или кг/с. Этому отвечает выражение состава в первом случае с помощью молярного отношения кмоль/∑кмоль или массового отношения кг/∑кг во втором случае.

Таким образом, выбранные параметры тока будут отвечать системе СИ. В энтальпическом балансе далее используются энергетические выражение токов такие как: кВт (кДж/с)

Необходимо обратить внимание на то, что существуют еще и другие возможности для выражения содержания, которое было бы инвариантно относительно температуры и давления – например относительная малярная доля и т.д. Перевести эти величины в молярную или массовую долю не представляет проблемы.

**Абсолютная концентрация****Молярная концентрация**

Молярная концентрация элемента в смеси

$$c = \frac{n_j}{V} [\text{kmol} \times \text{m}^{-3}] \quad (1)$$

Молярная плотность

$$c = \sum_{j=1}^N c_j \quad (2)$$

Молярная доля

$$X_j = \frac{c_j}{c} = \frac{n_j}{n}; \quad (3)$$

$$\sum_{j=1}^N x_j = 1 \quad (4)$$

Молярная доля (газы)

$$c_j = \frac{n_j}{V} = \frac{p_j}{RT} \quad (5)$$

$$y_j = \frac{c_j}{c} = \frac{p_j}{p} \quad (6)$$

$$p = \sum_{j=1}^N p_j \quad (7)$$

В непрерывно работающих устройствах мы должны считаться с токами элементов вместо концентраций. Молярная доля y_j равна объёмной доле, так как каждый киломоль идеального газа занимает 22.4 л. при нормальных условиях.

Массовая концентрация

Плотность элемента A в смеси или абсолютная концентрация элемента

$$\rho_j = \frac{m_j}{V} [\text{kg} \times \text{m}^{-3}] \quad (8)$$

Плотность смеси

$$\rho = \sum_{j=1}^N \rho_j \quad (9)$$

Массовая доля

$$\omega_j = \frac{\rho_j}{\rho} = \frac{m_j}{m} \quad (10)$$

$$\sum_{j=1}^N \omega_j = 1 \quad (11)$$

Концентрация сильно разбавленных растворов или смесей выражается с помощью единиц миллионной и миллиардной доли (ppm и ppb). У твердых и жидких веществ эти две концентрации эквивалентны массовой доле, в газообразных смесях – молярной доле, относящейся к 106 единицам (ppm) и к 109 единицам (ppb).



Относительная концентрация

Относительная массовая доля элемента A в двухэлементной смеси

$$\tilde{X}_A = \frac{m_A}{m_B} \quad (12)$$

Относительная молярная доля

$$X_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_B/M_B} = \frac{M_A}{M_B} \tilde{X}_A \quad (13)$$

Эти уравнения выгодны для использования в системах, которые содержат инерт, но также их использование возможно в двухэлементных системах.

Что такое непрерывный процесс?

Аккумуляция элемента в системе – это изменение множества балансной величины (задержки). Если процесс происходит непрерывно и в стабильном состоянии, то изменение задержки и ее состава с течением времени равно нулю, а скорость изменения тоже нулевая.

В системах осадочного типа обычно используется аккумуляция массы. Если мы выберем временной интервал баланса намного больше, чем период цикла, то мы можем принять во внимание прогноз нулевой скорости аккумуляции. Если мы выберем любой другой, насколько угодно больший балансный период, то аккумуляция системы будет выражена состоянием задержки в системе на конце балансного периода минус задержка в начале балансного периода. Ее максимальным значением может быть разность между наибольшей и наименьшей задержкой. Если же мы выберем балансный период настолько большой, что сможем пренебречь максимально возможной аккумуляцией относительно входящего и выходящего тока за балансный период, то станет возможным считать непрерывными и осадочные процессы, и, соответственно, их скорость аккумуляции будет нулевой.

Полная характеристика системы не упоминает ничего о размерах одиночных аппаратов и поэтому уравнения, которые мы используем для расчета баланса, не содержат параметры аппаратур. Все же, для расчета скорости аккумуляции, необходимо знать задержку, что и является одним из параметров аппаратуры. Поэтому, наш интерес сосредоточен на непрерывные и периодические осадочные процессы, когда скоростью аккумуляции мы можем пренебречь.

Плотность тока элемента

Ток массы = плотность тока x площадь

Токи элементов (j) в потоках (i) возможно выразить либо как массовые или концентрационные токи \dot{n}_{ij} или \dot{m}_{ij} или как произведение токов потока (i) концентраций элемента (j): $\dot{n}_i x_{ij}$ или $\dot{m}_i w_{ij}$

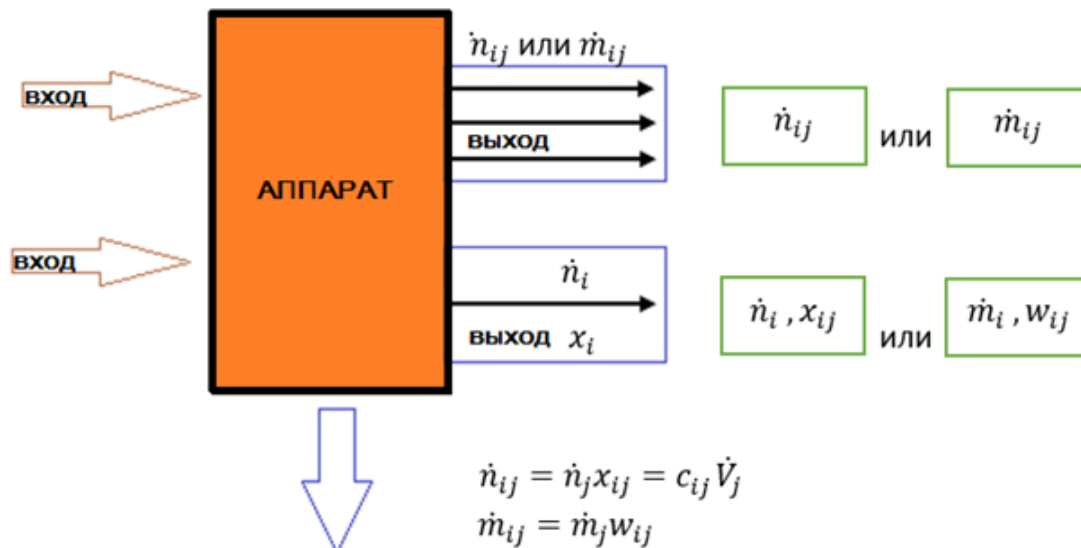


РИС.1

Что такое источник j-элемента, созданного химической реакцией?

Стехиометрия, стехиометрические коэффициенты



A, B – реагенты R, S – продукты
 $\nu_A, \nu_B < 0$ $\nu_R, \nu_S > 0$

Скорость химической реакции

$$r = f(t) \text{ [кмоль/м}^3 \text{ x с]} \quad (15)$$

Скорость элементарного преобразования компонентов R_A, R_B, R_R, R_S r [кмоль/м³ x с] имеет одинаковые значения для одной химической реакции, температуры и давления.

R_j имеет одно значение для каждого компонента i , в случае нескольких реакций, выражается следующим отношением.

$$R_j = \sum_{k=1}^K \nu_{jk} r_k \text{ [кмоль/м}^3 \text{ x с]} \quad (16)$$

Соотношение между r и R

$$r = \frac{R_j}{\nu_j} = \frac{R_A}{\nu_A} = \frac{R_B}{\nu_B} = \frac{R_R}{\nu_R} = \frac{R_S}{\nu_S} \quad (17)$$



Баланс массы

Аккумуляция = Вход – Выход + Источник

Баланс массы при устойчивом состоянии

$$\sum_{j=1}^J \dot{n}_{ij} - \sum_{j=1}^J \dot{n}_{ij} + V \sum_{k=1}^K \nu_{ij} r_k = 0 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] \quad (18)$$

- j*- Компонент
- i*- ток
- K*- Реакция
- V*- Реакционный объем
- $r_{mk} = V \cdot r_k$

Скорость тока каждого компонента может быть представлена как производная выше приведенных концентраций. Если мы сделаем это, то получим следующий комплект неизвестных параметров. Например: $\dot{n}_{ij} = \dot{n}_j x_{ij}$. При подстановке мы получим следующий баланс (*):

$$\sum_{j=1}^J \dot{n}_j x_{ij} - \sum_{j=1}^J \dot{n}_j x_{ij} + \sum_{k=1}^K \nu_{ik} r_{mk} = 0 \quad (19)$$

Входы и выходы мы можем выразить в матрице инцидентности (МИ). Входящие токи имеют коэффициенты +1, выходящие -1. Токи, не имеющие ничего общего с реакцией имеют коэффициент 0.

$$\sum_{j=1}^J \text{МИ} \cdot \dot{n}_{ij} - \sum_{k=1}^K \nu_{ik} r_{km} = 0 \quad (20)$$

Для каждого блока количество балансов равно количеству элементов, к этому блоку относящихся.

Пример: 2 реакции, 4 элемента и 3 тока.

$$A = 1 = i; B = 2; R = 3; S = 4$$



РИС. 2

Реакция 1: $A+2B \rightarrow R$

$$k_1 \quad \nu_{A1} = -1; \nu_{B1} = -2; \nu_{R1} = 1$$

Реакция 1: $A+R \rightarrow 0,5S$

$$k_2 \quad \nu_{A2} = -1; \nu_{B2} = 0,5; \nu_{R2} = -1$$



$$\begin{aligned}
 \text{A: } \dot{n}_{11} - \dot{n}_{13} + (-1)r_{m1} + (-1)r_{m2} &= 0 \\
 \text{B: } \dot{n}_{22} - \dot{n}_{23} + (-2)r_{m1} &= 0 \\
 \text{R: } \dot{n}_{32} - \dot{n}_{33} + (+1)r_{m1} + (-1)r_{m2} &= 0 \\
 \text{S: } -\dot{n}_{43} &+ (0,5)r_{m2} = 0
 \end{aligned} \tag{21}$$

Баланс в массовых единицах кг/с

Умножением функции (*) на нумерическую величину масс мы получим:

$$\sum_{j=1}^J \text{МИ} \cdot m_{ij} - \sum (v_{ik}M_i) \cdot r_{mk} = 0 \tag{22}$$

То есть, для Примера мы получим:

$$\begin{aligned}
 \text{A: } \dot{m}_{11} - \dot{m}_{13} + (-1)M_1r_{m1} + (-1)M_1r_{m2} &= 0 \\
 \text{B: } \dot{m}_{22} - \dot{m}_{23} + (-2)M_2r_{m1} &= 0 \\
 \text{R: } \dot{m}_{31} - \dot{m}_{33} + (+1)M_3r_{m1} + (-1)M_3r_{m2} &= 0 \\
 \text{S: } \dot{m}_{43} &+ (0,5)M_4r_{m2} = 0
 \end{aligned} \tag{23}$$

Для решения данной системы нам нужно определить количество независимых переменных. Количество независимых переменных обозначается как «n_x»

$$\begin{aligned}
 n_x &= \text{количество ненулевых элементов в ТД} + \text{количество независимых реакций} \\
 n_x &= \qquad \qquad \qquad 8 \qquad \qquad \qquad + \qquad \qquad \qquad 2 \qquad \qquad \qquad = 10 \tag{24}
 \end{aligned}$$

Таблица данных (ТД)

Элемент	Ток		
	1	2	3
A	1	1	1
B	0	1	1
R	0	1	1
S	0	0	1

ТАБЛ. 3

Количество независимых балансов равно сумме компонентов, относящихся к каждой единице. В данном случае у нас один аппарат – поэтому:

Количество балансов равно 4

*Или: Количество балансов = (ТД*ТРАНСП(ABS(МИ)))*

Дополнительные условия (ДУ)

$$\text{ДУ} = n_x - \text{количество балансов} = 10 - 4 = 6 \tag{25}$$



Типы ДУ:

1) *Эталонный ток (используется всегда)*
 2) *Концентрация каждого компонента в каждом потоке*

$$x_{B2} = \frac{\dot{n}_{B2}}{\dot{n}_{B2} + \dot{n}_{A2} + \dot{n}_{R2}} \Rightarrow x_{B2}\dot{n}_{A2} + (1 - x_{B2})\dot{n}_{B2} + x_{B2}\dot{n}_{R2} = 0 \quad (26)$$

3) *Отношение потоков*

а) Конверсия

$$X_A = \frac{\dot{n}_{A1} - \dot{n}_{A3}}{\dot{n}_{A1}} \Rightarrow \dot{n}_{A1}(1 - X_A) + \dot{n}_{A3} = 0 \quad (27)$$

б) Избыток элемента в химической реакции

Избыток элемента В составляет 10%

$$1,1 = \frac{\dot{n}_B}{\dot{n}_A(-\nu_B)} \Rightarrow 1,1\dot{n}_A(-\nu_B) - \dot{n}_B = 0 \quad (28)$$

в) Химическое равновесие для обратимой реакции



РИС.3

Химическое равновесие можно рассчитать с помощью:

а) эмпирических формул, полученных и подтвержденных на основе лабораторных и промышленных экспериментов.

б) На основе минимализации энергии Гибса. Подходящим способом является использование экселя, с функцией поиска решения, которая позволяет решить систему с более чем одной возвратной реакцией.

в) С помощью коэффициентов скорости обеих реакций.

г) Физическое уравнение для двух фаз

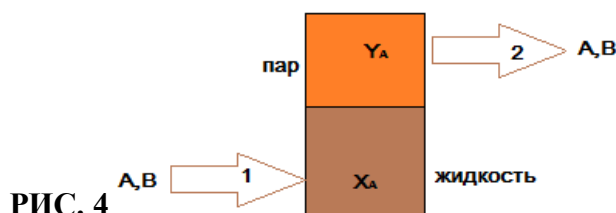


РИС. 4



Коэффициент разделения $k = \frac{\dot{n}_{A2}}{\dot{n}_{A1}} \Rightarrow k\dot{n}_{1A} - \dot{n}_{2A} = 0$ (30)

д) Давление насыщенного пара при известной температуре

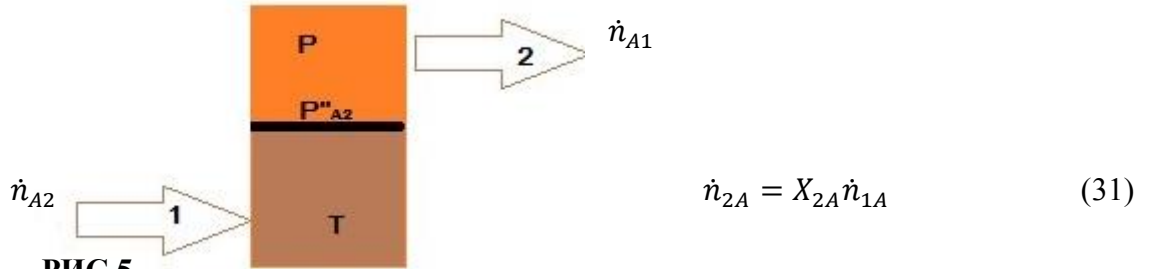


РИС.5

$$\log p'' = A - \frac{B}{t+C} \quad (32)$$

$$c_{2A} = \frac{p''_{2A}}{RT} \quad x_{2A} = \frac{c_{2A}}{c} = \frac{p''_{2A}}{p} \quad (33)$$

е) Рециркуляция

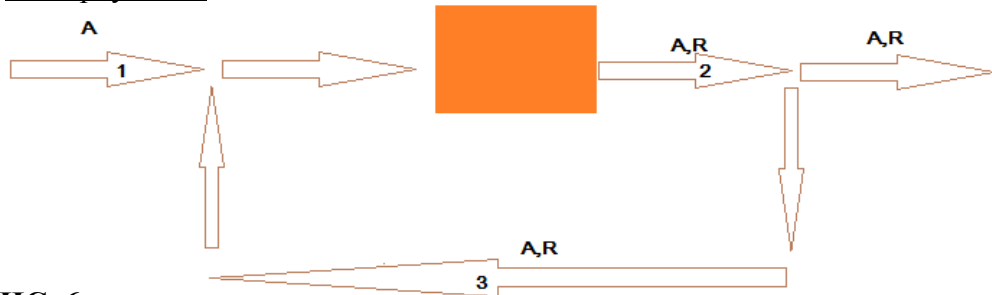


РИС. 6

$$\xi = \frac{\dot{n}_{2A} + \dot{n}_{R2}}{\dot{n}_{A3} + \dot{n}_{R3}} \Rightarrow \xi \dot{n}_{A3} - \dot{n}_{A2} + \xi \dot{n}_{R3} - \dot{n}_{R2} \quad (33)$$

ж) Тепловой (энтальпический) баланс

з) Специальные условия

Решение системы главных уравнений:

Мы получаем квадратную матрицу коэффициентов (А) и решением будет: Произведение ((ИНВЕРСИЯ (А));(вектор правых сторон Б))

$$X=A^{-1}B \quad (34)$$

Баланс веществ технологической линии, включающей два и более аппарата (единицы, блоки)

Способ расчета практически такой же, но нужно рассчитать материальный баланс для всех элементов и, также, определить для них дополнительные условия (рекомендуется изучить обучающие примеры – «грибы» и «сода»)



Симуляция работы технологической линии

Стоит заметить, что выше описанные энтальпические (элементарные) балансы представляют симуляционную модель, которая, однако, применительна только в тех случаях, когда дополнительные условия выполнены. На практике это возможно при проектировании новой линии, калибровка которой будет соответствовать рассчитываемым балансам.

Следующая группа проблем – это поведение и симуляция работы существующей линии, когда концентрация и иные условия выходного продукта из аппарата зависят от настоящей калибровки. В таких случаях для создания модели мы основываемся на:

- а) Возможных расчетах для каждого аппарата, отталкивающихся от их условий эксплуатации и калибровки.
- б) Нивелировании эффекта калибровки моделированием точных условий для конкретного случая.
- в) Удобстве отдельного расчета модели для каждого аппарата и последовательности, соответствующей токам элементов.

Это легко в случае отсутствия рециркуляции. В случае ее наличия нам придется использовать метод итераций.

Энтальпические балансы

Почему энтальпический, а не энергетический баланс?

Потенциальная энергия

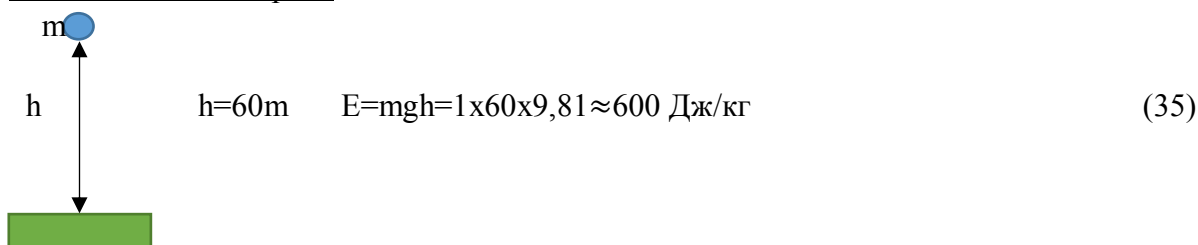


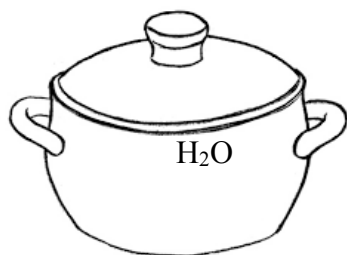
РИС. 7

Кинетическая энергия



РИС. 8

$$E=1 \times (108000/3600)^2 \times 0,5 \approx 450 \text{ Дж/кг} \quad (36)$$

Энергия для нагрева**РИС. 9**

$$E=1 \times 4,180 \times 1 \times 0,5=4180 \text{ Дж/кг}$$

(37)

Сравнение для 1кг: Потенциальная – 600 Дж
Кинетическая – 450 Дж.
Нагрев – 4150 Дж

Изменение энергии для 1 кг воды на $0,5^\circ\text{C}$ соответствует увеличению массовой скорости потока на 65 кг/с или подъему 1 кг воды на 213м. Такие изменения кинетической или потенциальной энергии редко встречаются в химических устройствах. Исключением являются лишь производящие энергию устройства – например турбины.

В целях расчета баланса мы можем пренебречь потенциальной и кинетической энергией потоков и заменить их энтальпическим балансом.

Это имеет такую же выгоду, как и то, что мы бы могли вести расчеты без учета скорости аккумуляции. С целью расчета кинетической и потенциальной энергии тока в данном месте, нам необходимо знать диаметр трубопровода и его высоту над землей, что является параметрами оборудования, но не характеристиками системы. Нам не потребуются эти параметры для расчета энтальпии тока и, следовательно, мы заменим общий тепловой баланс энтальпическим. Неточность, которая появляется при этом может быть пренебрегаема в абсолютном большинстве случаев.

Что такое энтальпия?

Это параметр, характеризующий теплосодержание соединения или смеси при данном состоянии. Официально используется единица 1 кал энергии на 1 грамм воды, нагреваемой на 1 Кельвин.

Энтальпия не существует и она не измерима. Измеритель энтальпии не существует. Она имеет относительный характер и всегда относится к какому-то состоянию.

Что такое стандартное состояние? Обычно – это представление какой-либо среды и компонентов, находящихся в нормальных условиях ($T=298,15 \text{ K}$ и $P=101,325 \text{ кПа}$). Например: жидкое или газообразное состояние. В нормальных условиях энтальпия компонента равна нулю.

Как энтальпия зависит от давления? Она не зависит от давления, но зависит от температуры (это справедливо только для идеального газа).

**Как мы можем изменить энтальпию?**

- 1) **Смешивание** – тепло, выделяемое при: смешивании, диссоциации, гидратации, ионизации



При растворении выделяется тепло – около 10 кДж/кмоль. При смешивании идеальных газов энтальпия не меняется.

2) Нагрев

Энтальпия компонентов:

$$dh = c_{pj}(T)dT \Rightarrow \Delta h = \int_{T_0}^T c_p(T)dT \quad (39)$$

$$c_p = A + B T + C T^2 + D_0 T^3 \quad (40)$$

$$\Delta h = \int_{T_0}^T (A + B T + C T^2 + D_0 T^3)dT \quad (41)$$

$$\Delta h = A T + \frac{B T^2}{2} + \frac{C T^3}{3} + \frac{D_0 T^4}{4} - \Delta H_i^0 \quad (42)$$

ΔH^0 – дана для нормальных условий ($T = 273,15\text{K}$)

$$\Delta H^0 = A \cdot 273,15 + \frac{B \cdot 273,15^2}{2} + \frac{C \cdot 273,15^3}{3} + \frac{D_0 \cdot 273,15^4}{4} \quad (43)$$

При расчете нужно быть аккуратным в отношении единиц c_p [кДж/кг]

Энтальпия смеси газов:

$$\Delta h_{\text{смеси}} = \sum_{j=1}^C h_j y_j \quad (44)$$

$$\text{Где: } \sum_{j=1}^C y_j = 1 \quad (45)$$

C – количество компонентов

Для простоты расчета и переноса данных проф. Дитл создал несколько файлов с наиболее нужными данными, позволяющими делать «импорт» в рамках одной программы EXCEL и минимизировать количество ошибок при переписывании:

- «Термоданные», содержащие физические параметры и константы
- «Макрос» – позволяет прямой расчет с использованием индекса компонента, в зависимости его фазы (0-газ, 1-жидкость)
- «Праусниц» - Данный из книги Праусница «Свойства газов и жидкостей» – 5-ое издание), переведенные в EXCEL

Кроме того, проф. Дитл рекомендует www.nist.gov как наиболее уважаемый источник, позволяющий прямой импорт данных без переноса их в EXCEL.



3) Изменение фаз:

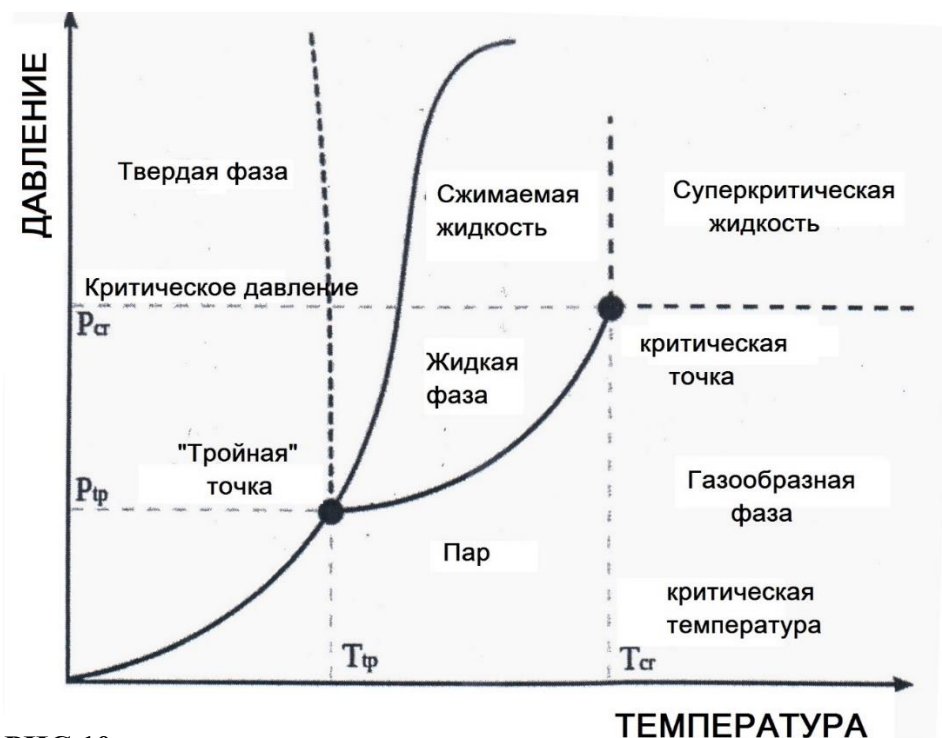


РИС.10

Здесь находится источник данных о c_p для жидкостей. Следовательно, нам следует начать с газов при нормальных условиях как описано в рисунках выше.

4) Химические реакции

Мы можем рассчитать тепло от химической реакции из стандартного тепла образования $-H_{обр}$ и стехиометрических коэффициентов ν_{ij} , которые имеют негативные знак в случае, если это реагенты и позитивные, если это продукты реакции.

$$\Delta h_p = \sum_{j=1}^C \nu_{ij} H_{обр j} \quad (46)$$

Аналогично, в случае наличия K реакций:

$$\Delta h_p = \sum_{k=1}^K \Delta h_{рк} \quad (47)$$



Наша база данных значений энтальпии определяет $H_{\text{обр}}$ как состояние компонента, находящегося в газообразной фазе, сформированную из элементов. Тепло формирования элементов равно нулю.

Для достижения температуры T мы должны догреть продукты реакции.

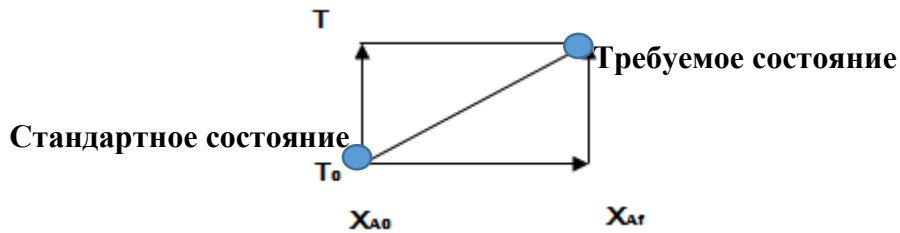


РИС. 11

5) Расчет энтальпии жидкостей

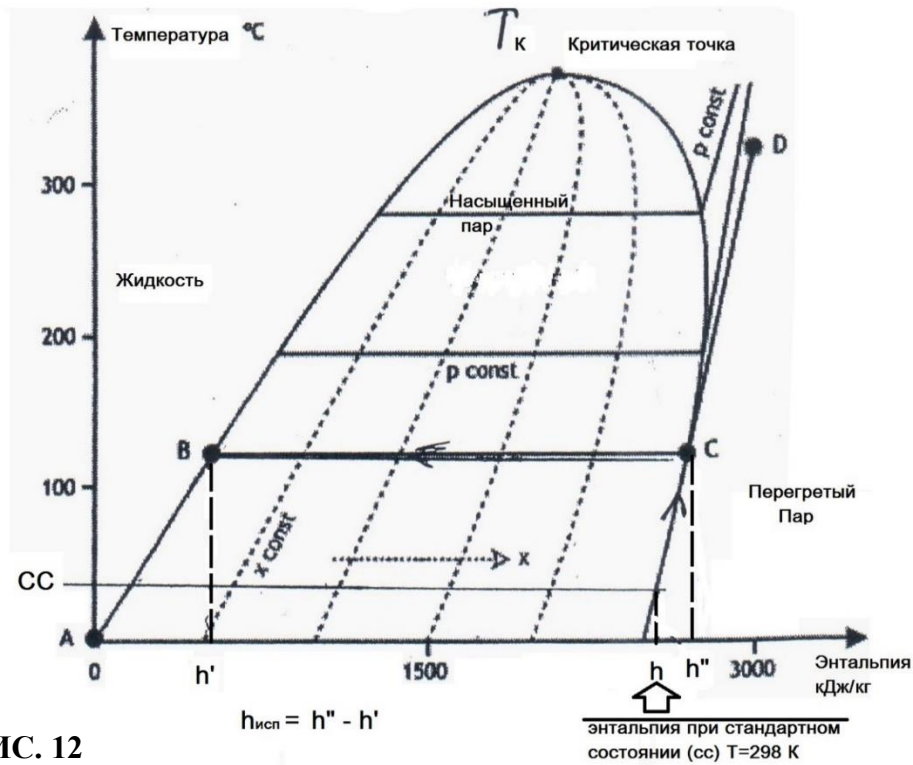


РИС. 12

Данный рисунок демонстрирует зависимость энтальпии от температуры.

Для того, что бы мы могли рассчитать энтальпию газов, нам потребуется найти константы A, B, C, D для расчета теплоемкости c_p , которые даны для температурной области, выходя за рамки которой мы допускаем неточность. Чем больше мы выходим за рамки области тем большей неточности достигают наши величины и, соответственно, необходимо применение констант для возможности ее (неточности) нивелирования.



Для расчета энтальпии жидкости нам необходимо:

- вычислить энтальпию газа в точке С
- для определения энтальпии жидкой составляющей, необходимо вычесть тепло испарения $h_{\text{исп}}$ из h''
- Нумерически:

$$\Delta h_{\text{исп}} = H_{\text{исп}} \left[\frac{1 - \frac{T}{T_{\text{к}}}}{1 - \frac{T_{\text{в}}}{T_{\text{к}}}} \right]^{0,374} \quad (48)$$

$\Delta h_{\text{исп}}$ - тепло, требуемое для испарения при температуре Т

$T_{\text{к}}$ – критическая температура

$T_{\text{в}}$ – температура кипения при нормальном давлении $p=101,325$ кПа

$H_{\text{исп}}$ - тепло, требуемое для испарения при $T_{\text{в}}$

Энтальпический баланс

Система, баланс которой мы рассчитываем, может обмениваться энергией с окружающей средой не только через материальные токи, но и путем энергообмена через границы системы – теплообменники, смешивающие устройства и т.д. В таких случаях, энтальпический баланс непрерывного или осадочного процесса приобретает следующую форму:

Токи входящей энтальпии + Производительность источника = Выходящие токи энтальпии + Энергообмен с окружающей средой.

Каждый элемент баланса имеет единицы измерения кВт.

Энергия, выходящая из системы имеет знак плюс, в то время как источник имеет знак минус. Любая система, которая не вступает в теплообмен с окружающей средой называется адиабатической.

Для экзотермических реакций справедливо $H_p < 0$ (так как система генерирует тепло). Инженеры-машинисты имеют обратное представление ($H_p > 0$) и, поэтому, нам нужно поменять знак.

Только энтальпический баланс справедлив для балансного блока. Количество уравнений балансов для каждого блока должно отвечать количеству компонентов в данном блоке. В нашем случае, если в блоке один компонент, то будет и одно уравнение:

$$\sum_{j=1}^S M_{i,j} n_j \sum_{i=1}^C x_{i:1} h_{i:1} + \sum_{k=1}^N r_{mk} r_k h = Q \quad (49)$$

- Индекс i идентифицирует токи, индекс j идентифицирует компоненты
- S – это полное количество токов, C – полное количество компонентов
- $h_{i,j}$ - молярная энтальпия компонента j при температуре тока i r_{mk} – произведение объема реактора и скорости k -ой реакции, h_{rk} – энтальпия реакции тока i .
- N – полное количество независимых реакций



- Q – энергия, которая участвует в реакционном теплообмене с окружающей средой
- Все части уравнения имеют единицы измерения кВт

Далее, уравнение принимает следующий вид:

$$\sum_{j=1}^S M_{j:1} m_j \sum_{i=1}^C w_{i:1} \frac{h_{i:1}}{M_j} + \sum_{k=1}^N r_{mk} r_k h = Q \quad (50)$$

- M_j – это молярная масса компонента j.

Заклучение.

Данный технологический план проф. Дитл и проф. Скршиванэк создали для того, чтобы упростить процесс проектировки и расчета аппаратов, не используя сложные и нераспространенные программы. Microsoft EXCEL сейчас широко используется в большинстве предприятий и широко известен практически всем. Надеемся, что данный технологический план будет полезен для вас.

Источник:

FLWSHEETING & MICROSOFT OFFICE EXCEL – prof. Ing.Pavel DITL, DrSc., prof. Jaroslav SKŘÍVÁNEK.