

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

РОМАНЬКО СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ



УДК 661.8'053.2:546.226-325:66.048.5(043.3)

**ПРОЦЕС КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНУ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ
ВИПАРОВУВАННЯМ У ПОТІК НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗУ ЗА ЗОВНІШНЬОГО
ПІДВЕДЕННЯ ТЕПЛОТИ**

Спеціальність 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Суми – 2019

Дисертація є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту Сумського державного університету Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Лукашов Володимир Костянтинович,
Шосткинський інститут Сумського державного університету Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Білецький Едуард Володимирович,
Харківський торговельно-економічний інститут Київського національного торговельно-економічного університету Міністерства освіти і науки України, Перший заступник директора, м. Харків;

кандидат технічних наук, професор
Моїсєєв Віктор Федорович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, професор кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків.

Захист дисертації відбудеться 12 квітня 2019 р. об 11 год 00 хв на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04 в Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корп. Ц, ауд. 204.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, Україна, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, та на сайті спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04 за електронною адресою: <http://sumdu.edu.ua/ukr/scientific/scientific-council/32-scientific/scientific-council/5367.html>.

Автореферат розісланий 6 березня 2019 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04



І. Ю. Аблєєва

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. У хімічній промисловості виробництво багатьох видів продукції (вибухових речовин, хлоридної кислоти, пігментного двоокису титану та ін.) супроводжується утворенням великої кількості відпрацьованої сульфатної кислоти у вигляді розбавленого розчину. Так, у виробництві такої вибухової речовини, як нітрат целюлози, на 1 тону продукції утворюється понад 20 тонн слабого розчину сульфатної кислоти. Для повернення кислоти знову у виробництво цей розчин необхідно концентрувати.

Процес концентрування розчину сульфатної кислоти полягає у видаленні з нього води, що у більшості випадків досягається випаровуванням під час нагрівання розчину. У промисловості найбільше поширення отримали способи концентрування, у яких розчин кислоти нагрівається внаслідок його безпосереднього контактування з високотемпературним (600–1000 °С) теплоносієм, у якості якого використовують топкові гази, що отримують спалюванням природного газу або мазуту. Окрім використання дефіцитних видів палива, такі способи концентрування призводять до забруднення кислоти продуктами згорання і до її втрат у результаті розкладання за високої температури.

Усунення зазначених недоліків способів концентрування розчину сульфатної кислоти, що використовуються у промисловості, можливе за рахунок забезпечення випаровування з нього води за більш низької температури. Зниження температури теплоносія й попередження його контактування з розчином кислоти забезпечують внаслідок проведення процесу концентрування під вакуумом і здійснення зовнішнього нагрівання розчину кислоти через стінку апарату. Проте використання вакууму призводить до значних енерговитрат і вимагає складного та дорогого устаткування, у зв'язку з чим цей спосіб має обмежене застосування.

Водночас відомо, що під час розділення рідких сумішей зниження температури процесу досягається шляхом введення в систему газу, нейтрального до компонентів, що розділяються. Такий спосіб використовується у нафтопереробній промисловості для розділення суміші вуглеводневих сполук, часто у вигляді перегонки в тоці водяної пари, яка також є теплоносієм і безпосередньо контактує із сумішшю.

У зв'язку з цим, перспективним є спосіб, за якого розчин кислоти нагрівається через стінку апарату (зовнішнє підведення теплоти), наприклад, водяною парою, а концентрування розчину відбувається випаровуванням у додатково введений в апарат над поверхнею розчину або барботуючий через розчин потік повітря, яке є нейтральним по відношенню до компонентів розчину кислоти. Це дозволяє проводити процес концентрування за більш низької температури і усунути недоліки промислових способів. Таким чином, завдання зниження температури концентрування розчину сульфатної кислоти є актуальною науково-прикладною проблемою, на вирішення якої спрямоване дисертаційне дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано відповідно до плану науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту Сумського державного університету за темою «Концентрування сірчаної кислоти

випаровуванням в потік нейтрального газу» (номер державної реєстрації 0116U005870), згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України, у якій автор брав участь як виконавець. Цей науковий напрям відповідає завданням Державної цільової програми створення та освоєння виробництв боеприпасів та продуктів спеціальної хімії на період до 2021 р.

Мета і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей процесу концентрування водних розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу та розробка на їх основі принципів апаратного оформлення цього процесу і методики розрахунку ємнісного концентратора.

Для досягнення зазначеної мети поставлено та вирішено такі завдання:

- встановити кінетичні закономірності випаровування розчину сульфатної кислоти в потік нейтрального газу;
- визначити швидкість випаровування сульфатної кислоти і одержати емпіричні рівняння для її розрахунку;
- дослідити тепло- і масопереніс під час випаровування розчину сульфатної кислоти в потік нейтрального газу;
- одержати емпіричні рівняння для розрахунку коефіцієнтів тепло- і масовіддачі від поверхні розчину в потік повітря;
- розробити математичні моделі періодичного та безперервного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти і на основі моделювання цих процесів встановити зв'язок між складом розчину і режимними параметрами процесу концентрування;
- розробити пропозиції щодо апаратного оформлення процесу концентрування сульфатної кислоти і методику розрахунку ємнісного концентратора.

Об'єкт дослідження – процес концентрування розчинів сульфатної кислоти.

Предмет дослідження – концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу.

Методи дослідження. У дисертаційній роботі використали методи математичного і фізичного моделювання із застосуванням теорії подоби, статистичні методи обробки експериментальних даних. Розрахунки і моделювання процесу концентрації сульфатної кислоти проводили із застосуванням комп'ютерних програм Microsoft Excel, Mathcad. Для визначення параметрів процесу концентрування у ході експериментальних досліджень використали манометричний, термометричний, реометричний, психрометричний методи. Склад розчинів сульфатної кислоти з концентрацією до 90% визначали за густиною із застосуванням ареометричного методу, за концентрації на рівні вище, ніж зазначений – із застосуванням хімічного методу титрування.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті проведених досліджень у дисертаційній роботі одержано нові наукові результати:

- *уперше* визначено вплив потоку нейтрального газу на випаровування розчину сульфатної кислоти і встановлено кінетичні закономірності його випаровування за цих умов;

– *уперше* визначено швидкість випаровування розчину сульфатної кислоти і її залежність від складу розчину, а також встановлено, що в діапазоні зміни концентрації кислоти в розчині до її критичного значення, за якого разом з водою починає випаровуватися кислота (моногідрат H_2SO_4), ця залежність описується показниковою функцією, після – спостерігається відхилення від показникової функції, яке зростає при наближенні до азеотропної точки;

– *уперше* запропоновано математичну модель масопереносу під час випаровування розчину сульфатної кислоти в потік нейтрального газу, на підставі якої розроблено методику експериментального визначення коефіцієнта масовіддачі води в газову фазу;

– *уперше* розроблено моделі періодичного і безперервного процесів концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за зовнішнього підведення теплоти, що дозволило встановити закономірності цих процесів;

– *удосконалено* уявлення про теплопереніс у газову фазу під час випаровування розчину сульфатної кислоти у потік нейтрального газу і *уперше* за цих умов визначено співвідношення потоків теплоти, що передається у газову фазу з парами компонентів розчину і теплообмінним потоком.

Практичне значення одержаних результатів. Результати дисертаційної роботи, що мають практичне значення:

– розроблено і захищено патентом на корисну модель новий спосіб концентрування сульфатної кислоти, який дозволяє проводити процес за температури нижче температури кипіння розчину;

– розроблено пропозиції щодо апаратурного оформлення періодичного і безперервного процесів концентрування розчинів сульфатної кислоти з використанням типового ємнісного апарату, а також, з метою збільшення продуктивності процесу концентрування, запропоновано конструкцію плівкового апарату;

– розроблено методику розрахунку періодичного і безперервного процесів концентрування розчинів сульфатної кислоти в ємнісному апараті з протоком повітря;

– результати дисертаційних досліджень прийнято Державним науково-дослідним інститутом хімічних продуктів у розробку директивного технологічного процесу та проектування фази регенерації відпрацьованої кислотної суміші виробництва нітратів целюлози (акт впровадження від 10.08.2018 р.) та впроваджено у навчальний процес кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту Сумського державного університету під час викладання дисциплін «Процеси і апарати хімічних виробництв» та «Технологія виробництва спеціальних високомолекулярних сполук» (акт впровадження від 02.10.2018 р.).

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні критичного аналізу стану проблеми концентрування сульфатної кислоти, створенні експериментальних установок, розробці і апробації методик експериментального дослідження, проведенні експериментальних досліджень, обробці і узагальненні експериментальних даних, моделюванні процесу концентрування сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу, розробці пропозицій щодо

апаратного оформлення цього процесу і методики його розрахунку. Вибір теми дисертаційної роботи, постановка завдань дослідження, обговорення одержаних результатів були проведені разом із науковим керівником – доктором технічних наук, професором В. К. Лукашовим. Внесок автора в роботах, опублікованих у співавторстві, наведений у списку праць за темою дисертації.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на міжнародних та всеукраїнських наукових і науково-практичних конференціях, а саме: II Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука економіка та виробництво» (м. Шостка, 2014 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); II Всеукраїнській науково-технічній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (м. Рубіжне, 2016 р.); I Міжнародній науково-практичній конференції «Системи розроблення та постачання продукції на виробництво» (м. Суми, 2016 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука економіка та виробництво» (м. Шостка, 2016 р.); Науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету ТеСЕТ «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 2017 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія та інженерія» (м. Львів, 2017 р.); III Всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи» (м. Шостка, 2018 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць: 6 статей, зокрема 5 – у фахових виданнях з переліку МОН України, з яких 3 – у виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, 1 – у спеціалізованому закордонному виданні, 8 тез доповідей у матеріалах конференцій, отримано патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 190 сторінок. Дисертація містить 39 рисунків та 3 таблиці за текстом. Список використаних джерел у кількості 163 найменування розміщений на 17 сторінках. П'ять додатків розміщені на 20 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету та поставлено завдання досліджень, наведено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** наведено результати аналізу стану проблеми концентрування водних розчинів сульфатної кислоти. Показано, що концентрування сульфатної кислоти належить до процесів розділення рідких сумішей випаровуванням, один із компонентів яких є важколетучим. На основі літературних даних встановлено загальні закономірності випаровування рідин, зокрема і в потік нейтрального газу, тепло- і масопереносу під час випаровування, та встановлено, що особливості властивостей сульфатної кислоти дозволяють розглядати концентрування її розчинів, як процес, що займає проміжне положення між

процесами випарювання (для розчинів з низькою концентрацією) та перегонки (дистиляції) для азеотропної суміші рідин (при концентрації більше 80 %).

Способи концентрування розчину сульфатної кислоти, що застосовуються у промисловості, ґрунтуються на використанні високотемпературних теплоносіїв (топкових газів), для одержання яких необхідні дефіцитні види палива (природний газ, мазут).

Нагрівання розчину кислоти може здійснюватися безпосереднім контактуванням теплоносія із розчином і зовнішнім нагріванням, при якому розчин нагрівається через стінку, яка відокремлює його від теплоносія, або іншим способом без прямого контакту теплоносія з розчином кислоти. Введення у систему концентрування потоку нейтрального газу за умов зовнішнього нагрівання розчину кислоти дозволяє знизити температуру процесу концентрування. Проте, до теперішнього часу дане явище не враховувалося, що ускладнювало розрахунок таких процесів. Методики розрахунку процесів концентрування розчинів сульфатної кислоти, що приводяться в літературі, зводяться до розрахунку теплового і матеріального балансів при повному ігноруванні кінетики процесу.

У другому розділі обґрунтовано вибір напрямку та розроблено методичну частину дослідження. Огляд літературних джерел та патентно-інформаційних матеріалів, у яких розглянуті питання концентрування розчинів сульфатної кислоти, показав, що перспективними є дослідження, які спрямовані на створення процесу концентрування випаровуванням у потік нейтрального газу при зовнішньому підведенні теплоти. У даному напрямі поставлені завдання досліджень.

Для вирішення цих завдань було створено експериментальні установки для дослідження періодичного і безперервного процесів концентрування розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу.

Експериментальна установка для дослідження періодичного процесу концентрування являла лабораторну установку простої перегонки, яка складалась з концентраційного апарату у вигляді скляної колби, колбонагрівача з регулятором температури нагріву, холодильника, приймача конденсату. Додатково вона була забезпечена системою подачі повітря, яке використовувалося у якості нейтрального газу та мішалкою з приводом. Система подачі повітря включала мікрокомпресор, електронагрівач повітря з регулятором температури нагріву, регулятор витрати повітря. Установка укомплектована контрольно-вимірювальними приладами, призначеними для вимірювання температури розчину кислоти, температури повітря на вході в концентраційний апарат і парогазової суміші на виході з нього, витрати повітря, тиску в апараті.

У процесі концентрування розчин нагрівали, при цьому, пари компонентів розчину змішувались з повітрям і пароповітряна суміш виходила з колби через холодильник. Досліди проводили в основному за умов поверхневого випаровування. У тих випадках, коли задана температура розчину в процесі концентрування була рівною його температурі кипіння, розчин закипав. Через деякий час, внаслідок підвищення концентрації розчину, кипіння припинялось і процес концентрування протікав за умов поверхневого випаровування.

Періодичний процес концентрування характеризується зміною складу розчину в часі, який виражали залежністю $C = f(\tau)$, і у зв'язку з випаровуванням частки

компонентів розчину – зміною об'єму розчину в колбі $V = f(\tau)$. Для встановлення цих залежностей проводили досліди різної тривалості. По закінченню кожного досліду розчин кислоти охолоджували до 20 °С, вимірювали об'єм розчину і визначали в ньому концентрацію кислоти, використовуючи залежно від її величини ареометричний або титрометричний методи. Дослідження здійснювали при зміні параметрів процесу концентрування кислоти у таких межах: температура розчину кислоти від 100 °С до 200 °С, в окремих випадках до температури кипіння розчину максимально досяжної концентрації кислоти (≈ 323 °С); витрата повітря від 0,5 дм³/хв до 5,0 дм³/хв, які вимірювали за умов навколишнього середовища, що відповідало його умовній швидкості (витрата віднесена до площі поверхні випаровування) від $1,06 \cdot 10^{-3}$ м/с до $10,6 \cdot 10^{-3}$ м/с; температура повітря на вході в колбу від 20 °С до 200 °С; початкова концентрація кислоти в розчині від 60 % до 80 %.

Безперервний процес концентрування розчину сульфатної кислоти досліджували на установці яка включала систему подачі в неї розчину кислоти. Концентраційний апарат також має бічний відвід для виходу сконцентрованого розчину кислоти. Дослідження у цьому випадку здійснювали при безперервній подачі розчину кислоти заданої концентрації в колбу концентраційного апарату. Надлишок розчину виходив з бічного відводу колби і збирався в приймальному мірному циліндрі. Досліджування здійснювали при тій же зміні параметрів, що і у періодичному процесі. Витрати (потік) розчину кислоти на вході в колбу змінювали від 0,035 см³/с до 0,35 см³/с.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячений експериментальному дослідженню кінетики процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу. Кінетичні закономірності концентрування у цьому випадку визначали в умовах періодичного процесу. Інтенсивність нагрівання розчину кислоти у всіх випадках була однаковою та характеризувалась температурними кривими (кривими зміни температури розчину в часі). За результатами вимірів вмісту кислоти в розчині для дослідів різною тривалістю строїли кінетичні криві концентрування (криві зміни в часі концентрації кислоти в розчині). Досліди проводили при різних параметрах процесу концентрування.

На рисунку 1 наведено зіставлення кінетичних кривих концентрування, які одержані в процесі без потоку (крива 1) і з потоком повітря (крива 2), а також аналогічне зіставлення при нагріванні, яке забезпечувало кипіння розчину кислоти протягом всього діапазону зміни його концентрації (крива 3).

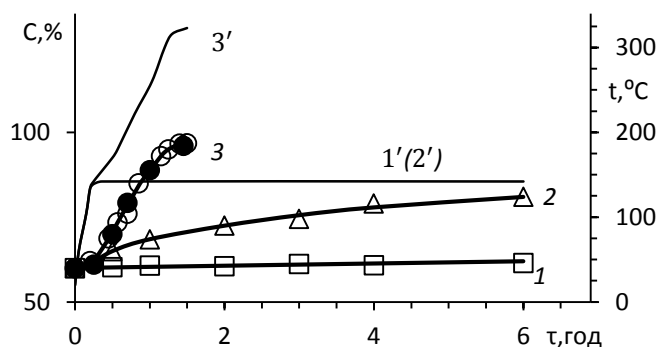


Рисунок 1 – Зіставлення кінетичних кривих концентрування кислоти:

- 1 – без потоку повітря ($t_k = 142$ °С);
 - 2 – з потоком повітря ($t_k = 142$ °С);
 - 3 – без потоку (світлі точки) та з потоком (темні точки) повітря під час кипіння розчину ($t_k = t_{\text{кип}}$).
- (1',2',3'–температура розчину)

Як впливає з цього зіставлення, наявність потоку нейтрального газу над поверхнею розчину кислоти, за температури розчину менше за його температуру кипіння, інтенсифікує процес концентрування (зіставлення кривих 1 і 2), хоча за цих умов інтенсивність концентрування залишається нижчою, ніж під час кипіння (крива 3). Водночас, в останньому випадку експериментальні точки в дослідах з протоком і без протока нейтрального газу укладаються на одну криву, що свідчить про менший вплив потоку нейтрального газу на інтенсивність концентрування під час кипіння розчину кислоти.

Зі збільшенням температури розчину та швидкості повітря над поверхнею випаровування інтенсивність процесу концентрування та концентрація розчину підвищується, що очевидно пов'язано зі збільшенням інтенсивності явищ випаровування та масопереносу в газову фазу. Початкова температура повітря практично не впливає на кінетику процесу концентрування за умов постійної температури розчину кислоти за рахунок регулювання його нагріву. Зі збільшенням початкової концентрації кислоти в розчині інтенсивність його концентрування падає.

Величиною, що характеризує інтенсивність процесу концентрування розчину є швидкість його випаровування, тобто сумарний питомий потік парів компонентів розчину: кислоти (моногідрату сульфатного ангідриду $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) та води. Швидкість випаровування розчину залежить від його складу і параметрів процесу концентрування. У зв'язку з тим, що розчини сульфатної кислоти, що підлягають концентруванню, як правило, мають досить низьку концентрацію, а також стадію з широким діапазоном концентрації, коли випаровується переважно вода, в якості характеристики складу розчину в подальшому аналізі використовували масову частку води в розчині x , з урахуванням того що $x = 1 - C$.

При експериментальному визначенні швидкості випаровування розчину сульфатної кислоти результати дослідів наводили у вигляді залежностей зміни в часі (кінетичних кривих) маси виникаючих парів компонентів розчину $M = f(\tau)$ і масової частки води в розчині кислоти $x = f(\tau)$. Величину M визначали як різницю між масою вихідного розчину кислоти і значенням маси розчину у визначений момент часу, величину x – за результатами виміру концентрації у розчині. Як приклад такі залежності для різних умовних швидкостей повітря приведено на рисунках 2 і 3.

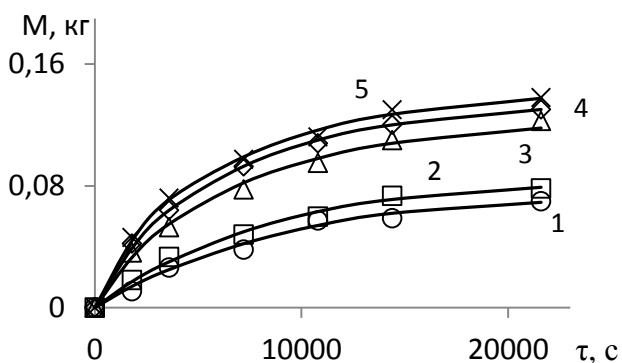


Рисунок 2 – Залежність маси парів компонентів розчину кислоти, що випаровуються, від часу концентрування за різних швидкостей повітря ($t_k = 142^\circ\text{C}$; $t_{r0} = 20^\circ\text{C}$; $x_0 = 0,4$): 1 – $v = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 2 – $v = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 3 – $v = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 4 – $v = 8,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 5 – $v = 10,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$.

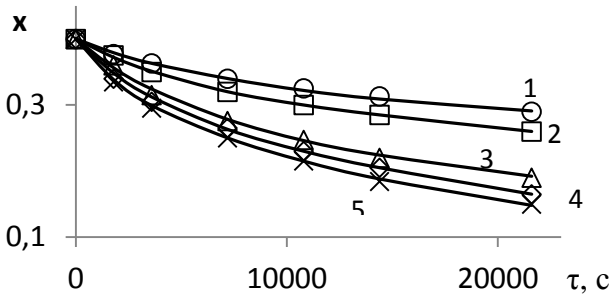


Рисунок 3 – Залежність масової частки води в розчині кислоти від часу концентрування за різних швидкостей повітря ($t_k = 142^{\circ}\text{C}$; $t_{r0} = 20^{\circ}\text{C}$; $x_0 = 0,4$): 1 – $v = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 2 – $v = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 3 – $v = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 4 – $v = 8,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 5 – $v = 10,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$.

Швидкість випаровування у цих дослідженнях визначали диференціюванням залежності $M = f(\tau)$ як

$$w = \frac{1}{F} \cdot \frac{dM}{d\tau}. \quad (1)$$

Подальше зіставлення – для цих же значень часу з експериментальних залежностей $x = f(\tau)$ визначали значення x і на підставі отриманих даних встановлювали зв'язок між швидкістю випаровування розчину кислоти і масовою часткою в ній води у вигляді залежності $w = f(x)$. На рисунку 4 наведено ці залежності при різних параметрах процесу концентрування.

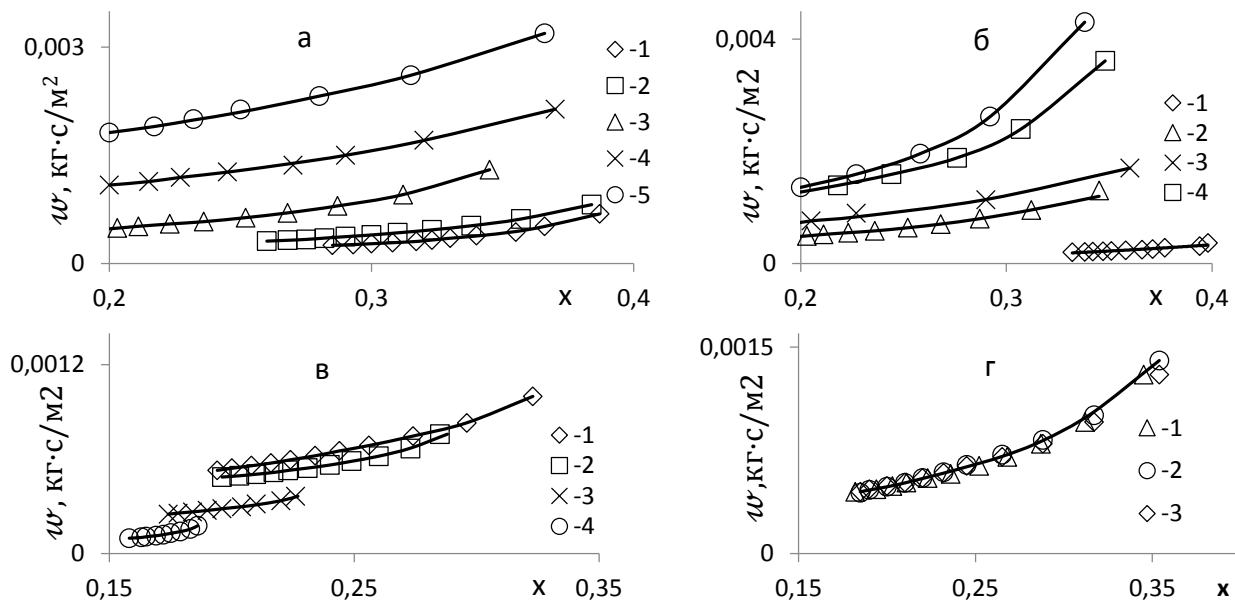


Рисунок 4 – Залежність швидкості випаровування розчину кислоти від його складу: а – при різних швидкостях повітря (1 – $v = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 2 – $2,12 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 3 – $3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 4 – $8,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 5 – $10,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$); б – при різних температурах розчину кислоти (1 – $t_k = 100^{\circ}\text{C}$; 2 – 142°C ; 3 – 150°C ; 4 – 180°C ; 5 – 200°C); в – при різних початкових масових частках води в розчині (1 – 0,35; 2 – 0,3; 3 – 0,25; 4 – 0,2); г – при різних початкових температурах повітря (1 – $t_{r0} = 20^{\circ}\text{C}$; 2 – 142°C ; 3 – 200°C)

При обробленні експериментальних даних було встановлено, що в більшості випадків залежність $M = f(\tau)$, представлена в логарифмічних координатах, лінійнується зі зломом на прямій (рис. 5).

Час, за якого виявляється цей злам, відповідає певному критичному значенню масової частки води в розчині кислоти x_k . У тому випадку, коли масова частка води в розчині при заданому часі концентрування перевищує x_k , або коли початкова масова частка води в розчині кислоти до початку концентрування менше x_k – пряма не має зламу. Це спостерігається, наприклад, при концентруванні розчину з початковою масовою часткою води $x_0 = 0,4$ при температурі розчину кислоти $t_k = 100^\circ\text{C}$ (рис. 5а, пряма 1) або з початковою масовою часткою води $x_0 < x_k$ (рис. 5б, пряма 5).

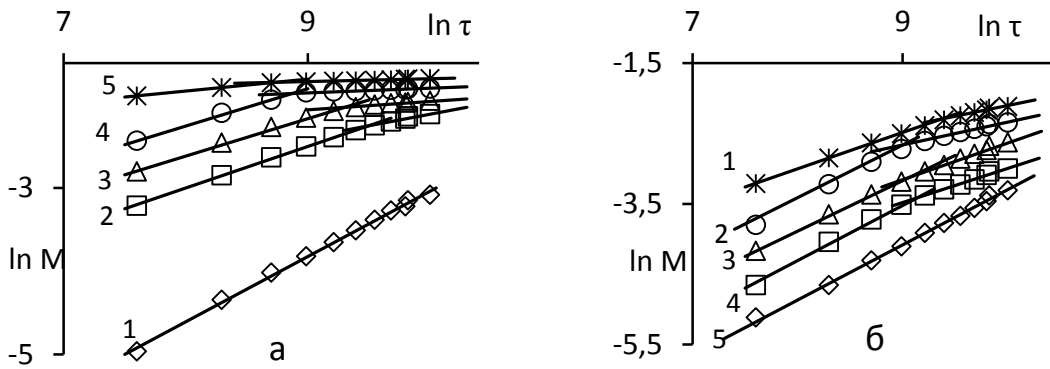


Рисунок 5 – Залежність $M = f(\tau)$ у логарифмічних координатах: а) – за різних температур розчину кислоти 1 – $t_k = 100^\circ\text{C}$, 2 – 142°C , 3 – 150°C , 4 – 180°C , 5 – 200°C ; б) – при різних початкових масових частках води в розчині кислоти 1 – $x_0 = 0,4$, 2 – $0,35$, 3 – $0,3$, 4 – $0,25$, 5 – $0,2$

Такий характер зазначеної залежності свідчить про зміну закономірності випаровування розчину кислоти при переході через x_k . Цю зміну можна пояснити тим, що при $x > x_k$ випаровується в основному вода як більш летючий компонент. При $x < x_k$ починає випаровуватись кислота, що підтверджується відомими даними, згідно яких, кислота починає з'являтися в парах над розчином з підвищенням його концентрації більш ніж 80 %.

Експериментальні дані показують, що x_k не є строго фіксованою величиною. У зазначених межах зміни параметрів процесу концентрування x_k змінюється від 0,202 до 0,340 (відповідає концентрації кислоти в розчині 66,0 – 79,8 %, причому спостерігається тенденція зсуву x_k у бік менших значень при збільшенні температури розчину, швидкості повітря, його температури та зменшенням початкової масової частки води в розчині. Для наближених розрахунків можна застосувати $x_k \approx 0,2$.

Встановлено, що залежність $w = f(x)$ в діапазонах зміни масової частки води в розчині кислоти $x > x_k$ і $x < x_k$ також має різний характер. Як приклад на рисунках 6 і 7 приведені графіки цієї залежності, що отримані за різних температур розчину кислоти.

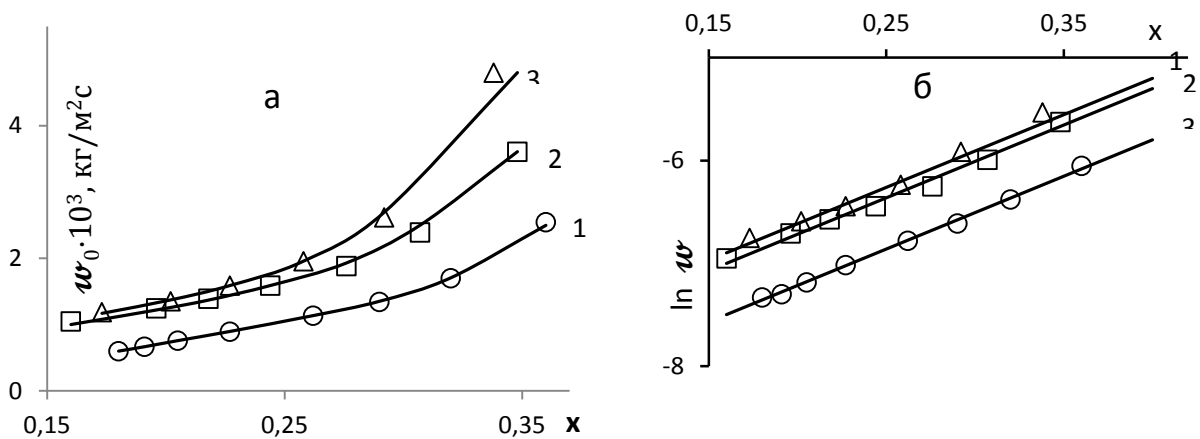


Рисунок 6 – Залежність швидкості випарування розчину кислоти від масової долі води в ній при $x \geq x_k$: а) – у фізичних координатах (1 – $t_k = 150^\circ\text{C}$; 2 – 180°C ; 3 – 200°C); б) – у напівлогарифмічних координатах (1 – $t_k = 150^\circ\text{C}$; 2 – 180°C ; 3 – 200°C)

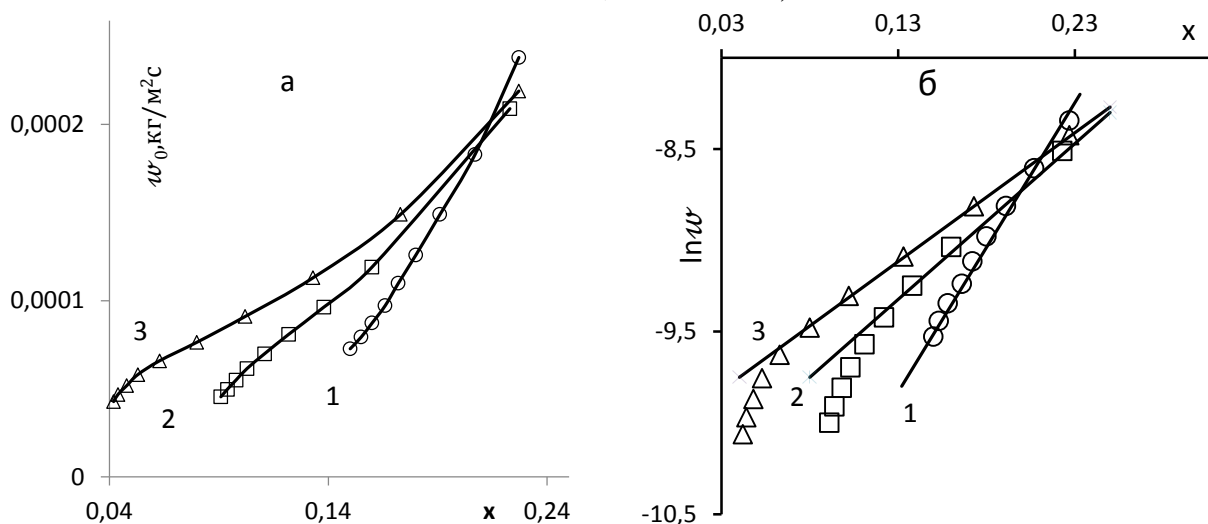


Рисунок 7 – Залежність швидкості випарування розчину кислоти від масової долі води в ній при $x < x_k$: а) – у фізичних координатах (1 – $t_k = 150^\circ\text{C}$; 2 – 180°C ; 3 – 200°C); б) – у напівлогарифмічних координатах (1 – $t_k = 150^\circ\text{C}$; 2 – 180°C ; 3 – 200°C)

У напівлогарифмічних координатах залежності $w = f(x)$, які представлені на рисунку 6 являють собою прямі, що дозволяє апроксимувати їх показовою функцією виду

$$w = w_0 e^{k_w x}, \quad (2)$$

де w_0 і k_w – експериментально визначені коефіцієнти.

Залежності, які представлені на рисунку 7 приблизно також апроксимуються функцією (2). Однак при значеннях масової частки води в розчині кислоти, які наближаються до азеотропної точки ($x_{\text{азеот}} = 0,017$), що має місце при високій концентрації кислоти в розчині, яку одержували, наприклад, при температурі розчину 180°C і вище, спостерігається відходження експериментальних залежностей від показникової функції (криві 3 і 4 на рис. 7б). Це обмежує застосування рівняння (2) у діапазоні зміни масової частки води $x < x_k$.

Математична обробка експериментальних даних, що отримані з урахуванням особливостей характеру процесу концентрування до критичного значення концентрації розчину кислоти і після, дозволила одержати емпіричні залежності для визначення коефіцієнтів рівняння (2) у наступному виді:

$$\text{при } x > x_k$$

$$w_0 = 1,81 \cdot 10^{-8} t_K^{4,41} \nu^{1,85} t_{r0}^{0,18} x_0^{3,0}; \quad (3)$$

$$k_w = 0,218 \nu^{-0,428} t_{r0}^{-0,074} x_0^{-1,398}, \quad (4)$$

при $x < x_k$

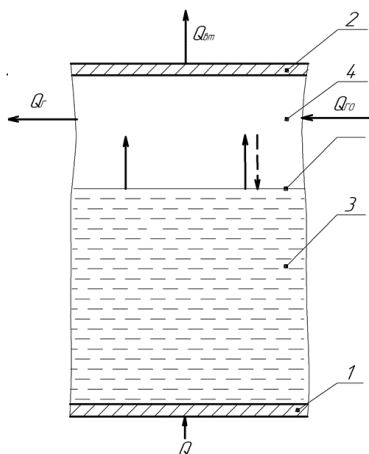
$$w_0 = 9,76 \cdot 10^{-7} t_K^{2,44} \nu^{1,95} t_{r0}^{0,16} x_0^{-0,99}; \quad (5)$$

$$k_w = 1,799 \cdot 10^3 \nu^{-0,175} t_K^{-1,232} x_0^{0,021}, \quad (6)$$

які застосовуються в зазначених вище межах змін, що входять у ці залежності параметрів процесу.

У четвертому розділі наведено результати досліджень тепло- і масопереносу при концентруванні розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу. Концентрування розчину сульфатної кислоти в даному випадку будемо розглядати в застосуванні до періодичного процесу при постійній температурі розчину. Особливістю такого процесу є зміна складу й об'єму розчину в часі (нестационарний процес). Відповідно, для забезпечення постійної температури розчину кислоти повинно бути передбачене регулювання кількості теплоти, що підводиться до нього.

При математичному описі теплопереносу будемо виходити зі схеми теплових потоків в елементі системи концентрування, що представлена на рисунку 8.



1 – дно апарата; 2 – кришка;
3 – розчин кислоти; 4 – газова фаза

Рисунок 8 – Схема теплових потоків в елементі апарата

Згідно цієї схеми концентрування розчину кислоти супроводжується міжфазним теплопереносом, який включає потік теплоти, що переноситься з парами компонентів розчину кислоти та теплообмінний потік який виникає при контакті газової фази з рідкою. Другий потік може мати напрямок як від рідкої фази в газову (збігається з першим), так і зворотній. Будемо вважати також, що температура пари, яка виникає при випаровуванні розчину кислоти дорівнює температурі розчину і, враховуючи, що пара кислоти майже відсутня у парах, які надходять у газову фазу, при концентруванні розчину кислоти до критичної концентрації, зневажаємо випаровуванням кислоти (випаровується тільки вода). Враховуючи, що характеристики кислоти залежать від її складу і відповідно в даному процесі

змінюються в часі, математичний опис застосуємо для малого проміжку часу, на якому, з достатньою для розрахунків точністю, можна приймати склад кислоти постійним. Це дозволяє записати його у кінцевих величинах.

Виходячи з вищевикладеного запишемо рівняння теплового балансу :

$$\text{– для газової фази} \quad Q_{\Pi} \pm Q_T + Q_{r0} = Q_r + Q_{втр} \quad (7)$$

$$- \text{ для апарату в цілому} \quad Q + Q_{г0} = Q_{г} + Q_{дег} + Q_{втр} \quad (8)$$

Виразивши члени рівняння (7) через відповідні величини для системи «вода-повітря» отримаємо залежність

$$\pm Q_T = 1 \cdot 10^3 G_T (t_T - t_{г0}) + 2493 \cdot 10^3 [G_T (d_T - d_{г0}) - wF] + 1,97 \cdot 10^3 \cdot [G_T (d_T t_T - d_{г0} t_{г0}) - t_K wF] + Q_{втр} \quad (9)$$

Залежність (9) дозволяє при відомій температурі газової фази розраховувати величину теплообмінного потоку. Температуру газової фази визначали вимірюванням температури парогазової суміші на виході з апарату при проведенні експериментальних досліджень процесу концентрування сульфатної кислоти. На рисунку 9 приведені графіки зміни температури газової фази в часі для різних значень температури розчину кислоти.

Як впливає з цих даних, зі зростанням температури розчину відбувається підйом температури газової фази. З виходом температури розчину на постійне значення підйом температури газової фази вповільнюється, потім ця температура падає, проходячи через максимум, спочатку досить швидко, далі повільно, наближаючись до лінійної залежності.

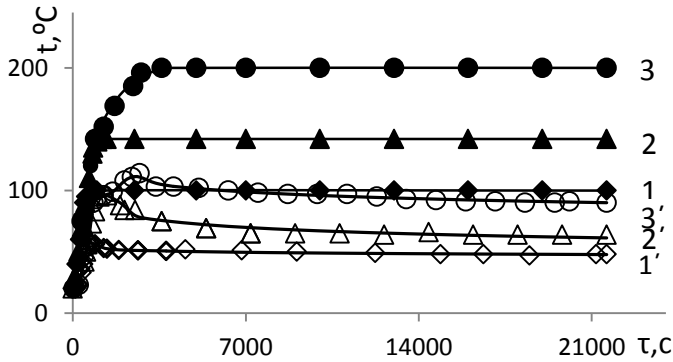


Рисунок 9 – Температурні залежності процесу концентрування розчину сульфатної кислоти: 1, 2, 3 – криві нагрівання розчину кислоти ($1 - t_K = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $2 - t_K = 142 \text{ }^\circ\text{C}$; $3 - t_K = 200 \text{ }^\circ\text{C}$); $1', 2', 3'$ – криві зміни температури газової фази (номер відповідає кривим нагрівання розчину)

У зв'язку з таким нестабільним характером зміни температури газової фази в початковий період, за час початку концентрування при подальшому аналізі приймали момент переходу до лінійної залежності.

На основі цих даних з рівняння тепловіддачі

$$Q_T = \alpha(t_K - t_T)F \quad (10)$$

визначали коефіцієнт міжфазної тепловіддачі та встановлювали його залежність від складу розчину кислоти і параметрів процесу концентрування. На рисунку 10 показані залежності цього коефіцієнта від масової частки води в розчині кислоти при різних швидкостях повітря, які в напівлогарифмічних координатах мають лінійний характер.

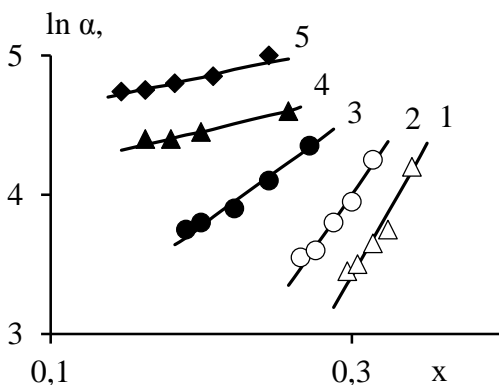


Рисунок 10 – Залежність коефіцієнта тепловіддачі від складу розчину кислоти при різних швидкостях повітря

($t_K = 142 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{г0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $x_0 = 0,4$):

$1 - v = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; $2 - 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$;

$3 - 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; $4 - 8,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$;

$5 - 10,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$.

Аналогічний характер ці залежності мають і за інших режимних параметрів процесу концентрування. Це дозволило апроксимувати їх показниковою функцією, яка при переході до числа Нусельта (безрозмірному коефіцієнту тепловіддачі) має вигляд

$$Nu = K_T e^{k_\alpha x}, \quad (11)$$

де K_T і k_α – експериментальні коефіцієнти.

У результаті обробки експериментальних даних отримано емпіричні рівняння для розрахунків цих коефіцієнтів

$$K_T = 17,3 \cdot 10^{-9} Re^{2,79} \left(\frac{t_k}{t_{oc}}\right)^{7,24} x_0^{-1,49}; \quad (12)$$

$$k_\alpha = 11,3 Re^{-0,95} \left(\frac{t_k}{t_{oc}}\right)^{-1,46} x_0^{1,13}, \quad (13)$$

які можуть застосовуватись в межах зміни безрозмірних параметрів:

$$6,93 \leq Re \leq 69,3; \quad 5,8 \leq \frac{t_k}{t_{oc}} \leq 10,0; \quad 0,2 \leq x_0 \leq 0,4.$$

Задачею дослідження масопереносу було визначення коефіцієнта масовіддачі, а також встановлення залежності цього коефіцієнта від складу розчину кислоти та режимних параметрів процесу концентрування.

При розв'язанні даної задачі виходили з того, що опором з боку рідкої фази можна знехтувати і пара, яка утворювалась внаслідок випаровування, миттєво змішувалась з нейтральним газом. Математичний опис масопереносу виражали наступними рівняннями:

- матеріального балансу в цілому по розчину кислоти

$$-dL = dM, \quad (14)$$

- матеріального балансу по воді

$$-d(Lx) = y_B dM, \quad (15)$$

- масовіддачі води в газову фазу

$$\beta(P_{вн} - P_B) F d\tau = y_B dM, \quad (16)$$

- матеріального балансу по воді для потоку нейтрального газу

$$G_r (d_r - d_{r0}) d\tau = y_B dM, \quad (17)$$

- відносного вмісту компонентів розчину кислоти в газовій фазі

$$\frac{y_j M}{G_r} = \frac{\mu_j P_j}{\mu_r P_r}, \quad (18)$$

де j – індекс компонента: $j=в$ для води; $j=н$ – для моногідрату H_2SO_4 .

Методика експериментального дослідження передбачала визначення змін в часі маси розчину кислоти $L = f(\tau)$, масової частки води в ній $x = f(\tau)$ і температури газової фази $t_r = f(\tau)$. Для обчислення значень коефіцієнта масовіддачі на кожному досить малому для необхідної точності проміжку часу $\Delta\tau_i = \tau_{i-1} - \tau_i$ зміни цих параметрів ($i = 1, 2, 3, \dots, n$ – номер виміру параметрів) використовували алгоритм, що оснований на вищенаведеному математичному описі масопереносу. Згідно цього алгоритму розраховували:

- масу парів компонентів розчину кислоти, які утворилися

$$M_i = L_{i-1} - L_i, \text{ кг}; \quad (19)$$

- масу випаруваної води

$$m_i = L_{i-1} x_{i-1} - L_i x_i, \text{ кг}; \quad (20)$$

- масову частку води в парах розчину кислоти

$$y_{Vi} = \frac{m_i}{M_i}, \quad (21)$$

– масовий потік пари води

$$\Pi_{Vi} = \frac{m_i}{\Delta\tau_i}, \text{ кг/с}; \quad (22)$$

– вологовміст газової фази

$$d_{Gi} = \frac{\Pi_{Vi}}{G_r}, \text{ кг води/кг сухого повітря}; \quad (23)$$

– парціальний тиск водяної пари в газовій фазі

$$P_{Vi} = \frac{d_{Gi}\mu_r P}{\mu_B + a d_{Gi}\mu_r}, \text{ Па}, \quad (24)$$

$$\text{де } a = 1 + \frac{\mu_B(1-y_{Vi})}{\mu_H y_{Vi}},$$

– коефіцієнт масовіддачі

$$\beta_i = \frac{G_r(d_{Gi} - d_{Go})}{(P_{BH} - P_{Vi})F}, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}. \quad (25)$$

У результаті таких розрахунків встановлювали залежність $\beta = f(\tau)$ для конкретних режимів процесу, яку потім зіставляли з отриманою в цих умовах експериментальною залежністю $x = f(\tau)$ при однакових значеннях часу і визначали залежність $\beta = f(x)$.

На рисунку 11 показано, як приклад, залежність цього коефіцієнта від складу розчину кислоти при різних швидкостях повітря, які в напівлогарифмічних координатах мають лінійний характер.

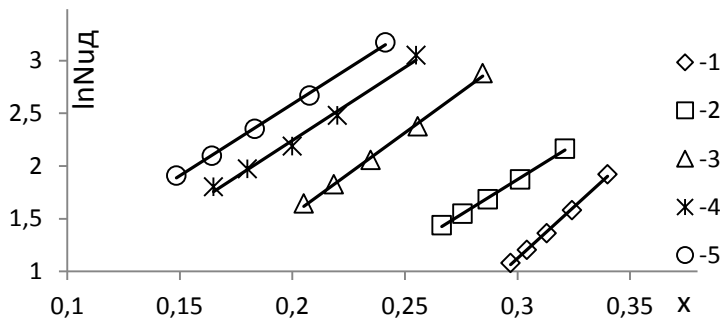


Рисунок 11 – Залежність $\ln Nu_D = f(x)$ при швидкості повітря ($t_k=142^\circ\text{C}$; $t_{ro}=20^\circ\text{C}$; $x_0=0.4$): 1 – $v = 1,06 \cdot 10^{-3}$ м/с; 2 – $1,12 \cdot 10^{-3}$ м/с; 3 – $3,93 \cdot 10^{-3}$ м/с; 4 – $8,06 \cdot 10^{-3}$ м/с; 5 – $10,6 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Аналогічний характер ці залежності мають і за інших параметрів процесу концентрування. Це дозволило апроксимувати їх показовою функцією, яка при переході до дифузійного числа Нусельта має вигляд рівняння

$$Nu_D = K_d e^{k_\beta x}, \quad (26)$$

де K_d і k_β – експериментальні коефіцієнти.

На основі обробки експериментальних даних було отримано емпіричні рівняння для розрахунків зазначених коефіцієнтів

$$K_d = 2,51 \cdot 10^{-7} Re^{2,0} \left(\frac{t_k}{t_{oc}}\right)^{11,9} x_0^{17,2}, \quad (27)$$

$$k_\beta = 335,2 Re^{-0,163} \left(\frac{t_k}{t_{oc}}\right)^{-2,42} x_0^{-2,63}, \quad (28)$$

які можуть бути застосовні в досліджених межах зміни безрозмірних параметрів: $6,93 \leq Re \leq 69,3$; $5,8 \leq \frac{t_k}{t_{oc}} \leq 10,0$; $0,2 \leq x_0 \leq 0,4$.

У п'ятому розділі наведено результати моделювання процесу концентрування розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу.

Математичні моделі концентрування розчину сульфатної кислоти у даному випадку ґрунтувалися на допущеннях які використовувалися при дослідженні тепло і масопереносу, при цьому розчин кислоти розглядали як просту суміш води з моногідратом сульфатного ангідриду $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а його концентрування – як випаровування більш леткого компоненту.

Математичний опис періодичного процесу концентрування включає рівняння (14) – (18), які для одержання розрахункових залежностей перетворювали наступним чином.

Виразивши зміну маси парів компонентів розчину через швидкість їх випаровування як

$$dM = wFdt, \quad (29)$$

з рівняння (15) одержимо

$$d\tau = \frac{L}{wF} \cdot \frac{dx}{x-y_B}. \quad (30)$$

Інтегруючи рівняння (30) у межах зміни часу та масової частки води в розчині кислоти від початкових значень $\tau = 0; x = x_0$ до поточних значень τ і x одержимо залежність, що зв'язує час концентрування зі складом розчину

$$\tau = \frac{1}{F} \int_{x_0}^x \frac{L}{w} \cdot \frac{dx}{y_B - x}. \quad (31)$$

З рівнянь (14) і (15) після відповідних перетворень одержимо

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y_B - x}. \quad (32)$$

Інтегруючи рівняння (32) у межах зміни маси розчину кислоти й масової частки води в ньому від початкових значень $L = L_0, x = x_0$ до поточних L і x одержимо залежність, яка зв'язує масу розчину з його складом

$$\ln \frac{L_0}{L} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y_B - x}. \quad (33)$$

Рівняння (33) відрізняється від відомого рівняння Релея тим, що при його виводі не задавалася умова рівноваги між x і y

Використовуючи залежність (29) і рівняння (16) одержимо

$$y_B = \frac{\beta}{w} (P_{\text{BH}} - P_B). \quad (34)$$

Величину парціального тиску пари води в газовій фазі P_B , яка входить в рівняння (34) можна визначити з застосуванням рівняння закону Дальтона. У результаті одержимо

$$P_B = \frac{(d_\Gamma - d_{\Gamma 0})\mu_\Gamma P}{\mu_B + a(d_\Gamma - d_{\Gamma 0})\mu_\Gamma}. \quad (35)$$

Складову вологовмісту нейтрального газу, що утворюється при випаровуванні води з розчину кислоти визначаємо з рівняння (18).

Результати моделювання періодичного процесу концентрування представляли у вигляді графічних залежностей відносної масової частки води від часу. На рисунку 12, як приклад, представлені такі залежності при різних температурах розчину кислоти і швидкостях руху нейтрального газу.

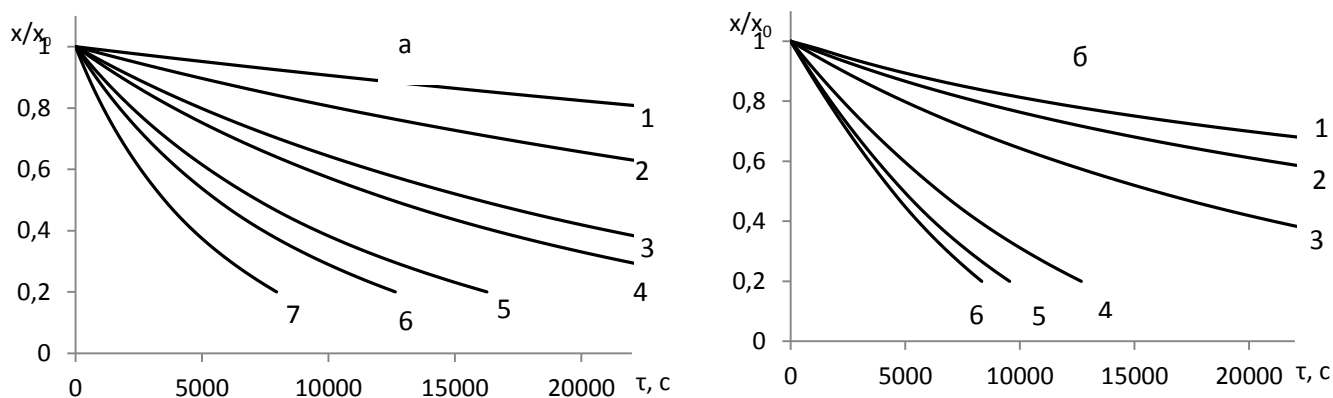


Рисунок 12 – Вплив параметрів процесу концентрування на зміну відносної масової долі води в розчині кислоти, що концентрується: а) температури кислоти при $x_0=0,4$; $\nu=3,9 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; $t_{r0}=20^\circ\text{C}$ (1 – $t_k=100^\circ\text{C}$; 2 – 120°C ; 3 – 142°C ; 4 – 150°C ; 5 – 170°C ; 6 – 180°C ; 7 – 200°C); б) швидкості руху нейтрального газу при $t_k=142$; $x_0=0,4$; $t_{r0}=20^\circ\text{C}$ (1 – $\nu=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 2 – $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 3 – $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 4 – $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 5 – $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$; 6 – $10 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$)

Безперервний процес концентрування розчину сульфатної кислоти характеризується наявністю двох режимів: перехідного, у якому склад розчину кислоти змінюється в часі до певного сталого значення, і усталеного – з постійним складом розчину. Для перехідного режиму може бути застосована представлена вище математична модель періодичного процесу концентрування. Усталене значення масової частки води в даному випадку можна визначити на основі моделі безперервного процесу концентрування, яка ґрунтується на тих же допущеннях, що були прийняті при розробці моделі періодичного процесу. На підставі таких уявлень встановимо залежність масової частки води в розчині кислоти на виході з апарату від величини потоку l_0 на вході в апарат. Для цього запишемо наступні рівняння:

– рівняння матеріального балансу в цілому по розчину кислоти

$$l_0 - l = M; \quad (36)$$

– рівняння матеріального балансу по воді

$$l_0 x_0 - l x = y_B M. \quad (37)$$

В математичний опис входять також рівняння (16) – (18). Спільний розв'язок цих рівнянь дає залежність

$$l_0 = \omega F \frac{y_B - x}{x_0 - x}. \quad (38)$$

Зазначена масова частка води в парах компонентів розчину кислоти, яка входить в залежність (38), визначається з рівняння (34).

У результаті моделювання безперервного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти отримано залежності масової частки води в розчині, що концентрується від величини подачі початкової кислоти при різних параметрах процесу концентрування. На рисунку 13 наведено графіки таких залежностей при різних швидкостях нейтрального газу і температурі розчину кислоти.

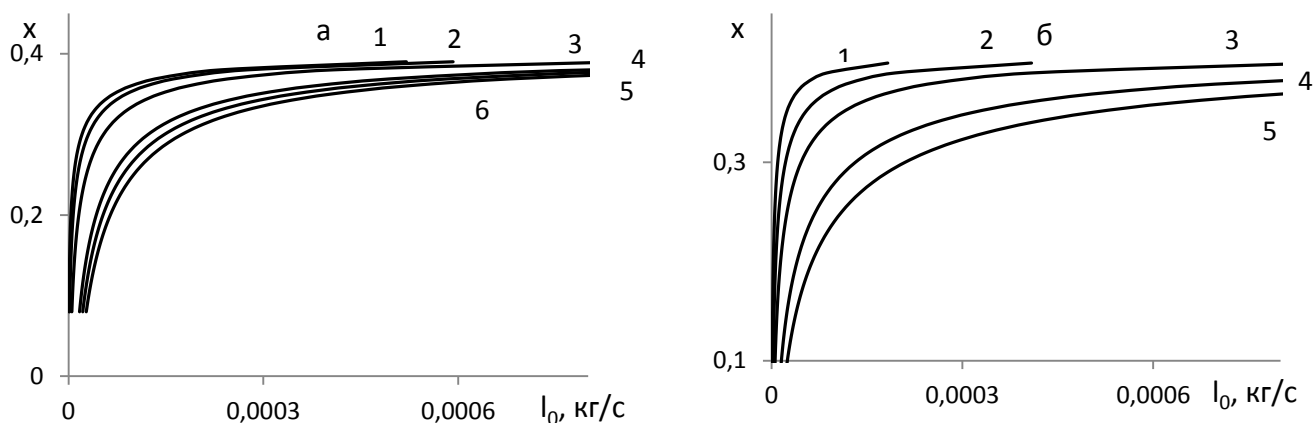
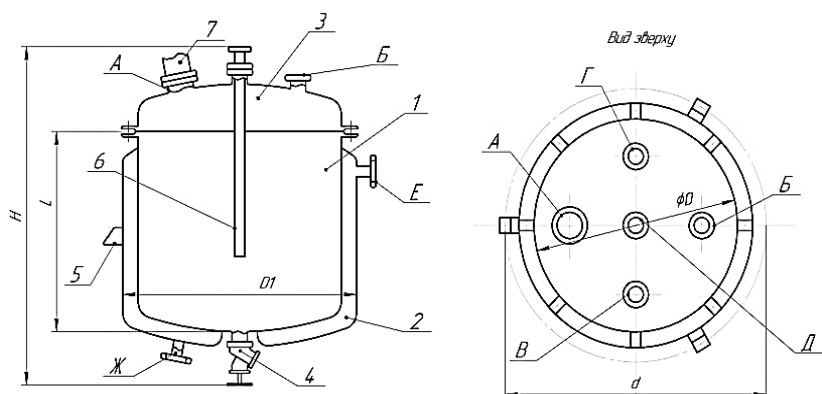


Рисунок 13 – Вплив параметрів процесу концентрування на залежність масової частки води в розчині кислоти від величини її подачі в апарат:

- а) швидкості нейтрального газу в апараті при $t_k=142\text{ }^\circ\text{C}$; $x_0=0,4$; $t_{r0}=20\text{ }^\circ\text{C}$
 (1 – $v=1,0\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$; 2 – $2,0\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$; 3 – $3,9\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$; 4 – $7,8\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$; 5 – $8,8\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$;
 6 – $10,0\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$); б) температури розчину кислоти при $x_0=0,4$; $v=3,9\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$;
 $t_{r0}=20\text{ }^\circ\text{C}$ (1 – $t_k=100\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $120\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $142\text{ }^\circ\text{C}$; 4 – $180\text{ }^\circ\text{C}$; 5 – $200\text{ }^\circ\text{C}$)

Шостий розділ присвячений розробці пропозицій щодо апаратного оформлення процесу концентрування розчину сульфатної кислоти та методики розрахунку ємнісного концентратора. Апаратне оформлення процесу концентрування розчину сульфатної кислоти у даному випадку обумовлює наявність потоку нейтрального газу і зовнішнє підведення теплоти до розчину. На конструкцію апарату впливає також організація процесу (періодичний або безперервний) і матеріал, що застосовується для його виготовлення. Найбільш просте апаратне оформлення процесу концентрування розчину сульфатної кислоти із протоком нейтрального газу і зовнішнім підведенням теплоти являє собою ємнісний емальований апарат на базі типового збірника (тип СЕнв), що виготовляється ТОВ «ГК Єврохіммаш К.О.», м. Фастів. Конструкцію запропонованого концентратора після переобладнання представлено на рисунку 14.

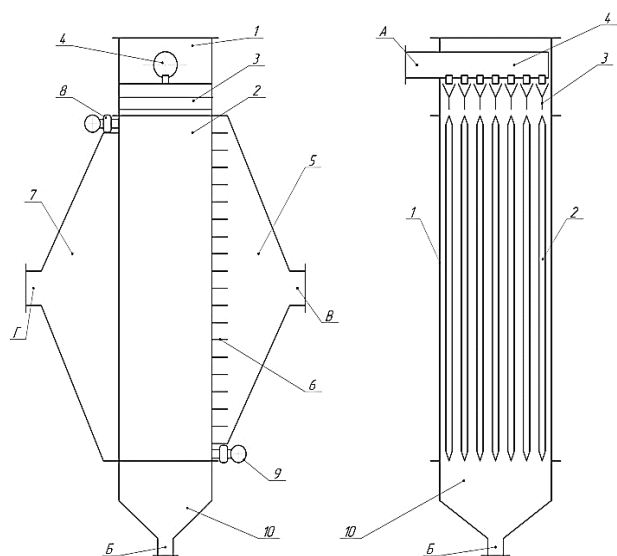


1 – корпус; 2 – сорочка;
 3 – кришка; 4 – зливний кран;
 5 – опорні лапи;
 6 – барботажна труба;
 7 – повітревідвід
 Рисунок 14 – Конструкція концентратора розчину сульфатної кислоти періодичної дії

Проте організація безперервного концентрування в такому концентраторі приводить до зменшення концентрації кислоти. Усунути такий недолік можна за рахунок організації декількох ступенів концентрування, реалізованих у вигляді касадно-ємнісного концентратора. В той же час, незважаючи на збільшення в цьому випадку поверхні випаровування, вона залишається порівняно невеликою, що

обмежує продуктивність концентратора. В цьому відношенні більш перспективним є плівковий концентратор, який забезпечує більшу поверхню контакту фаз при високій інтенсивності тепло- і масообміну.

Запропоновано концентратор зі стікаючою плівкою розчину кислоти та перехресним рухом нейтрального газу. Він має розвинену поверхню випаровування і забезпечує швидкий відвід пари від поверхні випаровування, що забезпечує віддалення від рівноважного стану газової фази на всьому шляху руху плівки розчину. В результаті процес концентрування протікає досить інтенсивно за температури нижче температури кипіння розчину. Схема запропонованої конструкції наведена на рисунку 15.



- 1 – корпус; 2 – пластинчаста насадка;
 3 – розподільник розчину кислоти;
 4 – колектор вхідного розчину кислоти;
 5 – вхідна газова камера;
 6 – газорозподільювач; 7 – вихідна газова камера;
 8 – впускний колектор водяної пари;
 9 – вивідний колектор конденсату;
 10 – камера збору кислоти
- Рисунок 15 – Схема конструкції плівкового концентратора розчину сульфатної кислоти

Особливістю конструкції концентратора є те, що пластини насадки мають порожнини у які подається теплоносій (водяна пара). При роботі концентратора початковий розчин кислоти розподіляється по зовнішній стороні пластин насадки у вигляді плівки і випаровується внаслідок нагрівання. Повітря, яке використовується в якості нейтрального газу, проходить через зазори між пластинами насадки і разом з парами, які утворюються, виходить з апарату.

На підставі проведених досліджень процесу концентрування розчину сульфатної кислоти розроблено методика розрахунку ємнісного концентратора. Вона заснована на принципі, згідно якого попередньо задаються конструктивні характеристики концентратора і режимні параметри процесу концентрування. Результатом розрахунку є значення концентрації кислоти в розчині, що отримується, годинна продуктивність концентратора, кількість затраченої теплоти на процес концентрування.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на підставі теоретичних та експериментальних досліджень закономірностей концентрування водних розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу вирішено науково-практичне завдання, яке полягає у безвакуумному зниженні температури процесу концентрування.

Найбільш важливі наукові результати і практичні рекомендації, одержані в дисертаційній роботі, полягають у такому.

1. Показано, що наявність потоку нейтрального газу інтенсифікує процес концентрування розчину сульфатної кислоти при його випаровуванні з вільної поверхні. Режимними параметрами такого процесу є температура розчину, початкова концентрація кислоти в ньому та швидкість нейтрального газу.

2. Встановлено залежність швидкості випаровування розчину кислоти від масової частки води в ньому та з'ясовано, що критичне значення масової частки води, при якому починає випаровуватись кислота (моногідрат H_2SO_4), не є фіксованою величиною і, за розглянутих умов концентрування, змінюється від 0,202 до 0,340. У діапазоні значень масової частки води в розчині кислоти що переважають критичне значення залежність швидкості випаровування розчину кислоти від його складу добре описується показовою функцією, менших – спостерігається відхилення від цієї функції, яке збільшується при наближенні до азеотропної точки. Отримано емпіричне рівняння для розрахунку швидкості випаровування розчину кислоти.

3. Розроблено математичну модель теплопереносу при концентруванні розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу, яка враховує разом з потоком теплоти, що передається в газову фазу з парами компонентів розчину, також теплообмін між рідкою і газовою фазами. Дослідженнями, які проводились на основі цієї моделі, показано, що теплообмінний потік від рідкої фази в газову за температури нейтрального газу $100\text{ }^\circ\text{C}$ і більше змінює напрям: теплота починає передаватись від газової фази до розчину кислоти.

4. Запропоновано математичну модель масопереносу при випаровуванні розчину сульфатної кислоти у потік нейтрального газу, на основі якої розроблено методику експериментального визначення коефіцієнта масовіддачі води у газову фазу. Проведені експериментальні дослідження показали, що з пониженням масової частки води в розчині її масовіддача в газову фазу зменшується. Також встановлено вплив на масовіддачу інших параметрів процесу. При цьому вплив температури розчину залежить від діапазону зміни масової частки води в ньому, що визначається її критичним значенням: у діапазоні значень більших за критичне масовіддача росте, менших – зменшується. Отримано емпіричні рівняння, які дозволяють розраховувати коефіцієнти тепловіддачі та масовіддачі від рідкої в газову фазу.

5. Розроблено математичні моделі періодичного та безперервного процесів концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти. У результаті моделювання цих процесів визначено зміну складу розчину кислоти в часі для періодичного процесу та від величини потоку вихідного розчину для безперервного процесу при різних режимах концентрування. Аналіз отриманих даних показав, що зі збільшенням концентрації кислоти в розчині процес концентрування сповільнюється: в періодичному процесі масова частка води в розчині з початковою концентрацією кислоти 60 % знижується більше ніж на 50 %, а з початковою концентрацією 80 % – менше ніж на 20 % за один і той же час концентрування. Це призводить до необхідності безперервний процес проводити у декілька стадій.

6. Розроблено пропозиції щодо апаратного оформлення процесу концентрування сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти на основі типового емальованого збірника та апарату плівкового типу, а також методики розрахунку періодичного та безперервного процесів концентрування в ємнісному концентраторі.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

C – концентрація сульфатної кислоти у розчині, %; d – вологовміст газової фази, кг води/кг сух.газу; F – площа поверхні випаровування, m^2 ; G_r – масовий потік сухого нейтрального газу (повітря), кг/с; L – маса розчину кислоти, кг; l – масовий потік (витрата) розчину кислоти, кг/с; M – маса парів компонентів розчину кислоти, кг; P – тиск, загальний тиск над поверхнею розчину кислоти, Па; Q, Q_T – потік теплоти підведений до розчину, переданий при міжфазному теплообміні, Дж/с; t – температура, $^{\circ}C$; w – швидкість випаровування (питомий потік пари) розчину кислоти, $kg/m^2 \cdot s$; x – масова частка води у розчині кислоти; y – масова частка компонентів в парі розчину кислоти; α – міжфазний коефіцієнт тепловіддачі, $kg/m^2 \cdot s \cdot Pa$; β – коефіцієнт масовіддачі води у газову фазу, $kg/m^2 \cdot s \cdot Pa$; μ – маса одного кіломоля, кг/кмоль; τ – час, с; Re – критерій Рейнольдса; Nu – критерій Нусельта; Nu_d – дифузійний критерій Нусельта.

Індекси: в – вода; втр – втрати; вн – за умов насичення; кн – кінцеве значення; г – нейтральний газ; к – розчин кислоти; ос – навколишнє середовище; П – пара; 0 – початкове значення.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Лукашев В. К., Романько С. Н., Тимофеев С. В. Массоперенос при концентрировании серной кислоты испарением в поток воздуха. *Журнал инженерных наук*. 2016. №2. С. В1–В7.

Здобувач розробив методику визначення коефіцієнта масовіддачі, проведено експериментальні дослідження, встановлено залежність коефіцієнта масовіддачі від складу розчину кислоти.

2. Лукашов В. К., Романько С. М., Тимофіїв С. В. Моделирование процесса концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу. *Вопросы химии и химической технологии*. 2017. №5. С. 42–48. *Здобувач приймав участь у розробці математичної моделі, розробив алгоритм розрахунку та провів розрахунки.*

3. Лукашев В. К., Романько С. Н., Тимофеев С. В. Моделирование непрерывного процесса концентрирования серной кислоты в емкостном аппарате с протоком нейтрального газа. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2017. №3. С. 24–32.

Здобувач провів розрахунки, на основі яких ним було встановлено закономірності зміни складу розчину кислоти від параметрів процесу концентрування.

4. Lukashov V., Romanko S., Timofeev S., Protsenko A. Rate of components evaporation from a sulfuric acid solution during its concentrating in the air flow. *Chemistry and Chemical technology*. 2017. Vol.11, №3. P. 344–348.

Здобувач розробив методику визначення швидкості випаровування розчину кислоти, провів експериментальні дослідження та обробив отримані дані.

5. Лукашев В. К., Романько С. Н., Середа В. И., Костюченко В. И. Теплоперенос при концентрировании раствора серной кислоты испарением в поток нейтрального газа. *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. №4. С. 110–119.

Здобувач провів обробку експериментальних даних та отримав емпіричні рівняння для розрахунку теплових характеристик процесу концентрування.

6. Лукашев В. К., Романько С. Н., Тимофеев С. В. Исследование процесса концентрирования серной кислоты испарением в поток инертного газа. *Химическая промышленность*. 2016. Т. 93, №2. С. 89–93.

Здобувач провів експериментальне дослідження кінетики процесу концентрування розчину кислоти.

Наукові праці, які свідчать про апробацію матеріалів дисертації:

7. Лукашев В. К., Романько С. Н., Тимофеев С. В., Гудзовский А. Н. Исследование процесса низкотемпературного концентрирования серной кислоты. *Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія : наука економіка та виробництво»* (Шостка, 27-29 листопада 2014 р.). Суми: СумДУ, 2014. С. 39–40.

8. Лукашев В. К., Романько С. Н., Тимофеев С. В., Гудзовский А. Н. Безвакуумный способ снижения температуры концентрирования серной кислоты. *Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції «Хімія та сучасні технології»* (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р.). Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2014. С. 25–26.

9. Лукашев В. К., Романько С. Н. Скорость испарения серной кислоты в поток нейтрального газа. *Матеріали II Всеукраїнської науково-технічної конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів»* (м. Рубіжне, 18-25 квітня 2016 р.). Рубіжне: Інститут хімічних технологій СНУ ім. В. Даля, 2016. С. 187–188.

10. Лукашев В. К., Романько С. Н. Концентрирование серной кислоты испарением в поток нейтрального газа. *Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції «Системи розроблення та постачання продукції на виробництво»* (м. Суми, 17-20 травня 2016 р.). Суми: СумДУ, 2016. С. 164–165.

11. Лукашев В. К., Романько С. Н., Тимофеев С. В., Бучковец С. О. Массоперенос при концентрировании серной кислоты испарением в токе воздуха. *Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія : наука економіка та виробництво»* (Шостка, 23-25 листопада 2016 р.). Суми: СумДУ, 2016. С. 108–110.

12. Романько С. Н., Лукашев В. К. Определение параметров математической модели процесса концентрирования серной кислоты испарением в поток нейтрального газа. *Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету ТеСЕТ «Сучасні технології у*

промислового виробництві» (Суми, 18-21 квітня 2017 р.). Суми: СумДУ, 2017. С. 112–113.

13. Лукашов В. К., Романько С. М., Тимофіїв С. В. Моделювання процесу концентрування сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу. *Збірник тез Міжнародної науково-практичної конференції* (Львів, 26-30 червня 2017 р.). Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2017. С. 48–49.

14. Харчук О. Є., Романько С. Н., Тимофеев С. В. Моделювання процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу. *Матеріали III Всеукраїнської науково-методичної конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи»* (Шостка, 19 квітня 2018 р.). Суми: СумДУ, 2018. С. 31–32.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

15. Патент на корисну модель №97392 Україна, МПК С01В17/88 Спосіб концентрування сірчаної кислоти / В. К. Лукашов, С. М. Романько, С. В. Тимофіїв, А. М. Гудзовський; Заявл. 13.10.14; Опубл. 10.03.15. Бюл. №5.

АНОТАЦІЯ

Романько С. М. Процес концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за зовнішнього підведення теплоти.
– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології. Сумський державний університет МОН України, Суми, 2019. Спеціалізована вчена рада Д 55.051.04.

Дисертаційна робота присвячена виявленню закономірностей процесу концентрування водних розчинів сульфатної кислоти випаровуванням в потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти. Такий процес дозволяє понизити температуру теплоносія, який використовується для нагрівання розчину кислоти, і відповідно відмовитись від дефіцитних видів палива.

У дисертації представлено результати експериментального дослідження впливу нейтрального газу та режимних параметрів процесу на інтенсивність процесу концентрування розчину. Запропоновано методику визначення швидкості випаровування розчину кислоти та експериментально встановлено її залежності від складу розчину. Проведено дослідження тепло- і масопереносу при концентруванні, визначено величини потоків теплоти при теплообміні між рідкою і газовими фазами, встановлено умови, за яких теплообмінний потік міняє напрям. Отримано емпіричні рівняння для розрахунку швидкості випаровування розчину кислоти та коефіцієнтів тепло – і масовіддачі при його концентруванні.

У результаті моделювання зазначеного процесу встановлено закономірності зміни складу розчину в часі для періодичного процесу і від величини потоку початкового розчину для безперервного процесу при різних режимах концентрування. Розроблено пропозиції щодо апаратного оформлення цього процесу на основі типового ємнісного апарату і апарату плівкового типу, а також

методику розрахунку періодичного і безперервного процесів концентрування в ємнісному концентраторі.

Ключові слова: концентрування, сульфатна кислота, випаровування, нейтральний газ, швидкість випаровування, критична концентрація, тепло- і масоперенесення, теплообмінний потік, ємнісний концентратор.

АННОТАЦІЯ

Романько С. Н. Процесс концентрирования раствора серной кислоты испарением в поток нейтрального газа при внешнем подведении теплоты. - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на получение научной степени кандидата технических наук (доктора философии) по специальности 05.17.08 – процессы и оборудование химической технологии". Сумский государственный университет МОН Украины, Сумы, 2019. Специализированный ученый совет Д 55.051.04.

Диссертационная работа посвящена выявлению закономерностей процесса концентрирования водных растворов серной кислоты испарением в поток нейтрального газа при внешнем подводе теплоты. Такой процесс позволяет снизить температуру используемого для нагревания раствора кислоты теплоносителя, и соответственно отказаться от дефицитных видов топлива. В диссертации представлены результаты экспериментального исследования влияния нейтрального газа и режимных параметров процесса на интенсивность процесса концентрирования раствора. Предложена методика определения скорости испарения раствора кислоты и экспериментально установлены ее зависимости от состава раствора. Проведено исследование тепло- и массопереноса при концентрировании, определены величины потоков теплоты при теплообмене между жидкой и газовыми фазами, установлены условия, при которых теплообменный поток меняет направление. Получены эмпирические уравнения для расчета скорости испарения раствора кислоты и коэффициентов тепло- и массоотдачи при его концентрировании.

В результате моделирования отмеченного процесса установлены закономерности изменения состава раствора во времени для периодического процесса и от величины потока начального раствора для непрерывного процесса при разных режимах концентрирования. Разработаны предложения по аппаратурному оформлению этого процесса на основе унифицированного емкостного аппарата и аппарата пленочного типа, а также методику расчета периодического и непрерывного процессов концентрирования в емкостном концентраторе.

Ключевые слова: концентрирование, серная кислота, испарение, нейтральный газ, скорость испарения, критическая концентрация, тепло- и массоперенос, теплообменный поток, емкостный концентратор.

ABSTRACT

Romanko S. M. The Process of Sulphuric Acid Solution Concentration by Evaporation into Indifferent Gas Flow at External Heat Injection. – Qualifying scientific work on the manuscript right.

The thesis for obtaining the Candidate of Engineering Sciences Degree (Doctor of Philosophy) by specialty 05.17.08 – Processes and Equipment of Chemical Technology. Sumy State University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2019. Specialized Academic Council D 55.051.04.

The thesis presents the results of an experimental investigation of the influence of indifferent gas, which is injected into the free space above acid solution or bubbled through it, and operating conditions of the process on the intensity of the solution concentration process. A method of determining the acid solution evaporation rate has been suggested, and its dependences on the solution composition that confirm the presence of the critical acid concentration in the solution, at which the acid (H_2SO_4 monohydrate) starts evaporating along with water, have been determined experimentally. It has been shown that, within the range of solution concentration values before and after the critical concentration, the dependences of the evaporation rate on the solution composition are of a different nature. The study of concentration heat transfer and mass transfer has been carried out, the heat flux values at heat exchange between liquid and gaseous phases have been determined, and the conditions, at which the heat-exchange flow changes its direction, have been ascertained.

By means of modelling the aforementioned process, the regularities of the solution composition change over time for a batch process and the dependences on the initial solution flow value for a continuous process at different concentration conditions have been determined. The suggestions have been made concerning the equipment needed for this process on the basis of a standard capacitive apparatus and a film apparatus, as well as the methods of calculating the batch and continuous concentration processes in the capacitive concentrator.

Keywords: concentration, sulphuric acid, evaporation, indifferent gas, evaporation rate, critical concentration, heat-transfer and mass-transfer, heat-exchange flow, capacitive concentrator.

Підписано до друку 25.02.2019.

Формат 60x90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.