

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**РОМАНЬКО СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК 661.8'053.2:546.226-325:66.048.5(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології  
Галузь знань – технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



Романько С.М.

Науковий керівник – Лукашов Володимир Костянтинович, д-р техн. наук,  
професор

Суми – 2019

## 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 ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.08 «Процеси та обладнання хімічної технології». – Сумський державний університет МОН України. Суми, 2019.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.04. Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, Суми, 2019.

Дисертаційна робота присвячена виявленню закономірностей процесу концентрування водних розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти. Такий процес дозволяє понизити температуру теплоносія, який використовується для нагрівання розчину кислоти, і відповідно відмовитися від дефіцитних видів палива (природного газу, нафтопродуктів) при концентруванні сульфатної кислоти.

У дисертації приведені результати експериментального дослідження впливу нейтрального газу, що вводиться у вільний простір над розчином кислоти або барботується крізь нього на інтенсивність процесу концентрування розчину, а також режимних параметрів процесу (температури розчину, швидкості руху нейтрального газу, його температури, початкової концентрації кислоти в розчині) на зміну концентрації кислоти в часі.

Показано, що концентрування розчину сульфатної кислоти є дифузійним процесом і на його характер впливає наявність переходу через температуру кипіння розчину. Запропонована методика визначення швидкості випаровування розчину (питомого потоку пари, що утворюється)

за експериментальними залежностями зміни маси розчину і концентрації кислоти в часі.

Встановлено експериментальні залежності швидкості випаровування розчину кислоти від його складу при різних режимних параметрах процесу концентрування, які підтверджують наявність критичної концентрації кислоти в розчині, при якій разом з водою починає випаровуватись кислота (моногідрат  $H_2SO_4$ ). Показано, що в діапазоні значень масової частки води в розчині кислоти, що перевищують критичне значення, залежність швидкості випаровування розчину від його складу добре описується показовою функцією, менших – спостерігається відхилення від цієї функції, яке зростає при наближенні до азеотропної точки. На підставі обробки експериментальних даних отримано емпіричні рівняння, що дозволяють розраховувати швидкість випаровування розчину кислоти при різних режимах его концентрування.

Проведено дослідження тепло - і масопереносу при концентруванні розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти. На підставі запропонованих математичних моделей і експериментальних досліджень цих явищ визначені величини потоків теплоти, що передається у газову фазу з парами компонентів розчину і в результаті теплообміну між поверхнею розчину і потоком нейтрального газу. Встановлено умови, за яких теплообмінний протік міняє напрям: теплота починає передаватися від газової фази до рідкої.

Розроблено методики визначення коефіцієнтів тепловіддачі між фазами і масовіддачі у газову фазу. Встановлено залежності зазначених коефіцієнтів від складу розчину кислоти і вплив на них режимних параметрів процесу концентрування. При цьому показано, що вплив температури розчину на масовіддачу води в газову фазу залежить від діапазону зміни масової частки води в розчині, визначуваного критичною концентрацією: в діапазоні значень масової частки води більше критичної концентрації масовіддача росте,

менших – зменшується. На основі обробки експериментальних даних отримано емпіричні рівняння для розрахунку коефіцієнтів тепло- і масовіддачі при концентруванні сульфатної кислоти у потік нейтрального газу. Запропонована математична модель теплопереносу при концентруванні розчину сульфатної кислоти, доповнена цими рівняннями, дозволяє визначати теплові характеристики процесу концентрування: температуру газової фази (парогазової суміші) і кількості теплоти, яка підводиться до розчину кислоти при його концентруванні.

В результаті моделювання процесу концентрування розчину сульфатної кислоти встановлено закономірності зміни складу розчину в часі для періодичного процесу і від величини потоку початкового розчину для безперервного процесу при різних режимах концентрування. Отримані дані показали, що зі збільшенням концентрації кислоти в розчині процес концентрування сповільнюється. Це призводить до необхідності безперервний процес проводити у декілька стадій.

На підставі встановлених в дисертаційній роботі закономірностей концентрування розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти розроблено пропозиції щодо апаратурного оформлення цього процесу на основі типового ємнісного апарату і апарату плівкового типу, а також методики розрахунку періодичного і безперервного процесів концентрування в ємнісному концентраторі.

**Ключові слова:** концентрування, сульфатна кислота, випаровування, нейтральний газ, швидкість випаровування, критична концентрація, коефіцієнти тепло- і масовіддачі, теплообмінний потік, моделі тепло- і масопереносу, теплова характеристика, апаратурне оформлення, ємнісний концентратор.

**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.

2. 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.

3. Лукашов В. К., Романько С. М., Тимофіїв С. В. Моделювання процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу. *Вопросы химии и химической технологии*. 2017. №5. С. 42–48.

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

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

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.

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.**

7. Лукашев В. К., Романько С. Н., Тимофеев С. В., Гудзовский А. Н. Исследование процесса низкотемпературного концентрирования серной кислоты. *Матеріали ІІ 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 промисловому 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 C01B17/88 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.

## ABSTRACT

***Romanko S.M. The Process of Sulphuric Acid Solution Concentration by Evaporation into Indifferent Gas Flow at External Heat Injection.*** – Qualification academic work under manuscript copyright.

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.

The thesis defense will be held at the Specialized Academic Council D55.051.04 meeting. Sumy State University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Sumy, 2019.

The thesis is dedicated to revealing regularities of the process of sulphuric acid aqueous solutions concentration by evaporation into indifferent gas flow at external heat injection. Such a process allows reducing the temperature of the heat carrier, which is used for heating the acid solution, and accordingly refusing from scarce types of fuel (natural gas, oil products) during sulphuric acid concentration.

The thesis provides results of an experimental research, studying the influence of indifferent gas, which is fed into the free space above the acid solution or bubbled through it, on the rate of the solution concentration process, as well as the influence of the process operating conditions (solution temperature, indifferent gas velocity, its temperature, and initial acid concentration in the solution) on the acid concentration over time.

It has been shown that the sulphuric acid solution concentration is a diffusion process, and its character is influenced by the solution boiling temperature transition. Herein, a method of determining the solution evaporation rate (specific flow of the formed vapour) by experimental dependences of solution mass and acid concentration change over time has been suggested.

The experimental dependences of the acid solution evaporation rate on its composition at different operating conditions of the concentration process that confirm the presence of the critical acid concentration in the solution, at which the acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  monohydrate) starts evaporating along with water, have been determined. It has been shown that, within the range of values of the water mass fraction in the acid solution above the critical value - the dependence of the solution evaporation rate on its composition is well described by the exponential function, while within the range of values below the critical value - deviation from this function is observed, which rises when approaching the azeotropic point. On the basis of experimental data processing, empirical equations have been obtained, which allow calculating the acid solution evaporation rate at different conditions of its concentration.

A research of the heat transfer and mass transfer at the sulphuric acid solution concentration by evaporation into indifferent gas flow at external heat



injection has been conducted. On the basis of the suggested mathematical models and experimental investigations of these phenomena, the values of the heat fluxes, which are transmitted into the gaseous phase along with the vapour of the solution components and due to heat exchange between the solution surface and the indifferent gas flow, have been determined. The conditions, at which the heat exchange flow channel changes its direction, have been discovered: the heat starts being transmitted from the gaseous to liquid phase.

The methods of determining heat-transfer coefficients between the phases and mass transfer into the gaseous phase have been developed. The dependences of the aforementioned coefficients on the acid solution composition and the influence of the concentration process operating conditions on them have been determined. At the same time, it has been shown that the influence of the solution temperature on the water mass transfer into the gaseous phase depends on the range of variation of the water mass fraction in the solution, which is determined by the critical concentration: within the range of values of the water mass fraction above the critical value - the mass transfer increases, and below the critical value - it is decreased. On the basis of experimental data processing, empirical equations for calculating the heat-transfer and mass-transfer coefficients at the sulphuric acid concentration into indifferent gas flow have been obtained. The suggested mathematical model of heat transfer at the sulphuric acid solution concentration, supplemented with these equations, allows determining thermal characteristics of the concentration process: the gaseous phase temperature (gas-vapour mixture) and the quantity of heat, injected into the acid solution at its concentration.

By means of modelling the sulphuric acid solution concentration 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 obtained data have shown that, when the acid concentration in the solution increases, the concentration process slows down. This causes the need for carrying out the continuous process in several stages.

On the grounds of the regularities of the sulphuric acid solution concentration by evaporation into indifferent gas flow at external heat injection, determined in the thesis, 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 coefficients, heat-exchange flow, heat transfer and mass transfer models, thermal characteristic, equipment, capacitive concentrator.

**Scientific papers, in which the main scientific results of the thesis were published**

1. Lukashev V. K., Romanko S. N., Timofeev S. V. Massoperenos pri kontsentriruvannii sernoi kisloty isparenim v potok vozduha [Mass transfer at sulphuric acid concentration by evaporation into air flow]. *Engineering Science Journal*. 2016. No. 2. P. B1–B7.

2. Lukashov V. K., Romanko S. N., Tymofiiv S. V. Modeliuvannia protsesu kontsentrivannia rozchynu sulfatnoi kisloty vyparovuvanniam u potik neitralnoho hazu [Modelling the process of sulphuric acid solution concentration by evaporation into indifferent gas flow]. *Questions of Chemistry and Chemical Technology*. 2017. No. 5. P. 42-48.

3. Lukashev V. K., Romanko S. N., Timofeev S. V. Modelirovanie nepreryvnogo protsesa kontsentriruvannia sernoi kisloty v yemkostnom apparate s protokom neytralnoho gaza [Modelling the continuous process of sulphuric acid concentration in the capacitive apparatus with indifferent gas flow]. *Integrated Technologies and Energy Saving*. 2017. No. 3. P. 24-32.

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

5. Lukashov V. K., Romanko S. N., Sereda V. I. Teploperenos pri kontsentriruvanii rastvora sernoi kisloty ispareniiem v potok neytralnogo gaza [The heat transfer at sulphuric acid solution concentration by evaporation into indifferent gas flow]. *Questions of Chemistry and Chemical Technology*. 2018. No. 4. P. 110-119. (Publication in Scopus database)

6. Lukashov V. K., Romanko S. N., Timofeev S. V. Issledovanie protsessa kontsentriruvania sernoi kisloty ispareniiem v potok inertnogo gaza [Studying the process of sulphuric acid concentration by evaporation into inert gas flow]. *Chemical Industry*. 2016. T. 93, No. 2. P. 89–93.

**Scientific papers, which testify to the approbation of the materials of the thesis**

7. Lukashov V. K., Romanko S. N., Timofeev S. V., Gudzovskiy A. N. Issledovanie protsessa nizkotemperaturnogo kontsentriruvania sernoi kisloty [Studying the process of low-temperature sulphuric acid concentration]. *Chemical Technology: Science, Economics and Production: Materials of the 2nd International Scientific and Practical Conference (Shostka, 27-29 November 2014)*. Sumy: Sumy State University, 2014. – P. 39–40.

8. Lukashov V. K., Romanko S. N., Timofeev S. V., Gudzovskiy A. N. Bezvakuumnyi sposob snizhenia temperatury kontsentriruvania sernoi kisloty [The non-vacuum method of decreasing the temperature of sulphuric acid concentration]. *Chemistry and Modern Technologies: Theses of the Reports of the 7th International Scientific and Technical Conference (Dnipropetrovsk, 27-29 April 2015)*. Dnipropetrovsk: DVNZ UDHTU, 2014. – P. 25–26.

9. Lukashov V. K., Romanko S. N. Skorost isparenia sernoi kisloty v potok neytralnogo gaza [The rate of sulphuric acid evaporation into indifferent gas flow].

*Actual Problems of the Scientific and Industrial Complex of the Regions: Materials of the 2nd All-Ukrainian Scientific and Technical Conference (Rubizhne city, 18-25 April 2016)*. Rubizhne: Institute of Chemical Technologies of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 2016. P. 187–188.

10. Lukashev V. K., Romanko S. N. Kontsentriruvannia sernoi kysloty ispareniam v potok neytralnogo gaza [The sulphuric acid concentration by evaporation into indifferent gas flow]. *Systems of Development and Supplying of Products for Production: Materials of the 1st International Scientific and Practical Conference (Sumy city, 17-20 May 2016)*. Sumy: Sumy State University, 2016. P. 164–165.

11. Lukashev V. K., Romanko S. N., Timofeev S. V., Buchkovets S. O. Massoperenos pri kontsentriruvannii sernoi kysloty ispareniam v toke vozduha [Mass transfer at sulphuric acid concentration by evaporation in air flow]. *Chemical Technology: Science, Economics and Production: Materials of the 3rd International Scientific and Practical Conference (Shostka, 23-25 November 2016)*. Sumy: Sumy State University, 2016. – P. 108–110.

12. Lukashev V. K., Romanko S. N. Opredelenie parametrov matematicheskoi modeli protsessa kontsentriruvannia sernoi kysloty ispareniam v potok neytralnogo gaza [The parameters determination for the mathematical model of the process of sulphuric acid concentration by evaporation into indifferent gas flow]. *Modern Technologies in Industrial Manufacturing: Materials of the Scientific and Technical Conference of Teachers, Employees, Graduate Students and Students of the Faculty of Technical Systems and Energy Efficient Technologies (Sumy, 18-21 April 2017)*. Sumy: Sumy State University, 2017. P. 112-113.

13. Lukashov V. K., Romanko S. N., Tymofiiiv S. V. Modeliuvannia protsesu kontsentrivannia sulfatnoi kysloty vyparovuvanniam u potik neytralnoho hazu [Modelling the process of sulphuric acid concentration by evaporation into indifferent gas flow]. *Theses Compilation of the International Scientific and*

*Practical Conference (Lviv, 26-30 June 2017)*. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 2017. P. 48-49.

14. Kharchuk O. Y., Romanko S. M., Tymofiiiv S. V. Modeliuvannia protsesu kontsentrivannia rozchynu sulfatnoi kysloty vyparovuvanniam u potik neitralnoho hazu [Modelling the process of sulphuric acid solution concentration by evaporation into indifferent gas flow]. *Education, Science and Production: Development and Prospects: Materials of the 3rd All-Ukrainian Methodological Conference*. (Shostka, 19 April 2018). Sumy: Sumy State University, 2018. P. 31-32.

**Scientific papers, which additionally reflect the scientific results of the thesis.**

15. Utility Model Patent No. 97392 Ukraine, MPK C01B17/88 Sposib kontsentrivannia sulfatnoi kysloty [The method of sulphuric acid concentration] / V. K. Lukashov, S. M. Romanko, S. V. Tymofiiiv, A. M. Hudzovskyi; Application 13.10.14; Published 10.03.15. Bulletin No. 5.

## ЗМІСТ

	Стор.
СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ.....	18
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ.....	26
1.1 Загальні уявлення про процес випаровування.....	26
1.2 Швидкість випаровування рідких середовищ.....	27
1.3 Особливості випаровування в нейтральний газ.....	29
1.4 Тепломасопереніс при випаровуванні в газовий потік.....	31
1.5 Концентрування розчину сульфатної кислоти як процес розділення рідкої однорідної суміші.....	35
1.5.1 Фізико-хімічні основи концентрування розчину сульфатної кислоти.....	36
1.5.2 Способи концентрування сульфатної кислоти та їх апаратурне оформлення.....	38
1.6 Висновки до розділу 1.....	48
РОЗДІЛ 2. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ НАПРАВЛЕННЯ Й РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	50
2.1 Постановка задач дослідження.....	50
2.2 Опис експериментальних установок.....	51
2.2.1 Експериментальна установка для дослідження періодичного процесу концентрування.....	52
2.2.2 Експериментальна установка для дослідження безперервного процесу концентрування.....	54
2.4 Методики проведення експериментальних досліджень.....	56
2.4.1 Методика дослідження періодичного процесу концентрування.....	56

2.4.2	Методика дослідження безперервного процесу концентрування.....	58
2.5	Методики визначення концентрації сульфатної кислоти в її водному розчині.....	61
2.5.1	Методика визначення концентрації сульфатної кислоти ареометричним методом.....	61
2.5.2	Методика визначення концентрації сульфатної кислоти методом титрування.....	63
2.6	Висновки до розділу 2.....	66
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНУ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯМ У ПОТІК НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗУ.....		67
3.1.	Експериментальне дослідження кінетики процесу концентрування водного розчину сульфатної кислоти .....	67
3.2.	Швидкість випаровування розчину сульфатної кислоти в потік нейтрального газу.....	75
3.3	Висновки до розділу 3.....	85
РОЗДІЛ 4. ТЕПЛО – І МАСОПЕРЕНІС ПРИ КОНЦЕНТРУВАННІ РОЗЧИНУ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯМ У ПОТІК НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗУ.....		87
4.1	Математична модель теплопереносу при концентруванні розчину кислоти.....	87
4.2	Масопереніс при концентруванні розчину кислоти.....	93
4.2.1	Математична модель масопереносу.....	93
4.2.2	Експериментальне дослідження масопереносу.....	96
4.3	Дослідження міжфазного теплообміну при концентруванні розчину кислоти.....	104
4.4	Визначення теплових характеристик процесу концентрування.....	108
4.4.1	Визначення температури газової фази.....	109

4.4.2 Кількість теплоти, яка підводиться до розчину кислоти при концентруванні.....	112
4.5 Висновки до розділу 4.....	114
РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯМ У ПОТІК НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗУ.....	115
5.1 Моделювання періодичного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти.....	115
5.1.1 Математичний опис періодичного процесу концентрування.....	115
5.1.2 Опис алгоритму розрахунку періодичного процесу концентрування.....	119
5.1.3 Результати моделювання періодичного процесу концентрування.....	121
5.2 Моделювання безперервного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти.....	124
5.2.1 Постановка задачі моделювання безперервного усталеного процесу концентрування.....	124
5.2.2 Математичний опис безперервного усталеного процесу концентрування.....	126
5.2.3 Опис алгоритму розрахунків безперервного усталеного процесу концентрування.....	127
5.2.4 Результати моделювання безперервного усталеного процесу концентрування.....	129
5.3 Висновки до розділу 5.....	132
РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА ПРОПОЗИЦІЙ ЩОДО АПАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕННЯ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНУ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКУ ЄМНІСНОГО КОНЦЕНТРАТОРА.....	133
6.1 Ємнісний концентратор періодичної дії.....	133



6.2 Безперервне концентрування розчину кислоти в ємнісному концентраторі.....	136
6.3 Плівковий концентратор з протоком нейтрального газу і зовнішнім підведенням теплоти.....	138
6.4 Методика розрахунку ємнісного концентратора.....	139
6.4.1 Розрахунок концентратора періодичної дії.....	142
6.4.2 Розрахунок концентратора безперервної дії.....	147
6.5 Висновки до розділу 6.....	150
ВИСНОВКИ.....	151
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	153
ДОДАТКИ.....	170

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

$B$  – атмосферний тиск, Па;

$C$  – концентрація (масова частка) сульфатної кислоти у розчині, %;

$c$  – питома теплоємність, Дж/кг·градус

$D$  – коефіцієнт дифузії пари води у газовій фазі, м<sup>2</sup>/с;

$d$  – вологовміст газової фази, кг води/кг сух.газу;

$F, F_c$  – площа поверхні: випаровування; контакту апарату з навколишнім середовищем, м<sup>2</sup>;

$G_r$  – масовий потік сухого нейтрального газу (повітря), кг/с;

$J$  – ентальпія, Дж/кг;

$i$  – ентальпія пари компоненту розчину кислоти, Дж/кг;

$L$  – 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;

$R$  – газова постійна, Дж/кмоль·гр;

$r$  – теплота пароутворення, Дж/кг;

$T$  – абсолютна температура, К;

$t$  – температура, °С;

$V$  – об'ємний потік (витрата), м<sup>3</sup>/с;

$v$  – умовна швидкість газової фази (повітря), м/с;

$w$  – швидкість випаровування (питомий потік пари) розчину кислоти,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ;

$x$  – масова частка води у розчині кислоти;

$y$  – масова частка компонентів в парі розчину кислоти;

$\alpha$  – міжфазний коефіцієнт тепловіддачі,  $\text{Дж}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{гр}$ ;

$\beta$  – коефіцієнт масовіддачі води у газову фазу,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ ;

$\delta$  – діаметр апарату, м;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності газової фази,  $\text{Дж}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{гр}$ ;

$\mu$  – маса одного киломоля,  $\text{кг}/\text{кмоль}$ ;

$\tau$  – 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; 0 – початкове значення, значення при  $0^\circ\text{C}$ ; ос – навколишнє середовище; П – пара; k – критичне значення.

## ВСТУП

У хімічній промисловості виробництво багатьох видів продукції (вибухових речовин, соляної 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 тон слабого розчину сульфатної кислоти. Для того, щоб кислоту знову повернути у виробництво цей розчин необхідно концентрувати.

Процес концентрування розчину сульфатної кислоти полягає у видаленні з розчину води. У більшості випадків це досягається випаровуванням при нагріванні розчину. У промисловості найбільше поширення отримали способи концентрування, у яких розчин кислоти нагрівається внаслідок його безпосереднього контактування з високотемпературним (600–1000°C) теплоносієм, в якості якого використовують топкові гази, які 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.

Щоб усунути вказані недоліки способів концентрування розчину сульфатної кислоти, що використовуються у промисловості, необхідно забезпечити випаровування з нього води за більш низької температури. Понизити температуру теплоносія і усунути його контактування з розчином кислоти можна проводячи процес концентрування під вакуумом і здійснюючи зовнішній нагрів 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.

У той же час відомо, що при розділенні рідких сумішей зниження температури процесу досягається шляхом введення в систему газу,

нейтрального до компонентів, що розділяються. Такий спосіб дістав назву перегонки (дистиляції) в тоці інертного газу і використовується в нафтопереробній промисловості для розділення суміші вуглеводневих з'єднань, часто у вигляді перегонки в тоці водяної пари, яка також є теплоносієм і безпосередньо контактує з сумішшю.

У зв'язку з цим перспективним є спосіб, у якому розчин кислоти нагрівається через стінку апарату (зовнішнє підведення теплоти), наприклад, водяною парою, а концентрування розчину відбувається випаровуванням в 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 інші недоліки промислових способів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано у відповідності до наукового напрямку кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту СумДУ згідно зареєстрованої теми «Концентрування сірчаної кислоти випаровуванням в потік нейтрального газу» (номер державної реєстрації 0116U005870), термін виконання 2016-2018рр. Цей напрямок відповідає завданням Державної цільової програми створення та освоєння виробництв боєприпасів та продуктів спеціальної хімії на період до 2021р.

**Мета і завданні досліджень.** Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей процесу концентрування водних розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу та розробка на їх основі пропозицій щодо апаратурного оформлення цього процесу і методик розрахунку ємнісного концентратора.

Для досягнення поставленої мети необхідно провести такі дослідження:

- встановити кінетичні закономірності випаровування розчину сульфатної кислоти в потік нейтрального газу;
- визначити швидкість випаровування сульфатної кислоти і отримати емпіричні рівняння для її розрахунку;

- дослідити тепло і масопереніс при випаровуванні розчину сульфатної кислоти у потік нейтрального газу;
- отримати емпіричні рівняння для розрахунку коефіцієнтів тепло - і масовіддачі від поверхні розчину у 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 методики 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 концентрування сульфатної кислоти проводили із застосуванням комп'ютерних програм Microsoft Excel, Mathcad. Для визначення параметрів процесу концентрування в ході експериментальних досліджень використали манометричний, термометричний, реометричний, психрометричний методи. Склад розчинів сульфатної кислоти до концентрації 90% визначали за густиною із застосуванням ареометричного методу, при концентрації більше вказаної – із застосуванням хімічного методу титрування.

**Наукова новизна отриманих результатів.** У результаті проведених досліджень в дисертаційній роботі отримано 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 показано що в діапазоні зміни концентрації кислоти в розчині до її критичного значення, при якому разом з водою починає випаруватися кислота (моногідрат  $H_2SO_4$ ), ця залежність описується показовою функцією, після – спостерігається відхилення від показової функції, яке зростає при наближенні до азеотропної точки;

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

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

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

**Практичне значення отриманих 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) (Додаток Б) та впроваджено в учбовий процес при викладанні дисциплін «Процеси і апарати хімічних виробництв» та «Технологія виробництва спеціальних високомолекулярних сполук» на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту СумДУ (акт впровадження від 02.10.2018). (Додаток В).

**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 апаратурного 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, 2014р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015р.); II Всеукраїнській науково-технічній конференції «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів» (м. Рубіжне, 2016р.); I Міжнародній науково-практичній конференції «Системи розроблення та постачання продукції на виробництво» (м. Суми, 2016р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука економіка та виробництво» (м. Шостка, 2016р.); Науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету ТеСЕТ «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 2017р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія та інженерія» (м. Львів, 2017р.); III Всеукраїнській науково-методичній конференції «Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи» (м. Шостка, 2018р.).

**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 включені до наукометричної бази 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 найменувань на 17 сторінках. П'ять додатків розміщені на 20 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Концентрування розчину сульфатної кислоти належить до процесів розділення сумішей взаєморозчинних рідин, коли одна з них є важколетучою (має високу температуру кипіння). Для з'ясування сутності даного процесу розділення необхідно розглянути закономірності випаровування рідких середовищ, у тому числі і в присутності нейтрального газу, а також існуючі способи концентрування сульфатної кислоти.

#### 1.1 Загальні уявлення про процес випаровування

Зазвичай під випаровуванням розуміють пароутворення на вільній поверхні рідини внаслідок теплового руху її молекул [1]. При цьому молекули, які володіють досить великою кінетичною енергією, вириваються з поверхневого шару рідини в газове середовище, частина з яких відбивається назад, а інша – випаровується з рідини безповоротно.

Характер цього процесу залежить від виду системи у якій відбувається випаровування (закрита або відкрита) і стану середовища, яке приймає пари рідини (нерухливе або рухливе).

При випаровуванні в закритій системі відбувається підвищення тиску до певного значення (для заданої температури), при якому кількість молекул, які залишають рідину та які повертаються в неї, стають однаковими, тобто встановлюється рівноважний стан між рідиною та паром [2]. Якщо змінити умови випаровування, наприклад, почати відбір пари з певною продуктивністю – рівновага порушиться. Це призведе до випаровування додаткової кількості рідини та встановлення рівноваги за інших умов. Зовнішні умови в закритій системі на процес випаровування не впливають. Закриті системи частіше використовуються для об'ємного випаровування

(кипіння), зазвичай в якості парогенераторів [3, 4]. Однак у таких системах можна організувати процес випаровування при якому не досягаються рівноважні умови, наприклад, випаровування під вакуумом або з протоком нейтрального (інертного) газу [5].

Відкриті системи випаровування характеризуються великою різноманітністю і зустрічаються у різних сферах діяльності людини. До них відносяться відкриті водойми [6, 7], аварійні розливи рідин (часто токсичних, пожежо - вибухонебезпечних) [8 – 14], технічні пристрої (установки), у яких простір, приймаючий пару, поєднується з атмосферою [15 – 23]. При цьому рідина може випаровуватися як у нерухливе газове (пароподібне) середовище, так і в рухливе, а сама рідина являти собою певний об'єм, плівку або краплі, що також впливає на характер процесу випаровування.

Якщо газове середовище (фаза) нерухливе, то видалення пари, яка з'явилася при випаровуванні, від поверхні рідини відбувається в основному в результаті молекулярної дифузії та появи конвективного потоку парогазової суміші (стефановського потоку) [1]. При русі газової фази відносно поверхні рідини роль конвективного переносу речовини та енергії зростає, а в приграничному шарі, прилягаючому до поверхні рідини, відбувається взаємозалежний тепло- масопереніс.

У ряді робіт аналізуються процеси випаровування з тонких плівок рідин [24 – 30], а також випаровування крапель [31 – 41].

## **1.2 Швидкість випаровування рідких середовищ**

Основною характеристикою процесу випаровування рідких середовищ є швидкість випаровування – питомий потік пари, що надходить у простір, який граничить із рідиною ( $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ). Для визначення швидкості процесу випаровування використовують різні рівняння, вигляд яких залежить від прийнятої моделі цього процесу.

Найбільш ранньою моделлю, що одержала широке розповсюдження, є кінетична модель, на основі якої отримано рівняння Ленгмюра – Кнудсена [42 – 45]

$$w = \frac{1}{F} \cdot \frac{dM}{dt} = \alpha_w P \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}, \quad (1.1)$$

де  $\alpha_w$  – коефіцієнт випаровування.

Рівняння (1.1) справедливо для випаровування у вакуумі, коли  $\alpha_w=1$ . У присутності потоку стороннього газу, що несе молекули випарюваної речовини, коефіцієнт випаровування відрізняється від одиниці [46]. У ряді робіт [47 – 50] мали місце спроби представити коефіцієнт випаровування як складну функцію, обумовлену властивостями речовин і умовами досліду, яка враховує дифузію пари в газову фазу. Однак такий підхід не пояснює залежність коефіцієнта випаровування від низки факторів, у тому числі від витрати продувного газу [46]. Варіант кінетичної моделі процесу випаровування рідини, при математичному вираженні швидкості випаровування, представлений у роботах [3, 4, 51, 52]. При цьому, процес випаровування рідини розглядається з позиції теорії трансляційного руху молекул у рідині з оцінкою ймовірності їх виходу з вільної поверхні. Отримані теоретичні залежності дозволяють розрахувати швидкість випаровування в широкому інтервалі температур – від температури кристалізації до температури кипіння. Даній моделі властиві ті ж недоліки, що й моделі Ленгмюра-Кнудсена, вона не враховує дифузію речовини, що випаровується, у газову фазу.

На підставі дифузійної моделі процесу випаровування отримане рівняння Гарднера [43, 45]

$$w = \frac{a\mu DP}{RTB}, \quad (1.2)$$

де  $a$  – експериментальний коефіцієнт.

Рівняння (1.2) безпосередньо враховує дифузію пари у газову фазу, але воно також містить коефіцієнт, значення якого визначається умовами проведення досліду. У зв'язку із цим для практичних розрахунків широко використовуються емпіричні рівняння [8, 13, 53, 54]. Ці рівняння отримані на підставі експериментальних досліджень і можуть застосовуватися для конкретних речовин і умов проведення експериментів. Порівняльний розрахунок інтенсивності випаровування нафтопродуктів при аварійних розливах з використанням зазначених емпіричних рівнянь показав істотний розкид результатів [55]. Однак експериментальне визначення швидкості випаровування залишається єдиним підходом при інженерних розрахунках розділення рідких середовищ.

### 1.3 Особливості випаровування в нейтральний газ

Випарування рідин в нейтральний (інертний), відносно речовини рідини, газ має ряд особливостей, які необхідно враховувати при розділенні рідких сумішей.

Введення в систему «рідина-пар» нейтрального газу призводить до того, що при випаровуванні досягаються умови близькі до дії вакууму [56, 57, 58]. Це пов'язане з тим, що загальний тиск, наприклад, над бінарною рідкою системою, підлягаючої поділу, визначається рівнянням (закон Дальтона).

$$P = P_r + P_1 + P_2,$$

де  $P_r$ ,  $P_1$  і  $P_2$  – парціальні тиски: нейтрального газу; пари першого й другого компонентів у парогазовій фазі.

Отже, сума парціальних тисків парів розділюваних компонентів дорівнює

$$P_1 + P_2 = P - P_r$$

Оскільки парціальний тиск двох компонентів над рідиною менше загального тиску, то в даному випадку проявляється аналогія з вакуумом

[58]. Такий підхід знайшов широке застосування в перегонці та ректифікації вуглеводневих сполук при використанні в якості нейтрального газу водяної пари з метою зниження температури процесу і запобіганню розкладанню недостатньо термостійких сполук [59].

Автори роботи [60] теоретично та експериментально вивчали вплив кінетики процесу на склад бінарної суміші, при її випаровуванні в потік нейтрального газу, за помірних швидкостей масообміну. В результаті вони встановили, що процес випаровування бінарної суміші у потік нейтрального газу, за розглянутих умов, не був рівноважним і склад невикпарованої частини суміші, в значній мірі, залежить від кінетичних параметрів процесу. Також їм, за конкретних умов, вдалося показати, що суміш азеотропного складу не є перешкодою для розділення її на складові компоненти в процесі випаровування в потік нейтрального газу.

Присутність нейтрального газу в системі «рідина-пара» ускладнює структуру виникаючої над рідиною парогазової фази, навіть якщо вона нерухлива, що пов'язано зі стефанівським потоком [61, 62].

Під керівництвом Дильмана В.В. проведені дослідження молекулярних і конвективних потоків у парогазовій фазі при випаровуванні в присутності нейтрального газу [63 – 68]. Встановлено, що за умов нестационарного випаровування в нерухливій системі молекулярна дифузія втрачає стійкість і при досягненні деякого критичного часу виникає конвективний потік, що помітно збільшує швидкість випаровування [63]. Показано, що якщо молекулярна маса компонента, що випаровується, більше молекулярної маси нейтрального газу, то випаровування відбувається в режимі молекулярної дифузії, якщо менше – то режим випаровування конвективний. Перехід до конвективного режиму пояснюється тим, що густина утвореної пари менше густини нейтрального газу, і більш легка пара спрямовується вгору, а більш важкий газ – донизу [64 – 66, 69, 70]. Зворотне явище спостерігається при конденсації у присутності газів, які не конденсуються [67, 71].

У роботі [72] автори стверджують, що інтенсивність переносу речовини в конвективному режимі може бути порівнянна з інтенсивністю переносу імпульсу в ламінарно-турбулентній області руху потоків в гладких трубках, і пропонують відповідну математичну модель.

Питання випаровування рідких середовищ у нерухому газову фазу, з урахуванням виникаючих при цьому в газовій фазі молекулярних і конвективних потоків, розглянуті також у роботах інших авторів [16, 33, 68, 73 – 75].

Описані вище закономірності випаровування в нерухомий нейтральний газ можуть бути перенесені й на рухомий нейтральний газ, якщо їх відносити до приграничного шару, який утворюється біля поверхні рідини. При цьому роль нейтрального газу ще більш зростає у зв'язку з тим, що він виконує функцію носія утвореної пари [76]. Молекули які відриваються від поверхні рідини захоплюються потоками нейтрального газу і, у своїй більшості, не повертаються на поверхню, що підвищує коефіцієнт випаровування. Безперервне видалення пари знижує її парціальний тиск над поверхнею рідини, що також підвищує інтенсивність масопереносу.

Таким чином, випаровування у нейтральний газ має такі особливості як: зниження загального тиску в системі «рідина-газова фаза» і, відповідно, температури процесу, утворення конвективних потоків і зменшення парціального тиску пари (при русі нейтрального газу) над поверхнею рідини, що відповідно інтенсифікує масопереніс у газову фазу.

#### **1.4 Тепломасопереніс при випаровуванні в газовий потік**

Випаровування рідини – це ендотермічний масообмінний процес [1]. Подолання сил молекулярного зчеплення рідини і робота розширення, при її перетворенні в пару, призводить до витрат енергії, в наслідок чого, температура рідини знижується [25, 77]. Для підтримування постійної температури до неї необхідне безперервне підведення теплоти, яке може

здійснюватися через стінку або газову фазу, контактуючих із рідиною. Але в кожному разі випаровування супроводжується спільним тепло- і масопереносом між рідиною та газовою фазою [78, 79].

Перенесення теплоти в газову фазу, при випаровуванні рідини, відбувається в результаті наступних, різних по своїй фізичній природі процесів [77]:

- поверхневого випаровування рідини, тобто переносу речовини (пари) шляхом дифузії і конвекції;
- тепловіддачі випромінюванням;
- тепловіддачі дотиком, тобто перенесення теплоти теплопровідністю та конвекцією газової фази.

Загальна кількість теплоти, що переноситься між рідиною й газовою фазою

$$Q = Q_{\beta} \pm Q_{\alpha}, \quad (1.3)$$

де  $Q_{\beta}$  – потік теплоти, яка переноситься з паром, залежить від величини потоку пари і температури паротворення;  $Q_{\alpha}$  – тепловий потік виникаючий внаслідок тепловіддачі (включаючи випромінювання).

Знак плюс у рівнянні (3) береться у тому випадку, коли теплота передається від рідини до газової фази; знак мінус – від газової фази до рідини.

Якщо газова фаза нерухлива, і вплив вільної конвекції в ній незначний, то, як зазначалося вище, видалення утвореної пари від поверхні рідини в газову фазу відбувається, в основному, в результаті молекулярної дифузії та масового потоку парогазової суміші (стефанівського потоку), який з'являється під її дією. Завдання ускладнюється при наявності вимушеного газового потоку над поверхнею рідини [76]. У цьому випадку процес тепломасопереносу описується системою диференціальних рівнянь збереження імпульсу, енергії та маси компонента, який переноситься в приграничному шарі потоку над поверхню розділення фаз (поверхня



випаровування), а тепломасопереніс повинен розглядатися як комплексний процес [80]. Через обмеженість можливостей аналітичного розв'язку зазначених диференціальних рівнянь, для розрахунків даного процесу використовуються експериментальні дані, як правило, узагальнені на основі теорії подоби [81].

Найбільше поширення одержали експериментальні дані Нестеренко А.В. [82], який досліджував процес випаровування із плоскої вільної поверхні води при вимушеному обтіканні цієї поверхні потоком повітря, яке слугувало одночасно теплоносієм для нагрівання води. У результаті узагальнення, ним отримані наступні емпіричні рівняння для розрахунків:

– теплопереносу

$$Nu = A \cdot Re^n Pr^{0,33} Gu^{0,175} \theta^2;$$

– масопереносу

$$Nu_d = B \cdot Re^m Pr^{0,33} Gu^{0,175},$$

де коефіцієнти  $A$  і  $B$ , а також показники ступеня  $n$  і  $m$  автором представлені в табличному вигляді залежно від величин: критерію  $Re$ ;  $\theta = T_r/T_{пов}$  – температурного фактора;  $Gu = (T_r - T_m)/T_r$  – критерію Гухмана, який враховує вплив термодинамічних властивостей вологого газу на інтенсивність випаровування.

Берман Л.Д. [83] запропонував емпіричні рівняння для визначення коефіцієнтів тепло- і масовіддачі, які не містять критерій  $Gu$ . Автор вважає, що в загальному випадку тепломасообміну при випаровуванні цей параметр не є критерієм подоби, котрий міг би враховувати вплив масовіддачі на теплообмін, і може застосовуватись лише для адіабатичного режиму випаровування [76, с.32].

У цей час існує велика кількість емпіричних рівнянь для розрахунків коефіцієнтів тепло- і масовіддачі при випаровуванні, огляд яких представлено у роботах [76, 84 – 86]. У ці рівняння входять різні критерії подоби і симплекси. Більш пізні дослідження тепломасопереносу при

випаровуванні рідини, у більшості випадків, базуються на математичному моделюванні цього процесу.

У роботі [79] представлені результати чисельного моделювання тепломасообміну в ламінарному потоці трикомпонентного газу при адіабатичному випаровуванні бінарних розчинів із поверхні плоскої пластини. Проаналізований вплив температури газу та складу рідини на теплові і дифузійні потоки. Запропонована формула для розрахунків температури поверхні випаровування бінарних сумішей рідин з використанням подоби процесів тепло- і масообміну.

Бармакова Т.В. у своїй дисертаційній роботі [87] розвиває математичну модель багатоконпонентного масопереносу при неізотермічному протіканні процесу випаровування авіаційних і реактивних палив. У результаті розв'язку системи диференціальних рівнянь вона одержала математичні вирази, на базі яких був розроблений алгоритм розрахунків такого процесу зі знаходженням концентрації кожного компонента. Це, як відзначає автор, дозволяє звести до мінімуму емпіричність експериментальних наробок, замінюючи їх, за можливістю, більш строгими математично обґрунтованими даними.

У роботі [88] розроблена математична модель процесу випаровування багатоконпонентних рідин для відкритих систем з урахуванням масопереносу речовин у рідкій фазі. Особливістю даної моделі є математичний опис процесу одномірного випаровування рідких сумішей, які містять розчинник, що погано випаровується, і декілька розчинених речовин. Точний аналітичний розв'язок з використанням методу функцій Гріна отримано шляхом приведення системи диференціальних рівнянь з рухомою границею для розчинених речовин до відповідного числа диференціальних рівнянь із нерухомими границями. Отримана математична модель процесу випаровування дозволяє прогнозувати стан відкритих систем у різні інтервали часу при зміні концентрації речовин у широких діапазонах.

Ковальов О.П. [19, 89] розробив математичну модель тепломасообміну гарячого газу та плівки рідини на вертикальній поверхні при утилізації

теплоти димових газів на корабельних установках. Модель включає диференціальні рівняння переносу теплоти та маси при протитечійному русі газової і рідкої фаз, складена програма розв'язку цих рівнянь і проведені машинні експерименти по визначенню впливу вихідних даних і коефіцієнтів тепло- і масообміну на кінцеві результати. Отримані дані використані для розробки методики розрахунків теплообмінних апаратів утилізаційної контактної плівкової опріснювальної установки.

У роботі [26] представлена математична модель масопереносу при випаровуванні рідини стікаючої по вертикальній стінці каналу, у застосуванні до випаровування рідкого кисню у ракетних двигунах. Процес випаровування автором розглядається як течія пари із вдупом маси. Це дозволило йому крайову задачу записати у вигляді системи диференціальних рівнянь руху й нерозривності з урахуванням поперечного потоку. Розв'язок цієї системи дав можливість розрахувати характеристики течії в зоні випаровування при великих значеннях поперечного числа Рейнольдса.

У цілому, математичне моделювання тепломасопереносу при випаровуванні рідин, засноване на прямому розв'язку диференціальних рівнянь збереження імпульсу, теплової енергії та маси, дозволяє вирішувати конкретні завдання тепломасопереносу при випаровуванні в газовий потік. Однак не всі ці рішення можуть бути доведені до інженерних розрахунків і, як правило, також вимагають експериментального підтвердження параметрів моделі.

### **1.5 Концентрування розчину сульфатної кислоти як процес розділення рідкої однорідної суміші**

Залежно від фізико-хімічних властивостей рідких сумішей їх розділення може являти собою процес випарювання, коли відокремлюваний компонент є нелетучим і утворює залишок, або процес перегонки (дистиляції), коли всі розділювальні компоненти летучі, але через різну

летючість, одержувана після їхньої конденсації рідина має склад, який відрізняється від складу початкової суміші. Концентрування сульфатної кислоти займає проміжне місце між зазначеними процесами.

### **1.5.1 Фізико-хімічні основи концентрування розчину сульфатної кислоти**

У неорганічній хімії сульфатною кислотою називають моногідрат сірчаного ангідриду  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (з'єднання  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [91]. Це безбарвна масляниста важколетуча рідина, з густиною  $1830,5 \text{ кг/м}^3$ , яка кристалізується за температури  $10,37 \text{ }^\circ\text{C}$  і кипить (з розкладанням) за температури  $296 \text{ }^\circ\text{C}$ . У техніці сульфатною кислотою вважають також суміші моногідрату  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і води, які змішуються в будь-яких співвідношеннях, утворюючи при цьому гідрати  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  де  $n = 1, 2, 3, 4$  і  $6, 5$  (представляють собою розчини з різною концентрацією моногідрату  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). При концентрації  $98,3 \%$  моногідрат  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворює з водою азеотропну суміш, киплячу при температурі  $338,8 \text{ }^\circ\text{C}$  [1].

Концентрування розчину сульфатної кислоти здійснюється переважно видаленням води з неї шляхом випарування [91]. В окремих випадках слабкий розчин кислоти змішують із більш концентрованим (олеум,  $92 \%$ -ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) для одержання більш міцного розчину кислоти (технічна сірчана кислота,  $68\text{-}76 \%$ -ва  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Можливість концентрування розчину кислоти випаруванням базується на тому, що при масовій частці в ній моногідрату  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $98,3 \%$  у паровій фазі міститься води більше, ніж у рідкій [91]. При досягненні масової частки  $98,3 \%$  утворюється азеотропна суміш, яка переганяється без зміни складу рідкої і парової фаз. Розділення такої суміші неможливо. На практиці концентрацію сульфатної кислоти при концентруванні її слабких розчинів, доводять не більш ніж до  $96 \%$ .

Зміну складу рідкої і парової фаз при концентруванні розчину сульфатної кислоти показано в таблиці 1.1 [92].

Таблиця 1.1 – Дані по зміні складу фаз при концентруванні розчину сульфатної кислоти

масова частка H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %		масова частка H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	
у рідині	у парах	у рідині	у парах
80	0	92	12,7
81	0,003	93	17,4
82	0,01	94	28,0
83	0,02	95	40,8
84	0,06	96	58,8
85	0,14	97	72,2
86	0,25	98	85,0
87	0,45	98,3	98,3
88	1,1	99	67,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + +32,5 % SO <sub>3</sub> (вільний)
89	2,1		
90	3,6	100	33,8 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + +66,2 % SO <sub>3</sub> (вільний)
91	7,2		

Із цієї таблиці випливає, що при концентруванні розведеного розчину сульфатної кислоти спочатку випаровується тільки вода, доки вміст моногідрату H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у рідкій фазі не досягне 80 %. Після цього значення разом з парою води в пари починає переходити й моногідрат H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, спочатку в невеликих кількостях, а при досягненні в рідкій фазі 85 %, його вміст у парах різко зростає, досягаючи 98,3 % в обох фазах. Щоб одержати кислоту з вмістом моногідрату H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> більше зазначеного, зазвичай в неї вводять сірчаний ангідрид.

Таким чином, із наведених даних випливає, що процес концентрування розчину сульфатної кислоти складається із двох стадій: простого випарювання (один компонент є нелетучим) до вмісту в ній моногідрату  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приблизно 80 % і стадії, коли в парову фазу переходять обидва компоненти, при перевищенні зазначеного вмісту.

При зниженні тиску температура кипіння розчину сульфатної кислоти зменшується [91, 93]. Це дає можливість, застосовуючи розрядження або вводячи нейтральний газ, проводити його концентрування при більш низькій температурі.

### **1.5.2 Способи концентрування сульфатної кислоти та їх апаратурне оформлення**

Необхідність забезпечення різних умов концентрування розчину сульфатної кислоти, існуючих у промисловості, спричинило появу великої кількості способів концентрування і їхнього апаратурного оформлення. Способи концентрування класифікують залежно від методів нагрівання розчину кислоти, створення поверхні випарування та відводу парів, які утворюються.

За методом нагрівання розчину кислоти всі способи концентрування прийнято розділяти на дві групи [91 – 95]: з безпосереднім контактом теплоносія із розчином, коли теплота передається в результаті прямої взаємодії газового теплоносія з розчином кислоти, і із зовнішнім нагріванням, при якому розчин нагрівається через стінку, яка відокремлює його від теплоносія, або іншим способом без прямого контакту теплоносія з розчином кислоти. Кожен такий метод нагрівання розчину кислоти включає різні прийоми створення поверхні випарування та відводу пари.

### **1.5.2.1 Способи концентрування за безпосереднього контакту теплоносія з кислотою**

Дані способи використовуються у великотоннажних виробництвах і мають найбільш широке поширення в промисловості у зв'язку з тим, що дозволяють концентрувати великі об'єми розчину кислоти, [96]. Залежно від методів створення поверхні випарування вони поділяються на барботажні, краплинні та плівкові способи.

Барботажний спосіб полягає в барботуванні через розчин кислоти високотемпературних (600-1000 °С) газів, що зазвичай представляють собою суміш топкових газів, одержуваних спалюванням природного газу або мазуту, з повітрям [94, 95]. Він здійснюється у барботажному концентраторі, що являє собою горизонтальну циліндричну ємність футеровану зсередини кислототривким матеріалом та розділену перегородками на три камери. Розведений розчин сульфатної кислоти (60-70 мас. %) надходить в останню третю камеру, звідки по переливних каналах самопливом перетікає в другу, потім у першу камеру і, у сконцентрованому стані виходить у холодильник. Гарячі гази, отримані в топці, проходять через концентратор протитечією до руху розчину кислоти. Вони через барботажні труби, заглиблені в розчин, подаються спочатку в першу камеру, потім переходять у другу й третю камери. Барботуючи з великою швидкістю через розчин кислоти, який перебуває в цих камерах, гази віддають теплоту розчину та одночасно насичуються парами води. Охолоджені до температури 150 °С топкові гази, виходячи із третьої камери, попадають в електрофільтр, який служить для затримання бризок і туману сульфатної кислоти.

Продуктивність барботажного концентратора залежить від умов його роботи. Вона підвищується зі збільшенням концентрації й температури початкового розчину кислоти, кількості топкових газів, їхньої температури. Однак слід зазначити, що збільшення температури топкових газів вище 850 °С призводить до збільшення втрат кислоти через її термічне розкладання.

Досвід заводської експлуатації такого концентратора показує, що при його живленні 67-69 %-вим розчином – на виході концентрація кислоти становить 92,5-95,0 %. При цьому досягається продуктивність у 180-200 т на добу по сконцентрованій кислоті [92].

Із часу початку промислового застосування барботажних концентраторів в них були внесені вдосконалення спрямовані на поліпшення загальної конструкції апарата та окремих вузлів, а також на збільшення продуктивності. Так, з метою інтенсифікації процесу й зниження туманотворення, введення топкових газів було організовано за схемою, що наближається до схеми перехресного току. Для цього гарячі газу, що надходять із топки, почали вводити не тільки в першу камеру, але і в інші камери [93, 95, 97]. А в авторському свідоцтві №1152929 [98] пропонується при цьому вводити газ із температурою не менш ніж на 200 °С менше температури газу, що подається в передостанню камеру, що за твердженням авторів зменшує туманотворення.

Іншим розвитком барботажного способу концентрування розчину сульфатної кислоти стало використання апаратів заглибного горіння [99]. У даному випадку відсутній окремий топковий пристрій, а топкові газу одержують спалюванням газоподібного або рідкого палива в заглибному пальнику, розташованому так, щоб його відкрите сопло було занурено на деяку глибину в розчин. Завдяки цьому продукти згорання, барботуючи в розчині кислоти, розбиваються на бульбашки, і при спливанні утворюють велику міжфазну поверхню. Інтенсивне випарування у даному випадку досягається за рахунок теплоти, яка віддається від газоподібних продуктів згорання через цю поверхню.

Слід зазначити, що барботаж газу (пари) у рідині є одним з найбільш розроблених процесів хімічної інженерії. Його теоретичні основи узагальнені в ряді монографій [99 – 103] і представлені в більш пізніх роботах у застосуванні до різних технологічних процесів [104 – 109]. Однак стосовно



процесу концентрування розчину сульфатної кислоти відомості про такі розробки в літературі відсутні.

У промисловості поряд з барботажем застосовують краплинний спосіб концентрування розчину сульфатної кислоти, у якому розчин дрібниться на невеликі краплі потоком гарячого газу [93, 95, 110 – 112]. В даному випадку, завдяки високій швидкості газу і величезній поверхні випаровування, процес концентрування протікає дуже інтенсивно. Час концентрування розчину кислоти з гарячими газами значно менше, ніж при барботажному концентруванні, що призводить до зменшення втрат кислоти за рахунок зниження ступеня її розкладання.

Найпоширенішим апаратним оформленням краплинного способу є труба Вентурі – пристрій, який складається із двох послідовно з'єднаних за допомогою циліндричної горловини конусів: один з яких звужується під кутом  $25^\circ$  (конфузор), а другий розширюється під кутом  $15,5^\circ$  (дифузор) [95]. При роботі труби Вентурі, гарячі ( $800-900^\circ\text{C}$ ) топкові газу надходять у конфузор, куди за допомогою сопел подається також початковий розчин кислоти. Газу, проходячи через трубу Вентурі, розганяються до високих швидкостей (не нижче  $160\text{ м/с}$ ) і диспергують розчин на краплі розміром  $100-400\text{ мкм}$ . Утворений газокрапельний потік, у якому відбувається інтенсивне випарування рідини, направляється у циклон-сепаратор, де сконцентрована кислота відділяється від парогазового потоку.

Установки концентрування зазвичай мають дві труби Вентурі: одна є власне концентратором, а інша - тумануловлювачем. У патенті [97] запропоновано частину вже сконцентрованої кислоти повертати в першу трубу Вентурі. Така рециркуляція кислоти, як повідомляють автори, дозволяє регулювати розмір крапель і відповідно швидкість їх нагрівання, завдяки чому зменшується ступінь розкладання кислоти.

Розвитком крапельного способу концентрування розчину сульфатної кислоти стала організація цього процесу у вихровому потоці [95, 113 – 115]. Розроблено концентратор [95, 114, 116], що представляє собою колону, у якій

при великих швидкостях вихрового потоку топкових газів відбувається диспергування розчину кислоти і інтенсивне випарування. Поєднання високої температури та великої швидкості потоку сприяє збільшенню коефіцієнта масовіддачі між фазами. У патенті РФ №2414419 [115] запропоновано ряд удосконалень вихрової колони, спрямованих на підвищення продуктивності процесу концентрування та екологічної безпеки роботи колони.

Перспективним напрямком у концентруванні сульфатної кислоти є її випарування з тонких рідких плівок. Такий спосіб концентрування дозволяє організувати більшу поверхню випарування, а також, враховуючи незначні величини термічного та дифузійного опорів у рідкій фазі, підвищити інтенсивність міжфазного тепло- і масопереносу. Крім того, у даному випадку, на відміну від крапельного способу, можна організувати не тільки прямотечійну взаємодію фаз, але й протитечійну, а також перехресну. Плівкові апарати широко використовуються в промисловості для здійснення тепломасообмінних процесів у системі «рідина – газ (пара)», результати досліджень яких узагальнені в ряді раніше опублікованих монографій [117 – 120], а також представлено в наступних роботах.

Відома установка концентрування із застосуванням труб, що обігриваються паром, по внутрішній поверхні яких стікає плівка розчину кислоти [92]. При цьому розчин попередньо нагрівається до температури кипіння, потім через розподільник надходить у труби, де під вакуумом відбувається основний процес концентрування до масової частки води у розчині 92-94 %. Для конденсації пари води та створення необхідного вакууму (залишковий тиск 25-30 мм рт. ст.) в установці передбачений барометричний конденсатор.

У патенті РФ №2198135 [121] описаний спосіб концентрування розчину сульфатної кислоти шляхом протитечійного контактування вихідного розчину кислоти і гарячого газового середовища в насадковому випарнику плівкового типу. При цьому вихідний розчин сульфатної кислоти з

температурою 150-270 °С подають у верхню частину випарника, а газове середовище (нагріте повітря або топкові гази з температурою 350-600 °С) – у його нижню частину.

Незважаючи на високу інтенсивність процесу концентрування при безпосередньому контактуванні теплоносія з розчином кислоти всі способи, що належать до цієї групи, мають істотні недоліки. До них відносяться необхідність використання високотемпературного (600-1000 °С) газового теплоносія, як правило, топкових газів, одержуваних спалюванням дефіцитних видів палива (мазут, природний газ); забруднення розчину кислоти продуктами згоряння; втрати кислоти внаслідок розкладання під дією високих температур; інтенсивне туманотворення кислоти у відхідних газах, що вимагає значних капітальних витрат на встановлення очисного обладнання.

#### **1.5.2.2 Способи концентрування за умов зовнішнього нагрівання розчину кислоти**

Способи, які відносять до цієї групи, характеризуються тим, що теплоносієм, за допомогою якого відбувається нагрівання розчину кислоти, не є середовищем приймаючим пару, яка утворюється при випаруванні розчину. Вона видаляється за рахунок власного надлишкового тиску або розрідження (вакууму), створюваного за допомогою спеціальних пристроїв (барометричного конденсатора, вакуум-насоса ін.).

Найбільш простим способом, який належить до цієї групи концентрування розчину кислоти, є концентрування в ємнісному (ретортному) концентраторі з дефлегматором при нагріванні розчину, перебуваючого в реторті, через її стінку [92, 93]. В даному випадку реторта обігривається газами які надходять з топки, за температури більше ніж 1000 °С, або утворюються при згорянні палива безпосередньо під ретортою. При цьому розчин кислоти закипає, і його пари надходять у встановлений над

ретортою дефлегматор, що являє собою колону з насадкою з керамічних кілець. Початковий слабкий розчин кислоти подається зверху колони і, внаслідок нагрівання парами виходячими з реторти, при проходженні через колону він концентрується. Стікаючий у реторту з дефлегматора сконцентрований розчин кислоти відводиться з неї через холодильник.

У патенті РФ №2500449 [122] запропоновані спосіб і пристрій для випарювання текучого продукту, що нагрівається в ємності та циркулює внаслідок примусового відбору його частини з ємності через випарний контур, у якому відбувається його додаткове нагрівання, потім він вприскується назад у верхню частину ємності над поверхнею продукту. Нагрівання продукту здійснюється електронагрівником або рідким теплоносієм за допомогою теплообмінного пристрою через його стінку. Даний спосіб автори рекомендують для високов'язких і пінних продуктів, які киплять за порівняно невисоких температур (до 300 °С).

При концентруванні розчину сульфатної кислоти в ємнісних концентраторах із зовнішнім нагріванням відбувається сильне зношування (прогорання) стінок ємності, що відокремлюють теплоносії від розчину, через високу температуру теплоносія. Але зовнішнє нагрівання розчину кислоти дозволяє організувати концентрування під вакуумом. Це дає можливість здійснювати його концентрування за більш низької температури (100-150 °С) [92]. Виходячи з цього, особливий інтерес представляє установка вакуумного концентрування розчину сульфатної кислоти при випаруванні без нагрівання, яка запропонована у роботі [96]. У даному випадку розчин сульфатної кислоти з температурою 120-150 °С і вихідною концентрацією 58-70 %, який надходить відразу після колони денітрації, упарюється за умов вакууму до 95-97 %. Однак таке рішення можливо при наявності в технологічному процесі нагрітого розчину кислоти.

У низці робіт пропонуються нові види нагрівання рідких сумішей при їх розділенні, наприклад, для розчину сульфатної кислоти застосування СВЧ-випромінювання [123], електроліз із використанням графітових електродів

[124], застосування елементів обладнання виготовлених із матеріалу, який в електромагнітному полі, перетворює ці елементи на нагрівальний пристрій, для аналогічних багатокomпонентних сумішей [125].

Основним недоліком способів концентрування із зовнішнім нагріванням розчину кислоти є порівняно низька продуктивність, тому вони становлять інтерес для малотоннажних виробництв. Крім того, як і при концентруванні із безпосереднім контактом теплоносія з розчином кислоти, для цих способів також необхідні високотемпературні теплоносії. Використання вакууму з метою зниження температури кипіння кислоти призводить до ускладнення експлуатації та подорожчання обладнання, у якому відбувається концентрування, а також збільшенню енерговитрат.

### **1.5.2.3 Способи концентрування, основані на введенні додаткового компонента**

У деяких випадках ефективність розділення рідких сумішей випаруванням підвищується при введенні в систему «рідина-пара» додаткового компонента. На цьому явищі основані способи азеотропного й екстрактивного розділення [126, 127].

При азеотропному розділенні рідкої суміші в неї вводиться додатковий поділяючий компонент, що утворює азеотропну суміш, яка має мінімальну температурою кипіння з одним із компонентів початкової суміші. Ця більш летуча ніж початкова азеотропна суміш відганяється, а другий, практично чистий компонент, утворює залишок. Відомі способи концентрування сульфатної кислоти основані на азеотропному її розділенні.

В авторському свідоцтві СРСР № 1212934 [128] описано спосіб концентрування розчину сульфатної кислоти в присутності хлористого водню, який утворює азеотропну суміш з водою. Концентрування ведеться в обігріваній колоні з насадкою, у верхню частину якої подається розведений розчин кислоти, а в нижню – хлористий водень. З верхньої частини колони

відводяться пари азеотропної суміші хлористого водню з водою і надлишок хлористого водню, а з нижньої – сконцентрований розчин сульфатної кислоти. Процес ведеться за температури 200-220 °С. Газоподібні продукти, що відводяться, охолоджуються в холодильнику з утворенням соляної кислоти і надлишкового хлористого водню, який може повертатися в процес концентрування сульфатної кислоти. Спосіб забезпечує концентрування кислоти від 75 до 92-98 % мас..

У патенті РФ №2042611 [129] задача концентрування розчину сульфатної кислоти вирішується відгонкою води в присутності азеотропоутворюючого агента, у якості якого запропоновано використовувати бензол. Процес ведеться в обігріваному ємнісному реакторі, у який вводиться бензол за температури 110-150 °С. Суміш утворившихся парів відводиться з реактора, конденсується і розділяється на бензол та воду. Сконцентрований до 92-75 % мас. розчин кислоти вивантажується з реактора.

Недоліками азеотропного розділення рідких сумішей є обмежений вибір розділяючого компонента, організація його одержання та необхідність наступного розділення утворившейся азеотропної суміші.

При екстрактивному розділенні рідких сумішей додатковий розділяючий компонент повинен бути нелетучим або мати значно меншу відносну летючість, чим компоненти початкової суміші, і не утворювати з ними азеотропних сумішей. По даним [56] процес розділення рідких сумішей випаруванням у потік нейтрального (інертного) газу симетричний процесу екстрактивного розділення з нелетучим додатковим компонентом. Виходячи з такого механізму розділення всі способи концентрування розчину сульфатної кислоти при нагріванні його безпосереднім контактом з газовим теплоносієм варто віднести до розділення з нейтральним газом, тому що застосовувані на практиці теплоносії (топкові гази, повітря) вводяться додатковим компонентом у систему «рідка кислота-пар» і хімічно не взаємодіють з компонентами кислоти.

Однак у літературних джерелах при аналізі цих способів концентрування розчину сульфатної кислоти дане явище не враховується (газ, що вводиться у систему «рідка кислота-газ», розглядається тільки як теплоносій), що утрудняє розрахунок таких процесів. Методика розрахунку процесу концентрування сульфатної кислоти, що приводиться в літературі, зводиться до розрахунку теплового й матеріального балансів, при повному ігноруванні кінетики процесу [92 – 95].

У теж час спосіб розділення рідких сумішей при випаруванні в потік водяної пари, що є нейтральним додатковим компонентом і одночасно теплоносієм, використовується й досить розроблений для процесів нафтопереробки [59].

Відомі способи розділення рідких сумішей на компоненти з введенням нейтрального газу при зовнішньому нагріванні. У роботі [5] описаний процес і наведена схема пристрою для перегонки рідких сумішей у потоці нейтрального носія (водяної пари, інертного газу). При здійсненні цього процесу вихідну суміш завантажують у ємність (куб), що обігривається паровою сорочкою. Усередину ємності через барботер подається носій. Пари, які утворилися при випаруванні суміші, надходять у конденсатор-холодильник. Одержуваний тут конденсат направляється на розділення.

У патенті РФ №2544698 [130] представлено пристрій для перегонки рідких сумішей який складається з: ємності (перегінного кубу) з підігрівниками, барботера та розміщеної на ємності колони, розділеної по висоті горизонтальними частково перфорованими перегородками. При роботі пристрою в ємність подають розділювану суміш, яка нагрівається до температури 120-170 °С. Одночасно через барботер подають нейтральний газ-носіє підігрітий до температури рідкої суміші. Утворена пара розділюваної суміші і газ-носіє, піднімаючись вгору, проходять додатковий пористий нагрівач та входять у колону, де відбувається розділення суміші на фракції.

Автори патенту РФ №2549821 [131] пропонують спосіб концентрування розчину сульфатної кислоти з осушеним повітрям і пристрій для його здійснення. Згідно цього способу розчин кислоти проходить через нагрівач, де нагрівається до 200°C, і надходить у верхню частину випарної колони. У колоні вона рухається вниз через насадку протитечійно осушеному повітрю, яке подається в нижню частину колони, попередньо пройшовши осушувач і підігрівник. Сконцентрований розчин кислоти видаляється з нижньої частини колони, а пари разом з повітрям залишають колону зверху. Подаване у колону повітря містить не більше 10г вологи на кг повітря і може мати температуру від 20 до 600 °С. При концентрації початкового розчину кислоти 70 мас. % спосіб дозволяє сконцентрувати його до 95-98 мас. %.

При участі автора даної дисертації запропоновано спосіб концентрування розчину сульфатної кислоти випаруванням у потік нейтрального газу, описаний у патенті України №97392 [132]. Згідно даного патенту розчин сульфатної кислоти, що перебуває в ємнісному апараті нагрівається через стінку, яка відокремлює його від теплоносія, до температури 100-323 °С, а нейтральний газ проходить над поверхнею розчину кислоти або барботує через нього з умовною швидкістю від 0,001 до 0,008 м/с. Як нейтральний газ запропоновано використовувати повітря.

## **1.6 Висновки до розділу 1**

Аналіз стану проблеми розділення рідких однорідних сумішей у застосуванні до концентрування сульфатної кислоти дозволив встановити:

1. Введення в систему «рідина-пара» нейтрального газу аналогічно вакууму зменшує парціальний тиск випаровуваних компонентів, а наявність потоку цього газу сприяє видаленню їх із системи.

2. Багаточисельні експериментальні дослідження тепломасопереносу при випаруванні рідин у газовий потік не можуть бути узагальнені на



технологічні процеси які проводяться за інших умов, що утрудняє розробку методик їхнього розрахунку.

3. Виходячи з фізико-хімічних властивостей розчинів сульфатної кислоти, процес їхнього концентрування варто розглядати як такий, що складається із двох стадій: випарювання води до концентрації розчину кислоти приблизно 80 % і стадії спільного переходу обох компонентів у газову фазу, що ускладнює одержання висококонцентрованого розчину кислоти.

4. Способи концентрування розчину сульфатної кислоти, які застосовуються в промисловості, основані на використанні високотемпературних (600-1000 °C) теплоносіїв, для одержання яких необхідні дефіцитні види палива (природний газ, мазут). Використання вакууму для зниження температури процесу призводить до ускладнення експлуатації й подорожчання устаткування, а також збільшує енерговитрати.

5. Введення в систему концентрування потоку нейтрального газу за умов зовнішнього нагрівання розчину кислоти дозволяє знизити температуру процесу концентрування. Однак такі процеси концентрування розчину сульфатної кислоти дотепер не були досліджені, а існуючі методики розрахунку процесів, у яких теплоносій у вигляді нейтрального газу контактує з кислотою, даний ефект не враховують.

## РОЗДІЛ 2

### ОБґРУНТУВАННЯ ВИБОРУ НАПРАВЛЕННЯ Й РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Огляд літературних джерел і патентно-інформаційних матеріалів, у яких розглянуті питання концентрування розбавлених розчинів сульфатної кислоти показав, що перспективними є дослідження, спрямовані на створення процесу концентрування випаровуванням у потік нейтрального газу при зовнішньому підведенні теплоти. Однак такий процес концентрування розчинів сульфатної кислоти дотепер не досліджувався, а існуючі методики розрахунків процесів концентрування розчинів сульфатної кислоти не враховують ефекту наявності нейтрального газу. У зв'язку із цим у дисертаційній роботі була поставлена мета – встановити закономірності процесу концентрування водних розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу при зовнішньому підведенні теплоти та розробити на їх основі пропозиції щодо апаратного оформлення цього процесу і методик розрахунку ємнісного концентратора.

#### 2.1 Постановка задач дослідження

Поставлена в дисертаційній роботі мета досягається в результаті вирішення наступних задач дослідження:

- показати ефект впливу потоку нейтрального газу на кінетику концентрування розчину сульфатної кислоти та встановити її залежність від режимних параметрів процесу концентрування;
- визначити швидкість випаровування розчину сульфатної кислоти (питомий потік пари компонентів розчину) у потік нейтрального газу та встановити її залежність від складу розчину та параметрів процесу концентрування з представленням цієї залежності у вигляді емпіричного рівняння;

- дослідити закономірності тепло і масопереносу під час концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу та одержати емпіричні рівняння для розрахунків коефіцієнтів тепловіддачі й масовіддачі в газову фазу;
- розробити математичні моделі періодичного й безперервного процесів 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 та режимними параметрами процесу концентрування;
- розробити пропозицію щодо апаратного оформлення процесу концентрування розчину сульфатної кислоти та методику розрахунків цього процесу в ємнісному апараті з протоком повітря, яке використовується в якості нейтрального газу.

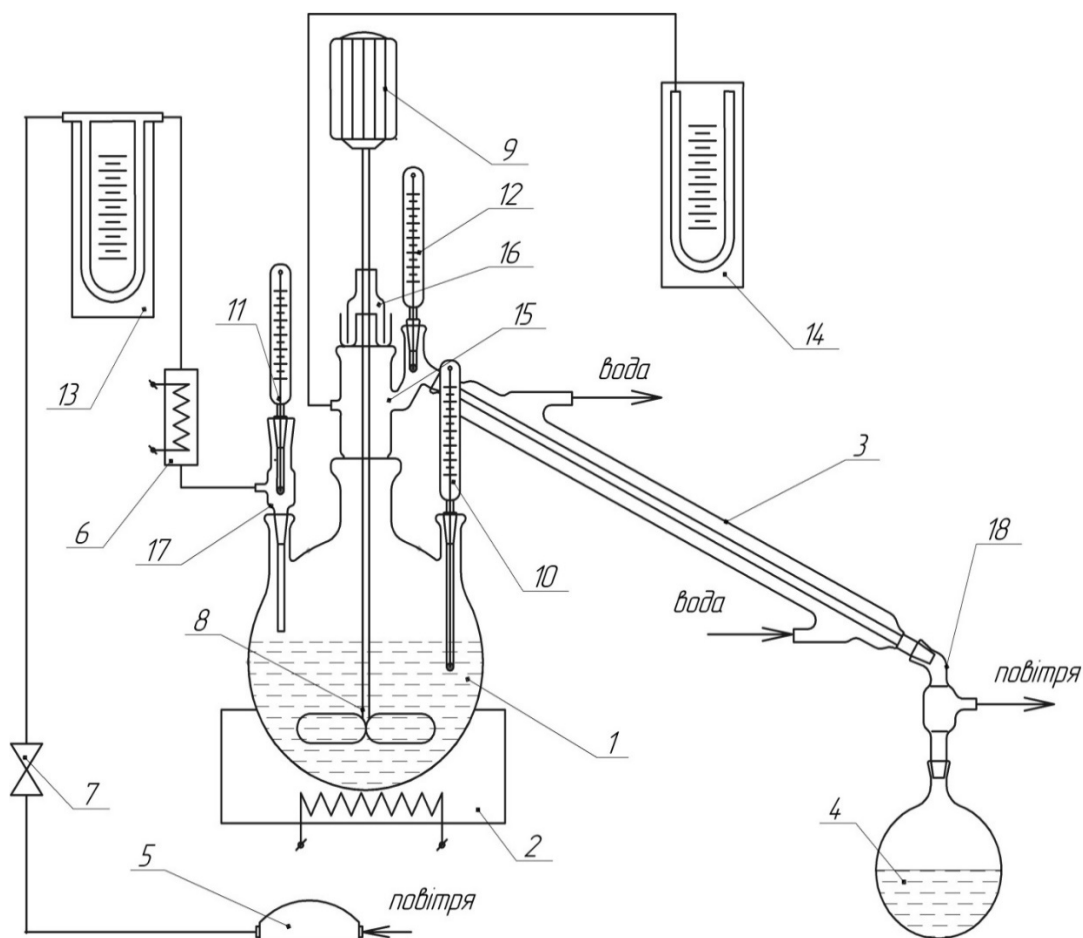
Для вирішення цих завдань були створені експериментальні установки та розроблені методики проведення досліджень.

## **2.2 Опис експериментальних установок**

Експериментальні дослідження процесу концентрування проводили в лабораторних умовах на установках ємнісного типу, призначених для дослідження періодичного й безперервного процесу концентрування розчинів сульфатної кислоти. Враховуючи високу агресивність гарячого концентрованого розчину сульфатної кислоти, основні елементи установки, які контактують з розчином, виготовляли зі скла.

## 2.2.1 Експериментальна установка для дослідження періодичного процесу концентрування

Схема експериментальної установки для дослідження періодичного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу приведена на рисунку 2.1.



1 – концентраційний апарат; 2 – колбонагрівач; 3 – холодильник; 4 – приймач конденсату; 5 – мікрокомпресор; 6 – нагрівач повітря; 7 – регулятор витрат повітря; 8 – мішалка; 9 – привід мішалки; 10,11,12 – термометри; 13 – реометр; 14 – манометр; 15, 17 – перехідники, 16– гідравлічний затвор; 18 – алонж

Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки для дослідження періодичного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти

Вона являє собою лабораторну установку простої перегонки, що має систему подачі повітря, яке використовується в якості нейтрального газу, та мішалку з приводом.

Установка складається з наступних елементів: концентраційного апарата 1; колбонагрівача 2 з регулятором температури нагріву; скляного холодильника 3; приймача конденсату 4; мікрокомпресора 5; електронагрівача повітря 6 з регулятором температури нагріву; регулятора витрат повітря 7; мішалки 8; привода мішалки 9.

Установка укомплектована контрольно-вимірювальними приладами: скляними термометрами 10, 11 і 12 (ТЛ-50 №17 (0-250) – 50 14/24) призначеними відповідно для вимірювання температури розчину кислоти, повітря на вході в концентраційний апарат, парогазової суміші на виході з нього; реометром 3 (тип РДС, ГОСТ 9932) для вимірювання витрат повітря; U – подібним скляним манометром 14 для вимірювання тиску в апараті.

Концентраційний апарат 1 являє собою скляну тригорлу колбу об'ємом 500 см<sup>3</sup>. У центральному горлі колби за допомогою скляного перехідника 15 з гідравлічним затвором 16 встановлена мішалка 8. Перехідник 15 має відвід для виходу з колби парогазової суміші, який з'єднано з холодильником 3. У відводі розміщений термометр 12 для вимірювання температури парогазової суміші що відходить з апарату. Термометр 10 для вимірювання температури розчину кислоти встановлений безпосередньо в одне з бічних горл колби. В другому бічному горлі встановлений скляний перехідник 17, через який здійснюється подача повітря в колбу. В ньому також розміщено термометр 11 для вимірювання температури вхідного повітря. Всі скляні елементи концентраційного апарата з'єднані притертими шліфами, що забезпечує його герметичність.

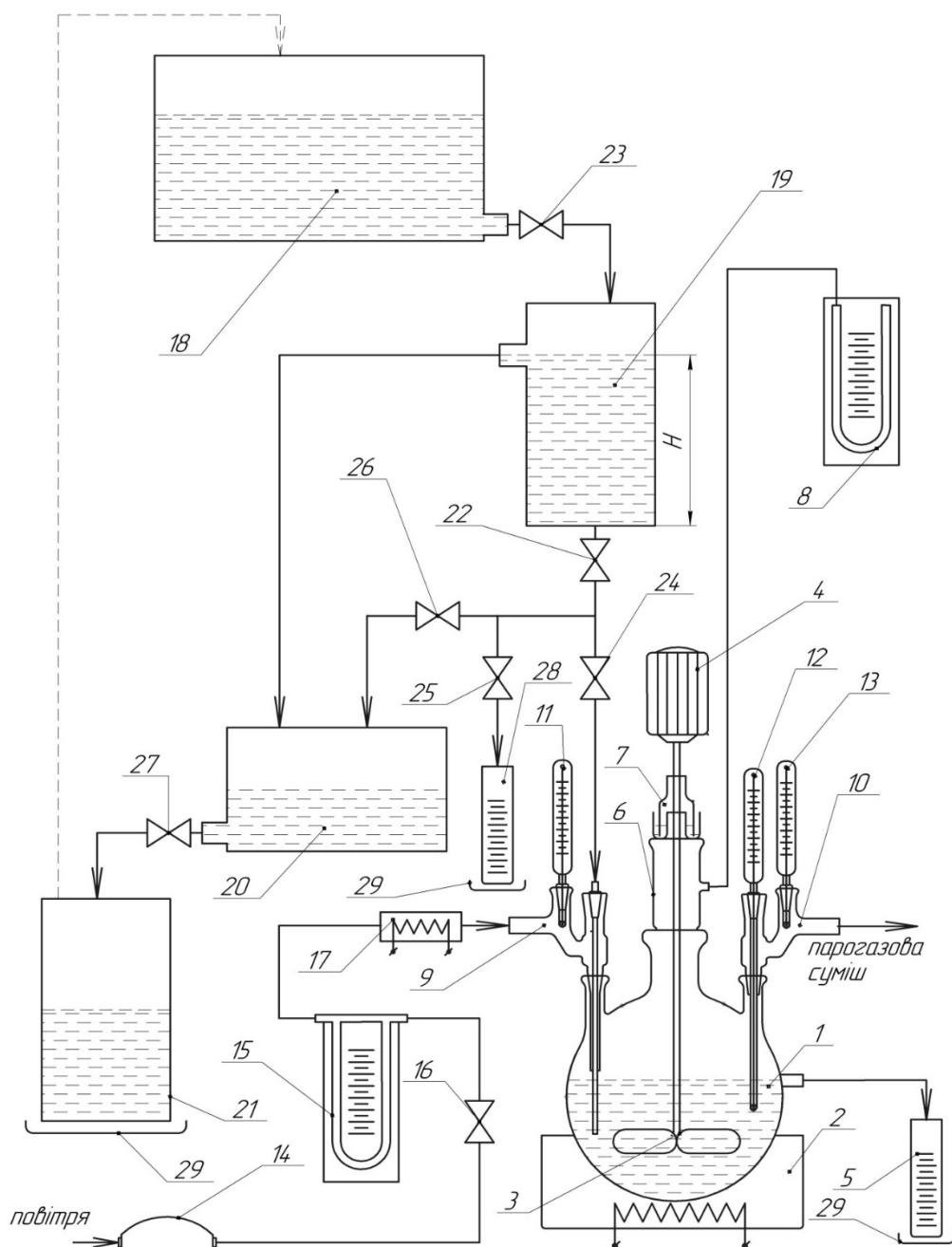
Установку в зібраному вигляді розміщували у витяжній шафі для запобігання потраплянню парів кислоти в робоче приміщення.

### 2.2.2 Експериментальна установка для дослідження безперервного процесу концентрування

Безперервний процес концентрування розчину сульфатної кислоти досліджували на установці (рис.2.2), яка включає: концентраційний апарат 1, встановлений на колбонагрівач 2 з регулятором температури нагріву; систему подачі повітря в колбу та систему подачі в неї розчину кислоти. Установка укомплектована такими ж контрольно-вимірювальними приладами, що й установка для дослідження періодичного процесу: скляними термометрами для вимірювання температури розчину кислоти, повітря на вході в колбу, парогазової суміші на виході з колби; реометром для вимірювання витрат повітря; U – подібним скляним манометром для вимірювання тиску в апараті.

Концентраційний апарат 1, також як і в попередньому випадку, являє собою скляну тригорлу колбу об'ємом 500 см<sup>3</sup>, яка має мішалку 3 з приводом 4, але на відміну від періодичної установки колба має бічний відвід для виходу концентрованого розчину кислоти в приймальний мірний циліндр 5. Мішалка встановлена в центральному горлі колби за допомогою скляного перехідника 6 з гідрозатвором 7. Перехідник має штуцер, до якого приєднаний U – подібний манометр 8.

У бічних горлах колби на шліфових з'єднаннях встановлені перехідники 9 та 10. Перехідник 9 має штуцер через який подається повітря і через нього проходить трубка для введення розчину для концентрування, а також у ньому розміщений термометр 11 для вимірювання температури вхідного повітря. Перехідник 10 має відвід зі штуцером й встановлений в другому бічному горлі колби. У ньому розміщений термометр 12 для вимірювання температури розчину кислоти в апараті, а у відводі – термометр 13 для вимірювання температури парогазової суміші, яка виходить з апарату.



1– концентраційний апарат; 2– колбонагрівач; 3– мішалка; 4- привід мішалки; 5– приймальний мірний циліндр; 6– перехідник; 7– гідрозатор; 8– манометр; 9,10 – перехідник; 11,12,13– термометри; 14– мікрокомпресор; 15– реометр; 16– регулятор витрат повітря; 17–нагрівач повітря; 18– витратна ємність; 19– напірна ємність; 20– ємність для збирання розчину; 21– ємність-приймач; 22– регулюючий кран; 23, 24, 25, 26,27– запираючі крани; 28– мірний циліндр; 29– піддон.

Рисунок 2.2 – Схема експериментальної установки дослідження безперервного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти

Система подачі повітря в колбу складається з мікрокомпресора 15, регулятора витрат повітря 16 і повітронагрівача 17 які з'єднані воздуховодом, приєднаним до штуцера перехідника 9.

До системи подачі в колбу розчину кислоти належать наступні елементи установки: витратна ємність розчину кислоти 18, напірна ємність 19; збірник розчину 20; приймальна ємність 21; регулюючий кран 22. Крім того, система укомплектована запірними кранами 23,24,25,26,27, а приймальну ємність 21, мірні циліндри 28 і 5, які в міру заповнення розчином повинні замінюватись на інші, встановлено на піддонах 29.

Установка так само розміщувалася у витяжній шафі для запобігання потрапляння парів кислоти в робоче приміщення.

## **2.4 Методики проведення експериментальних досліджень**

### **2.4.1 Методика дослідження періодичного процесу концентрування.**

Дослідження періодичного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу було організовано в такий спосіб.

В кожному досліді в колбу концентраційного апарата 1 (рис.2.1) заливали 300 см<sup>3</sup> розчину кислоти заданої концентрації, включали мішалку 8, мікрокомпресор 5, колбонагрівач 2 і нагрівали розчин до визначеної температури, яку потім підтримували постійною. Початковий об'єм розчину в колбі був обраний таким, щоб при його зменшенні, в процесі концентрування, рівень розчину знаходився у середній частині колби. Це дозволяло зневажити зміною поверхні розчину (поверхні випаровування) через форму колби, яка в цьому випадку не перевищувала 2 %.

Повітря, яке надходило з навколишнього середовища, подавали мікрокомпресором 5 через реометр 13, повітронагрівач 6 і перехідник 17 у вільний простір колби. При цьому конструкція перехідника 17 забезпечувала подачу повітря над розчином, за винятком барбатажу, через розчин, що



дозволяло досить точно визначити поверхню випаровування, рівну в даному випадку площині вільної поверхні розчину. Витрату повітря, яке надходило в колбу, задавали регулятором 7.

В процесі концентрування пари компонентів розчину, які надходили з його поверхні, змішувалися з повітрям і пароповітряна суміш, яка виникла внаслідок цього, через перехідник 15 виходила з колби в холодильник 3. В холодильнику пари конденсувалися та стікали в приймач 4, а повітря виходило в навколишнє середовище через відвід в алонжі 18.

Досліди проводили в основному за умов поверхневого випаровування. У тих випадках, коли задана температура розчину в процесі концентрування ставала рівною температурі кипіння вихідного розчину при нагріванні, розчин закипав. Через деякий час, внаслідок підвищення концентрації розчину, кипіння припинялося, і процес концентрування протікав в умовах поверхневого випаровування.

У ході дослідів вимірювали температуру розчину кислоти, температуру повітря на вході в колбу, температуру пароповітряної суміші на виході з неї скляними лабораторними термометрами ТЛ-50 №17 КШ-14/23 з діапазоном вимірювання 0-250°C, ціна поділу шкали 1°C; витрати повітря реометром типу РДС ГОСТ 9932 з діапазоном вимірювання 0-4 дм<sup>3</sup>/хв, ціна поділу шкали 0,1 дм<sup>3</sup>/хв; тиск у колбі U- подібним манометром МВ-1000 ТУ 92-891.026-1 з діапазоном вимірювань 0-100мм.вод.ст. ціна поділу шкали 1мм.вод.ст..

Параметри повітря на вході в мікрокомпресор визначали по характеристикам навколишнього середовища: температуру й відносну вологість за допомогою психометричного гігрометра ВІТ-1 з діапазоном вимірювання відносної вологості від 20% до 90%, температури від 0 °С до 25 °С, ціна поділу шкали 0,2 °С; атмосферний тиск – барометром ( марка М67, ГОСТ 23696-79).

Періодичний процес концентрування розчину сульфатної кислоти характеризується зміною складу розчину в часі, який виражали залежністю

$C = f(\tau)$ , і в зв'язку з випаровуванням частини компонентів розчину (в основному води) – зміною об'єму розчину в колбі  $V = f(\tau)$ . Для встановлення цих залежностей проводили досліди різної тривалості, найбільша тривалість становила, як правило, 6 годин. По закінченню кожного досліду розчин кислоти прохолоджували до 20 °С, вимірювали об'єм розчину й визначали в ньому концентрацію кислоти, використовуючи залежно від її величини ареометричний або титрометричний методи відповідно до нижчеописаних методик.

Дослідження здійснювали при зміні вхідних параметрів процесу концентрування кислоти в наступних межах: температура розчину кислоти від 100 °С до 200 °С, в окремих дослідах до температури кипіння розчину максимально досяжної концентрації кислоти ( $\approx 323$  °С); витрата повітря від 0,5 дм<sup>3</sup>/хв до 5,0 дм<sup>3</sup>/хв, які вимірювали в умовах навколишнього середовища, що відповідало його умовній швидкості (розходу віднесеного до площі поверхні випаровування) від  $1,06 \cdot 10^{-3}$  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 %.

#### **2.4.2 Методика дослідження безперервного процесу концентрування**

Дослідження в цьому випадку здійснювали (рис.2.2) при безперервній подачі розчину кислоти заданої концентрації в колбу концентраційного апарата 1, у якій постійно перебувало 300 см<sup>3</sup> розчину. Надлишок розчину виходив з бічного відводу колби й збирався в приймальному мірному циліндрі 5. У колбу розчин надходив з розхідної ємності 18 через напірну ємність 19, що забезпечувало постійний напір перед регулювальним краном 22. Надлишок розчину з напірної ємності стікав у збірну ємність 20, звідки надходив у приймальну ємність 21. По ходу заповнення прийомної ємності

розчином, закривали кран 27 і розчин із прийомної ємності переливали у розхідну ємність 18.

Встановлення заданого розходу (поток) розчину, який надходив у колбу концентраційного апарата 1, і його вимірювання здійснювали наступним чином. При закритих кранах 24, 25 і відкритому крані 26 встановлювали певне положення регулювального крана 22. Закривали кран 26, відкривали кран 25 і вимірювали розхід розчину за час заповнення мірного циліндра 28. Якщо розхід розчину не відповідав заданому, операцію повторювали зі зміненим положенням регулювального крана.

Після досягнення заданого розходу кислоти, при закритих кранах 25 і 26, відкривали кран 24 і розчин надходив до колби. При сталій подачі розчину в колбу, яку контролювали за часом заповнення приймального мірного циліндра 5, включали колбонагрівач 2, привод мішалки 4 і нагрівали до заданої температури розчин який знаходився у колбі. Потім включали мікрокомпресор 14 та повітрянагрівач 17 і, внаслідок цього, повітря з мікрокомпресора через реометр 15, повітрянагрівач, перехідник 9 надходило в колбу і, пройшовши її вільний простір, через перехідник 10 виходило з колби разом з парами компонентів розчину. Необхідний (заданий) розхід повітря встановлювали регулятором 16 по реометру 15.

При проведенні досвіду вимірювали температуру розчину кислоти, температуру повітря на вході в колбу, температуру пароповітряної суміші на виході з колби скляними лабораторними термометрами ТЛ50 №17 КШ-14/23 з діапазоном вимірювання 0-250 °С, ціна поділу шкали 1°С. Відповідно позиції 12,11,13 (рис. 2.2); витрату повітря реометром 15 типу РДС ГОСТ 9932 з діапазоном вимірювання 0-6 см<sup>3</sup>/хв, ціна поділу шкали 0,1 см<sup>3</sup>/хв; тиск у колбі U-подібним манометром 8 марки МВ-1000 ТУ 92-891.026-1 з діапазоном вимірювання 0-1000мм вод.ст., ціна поділу шкали 1 мм вод.ст.; витрату розчину кислоти мірними циліндрами.

Параметри повітря на вході в мікрокомпресор визначали, так само як і при дослідженні періодичного процесу концентрування.

При проведенні кожного досліду для заданих параметрів процесу концентрування досягали його встановленого режиму по концентрації кислоти в розчині, який виходив з колби. Для цього приймальні мірні циліндри 5 з фіксацією часу заповнення заміняли на вільні в ході всього часу проведення досліду. Потім, у кожному заповненому розчином циліндрі визначали концентрацію кислоти та встановлювали залежність зміни концентрації в часі (рис.2.3). За результат досліду приймали значення встановленої концентрації.

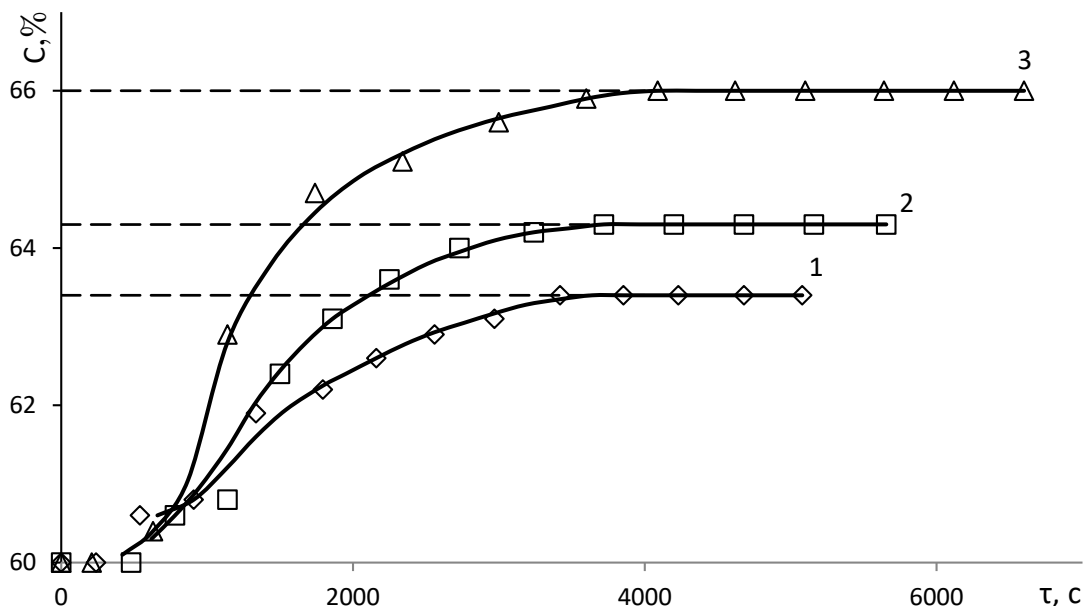


Рисунок 2.3 – Залежність концентрацій розчину кислоти від часу концентрування при подачі кислоти  $0,16 \text{ см}^3/\text{с}$  та різних витратах повітря ( $t_k=142^\circ\text{C}$ ;  $t_{r0}=20^\circ\text{C}$ ;  $x_0=0,4$ ): 1–  $V=0,0083 \text{ дм}^3/\text{с}$ ; 2–  $0,031 \text{ дм}^3/\text{с}$ ; 3–  $0,063 \text{ дм}^3/\text{с}$

Дослідження здійснювали при зміні вхідних параметрів процесу концентрування розчину кислоти в наступних межах: температура кислоти від  $100^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ ; витрата повітря від  $0,0083 \text{ дм}^3/\text{с}$  до  $0,083 \text{ дм}^3/\text{с}$ , що відповідало його умовній швидкості від  $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  до  $10,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ; температура повітря на вході в колбу від  $20^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ ; початкова

концентрація кислоти в розчині від 60 % до 80 %; витрати (потік) розчину кислоти на вході в колбу від  $0,035 \text{ см}^3/\text{с}$  до  $0,35 \text{ см}^3/\text{с}$ .

## **2.5 Методики визначення концентрації сульфатної кислоти в її водному розчині**

Концентрацію сульфатної кислоти у водному розчині визначають різними методами: кондуктометричним [133], фотоколориметричним [134], іонної хроматографії [135]. У роботі [136] розглянута можливість застосування рН-метрії. Усі зазначені методи засновані на використанні складних приборів і в більшості випадках застосовуються у виробничих умовах. У лабораторних умовах найчастіше використовується один з хімічних методів – метод титрометричного аналізу [137].

Також концентрацію сульфатної кислоти в розчині можна визначати за густиною розчину, яку вимірюють ареометричним методом [138]. Такий підхід дозволяє здійснювати експресні аналізи, що важливо при великій кількості дослідів і не вимагає складних приладів. Однак він не забезпечує достатню точність вимірювань при значеннях концентрації, що наближаються до азеотропної точки розчину. Тому в даній роботі при концентраціях до 90% використовували ареометричний метод, при більших значеннях концентрації – титрометричний метод. Нижче наведені описи відповідних методик визначення концентрації сульфатної кислоти у водному розчині.

### **2.5.1 Методика визначення концентрації сульфатної кислоти ареометричним методом**

Ареометричний метод визначення концентрації сульфатної кислоти полягає у вимірі густини її розчину за допомогою стандартних ареометрів з наступним визначенням по густині табличного значення концентрації.

Методика передбачає використання набору ареометрів АОН-1 ГОСТ 18481 з діапазонами вимірювань ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ): 1420-1480; 1480-1540; 1540-1600; 1600-1660; 1660-1720; 1720-1780; 1780-1840; ціна поділу шкали  $1,0 \text{ кг}/\text{м}^3$ , у комплекті із циліндром для ареометра 1-39/350 і термометром лабораторним скляним ТЛС-4 ТУ У 33.2-14307481-035:2005 з діапазоном вимірювань  $0-55 \text{ }^\circ\text{C}$ , ціна поділу шкали  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . При вимірі густини розчин кислоти заливають у чистий сухий циліндр так, щоб рівень рідини не доходив до його верхнього краю на 30-40 мм. Циліндр із розчином поміщають у термостат з температурою  $20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вимірюють температуру розчину кислоти, обережно перемішуючи його термометром. Коли температура встановиться на позначці  $20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ , циліндр з розчином виймають з термостата й встановлюють на рівній поверхні. В циліндр обережно опускають чистий, сухий ареометр, шкала якого відповідає очікуваному значенню густини. Відстань від нижнього кінця ареометра, зануреного в розчин, до дна циліндра повинна бути не менш ніж 30 мм. Ареометр не випускають з рук доти, поки він не почне плавати, не торкаючись стінок і дна циліндра. Коли припиняться коливання ареометра, відраховують його показання по нижньому краю меніска, при цьому око повинно перебувати на одному рівні з меніском.

Після визначення густини знову визначають температуру даного розчину. Якщо різниця температур, виміряних до проведення випробування й після нього перевищує  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , необхідно повторювати випробування доти, доки температура зразка не встановиться. За результат вимірювання приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, розбіжність між якими не перевищує  $1 \text{ кг}/\text{м}^3$  ( $0,001 \text{ г}/\text{см}^3$ ). За отриманим значенням густини розчину, користуючись допомогою довідкових таблиць [92,139], визначають концентрацію кислоти в розчині.

## **2.5.2 Методика визначення концентрації сульфатної кислоти методом титрування**

Метод заснований на титруванні проби розчину сульфатної кислоти розчином гідроокису натрію в присутності індикатора метилового червоного. Титрувальні розчини готували відповідно до наявних у літературі рекомендацій [140, 141].

### **2.5.2.1 Застосовуване лабораторне обладнання, реактиви й розчини**

- кислота щавлева, ГОСТ 22180;
- фенолфталеїн, розчин з масовою часткою 1 %, готують за ГОСТ 4919.1;
- метиловий червоний (індикатор), готують за ГОСТ 4919.1;
- поглинач хімічний вапняний ХП-В, ГОСТ 6755;
- натрію гідроксид, ГОСТ 4328;
- бюретка 1-1-2-50-0,1, ГОСТ 29251;
- ареометр АНО-1 1480-1540, ГОСТ 18481;
- склянка для зважування;
- воронка Бюхнера, ГОСТ 9147;
- воронка з обрізаним носиком;
- колба конічна;
- сушильна шафа;
- чашка Петрі.

### **2.5.2.2 Приготування розчину гідроксиду натрію**

Для титрування використовується розчин гідроксиду натрію з концентрацією  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ , який готують у такий спосіб. У порцелянову склянку наливають  $250 \text{ см}^3$  води й розчиняють 250 г гідроксиду натрію. Після охолодження отриманого розчину до кімнатної температури його

переносять у скляну посудину, закривають гумовою пробкою та протягом 2-3 тижнів витримують до повного осадження вуглекислого натрію, не розчинного в розчині гідроксиду натрію. Потім отриманий концентрований розчин зливають сифоном і визначають його концентрацію за допомогою ареометра. По встановленій густині, розраховують необхідну кількість концентрованого розчину для приготування  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  розчину гідроксиду натрію. Концентрований розчин, у кількості визначеній розрахунками, повільно по стінці наливають у колбу з термостійкого скла, у яку попередньо налита розрахункова кількість води, прокип'яченої протягом 15 хвилин. Колбу закривають пробкою з трубкою, яка заповнена вапняним поглиначем і охолоджують.

### 2.5.2.3 Приготування розчину щавлевої кислоти

При приготуванні такого розчину щавлеву кислоту двічі перекристалізують. Для цього 50 г щавлевої кислоти зважують із точністю до першого десяткового знака та розчиняють при кип'ятінні в  $85 \text{ см}^3$  води. Гарячий розчин швидко фільтрують, користуючись воронкою з обрізаним носиком, через фільтрувальний папір і охолоджують безперервно перемішуючи. Кристали, які виділилися внаслідок цього, фільтрують на воронці Бюхнера.

Для повторної перекристалізації отримані кристали розчиняють при кип'ятінні в  $70 \text{ см}^3$  води, розчин охолоджують безперервно перемішуючи. Кристали, які виділилися, фільтрують на воронці Бюхнера, віджимають між аркушами фільтрувального паперу та висушують на повітрі протягом 30 хвилин (кристали не повинні прилипати до скляної палички). Потім кристали щавлевої кислоти переносять, розсипаючи тонким шаром, у чашку Петрі, поміщають у сушильну шафу і витримують при температурі  $100 \pm 2,5 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3 годин, періодично перемішуючи. Далі чашку Петрі з кристалами щавлевої кислоти поміщають в ексікатор з водою, де витримують не менш



ніж 2 доби. Кришка ексикатора повинна бути закрита негерметично (між кришкою та ексикатором прокладають фільтрувальний папір товщиною в 2-4 складання). Отримані кристали гідрату щавлевої кислоти зберігають у скляній банці із притертою пробкою. Препарат стійкий протягом місяця.

Розчин щавлевої кислоти готують у такий спосіб. Порцію маси приблизно 1 г щавлевої кислоти зважують з точністю до 4 знака й розчиняють, нагріваючи до кипіння, в 50см<sup>3</sup> води яка не містить вуглекислоти.

#### 2.5.2.4 Титрування розчину щавлевої кислоти.

Приготовлений розчин щавлевої кислоти титрують у гарячому стані гідроксидом натрію в присутності фенолфталеїну до незникаючого протягом 50-60 с рожевого забарвлення. Потім обчислюють поправочний коефіцієнт 0,5моль/дм<sup>3</sup>розчину гідроксиду натрію по формулі

$$k = \frac{m}{V \cdot a},$$

де  $m$  – маса навіски щавлевої кислоти, г;  $V$ – об'єм розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;  $a=0,03152$ – маса щавлевої кислоти, що відповідає 1 см<sup>3</sup> точно 0,5 моль/дм<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію, г.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне трьох паралельних визначень, допустима розбіжність між якими не повинна перевищувати 0,0010 %.

#### 2.5.2.5 Проведення аналізу

Навіску проби розчину сульфатної кислоти масою 0,7-1,0 г зважують у бюксі з точністю до 4 знака, переносять у конічну колбу об'ємом 250 см<sup>3</sup>, в

яку попередньо налито 50 см<sup>3</sup> води, нейтралізованої по метиловому червоному, і титрують розчином гідроксиду натрію в присутності метилового червоного до переходу червоного забарвлення розчину в жовтий.

Масову частку сульфатної кислоти обчислюють по формулі

$$C = \frac{V \cdot k \cdot 0,02452}{M},$$

де  $V$  – об'єм 0,5 моль/дм<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію витраченого на титрування, см<sup>3</sup>; 0,02452 – маса сульфатної кислоти, що відповідає 1 см<sup>3</sup> точно 0,5 моль/дм<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію, г;  $k$  – поправочний коефіцієнт 0,5 моль/дм<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію;  $M$  – маса навіски розчиненої кислоти, г.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне двох паралельних визначень, допустима розбіжності між якими не повинна перевищувати 0,4 %.

## 2.6 Висновки до розділу 2

1. На основі аналізу стану проблеми концентрування сульфатної кислоти, було вибрано напрямок та поставлено завдання дослідження процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти.

2. Створено експериментальні установки для дослідження безперервного й періодичного процесів концентрування розчину сульфатної кислоти в лабораторних умовах.

3. Розроблено методики проведення досліджень на зазначених установках і визначення концентрації розчину сульфатної кислоти ареометричним і титрометричним методами.

### **РОЗДІЛ 3**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНУ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯМ У ПОТІК НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗУ**

Складність розділення суміші таких компонентів як вода й сульфатна кислота, а також особливість властивостей сульфатної кислоти не дозволяють використовувати існуючий на даний час балансовий підхід для розрахунку та моделювання процесу концентрування її водних розчинів. Задача ускладнюється при наявності в системі рідина-пар потоку нейтрального газу. У цьому випадку вона може бути вирішена тільки на основі експериментального дослідження кінетики процесу концентрування [142, 143].

### **3.1 Експериментальне дослідження кінетики процесу концентрування водного розчину сульфатної кислоти**

Експериментальне дослідження кінетики процесу концентрування водного розчину сульфатної кислоти як зміни в часі вмісту кислоти в розчині, проводили на лабораторній установці періодичної дії, описаної в розділі 2. Для цього указаний об'єм розчину кислоти заданої концентрації нагрівали до визначеної температури, яку потім підтримували постійною, а над поверхнею розчину пропускали потік повітря з заданою температурою, який виводив пари компонентів розчину з системи. Інтенсивність нагрівання розчину у всіх дослідах була однаковою та характеризувалася температурними кривими (криві зміни температури розчину в часі). За результатами вимірів вмісту кислоти в розчині для дослідів різною тривалістю також строїли кінетичні криві концентрування (криві зміни в часі концентрації кислоти в розчині). Досліди проводили при різних параметрах процесу концентрування, межі змін яких зазначено в розділі 2.

Особливістю процесу концентрування розчину сульфатної кислоти у даному випадку було те, що при нагріванні розчину до температури яка відповідала його температурі кипіння при початковій концентрації кислоти, розчин закипав, а потім, через деякий час, внаслідок підвищення концентрації, кипіння припинялося і концентрування проходило в умовах випаровування з поверхні рідкої фази. У випадку, коли процес проводили при температурі нижче температури кипіння вихідного розчину, концентрування проходило тільки при випаровуванні з його вільної поверхні.

На рисунку 3.1 приведені зіставлення кінетичних кривих концентрування розчину сульфатної кислоти при концентрації кислоти  $C_0=60\%$  і температурі розчину  $t_k=142^\circ\text{C}$  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).

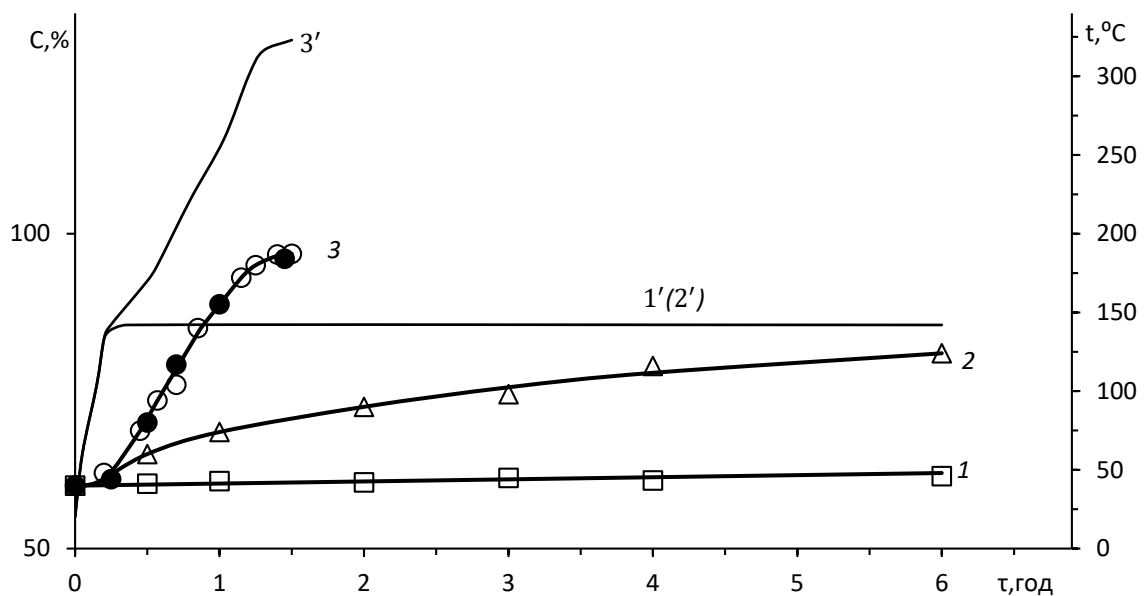


Рисунок 3.1 – Зіставлення кінетичних кривих концентрування кислоти: 1 – без потоку повітря ( $t_k = 142^\circ\text{C}$ ); 2 – з потоком повітря ( $t_k = 142^\circ\text{C}$ ); 3 – без потоку (світлі точки) та з потоком (темні точки) повітря при кипінні розчину ( $t_k = t_{\text{кип}}$ ). (1',2',3'–температурні залежності)

На графіку нанесені також температурні криві, які показують зміну температури розчину кислоти в процесі концентрування (позначені тим же номером, що й відповідні концентраційні криві, але зі штрихом).

Як впливає з цього зіставлення, наявність потоку нейтрального газу над поверхнею розчину кислоти при температурі розчину меншу за його температуру кипіння, інтенсифікує процес концентрування (зіставлення кривих 1 і 2), хоча за цих умов швидкість концентрування залишається нижче, чим при кипінні (крива 3). Причому в останньому випадку експериментальні точки в дослідах з протоком та без протока нейтрального газу укладаються на одну криву, що свідчить про менший вплив потоку нейтрального газу на інтенсивність концентрування при кипінні розчину кислоти [144].

Експериментальне дослідження впливу режимних параметрів процесу концентрування на його кінетику дозволило встановити наступні закономірності.

Зі збільшенням температури розчину кислоти в діапазоні від 100 °C до температури його кипіння (при постійній витраті повітря) швидкість процесу концентрування та концентрація розчину підвищуються (рис 3.2), що очевидно пов'язане зі збільшенням інтенсивності явищ випаровування та масопереносу в газову фазу.

Аналогічний вплив робить і швидкість повітря над поверхнею випаровування (рис 3.3), хоча інтенсивність зростання зазначених показників при збільшенні швидкості повітря менше, чим при підвищенні температури розчину кислоти.

На приведених на рисунку 3.2 температурних кривих помітний перегин при переході через температуру кипіння розчину вихідної концентрації, в даному випадку рівній  $t_{\text{кип}}=141,8$  °C ( $C_0=60$  %). Це вказує на різний характер процесу концентрування до кипіння (без кипіння) і після кипіння розчину.

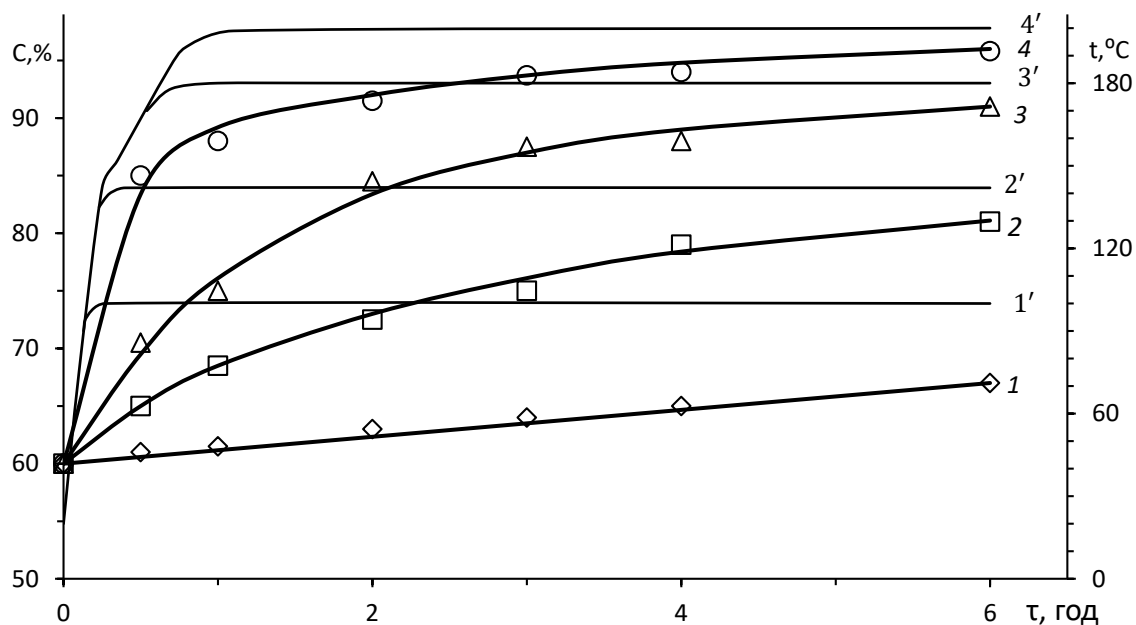


Рисунок 3.2 – Вплив температури розчину кислоти на кінетику його концентрування ( $\nu=3,93 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{r0}=20$  °С;  $C_0=60$  %): 1–  $t_k=100$  °С; 2– 142 °С; 3–  $t_k=180$  °С; 4– 200 °С (1', 2', 3', 4' – відповідні температурні криві)

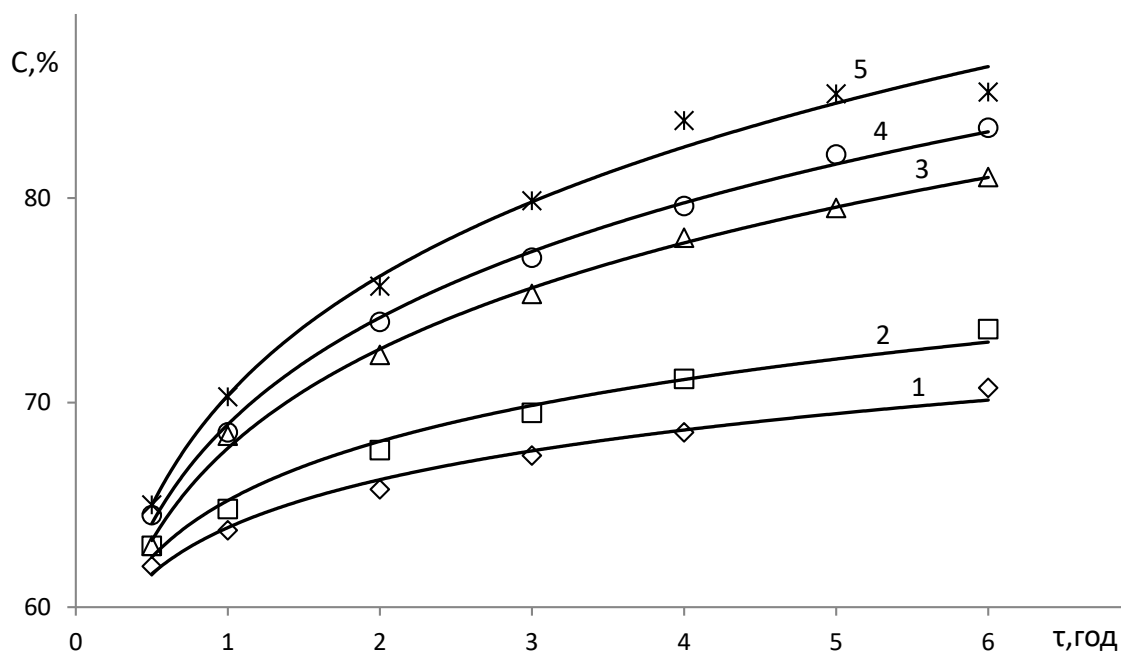


Рисунок 3.3 – Вплив швидкості повітря на кінетику концентрування розчину кислоти ( $t_k=142$  °С;  $t_{r0}=20$  °С;  $C_0=60$  %): 1–  $\nu=1,06 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2–  $2,12 \cdot 10^{-3}$  м/с; 3–  $3,93 \cdot 10^{-3}$  м/с; 4–  $8,06 \cdot 10^{-3}$  м/с; 5–  $10,6 \cdot 10^{-3}$  м/с.

Що стосується початкової температури повітря то вона практично не впливає на кінетику процесу концентрування за умов регульованого нагріву розчину кислоти (рис 3.4). Це дозволяє припустити, що з підвищенням початкової температури повітря частина теплоти, необхідної для підтримки постійної температури розчину кислоти, переходить від газової фази до розчину й відповідно, в умовах регулювання підведення теплоти, на цю величину зменшується кількість теплоти, яка подається до розчину.

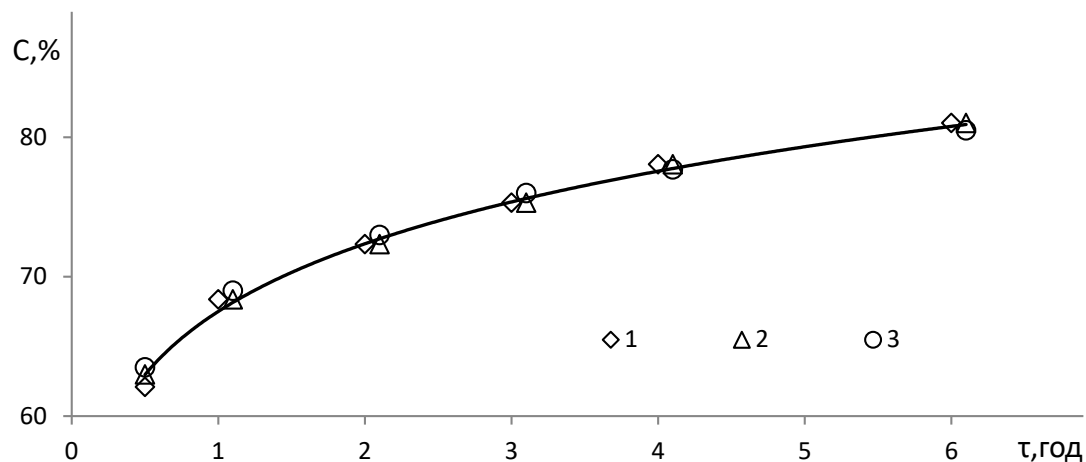


Рисунок 3.4 – Вплив початкової температури повітря на кінетику концентрування розчину кислоти ( $t_k=142\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\nu=3,93\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ;  $C_0=60\text{ \%}$ ): 1 –  $t_{r0}=20\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2–  $142\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3–  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

З рисунка 3.5 випливає, що зі збільшенням початкової концентрації кислоти в розчині швидкість його концентрування падає.

Таким чином, основними режимними параметрами, які впливають на процес концентрування розчину сульфатної кислоти при випаровуванні в потік нейтрального газу, є температура нагріву розчину, його початкова концентрація та швидкість повітря над поверхнею випаровування. Впливом початкової температури повітря на процес концентрування в досліджених межах зміни його параметрів можна знехтувати.

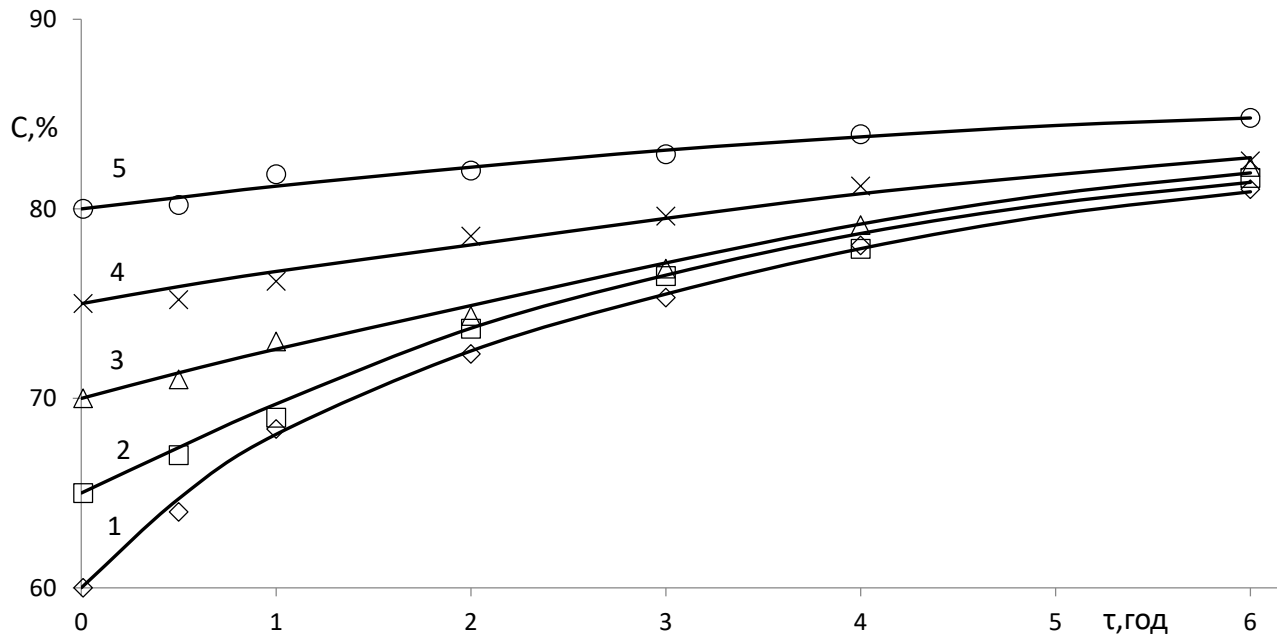


Рисунок 3.5 – Вплив початкової концентрації на кінетику концентрування розчину кислоти ( $t_k=142\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\nu=3,93\cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ;  $t_{r0}=20\text{ }^\circ\text{C}$ ): 1–  $C_0=60\%$ ; 2–  $65\%$ ; 3–  $70\%$ ; 4–  $75\%$ ; 5–  $80\%$ .

Як впливає з рисунка 3.6, представлення кінетичних кривих у координатах  $\frac{C-C_0}{C_0} - \tau^{0,5}$  призводить до їхньої лінеаризації, що вказує на лімітуючу роль дифузійних процесів при концентруванні розчину сульфатної кислоти.

Цей факт дозволив узагальнити отримані експериментальні дані рівнянням виду

$$\frac{C-C_0}{C_0} = k\tau^{0,5}, \quad (3.1)$$

де  $k$  – експериментальний коефіцієнт концентрування, визначається як тангенс кута нахилу прямих, що виражають кінетичні залежності.



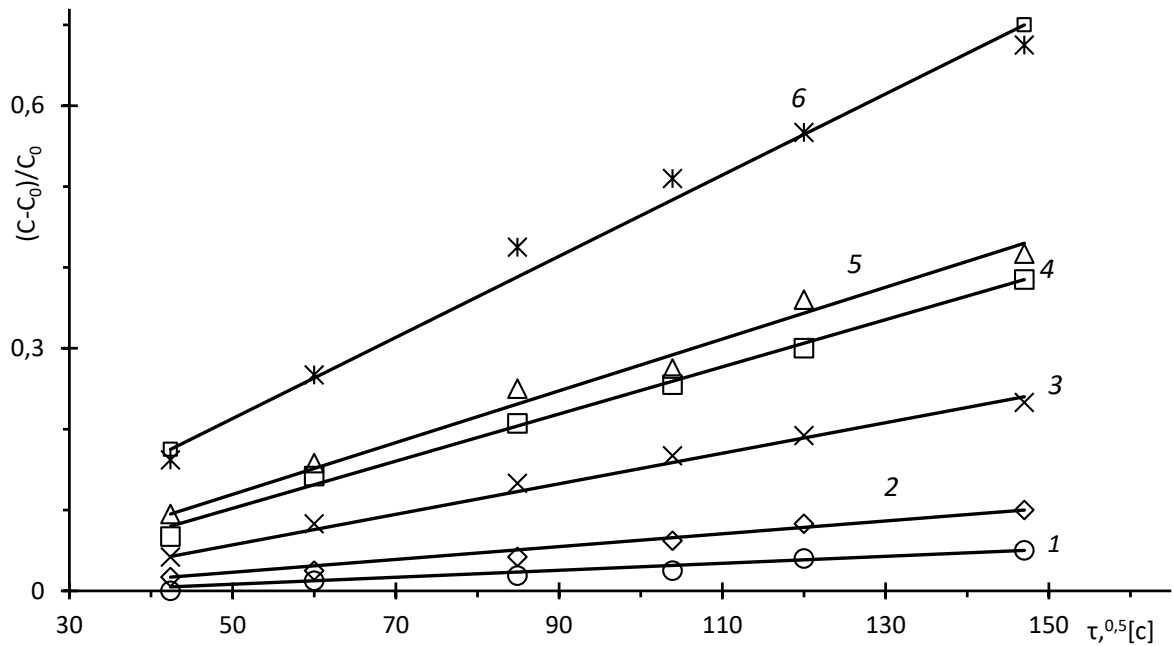


Рисунок 3.6 – Лінеаризація кінетичних залежностей концентрування розчину кислоти: 1–  $t_k=142^\circ\text{C}$ ,  $\nu=3,93 \cdot 10^{-3}\text{м/с}$ ,  $C_0=80\%$ ; 2–  $t_k=100^\circ\text{C}$ ,  $\nu=3,93 \cdot 10^{-3}\text{м/с}$ ,  $C_0=60\%$ ; 3–  $t_k=142^\circ\text{C}$ ,  $\nu=2,12 \cdot 10^{-3}\text{м/с}$ ,  $C_0=60\%$ ; 4–  $t_k=142^\circ\text{C}$ ,  $\nu=3,93 \cdot 10^{-3}\text{м/с}$ ,  $C_0=60\%$ ; 5–  $t_k=142^\circ\text{C}$ ,  $\nu=10,6 \cdot 10^{-3}\text{м/с}$ ,  $C_0=60\%$ ; 6–  $t_k=200^\circ\text{C}$ ,  $\nu=3,93 \cdot 10^{-3}\text{м/с}$ ,  $C_0=60\%$ .

Проведене дослідження показало також, що коефіцієнт  $k$  залежить від вищевказаних режимних параметрів процесу концентрування. Причому, якщо його залежності від початкової концентрації кислоти в розчині (рис 3.7) і умовної швидкості повітря (розходу повітря віднесеного до площі поверхні випаровування) (рис 3.8), представлені в логарифмічних координатах, носить монотонний характер, то, як впливає з рисунка 3.9, залежність коефіцієнта  $k$  від температури розчину кислоти має злам при температурі кипіння вихідного розчину. Дані на рисунку 3.9 корелюються з температурними кривими на рисунку 3.2, що підтверджує різний характер процесу концентрування до кипіння (при відповідних умовах без кипіння) і після кипіння розчину кислоти.

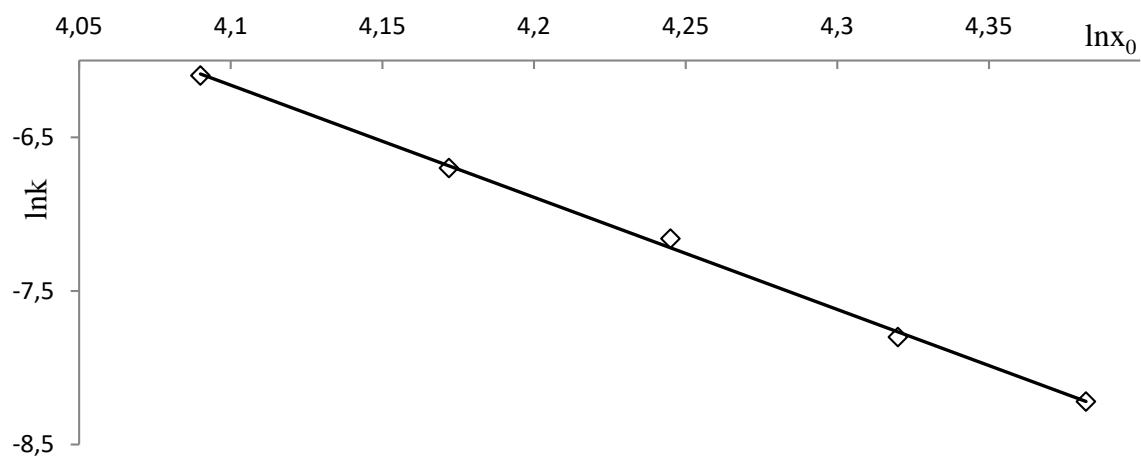


Рисунок 3.7 – Залежність коефіцієнта концентрування від початкової концентрації кислоти в розчині.

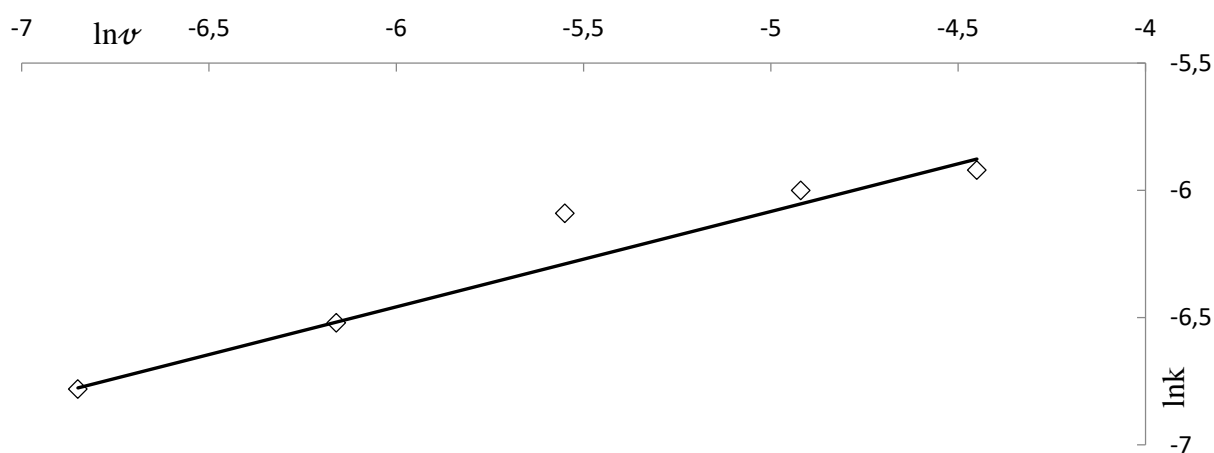


Рисунок 3.8 – Залежність коефіцієнта концентрування від швидкості повітря.

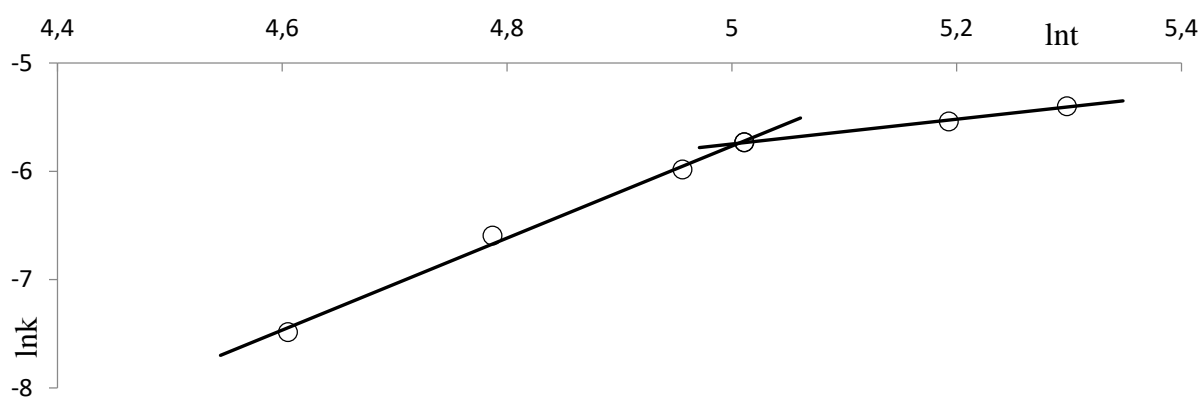


Рисунок 3.9 – Залежність коефіцієнта концентрування від температури концентрування.

### 3.2 Швидкість випаровування розчину сульфатної кислоти в потік нейтрального газу

Завданням даного дослідження було експериментальне визначення швидкості випаровування розчину сульфатної кислоти та встановлення її залежності від складу розчину [145]. Під швидкістю випаровування розчину в даному випадку будемо розуміти сумарний питомий потік парів компонентів розчину кислоти: моногідрату сульфатного ангідриду ( $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) та води. У зв'язку з тим, що розчини сульфатної кислоти, що підлягають концентруванню, як правило, мають досить низьку концентрацію моногідрату  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а також стадію з широким діапазоном концентрації коли випаровується переважно вода (розд. 1), в якості характеристики складу розчину в подальшому аналізі будемо використовувати масову частку води в розчині  $x$ , з урахуванням того, що  $x = 1 - C$ .

Дослідження з визначення швидкості випаровування розчину кислоти проводили на описаній вище лабораторній установці періодичної дії виходячи з наступної методики.

Результати дослідів представляли у вигляді залежностей зміни в часі (кінетичних кривих) масової частки води в розчині кислоти  $x = f(\tau)$  і маси виникаючих парів компонентів розчину  $M = f(\tau)$ . Величину  $M$  визначали як різницю між масою вихідного розчину кислоти і значенням маси розчину в визначений момент часу. Як приклад такі залежності для різних витрат повітря приведено на рисунках 3.10 і 3.11, з яких випливає, що витрата (умовна швидкість) нейтрального газу, який проходить над поверхнею розчину кислоти, суттєво впливає на процес його концентрування.

Аналогічні дослідження впливу інших параметрів процесу концентрування показали, що на нього значною мірою впливають також температура нагріву розчину кислоти, її початкова концентрація в розчині, але порівняно слабкий вплив проявляє температура повітря в зазначених вище межах її зміни.

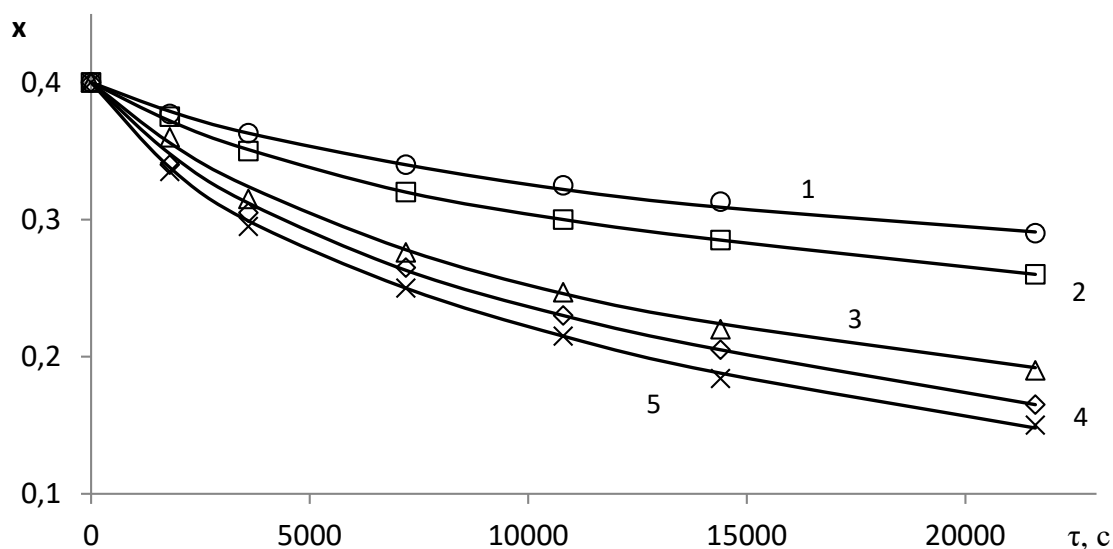


Рисунок 3.10 – Залежність масової частки води в розчині кислоти від часу концентрування при різних швидкостях повітря ( $t_k = 142\text{ }^{\circ}\text{C}$   $t_{r0} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$   $x_0 = 0,4$ ): 1 –  $\nu = 1,06 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2 –  $\nu = 2,12 \cdot 10^{-3}$  м/с; 3 –  $\nu = 3,93 \cdot 10^{-3}$  м/с; 4 –  $\nu = 8,06 \cdot 10^{-3}$  м/с; 5 –  $\nu = 10,6 \cdot 10^{-3}$  м/с.

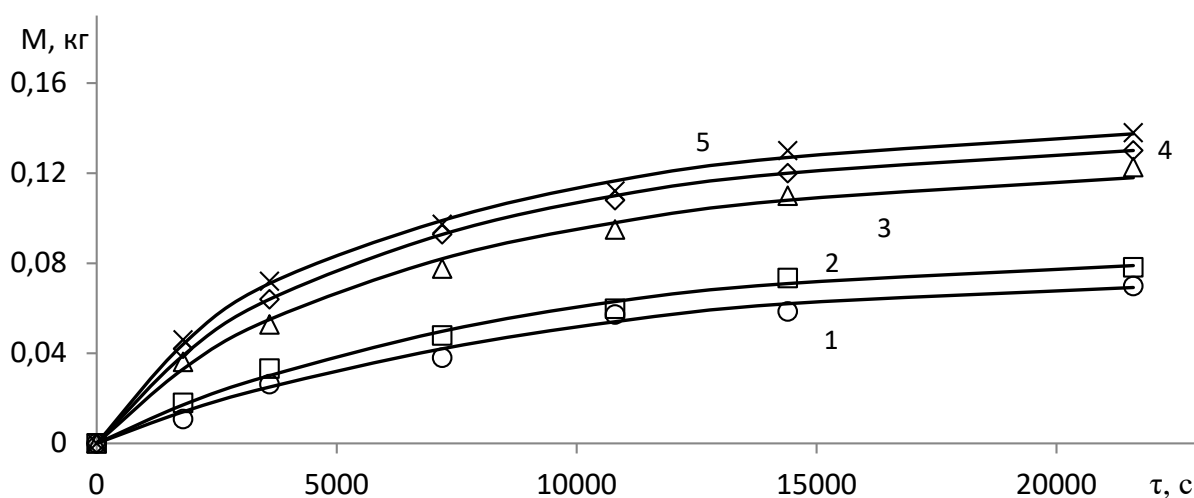


Рисунок 3.11 – Залежність маси парів компонентів розчину кислоти, що випаровуються, від часу концентрування при різних швидкостях повітря ( $t_k = 142\text{ }^{\circ}\text{C}$   $t_{r0} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$   $x_0 = 0,4$ ): 1 –  $\nu = 1,06 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2 –  $\nu = 2,12 \cdot 10^{-3}$  м/с; 3 –  $\nu = 3,93 \cdot 10^{-3}$  м/с; 4 –  $\nu = 8,06 \cdot 10^{-3}$  м/с; 5 –  $\nu = 10,6 \cdot 10^{-3}$  м/с.

Швидкість випаровування в даних дослідженнях визначали як

$$w = \frac{1}{F} \cdot \frac{dM}{d\tau}, \quad (3.2)$$

де  $F$  – площа поверхні випаровування, м<sup>2</sup>.

При цьому, через значну похибку чисельного диференціювання, особливо на пологих ділянках кінетичних кривих, залежність  $M = f(\tau)$  спочатку апроксимували степеневою функцією виду

$$M = A\tau^n, \quad (3.3)$$

де  $A$  і  $n$  – експериментальні коефіцієнти.

Потім, задаючись значенням часу, розраховували швидкість випаровування по формулі

$$w = \frac{An}{F} \tau^{n-1},$$

яка отримана в результаті диференціювання функції (3.3).

На рисунку 3.12 наведений приклад апроксимації залежностей маси пари компонентів розчину кислоти від часу.

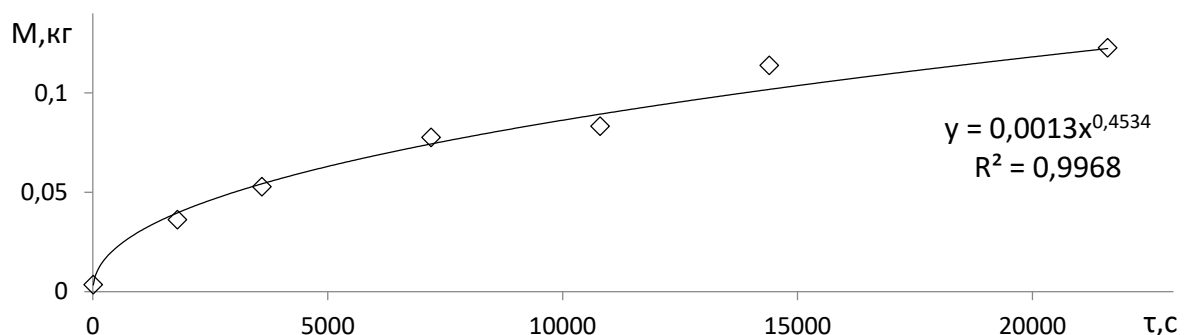


Рисунок 3.12 – Апроксимація залежності  $M = f(\tau)$  при параметрах процесу концентрування:  $t_k = 142$  °С;  $v = 3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{T0} = 20$  °С;  $x_0 = 0,4$ .

Для цих же значень часу з експериментальної залежності  $x = f(\tau)$  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 3.13 представлені ці залежності при різних параметрах процесу концентрування.

Аналіз цих даних показав, що при концентруванні розчину кислоти зі зменшенням у ньому вмісту води, в усіх випадках, швидкість випаровування розчину зменшується. Зі збільшенням швидкості повітря (рис 3.13а) та температури розчину (рис 3.13б) швидкість його випаровування росте, зі збільшенням початкової концентрації кислоти в розчині – падає (рис 3.13в). Вплив початкової температури повітря на швидкість випаровування (рис 3.13г) перебуває в межах розбіжностей експериментальних точок.

При обробці експериментальних даних було встановлено, що залежність  $M = f(\tau)$ , представлена в логарифмічних координатах, лініаризується в більшості випадків зі зломом на прямій (рис 3.14). Час, при якому виявляється цей злам, відповідає певному критичному значенню масової частки води в розчині кислоти  $x_k$ . В тому випадку, коли масова частка води в розчині при заданому часі концентрування перевищує  $x_k$ , пряма не має зламу. Це спостерігається, наприклад, при концентруванні розчину з початковою масовою часткою води  $x_0 = 0,4$  при температурі розчину кислоти  $t_k = 100$  °С (рис 3.14а, пряма 1). Масова частка води в розчині в цьому випадку за розглянутий проміжок часу концентрування не досягає значення  $x_k$ . Також пряма не має зламу, коли початкова масова частка води в розчині кислоти до початку концентрування менше  $x_k$  (рис 3.14б, пряма 5).

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 летучий компонент. При  $x < x_k$  починає випаруватися кислота, що підтверджується відомими даними [92], згідно яких за низької концентрації кислоти в розчині, в парах, що перебувають над ним, кислота (моногідрат

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) практично відсутня і починає з'являтися в них з підвищенням концентрації розчину до приблизно 80 % (розділ 2).

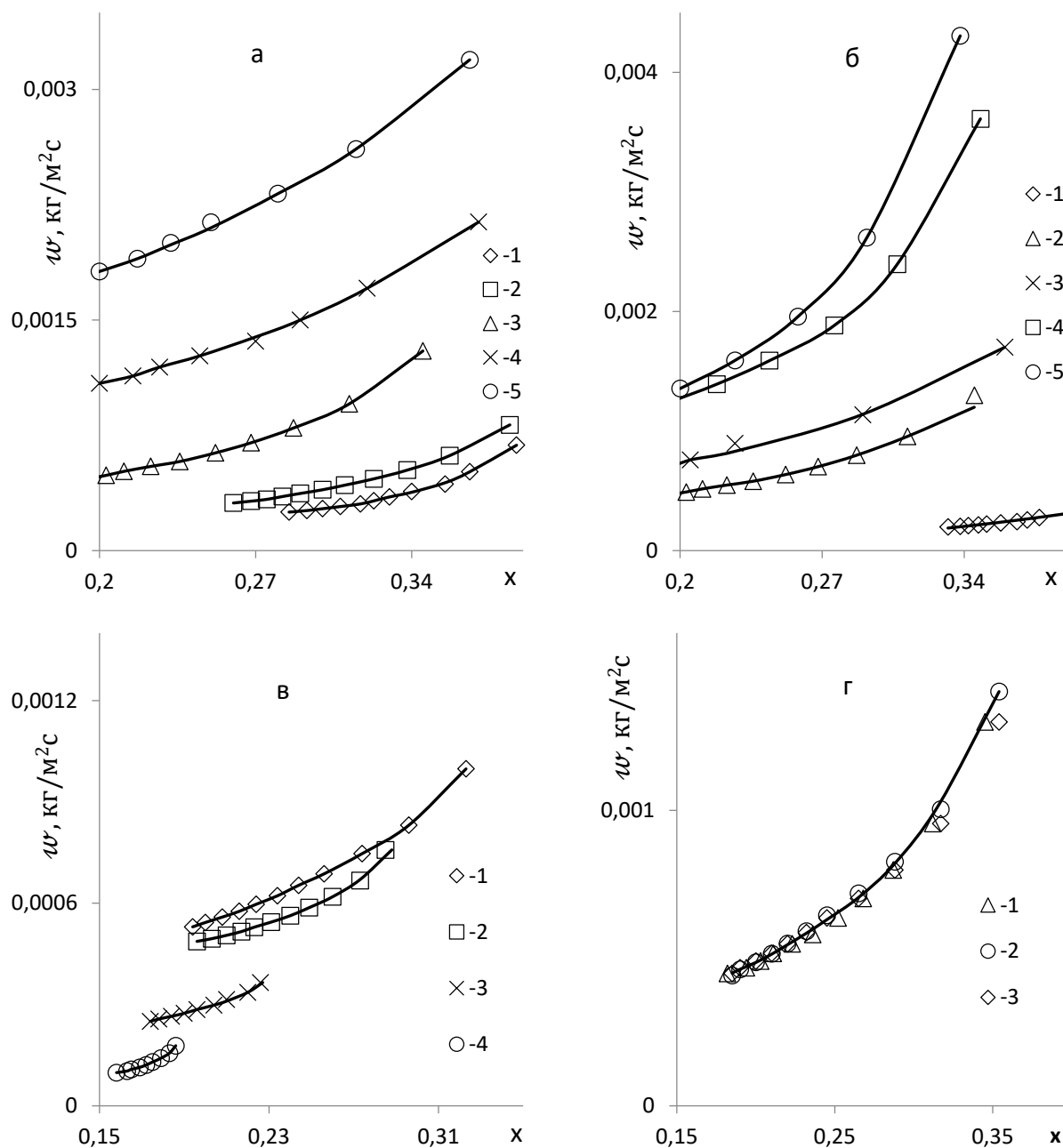


Рисунок 3.13 – Залежність швидкості випаровування розчину кислоти від його складу: а – при різних швидкостях повітря 1–  $v = 1,06 \cdot 10^{-3}$  м/с, 2–  $2,12 \cdot 10^{-3}$  м/с, 3–  $3,93 \cdot 10^{-3}$  м/с, 4–  $8,06 \cdot 10^{-3}$  м/с, 5–  $10,6 \cdot 10^{-3}$  м/с; б– при різних температурах розчину кислоти 1–  $t_k = 100$  °C, 2–  $142$  °C, 3–  $150$  °C, 4–  $180$  °C, 5–  $200$  °C; в– при різних початкових масових частках води в розчині повітря 1– 0,35, 2– 0,3, 3– 0,25, 4– 0,2; г– при різних початкових температурах повітря 1–  $t_{r0} = 20$  °C, 2–  $142$  °C, 3–  $200$  °C.

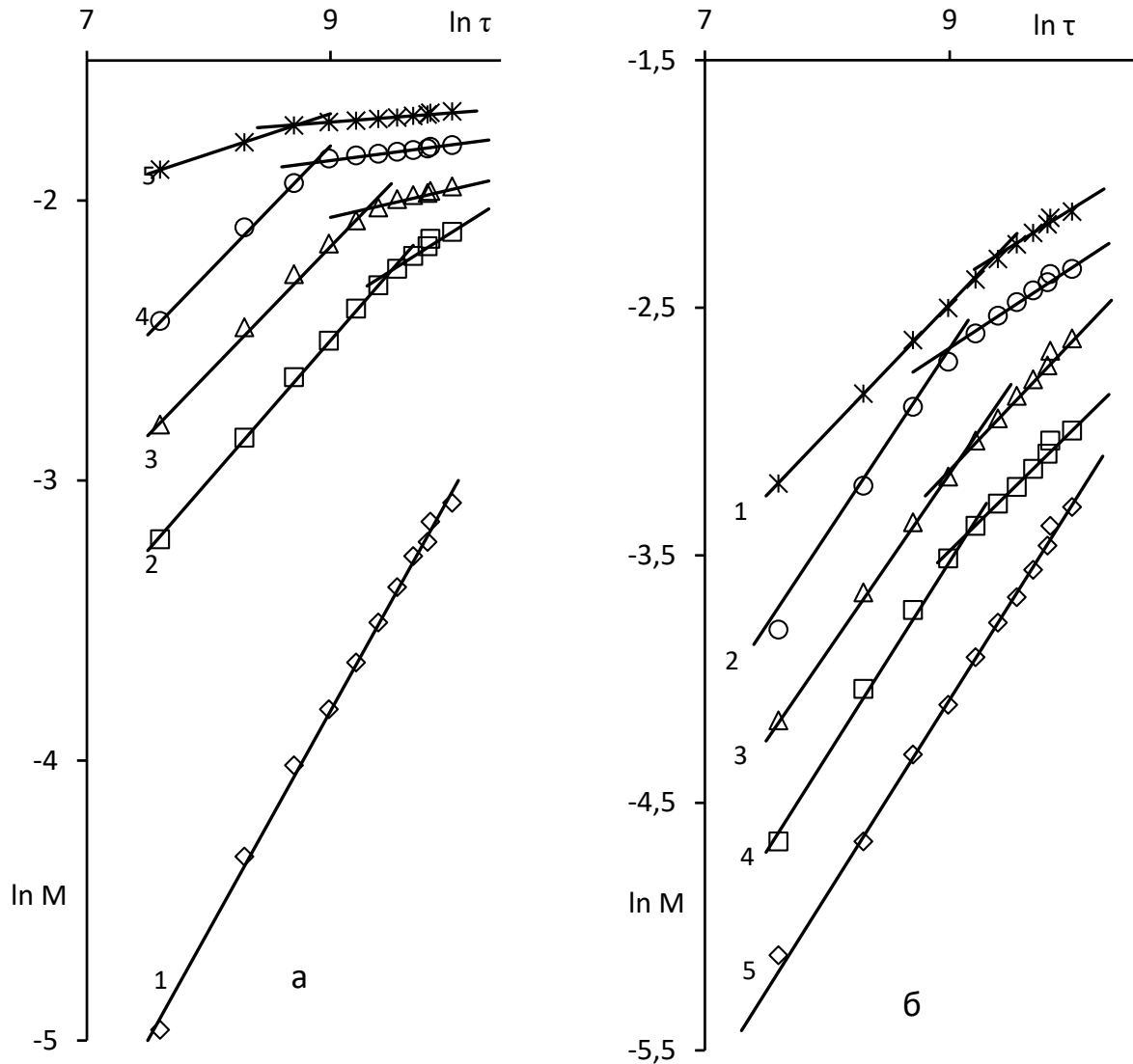


Рисунок 3.14 – Залежність  $M = f(\tau)$  у логарифмічних координатах: а) – при різних температурах кислоти 1 –  $t_k = 100^\circ\text{C}$ , 2 –  $142^\circ\text{C}$ , 3 –  $150^\circ\text{C}$ , 4 –  $180^\circ\text{C}$ , 5 –  $200^\circ\text{C}$ ; б) – при різних початкових масових частках води в кислоті 1 –  $x_0 = 0,4$ , 2 –  $0,35$ , 3 –  $0,3$ , 4 –  $0,25$ , 5 –  $0,2$ .

В таблиці 3.1 приведені експериментальні значення  $x_k$  для різних умов концентрування розчину кислоти, які визначалися по положенню зламу прямих на графіках залежностей  $\ln M = f(\ln \tau)$  при співставленні з кінетичними кривими  $x = f(\tau)$ .

Із цих даних випливає, що  $x_k$  не є строго фіксованою величиною. У зазначених межах зміни параметрів процесу концентрування значення  $x_k$



змінюються від 0,202 до 0,340 (відповідає концентрації кислоти в розчині 66,0-79,8 %), причому спостерігається тенденція зсуву  $x_k$  убік менших значень при збільшенні температури розчину, швидкості повітря, його температури та зменшенні початкової масової частки води у розчині.

Для наближених розрахунків можна застосовувати  $x_k \approx 0,2$ .

Таблиця 3.1 – Значення критичної масової частки води в розчині кислоти та параметрів моделі за різних умов концентрування

№ дослідю	Умови випаровування				Параметри моделі				
	$t_k, ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{M/c}$	$t_B, ^\circ\text{C}$	$x_0$	$x_k$	$x \geq x_k$		$x < x_k$	
						$k$	$w_0$	$k$	$w_0$
1	100	0,00393	20	0,40	–	7,39	$16,72 \cdot 10^{-6}$	–	–
2	142	0,00393	20	0,40	0,275	7,52	$95,93 \cdot 10^{-6}$	9,60	$16,48 \cdot 10^{-6}$
3	150	0,00393	20	0,40	0,200	7,02	$180,5 \cdot 10^{-6}$	16,09	$17,5 \cdot 10^{-6}$
4	180	0,00393	20	0,40	0,170	7,24	$268,8 \cdot 10^{-6}$	11,29	$20,06 \cdot 10^{-6}$
5	200	0,00393	20	0,40	0,202	7,01	$329,6 \cdot 10^{-6}$	7,21	$42,96 \cdot 10^{-6}$
6	142	0,00106	20	0,40	0,340	10,96	$9,889 \cdot 10^{-6}$	8,21	$1,630 \cdot 10^{-6}$
7	142	0,00212	20	0,40	0,315	9,56	$23,45 \cdot 10^{-6}$	12,50	$4,966 \cdot 10^{-6}$
2	142	0,00393	20	0,40	0,275	7,52	$95,93 \cdot 10^{-6}$	9,60	$16,48 \cdot 10^{-6}$
8	142	0,00806	20	0,40	0,265	5,81	$294,4 \cdot 10^{-6}$	6,87	$94,62 \cdot 10^{-6}$
9	142	0,0106	20	0,40	0,240	3,94	$827,1 \cdot 10^{-6}$	6,41	$121,3 \cdot 10^{-6}$
2	142	0,00393	20	0,40	0,275	7,52	$95,93 \cdot 10^{-6}$	9,60	$16,48 \cdot 10^{-6}$
10	142	0,00393	142	0,40	0,245	6,96	$120,0 \cdot 10^{-6}$	9,52	$25,64 \cdot 10^{-6}$
11	142	0,00393	200	0,40	0,240	6,15	$159,1 \cdot 10^{-6}$	9,84	$22,07 \cdot 10^{-3}$
2	142	0,00393	20	0,40	0,275	7,52	$95,93 \cdot 10^{-6}$	9,60	$16,48 \cdot 10^{-6}$
12	142	0,00393	20	0,35	0,244	5,60	$160,7 \cdot 10^{-6}$	11,00	$17,65 \cdot 10^{-6}$
13	142	0,00393	20	0,30	0,254	7,06	$99,3 \cdot 10^{-6}$	10,59	$23,04 \cdot 10^{-6}$
14	142	0,00393	20	0,25	0,212	8,97	$58,1 \cdot 10^{-6}$	9,85	$25,54 \cdot 10^{-6}$
15	142	0,00393	20	0,20	–	–	–	9,87	$32,31 \cdot 10^{-6}$

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 рисунку 3.15 приведені графіки цієї залежності для діапазону  $x \geq x_k$ , отримані при різних температурах розчину кислоти.

З приведених графіків випливає, що зі збільшенням масової частки води в розчині кислоти його швидкість випаровування росте, криві на графіку (рис 3.15а) характеризуються різким підйомом при більших значеннях  $x$ . Відбувається зростання швидкості випаровування й зі збільшенням температури розчину. Встановлено також, що вона росте й зі збільшенням швидкості повітря, але початкова концентрація кислоти в розчині та початкова температура повітря слабо впливають на швидкість випаровування розчину.

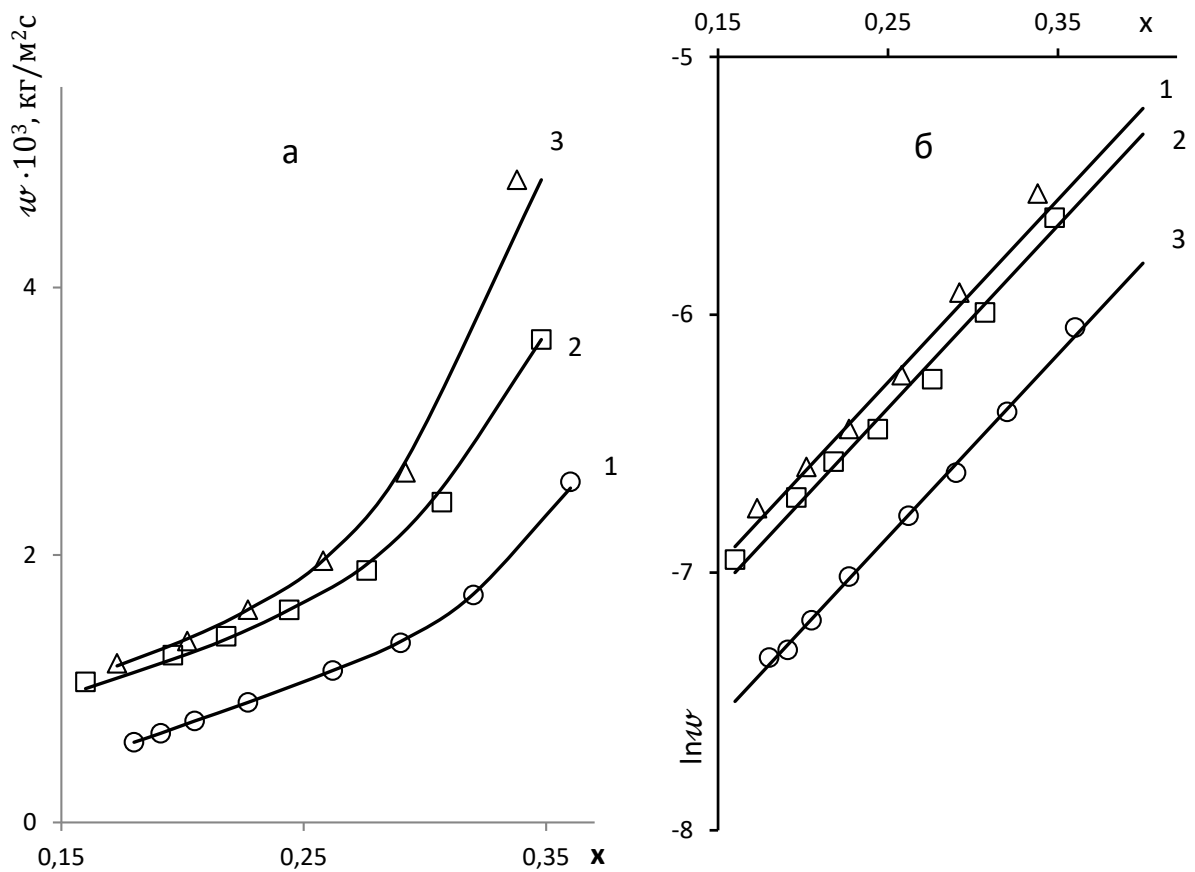


Рисунок 3.15 – Залежність швидкості випарування кислоти від масової долі води в ній при  $x \geq x_k$ : а) – у фізичних координатах (1 –  $t_k = 150^\circ\text{C}$ ; 2 –  $180^\circ\text{C}$ ; 3 –  $200^\circ\text{C}$ ); б) – у напівлогарифмічних координатах (1 –  $t_k = 150^\circ\text{C}$ ; 2 –  $180^\circ\text{C}$ ; 3 –  $200^\circ\text{C}$ )

У напівлогарифмічних координатах залежність  $w = f(x)$  являє собою прямі (рис 3.15б), що дозволяє апроксимувати їх показниковою функцією виду

$$w = w_0 e^{k_w x}, \quad (3.4)$$

де  $w_0$  і  $k_w$  – експериментально визначені коефіцієнти, причому, якщо застосовувати  $k_w \neq 0$ ;  $x = 0$ , то  $w_0$  має фізичний смисл швидкості випаровування кислоти (моногідрату  $H_2SO_4$ ).

На рисунку 3.16 представлені залежності  $w = f(x)$  в діапазоні зміни масової частки в розчині кислоти  $x < x_k$ .

За своїм характером вони відрізняються від попередніх залежностей і також можуть апроксимуватися функцією (3.2). Однак при значеннях масової частки води в розчині кислоти, які наближається до азеотропної точки ( $x_{\text{азеот.}} = 0,017$ ), що має місце при високій концентрації кислоти в розчині, яку одержували, наприклад, при температурі розчину  $180^\circ\text{C}$  и вище, спостерігається відхилення експериментальних залежностей від показової функції (криві 2 і 3 на рис 3.16б). Це обмежує застосування рівняння (3.2) у діапазоні зміни масової частки води  $x < x_k$ .

У таблиці 3.1 наведені також значення експериментально встановлених коефіцієнтів рівняння (3.2) для різних умов концентрування розчину кислоти. Аналіз представлених даних показує, що в кожному діапазоні зміни масової частки води в розчині коефіцієнти  $w_0$  і  $k_w$  мають відмінні значення. Незалежно від діапазону зміни масової частки води умови проведення процесу відносно слабо впливають на величину  $k_w$  за винятком швидкості повітря в діапазоні зміни масової частки води  $x \geq x_k$ , у якому з її збільшенням цей коефіцієнт значно зменшується. Коефіцієнт  $w_0$  має тенденцію до збільшення з ростом температури розчину кислоти, початкової

температури повітря та його швидкості. Початкова масова частка води в розчині кислоти слабо впливає на цей коефіцієнт.

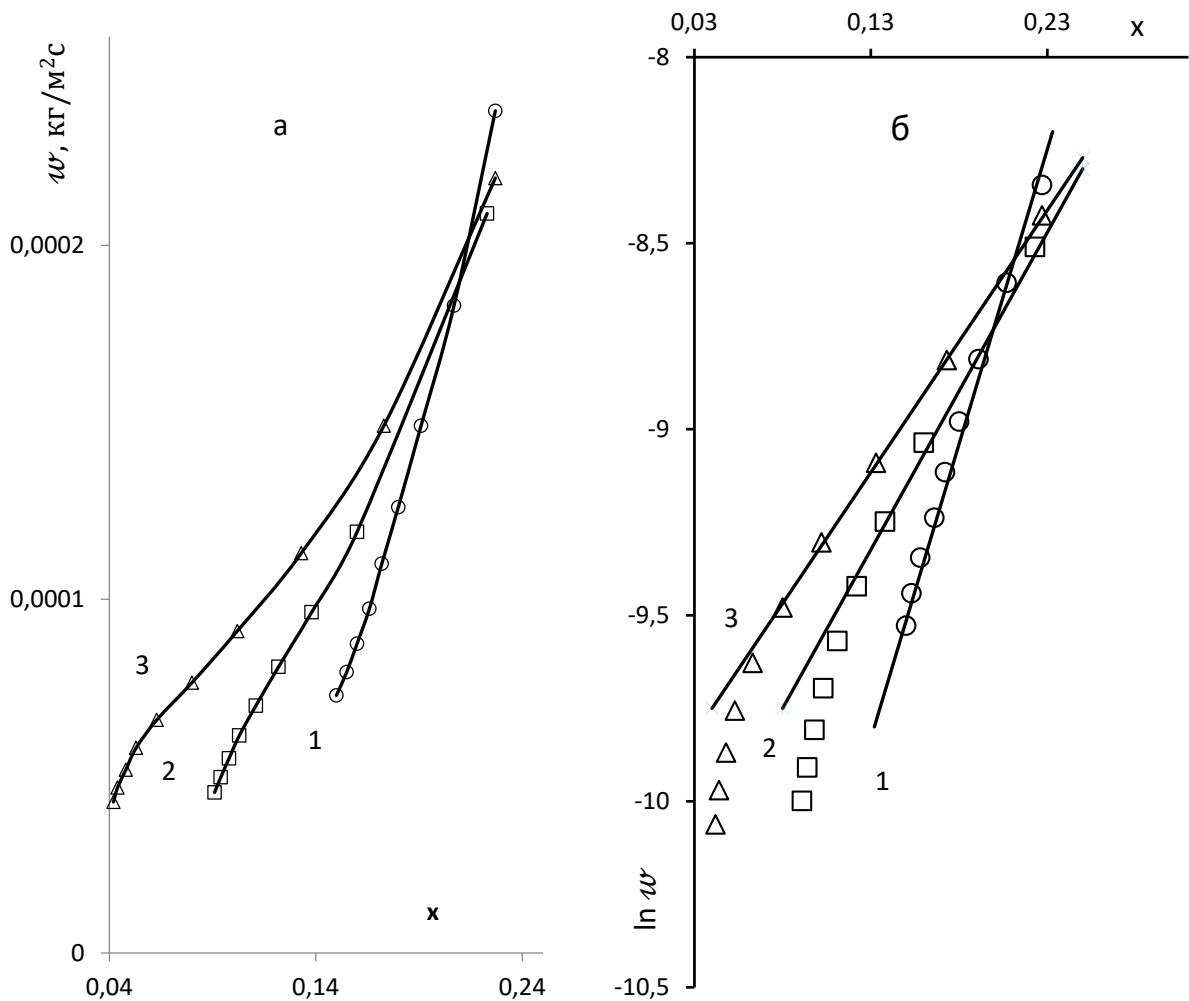


Рисунок 3.16 – Залежність швидкості випарування кислоти від масової долі води в ній при  $x < x_k$ : а) – у фізичних координатах (1 –  $t_k = 150$  °C; 2 – 180 °C; 3 – 200 °C); б) – у напівлогарифмічних координатах (1 –  $t_k = 150$  °C; 2 – 180 °C; 3 – 200 °C)

Математична обробка отриманих з урахуванням особливостей характеру процесу концентрування даних дозволила одержати емпіричні залежності для визначення коефіцієнтів рівняння (3.4) наступного вигляду [146].

При  $x \geq x_k$

$$w_0 = 1,81 \cdot 10^{-8} t_k^{4,41} v^{1,85} t_{r0}^{0,18} X_0^{3,0}; \quad (3.5)$$

$$k_w = 0,218 v^{-0,428} t_{r0}^{-0,074} X_0^{-1,398}; \quad (3.6)$$

при  $x < x_k$

$$w_0 = 9,76 \cdot 10^{-7} t_k^{2,44} v^{1,95} t_{r0}^{0,16} X_0^{-0,99}; \quad (3.7)$$

$$k_w = 1,799 \cdot 10^3 v^{-0,175} t_k^{-1,232} X_0^{0,021}, \quad (3.8)$$

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

Рівняння (3.4) з емпіричними залежностями (3.5 – 3.8) можуть бути використані при інженерних розрахунках процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти.

### 3.3 Висновки до розділу 3

1. Експериментально встановлене, що наявність потоку нейтрального газу інтенсифікує процес концентрування розчину сульфатної кислоти при його випаровуванні з вільної поверхні [132, 143].

2. Основними режимними параметрами процесу концентрування розчину кислоти при випаровуванні в потік нейтрального газу є температура розчину, початкова концентрація кислоти в ньому та швидкість нейтрального газу. Початкова температура нейтрального газу за умов регулювання

підведення теплоти до розчину, що забезпечує сталість його температури, практично не впливає на процес концентрування [142].

3. Концентрування розчину сульфатної кислоти є дифузійним процесом, який, при наявності переходу через температуру кипіння, за умов нагрівання розчину, має різний характер до й після такого переходу, що виражається різною інтенсивністю концентрування [142].

4. Встановлена залежність швидкості випаровування розчину кислоти від масової частки в ньому води і критичне значення масової частки води в розчині, при якому разом з водою починає випаровуватися кислота (моногідрат  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Це значення не є фіксованою величиною і за розглянутих умовах концентрування змінюється від 0,202 до 0,340 [145].

5. В діапазоні значень масової частки води в розчині кислоти більших критичного значення залежність швидкості випаровування розчину кислоти від його складу добре описується показовою функцією, менших спостерігається відхилення від цієї функції, яке зростає при наближенні до азеотропної точки [145].

6. Отримані емпіричні залежності для визначення експериментальних коефіцієнтів функції, яка описує залежність швидкості випаровування розчину кислоти від його складу, що дозволяє використовувати його для інженерних розрахунків процесу концентрування [145, 146].

## РОЗДІЛ 4

### ТЕПЛО – І МАСОПЕРЕНОС ПРИ КОНЦЕНТРУВАННІ РОЗЧИНУ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯМ У ПОТІК НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗУ

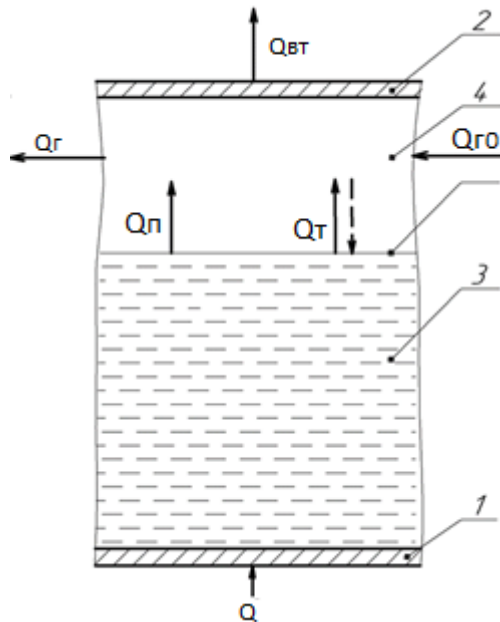
Процес концентрування розчину сульфатної кислоти по своїй сутності є тепломасообмінним процесом. Він заснований на переносі речовини (маси) і теплоти між рідкою та газовою фазами. Виходячи з цього, встановлення закономірностей тепло- і масопереносу, в даному випадку, здійснювали з використанням наближених математичних моделей та результатів експериментальних досліджень [147, 148].

#### **4.1 Математична модель теплопереносу при концентруванні розчину кислоти**

Концентрування розчину сульфатної кислоти в даному випадку будемо розглядати в застосуванні до ємнісного апарату періодичної дії 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 представленої на рисунку 4.1. Згідно цієї схеми розчин кислоти, що перебуває в апараті нагрівається через дно 1 до заданої температури і його компоненти випаровуються у вільний простір, обмежений кришкою 2. У цей простір вводиться потік нейтрального газу, котрий захоплює пари компонентів розчину і у вигляді парогазової суміші виходить з апарату. Випаровування у цьому випадку 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 [77, 147]. Другий потік може мати як напрямок від рідкої фази в газову (збігатися з першим) , так і зворотній.



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

Рисунок 4.1 – Схема теплових потоків в  
елементі апарата

Розвиваючи фізичні уявлення про процес концентрування розчину сульфатної кислоти в потік нейтрального газу, викладені в розділі 3, будемо вважати також, що температура пари, яка виникає при випаровуванні розчину кислоти дорівнює температурі розчину. Крім того, враховуючи, що пара кислоти (моногідрату  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) у парах, що надходять у газову фазу, при концентруванні розчину кислоти до критичної концентрації ( $C_k \approx 80\%$ ), як було зазначено вище, практично відсутня, а при концентруванні до концентрації  $92\%$  її вміст не перевищує  $8\%$  [92], випаровуванням кислоти зневажаємо (випаровується тільки вода), обмежуємо математичний опис зазначеною межею концентрування.



При математичному описі в даному випадку будемо виходити з рівнянь теплового балансу, записаних окремо для газової фази і апарату в цілому. Враховуючи, що характеристики кислоти залежать від її складу і відповідно в даному процесі змінюються в часі, ці рівняння застосуємо для малого проміжку часу, на якому, з достатньою для розрахунків точністю, можна приймати склад кислоти постійним. Це дозволяє записати їх у кінцевих величинах, що спрощує математичний опис.

Виходячи з вищевикладеного, зазначені рівняння теплового балансу мають вигляд:

– для газової фази

$$Q_{\text{п}} \pm Q_{\text{т}} + Q_{\text{г0}} = Q_{\text{г}} + Q_{\text{втр}} \quad (4.1)$$

– для апарату в цілому

$$Q + Q_{\text{г0}} = Q_{\text{г}} + Q_{\text{дег}} + Q_{\text{втр}}, \quad (4.2)$$

де члени рівнянь (4.1) і (4.2) виражають потоки теплоти (Дж\с):  $Q$  – підведеної до розчину кислоти;  $Q_{\text{г0}}$  – введеної з нейтральним газом;  $Q_{\text{г}}$  – виведеної з нейтральним газом ( парогазовою сумішшю);  $Q_{\text{п}}$  – перенесеної в газову фазу з парами компонентів розчину;  $Q_{\text{т}}$  – переданою при міжфазному теплообміні (знак «+» – передача від рідкої до газової фази; знак «-» – навпаки);  $Q_{\text{дег}}$  – затрачуваної для дегідратації кислоти;  $Q_{\text{втр}}$  – втрачаємої у навколишнє середовище.

Члени рівнянь (4.1) і (4.2) можна виразити в такий спосіб:

$$Q_{\text{п}} = J_{\text{п}} \omega F, \quad (4.3)$$

де  $J_{\text{п}}$  – ентальпія парів розчину кислоти, Дж\кг;

$$Q_{\text{т}} = \alpha(t_{\text{к}} - t_{\text{г}})F, \quad (4.4)$$

де  $\alpha$  – міжфазний коефіцієнт тепловіддачі Дж/м<sup>2</sup>·с·гр;

$$Q_{Г0} = G_{Г}J_{Г0}, \quad (4.5)$$

де  $J_{Г0}$  – ентальпія нейтрального газу на вході в апарат (у загальному випадку має в своєму складі водяну пару), Дж/кг;

$$Q_{Г} = G_{Г}J_{Г}, \quad (4.6)$$

де  $J_{Г}$  – ентальпія нейтрального газу (парогазової суміші), Дж/кг;

$$Q_{втр} = \alpha_{втр}(t_{ст} - t_{oc})F_{ст}, \quad (4.7)$$

де  $\alpha_{втр}$  – коефіцієнт тепловіддачі від стінки апарата в навколишнє середовище, Дж/м<sup>2</sup>·с·градус;  $t_{ст}$  – температура поверхні апарата що контактує з зовнішнім середовищем в зоні газової фази °С;  $t_{oc}$  – температура оточуючого середовища, °С;  $F_{ст}$  – площа поверхні апарату в зоні газової фази, м<sup>2</sup>;

$$Q_{дег} = 1,14(L_0 - wF) \cdot \left( \frac{x_0}{0,5+x_0} - \frac{x}{0,5+x} \right); \quad (4.8)$$

$$Q = K \cdot \Delta t \cdot F_p, \quad (4.9)$$

де  $K$  – коефіцієнт теплопередачі через стінку апарата, який визначається на основі відомих емпіричних рівнянь [5, 158];  $\Delta t$  – температурний напор, який забезпечує нагрів розчину кислоти;  $F_p$  – теплообмінна поверхня в зоні рубашки.

Потік теплоти, яка витрачається на дегідратацію кислоти (4.8) можна визначити як різницю теплових ефектів розведення вихідного й кінцевого розчинів кислоти, виражаючи його наближеною формулою [91]

Ентальпію парів розчину кислоти, що утворюються при випаровуванні, у загальному випадку визначимо як

$$J_{\Pi} = (1 - y_B)i_H + y_B i_B, \quad (4.10)$$

де  $y_B$  – масова частка водяної пари в парах розчину кислоти;  $i_H$  – ентальпія моногідрату  $H_2SO_4$  при температурі випаровування, Дж/кг;  $i_B$  – ентальпія водяної пари при температурі випаровування, Дж/кг.

Ентальпію газової фази виразимо як суму ентальпій абсолютно сухого нейтрального газу й водяної пари, нехтуючи при цьому присутністю в ній пари кислоти.

$$J_{\Gamma} = c_{\Gamma}t_{\Gamma} + d_{\Gamma}i_B, \quad (4.11)$$

де  $c_{\Gamma}$  – питома теплоємність нейтрального газу, Дж/кг·градус;  $d_{\Gamma}$  – вологовміст газової фази, кг вод/кг сух.газа.

Аналогічно можна виразити ентальпію нейтрального газу на вході в апарат, якщо він містить визначену кількість водяної пари

$$J_{\Gamma 0} = c_{\Gamma}t_{\Gamma 0} + d_{\Gamma 0}i_B, \quad (4.12)$$

де  $t_{\Gamma 0}$  – температура нейтрального газу на вході в апарат, °С;  $d_{\Gamma 0}$  – вологовміст нейтрального газу на вході в апарат, кг вод/кг сух.газу.

Ентальпія водяної пари дорівнює сумі її ентальпій при 0°С та ентальпії цього перегріву від 0 °С до визначеної температури

$$i_B = r_0 + c_B t_B, \quad (4.13)$$

де  $r_0$  – ентальпія водяної пари при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , Дж/кг;  $c_B$  – питома теплоємність водяної пари, Дж/кг·градус;  $t_B$  – температура водяної пари яка дорівнює:  $t_{r0}$  для пари яка потрапляє в апарат з нейтральним газом;  $t_r$  для пари присутній у газовій фазі;  $t_k$  для пари що надходить у газову фазу з поверхні кислоти.

Подальший аналіз будемо проводити приймаючи в якості нейтрального газу повітря. У цьому випадку, використовуючи залежностями (4.10 – 4.13) і враховуючи, за аналогією з процесом сушки, що значення ентальпії водяної пари при  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , середньої питомої теплоємності водяної пари при її нагріванні вище  $0\text{ }^\circ\text{C}$  і середньої питомої теплоємності абсолютно сухого повітря можна прийняти рівними відповідно  $r_0 = 2493 \cdot 10^3$  Дж/кг · градус;  $c_B \approx 1,97 \cdot 10^3$  Дж/кг · градус і  $c_r \approx 1 \cdot 10^3$  Дж/кг · градус, а також приймаючи, виходячи з вище приведеного допущення про переважне випаровування води в прийнятому до розгляду діапазоні зміни концентрації розчину кислоти,  $u_B \approx 1$ , основні потоки теплоти, які є членами рівняння (4.1), напишемо в наступному вигляді

$$Q_{\Pi} = (2493 \cdot 10^3 + 1,97 \cdot 10^3 t_k) w F; \quad (4.14)$$

$$Q_r = G_r [1 \cdot 10^3 t_r + d_r (2493 \cdot 10^3 + 1,97 \cdot 10^3 t_r)]; \quad (4.15)$$

$$Q_{r0} = G_r [1 \cdot 10^3 t_{r0} + d_{r0} (2493 \cdot 10^3 + 1,97 \cdot 10^3 t_{r0})]. \quad (4.16)$$

Підставляючи залежності (4.14 – 4.16) у рівняння (4.1) виразимо з нього теплообмінний потік

$$\begin{aligned} \pm Q_T = & 1 \cdot 10^3 G_r (t_r - t_{r0}) + 2493 \cdot 10^3 [G_r (d_r - d_{r0}) - w F] + \\ & + 1,97 \cdot 10^3 [G_r (d_r t_r - d_{r0} t_{r0}) - t_k w F] + Q_{втр}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Розрахунки даного потоку проводимо при заданих значеннях величин  $t_k$ ,  $t_{r0}$ ,  $d_{r0}$ ,  $G_r$ ,  $F$ , які є параметрами процесу концентрування. Інші величини, що входять у рівняння (4.17) визначимо в такий спосіб.

Швидкість випаровування розчину кислоти розрахуємо використовуючи рівняння (3.4).

Вологовміст газової фази  $d_r$  визначимо через складову цього вологовмісту, яка утворюється при випаровуванні води з розчину кислоти ( $d_r - d_{r0}$ ), розв'язуючи квадратичне рівняння, отримане в роботі [149]

$$(d_r - d_{r0})^2 + p(d_r - d_{r0}) - q = 0, \quad (4.18)$$

де  $p = \frac{\mu_v}{\mu_r} + \frac{\beta F}{G_r}(P - P_{вн})$ ;  $q = \beta F P_{вн} \mu_v$ ;  $\mu_v$  і  $\mu_r$  – маса одного кіломоля відповідно води та нейтрального газу, кг/кмоль;  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі по воді, кг/м<sup>2</sup>·с·Па;  $P_{вн}$  – тиск насиченої водяної пари за температури газової фази, Па;  $P$  – загальний тиск водяної пари, Па.

За величину цієї складової приймаємо дійсний корінь рівняння (4.18). Необхідне для визначення указаної складової вологовмісту газової фази значення коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  може бути встановлене на основі експериментального дослідження масопереносу при концентруванні розчину сульфатної кислоти.

## 4.2 Масопереніс при концентруванні розчину кислоти

### 4.2.1 Математична модель масопереносу

Одним з основних явищ, що визначає процес концентрування розчину сульфатної кислоти, є перенос його компонентів, у першу чергу води, з поверхні розчину в газовий потік. Детальний розгляд цього явища з урахуванням утворення прикордонного шару на поверхні рідкої фази, у

якому перенос описується складними диференціальними рівняннями, на даний час ускладнений. Тому при математичному описі масопереносу, в даному випадку, виходили зі спрощеної моделі, схема матеріальних потоків якої представлено на рисунку 4.2.

Згідно цієї схеми розчин кислоти з масовою часткою води  $x_0$  у кількості  $L_0$  (кг) нагрівається через дно апарата 1 до заданої температури  $t_k$ , яка потім підтримується постійною за рахунок регулювання підведення теплоти. В результаті компоненти розчину випаровуються ( $\Pi$  – потік парів, кг/с) у вільний простір, обмежений кришкою 2. У цей простір вводиться також потік нейтрального газу  $G_r$  (кг/с), який захоплює пари компонентів розчину і, у вигляді парогазової суміші, виходить з апарату в атмосферу. Потік нейтрального газу характеризується вологовмістом (вміст водяної пари)  $d_{r0}$  (кг вод/кг сух.газу) і температурою  $t_{r0}$  (°C) на вході в апарат, а також вологовмістом  $d_r$  (кг вод/кг сух.газу) і температурою  $t_r$  (°C) на виході з апарату.

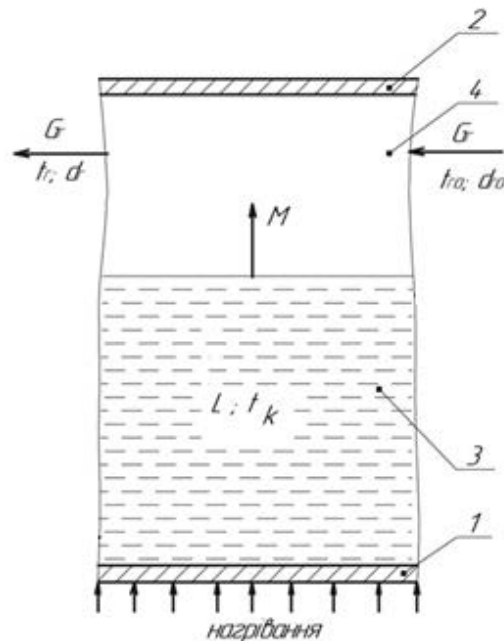


Рисунок 4.2 – Схема матеріальних потоків в елементі апарату концентрування: (позиції відповідають рис. 4.1)

При математичному описі також виходили з того, що опором масопереносу з боку рідкої фази можна знехтувати і пара, що утворилася внаслідок випаровування розчину кислоти миттєво змішується з нейтральним газом [151].

Математичний опис масопереносу виражали наступними рівняннями:

– рівнянням матеріального балансу в цілому по розчину кислоти

$$-dL = dM, \quad (4.19)$$

де  $M$  – маса парів компонентів розчину, що утворюються, кг;

– рівнянням матеріального балансу по воді

$$-d(Lx) = y_B dM, \quad (4.20)$$

– рівняння масовіддачі води у газову фазу

$$\beta(P_{BH} - P_B)F d\tau = y_B dM, \quad (4.21)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі по воді,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ ;  $P_B$  – парціальний тиск водяної пари в газовій фазі, Па;

– рівняння матеріального балансу по воді для потоку нейтрального газу

$$G_r(d_r - d_{r0})d\tau = y_B dM, \quad (4.22)$$

– рівняннями відносного вмісту компонентів розчину кислоти в газовій фазі (на основі рівнянь Клапейрона)

$$\frac{y_j M}{G_r} = \frac{\mu_j P_j}{\mu_r P_r}, \quad (4.23)$$

де  $u_j$ —масова частка компонента розчину кислоти в газовій фазі;  $\mu_j$ —маса одного киломоля компонента кислоти, кг/кмоль;  $P_j$ —парціальний тиск компонента кислоти в газовій фазі, Па;  $\mu_r$ —маса одного киломоля нейтрального газу, кг/кмоль;  $P_r$ —парціальний тиск нейтрального газу в газовій фазі, Па;  $j$ —індекс компонента:  $j=v$  для води;  $j=n$ — для моногідрату  $H_2SO_4$ .

#### 4.2.2 Експериментальне дослідження масопереносу

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

Експериментальне дослідження масопереносу здійснювали в лабораторних умовах на установці, описаній в розділі 2 при використанні в якості нейтрального газу повітря. Методика дослідження передбачала визначення змін в часі маси розчину кислоти  $L = f(\tau)$ , масової частки води в ній  $x = f(\tau)$  і температури газової фази  $t_r = f(\tau)$ , за яку приймали температуру парогазової суміші на виході з апарата. Для обчислення значень коефіцієнта масовіддач 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, оснований на вищенаведеному математичному описі масопереносу. Згідно цього алгоритму розраховували:

– масу парів компонентів розчину кислоти, які утворилися, згідно рівняння (4.18)

$$M_i = L_{i-1} - L_i, \text{ кг};$$

– масу випаруваної води, згідно рівняння (4.20)



$$m_i = L_{i-1}x_{i-1} - L_ix_i, \text{ кг};$$

– масову частку води в парах розчину кислоти

$$y_{vi} = \frac{m_i}{M_i};$$

– масовий потік пари води

$$\Pi_{vi} = \frac{m_i}{\Delta\tau_i}, \text{ кг/с};$$

– вологовміст газової фази

$$d_{\Gamma i} = \frac{\Pi_{vi}}{G_{\Gamma}}, \text{ кг води/кг сухого повітря}$$

де  $G_{\Gamma}$  – масовий потік сухого повітря, який визначали по об'ємній витраті повітря, з урахуванням параметрів зовнішнього середовища;

– парціальний тиск водяної пари в парогазовій суміші, на підставі рівнянь (4.23), записаних для кожного компонента

$$P_{vi} = \frac{d_{\Gamma i} \mu_{\Gamma} P}{\mu_{\text{в}} + a d_{\Gamma i} \mu_{\Gamma}}, \text{ Па},$$

де  $a = 1 + \frac{\mu_{\text{в}}(1-y_{vi})}{\mu_{\text{н}}y_{vi}}$ ;  $P = B + P_{\text{над}}$ ;  $B$  – атмосферний тиск, Па;  $P_{\text{над}}$  – надлишковий тиск над розчином, Па;

– коефіцієнт масовіддачі за формулою яку отримали з рівнянь (4.21) і (4.22)

$$\beta_i = \frac{G_{\Gamma}(d_{\Gamma i} - d_{\Gamma 0})}{(P_{\text{вн}} - P_{vi})F}, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$$

В 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  $\beta = f(x)$ .

Визначення коефіцієнта масовіддачі здійснювали з урахуванням залежностей  $t_r = f(\tau)$ . Як приклад, на рисунку 4.3 представлені залежності для різних значень температури розчину кислоти.

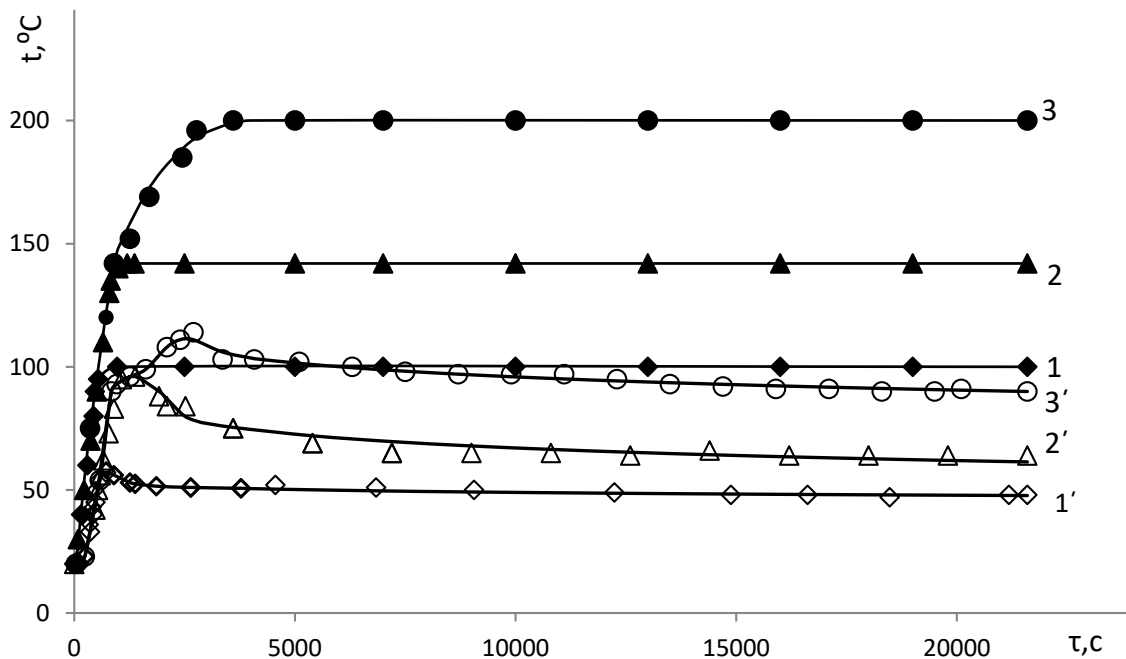


Рисунок 4.3 – Температурні залежності процесу концентрування розчину сульфатної кислоти: 1, 2, 3 – криві нагрівання розчину кислоти (1 –  $t_k=100$  °C; 2 –  $t_k=142$  °C; 3 –  $t_k=200$  °C); 1', 2', 3' – криві зміни температури газової фази (номер відповідає кривим нагрівання розчину)

Як випливає з даного рисунку 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. У зв'язку з таким нестабільним характером зміни температури газової фази в початковий період, за час початку концентрування при визначенні коефіцієнта масовіддачі приймали момент переходу до лінійної залежності.

Під час обробки експериментальних даних з визначення коефіцієнта масовіддачі використовували методи теорії подоби, у зв'язку з чим переходили від коефіцієнта масовіддачі  $\beta$  до дифузійного критерію Нуссельта  $N_{ид} = \beta^* \delta / D$ , де  $\delta$  – внутрішній діаметр апарата, м;  $D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії пари води в повітрі,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\beta^* = \beta R T_{\text{г}} / \mu_{\text{в}}$  – коефіцієнт масовіддачі по воді, м/с;  $R$  – газова постійна, Дж/кмоль·гр;  $T_{\text{г}}$  – абсолютна температура газової фази, К;  $\mu_{\text{в}}$  – маса одного киломоля води, кг/кмоль.

Отримані експериментальні дані представляли у вигляді залежностей  $N_{ид} = f(x)$ . На рисунку 4.4 приведені такі залежності в напівлогарифмічних координатах при різних режимних параметрах процесу концентрування розчину кислоти. Аналіз цих залежностей показує, що з убуванням масової частки води в розчині кислоти (підвищенням концентрації кислоти) критерій  $N_{ид}$  зменшується. В той же час залежність критерію  $N_{ид}$  від режимних параметрів процесу має більш складний характер. Зі збільшенням швидкості повітря над поверхнею розчину кислоти й початкової концентрації кислоти в розчині критерій  $N_{ид}$  збільшується (рис.4.4а, г), а вплив початкової температури повітря перебуває в межах похибки дослідів (рис.4.4б). Характер впливу температури розчину кислоти на критерій  $N_{ид}$  залежить від діапазону зміни масової частки води в розчині (рис.4.4в). В діапазоні  $x > x_k$  критерій  $N_{ид}$  зі збільшенням температури розчину зростає, а в діапазоні  $x < x_k$  – зменшується.

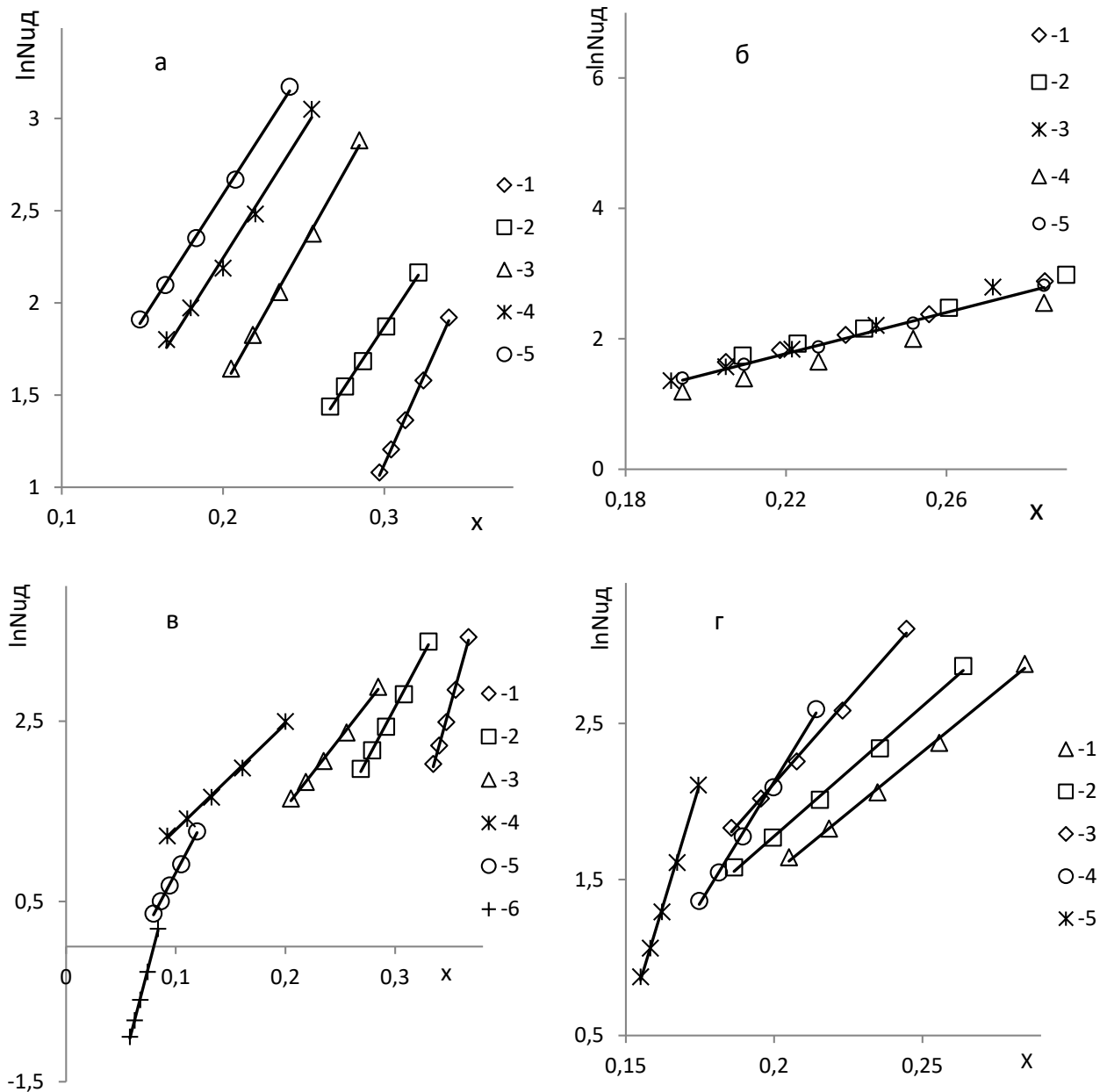


Рисунок 4.4 – Залежність  $\ln Nu_{Д} = f(x)$  при різних режимних параметрах процесу концентрування: а – швидкості повітря ( $t_k=142$  °C;  $t_{го}=20$  °C;  $x_o=0.4$ ):

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; б– температури вхідного повітря ( $v = 3,93 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_k = 142$  °C;  $x_o=0,4$ ): 1 –  $t_{го}=20$  °C; 2 – 50 °C; 3 – 100 °C; 4 – 142 °C; 5 – 200 °C, в – температури кислоти ( $v = 3,93 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{го}=20$  °C;  $x_o=0,4$ ): 1 –  $t_k=100$  °C; 2 – 120 °C; 3 – 142 °C; 4 – 170 °C; 5 – 180 °C; 6 – 200 °C, г – початкової масової частки води в кислоті ( $v = 3,93 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{го}=20$  °C;  $t_k=142$  °C): 1–  $x_o=0,4$ ; 2– 0,35; 3– 0,30; 4– 0,25; 5– 0,2.

Лінійний характер залежності  $N_{уд} = f(x)$  у напівлогарифмічних координатах свідчить, що вони описуються показниковою функцією вигляду

$$N_{уд} = K_d e^{k_\beta x}, \quad (4.24)$$

де  $K_d$  і  $k_\beta$  – експериментальні коефіцієнти. З рівняння (4.24) випливає, що при  $x = 0$ , ( $k_\beta \neq 0$ ),  $N_{уд} = K_d$ , тобто по своїй фізичній сутності коефіцієнт  $K_d$  виражає масовіддачу в газову фазу при випаровуванні моногідрату  $H_2SO_4$  (100%-вої кислоти). Коефіцієнт  $k_\beta$ , який являє собою тангенс кута нахилу прямої  $\ln N_{уд} = \ln K_d + k_\beta x$ , характеризує інтенсивність зміни  $N_{уд}$  (коефіцієнта масовіддачі  $\beta$ ) від масової частки води в розчині кислоти.

На основі експериментальних даних було встановлено, що коефіцієнти  $K_d$  і  $k_\beta$ , що входять в рівняння (4.24) визначаються режимними параметрами процесу концентрування:  $\nu$  – умовною швидкістю повітря, що знаходиться як відношення його розходу, виміряного за допомогою реометра (розд.2), за умов навколишнього середовища, до площі вільної поверхні розчину кислоти (поверхні випаровуванню) м\с;  $t_{г0}$  – температурою повітря, яке подавали в ємність з розчином кислоти, °С;  $t_k$  – температурою розчину кислоти, °С;  $x_0$  – масовою часткою води у вихідному розчині кислоти на початок процесу концентрування (початковою концентрацією кислоти в розчині).

З метою можливості узагальнення результатів дослідження при визначенні коефіцієнтів  $K_d$  і  $k_\beta$  переходили від зазначених величин до безрозмірних параметрів ( $x_0$  – по своїй сутності безрозмірна величина, кг води\кг розчину):  $Re = \nu \delta / \nu$  – критерію Рейнольдса який характеризує гідродинамічний режим у вільному просторі над розчином кислоти;  $t_{г0}/t_{oc}$  – відносної температури повітря який вводили в ємність з розчином кислоти;  $t_k/t_{oc}$  – відносної температури розчину кислоти, де  $\nu$  – кінематичний коефіцієнт в'язкості повітря, м<sup>2</sup>/с;  $t_{oc}$  – температура повітря за умов вимірювання його розходу (навколишнього середовища), °С.

На рисунку 4.5 представлені графіки експериментальних залежностей коефіцієнтів  $K_d$  і  $k_\beta$  від безрозмірних параметрів процесу концентрування розчину кислоти.

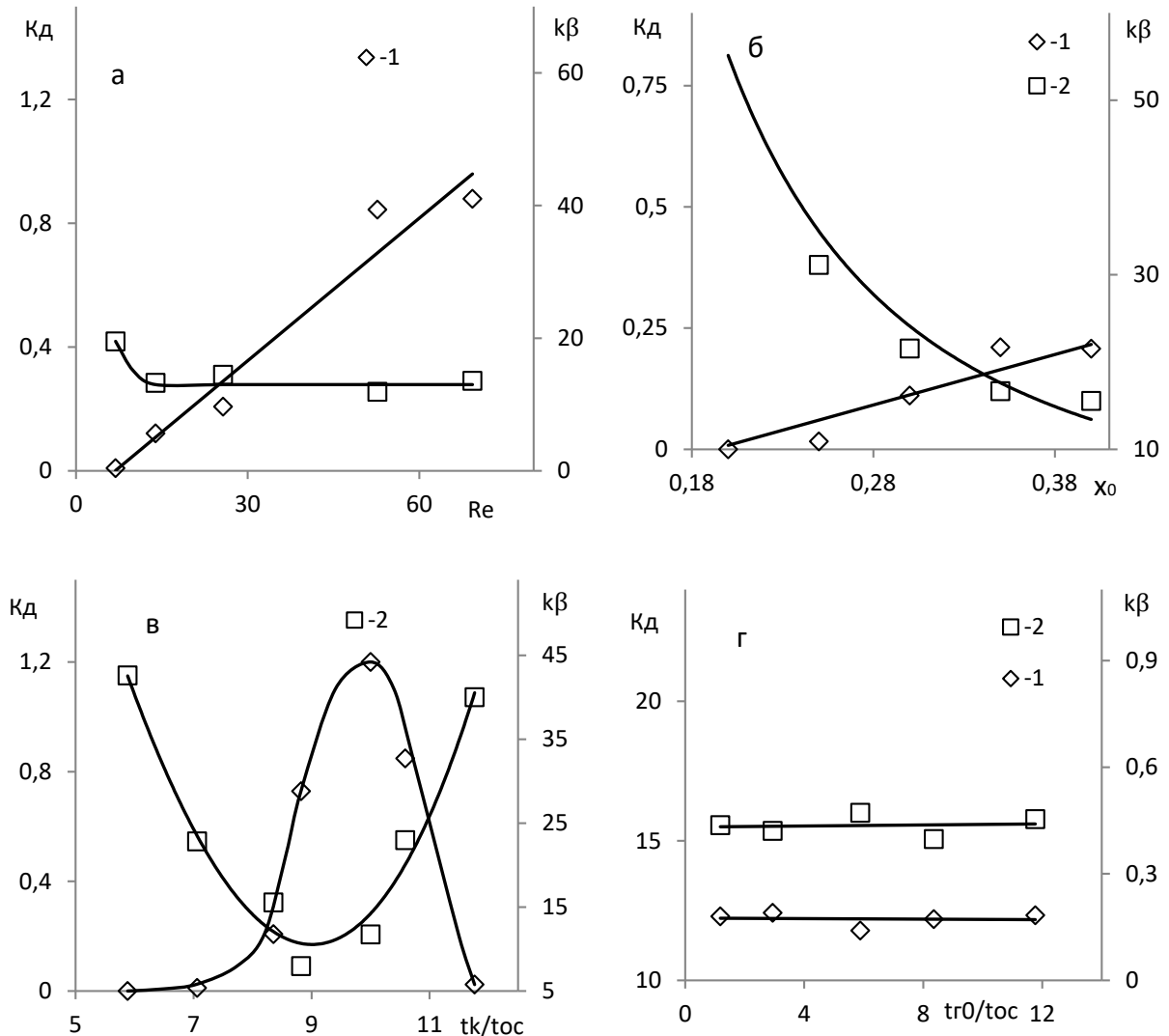


Рисунок 4.5 – Залежність коефіцієнтів  $K_d$  і  $k_\beta$  від безрозмірних параметрів

концентрування сульфатної кислоти: а – критерія  $Re$  ( $t_{ro}/t_{oc}=1,18$ ;  $t_k/t_{oc}=8,35$ ;  $x_0=0,4$ ): 1 –  $K_d = f(Re)$ ; 2 –  $k_\beta = f(Re)$ , б – початкової масової частки води в кислоті ( $Re = 25,7$ ;  $t_{ro}/t_{oc}=1,18$ ;  $t_k/t_{oc}=8,35$ ): 1 –  $K_d = f(x_0)$ ; 2 –  $k_\beta = f(x_0)$ , в – симплекса  $\frac{t_k}{t_{oc}}$  ( $Re=25,7$ ;  $\frac{t_{ro}}{t_{oc}}=1,18$ ;  $x_0=0,4$ ): 1 –  $K_d = f(\frac{t_k}{t_{oc}})$ ;

2 –  $k_\beta = f(\frac{t_k}{t_{oc}})$ , г – симплекса  $\frac{t_{ro}}{t_{oc}}$  ( $Re=25,7$ ;  $\frac{t_k}{t_{oc}}=8,35$ ;  $x_0=0,4$ ):

$$1 - K_d = f(\frac{t_{ro}}{t_{oc}}); 2 - k_\beta = f(\frac{t_{ro}}{t_{oc}}).$$

Ці дані показують, що коефіцієнт  $K_d$  зі збільшенням критерію  $Re$  зростає практично лінійно. Коефіцієнт  $k_\beta$  зі збільшенням критерію  $Re$  зпочатку зменшується, а при досягненні  $Re \approx 20$  залишається практично постійним на всьому дослідженому діапазоні зміни  $Re$  (рис 4.5а). Зі зменшенням масової частки води у вихідному розчині коефіцієнт  $K_d$  зменшується, а коефіцієнт  $k_\beta$  збільшується майже лінійно (рис 4.5б). Зі збільшенням  $t_k/t_{oc}$  коефіцієнт  $K_d$  спочатку росте, при  $t_k/t_{oc} \approx 10$  проходить через максимум, потім зменшується. Коефіцієнт  $k_\beta$  навпаки спочатку зменшується, приблизно при цьому ж значенні  $t_k/t_{oc}$  досягає мінімуму, потім збільшується (рис 4.5в). Наявність екстремума в обох залежностях можна пояснити тим, що в даних умовах при  $t_k/t_{oc} \approx 10$  масова частка води в розчині кислоти досягає значення, при якому на процес концентрування починає впливати випаровування моногідрату  $H_2SO_4$  (масова частка води в розчині переходить через  $x_k$ ). Вплив симплекса  $t_{го}/t_{oc}$  на коефіцієнти  $K_d$  і  $k_\beta$  у дослідженому діапазоні його зміни перебуває в межах похибки дослідів, що дозволяє в розрахунках не враховувати температуру повітря яке подавати у вільний простір над розчином кислоти.

На основі обробки експериментальних даних були отримані емпіричні рівняння для розрахунків коефіцієнтів  $K_d$  і  $k_\beta$  [146, 152]

$$K_d = 2,51 \cdot 10^{-7} Re^{2,0} \left(\frac{t_k}{t_{oc}}\right)^{11,9} x_0^{17,2}, \quad (4.25)$$

$$k_\beta = 335,2 Re^{-0,163} \left(\frac{t_k}{t_{oc}}\right)^{-2,42} x_0^{-2,63}, \quad (4.26)$$

які можуть бути застосовні в досліджених межах зміни безрозмірних параметрів:

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

### 4.3 Дослідження міжфазного теплообміну під час концентрування розчину кислоти

Згідно запропонованій моделі теплопереносу, при концентруванні розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу, поряд з потоком теплоти, який переноситься у газову фазу з парами компонентів розчину, існує потік теплоти, який виникає в результаті теплообміну між поверхнею розчину та нейтральним газом. Для визначення величини цього потоку використовували рівняння (4.16), в яке підставляли значення температури газової фази, що були виміряні в дослідах, проведених в лабораторних умовах (розд.2). При цьому, для відтворюваності результатів вимірювання використовували значення температури газової фази, які відносяться до діапазону її зміни від переходу цих значень у лінійну залежність до закінчення досліду, тривалість якого в цілому становила 6 годин (рис.4.3). Результати такого визначення приведено на рисунку 4.6 у вигляді залежностей теплообмінного потоку від складу розчину кислоти при різних параметрах процесу концентрування.

Як впливає з цих даних, теплообмінний потік у всіх представлених випадках зменшується зі зменшенням масової частки води в розчині кислоти (підвищенням концентрації кислоти). Зі збільшенням швидкості повітря над розчином (рис. 4.6а), температури нагріву розчину (рис. 4.6в), початкової масової частки води в розчині кислоти (рис. 4.6г) він росте, а зі збільшенням початкової температури повітря (рис. 4.6б) зменшується. При чому, при подачі повітря з температурою 100°C за даних умов теплообмінний потік починає змінювати знак, що свідчить про зміну напрямку тепловіддачі. При більш високій температурі повітря, в розглянутих межах зміни складу розчину кислоти, теплота передається вже від газової фази до розчину (рис. 4.6б).



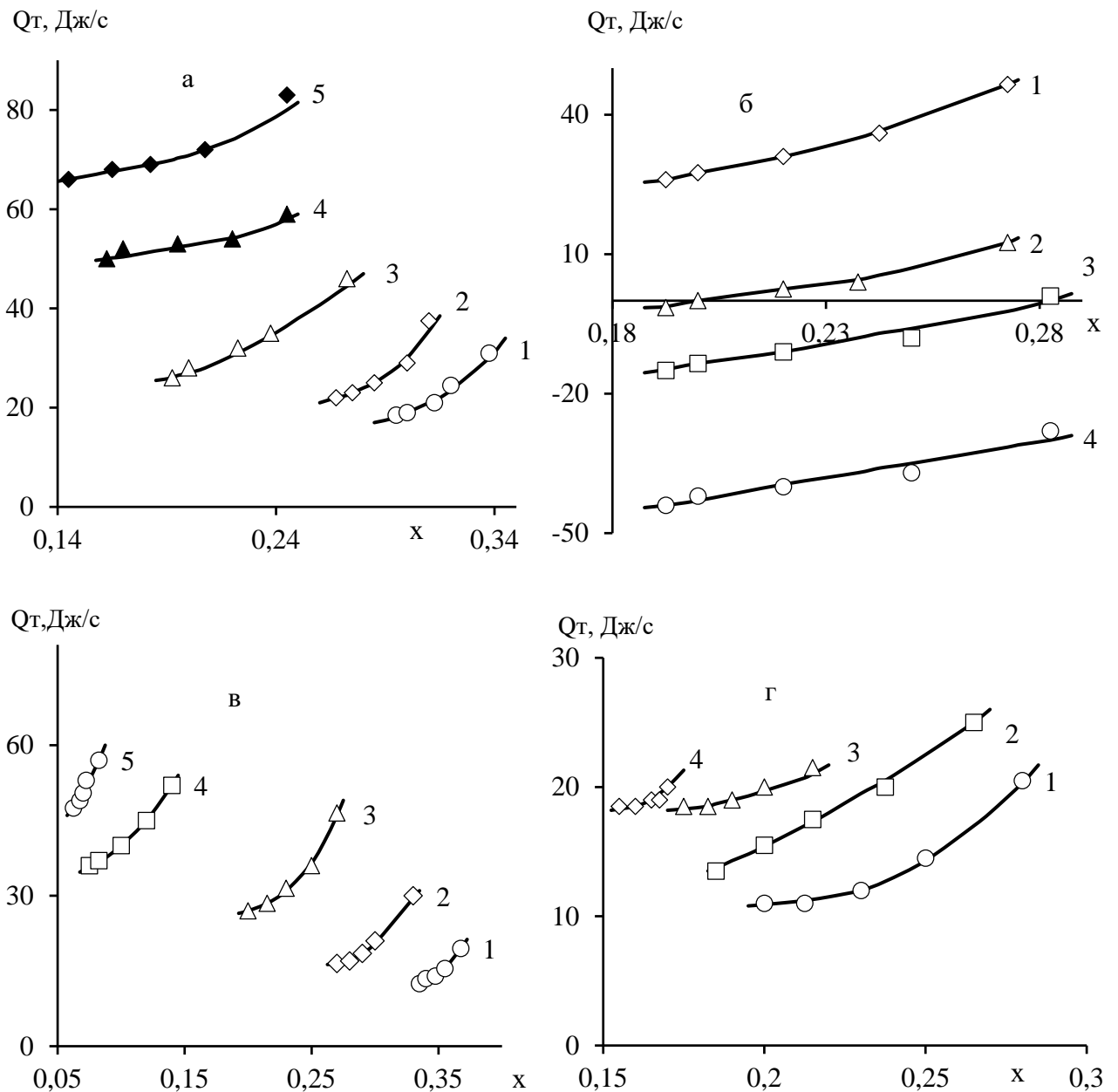


Рисунок 4.6 – Залежність теплообмінного потоку від складу розчину кислоти при різних параметрах процесу концентрування: а – швидкості повітря ( $t_k = 142^\circ\text{C}$ ;  $t_{r0} = 20^\circ\text{C}$ ;  $x_0 = 0,4$ ): 1–  $v = 1,06 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ; 2–  $2,12 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ; 3–  $3,93 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ; 4–  $8,06 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ; 5–  $10,6 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ , б – початкової температури повітря ( $t_k = 142^\circ\text{C}$ ;  $v = 3,93 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ;  $x_0 = 0,4$ ): 1–  $t_{r0} = 20^\circ\text{C}$ ; 2–  $100^\circ\text{C}$ ; 3–  $142^\circ\text{C}$ ; 4–  $200^\circ\text{C}$ , в – температури розчину кислоти ( $v = 3,93 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ;  $x_0 = 0,4$ ;  $t_{r0} = 20^\circ\text{C}$ ): 1–  $t_k = 100^\circ\text{C}$ ; 2–  $120^\circ\text{C}$ ; 3–  $142^\circ\text{C}$ ; 4–  $180^\circ\text{C}$ ; 5–  $200^\circ\text{C}$ , г – початковій масовій частці води в розчині ( $t_k = 142^\circ\text{C}$ ;  $v = 3,93 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$ ;  $t_{r0} = 20^\circ\text{C}$ ): 1–  $x_0 = 0,4$ ; 2–  $0,35$ ; 3–  $0,25$ ; 4–  $0,2$ .

Зіставлення теплообмінного потоку з потоком теплоти, яка передається в газову фазу з парами компонентів розчину кислоти, здійснювали через співвідношення цих потоків, залежності якої від складу розчину кислоти при різних параметрах процесу концентрування приведено на рисунку 4.7.

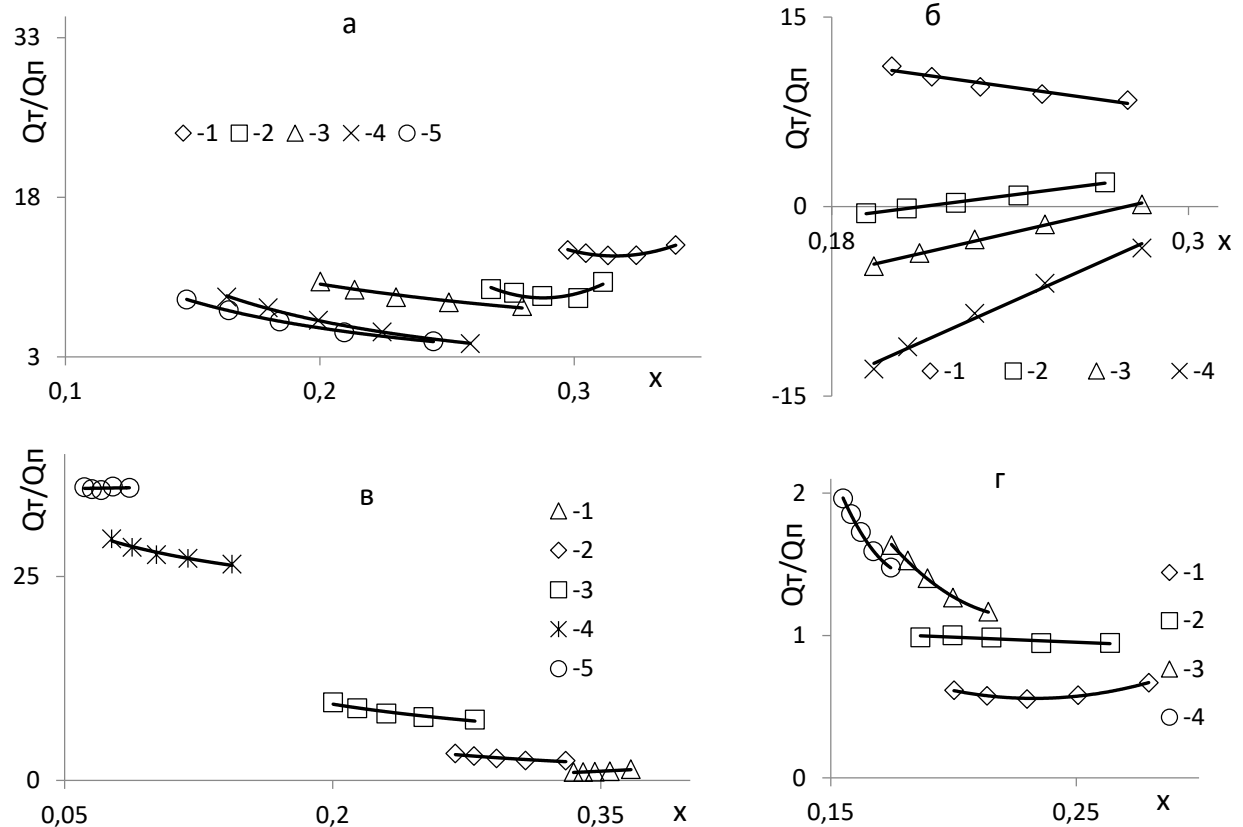


Рисунок 4.7 – Залежність співвідношення потоків теплоти  $Q_t/Q_p$  від складу розчину кислоти при різних параметрах процесу концентрування: а – швидкості повітря ( $t_k = 142 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{r0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $x_0 = 0,4$ ): 1–  $v = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ; 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–  $10,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ , б– початкової температури повітря ( $t_k = 142 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ;  $x_0 = 0,4$ ): 1–  $t_{r0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2–  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3–  $142 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4–  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , в – температури розчину кислоти ( $v = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ;  $x_0 = 0,4$ ;  $t_{r0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ): 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–  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , г – початковій масовій частці води в розчині ( $t_k = 142 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ;  $t_{r0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ): 1–  $x_0 = 0,4$ ; 2–  $0,35$ ; 3–  $0,25$ ; 4–  $0,2$ .

Аналіз приведених даних показує, що співвідношення потоків теплоти  $Q_T/Q_P$  зростає зі зменшенням масової частки води в розчині кислоти у всіх випадках при тепловіддачі від розчину кислоти в газову фазу (рис.4.7а, в, г) і зменшується при зворотному напрямку (рис.4.7б). Зі збільшенням швидкості повітря (рис.4.7а), його початкової температури (рис.4.7б) і зменшенням температури розчину кислоти (рис.4.7в), а також початкової концентрації кислоти в розчині (рис.4.7г) співвідношення  $Q_T/Q_P$  падає. Теплообмінний потік у більшості розглянутих випадків перевищує собою потік теплоти, яка передається з парами компонентів розчину. Сумірними ці потоки стають за температури розчину близької до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (рис.4.7в) і початкової концентрації кислоти в ньому приблизно до  $65\%$  (рис.4.7г), а також при початковій температурі повітря близькою до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Підставляючи вираз (4.4) у рівняння (4.17) можна визначити коефіцієнт міжфазної тепловіддачі та встановити його залежність від складу розчину кислоти і параметрів процесу концентрування. На рисунку 4.8 показані залежності цього коефіцієнта від масової частки води в розчині кислоти при різних швидкостях повітря, які в напівлогарифмічних координатах мають лінійний характер.

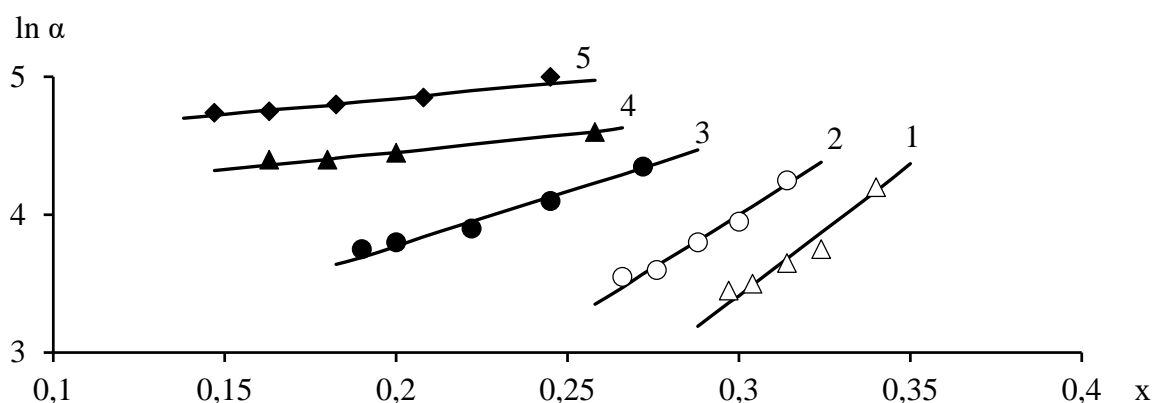


Рисунок 4.8 – Залежність коефіцієнта тепловіддачі від складу розчину кислоти при різних швидкостях повітря ( $t_K = 142\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{r0} = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $x_0 = 0,4$ ):

1–  $v = 1,06 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2–  $2,12 \cdot 10^{-3}$  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 при зміні інших параметрів процесу концентрування (температури розчину кислоти, початкової температури повітря, початкової концентрації кислоти в розчині). Це дозволило апроксимувати їх показниковою функцією, яка при переході до числа Нусельта (безрозмірному коефіцієнту тепловіддачі)  $Nu = \alpha\delta/\lambda$  має вигляд

$$Nu = K_T e^{k_\alpha x}, \quad (4.27)$$

де  $K_T$  і  $k_\alpha$  – експериментальні коефіцієнти.

В результаті обробки експериментальних даних по теплообміну між поверхнею розчину кислоти та газовою фазою отримані емпіричні рівняння для розрахунків цих коефіцієнтів

$$K_T = 17,3 \cdot 10^{-9} Re^{2,79} \left(\frac{t_k}{t_{oc}}\right)^{7,24} x_0^{-1,49}; \quad (4.28)$$

$$k_\alpha = 11,3 Re^{-0,95} \left(\frac{t_k}{t_{oc}}\right)^{-1,46} x_0^{1,13}, \quad (4.29)$$

які можуть застосовуватись в межах зміни безрозмірних параметрів:

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

#### 4.4 Визначення теплових характеристик процесу концентрування

Запропонована математична модель теплопереносу при концентруванні розчину сульфатної кислоти та отримані на підставі експериментальних досліджень емпіричні рівняння дозволяють визначити теплові характеристики цього процесу. В якості теплових характеристик у цьому

випадку будемо розглядати температуру газової фази (парогазової суміші) над поверхнею розчину кислоти і кількість теплоти, яка надходить на нагрів цього розчину в процесі концентрування.

#### 4.4.1 Визначення температури газової фази

Температура газової фази при концентруванні розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу характеризує тепловий стан системи «розчин кислоти – нейтральний газ». У вищеведеному аналізі теплопереноса використовували її експериментальні значення. При проектному розрахунках процесу концентрування ця температура є невідомою величиною.

В той же час, маючи емпіричні рівняння для розрахунків коефіцієнта тепловіддачі (4.27), (4.28), (4.29) температуру газової фази можна визначити підставляючи вираз (4.4) у рівняння (4.17) і здійснюючи відповідні перетворення. У наслідок одержимо

$$t_{\Gamma} = A_1 F - A_2 G_{\Gamma} - A_3 Q_{\text{вт}}, \quad (4.30)$$

де

$$A_1 = \frac{\alpha t_{\text{к}} + (2493 \cdot 10^3 + 1,97 \cdot 10^3 t_{\text{к}}) w}{\alpha F + (1 \cdot 10^3 + 1,97 \cdot 10^3 d_{\Gamma}) G_{\Gamma}};$$

$$A_2 = \frac{2493 \cdot 10^3 (d_{\Gamma} - d_{\Gamma 0}) - (1 \cdot 10^3 + 1,97 \cdot 10^3 d_{\Gamma 0}) t_{\Gamma 0}}{\alpha F + (1 \cdot 10^3 + 1,97 \cdot 10^3 d_{\Gamma}) G_{\Gamma}};$$

$$A_3 = \frac{1}{\alpha F + (1 \cdot 10^3 + 1,97 \cdot 10^3 d_{\Gamma}) G_{\Gamma}}.$$

Розрахунок проводимо при заданих значеннях  $t_{\text{к}}, t_{\Gamma 0}, G_{\Gamma}, F$ , для яких визначаємо значення коефіцієнтів  $w, k_w, K_{\text{д}}, k_{\beta}, K_{\text{т}}, k_{\alpha}$  з рівнянь (3.3), (3.4), (3.5), (3.6), (4.25), (4.26), (4.28), (4.29). Потім, задаючи значення масової

частки води в розчині кислоти через досить малі інтервали (виходячи з прийнятого допущення про постійний склад кислоти на короткому проміжку часу) в діапазоні її зміни від початкового значення  $x_0$  до кінцевого(заданого)  $x_n$ , для кожного значення  $x_i$  ( $i$  - номер інтервалу) розраховуємо:

- швидкість випаровування розчину  $w_i$ , а також, приймаючи в першому наближенні за температуру газової фази значення  $t_r = \frac{t_k + t_{r0}}{2}$ , коефіцієнт масовіддачі води  $\beta_i$ , вологовміст газової фази  $d_{ri}$ , коефіцієнт масовіддачі  $\alpha_i$  (приймавши коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$  по повітрю), використовуючи для цього рівняння(3.4), (4.18), (4.24), (4.27);
- уточнене значення температури газової фази (друге наближення) для кожного значення  $x_i$  по рівнянню(4.30).

Результати розрахунків у вигляді залежностей температури газової фази від складу розчину кислоти при різних параметрах процесу концентрування в співставленні з експериментальними даними отриманими при дослідженні масопереносу (п. 4.2.2) представлено на рисунку 4.9.

Аналіз цих залежностей показує, що з підвищенням масової частки води в розчині температура газової фази збільшується. Зі збільшенням температури розчину кислоти(рис.4а) вона росте. Вплив таких параметрів, як швидкість повітря і початкова масова частка води в розчині, на температуру газової фази має складний характер. При низькій концентрації кислоти в розчині зі збільшенням швидкості повітря (рис.4б) і початкової масової частки води в розчині (рис.4в) температура газової фази росте, при перевищенні масової долі води в розчині значення  $x \approx 0,2$  в результаті перетину кривих спостерігається зворотна залежність.

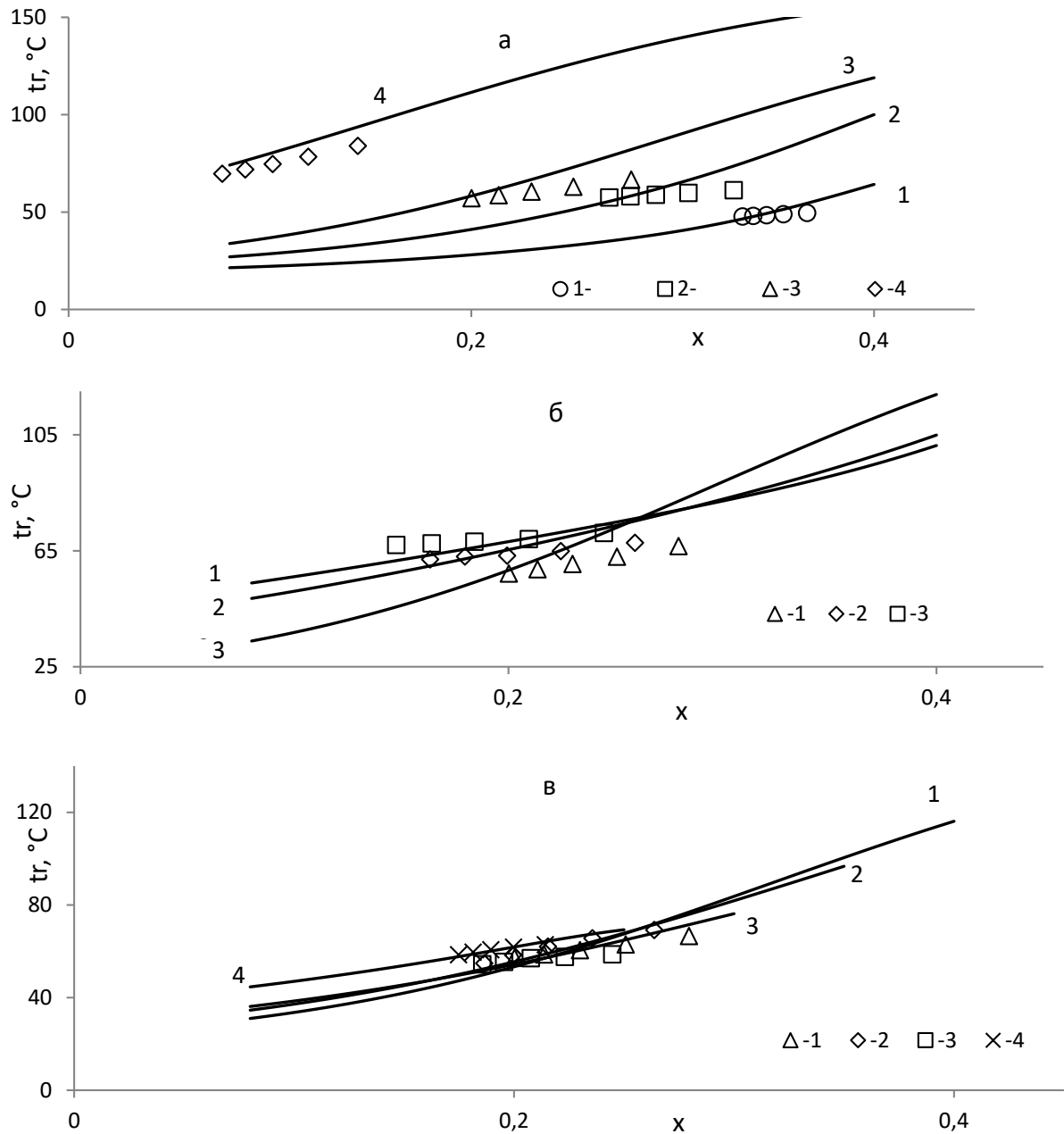


Рисунок 4.9 – Залежність температури газової фази від складу розчину кислоти при різних параметрах процесу концентрування: а – температури розчину кислоти ( $v = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ;  $x_0 = 0,4$ ;  $t_{г0} = 20 \text{ °C}$ ): 1 –  $t_k = 100 \text{ °C}$ ; 2 –  $120 \text{ °C}$ ; 3 –  $142 \text{ °C}$ ; 4 –  $180 \text{ °C}$ , б – швидкості повітря ( $t_k = 142 \text{ °C}$ ;  $t_{г0} = 20 \text{ °C}$ ;  $x_0 = 0,4$ ): 1 –  $3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ; 2 –  $8,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ; 3 –  $10,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ , в – початковій масовій частці  $\text{H}_2\text{O}$  в розчині ( $t_k = 142 \text{ °C}$ ;  $v = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ;  $t_{г0} = 20 \text{ °C}$ ): 1 –  $x_0 = 0,4$ ; 2 –  $0,35$ ; 3 –  $0,25$ ; 4 –  $0,2$ .

Із зіставлення розрахункових і експериментальних залежностей температури газової фази від масової частці води в розчині кислоти можна зробити висновок про достатню адекватність моделі теплопереносу.

#### 4.4.2 Кількість теплоти, що підводиться до розчину кислоти під час концентрування

Кількість теплоти, що підводиться до розчину кислоти, є параметром, який забезпечує заданий тепловий стан процесу концентрування розчину сульфатної кислоти. За умов постійної температури розчину він залежить від складу розчину й, у періодичному процесі, відповідно, змінюється в часі. Величину потоку теплоти, яку необхідно підвести до розчину кислоти при заданих параметрах процесу концентрування визначимо з рівняння (4.2), яке з урахуванням залежностей (4.3), (4.5) – (4.8), що виражають інші потоки теплоти, можна записати в наступному виді

$$Q = G_r [1 \cdot 10^3 (t_r - t_{r0}) + 2493 \cdot 10^3 (d_r - d_{r0}) + 1,97 \cdot 10^3 (t_r d_r - t_r d_{r0})] + \alpha_{вт} (t_{ст} - t_{ос}) F_c + Q_{дег}. \quad (4.31)$$

Результати розрахунків з використанням рівняння (4.31) наведені на рисунку (4.10). З представлених даних виходить, що потік теплоти, який підводиться до розчину кислоти, зменшується зі зменшенням масової частки води в розчині (підвищенням концентрації кислоти). Він зменшується також з пониженням температури розчину (рис.4.10а), швидкості повітря (рис.4.10б), збільшенням температури повітря(рис.4.10в) і початкової масової частки води в розчині (рис.4.10г).



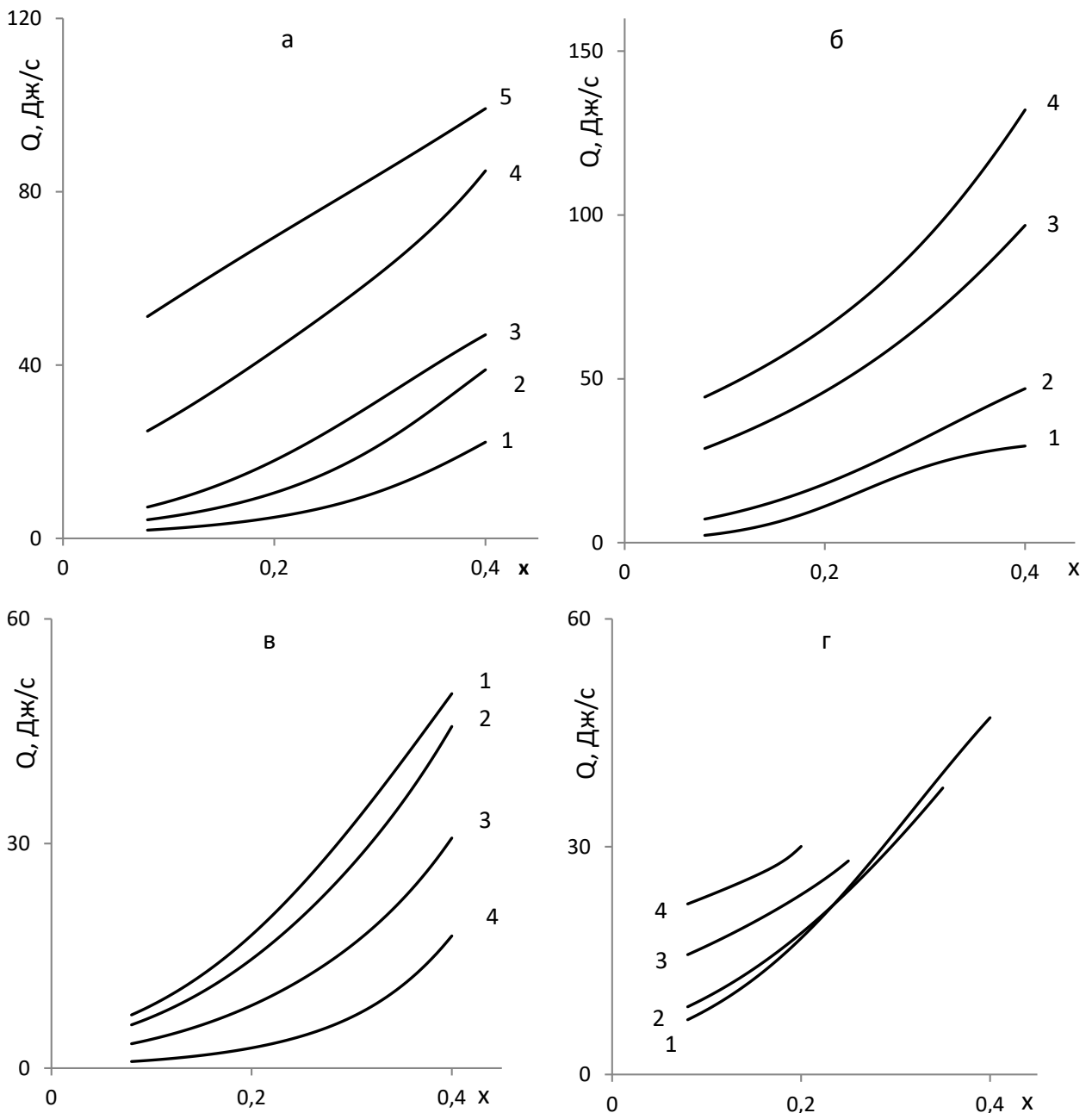


Рисунок 4.10 – Залежність потоку теплоти, що підводиться до розчину кислоти, від складу розчину при різних параметрах процесу концентрування:  
 а – температури розчину кислоти ( $\nu = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ;  $x_0 = 0,4$ ;  $t_{Г0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ):  
 1 –  $t_k = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 –  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 –  $142 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 –  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  5 –  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , б – швидкості повітря ( $t_k = 142 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{Г0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $x_0 = 0,4$ ): 1 –  $\nu = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ; 2 –  $3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ; 3 –  $8,06 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ; 4 –  $10,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ , в – початкової температури повітря ( $t_k = 142 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\nu = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ;  $x_0 = 0,4$ ): 1 –  $t_{Г0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 –  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 –  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 –  $142 \text{ }^\circ\text{C}$ , г – початкової масової частки води в розчині ( $t_k = 142 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\nu = 3,93 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ;  $t_{Г0} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ): 1 –  $x_0 = 0,4$ ; 2 –  $0,35$ ; 3 –  $0,25$ ; 4 –  $0,2$ .

## 4.5 Висновки до розділу 4

1. Розроблена математична модель теплопереносу при концентруванні розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу, яка поряд з потоком теплоти, що передається в газову фазу з парами компонентів розчину, враховує теплообмінний потік між рідкою та газовою фазами. За допомогою цієї моделі та експериментального визначення температури газової фази досліджений вплив складу розчину кислоти та параметрів процесу концентрування на величину теплообмінного потоку [147].

2. Результати дослідження показали, що в більшості випадків теплообмінний потік перевищує потік теплоти, переданий з парами компонентів розчину. Встановлено також, що при подачі повітря з температурою 100°C и більш відбувається зміна напрямку тепловіддачі: теплота починає передаватися від газової фази до розчину кислоти [147].

3. Запропонована математична модель масопереносу під час випаровування розчину сульфатної кислоти в потік нейтрального газу на основі якої розроблена методика визначення коефіцієнта масовіддачі по воді.

4. В результаті проведених досліджень встановлені залежності коефіцієнта масовіддачі, вираженої через дифузійний критерій  $N_{ид}$ , від масової частки води в розчині та режимних параметрів процесу концентрування. Показано, що з убаванням масової частки води в розчині, цей критерій зменшується, а зі збільшенням швидкості повітря й початкової концентрації кислоти в розчині – збільшується. Вплив температури розчину залежить від діапазону зміни масової частки води в розчині, обумовленого критичним значенням  $x_k \approx 0,2$ . Початкова температура повітря на масопереніс практично не впливає [147-148, 151].

5. На підставі проведених досліджень отримано емпіричні рівняння, які дозволяють у досліджених межах зміни параметрів процесу концентрування розчину кислоти визначати коефіцієнти тепловіддачі між рідкою й газовою фазами та масовіддачі води у газову фазу [147-148].

## РОЗДІЛ 5

### МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯМ У ПОТІК НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗУ

Результати досліджень кінетики тепло- і масопереносу при концентруванні розчинів сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти дозволили розробити математичні моделі періодичного та безперервного процесів концентрування розчину кислоти і провести їх моделювання як технологічних об'єктів [149, 153].

#### 5.1 Моделювання періодичного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти

При розробці математичної моделі в даному випадку виходили з наступних припущень:

- 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 цих компонентів, що мають відмінну летючість;
- при концентруванні не враховували опір масопереносу з боку рідкої фази, що можливо при достатньо інтенсивному перемішуванні розчину;
- вважали, що пари компонентів розчину, які утворюються при випаровуванні, досить швидко змішуються з нейтральним газом.

##### 5.1.1 Математичний опис періодичного процесу концентрування

Математичний опис періодичного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти проводили виходячи зі схеми матеріальних потоків в елементі системи концентрування, представленої на рисунку 4.2, а також її

опису (п.4.25.1) і рівнянь (4.19) – (4.23). Для одержання розрахункових залежностей ці рівняння перетворювали наступним чином.

Виразивши зміну маси парів компонентів розчину через швидкість їх випаровування як

$$dM = wF d\tau, \quad (5.1)$$

рівняння (4.20) напишемо в наступному вигляді

$$Lx = y_B wF d\tau. \quad (5.2)$$

Перетворивши рівняння (5.2) з використанням рівняння (4.19) і виразу (5.1) одержимо

$$d\tau = \frac{L}{wF} \cdot \frac{dx}{x-y_B}. \quad (5.3)$$

Інтегруючи рівняння (5.3) у межах зміни часу та масової частки води в розчині кислоти від початкових значень  $\tau = 0$ ;  $x = x_0$  до поточних значень  $\tau$  і  $x$  одержимо залежність, що зв'язує час концентрування зі складом розчину

$$\tau = \frac{1}{F} \int_{x_0}^x \frac{L}{w} \cdot \frac{dx}{y_B - x}. \quad (5.4)$$

З рівнянь (4.19) і (4.20) після відповідних перетворень одержимо

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y_B - x}. \quad (5.5)$$

Інтегруючи рівняння (5.5) у межах зміни маси розчину кислоти й масової частки води в ньому від початкових значень  $L = L_0, x = x_0$  до поточих  $L$  і  $x$  одержимо залежність, яка зв'язує масу розчину з його складом

$$\ln \frac{L_0}{L} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y_B - x}. \quad (5.6)$$

Рівняння (5.6) відрізняється від відомого рівняння Релея [1] тим, що при його виводі не задавалася умова рівноваги між  $x$  і  $y$

Використовуючи залежність (5.1) і рівняння (4.21) одержимо

$$y_B = \frac{\beta}{w} (P_{BH} - P_B). \quad (5.7)$$

Величину парціального тиску пари води в газовій фазі  $P_B$ , яка входить в рівняння (5.7) можна визначити з рівняння (4.23) з застосуванням рівняння закону Дальтона, яке в цьому випадку має вигляд

$$P - P_\Gamma = P_B + P_H. \quad (5.8)$$

Для цього, враховуючи, що  $y_H = 1 - y_B$  визначаємо парціальний тиск пари кислоти

$$P_H = \frac{(1 - y_B)\mu_B P_B}{y_B \mu_H}$$

і, підставивши його в рівняння (5.8), останнє запишемо в наступному вигляді

$$P_\Gamma = P - aP_B \quad (5.9)$$

де  $a = 1 + \frac{(1 - y_B)\mu_B}{y_B \mu_H}$ .

Враховуючи, що ліва сторона рівняння (4.23) стосовно води є складовою вологовмісту нейтрального газу, що утворюється в результаті випаровування води з розчину кислоти, дане рівняння можна записати у вигляді

$$(d_{\Gamma} - d_{\Gamma 0}) = \frac{\mu_{\text{В}} P_{\text{В}}}{\mu_{\Gamma} P_{\Gamma}}. \quad (5.10)$$

Підставивши рівняння (5.10) в (5.9), одержимо

$$P_{\text{В}} = \frac{(d_{\Gamma} - d_{\Gamma 0}) \mu_{\Gamma} P}{\mu_{\text{В}} + a(d_{\Gamma} - d_{\Gamma 0}) \mu_{\Gamma}}. \quad (5.11)$$

Зважаючи на малу летючість сульфатної кислоти, вміст води в парах компонентів розчину в значній мірі перевищує її вміст у кислоті (для 90 %-ого розчину кислоти  $y_{\text{н}} < 0,1$  [92]), дозволяє в практичних розрахунках приймати  $a = 1$ .

Величина загального тиску в газовій фазі, що входить у формулу (5.11) виражається як сума тисків

$$P = B \pm P_{\text{над}}$$

де  $P_{\text{над}}$  – надлишковий тиск всередині апарата, який приймають залежно від того як організована подача нейтрального газу: зі знаком «+» при його нагнітанні, або зі знаком «-» при відсмоктуванні (розрядження).

Складову вологовмісту нейтрального газу, що утворюється за рахунок випаровування води з розчину кислоти, яка входить до формули (5.11) визначимо використовуючи цю формулу й рівняння (4.21) і (4.22). В результаті відповідних перетворень одержимо квадратне рівняння (4.18), яке використовували раніше.

Необхідні для розрахунків процесу концентрування значення швидкості випаровування розчину кислоти  $w$ , коефіцієнт масовіддачі води в газову фазу  $\beta$  і коефіцієнт масовіддачі  $\alpha$ , при використанні в якості нейтрального газу повітря, можуть бути розраховані з використанням емпіричних рівнянь (3.4), (4.24) і (4.27).

### 5.1.2 Опис алгоритму розрахунку періодичного процесу концентрування

Завданням такого розрахунку є визначення зміни складу розчину кислоти в часі в залежності від умов проведення процесу концентрування, які задаються його параметрами  $(L_0, x_0, L, G_r, t_k, t_{r0}, d_{r0})$ , характеристиками апарата  $(F, F_c, \delta)$  і навколишнього середовища  $(t_{oc}, \varphi_{oc}, B)$ . При розрахунках спочатку визначаємо значення коефіцієнтів  $w_0, k_w, K_d, k_\beta, K_t, k_\alpha$  у рівняннях (3.4), (4.24), (4.27), потім, задаючи значення масової частки води у розчині кислоти  $x_i$  в діапазоні її зміни від початкового значення  $x_0$  до заданого значення  $x_n$ , проводимо тепловий розрахунок (розділ 4), внаслідок якого встановлюємо значення температури газової фази  $t_{gi}$ , при цьому визначаємо також швидкість випаровування  $w_i$ , коефіцієнт масовіддачі води  $\beta_i$ , вологовміст газової фази  $d_{gi}$ , а також за формулою (5.11) значення парціального тиску пари води в газовій фазі  $P_{vi}$ .

Далі розрахунки проводимо в такій послідовності.

1. Використовуючи рівняння (5.7) розраховуємо значення масової частки води в парах компонентів розчину кислоти  $y_{vi}$ . При цьому, враховуючи умову  $y_{vi} \leq 1$ , при розрахунковому значенні  $y_{vi} > 1$  приймаємо  $y = 1$ .
2. Розраховуємо підінтегральну функцію рівняння (5.6)

$$f(x_i) = \frac{1}{y_{vi} - x_i} \quad (5.12)$$

і, використовуючи методи наближеного інтегрування [154], послідовно для кожного значення  $x_i$  обчислюємо інтеграл

$$J(x_i) = \int_{x_0}^{x_i} f(x_i) dx. \quad (5.13)$$

3. Використовуючи значення інтегралів  $J$  для  $x_i$ , по формулі, одержуваній з рівняння (5.6), розраховуємо для відповідних значень  $x_i$  масу розчину кислоти

$$L_i = L_0 e^{J(x_i)}. \quad (5.14)$$

4. Розраховуємо підінтегральну функцію рівняння (5.4)

$$\varphi(x_i) = \frac{L_i}{w_i} f(x_i) \quad (5.15)$$

і розраховуємо, як і у попередньому випадку, значення інтеграла для  $x_i$

$$J(x_i) = \int_{x_0}^{x_i} \varphi(x_i) dx \quad (5.16)$$

5. З рівняння (5.4) визначаємо час, при якому досягається кожне значення  $x_i$

$$\tau_i = \frac{J(x_i)}{F}. \quad (5.17)$$

6. За результатами проведених розрахунків будемо залежність  $x_i = f(\tau_i)$ , яка відповідає заданим параметрам процесу концентрування.



На рисунку 5.1 приведено зіставлення розрахункових залежностей зміни складу розчину кислоти в часі з експериментальними даними, отриманими в розділі 3. Приведене зіставлення показує досить гарну відповідність результатів розрахунків і експериментальних даних.

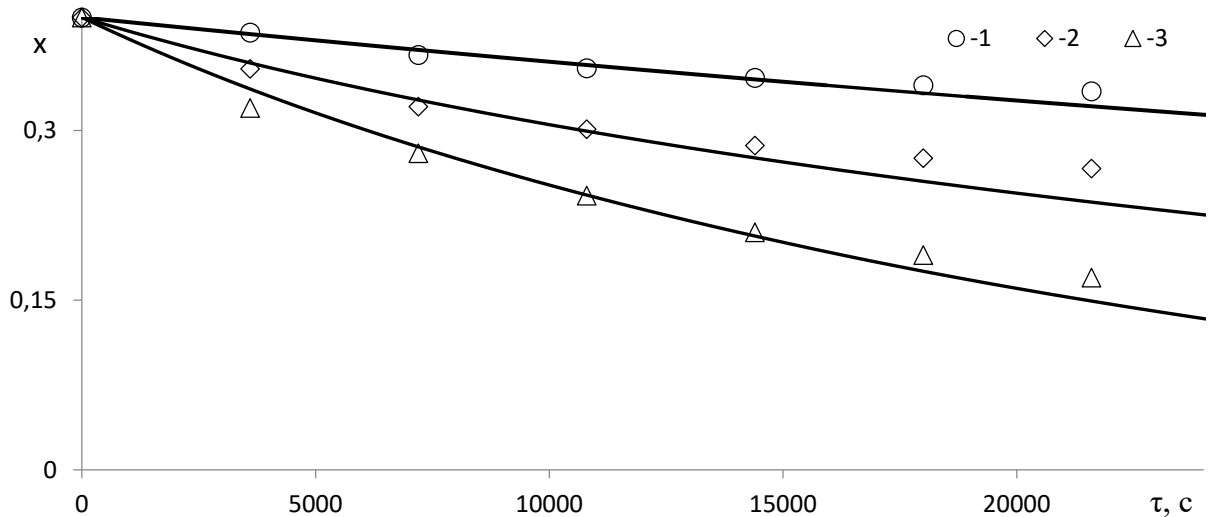


Рисунок 5.1 – Зіставлення розрахункових (лінії) і експериментальних (точки) залежностей зміни складу розчину кислоти в часі ( $t_k=142$  °С;  $t_{r0}=20$  °С;  $x_0=0,4$ ): 1–  $\nu=1,0 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2 –  $2,0 \cdot 10^{-3}$  м/с; 3 –  $3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с.

### 5.1.3 Результати моделювання періодичного процесу концентрування

За описаним вище алгоритмом був проведений розрахунок процесу концентрування сульфатної кислоти в діапазоні зміни його параметрів, який відповідав зміні цих параметрів при експериментальному визначенні коефіцієнтів рівнянь (3.4) та (4.24) [146]. В якості нейтрального газу розглядали повітря. Результати такого моделювання процесу концентрування представляли у вигляді графічних залежностей відносної масової частки води від часу, які характеризують зміни складу кислоти при її концентруванні (рис.5.2).

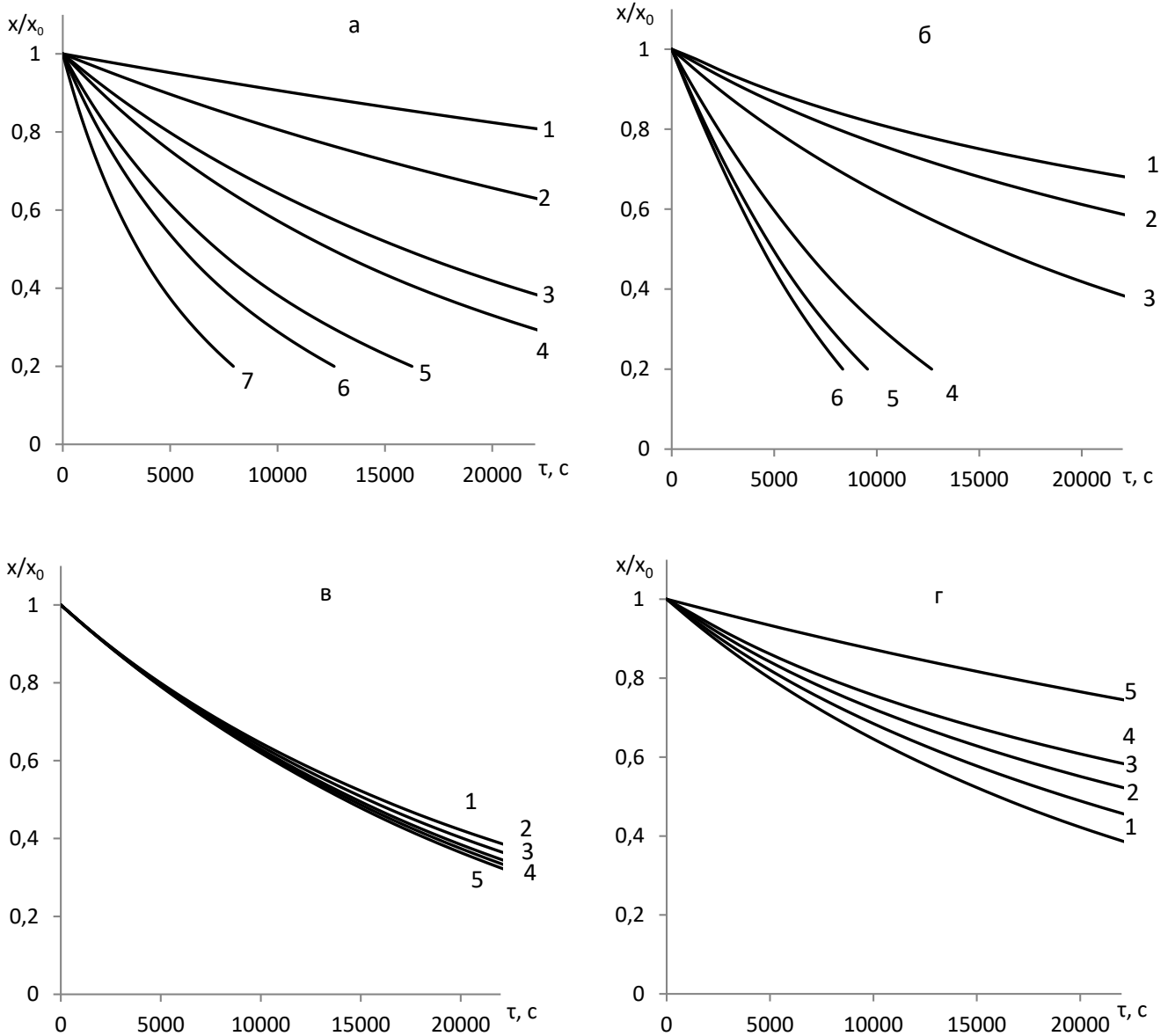


Рисунок 5.2 – Вплив параметрів процесу концентрування на зміну відносної масової долі води в розчині кислоти, що концентрується: а) температури кислоти при  $x_0=0,4$ ;  $v=3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{r0}=20$  °C (1–  $t_k=100$  °C; 2– 120 °C; 3– 142 °C; 4– 150 °C; 5– 170 °C; 6– 180 °C; 7 – 200 °C); б) швидкості руху нейтрального газу при  $t_k=142$  °C;  $x_0=0,4$ ;  $t_{r0}=20$  °C (1–  $v=1,0 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2–  $2,0 \cdot 10^{-3}$  м/с; 3–  $3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с; 4–  $7,8 \cdot 10^{-3}$  м/с; 5–  $8,8 \cdot 10^{-3}$  м/с; 6–  $10 \cdot 10^{-3}$  м/с); в) температури нейтрального газу при  $t_k=142$  °C;  $x_0=0,4$ ;  $v=3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с; (1– $t_{r0}=20$  °C; 2– 50 °C; 3– 100 °C; 4– 142 °C; 5– 200 °C); г) початкової масової долі води в кислоті при  $t_k=142$  °C;  $v=3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{r0}=20$  °C (1–  $x_0=0,4$ ; 2– 0,35; 3– 0,3; 4– 0,25; 5– 0,2)

Аналіз отриманих даних показує, що з підвищенням температури нагріву кислоти та зі збільшенням кількості повітря що подається в апарат, вираженого через умовну швидкість [145, 148], інтенсивність концентрування кислоти збільшується (рис.5.2а,б). Причому швидкість повітря, у даному випадку, також суттєво впливає на процес концентрування. З розрахунків випливає що, при концентруванні протягом двох годин, збільшення швидкості повітря з  $1,0 \cdot 10^{-3}$  м/с до  $10,0 \cdot 10^{-3}$  м/с призводить до зменшення масової частки води в кислоті з 0,356 до 0,216. Для досягнення приблизно такого ж результату необхідно підвищити температуру кислоти, що визначає процес, майже вдвічі (рис.5.2а). Таким чином кількість нейтрального газу, що подається в апарат, є одним з параметрів який дозволяє регулювати процес концентрування сульфатної кислоти.

Температура нейтрального газу (в даному випадку повітря) має дуже малий вплив на процес концентрування. Спостерігається лише тенденція до збільшення інтенсивності концентрування з підвищенням температури повітря з 20 °С до 200 °С (рис.5.2в). Це ймовірно пов'язано з тим, що за умов нагрівання розчину кислоти через стінку апарату у зазначеному діапазоні зміни температури повітря, процес концентрування повністю визначається підведенням теплоти до рідкої кислоти.

Розрахунки показують, що чим більшу концентрацію (меншу масову частку води в кислоті) має початкова кислота, тим повільніше відбувається процес концентрування. Як випливає з рис.5.2г, при концентруванні впродовж 21600 секунд (6 годин), масова частка води в кислоті для розчину з початковою масовою часткою води 0,4 знижується більш ніж на 50 %, а для кислоти з початковою масовою часткою води 0,2 – всього на 20 %. Це показує, що при переході до безперервного режиму, для досягнення більш низького вмісту води в кислоті, процес концентрування необхідно проводити у декілька стадій [155].

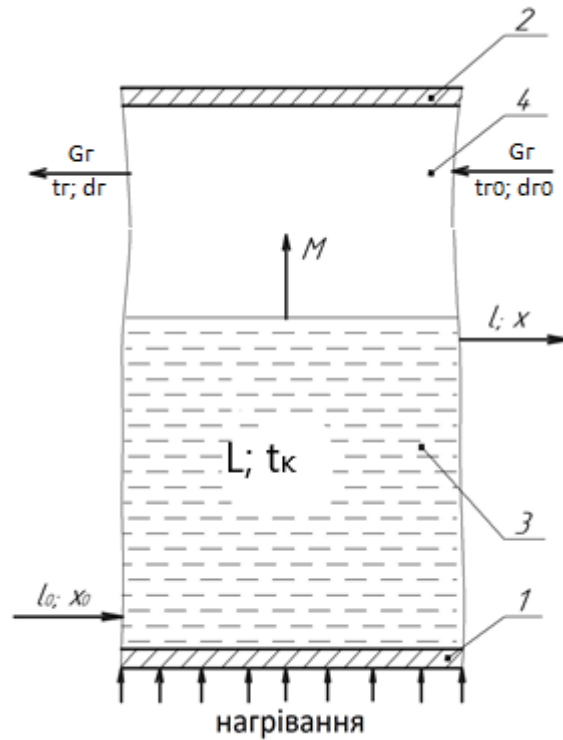
## 5.2 Моделювання безперервного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти

Для безперервного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти характерна наявність двох режимів: перехідного, у якому склад розчину кислоти змінюється в часі до певного сталого значення, і усталеного – з постійним складом розчину. Якщо прийняти, що в перехідному режимі масова частка води в розчині кислоти, який перебуває в апараті (виходячому з апарату), змінюється від початкового значення  $x_0$  до значення  $x_{уст}$ , яке перестає залежати від часу, то для цього режиму може бути застосована представлена вище математична модель періодичного процесу концентрування. Стале значення масової частки води в даному випадку можна визначити на основі моделі безперервного процесу концентрування.

### 5.2.1 Постановка задачі моделювання безперервного усталеного процесу концентрування

Розробка цієї моделі ґрунтується на тих же допущеннях, які були прийняті при розробці моделі періодичного процесу концентрування (п.5.1). При математичному описі безперервного усталеного процесу концентрування виходили зі схеми елемента апарата, наведеної на рисунку 5.3.

Згідно цієї схеми, розчин кислоти що перебуває в кількості  $L$  (кг) у ємнісному апараті, нагрівається через його дно 1 до заданої температури  $t_k$  (°C), яка потім підтримується постійною. В апарат безупинно вводиться потік розчину кислоти  $l_0$  (кг/с) з масовою часткою води  $x_0$  і виводиться потік  $l$  (кг/с) з масовою часткою води  $x$  таким чином, що кількість кислоти в апараті залишається постійною ( $L=const$ ). В результаті нагрівання розчин випаровується у вільний простір апарату, обмежений кришкою 2, утворюючи



1 – дно апарату; 2 – кришка; 3 – розчин кислоти; 4 – вільний простір

Рисунок 5.3 – Схема елемента апарату для безперервного концентрування сульфатної кислоти із потоком нейтрального газу

потік пари  $M$  (кг/с). У вільний простір вводиться також потік нейтрального газу  $G_r$  (кг/с), який захоплює пари кислоти й у вигляді парогазової суміші виходить з апарату. За ключовий компонент кислоти в цьому випадку приймаємо воду, і потік нейтрального газу будемо характеризувати початковим вологовмістом  $d_{r0}$  (кг води/кг сухого газу) і температурою  $t_{r0}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) на вході в апарат, а також вологовмістом  $d_r$  (кг води/кг сухого газу) і температурою  $t_r$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) на виході з апарату вважаючи, що цими ж величинами характеризується газова фаза над розчином кислоти. Будемо розглядати процес концентрування розчину кислоти після його виходу на усталений режим, коли всі його параметри постійні в часі (стаціонарний процес).

### 5.2.2 Математичний опис безперервного усталеного процесу концентрування

На підставі таких, наведених вище, уявлень про процес концентрування встановимо залежність масової частки води в розчині кислоти  $x$  на виході з апарата від величини потоку  $l_0$  на вході в апарат за умов усталеного режиму концентрування. Для цього запишемо наступні рівняння:

– рівняння матеріального балансу в цілому по розчину кислоти

$$l_0 - l = M; \quad (5.18)$$

– рівняння матеріального балансу по воді

$$l_0 x_0 - lx = y_B M. \quad (5.19)$$

В математичний опис також входять: рівняння масовіддачі води в газову фазу (4.21), рівняння матеріального балансу по воді для нейтрального газу (4.22), рівняння відносного вмісту парів компонентів розчину в газовій фазі (4.23).

Для одержання розрахункових залежностей проведемо перетворення зазначених рівнянь.

Виразивши потік компонентів розчину кислоти через швидкість його випаровування як

$$M = \omega F, \quad (5.20)$$

підставимо отриманий вираз (5.20) у рівняння (5.18) і (5.19). Спільний розв'язок цих рівнянь дає залежність, що зв'язує вхідний потік розчину кислоти з його складом на виході з апарату

$$l_0 = wF \frac{y_B - x}{x_0 - x}. \quad (5.21)$$

При аналізі процесу концентрування по вихідному потоку розчину кислоти можна одержати залежність яка пов'язує цей потік зі складом розчину

$$l = wF \left( \frac{y_B - x}{x_0 - x} - 1 \right). \quad (5.22)$$

Значення масової частки води в парах компонентів розчину кислоти у яке входить в залежності (5.21) і (5.22), визначаємо з рівняння (5.7), виражаючи вхідні в нього величини з залежностей (3.20), (3.23), (4.27), (4.29), (5.11).

### 5.2.3 Опис алгоритму розрахунків безперервного усталеного процесу концентрування

В даному розрахунку безперервний усталений процес концентрування розчину кислоти будемо розглядати як окремий випадок періодичного процесу (для конкретного складу розчину, що відповідає певній його витраті через апарат). Це дозволяє використовувати емпіричні залежності, отримані при дослідженні періодичного процесу концентрування кислоти. Розрахунки проводили наступним чином.

1. Для заданих параметрів процесу ( $l_0, x_0, w, G_T, t_K, t_{T0}, d_{T0}, F, F_C, \delta, t_{OC}, \varphi, B$ ) визначаємо значення коефіцієнтів  $w_0, k_w, K_d, k_\beta, K_T, k_\alpha$  у рівняннях (3.4), (4.24), (4.27).
2. Задаючи значення масової частки води в розчині кислоти на виході з апарату, розраховуємо швидкість випаровування розчину  $w$  (рівняння 3.4) і проводимо тепловий розрахунок процесу (розділ 4) в результаті якого встановлюємо значення температури газової фази  $t_T$ , при цьому визначаємо також коефіцієнт масовіддачі води  $\beta$  і вологовміст газової фази  $d_T$ .

3. Розраховуємо за формулою (5.11) значення парціального тиску води в парах компонентів розчину  $P_B$ .
4. Використовуючи рівняння (5.7) розраховуємо значення масової частки води в парах компонентів розчину. При цьому, як і в попередньому випадку, при розрахунковому значенні  $y_B > 1$ , приймаємо  $y_B = 1$ .
5. Використавши залежність (5.21) розраховуємо вхідний потік  $l_0$  або вихідний потік  $l$  по залежності (5.22).

За результатами таких розрахунків були побудовані графіки залежностей  $x = f(l_0)$ , які представлені на рисунку 5.4 у зіставленні з експериментальними даними (розділ 2).

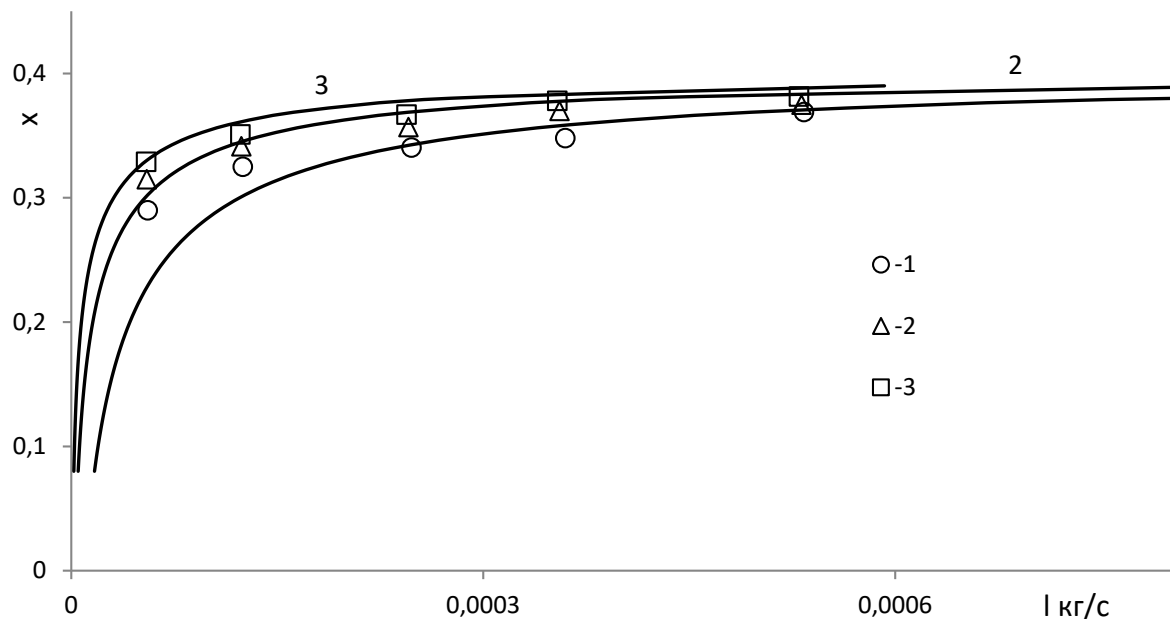


Рисунок 5.4 – Зіставлення розрахункових (лінії) та експериментальних (точки) залежностей складу розчину кислоти від величини вхідного потоку:

при  $t_k=142$  °С;  $x_0=0,4$ ;  $t_{r0}=20$  °С (1–  $\nu=2,0 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2–  $3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с;  
3–  $7,8 \cdot 10^{-3}$  м/с)

Це зіставлення показує збіжність розрахункових та експериментальних даних.



#### 5.2.4 Результати моделювання безперервного усталеного процесу концентрування

Моделювання безперервного процесу концентрування розчину сульфатної кислоти проводили при використанні повітря як нейтрального газу. Отримані графіки залежностей масової частки води в розчині кислоти, що концентрували, від величини подачі початкового розчину при різних параметрах процесу концентрування приведено на рисунку 5.5.

Аналіз цих даних показує, що зі збільшенням подачі початкового розчину кислоти масова частка води на виході з апарата підвищується (концентрація зменшується), наближаючись до її вмісту у початковому розчині кислоти. Це можна пояснити зменшенням часу концентрування розчину зі збільшенням його витрати, яке в безперервному процесі пов'язане з середнім часом перебування розчину в апараті.

Зі збільшенням кількості подаваного в апарат повітря, вираженого через його умовну швидкість, і температури нагріву розчину кислоти масова частка води в ньому знижується (розчин стає більш концентрованим) (рис.5.5а,б). Це викликане збільшенням швидкості випаровування компонентів розчину, з яких вода має більш низьку температуру кипіння.

Температура подаваного в апарат повітря практично не впливає на залежність масової частки води в розчині кислоти від подачі початкового розчину (рис.5.5в). Деяке розшарування кривих у цьому випадку очевидно пов'язане з розкидом експериментальних даних при визначенні коефіцієнтів у рівняннях (3.2) і (4.24). Такий вплив температури повітря пояснюється тим, що регулювання потоку теплоти, що забезпечує сталість температури розчину кислоти, нівелює вплив потоку теплоти що надходить з повітрям.

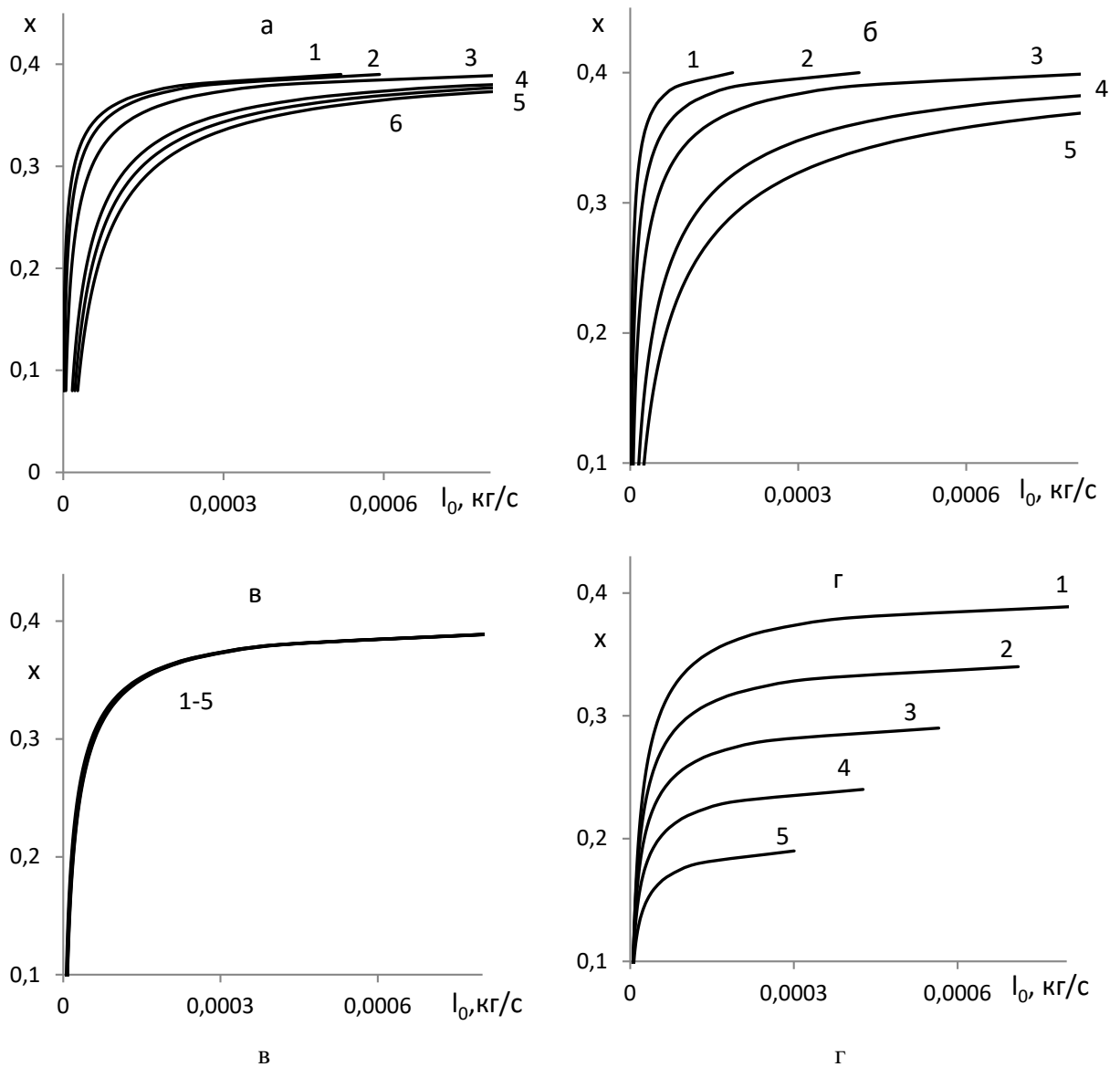


Рисунок 5.5. – Вплив параметрів процесу концентрування на залежність масової частки води в розчині кислоти від величини її подачі в апарат:  
 а) швидкості нейтрального газу в апараті при  $t_k=142$  °С;  $x_0=0,4$ ;  $t_{r0}=20$  °С (1– $\nu=1,0 \cdot 10^{-3}$  м/с; 2 –  $2,0 \cdot 10^{-3}$  м/с; 3 –  $3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с; 4 –  $7,8 \cdot 10^{-3}$  м/с; 5 –  $8,8 \cdot 10^{-3}$  м/с; 6 –  $10,0 \cdot 10^{-3}$  м/с); б) температури кислоти при  $x_0=0,4$ ;  $\nu=3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{r0}=20$  °С (1 –  $t_k=100$  °С; 2–  $120$  °С; 3 –  $142$  °С; 4 –  $180$  °С; 5 –  $200$  °С);  
 в) температури нейтрального газу при  $t_k=142$  °С;  $x_0=0,4$ ;  $\nu=3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с (1– $t_{r0}=20$  °С; 2 –  $50$  °С; 3 –  $100$  °С; 4 –  $142$  °С; 5 –  $200$  °С); г) початкової масової частки води в розчині кислоти при  $t_k=142$  °С;  $\nu=3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{r0}=20$  °С (1 –  $x_0=0,4$ ; 2 –  $0,35$ ; 3 –  $0,3$ ; 4 –  $0,25$ ; 5 –  $0,2$ )

Вплив вмісту води у початковому розчині кислоти (початкової концентрації кислоти в розчині) на залежності масової частки води в розчині кислоти від його потоку на вході в апарат показано на рисунку 5.5г. Однак з приведених даних важко оцінити зазначений вплив через те, що ці залежності перебувають у різних діапазонах зміни масової частки води в розчині кислоти. У теж час представлення їх у вигляді графіків (рис.5.6) у яких однієї з координат є відносна масова частка води в розчині (поточне значення, віднесене до початкової масової частки) показує слабкий вплив вмісту води у початковому розчині кислоти на залежності масової частки води в розчині від його потоку на вході в апарат.

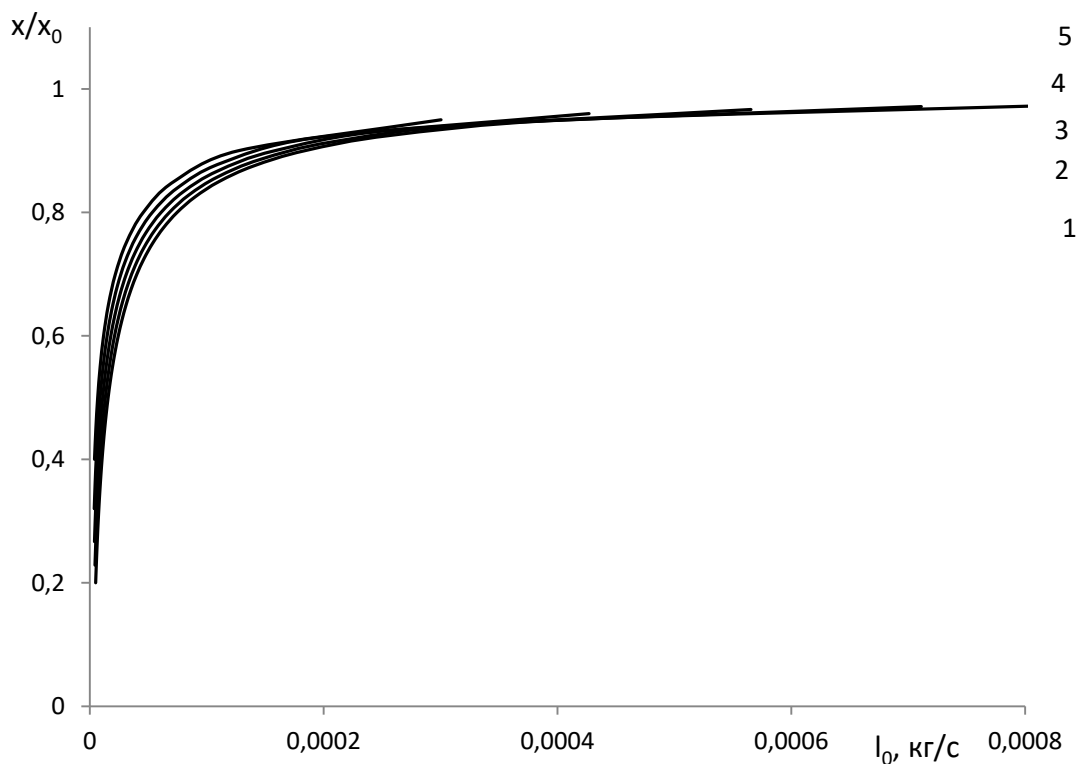


Рисунок 5.6 – Залежність відносної масової долі води в розчині кислоти від величини її подачі в апарат при різному вмісті води в початковому розчині: 1 –  $x_0=0,4$ ; 2 – 0,35; 3 – 0,3; 4 – 0,25; 5 – 0,2 ( при  $t_k=142$  °С;  $v=3,9 \cdot 10^{-3}$  м/с;  $t_{r0}=20$  °С)

### 5.3 Висновки до розділу 5

1. На основі запропонованих фізичних уявлень про процес концентрування сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за умов зовнішнього підведення теплоти та експериментальних досліджень цього процесу розроблені математичні моделі періодичного і безперервного процесів концентрування кислоти. Представлені алгоритми розрахунків цих процесів [149, 150, 153, 155].
2. Результати моделювання зазначених процесів дозволили визначити зміну складу розчину кислоти в часі для періодичного процесу та від величини потоку початкового розчину для безперервного процесу. При цьому встановлено, що зі збільшенням часу концентрування (для безперервного процесу – середнього часу перебування в апараті) і зменшення величини потоку початкового розчину в безперервному встановленому процесі концентрація кислоти в розчині підвищується [149, 153].
3. Моделювання процесу концентрування кислоти також показало, що з підвищенням температури розчину кислоти й швидкості нейтрального газу інтенсивність процесу концентрування збільшується, причому швидкість нейтрального газу також суттєво впливає на процес концентрування: при використанні повітря як нейтрального газу збільшення його швидкості з  $1,0 \cdot 10^{-3}$  м/с до  $10,0 \cdot 10^{-3}$  м/с призводить до зменшення масової частки води в розчині кислоти з 0,36 до 0,22, що рівнозначно збільшенню температури розчину у 2 рази [149, 153].
4. З аналізу результатів моделювання випливає, що зі збільшенням початкової концентрації кислоти в розчині процес концентрування вповільнюється: при концентруванні протягом 21600 с (6 годин) масова частка води в розчині з початковою масовою часткою води 0,4 знижується більш ніж на 50 %, а з початковою масовою часткою 0,2 – менше ніж 20 %. Це призводить до необхідності, для досягнення високої концентрації кислоти в розчині, здійснювати безперервний процес концентрування в декілька етапів.

## **РОЗДІЛ 6**

### **РОЗРОБКА ПРОПОЗИЦІЙ ЩОДО АПАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕННЯ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНУ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКУ ЄМНІСНОГО КОНЦЕНТРАТОРА**

Апаратурне оформлення процесу концентрування розчину сульфатної кислоти в даному випадку обумовлює наявність потоку нейтрального газу і зовнішнє підведення теплоти до розчину. На конструкцію апарату для концентрування кислоти впливає також організація процесу (періодичний або безперервний) і матеріал, що застосовується для його виготовлення.

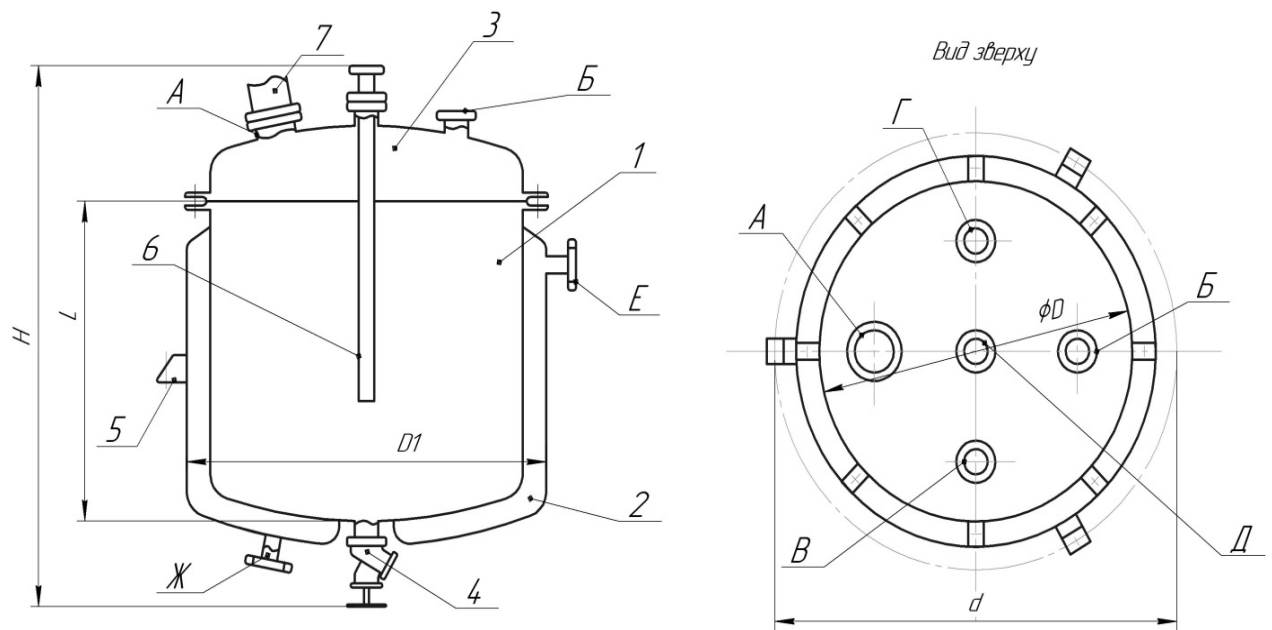
При виборі конструкційного матеріалу слід враховувати сильну корозійну агресивність висококонцентрованої сульфатної кислоти при температурах більших за 100 °С. За даних умов руйнуються майже всі метали (за винятком благородних) [156]. Тому поверхні апаратів, які контактують з кислотою, захищають кислотостійким матеріалом, як правило, на силікатній основі (футеровка кислототривкою плиткою або покриття склоемаллю). При розробці даних пропозицій використовували емальоване обладнання, стійке до висококонцентрованої сульфатної кислоти за температури до 200 °С.

Найбільш просте апаратурне оформлення процесу концентрування розчину сульфатної кислоти із протоком нейтрального газу і зовнішнім підведенням теплоти являє собою ємнісний емальований апарат (концентратор).

#### **6.1 Ємнісний концентратор періодичної дії**

Ємнісний концентратор сульфатної кислоти періодичної дії може бути використаний у тих випадках, коли необхідно концентрувати невеликі об'єми відпрацьованої кислоти. В якості такого концентратора, що працює в умовах потоку нейтрального газу (повітря) і зовнішнього підведення

теплоти, пропонується застосовувати типовий емальований збірник з сорочкою (тип СЕнв), що виготовляється ТОВ «ГК Єврохіммаш К.О.» (був. з-д «Червоний Жовтень») м. Фастів. Каталог даного підприємства містить широку номенклатуру таких апаратів з номінальним об'ємом від 0,010 м<sup>3</sup> до 20,0 м<sup>3</sup> [157]. Конструкцію запропонованого концентратора після переобладнання представлено на рисунку 6.1.



1-корпус; 2- сорочка; 3- кришка; 4- зливний кран; 5- опорні лапи;  
6- барботажна труба; 7- повітрявідвід

Рисунок 6.1 – Конструкція концентратора розчину сульфатної кислоти періодичної дії:

Концентратор складається з корпусу 1, сорочки 2 зі штуцерами для введення водяної пари й виводу конденсату, кришки 3 зі штуцерами різного призначення (табл.6.1), спускного клапана 4, опорних лап 5.

При переобладнанні такого збірника в концентратор додатково в штуцер Д встановлюють барботажну трубку для введення повітря, замість кришки люка А до фланця його штуцера кріпиться воздуховод, що з'єднує концентратор з установкою очищення повітря (електрофільтром).

Концентратор укомплектований необхідними контрольно-вимірювальними приладами (вимірювання температури, рівня розчину кислоти), які встановлюються в штуцери В и Г. Лінія подачі водяної пари в сорочку комплектується клапаном для регулювання витрати пари й відповідно температури нагрівання розчину кислоти.

Таблиця 6.1 – Призначення штуцерів концентратора

Позначення	Призначення
А	Вивід повітря
Б	Залив розчину кислоти
В	Установка термометра
Г	Установка рівнеміра
Д	Введення повітря
Е	Введення водяної пари
Ж	Вивід конденсату
З	Злив концентрованого розчину кислоти

Працює концентратор таким чином. Через штуцер Б заливають заданий об'єм розчину кислоти, який необхідно концентрувати, у сорочку 2 подають водяну пару, у барбатажну трубу 6 – повітря, яке виходить із концентратора через воздуховід 7. При досягненні заданого температурного режиму процес концентрування триває визначений час, який забезпечує необхідну концентрацію кислоти в розчині. Після завершення процесу відключають подачу пари, повітря і сконцентрований розчин кислоти зливають із концентратора через спускний клапан 4.

Недоліком періодичного концентратора є його низька продуктивність, пов'язана з тим, що кожний технологічний цикл роботи концентратора крім основного часу концентрування включає час на заливання розчину, його нагрівання, зливання і т.д. Ці складові технологічного циклу майже відсутні при безперервному концентруванні розчину кислоти.

## 6.2 Безперервне концентрування розчину кислоти в ємнісному концентраторі

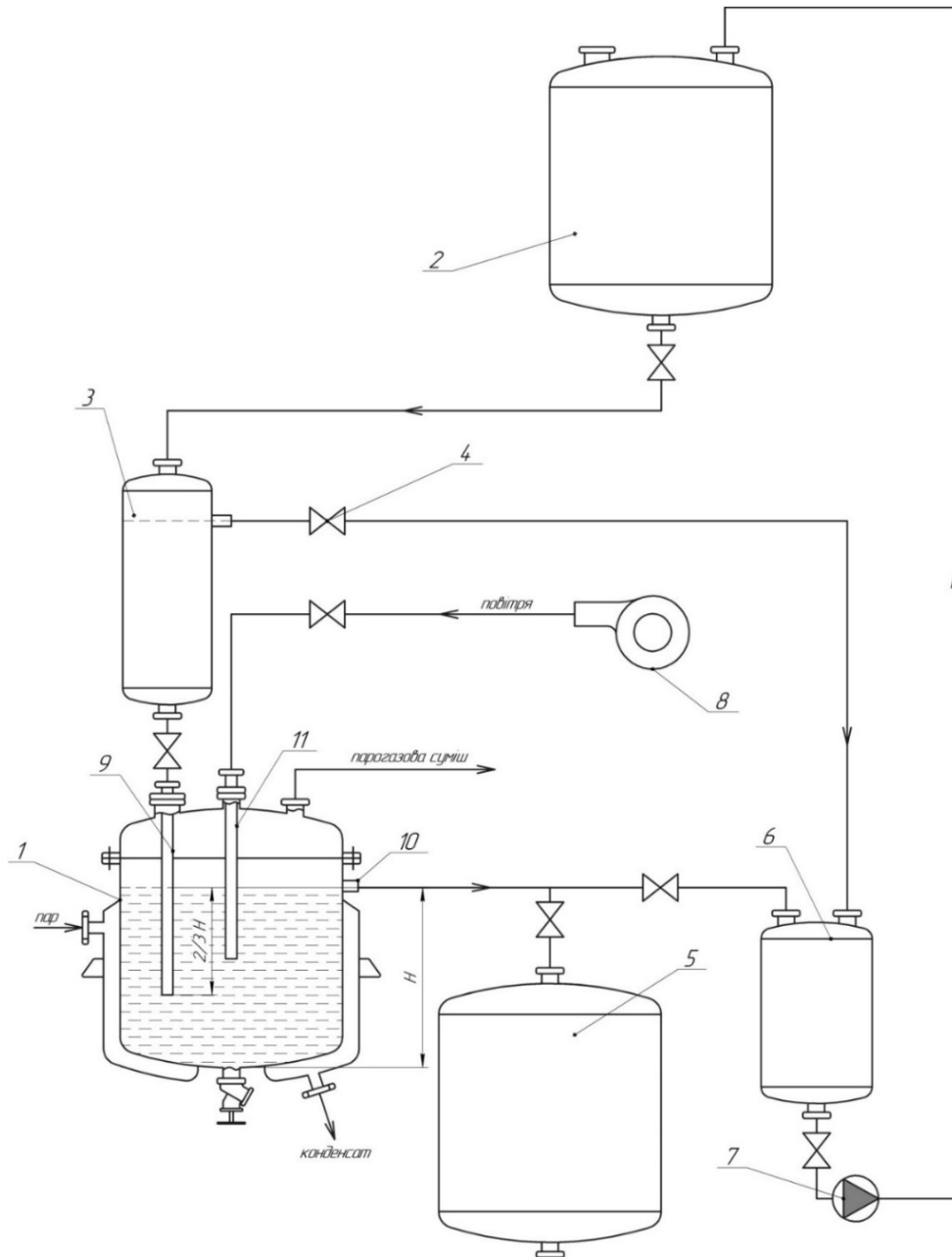
На відміну від періодичного концентратора концентрування розчину сульфатної кислоти в ємнісному концентраторі безперервної дії здійснюється при постійній подачі початкового розчину в концентратор і виводу сконцентрованого розчину з нього. У цьому випадку типовий збірник СЕнв (рис.6.1) використовується у якості концентратора, укомплектований трубкою для введення розчину, установленої в штуцер Б, і додатковим бічним штуцером на корпусі концентратора для виходу розчину (рис.6.2). Ввідна труба опущена в розчин на глибину приблизно  $2/3$  висоти розчину в концентраторі від поверхні розчину з метою зменшення ймовірності прямого потоку початкового розчину до вихідного штуцера. Вихідний штуцер розташований на рівні поверхні розчину в концентраторі.

Установка безперервного концентрування розчину кислоти (рис.6.2) крім ємнісного концентратора 1 включає витратну ємність 2, напірний бак 3, регулювальний клапан 4, збірник концентрованого розчину 5, проміжну ємність 6, насос 7, вентилятор 8.

При роботі установки розчин, що концентрується, з витратної ємності 2 безупинно надходить у напірний бак 3 і далі через регулювальний клапан 4 у ввідну трубу 9 концентратора 1. Надлишок розчину з напірного бака 3 зливається в проміжну ємність 6, звідки насосом 7 повертається у витратну ємність 2. Після заповнення концентратора до рівня розташування вихідного штуцера 10 розчин спочатку надходить у проміжну ємність 6, звідки також повертається у витратну ємність 2. В цих умовах, за допомогою регулювального клапана 4 встановлюється задана подача вихідного розчину в концентратор, потім включається подача пари в сорочку концентратора та повітря в барботажную трубу 11 від вентилятора 8. У проміжну ємність 6 розчин кислоти надходить доти, доки не встановиться певна концентрація



кислоти в розчині. Її регулювання здійснюється подачею вихідного розчину кислоти та повітря в концентратор, а також пари в сорочку концентратора. При досягненні заданої концентрації кислоти вихідний потік розчину перемикається на збірник 5.



1-концентратор; 2- витратна ємність; 3- напірний бак; 4- регулювальний клапан; 5- збірник концентрованого розчину; 6-проміжна ємність; 7- насос; 8- вентилятор; 9- ввідна труба; 10- вихідний штуцер

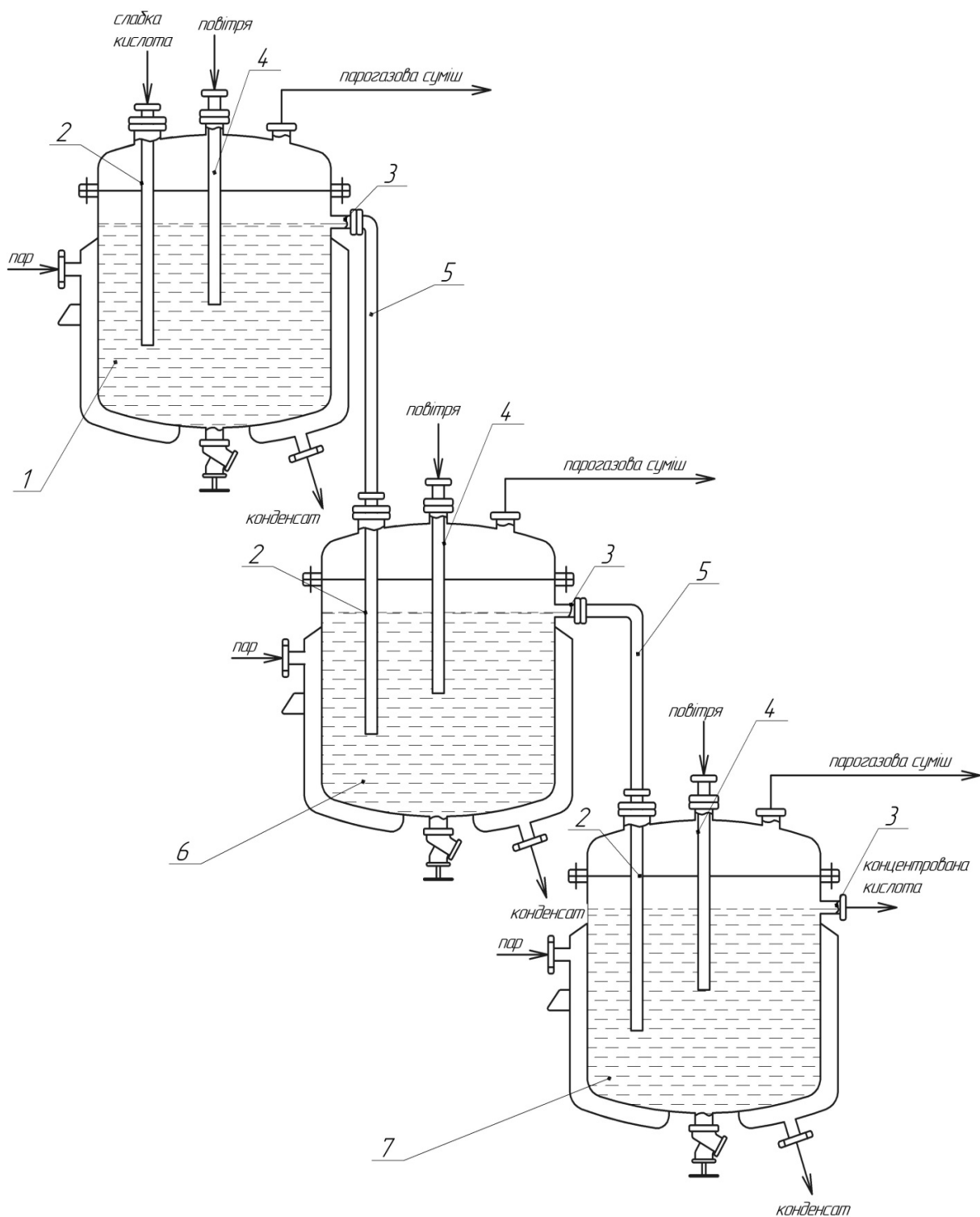
Рисунок 6.2 – Схема установки безперервного концентрування розчину сульфатної кислоти

Безперервне концентрування розчину сульфатної кислоти має більш високу продуктивність у порівнянні з періодичним концентруванням при однакових характеристиках концентраторів, але концентрація кислоти в розчині в цьому випадку нижче, ніж при періодичному. Пояснюється це нерівномірністю перебування розчину в концентраторі, який представляє собою апарат ідеального змішання. Усунути такий недолік можна за аналогією з реакторними процесами [158] за рахунок організації декількох ступенів концентрування, реалізованих у вигляді каскаду ємностей. Такий каскадно-ємнісний концентратор на основі емальованого збірника СЕнв, який складається з трьох ємностей показано на рисунку 6.3.

Кожен ступень каскадно-ємнісного концентратора відповідає розглянутому вище (рис.6.2) концентратору, але при його роботі розчин кислоти, який виходить після першого ступеня концентрування, по переливній трубці 5 (рис.6.3) надходить на другий ступінь і т.д. Концентрація кислоти в розчині, яка досягається, в цьому випадку залежить від числа ступенів концентрування. Однак, незважаючи на збільшення при цьому поверхні випару, вона залишається порівняно невеликою, що обмежує продуктивність установки концентрування. В цьому відношенні більш перспективними є плівкові концентратори (див.розд.1).

### **6.3 Плівковий концентратор з протоком нейтрального газу і зовнішнім підведенням теплоти**

У плівкових апаратах рідка фаза розподіляється у вигляді тонкої плівки на твердій поверхні, яка при зовнішньому підведенні теплоти є поверхнею нагрівання. Ці апарати можуть забезпечувати більшу поверхню контакту фаз при високій інтенсивності тепло- і масообміну [159].



1-перший ступінь; 2- впускна труба; 3- вихідний штуцер; 4- барботажна труба; 5- переливна труба; 6- другий ступінь; 7- третій ступінь

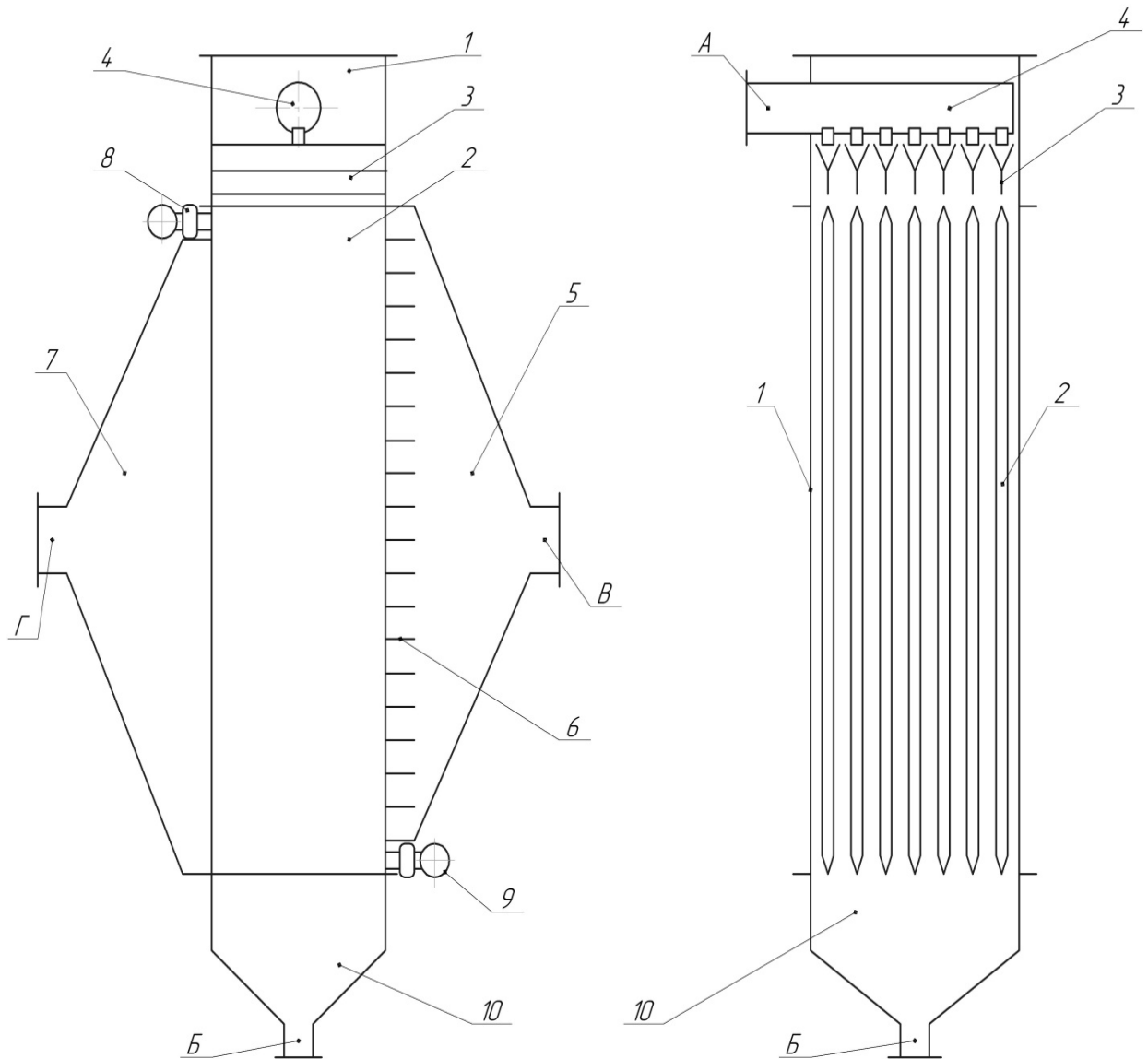
Рисунок 6.3 – Каскадно-ємнісний концентратор сульфатної кислоти

Що до концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу (повітря) був запропонований концентратор зі стікаючою плівкою розчину кислоти та перехресним рухом нейтрального газу (заявка на корисну модель № u201810018 від 16.10.2018р.). Такий характер руху фаз забезпечує швидкий відвід парів компонентів розчину, що утворюються, від поверхні випаровування [160 – 162]. Це забезпечує віддалення від рівноважного стану газової фази на всьому шляху руху плівки розчину, що дає перевагу не тільки перед прямоточним рухом фаз, коли склад газової фази наближається до складу рідкої (на виході обох фаз із апарата), але й перед протитечею, коли склад газової фази наближається до вихідного складу рідкої фази (на виході газової фази з апарату). В результаті процес концентрування протікає досить інтенсивно при температурі нижче температури кипіння розчину (в певній мірі має місце аналогія з молекулярною дистиляцією) [1]. Схема запропонованої конструкції концентратора приведено на рисунку 6.4.

Основними елементами концентратора є корпус 1, в якому розміщена пластинчаста насадка 2, розподільник розчину 3, вхідна газова камера 5 з гозорозподільювачем 6, який призначений для вирівнювання повітряного потоку по висоті насадки, вихідна газова камера 7. Пластини насадки 2 мають внутрішні порожнини для проходу теплоносія – водяної пари. Пара до пластин підводить за допомогою колектора 8, колектор 9 служить для відводу конденсату.

При роботі концентратора початковий розчин кислоти подається через штуцер А в колектор 4 і, розподіляючись за допомогою розподільника 3 на пластини насадки 2, обтікає їх зовнішню поверхню у вигляді плівки. Для нагрівання пластин у колектор 8 подається водяна пара, яка розподіляється по їхніх внутрішніх порожнинах, конденсат, що утворюється при цьому, виходить через колектор 9. Повітря, яке використовується як нейтральний газ, надходить у газову камеру 5 через штуцер В, проходить через зазори між пластинами насадки 2 і разом з парами, які утворюються при випаровуванні

розчину кислоти в плівці, виходить з газової камери 7 через штуцер Г. Стікаючий з поверхонь пластин насадки 2 концентрований розчин кислоти збирається в збірній камері 10 і через штуцер Б видаляється з концентратора.



1- корпус; 2- пластинчаста насадка; 3- розподільник розчину кислоти; 4- колектор вхідного розчину кислоти; 5- вхідна газова камера; 6- газорозподільувач; 7- вихідна газова камера; 8- впускний колектор водяної пари; 9- вивідний колектор конденсату; 10- камера збору кислоти

Рисунок 6.4 – Схема конструкції плівкового концентратора розчину сульфатної кислоти

Всі поверхні концентратора які мають контакт з розчином кислоти повинні бути вкриті кислотостійкою емаллю, що дозволяє нагрівати розчин до 180-200 °С.

## 6.4 Методика розрахунку ємнісного концентратора

Методика розрахунку ємнісного концентратора в даному випадку заснована на принципі, згідно якого попередньо задають конструктивні характеристики концентратора і режимні параметри процесу концентрування. Результатом розрахунків є значення концентрації кислоти в отриманому розчині, годинна продуктивність концентратора, кількість затрачуваної теплоти на концентрування, витрату пари, що гріє.

### 6.4.1 Розрахунок концентратора періодичної дії

Вихідними даними для такого розрахунку є:

- діаметр апарата –  $\delta$ , м;
- початкове завантаження розчину –  $L_0$ , кг;
- вільна поверхня розчину в апараті, прийнята за поверхню випаровування –  $F$ , м<sup>2</sup>;
- поверхня корпусу апарата, як контактує з навколишнім середовищем –  $F_{ст}$ , м<sup>2</sup>;
- температура концентрування розчину –  $t_k$ , °С;
- умовна швидкість повітря в апараті –  $\nu$ , м/с;
- температура надходячого в апарат повітря –  $t_{г0}$ , °С;
- концентрація початкового розчину, виражена через масову частку води в розчині –  $x_0$ ;
- кінцева концентрація розчину кислоти після його концентрування, виражена через масову частку води в цьому розчині –  $x_{кн}$ .

Крім того, при розрахунках необхідно задати параметри навколишнього середовища:

- температуру –  $t_{oc}$ , °C;
- відносну вологість –  $\varphi$ , %;
- атмосферний тиск  $B$ , Па.

Розрахунки здійснюємо в нижчеподаній послідовності.

1. Визначаємо додаткові параметри навколишнього середовища:

- по довідкових таблицях тиск насиченої водяної пари  $P_{oc}$  за температури навколишнього середовища  $t_{oc}$  і атмосферному тиску  $B$ ;
- вологовміст по формулі [163]

$$d_{oc} = 0,622 \frac{\varphi P_{oc}}{B - \varphi P_{oc}}, \text{ кг вод/кг сух.пов.};$$

- питомий об'єм вологого повітря [163]

$$v = \frac{29,2T_{oc}}{B - \varphi P_{oc}}, \text{ м}^3/\text{кг сух.пов.};$$

2. Розраховуємо витрату повітря, яке подається в апарат:

- об'ємну витрату повітря за умов навколишнього середовища

$$V = \nu F, \text{ м}^3/\text{с};$$

- масову витрату сухого повітря

$$G_T = \frac{V}{v}, \text{ кг/с.}$$

3. Визначаємо значення коефіцієнтів  $w_0, k_w, K_d, k_\beta, K_T, k_\alpha$  у рівняннях (3.2), (4.24), (4.27) використовуючи відповідні емпіричні рівняння (3.3), (3.4), (3.5), (3.6), (4.25), (4.26), (4.28), (4.29).

4. Приймаємо в першому наближенні за температуру газової фази величину рівну

$$t_{\Gamma} = (t_{\Gamma} + t_{oc})/2, \text{ } ^{\circ}\text{C}.$$

5. Задаємо через рівні інтервали значення масової частки води в розчині кислоти  $x_i$  ( $i=1, 2, 3 \dots n$ , де  $n$ – число інтервалів) від  $x_0$  до  $x_n$  (приймаючи  $x_n = x_{\text{кн}}$ ) і подальші розрахунки провадимо для кожного цього значення масової частки води.

6. Розраховуємо значення швидкості випаровування розчину кислоти  $w_i$  по рівнянню (3.2).

7. Визначаємо значення  $Nu_{di}$  по рівнянню (4.24) і обчислюємо коефіцієнти масовіддачі, використовуючи вираз

$$\beta_i = \frac{Nu_{di} \cdot D}{\delta} \cdot \frac{\mu_{\text{в}}}{RT_{\Gamma}}, \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$$

При цьому коефіцієнт дифузії пари води в повітря обчислюємо по формулі

$$D = D_0 \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T_{\Gamma}}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}, \text{ м}^2/\text{с}$$

приймаючи коефіцієнт дифузії за температури  $0^{\circ}\text{C}$  та тиску 760 мм рт. ст. рівним  $D_0 = 21,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

8. Обчислюємо вологовміст газової фази  $d_{\Gamma i}$  з його складової ( $d_{\Gamma i} - d_{\Gamma 0}$ ) відповідно до виразу

$$d_{\Gamma i} = (d_{\Gamma i} - d_{\Gamma 0}) + d_{\Gamma 0}, \text{ кг вод/кг сух. пов.}$$

Складову вологовмісту визначаємо розв'язуючи квадратне рівняння (4.18).

9. Використовуючи рівняння (4.27) розраховуємо число  $Nu_i$  і, прийнявши коефіцієнт теплопровідності газової фази  $\lambda_{\Gamma}$  по повітря, визначаємо коефіцієнт тепловіддачі у газову фазу



$$\alpha_i = \frac{Nu_i \lambda_{\Gamma}}{\delta}, \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{гр}}.$$

10. Уточнюємо значення температури  $t_{\Gamma i}$  за рівнянням (4.30), виражаємо її як функцію  $t_{\Gamma i} = f(x)$ .

11. На основі уточнених значень температури газової фази за відповідними формулами перераховуємо:

– коефіцієнт дифузії пари води в повітря

$$D_i = D_0 \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T_{\Gamma i}}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}, \text{ м}^2/\text{с};$$

– коефіцієнт масовіддачі

$$\beta_i = \frac{Nu_{Di} \cdot D_i}{\delta} \cdot \frac{\mu_{\text{в}}}{RT_{\Gamma i}}, \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}};$$

– коефіцієнт тепловіддачі

$$\alpha_i = \frac{Nu_i \lambda_{\Gamma i}}{\delta}, \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{гр}}.$$

12. Приймаючи у формулі (5.11)  $a = 1$  обчислюємо значення парціального тиску водяної пари в газовій фазі  $P_{\text{в}i}$ .

13. Розраховуємо, використавши рівняння (5.7), значення масової частки води в парах компонентів розчину кислоти  $y_{\text{в}i}$  (при розрахункових значеннях  $y_{\text{в}i} > 1$  приймаємо  $y_{\text{в}i} = 1$ ).

14. Розраховуємо підінтегральну функцію  $f$  рівняння (5.6), використовуючи для цього вираз (5.12).

15. Обчислюємо інтеграл (5.13) для значень  $x_i$ :  $x_0, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$ . Для цього застосовуємо метод наближеного інтегрування за формулою прямокутників [154]:

$$J(x_0) = \frac{x_0 - x_n}{n} \cdot f(x_0),$$

$$J(x_1) = \frac{x_0 - x_n}{n} \cdot [f(x_0) + f(x_1)],$$

$$J(x_2) = \frac{x_0 - x_n}{n} \cdot [f(x_0) + f(x_1) + f(x_2)],$$

.....

$$J(x_{n-1}) = \frac{x_0 - x_n}{n} \cdot [f(x_0) + f(x_1) + f(x_2) + \dots + f(x_{n-1})].$$

16. Використовуючи значення отриманих інтегралів, за формулою (5.14) для відповідних  $x_i$  визначаємо значення маси розчину кислоти.

17. Розраховуємо підінтегральну функцію  $\varphi$  рівняння (5.4), використовуючи для цього вираз (5.15).

18. Використовуючи зазначений вище метод інтегрування, обчислюємо значення інтеграла (5.16) для масової частки води, що відповідає кінцевій концентрації розчину кислоти

$$J(x_n) = \frac{x_0 - x_n}{n} \cdot [\varphi(x_0) + \varphi(x_1) + \varphi(x_2) + \dots + \varphi(x_{n-1})]$$

19. З виразу (5.17) визначаємо час концентрування розчину  $\tau_n$  до масової частки води в ньому  $x_{\text{кн}} = x_n$ .

20. Час технологічного циклу роботи концентратора визначаємо як

$$\tau_{\text{ц}} = \tau_n + \tau_{\text{д}}, \text{ с,}$$

де  $\tau_{\text{д}}$  – допоміжний час роботи концентратора, який можна виразити як суму наступних складових:

$\tau_{\text{зав}}$  – час завантаження концентратора розчином кислоти, с;

$\tau_{\text{наг}}$  – час нагрівання розчину, с;

$\tau_{\text{ох}}$  – час охолодження розчину, с;

$\tau_{\text{роз}}$  – час розвантаження концентратора, с;

$\tau_{\text{под}}$  – час підготовки до нового циклу, с.

Складові допоміжного часу можуть бути визначені дослідним шляхом або оцінені за допомогою розрахункових залежностей за аналогією з хімічним реактором [158].

21. Продуктивність концентратора по концентрованому розчину кислоти визначаємо за допомогою відомої формули

$$G_{\text{кон}} = \frac{3600L}{\tau_{\text{ц}}}, \text{ кг/годину.}$$

22. Кількість теплоти, необхідної для концентрування, розраховуємо по формулі (4.31).

23. Кількість гріючої пари необхідної для концентрування розчину кислоти обчислюємо з відносин

$$G_{\text{пар}} = \frac{Q\tau_n}{J_{\text{пар}} - J_{\text{конд}}} = \frac{Q\tau_n}{r}, \text{ кг,}$$

де  $J_{\text{пар}}$ ,  $J_{\text{конд}}$  – ентальпії гріючої насиченої пари та, відповідно, конденсату, кДж/кг;  $r$  – теплота паротворення, кДж/кг.

Значення  $J_{\text{пар}}$ ,  $J_{\text{конд}}$  і  $r$  визначаються з довідкових таблиць при відповідних температурах.

Приклад розрахунку концентратора періодичної дії наведений у додатку Д.

#### **6.4.2 Розрахунок концентратора безперервної дії**

На відміну від періодичного процесу концентрування розчину кислоти, процес концентрування в концентраторі безперервної дії, за умов усталеного режиму, характеризується постійністю складу розчину. У цьому випадку вихідними даними для розрахунку будуть ті ж самі величини, що використовувалися при розрахунку концентратора періодичної дії за

винятком того, що замість початкового завантаження розчину  $L_0$  використовується завантаження концентратора  $L$ , замість кінцевої концентрації розчину кислоти, вираженої через масову частку води в розчині – масова частка води в розчині на виході з апарату  $x$ .

Розрахунок проводимо таким чином.

1. Виконуємо пункти 1-4 методики розрахунку періодичного концентратора та, використовуючи значення масової частки води в розчині  $x_{\text{кн}}$  – пункти 6-13. В результаті цього визначаємо значення масової частки води в парах компонентів розчину  $y_{\text{в}}$  (також при розрахункових значеннях  $y_{\text{в}} > 1$ , приймаємо  $y_{\text{в}} = 1$ ).

2. Розраховуємо вхідний потік розчину кислоти використовуючи формулу (5.21), а при необхідності – і вихідний потік за формулою (5.22).

3. Визначаємо годинну продуктивність концентратора по початковій кислоті як

$$G_{\text{кон}} = 3600 \cdot l_0 \text{ кг/годину.}$$

4. Обчислюємо значення потоку теплоти, яка підводиться до розчину кислоти при його концентруванні, використавши рівняння (4.31).

5. Витрату гріючої пари при концентруванні розчину кислоти визначаємо зі співвідношень

$$G_{\text{пар}} = \frac{Q}{J_{\text{пар}} - J_{\text{конд}}} = \frac{Q}{r}, \text{ кг/с}$$

У тому випадку, якщо розрахункове значення продуктивності безперервнодіючого концентратора менше за необхідне, і відсутня можливість збільшення поверхні випаровування розчину за рахунок переходу до іншого типорозміру ємнісного апарата або до іншої конструкції

концентратора, може бути використаний каскадно-ємнісний концентратор. Розрахунки такого концентратора здійснюємо таким чином.

Після завершення вищенаведеного розрахунку збільшуємо значення масової частки води в розчині кислоти, і розрахунки повторюємо доти, доки не буде досягнута задана продуктивність концентратора при визначеній масовій частці води в розчині на виході з нього  $x_1$ . Розрахований концентратор приймаємо за перший ступінь концентрування. Далі, задаючи значення масової частки води в розчині на виході з концентратора другого ступеня концентрування, розраховуємо цей концентратор при узгодженні його вхідного потоку з вихідним потоком першого концентратора і визначаємо масову частку води в розчині кислоти на виході з другого ступеня концентрування  $x_2$ . При необхідності вводиться третій ступінь концентрування і т.д., поки не буде досягнуте значення масової частки води в розчині кислоти близьке до заданого  $x$ .

Приклад розрахунку каскадно-ємнісного концентратора безперервної дії наведений у додатку Ж.

Проведені розрахунки показали, що питомі енергозатрати ємнісного концентратора, з протоком нейтрального газу та за умов зовнішнього підведення теплоти, сумірні з промисловим концентратором барботажного типу, у якому кислота нагрівається топковими газами [92].

Перевагою даного варіанту концентрування розчину сульфатної кислоти є можливість проведення процесу за умов значно більш низьких температур теплоносія, що дозволяє відмовитись від дефіцитних видів палива (природного газу, мазуту) і перейти на альтернативні види енергії.

Апаратурне оформлення може бути здійснено на базі типового обладнання. Низька температура нагріву сульфатної кислоти зменшує її розкладання і, відповідно, знижує втрати кислоти та викиди з'єднань сірки в оточуюче середовище.

## 6.5 Висновки до розділу 6

1. Розроблено варіанти апаратурного оформлення періодичного та безперервного процесів концентрування розчину сульфатної кислоти включаючи каскадно-ємнісний варіант на основі типового емальованого збірника. Для збільшення продуктивності запропоновано конструкцію концентратора плівкового типу з перехресним потоком нейтрального газу.

2. На основі результатів експериментальних досліджень та моделювання розроблено методики розрахунку періодичного і безперервного процесів концентрування розчину сульфатної кислоти в ємнісних концентраторах з протоком нейтрального газу та за умов зовнішнього підведення теплоти.

3. Оцінка енерговитрат запропонованого способу концентрування розчину сульфатної кислоти і співставлення з існуючим у промисловості способом показала їх сумірність. Перевагою даного способу є можливість використання низькотемпературних теплоносіїв, що дозволяє відмовитись від дефіцитних видів палива (природного газу, мазуту) та перейти на альтернативні джерела енергії, а також використання типового обладнання, що випускається промисловістю, зменшення втрат кислоти внаслідок її розкладання та шкідливих викидів в оточуюче середовище.

## ЗАГАЛЬНІ 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, здобуті в дисертаційній роботі, полягають у наступному.

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), не є фіксованою величиною і, за розглянутих умов концентрування, змінюється від 0,202 до 0,340. В 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  $100^\circ\text{C}$  і більше міняє 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: в 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. В 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 апаратурного 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 емнісному концентраторі.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия: В 5Т.: Т.2. М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.
2. Лаптев А. Г., Николаев Н. А., Башаров М. М. Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. М.: Теплотехник, 2011. 335 с.
3. Хащенко А. А. О процессе генерации пара и его влиянии на теплообмен при насыщенном кипении жидкостей в условиях естественной конвекции: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук. Ставрополь, 2002. 21 с.
4. Воробьев И. И., Хащенко А. А. Экспериментальные исследования по определению значений скорости испарения и кипения жидкостей. URL: [https://nauchforum.ru/archive/MNF\\_nature/2.pdf](https://nauchforum.ru/archive/MNF_nature/2.pdf).
5. Патент 2642560РФ, МПК В01D3/34. Способ перегонки жидкостей в среде инертного газа / Р. Н. Хамидуллин; Патентообладатель: ООО «НПО Пылеочистка»: заявл. 26.04.2016; опубл. 25.01.2018.
6. Болотов Н. Н. Усовершенствование методов определения испарения с неизученных и проектируемых водоемов: дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук. Л.: 1984. 214 с.
7. Попов В. А., Рындин А. Н. Математические модели испарения. *Научный журнал Кубан. гос. аграрн. ун-та*. 2006. №1(17). С. 1–6.
8. Чикуров А. В., Матвеев Д. С., Харисов Р. М., Хуснияров М. Х. Разработка модели оценки массы взрывоопасного облака для системы поддержки принятия решений в аварийных ситуациях на опасных производственных объектах нефтегазовой отрасли. *Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело"*. 2013. №1. С.487-497. URL: [http://ogbus.ru/authors/ChikurovAV/ChikurovAV\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/ChikurovAV/ChikurovAV_1.pdf).
9. Papanikolaou E., Heitsch M., Baraldi D. Validation of a numerical code for the simulation of a short-term CO<sub>2</sub> release in an open environment: effect of

wind conditions and obstacles. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 190. p. 268–275.

10. Kawamura P. I., Mackay D. The evaporation of volatile liquids. *Journal of Hazardous Materials*. 1987. Vol. 15. p. 343–364.

11. Салин А. А. Методика прогнозирования последствий аварийных проливов бинарных растворов: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук. Казань, 2013. 20 с.

12. Галеев А. Д., Поникаров С. И. Оценка влияния профиля местности на формирование зон взрывоопасных концентраций при испарении нефти с поверхности аварийного пролива. *Нефтяное дело*. 2010. URL:<http://www.ogbus.ru>.

13. Методика по нормированию и определению выбросов вредных веществ в атмосферу. М.: ОАО НК Роснефть, 2004. 21 с.

14. Тимофеев А. Ф., Ягуд Ю. Техника безопасности при хранении, транспортировании и применении хлора. М.: Принтер, 1996. 519 с.

15. Örvös M., Szabó V., Poós T. Rate of evaporation from the free surface of a heated liquid. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2016. Vol. 57. p. 1108–1117.

16. Каминский В. А., Обвинцева Н. Ю. О режимах испарения бинарных растворов. *Теор. основы хим. технол.*. 2007. Т. 41, №5. С. 536–542.

17. Люлин Ю. В., Кабов О. А. Измерение массовой скорости испарения в горизонтальном слое жидкости, частично открытом в движущийся газ. *Письма в ЖТФ*. 2013. Т.39, №17. С. 88–95.

18. Бадикова А. Д. Разработка комплексной технологии переработки отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами. *Вестник Башкирского университета*. 2012. т.17, №4. С. 1739–1744.

19. Ковалев О. П. Тепломассообмен в контактных пленочных аппаратах судовой утилизации опреснительной установки на дымовых газах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук. Астрахань, 2013. 24 с.

20. Кабова Ю. О., Кузнецов В. В., Кабов О. А. Влияние температурной зависимости физических свойств жидкости на течение и испарение пленки, увлекаемой потоком газа в микроканале. *Докл. АН РФ*. 2015. Т. 462, №5. С. 536–539.
21. Кульчицкий А. В. Математическое моделирование процессов испарения в многокомпонентных средах: дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук. М.: 1999.–221 с.
22. Титарев В. А., Шахов Е. М. Теплоотдача и испарение с плоской поверхности в полупространство при внезапном повышении температуры тела. *Механика жидкости и газа*. 2002. №1. С. 141–153.
23. Волчков Э. П., Леонтьев А. И., Макарова С. Н. Температура инверсии при адиабатическом испарении жидкости в паровоздушную смесь. *Теплофизика и аэромеханика*. 2007. Т. 14, №4. С. 521–533.
24. Володин О. А. Теплообмен и кризисные явления при пленочном течении бинарной смеси хладонов на гладких и структурированных поверхностях: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз. мат. наук. Новосибирск, 2014. 27 с.
25. Егорова Н. В. Тепломассообмен при испарении и конденсации в аппаратах контактного типа: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук. М., 2005.
26. Ключев Н. И., Мурышкин А. В., Лагно О. Г. Массоперенос при пленочном испарении жидкого кислорода в плоском канале. *Вестник Сам.ГУ*. 2010. №4. С. 103–108.
27. Mittermaier M., Schulze P., Ziegler F. A numerical model for combined heat and mass transfer in a laminar liquid falling film with simplified hydrodynamics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 70. p. 990–1002.
28. Jocken B. P., Lorenz J. K., Hens-Jorg Bart. Falling film evaporation with polymeric heat transfer surface. *Desalination*. 2013. Vol. 308. p. 56–62.

29. Chinnov E. A., Abdurakipov S. J. Thermal entry length in falling liquid films at high Reynolds numbers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2013. Vol. 56. p. 775–789.
30. LeI V. V., Al-Sibai F., Kneer R. Thermal entry length and heat transfer phenomena in laminar wavy falling films. *Microgravity Science and Technology*. 2009. Vol. 21. p. 215–220.
31. Терехов В. И., Шишкин Н. Е. Испарение капель водных смесей легко- и высококипящих жидкостей в воздушном потоке. *Сб. научных статей "Современная наука"*. 2010. №2(4). С. 220–225.
32. Терехов В. И., Шишкин Н. Е. Температура поверхности испаряющихся капель бинарных растворов. *Ползуновский вестник*. 2010. №1. С. 55–59.
33. Ротинян Е. М. Тепло- и массообмен при испарении многокомпонентных углеводородных жидкостей: дис. канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2001.
34. Долотов А. Е., Кузнецов Г. В., Немова Т. Н. Моделирование процесса испарения несимметричного диметилгидразина в атмосфере земли. *Извест. Томск. политехнич. ун-та*. 2008. Т. 313, №4. С. 23–25.
35. Терехов В. И., Шишкин Н. Е. Экспериментальное исследование испарения капель наножидкости в потоке сухого воздуха. *Сб. научных статей "Современная наука"*. 2011. №2(7). С. 197–200.
36. Chebbi R., Selim M. S. The Stefah problem of evaporation of volatile components from a binary liquid mixtures. *Heat and Mass Transfer*. 2006. Vol. 42. p. 238–247.
37. Lage P. L., Rangel R. H., Hackenberg C. M. Multicomponent heat and mass transfer for flow over a droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1993. Vol. 14. p. 3573–3581.
38. Sazhin S. S. Advanced models of fuel droplet heating and evaporation. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2006. Vol. 32. p. 161–214.

39. Waheed M. A., Henschke M., Pfennig A. Mass transfer by free and forced convection from single spherical liquid drops. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2002. Vol. 45. p. 4507–4514.
40. Анохина Е. В. Исследование процессов испарения и кипения жидкостей. *Журнал технической физики*. 2010. Т. 80, №8. С. 32–37.
41. Carrier O., Shahidzadeh-Bonn N., Zargar R. Evaporation of water: evaporation rate and collective effects. *Journal of Fluid Mechanics*. 2016. Vol. 798. p. 724–784.
42. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М.: Издательство АН СССР, 1961. 396 с.
43. Амиров Р. Я., Гареев Р. Г., Глазунов В. И. Технические системы: (Процессы, конструкции, эффективность). Уфа, Гилем, 2000. 600 с.
44. Реков Ю. В. Анализ условий формирования конденсированных фаз на поверхности кремневых прутков-подложек. *Технологический аудит и резервы производства*. 2012. №6/2(8). С. 19–20.
45. Дринберг С. А. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. 208 с.
46. Ралис Р. В., Яблонский Г. С., Слободов А. А. Определение давления насыщенного пара низколетучих веществ на основе изучения скорости испарения методом термогравиметрического анализа. *Научно - техн. вестник информац. технологий*. 2015. Т. 15, №6. С. 1072–1080.
47. Wunderlich B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin, Springer, 2005. 907 с.
48. Elder J. P. Sublimation measurements of pharmaceutical compounds by isothermal thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*. 1997. Vol. 49. p. 897–905.
49. Pieterse N., Forke W. W. Diffusion-controlled evaporation through a stagnant gas: Estimating low vapour pressures from thermogravimetric data. *Thermochimica Acta*. 2003. Vol. 1. p. 191–198.

50. Слободов А. А., Ралис Р. В., Успенский А. Б. Разработка критериев качества систем и баз термодинамических данных для исследования многокомпонентных физико-химических природных и технологических систем. *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2015. №31. С. 8–12.

51. Марков И. И., Хащенко А. А., Вечер О. В. О скорости испарения жидкости с ее свободной поверхности и с поверхности нагрева. *МОРФ СКГТУ, Северо-кавказ. отдел. технол. наук РФ*. 2002. №6. С. 48–55.

52. Хащенко А. А., Вечер О. В., Дискаева Е. И. Исследование температурной зависимости скорости испарения жидкостей со свободной поверхности и скорости кипения жидкости на твердой поверхности нагрева. *Известия Алтайского гос. ун-та*. 2016. №1(89). С. 84–87.

53. Общие правила взрывобезопасности для взрывоопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств. М.: НТЦ "Промышленная безопасность", 2008. 112 с.

54. Методические указания по оценке последствий аварийных выбросов опасных веществ (РД-03-26-2007). М.: Научно-технический центр по безаварности в промышленности, 2008. 124 с. (27; вып. 6).

55. Хлуднев С. А., Рябчиков С. А., Шумихин А. Г. К вопросу о кинетике испарения опасных веществ с поверхности аварийных проливов на объектах нефтехимического профиля. *Промышленная и экологическая безопасность, охрана труда*. 2007. №4. С. 61–62.

56. Серафимов Л. А., Фролкова А. В. Соблюдение первого закона Коновалова в процессе ректификации с инертным газом. *Вестник МИТХТ*. 2008. №3. С. 45–52.

57. Фролкова А. В. Физико-химические основы ректификации многокомпонентных азеотропных смесей: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук. М.: 2008. 26 с.

58. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980. 520 с.

59. Ластовкин Г. А., Радченко Е. Д., Рудин М. Г. Справочник нефтепереработчика. Л.: Химия, 1986. 649 с.
60. Лотхов И. В., Ланда И. В., Малюсов В. А. Влияние кинетики на селективность процесса испарения. *Докл. Акад. наук СССР*. 1984. Т. 275, №4. С. 934–937.
61. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
62. Романков П. Г. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1990. 384 с.
63. Липатов Д. А. Динамика нестационарного испарения в условиях естественной конвекции в газовой фазе: дис. канд. техн. наук. М.: 2006. 163 с.
64. Дильман В. В., Лохтов В. А. Кинетика нестационарного испарения. *Докл. АН РФ*. 2007. Т.416, №4. С. 506–508.
65. Каширская О. А., Лохтов В. А., Дильман В. В. Явление гистерезиса в процессе испарения – конденсации в присутствии инертных газов. *Докл. АН РФ*. 2010. Т.432, №4. С. 496–498.
66. Борадачева Ю. В., Лохтов В. А., Дильман В. В. Кинетика стационарного испарения однокомпонентных жидкостей в инертный газ. *Теор. основы хим. технол.*. 2011. Т.45, №6. С. 615–620.
67. Каширская О. А., Лохтов В. А., Дильман В. В. О различии в скоростях испарения и конденсации в присутствии инертного газа. *Теор. основы хим. технологий*. 2010. Т.44, №5. С. 521–527.
68. Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Роль вязкости в перераспределении диффузионных потоков при испарении. *Журнал физической химии*. 2011. Т. 85, №2. С. 384–387.
69. Dilman V. V., Lotkhov V. A., Kulov N. N., Evaporation dynamics. *Tror. Found. Chem. End.*. 2000. Vol. 34. p. 201–210.
70. McBain G. D., Suehrcke H., Harris J. A. Evaporation from an open cylinder. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2000. Vol. 43. p. 2117–2128.

71. Каширская О. А. Кинетика испарения и конденсации органических веществ и воды в присутствии неконденсирующихся газов: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук. М.: 2010. 18 с.
72. Дильман В. В., Лохтов В. А. Молекулярно-турбулентное испарение в гравитационном поле. *Теорет. основы хим. технолог.*. 2015. Т. 49, №1. С. 107–111.
73. Обвинцева Н. Ю. Моделирование межфазного массопереноса в условиях естественной конвекции: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук. М, 2009. 24 с.
74. Измайлов Ю. Г. Кинетика испарения жидкостей в среде неконденсирующегося газа: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. хім. наук. Челябинск, 1992.
75. Бальчугов А. В., Семенов И. А., Подоплелов Е. В. Массообмен при испарении жидкости в поток газа. *Сб. тр. Анрарск. гос. ун-та*. 2005. №1. С. 38–45.
76. Шпаковский Р. П. Тепломассоперенос при испарении в газовый поток. Н.Новгород: Нижегородский гос. техн. ун-т, 2013. 257 с.
77. Кутателадзе С. С., Боришанский В. М. Справочник по теплопередаче. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1958. 414 с.
78. Солодов А. П. Теплообмен в энергетических установках. URL: <http://www.thermal.ru>.
79. Макаров М. С., Макарова С. Н. Тепломассообмен при адиабатическом испарении бинарных азеотропных растворов. *Теплофизика и аэромеханика*. 2016. Т. 23, №1. С. 23–32.
80. Лыков А. В. Тепломассообмен. М.: Энергия, 1978. 480 с.
81. Дульнев Г. Н. Теория тепло- и массообмена. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1961. 681 с.
82. Нестеренко А. В. Теория тепло- и массообмена. М.: Изд-во АН СССР. 1958. С. 24–29.



83. Берман Л. Д. К кинетике тепло- и массообмена в газовой фазе при интенсивном испарении жидкости. *Теоретические основы химической технологии*. 1974. Т. 8, №6. С. 811–816.
84. Поникаров А. С. Кинетика многокомпонентной массоотдачи в системах газ(пар)-жидкость. *дис. канд. техн. наук*. Казань, 2016. 147 с.
85. Шпаковский Р. П., Пастухова Г. В. Массопередача при испарении в газовый поток. *Теоретические основы химической технологии*. 1998. Т. 32, №3. С. 256–263.
86. Asano K., Fujita S. Mass transfer for a wide range of driving forces. Evaporation of pure liquids. *Che. Ing. Sci.*. 1971. Volume 26, Issue 8. pp. 1187–1194.
87. Бармакова Т. В. Особенности испарения многокомпонентных жидких смесей с различными типами гетерогенности в различных геометриях. *автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук*. Тверь, 2003.– 26 с.
88. Шупляк А. Ю., Шкаруппа С. П., Штеренберг А. М. Математическое моделирование массопереноса в процессе испарения многокомпонентных жидкостей. *Вестник Самарского гос. техн. ун-та*. 2013. №3(32). С. 98–109.
89. Ковалев О. П., Ильин А. К. Математическая модель управления процессом контактного теплообмена и экспериментальная проверка ее адекватности. *Вестник Астрах. гос. тех. ун-та*. 2012. №2. С. 81–84.
90. Васильев Б. Т., Отвагина М. И. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1985. 384 с.
91. Малин К. М. Справочник серноокислотчика. М., Химия, 1971. 744 с.
92. Лебедев А. Я. Установки для денитрации и концентрирования серной кислоты. М.: Химия, 1972. 240 с.
93. Лебедев А. Я., Тарасов А. П. Регенерация отработанных смесей азотной и серной кислоты. М.: Домтехника, 1963. 274 с.

94. Амелин А. Г. Производство серной кислоты. М.: Химия, 1967. 472 с.
95. Гиндич В. И., Забелин Л. В., Марченко Г. Н. Производство нитратов целлюлозы. Регенерация отработанных и рекуперированных нитрационных кислотных смесей. М.: НПО "Инфам ТЭН", 1991. 216 с.
96. Семочкин А. С., Хацринов А. И., Хакимов М. Ф. Об особенностях концентрирования серной кислоты в промышленных условиях. *Вестник Казанского техн. ун-та*. 2010. №8. С. 412–414.
97. А. с. 1446106 СССР, МПК С01В17/88. Установка для концентрирования отработанной серной кислоты/ Б. Е. Шенфельд, В. Л. Доманов, А. Г. Хлуднев; заявл. 11.04.86; опубл. 23.12.88, Бюл. Ф 47.
98. А. с. 1152929 СССР, МПК С01В17/88. Способ концентрирования серной кислоты/ А. Д. Марков, К. В. Нейнерт, Б. Т. Васильев; заявл. 26.01.84; опубл. 30.04.85, Бюл. № 16.
99. Никольский В. Е. Разработка и исследование аппаратов погружного горения с многократной инверсией фаз. *Технологический аудит и резервы производства*. 2015. № 4(1). С. 60-64.
100. Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 656 с.
101. Новый справочник химика и технолога. ч. 2 (Проц. и аппараты хим. технологий). С-Пб.: Професионал, 2006.
102. Кутателадзе С. С., Стырикович М. А. Гидродинамика газожидкостных систем. М.: Энергия, 1976. 296 с.
103. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запратов З.Д. Химическая гидродинамика. М.: Квантум, 1996. 336 с.
104. Ненаездников А. Ю. Повышение эффективности атмосферных деаэрационных устройств с барботажными устройствами : дис. канд. Иваново, 2014. 159 с.
105. Шилов М. И., Толстых А. В. Моделирование процессов абсорбции газов в барботажных аппаратах. *Теплофизика и аэродинамика*. 2013. т.20, №5. С. 1–14.

106. Лаптева Е. А., Ишмуратова Л. М. Комплексная оценка массообменных и энергетических характеристик барботажных тарелок. *Молодой ученый*. 2015. №14 (94). С. 157-160.

107. Безродный М. К., Барабаш П. А., Назарова И. А., Тепловые характеристики проточного барботажного слоя контактных утилизаторов теплоты. *Техніч. теплофізич. та промислова теплоенергетика*. 2009. №1. С. 16–26.

108. Шиляев М. И., Толстых А. В., Деренок А. Н. Моделирование тепломассообмена при формировании пузырей в барботажных аппаратах. *Теор. основы хим. технол.*. 2003. Т. 37, №6. С. 575–583.

109. Войков Н. А., Жукова О. П., Лукачева. О. Н. Массоотдача в проточном газожидкостном биореакторе. *Биотехнология*. 2014. №1. С. 62–66.

110. Zhining Z., Zhonghai L. Concentrating dilute sulfuric acid by spray evaporator. *Chemical Engineering and Processing: Procees Intensification*. 2007. V. 46. №12. p. 1310–1316.

111. А. с. 1505896 СССР, МПК С01В17/88. Способ концентрирования серной кислоты/ К. В. Нейперт, В. С. Сущев, А. Г. Шутс; заявл. 06.04.87; опубл. 07.09.89, Бюл. № 33.

112. А. с. 1281511 СССР, МПК С01В17/88. Способ концентрирования серной кислоты/ Р. Г. Сафин, В. П. Андрианов, В. Б. Пузаков; заявл. 24.06.85; опубл. 07.01.87, Бюл. № 91.

113. Махоткин А. Ф., Петров В. И., Халитов Р. А., Махоткин И. А. Новые технологии и аппараты для решения экологических проблем производства энергонасыщенных материалов. *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 41, №1. С. 163–167.

114. Патент 2016842 РФ, МПК С01В17/88. Способ концентрирования серной кислоты/ А. Ф Махоткин, Р. А Халитов, Г. А Иванов, Ф. М Газизов, В. В. Куликов, И. Р. Заринов, В. И. Локтев; Патентообладатель: Казанский гос. технол. университет; заявл. 18.06.1991; опубл. 30.07.1994.

115. Патент 2414419 РФ, МПК С01В17/88. Колонна для концентрирования кислот/ В. В. Наместников, И. В. Кривенко, М. Ф. Хамиков, В. Ю. Смирнов, А. С. Фетхеев; Патентообладатель: ООО "Бизон" (RU); заявл. 25.05.2009; опубл. 20.03.2011.

116. Забелин Л. В. Очистка воздуха от кислотных выбросов в производствах нитратов целлюлозы. *Известия Томского политехнического университета*. 2003. т.306, №1. С. 83–88.

117. Патент 2071804 РФ, МПК [B01D3/30](#), Массообменная колонна вихревого типа/ Р.А. Халитов, З.Г. Фаттахов, В.В. Куликов, А.Ф. Махоткин, И.Р. Зарипов, Ф.М. Газизов, Г.А. Иванов; Заявл. 1992-04-01; Опубл. 20.01.1997.

118. Тананайко Ю. М., Воронцов Е. Г. Методики расчета и исследования пленочных процессов. К.: Техника, 1975. 312 с.

119. Олевский В. М., Ручинский В. Р., Кашников А. Л., Чернышов В. И. Пленочная тепло и массообменная аппаратура. М.: Химия, 1988. 240 с.

120. Холпанов Л. П., Шкадов В. Я. Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела. М.: Наука, 1990. 271 с.

121. Патент 2198135 РФ, МПК С01В17/88. Способ концентрирования серной кислоты/ П. Шоубюс; Патентообладатель: Хальдар Топсеэ.

122. Патент 2500449 РФ, МПК В01D1/22 Способ выпаривания текучих продуктов и устройство для его осуществления / В. Г. Макаренко; Заявл. 2012-06-14; Опубл. 10.12.2013.

123. Семочкин А. С., Хацринов А. И., Хакимов М. Ф. Применение СВЧ-излучения для концентрирования серной кислоты в вакууме. *Вестник Казанского техн. ун-та*. 2010. №8. С. 410–411.

124. А. с. 947036 СССР, МПК С01В17/88. Способ концентрирования отработанной серной кислоты/ Г. А. Ароян, В. С. Джамалян, Л. А. Меликсетян; Патентодержатель: завод "Армхрусталь"; заявл. 27.05.80; опубл. 30.07.82. Бюллетень № 28.

125. Патент 2187565 РФ, МПК C22B9/04, F27B14/04. Способ и устройство для испарения компонентов из многокомпонентных смесей и многокомпонентных систем/ М. Рашке, В. Гой, Ф. Хуго; №2000102939/02; заявл. 04.02.2000; опубл. 20.08.2002.

126. Свентославский В. В. Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 243 с.

127. Коган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 432 с.

128. А. с. 1212934 СССР, МПК C01B17/88. Способ концентрирования серной кислоты/ П. А. Никифоров, С. Д. Данилов, В. В. Смирнов; заявл. 12.06.1984; опубл. 23.02.1986.

129. Патент 2042611 РФ, МПК C01B17/88. Способ концентрирования серной кислоты/ В. А. Титушкин, В. Г. Кокшаров; Восточный НИ углехимический институт. №5038768/26; заявл. 20.04.1992; опубл. 27.08.1995.

130. Патент 2544698 РФ, МПК B01D3/14. Устройство для ректификационной перегонки жидкой фракции смеси в токе носителя/ В. В. Романов, В. И. Тихонов; патентодержатель: ООО"Прима" (RU).

131. Патент RU2010127741A. Способ и устройство для производства концентрированной серной кислоты/ М. Ликке, М. Майлхольм, П. Морсинг; Патентодержатель: Хальдор Топсеэ А/С; заявл. 06.07.2010; опубл. 27.04.2015.

132. Патент на корисну модель №97392 Україна, МПК C01B17/88. 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.

133. Тхоржевский В. П. Автоматический контроль в производстве серной кислоты, фосфорных и сложных удобрений. М.: Химия, 1980. 184 с.

134. Методика выполнения измерений массовой концентрации аэрозоля серной кислоты в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом. С.-Пб.: НППФ "Энергосистема", 1997. 12 с.

135. ГОСТ Р ИСО 21438-1-2011. Воздух рабочей зоны. Определения неорганических кислот методом ионной хроматографии. ч.1. Нелетучие кислоты (серная и фосфорная). М.: Стандартиформ, 2012.

136. Козуб П. А., Мирошниченко В. В., Козуб С. Н. Использование методов pH-метрии для определения концентрации сильных кислот. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2011. №4. С. 52–56.

137. Волков А. Жарский И. Справочник по аналитической химии. Минск, Букмастер, 2005. 320 с.

138. Продукты химические жидкие. Методы определения плотности/Сб. ГОСТов – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.

139. Лазарев А. И., Харламов И. П., Яковлев Г. Я., Яковлева Е. Ф. Справочник химика аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.

140. Сусленикова В. М., Киселева Е. К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1978. 184 с.

141. ГОСТ 4517-87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе. М.: Стандартиформ, 2008. 35 с.

142. 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.

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

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

145. 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, pp. 344–348.

146. Романько С. Н., Лукашев В. К. Определение параметров математической модели процесса концентрирования серной кислоты испарением в поток нейтрального газа. *Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету ТеСЕТ (Суми, 18-21 квітня 2017р.)*. Суми: СумДУ, 2017.– С.112-113.

147. Лукашев В. К., Романько С. Н., Серeda 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.

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

149. Лукашев В. К., Романько С. Н., Тимофеев С. В. Моделювання процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу. *Вопросы химии и химической технологии*. 2017. №5. С. 42–48.

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

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

152. Бучковец С. А., Романько С. Н., Тимофеев С. В. Определение коэффициента массоотдачи при концентрировании серной кислоты испарением в токе воздуха. *Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи: матеріали II Всеукраїнської науково-методичної конференції. (Шостка, 20 квітня 2017р.)*. Суми: СумДУ, 2017. С. 33–35.

153. 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.

154. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике М.: Наука, 1965. 608 с.

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

156. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивной среде химических производств. М.: Химия, 1975. 816 с.

157. Каталог емальованого обладнання ГК Evrohimmash К. О. URL: <http://www.euromash.kiev.ua>.

158. Соколов Н. В. Машины и аппараты химических производств: Примеры и задачи. Л.: Машиностроение, 1982. 384 с.

159. Lonahlia-Gualos H., Omari L. E., Panday P. K., Artioukhine E. Experimental analysis of the local heat transfer coefficient of falling film evaporation with and without co-current airflow velocity. *Heat and Mass Transfer*. 2005. V. 41, №12. p. 1066–1076.

160. Reza E., Roy J., Timothy A. The analogy between heat and mass transfer in low temperature cross flow evaporation. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2017. Vol. 86. p. 126–130.



161. Георгалина Е. Р., Кириллов В. И., Ситник В. А. Исследование процессов контактной обработки жидкостей и газов в аппаратах пленочного типа при перекрёстном контактировании. *Тр. Одес. политех. ун-та*. 2001. №2.

162. Городилов А. А. Интенсификация процесса тепломассообмена в контактных аппаратах с регулируемой насадкой: дис. канд. техн. наук. М, МАМИ, 2016. 141 с.

163. Чернобыльский И. И., Тананайко Ю. М. Сушильные установки химической промышленности. К.: Техніка, 1969. 280 с.

## ДОДАТКИ

## Додаток А

### Список публікацій здобувача

#### 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.

2. Лукашов В. К., Романько С. М., Тимофіїв С. В. Моделювання процесу концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу. *Вопросы химии и химической технологии*. 2017. №5. С. 42–48.

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.

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

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

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.

## Наукові праці, які засвідчують 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 промисловому 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.

## Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ  
 Директор Державного  
 науково-дослідного інституту  
 хімічних продуктів



к.т.н. В.В.Щербань

2018 р.

## АКТ

впровадження результатів кандидатської дисертаційної роботи  
 Романька Сергія Миколайовича на тему «Процес концентрування розчину сульфатної  
 кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за зовнішнього підведення теплоти»

Комісія у складі:

Гончаренко І.Р. головний інженер	- голова комісії
Батурін В.П. заст. головного інженера з організації спецвиробництв, начальник відділу	- член комісії
Марченко О.А. начальник технологічної лабораторії	- член комісії

цим актом підтверджує, що результати дисертаційної роботи Романька С.М. «Процес концентрування розчину сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за зовнішнього підведення теплоти», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук прийняті у розробку директивного технологічного процесу та проектування фази регенерації відпрацьованої кислотної суміші виробництва нітратів целюлози. Результати зазначеної дисертаційної роботи дозволяють спростити обладнання фази регенерації відпрацьованої кислотної суміші, а також відмовитись від дефіцитного палива – природного газу.

Гончаренко І.Р.

Батурін В.П.

Марченко О.А.



## Додаток В

ЗАТВЕРЖДУЮ

Директор Шосткинського інституту  
Сумського державного університету

Н.О. Гугай

2018 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес результатів дисертаційної роботи  
Романька Сергія Миколайовича на тему «Процес концентрування розчину  
сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу за зовнішнього  
підведення теплоти»

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Романька Сергія Миколайовича на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук впроваджені у навчальний процес та застосовуються при викладанні дисциплін

«Процеси та апарати хімічних виробництв» для студентів, які навчаються зі спеціальностей 133 «Галузеве машинобудування» та 161 «Хімічні технології та інженерія», дисципліни «Технологія виробництва високомолекулярних сполук» для студентів які навчаються зі спеціальності «Хімічні технології та інженерія». Зокрема, у навчальному процесі впроваджено запропоновані Романьком С.М.:

– математичне описання тепло і масопереноса при концентруванні розчинів важколетючих рідин випаровуванням у потік нейтрального газу (дисципліна «Процеси і апарати хімічних виробництв», тема «Масообмінні процеси»);

– методики розрахунку та пропозиції щодо апаратного оформлення процесу концентрування сульфатної кислоти випаровуванням у потік нейтрального газу (дисципліна «Технології виробництва спеціальних високомолекулярних сполук», тема «Виробництво нітратів целюлози»).

Завідувач кафедри  
хімічної технології  
високомолекулярних сполук  
д.т.н., проф.

В.К. Лукашов

Доцент кафедри  
хімічної технології  
високомолекулярних сполук  
к.т.н.

В.В. Банішевський

Старший викладач кафедри  
хімічної технології  
високомолекулярних сполук  
к.х.н.

С.В. Тимофіїв

## Додаток Д

### Приклад розрахунку ємнісного концентратора розчину сульфатної

#### кислоти періодичної дії

#### Вихідні дані

Основний елемент концентратора – типовий емальований збірник

СЕНВ (ООО « Єврохіммаш К.О., м. Фастів)

- діаметр апарату -  $\delta := 1.8$ , м;

- об'єм апарату -  $V_a := 6.3$ , МЗ;

- початкове завантаження розчину -  $L_0 := 8021.79$ , кг;

- поверхня випаровування -  $F := 2.545$ , м<sup>2</sup>;

– поверхня корпусу апарата, що контактує з навколишнім

середовищем –  $F_c := 2.55$ , м<sup>2</sup>;

– температура концентрування розчину –  $t_k := 170$ , °С;

– умовна швидкість повітря в апараті –  $v := 0.01$ , м/с;

– температура надходячого в апарат повітря –  $t_{20} := 20$ , °С;

– початкова масова частка води у розчині –  $x_0 := 0.4$  ;

– кінцева масова частка води у розчині кислоти –  $x_k := 0.2$  .

#### Параметри навколишнього середовища:

– температура –  $t_{oc} := t_{20}$ , °С;

– відносна вологість –  $\varphi := 0.67$ ;

– атмосферний тиск  $B := 760$ , мм.рт.ст;  $P := 101308$ , Па;



## Продовження додатку Д

– тиск водяної пари за умов навколишнього середовища

$$P_{oc} := 2338.1, \text{ Па};$$

– вологовміст повітря  $d_{oc} := 0.009769$ , кг вод/кг сух.пов.;

– питомий об'єм вологого повітря  $\nu_{oc} := 0.08578$ , м<sup>3</sup>/кг сух.пов.;

- густина повітря  $\rho_{oc} := 1.2047$ , кг/м<sup>3</sup>;

- вязкість повітря  $\mu_{oc} := 18.3 \cdot 10^{-6}$ , Па·с.

### Розрахунок

Розраховуємо:

- критерій Рейнольдса  $Re := v \cdot \delta \cdot \frac{\rho_{oc}}{\mu_{oc}} = 1.184951 \cdot 10^3$  ;

- об'ємну витрату повітря  $V := v \cdot F = 0.02545$  , м<sup>3</sup>/с;

- масову витрату сухого повітря  $G_2 := \frac{V}{\nu_{oc}} = 0.296689$  , кг/с.

Приймаємо температуру газової фази як  $t_2 := \frac{t_K + t_{20}}{2} = 95$  , °С.

Обчислюємо коефіцієнт дифузії

$$D := 21.9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{760}{B} \cdot \left( \frac{273 + t_2}{273} \right)^{1.5} = 0.000034 \text{ , м}^2/\text{с}.$$

Визначаємо (довідкові таблиці) тиск насиченої водяної пари при

$$t_2 = 95 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P_{ен} := 93018, \text{ Па}.$$

## Продовження додатку Д

Визначаємо значення коефіцієнтів

$$w_0 := 1.81 \cdot 10^{-8} \cdot (t_k^{4.41}) \cdot (v^{1.85}) \cdot (t_{20}^{0.18}) \cdot (x_0^3) = 0.002718 \quad ;$$

$$k_w := 0.218 \cdot v^{-0.428} \cdot t_{20}^{-0.074} \cdot x_0^{-1.395} = 4.500975 \quad ;$$

$$K\partial := 2.51 \cdot 10^{-7} \cdot Re^2 \cdot \left( \frac{t_k}{t_{oc}} \right)^{11.9} \cdot x_0^{17.2} = 5.788839 \cdot 10^3 \quad ;$$

$$k_\beta := 335.2 \cdot Re^{-0.163} \cdot \left( \frac{t_k}{t_{oc}} \right)^{-2.42} \cdot x_0^{-2.63} = 6.632531 \quad .$$

Задаємо значення масової частки води в розчині кислоти

$$x := x_k, x_k + 0.01 \dots x_0 \quad .$$

Для кожного значення  $x$  розраховуємо:

– швидкість випаровування

$$w(x) := w_0 \cdot e^{k_w \cdot x}, \text{ м\c;} ;$$

– значення

$$Nu\partial(x) := K\partial \cdot e^{k_\beta \cdot x} ;$$

– коефіцієнт масовіддачі

$$\mu_e := 18 \quad R := 8314 \quad \mu_2 := 29$$

$$\beta(x) := \left( \frac{Nu\partial(x) \cdot D}{\delta} \right) \cdot \left( \frac{\mu_e}{R \cdot (273 + t_2)} \right) .$$

## Продовження додатку Д

Обчислюємо:

- складову вологовмісту газової фази, що утворилась внаслідок

випаровування, приймаючи  $(d_2 - d_{20}) = d(x)$

$$\chi(x) := \left( \frac{\mu_g}{\mu_2} \right) - \left( \frac{\beta(x) \cdot F \cdot (P - P_{вн})}{G_2} \right); \quad q(x) := \beta(x) \cdot F \cdot P_{вн} \cdot \mu_g;$$

$$d(x) := -\frac{\chi(x)}{2} + \sqrt{\left( \frac{\chi(x)}{2} \right)^2 + q(x)}, \text{ кг вод/кг сух. пов.};$$

- значення парціального тиску водяної пари в газовій фазі

$$P_g(x) := \frac{d(x) \cdot \mu_2 \cdot P}{(\mu_g + d(x) \cdot \mu_2)}; \quad P_g(x) := \text{if}(P_g(x) > P_{вн}, 80000, P_g(x))$$

- значення масової частки води в парах компонентів розчину кислоти

$$y(x) := \frac{\beta(x)}{w(x)} \cdot (P_{вн} - P_g(x)) \quad y(x) := \text{if}(y(x) > 1, 1, y(x)) .$$

$$w(x) = \begin{bmatrix} 0.007 \\ 0.007 \\ 0.007 \\ 0.008 \\ 0.008 \\ 0.008 \\ 0.008 \\ 0.009 \\ 0.009 \\ 0.01 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

$$\beta(x) = \begin{bmatrix} 2.443 \cdot 10^{-6} \\ 2.611 \cdot 10^{-6} \\ 2.79 \cdot 10^{-6} \\ 2.981 \cdot 10^{-6} \\ 3.186 \cdot 10^{-6} \\ 3.404 \cdot 10^{-6} \\ 3.638 \cdot 10^{-6} \\ 3.887 \cdot 10^{-6} \\ 4.154 \cdot 10^{-6} \\ 4.439 \cdot 10^{-6} \\ 4.743 \cdot 10^{-6} \\ 5.068 \cdot 10^{-6} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

$$d(x) = \begin{bmatrix} 3.011 \\ 3.125 \\ 3.243 \\ 3.366 \\ 3.493 \\ 3.624 \\ 3.76 \\ 3.901 \\ 4.048 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

$$y(x) = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0.93 \\ 0.775 \\ 0.619 \\ 0.46 \end{bmatrix}$$

$$Nu\partial(x) = \begin{bmatrix} 2.181 \cdot 10^4 \\ 2.331 \cdot 10^4 \\ 2.491 \cdot 10^4 \\ 2.661 \cdot 10^4 \\ 2.844 \cdot 10^4 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

$$P_g(x) = \begin{bmatrix} 8.399 \cdot 10^4 \\ 8.452 \cdot 10^4 \\ 8.503 \cdot 10^4 \\ 8.553 \cdot 10^4 \\ 8.602 \cdot 10^4 \\ 8.649 \cdot 10^4 \\ 8.695 \cdot 10^4 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

## Продовження додатку Д

Обчислюємо інтеграл (5.13)

$$I := \int_{x_k}^{x_0} \frac{1}{y(x) - x} dx = 0.373 \quad .$$

Обчислюємо значення інтеграла (5.16)

$$J := \int_{x_k}^{x_0} \left( \frac{L_0 \cdot e^{-I}}{w_0 \cdot e^{k_w \cdot x}} \cdot \frac{1}{y(x) - x} \right) dx = 1.829 \cdot 10^5 \quad .$$

Визначаємо час концентрування розчину

$$\tau := \frac{J}{F} = 7.187 \cdot 10^4 \quad \text{с.}$$

Продуктивність по розбавленому розчину

$$G := 3600 \cdot \frac{L_0}{\tau} = 401.841 \quad \text{кг/год.}$$

## Додаток Ж

### Приклад розрахунку каскадно-ємнісного концентратора розчину сульфатної

#### кислоти безперервної дії

#### Вихідні дані

Основний елемент концентратора – типовий емальований збірник

СЕНВ (ООО «Єврохіммаш К.О., м. Фастів)

- діаметр апарату -  $\delta := 1.8$ , м;

- поверхня випаровування -  $F := 2.545$ , м<sup>2</sup>;

– поверхня корпусу апарата, яка контактує з навколишнім

середовищем –  $F_c := 2.55$ , м<sup>2</sup>;

#### Параметри навколишнього середовища:

– температура –  $t_{oc} := 20$ , °С;

– відносна вологість –  $\varphi := 0.67$ ;

– атмосферний тиск  $B := 760$ , мм.рт.ст;  $P := 101308$ , Па;

– тиск водяної пари за умов навколишнього середовища

$$P_{oc} := 2338.1, \text{ Па};$$

– вологовміст  $d_{oc} := 0.009769$ , кг вод/кг сух.пов.;

– питомий об'єм вологого повітря  $\nu_{oc} := 0.08578$ , м<sup>3</sup>/кг сух.пов.;

- густина повітря  $\rho_{oc} := 1.2047$ , кг/м<sup>3</sup>;

- вязкість повітря  $\mu_{oc} := 18.3 \cdot 10^{-6}$ , Па·с.

## Продовження додатку Ж

### Розрахунок першої ступені концентрування

Задаємо режимні параметри першої ступені :

- температура концентрування розчину –  $t_{к1} := 170, \text{ } ^\circ\text{C}$ ;
- умовна швидкість повітря в апараті –  $v_1 := 0.01, \text{ м/с}$ ;
- температура надходячого в апарат повітря –  $t_{20} := t_{oc} = 20, \text{ } ^\circ\text{C}$ ;
- початкова масова частка води у розчині –  $x_{01} := 0.4$  .

Задаємо масову частку води у розчині кислоти після першої ступені концентрування –  $x_{к1} := 0.3$  .

Розраховуємо:

- критерій Рейнольдса  $Re_1 := v_1 \cdot \delta \cdot \frac{\rho_{oc}}{\mu_{oc}} = 1.184951 \cdot 10^3$  ;

- об'ємна витрата повітря  $V_1 := v_1 \cdot F = 0.02545$  , м3/с;

- масова витрата сухого повітря  $G_{21} := \frac{V_1}{\nu_{oc}} = 0.296689$  , кг/с.

Приймаємо температуру газової фази як  $t_{21} := \frac{t_{к1} + t_{20}}{2} = 95$  ,  $^\circ\text{C}$ .

Обчислюємо коефіцієнт дифузії

$$D_1 := 21.9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{760}{B} \cdot \left( \frac{273 + t_{21}}{273} \right)^{1.5} = 0.000034 \text{ , м}^2\text{/с.}$$

Визначаємо (довідкові таблиці) тиск насиченої водяної пари при

$$t_{г1} = 95^\circ\text{C}$$

### Продовження додатку Ж

$$P_{\text{вн1}} := 93018, \text{ Па.}$$

Визначасмо значення коефіцієнтів

$$w_{01} := 1.81 \cdot 10^{-8} \cdot (t_{\kappa 1}^{4.41}) \cdot (v_1^{1.85}) \cdot (t_{20}^{0.18}) \cdot (x_{01}^3) = 0.002718 \quad ;$$

$$k_{w1} := 0.218 \cdot v_1^{-0.428} \cdot t_{20}^{-0.074} \cdot x_{01}^{-1.395} = 4.500975 \quad ;$$

$$K\partial_1 := 2.51 \cdot 10^{-7} \cdot Re_1^2 \cdot \left( \frac{t_{\kappa 1}}{t_{oc}} \right)^{11.9} \cdot x_{01}^{17.2} = 5.788839 \cdot 10^3 \quad ;$$

$$k_{\beta 1} := 335.2 \cdot Re_1^{-0.163} \cdot \left( \frac{t_{\kappa 1}}{t_{oc}} \right)^{-2.42} \cdot x_{01}^{-2.63} = 6.632531 \quad .$$

Розраховуємо:

– швидкість випаровування

$$w_1 := w_{01} \cdot e^{k_{w1} \cdot x_{\kappa 1}} = 0.010489 \quad , \text{ м\с;}$$

– значення

$$Nu\partial_1 := K\partial_1 \cdot e^{k_{\beta 1} \cdot x_{\kappa 1}} = 4.233825 \cdot 10^4 \quad ;$$

– коефіцієнт масовіддачі

$$\mu_{\text{в}} := 18 \quad R := 8314 \quad \mu_2 := 29$$

$$\beta_1 := \left( \frac{Nu\partial_1 \cdot D_1}{\delta} \right) \cdot \left( \frac{\mu_{\text{в}}}{R \cdot (273 + t_{21})} \right) = 0.000005 \quad \text{кг/м}^2 \cdot \text{зр} \cdot \text{с.}$$

## Продовження додатку Ж

Обчислюємо:

- складову вологовмісту газової фази, що утворилась внаслідок

випаровування, приймаючи  $(d_2 - d_{20}) = d$

$$\chi_1 := \left( \frac{\mu_g}{\mu_2} \right) - \left( \frac{\beta_1 \cdot F \cdot (P - P_{\text{вн1}})}{G_{21}} \right); \quad q_1 := \beta_1 \cdot F \cdot P_{\text{вн1}} \cdot \mu_g;$$

$$d_1 := -\frac{\chi_1}{2} + \sqrt{\left( \frac{\chi_1}{2} \right)^2 + q_1} = 4.356121 \quad \text{,кг вод/кг сух. пов.};$$

- значення парціального тиску водяної пари в газовій фазі

$$P_{\text{є1}} := \frac{d_1 \cdot \mu_2 \cdot P}{(\mu_g + d_1 \cdot \mu_2)}; \quad P_{\text{є1}} := \text{if}(P_{\text{є1}} > P_{\text{вн1}}, 80000, P_{\text{є1}})$$

- значення масової частки води в парах компонентів розчину кислоти

$$y_1 := \frac{\beta_1}{w_1} \cdot (P_{\text{вн1}} - P_{\text{є1}}) = 1.964558 \quad y_1 := \text{if}(y_1 > 1, 1, y_1) \cdot y_1 = 1$$

Знаходимо:

величину вхідного потоку першої ступені концентрування

$$l_{01} := w_1 \cdot F \cdot \left( \frac{y_1 - x_{\kappa 1}}{x_{01} - x_{\kappa 1}} \right) = 0.187 \quad \text{кг/с.}$$

величину вхідного потоку першої ступені концентрування

$$l_1 := w_1 \cdot F \cdot \left( \frac{y_1 - x_{\kappa 1}}{x_{01} - x_{\kappa 1}} - 1 \right) = 0.16 \quad \text{кг/с.}$$



## Продовження додатку Ж

### Розрахунок другої ступені концентрування

Задаємо режимні параметри другої ступені :

- температура концентрування розчину –  $t_{\kappa 2} := 170, \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- умовна швидкість повітря в апараті –  $v_2 := 0.01, \text{ м/с}$ ;
- температура надходячого в апарат повітря –  $t_{20} := 20, \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- початкова масова частка води у розчині –  $x_{02} := x_{\kappa 1} = 0.3$  ;
- після попередніх розрахунків ( $l_{02} \blacksquare = l_1 \blacksquare$ ) приймаємо –  $x_{\kappa 2} := 0.233$  .

Розраховуємо:

- критерій Рейнольдса  $Re_2 := v_2 \cdot \delta \cdot \frac{\rho_{oc}}{\mu_{oc}} = 1.184951 \cdot 10^3$  ;

- об'ємна витрата повітря  $V_2 := v_2 \cdot F = 0.02545$  , м<sup>3</sup>/с;

- масова витрата сухого повітря  $G_{22} := \frac{V_2}{\nu_{oc}} = 0.296689$  , кг/с.

Приймаємо температуру газової фази як  $t_{22} := \frac{t_{\kappa 2} + t_{20}}{2} = 95$  , °C.

Обчислюємо коефіцієнт дифузії

$$D_2 := 21.9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{760}{B} \cdot \left( \frac{273 + t_{22}}{273} \right)^{1.5} = 0.000034 \text{ , м}^2\text{/с.}$$

Визначаємо (довідкові таблиці) тиск насиченої водяної пари при

$$t_{г2} = 95^{\circ}\text{C}$$

## Продовження додатку Ж

$$P_{вн2} := 93018, \text{ Па.}$$

Визначаємо значення коефіцієнтів

$$w_{02} := 1.81 \cdot 10^{-8} \cdot (t_{к2}^{4.41}) \cdot (v_2^{1.85}) \cdot (t_{20}^{0.18}) \cdot (x_{02}^3) = 0.001147 \quad ;$$

$$k_{w2} := 0.218 \cdot v_2^{-0.428} \cdot t_{20}^{-0.074} \cdot x_{02}^{-1.395} = 6.723511 \quad ;$$

$$K\partial_2 := 2.51 \cdot 10^{-7} \cdot Re_2^2 \cdot \left( \frac{t_{к2}}{t_{oc}} \right)^{11.9} \cdot x_{02}^{17.2} = 41.081394 \quad ;$$

$$k_{\beta 2} := 335.2 \cdot Re_2^{-0.163} \cdot \left( \frac{t_{к2}}{t_{oc}} \right)^{-2.42} \cdot x_{02}^{-2.63} = 14.1341 \quad .$$

Розраховуємо:

– швидкість випаровування

$$w_2 := w_{02} \cdot e^{k_{w2} \cdot x_{к2}} = 0.005494 \quad , \text{ м\с;}$$

– значення

$$Nu\partial_2 := K\partial_2 \cdot e^{k_{\beta 2} \cdot x_{к2}} = 1.106327 \cdot 10^3 \quad ;$$

– коефіцієнт масовіддачі

$$\mu_в := 18 \quad R := 8314 \quad \mu_2 := 29$$

$$\beta_2 := \left( \frac{Nu\partial_2 \cdot D_2}{\delta} \right) \cdot \left( \frac{\mu_в}{R \cdot (273 + t_{22})} \right) = 1.23936 \cdot 10^{-7} \quad \text{кг/м}^2 \cdot \text{гр} \cdot \text{с}.$$

## Продовження додатку Ж

Обчислюємо:

- складову вологовмісту газової фази, що утворилась внаслідок

випаровування, приймаючи  $(d_2 - d_{20}) = d$

$$\chi_2 := \left( \frac{\mu_{\text{в}}}{\mu_2} \right) - \left( \frac{\beta_2 \cdot F \cdot (P - P_{\text{вн2}})}{G_{22}} \right); \quad q_2 := \beta_2 \cdot F \cdot P_{\text{вн2}} \cdot \mu_{\text{в}};$$

$$d_2 := -\frac{\chi_2}{2} + \sqrt{\left( \frac{\chi_2}{2} \right)^2 + q_2} = 0.482547 \quad \text{, кг вод/кг сух. пов.};$$

- значення парціального тиску водяної пари в газовій фазі

$$P_{\text{в2}} := \frac{d_2 \cdot \mu_2 \cdot P}{(\mu_{\text{в}} + d_2 \cdot \mu_2)}; \quad P_{\text{в2}} := \text{if}(P_{\text{в2}} > P_{\text{вн2}}, 80000, P_{\text{в2}})$$

- значення масової частки води в парах компонентів розчину кислоти

$$y_2 := \frac{\beta_2}{w_2} \cdot (P_{\text{вн2}} - P_{\text{в2}}) = 1.098809 \quad y_2 := \text{if}(y_2 > 1, 1, y_2) \cdot y_1 = 1$$

Знаходимо:

величину вхідного потоку другої ступені концентрування

$$l_{02} := w_2 \cdot F \cdot \left( \frac{y_2 - x_{\text{к2}}}{x_{02} - x_{\text{к2}}} \right) = 0.16 \quad \text{кг/с.} \quad l_1 = 0.16 \quad \text{кг/с.}$$

величину вхідного потоку другої ступені концентрування

$$l_2 := w_2 \cdot F \cdot \left( \frac{y_2 - x_{\text{к2}}}{x_{02} - x_{\text{к2}}} - 1 \right) = 0.146 \quad \text{кг/с.}$$

## Продовження додатку Ж

### Розрахунок третьої ступені концентрування

Задаємо режимні параметри третьої ступені:

- температура концентрування розчину –  $t_{к3} := 170, \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- умовна швидкість повітря в апараті –  $v_3 := 0.01, \text{ м/с}$ ;
- температура надходячого в апарат повітря –  $t_{20} := 20, \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- початкова масова частка води у розчині –  $x_{03} := x_{к2} = 0.233$  ;
- після попередніх розрахунків ( $l_{03} = l_2$ ) приймаємо –  $x_{к3} := 0.1873$  .

Розраховуємо:

$$\text{- критерій Рейнольдса } Re_3 := v_3 \cdot \delta \cdot \frac{\rho_{oc}}{\mu_{oc}} = 1.184951 \cdot 10^3 \quad ;$$

$$\text{- об'ємна витрата повітря } V_3 := v_3 \cdot F = 0.02545 \quad , \text{ м}^3/\text{с};$$

$$\text{- масова витрата сухого повітря } G_{23} := \frac{V_3}{\nu_{oc}} = 0.296689 \quad , \text{ кг/с.}$$

$$\text{Приймаємо температуру газової фази як } t_{23} := \frac{t_{к3} + t_{20}}{2} = 95 \quad , \text{ }^\circ\text{C.}$$

Обчислюємо коефіцієнт дифузії

$$D_3 := 21.9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{760}{B} \cdot \left( \frac{273 + t_{23}}{273} \right)^{1.5} = 0.000034 \quad , \text{ м}^2/\text{с.}$$

Визначаємо (довідкові таблиці) тиск насиченої водяної пари при

$$t_{г3} = 95^\circ\text{C}$$

$$P_{вн3} := 93018, \text{ Па.}$$

### Продовження додатку Ж

Визначасмо значення коефіцієнтів

$$w_{03} := 1.81 \cdot 10^{-8} \cdot (t_{\kappa 3}^{4.41}) \cdot (v_3^{1.85}) \cdot (t_{20}^{0.18}) \cdot (x_{03}^3) = 0.000537 \quad ;$$

$$k_{w3} := 0.218 \cdot v_3^{-0.428} \cdot t_{20}^{-0.074} \cdot x_{03}^{-1.395} = 9.565744 \quad ;$$

$$K\partial_3 := 2.51 \cdot 10^{-7} \cdot Re_3^2 \cdot \left( \frac{t_{\kappa 3}}{t_{oc}} \right)^{11.9} \cdot x_{03}^{17.2} = 0.531718 \quad ;$$

$$k_{\beta 3} := 335.2 \cdot Re_3^{-0.163} \cdot \left( \frac{t_{\kappa 3}}{t_{oc}} \right)^{-2.42} \cdot x_{03}^{-2.93} = 42.534782 \quad .$$

Розраховуємо:

– швидкість випаровування

$$w_3 := w_{03} \cdot e^{k_{w3} \cdot x_{\kappa 3}} = 0.003223 \quad , \text{ м\с};$$

– значення

$$Nu\partial_3 := K\partial_3 \cdot e^{k_{\beta 3} \cdot x_{\kappa 3}} = 1.533216 \cdot 10^3 \quad ;$$

– коефіцієнт масовіддачі

$$\mu_g := 18 \quad R := 8314 \quad \mu_2 := 29$$

$$\beta_3 := \left( \frac{Nu\partial_3 \cdot D_3}{\delta} \right) \cdot \left( \frac{\mu_g}{R \cdot (273 + t_{23})} \right) = 1.717582 \cdot 10^{-7} \quad \text{кг/м}^2 \cdot \text{зр} \cdot \text{с}.$$

## Продовження додатку Ж

Обчислюємо:

- складову вологовмісту газової фази, що утворилась внаслідок

випаровування, приймаючи  $(d_2 - d_{20}) = d$

$$\chi_3 := \left( \frac{\mu_6}{\mu_2} \right) - \left( \frac{\beta_3 \cdot F \cdot (P - P_{вн3})}{G_{23}} \right); \quad q_3 := \beta_3 \cdot F \cdot P_{вн3} \cdot \mu_6;$$

$$d_3 := -\frac{\chi_3}{2} + \sqrt{\left( \frac{\chi_3}{2} \right)^2 + q_3} = 0.603754 \quad \text{,кг вод/кг сух. пов.};$$

– значення парціального тиску водяної пари в газовій фазі

$$P_{63} := \frac{d_3 \cdot \mu_2 \cdot P}{(\mu_6 + d_3 \cdot \mu_2)}; \quad P_{63} := \text{if}(P_{63} > P_{вн3}, 80000, P_{63})$$

– значення масової частки води в парах компонентів розчину кислоти

$$y_3 := \frac{\beta_3}{w_3} \cdot (P_{вн3} - P_{63}) = 2.294652 \quad y_3 := \text{if}(y_3 > 1, 1, y_3) \cdot y_3 = 1$$

$$P_{63} = 4.995 \cdot 10^4$$

Знаходимо:

величину вхідного потоку другої ступені концентрування

$$l_{03} := w_3 \cdot F \cdot \left( \frac{y_3 - x_{к3}}{x_{03} - x_{к3}} \right) = 0.146 \quad \text{кг/с.} \quad l_2 = 0.146 \quad \text{кг/с.}$$

величину вхідного потоку третьої ступені концентрування

$$l_3 := w_3 \cdot F \cdot \left( \frac{y_3 - x_{к3}}{x_{03} - x_{к3}} - 1 \right) = 0.138 \quad \text{кг/с.}$$

Продуктивність по розбавленому розчину третьої ступені

концентрування

$$G_3 := 3600 \cdot l_{03} = 525.201 \quad \text{кг/год.}$$