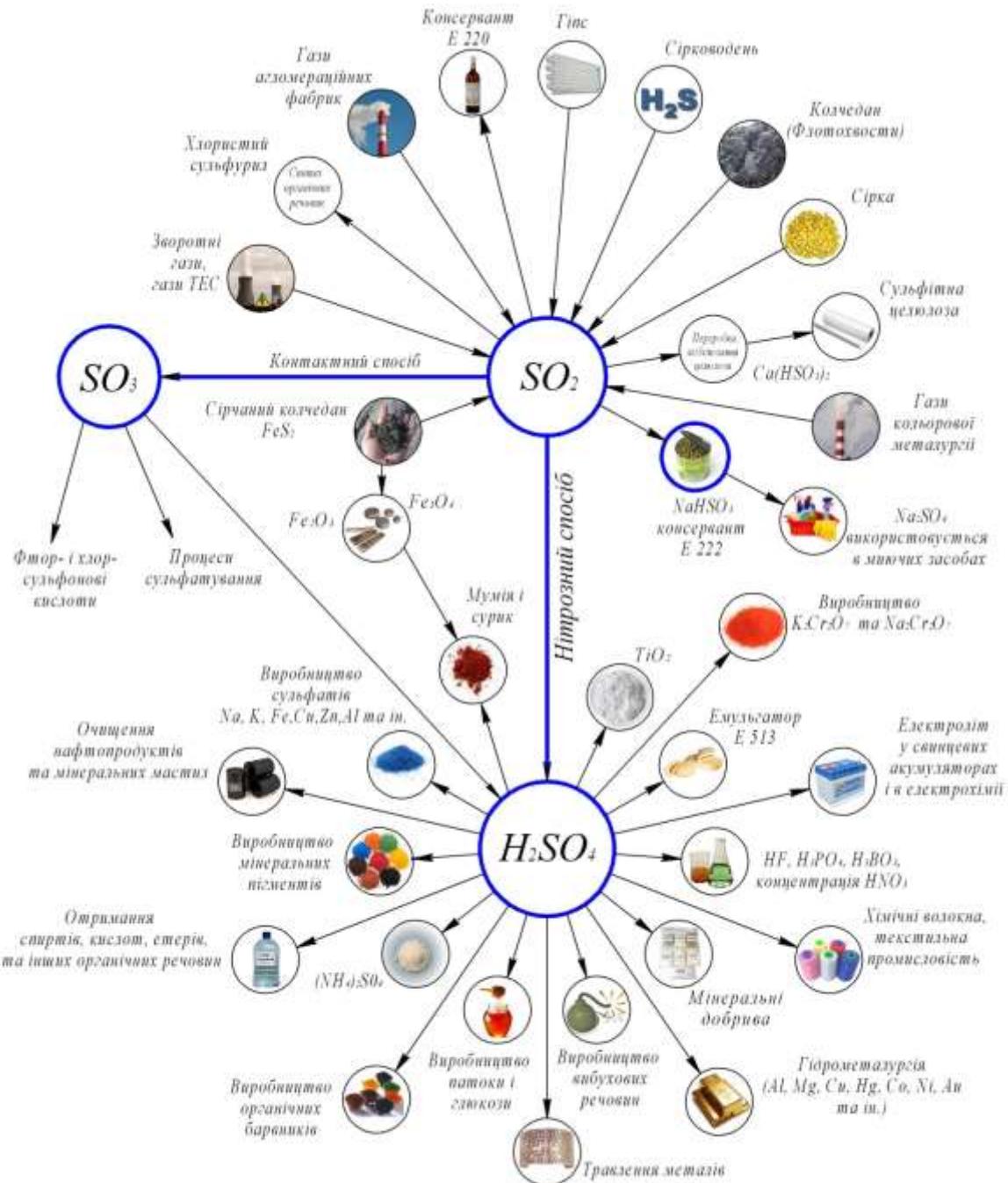


Загальні уявлення про H_2SO_4 .

Галузі використання

сульфатної кислоти



Галузі застосування сульфатної кислоти

Специфічні властивості сульфатної

кислоти:

1. Є майже нелеткою рідиною.

Практичне значення – при використання сульфатної кислоти, за умов навколошнього середовища, не утворюється її пара (на відміну від хлоридної, нітратної), внаслідок чого не руйнується технологічне обладнання - баки, трубопроводи, а також акумулятори.

2. Є сильним електролітом по обох ступенях дисоціації:

$$K_1 > 1000;$$

$$K = 1,5 \cdot 10^{-2}.$$

Практичне значення – зменшенні витрати при застосуванні як речовини-електроліту.

3. Добре поглинає воду та водяну пару.

Практичне значення –

використовується як речовина-осушувач.

4. Сульфатна кислота в концентрованому стані (масова частка більша 80%) за температури навколошнього середовища не взаємодіє з залізом та алюмінієм внаслідок пасивації поверхні цих металів.

Практичне значення – за температури навколошнього середовища транспортувати, перекачувати та зберігати концентровану сульфатну кислоту можна з використанням обладнання, виробленого з дешевих видів чавуну і сталі.

5. Сульфатна кислота містить два елементи, які мають окиснювальні властивості – Гідроген (ступінь окиснення +1) та Сульфур (ступінь окиснення +6). Через це сульфатна кислота (концентрована) може взаємодіяти з металами, які розташовані як ліворуч, так і праворуч Гідрогену в електрохімічному ряді напружень.

Практичне значення – за допомогою сульфатної кислоти можна отримувати солі тих металів, які не розчиняються в інших кислотах.

Наприклад:



(в промисловості це процес може реалізовувати дещо інакше).

6. Сульфур вигляді різних сполук, в тому числі, сульфатів, є біогенним елементом, а також має терапевтичні властивості.

Практичне значення – сірка, сульфатна кислота та її солі використовуються в виробництві людських та ветеринарних фармпрепаратів, а також засобів захисту рослин.

Використання сульфатної кислоти

- В автомобільних акумуляторах.
В стандартних автомобільних акумуляторах використовується сульфатна кислота з густинорою $1,270 +/ - 0,005 \text{ г/см}^3$ – це відповідає масовій частці 40%.

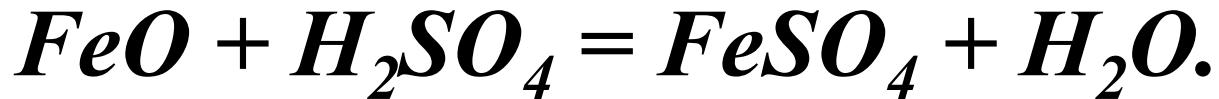
В акумуляторах перебігає зворотна електрохімічна реакція:



Пряма реакція – розряд акумулятора, зворотна реакція – зарядка акумулятора.

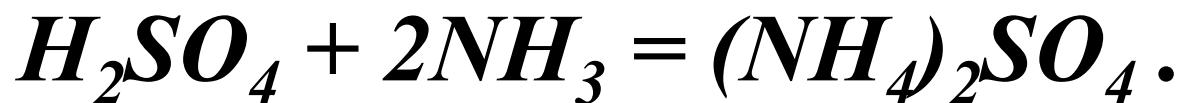
- В металургії заліза

В чавуно- та сталеварінні сульфатна кислота використовується для очищення поверхні металу від оксидних плівок (травлення).



Сульфат заліза використовується як коагулянт для очищення технічних та стічних вод.

- В переробці твердого палива (коксохімічні виробництва) сульфатна кислота використовується для вилучення з коксового газу аміаку:



Сульфат амонію є нітроген-сульфурвмісним мінеральним добривом.

- В нафтопереробних процесах та органічному синтезі.

Сульфатна кислота є:

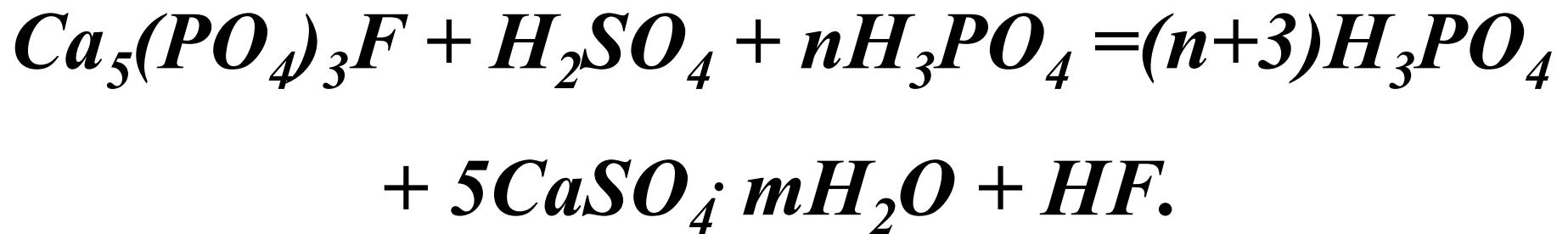
- каталізатором процесів алкілювання та нітрування;
- реагентом в процесах сульфатування;
- засобом для віднімання води та осушування.

- В виробництві катіонообмінних смол.

Сульфатна кислота є реагентом
виробництві сильнокислотних іонітів
типу КУ-2-8:



• В виробництві екстракційної фосфорної кислоти:



- В виробництві мінеральних добрив (простий суперфосфат):



- В виробництві діоксиду титану.
- Для концентрування нітратної кислоти.
- В виробництві вибухових матеріалів.
- В текстильній промисловості.

Загальні відомості про H_2SO_4 полурудні продукти її виробництва

$$\%SO_{\text{загального}} = 0.8163(\% H_2SO_4)$$

$$\% H_2SO_4 = 1.225 (\% SO_{\text{загального}})$$

$$\%SO_{\text{загального}} = 81,63 + 0,1837 (\%SO_{\text{звільного}})$$

$$Q_{\text{утв}} = \frac{2113M}{M+0,2013} + \frac{2,99(t-15)}{M+0,062}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}SO_3}$$

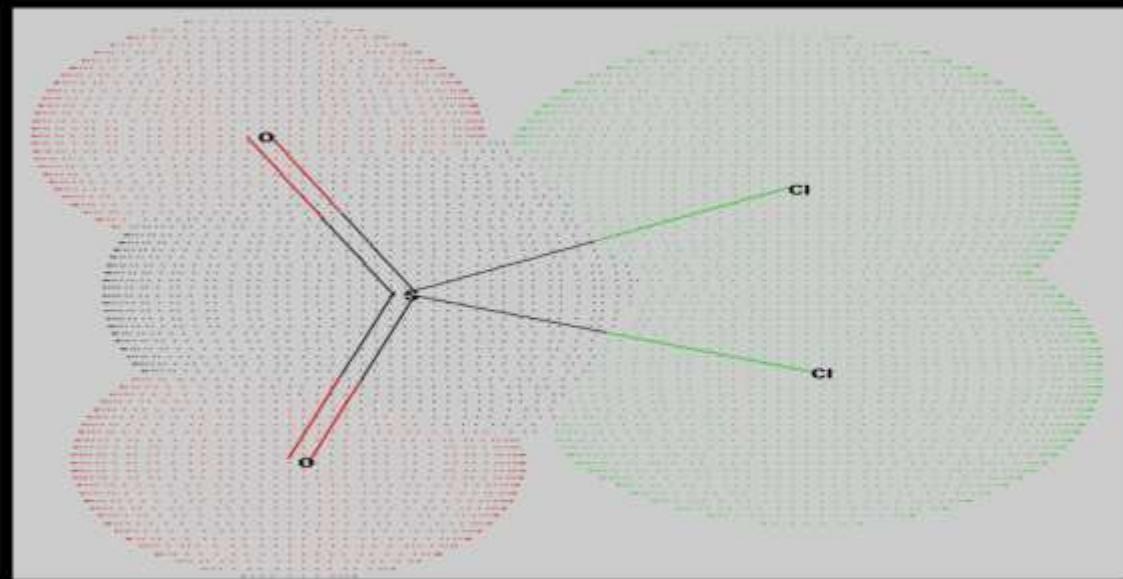
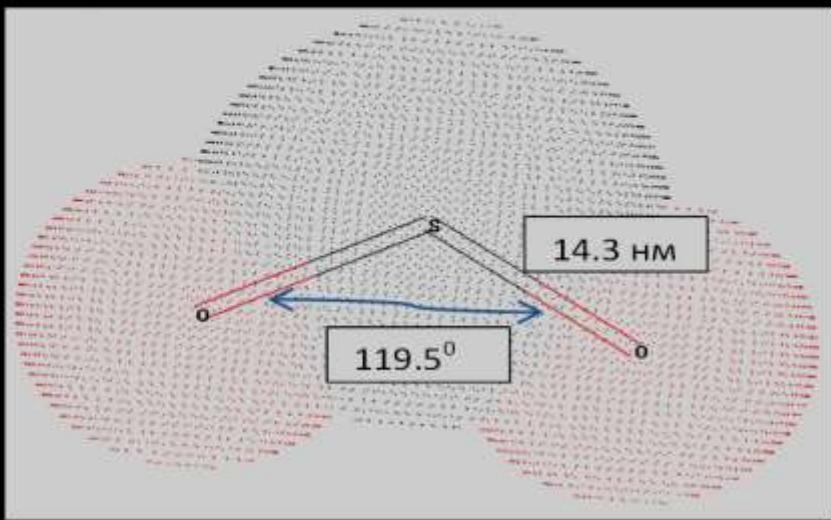
$$M = \frac{100 - C_{SO_3}}{C_{SO_3}}, \frac{\text{кг} H_2O}{\text{кг}SO_3} \quad (C_{SO_3} \Rightarrow \%SO_3)$$

$$Q_{\text{розведення}} = Q_2 - Q_1; \frac{Q_{\text{утворення}}}{1.225} = \frac{\text{кДж}}{\text{кг}SO_3}$$

$$Q_{\text{змішування}} = Q_3(m_1 + m_2) - Q_1m_1 - Q_2m_2$$

Q_i -теплоти розведення 100%-ної H_2SO_4 до концентрацій C_1, C_2, C_3

$$\left[\frac{\text{кДж}}{\text{кг}H_2SO_4} \right]$$



Дипольний момент молекули

Дипольний момент (Д.М.) – D - характеризує електричні властивості молекули як системи заряджених частинок.

У відсутності зовнішнього електричного поля $D=0$, якщо молекула неполярна. Проте в електричному полі напряженістю $E(B/M)$ неполярна молекула має мати індукційний Д.М.: $p=\alpha \cdot E$, де α – поляризуемість молекули.

В полярних молекулах є власний постійний Д.М.. Д.М.= добуток відстані між «центраторами ваги» позитивного і спрямован (умовно) від (-) до (+).

Д.М. [$K_{л} \cdot м$].

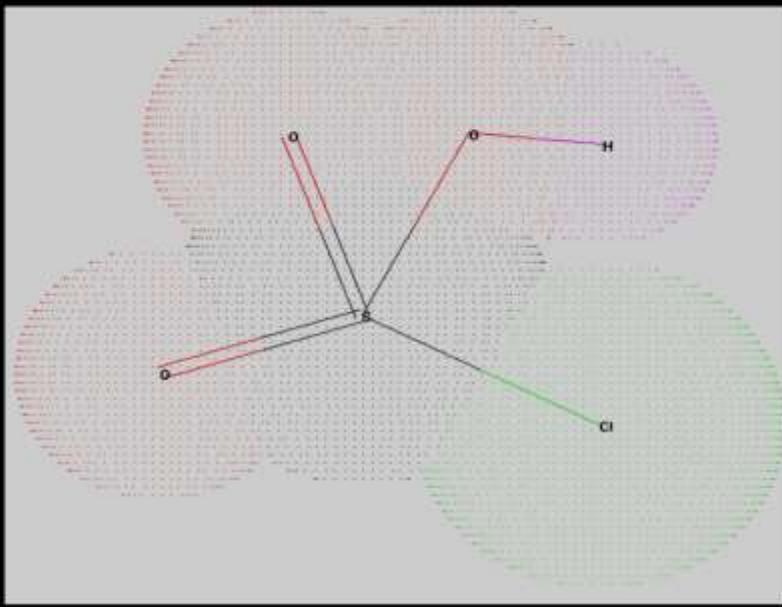
Визначають Д.М. вимірюванням діелектричної проникливості газів і розчинів.

Кожний хімічний зв'язок в молекулах (вилюченням зв'язків між однаковими атомами в одних і тих же електронних станах або з еквівалентним оточенням) має в тій або меншій мірі полярний характер, який залежить від різниці ефективних зарядів атомів зв'язку і, таким чином, хімічного зв'язку завжди приписується деякий Д.М.. Вивчення Д.М. зв'язків дозволяє судити про можливі конфігурації і конформації молекул.

Конфігурація молекули – просторове розташування заступників навколо стеричних центрів (розташування подвійних зв'язків тощо)

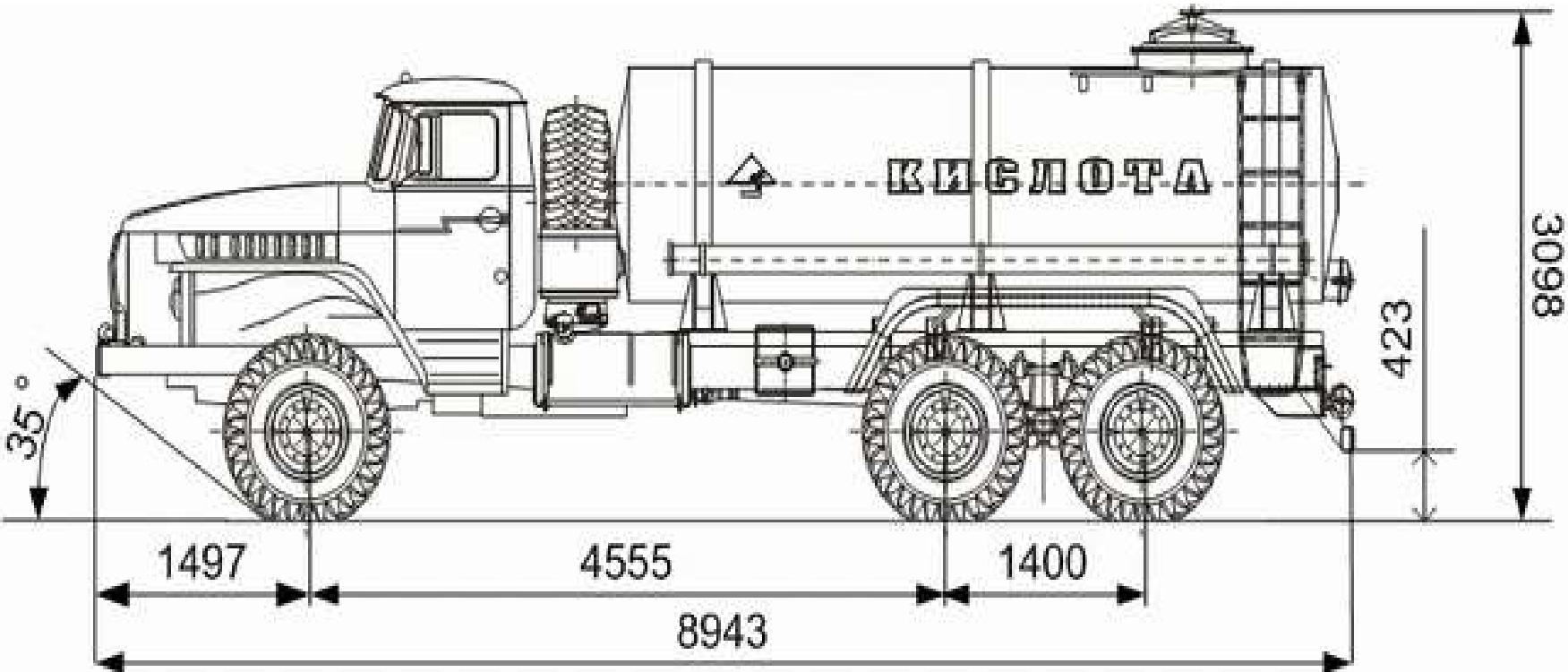
Конформація молекули – різні просторові форми молекули, що виникають при зміні відносної орієнтації окремих її частин в результаті внутрішнього обертання атомів або груп атомів навколо простих зв'язків, вигини зв'язків. При цьому конфігурація молекули залишається незмінною.

Існує декілька конформацій, які відповідають мінімуму енергії (т.зв. конформаційні полімери)



Перекачування сульфатної кислоти

Автотранспорт для перевезення сульфатної кислоти

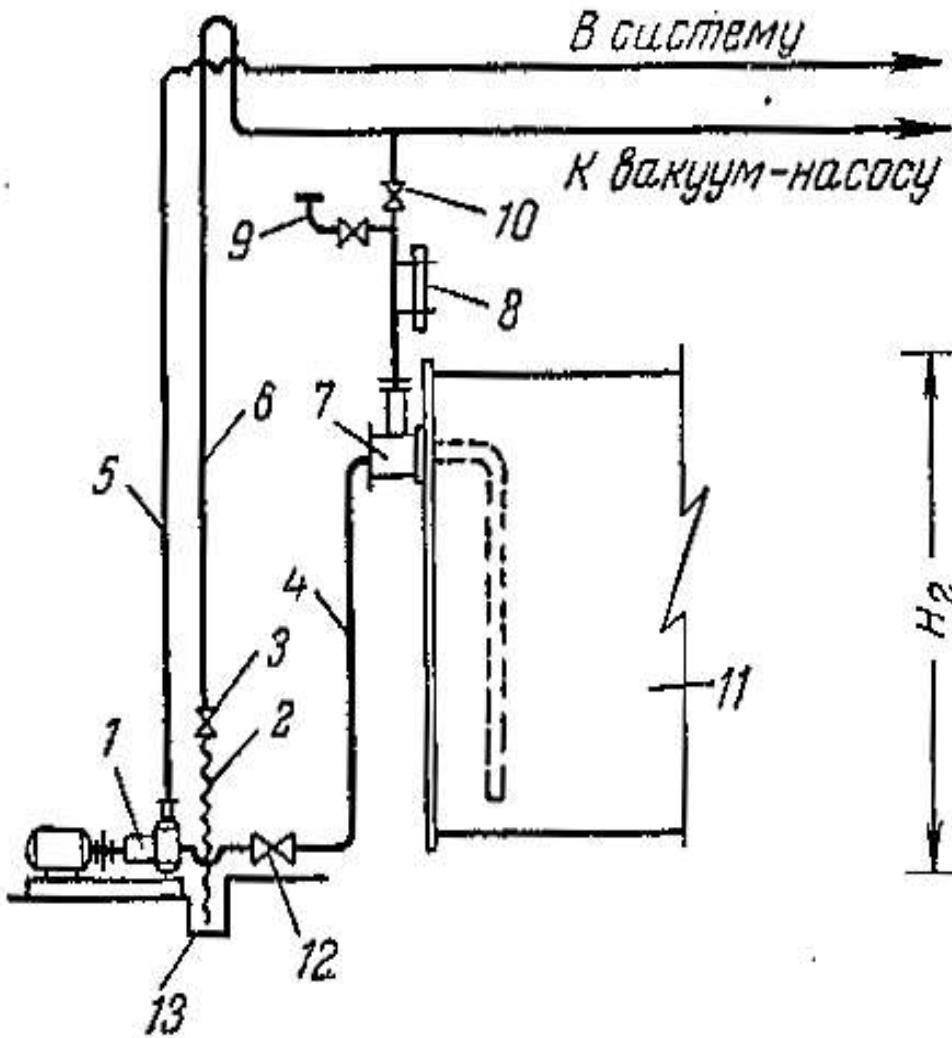


Сифони

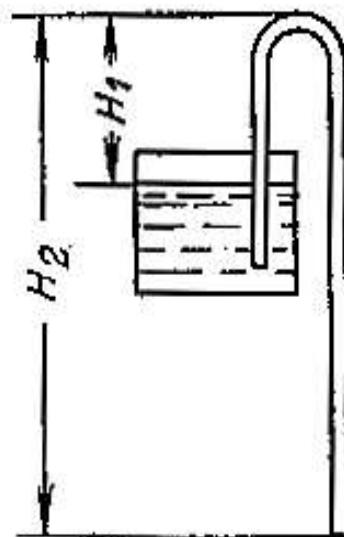
Це вакуумні пристрой, використовуються для викачування кислоти зі збірників, цистерн та інших резервуарів.

При використанні сифонів усувається потреба у використанні випускних пристрой, що розташовані нижче рівня кислоти – таким чином попереджається витікання рідині через негерметичність.

Будова сифону



$$V = \sqrt{\frac{H_2 - H_1}{1 + \sum \xi}} \cdot 2 \cdot g, (m/c).$$



Перекачування сульфатної кислоти в лабораторних умовах



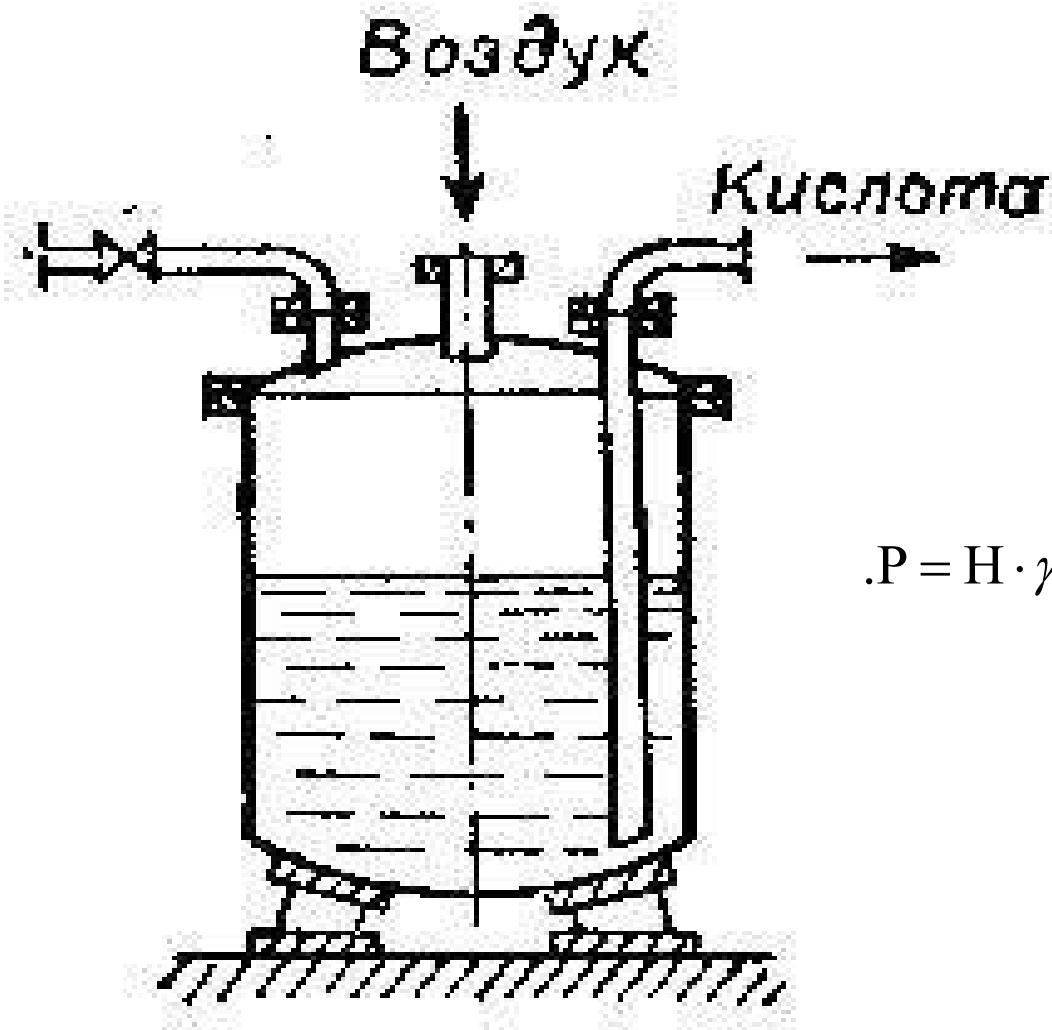
<http://tek-gard.tju.ru>

Flagma.ru

Монтежю (монжюси)

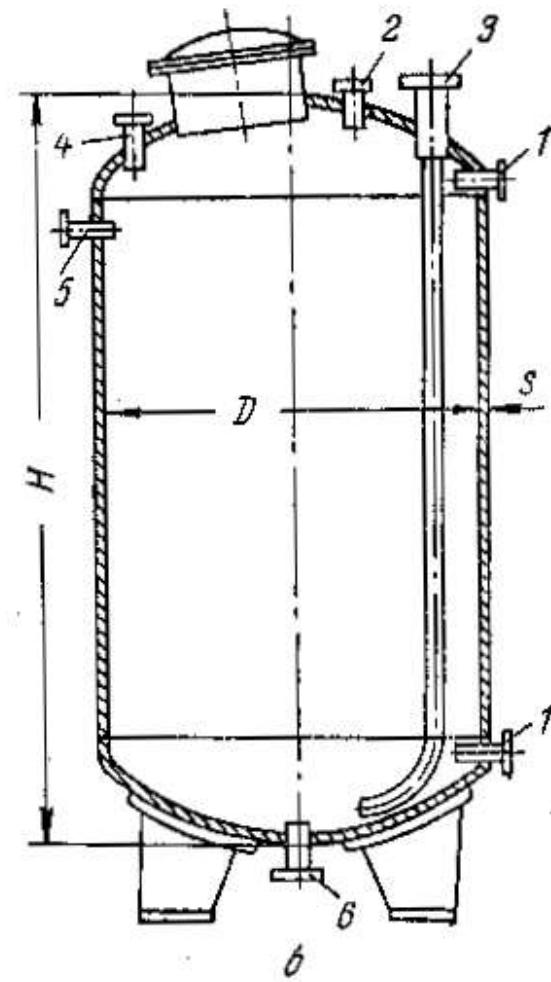
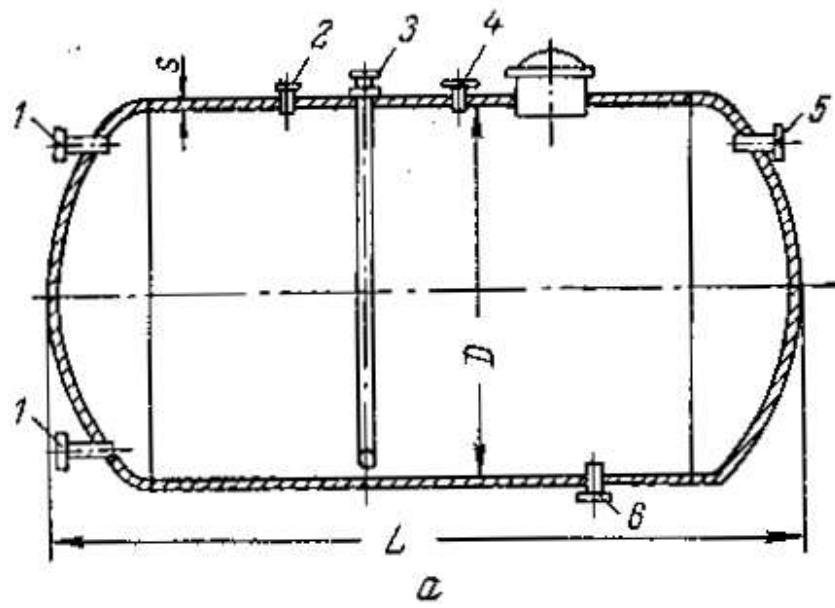
Монжюси (монтежю) (англ. mount juice, букв. сік до гори) – герметичні резервуари для переміщення сульфатної кислоти під тиском стисненого повітря.

Конструкція промислового монжюса

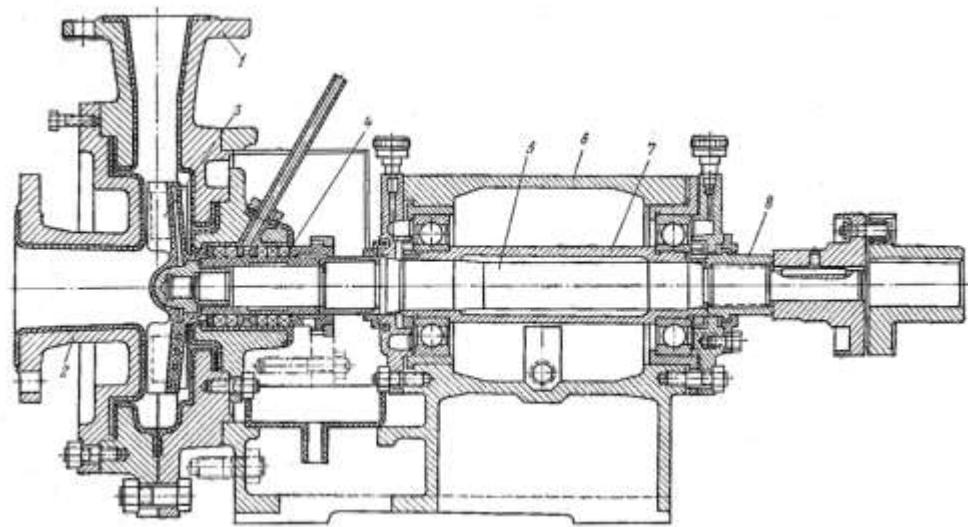
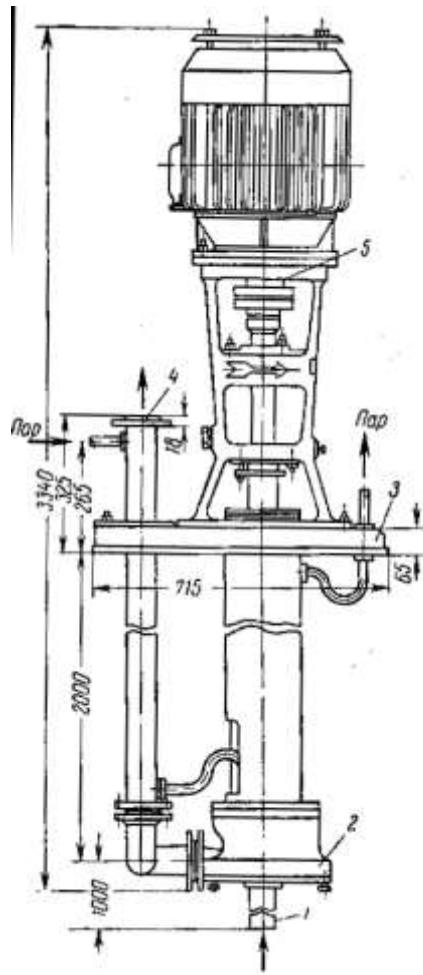


$$P = H \cdot \gamma + \frac{\gamma \cdot V^2}{2 \cdot g} \cdot (1 + \sum \xi) + P_0, [amm]$$

Горизонтальний та вертикальний МОНЖЮСИ



Насосне обладнання



Способи під'єднання відцентрових насосів

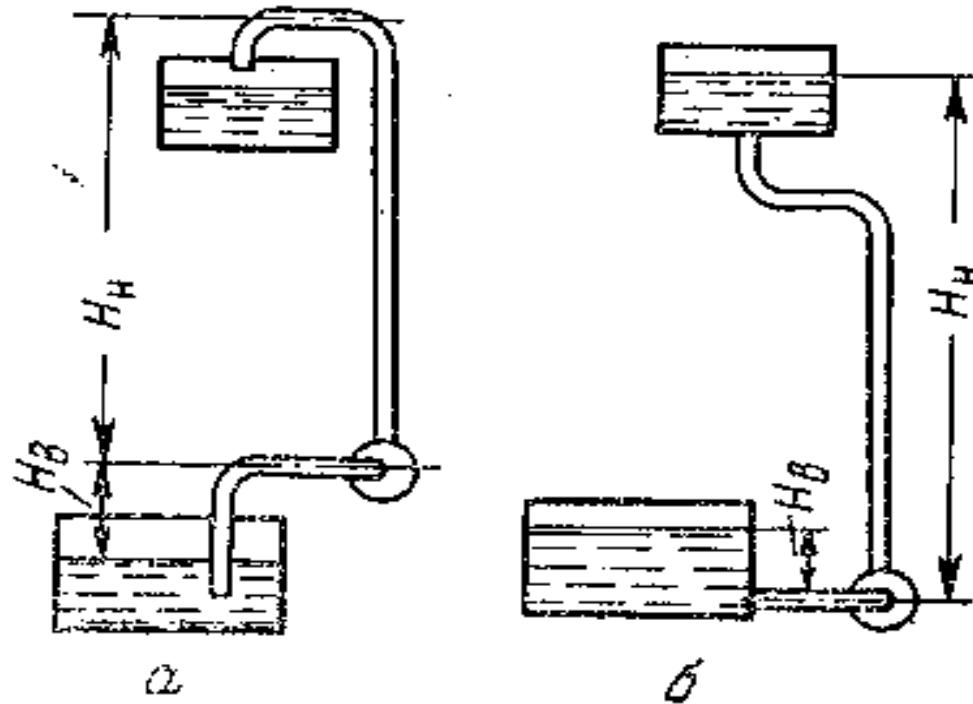


Рис. IV-6. Схемы присоединения центробежных насосов:
а — при работе с всасыванием;
б — при работе с подпором.

A) $H = H_n + H_e + h_o + (\sum \xi) \cdot \frac{V^2}{2 \cdot g};$

B) $H = H_n - H_e + h_o + (\sum \xi) \cdot \frac{V^2}{2 \cdot g};$

$$N_{de} = \frac{Q \cdot \gamma \cdot H}{1000 \cdot \eta}, \kappa B m . Bamm = Bm \left[\frac{\kappa \sigma \cdot M^2}{c^3} \right].$$

$$Q = 3600 \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot V, \text{m}^3 / \text{год}; \quad d = 18,8 \cdot \sqrt{\frac{Q}{V}}, \text{мм};$$

$V = 0,8 \dots 2 \frac{M}{C}$ (всмоктувальний трубопровід);

$V = 1,5 \dots 3 \frac{M}{C}$ (нагнітальний трубопровід).

$h_0 \Rightarrow [\text{м}/100 \text{ м довжини труби}]$ – визначається з графіка при відомих $V, Q,$

d_{tp}

$$\left[\frac{M}{100M} \right] \Leftrightarrow h_0 = \frac{L}{100} \cdot h_0' \cdot f_i, \quad \text{де } f - \text{поправковий коефіцієнт до } h_0 \text{ для } H_2SO_4.$$

Питома вага: $\gamma \left[\frac{N}{M^3} \right] \Rightarrow \frac{M \cdot \kappa \sigma}{C^2} / M^3 \Rightarrow \frac{M \cdot \kappa \sigma}{C^2 \cdot M^2} \Rightarrow \left[\frac{\kappa \sigma}{M^2 \cdot C^2} \right].$

Характеристики насосного оборудования

Техническая характеристика насосов, применяемых в теплоэнергетических установках сернокислотных производств

Показатели	Питательные центробежные насосы с электроприводом				Питательные насосы с турбоприводом		Поршневые двухцилиндровые питательные насосы с пароприводом		Конденсатные центробежные насосы с электроприводом		Насосы-дозаторы погружерные с электроприводом НД.63/100
	ПЭ65-42	ПЭ65-56	ЗМС-10	4МС-10	ПТ 35-30М	ПТ 35-50У	ПДВ 10/50	ПДВ 25/50	2КМ-6	3К-9	
Подача, м ³ /ч	65	65	34	60	30	70	10	25	10 - 30	30 - 54	0,063
Полный напор, м вод. ст.	440	587	130	330	540	600	50	50	34,5 - 24,0	34,8 - 27	100
Мощность электродвигателя, квт	160	200	40	100					8,7 - 5,7	4,6 - 5,8	1,1
Скорость вращения вала, мин ⁻¹	2950	2950	3000	3000	10 000	5400	80 *	60 *	2900	2900	1500
Давление свежего пара, ат	-	-	-	-	35	35	34	34	-	-	-
Температура свежего пара, °C	-	-	-	-	435	435	350	350	-	-	-
Давление отработаного пара, ат	-	-	-	-	1,2 - 2,5	1,2 - 2,5	2,0	2,0	-	-	-
Расход пара, т/ч	-	-	-	-	1,5	3,15 - 3,6	0,53	1,2	-	-	-
Вес насоса без электродвигателя, кгс	1700	1700	-	-	-	-	340	700	30	42	109

* Число двойных ходов в 1 мин

Характеристики насосного оборудования

Техническая характеристика погружных одноступенчатых насосов Щелковского завода

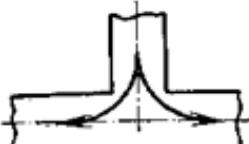
Марка насоса	Подача, м ³ /ч	Площадь напора, м столба жидкости	Кавитационный запас, м столба	Мощность электродвигателя, кВт	Скорость вращения вала, об/мин	Перекачиваемая жидкость	Вес, кгс		Габаритные размеры агрегата, мм	
							насоса	агрегата		
1ХП-3 (А, К, Е, И)-1	2	15	3,5	1,5	2900	Е - олеум, моногидрат, сушильная кислота И - промывная, башенная кислота	105,5	124,5	2645×390	
3ХП-6 (А, К, Е, И)-6	45	54	5,0	28			305	630	3308×600	
4ХП-12 (А, К, Е, И)-1	90	33	6,0	30	1450		401	706	4252×600	
4ХП-9 (А, К, Е, И)-6	90	49	6,0	40			368	870	3527×600	
5ХП-6 (А, К, Е, И)-6	160	49	4,0	75			716	1259	3758×860	
7ХП-9 (А, К, Е, И)-6	280	42	6,0	100			821	1468	3778×918	
3ПХП-5 (А, К, Е, И)-7	45	31	3,0	22			700	926	2801×930	
4ПХП-5 (А, К, Е, И)-7	90	49	3,5	55			800	1500	2752×950×800	
5ПХП-9 (А, К, Е, И)-7	160	29	4,0	55			810	3590	1235×880	
9ПХП-9 (А, К, Е, И)-7	600	20	6,0	160	735		1200	5178	2166×935	
2BХС-1,5	1,64	30	—	7	2900	Расплавленная сера	300	404	1346×715×710	
2BХС-1,5МП	2,81	37	—	10	2930		256	360	2657×715×710	
2ХП-6А-1-31	10	35	—	—	—		—	516	3340×610×715	

Коефіцієнти місцевих опорів

Коэффициенты местных сопротивлений для кислотопроводов

Эскиз местного сопротивления	Местное сопротивление	Коэффициент
	Расширяющийся переход	0,25
	Сужающийся переход	0,1
	Вход в трубу острые края	0,51
	тупые края	0,25
	Выход из трубы	1,0
	Вход в трубу с закругленными краями	0,04
	Вход в тройник с одной стороны	2
	Вход в тройник на противотоке	3

Продолжение табл.

Эскиз местного сопротивления	Местное сопротивление	Коэффициент
	Вход в ответвления тройника	1,51
	Вход в тройник на протоке	0,05 – 0,1
	Вход в косой тройник из ответвления	0,5
	Вход в ответвление косого тройника	1,0
	Вход в косой тройник из ответвления под острый углом	3,0
	Приёмная сетка с клапаном	5 – 8
	без клапана	2 – 3

**Конструкційні матеріали,
які застосовуються в
виробництві сульфатної
кислоти**

Корозійна активність сульфатної кислоти залежить від її концентрації, температури та наявності домішок.

Корозія – процес хімічної або електрохімічної дії агресивного середовища на матеріал, який призводить до руйнації металів, або зміні фізико-хімічних властивостей неметалевих матеріалів.

Хімічна корозія – вплив відповідної речовини на конструкційний матеріал без утворення на поверхні подвійного електролітичного шару (перебігає в неелектролітах, сухих газах).

Електрохімічна корозія – ланцюг хімічних перетворень, що характеризуються анодними і катодними процесами, які перебігають взаємопов'язаним чином.

Корозійна стійкість металів

$$\Pi = \frac{K \cdot 8766}{\rho \cdot 1000},$$

де Π - глибинний показник корозії, мм/рік;

K - втрати маси, г/(см²·год);

ρ - щільність металу, г/см³;

8766 – кількість годин на 1 рік;

1000 – множник для переведу у міліметри.

Групи стійкості металів

Група стійкості	Характеристика групи стійкості металу	Швидкість корозії, мм/рік	Бал
I	Цілком стійкий	0,001	1
II	Вельми стійкий	0,001-0,005	2
		0,005-0,01	3
III	Стійкий	0,01-0,05	4
		0,05-0,1	5
IV	Знижена стійкість	0,1-0,5	6
		0,5-1	7
V	Малостійкий	1-5	8
		5-10	9
VI	Нестійкий	10 і більше	10

- α -Fe – централізована структура, об'ємносиметрична з однією компланарною віссю і трансляцією осі(куб).
- δ -Fe – решітка Браве (прямоугутна).

Пасивація – утворення на поверхні адсорбційних і фазових шарів, що гальмують перебіг анодних та катодних процесів.

Пасивність – корозійна стійкість металів, сплавів і виробів з них через вибіркове гальмування (наприклад легуючі елементи – Cr, Ni, Mo, Cu, Nb підвищують корозійну стійкість до 12%).

Металеві конструкційні матеріали

- Чавун (у різних станах).
- Сталь.
- Сплави.
- Чисті метали – Al , Ti , Pb .

Сталь

Сталь ($C < 2\%$).

Сульфати Феруму (II) та (III), які синтезуються при дії H_2SO_4 на сталь, розчинні у ній, тому корозійна стійкість сталей є невисокою. Проте ці сульфати погано розчиняються в олеумі. Тому зі сталі виготовляють **олеумні абсорбери, збірники, холодильники, кислотопроводи.**

Нержавіючі сталі

Літера позначення	Елемент	Символ
А	Нітроген (Азот)	N
Б	Ніобій	Nb
В	Вольфрам	W
Г	Манган (Марганець)	Mn
Д	Купрум (Мідь)	Cu
Е	Селен	Se
Ж	Ферум (Залізо)	Fe

Продовження таблиці

Літера позначення	Елемент	Символ
М	Молібден	Mo
Н	Нікол (Нікель)	Ni
П	Фосфор	P
Р	Бор	B
С	Силіцій (Кремній)	Si
Т	Титан	Ti
Х	Хром	Cr
Ю	Алюміній	Al

Продовження таблиці

Літера позначення	Елемент	Символ
К	Кобальт	Co
У	Вуглець	C
Ц	Цирконій	Zr
Ф	Ванадій	V

- ГОСТ ДСТУ 5632-72
- (О) 08Х23Н28М3Д3Т (ЭИ-943)
- Аллойко 20
- Карпентер 20
- Дюримет
- Коррадур 20/25

AiSi (USA)

- 10X17H13M2 Т (ЭИ-448) 316
- 12X18H10Т (ЭИ-914) 321
- 06X21H6M2Т (ЭИ-436) 304

B.S.970 (GB)

- «C» без цифри: $\geq 0,09\%$ A,F,N,O.R (France)
- (углець) ·O: $< 0,09\%$ DIN 17007 (Ge)
·OO: $< 0,04\%$ SIS (Швеція)

Корозійна стійкість вуглецевої сталі та свинцю у сульфатній кислоті

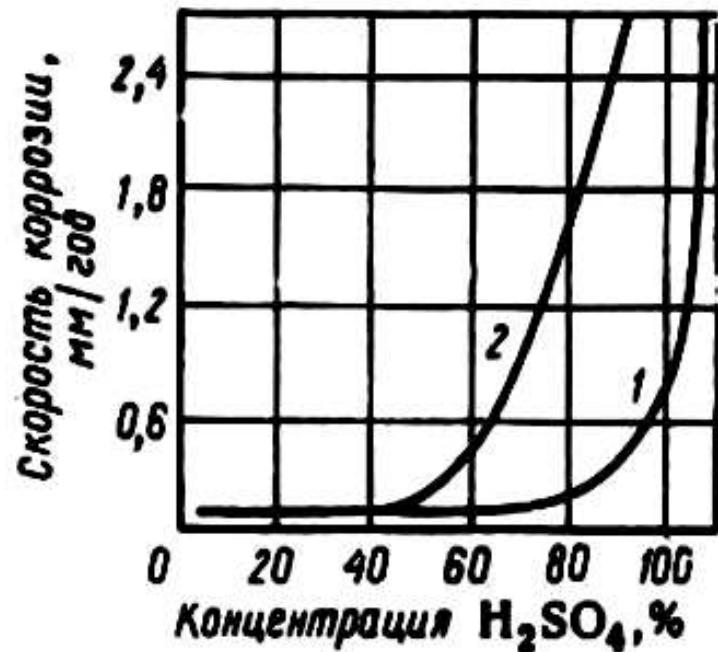
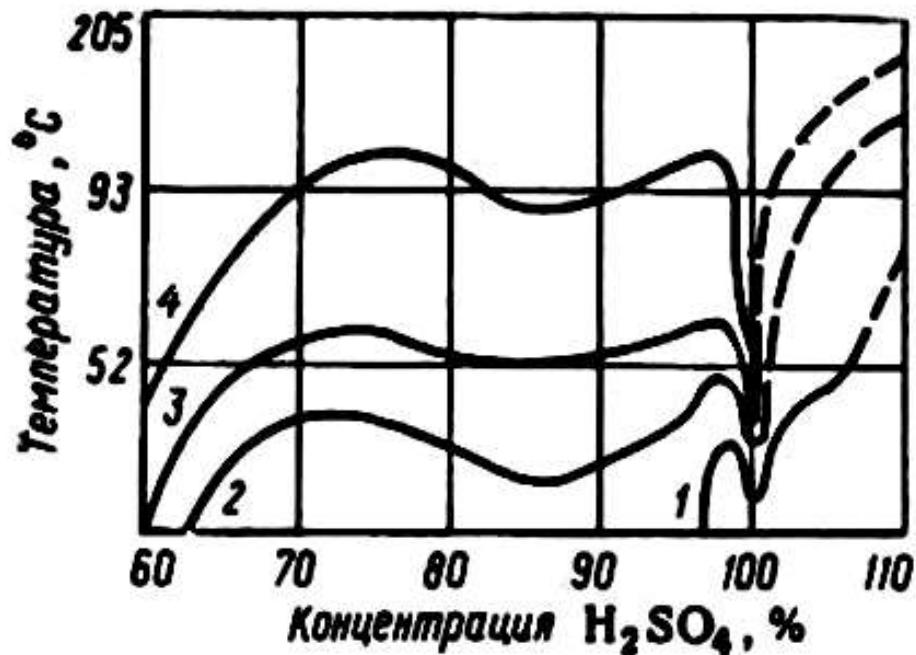
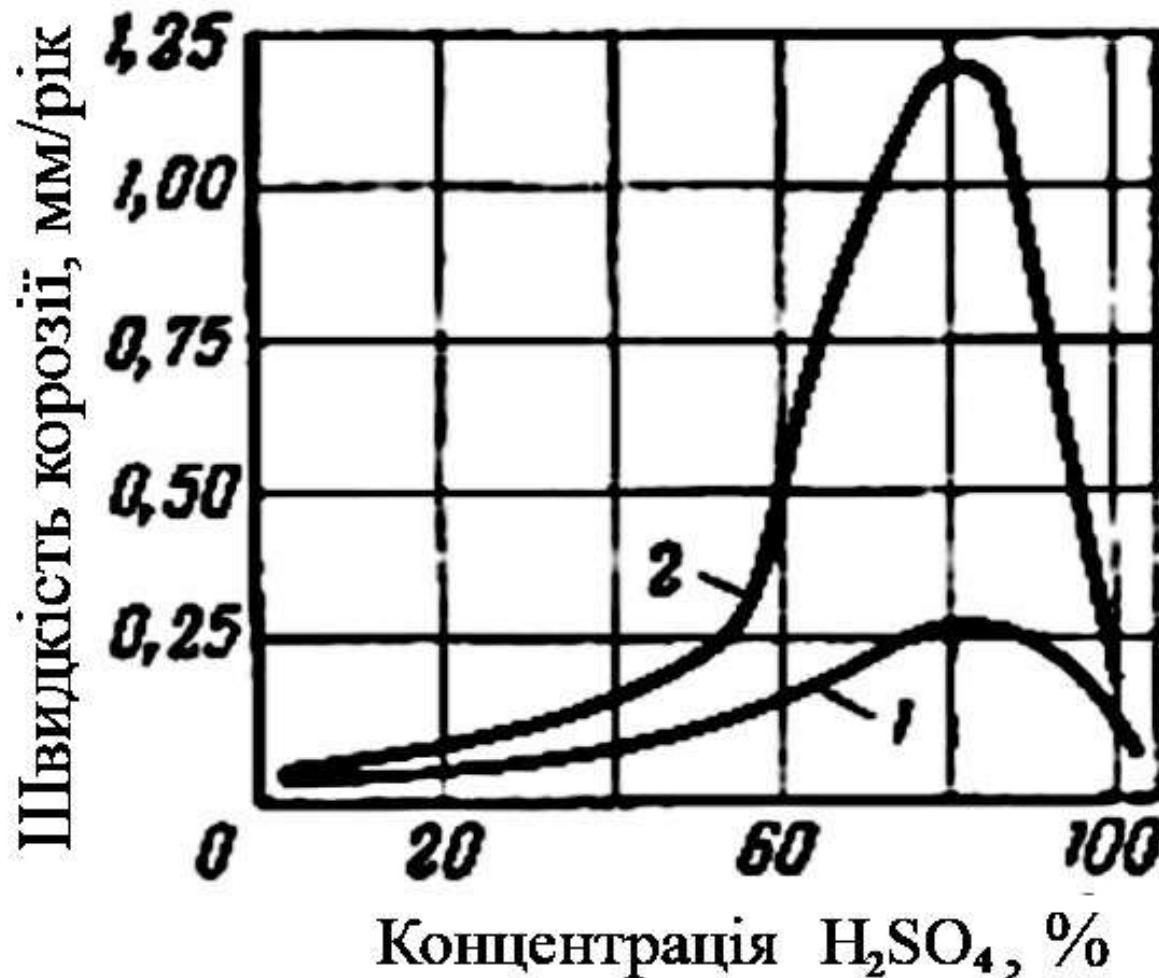


Рис. 1-13. Коррозионная стойкость углеродистой стали в серной кислоте:
1 — потери 5 мм/год; 2 — потери 20 мм/год; 3 — потери 50 мм/год; 4 — потери 200 мм/год.

Рис. 1-14. Коррозия свинца в серной кислоте:
1 — при 50 °C; 2 — при температуре кипения.

Корозія алюмінію у сульфатній кислоті (за 24 години)

1. $t = 20^{\circ}\text{C}$; 2. $t = 50^{\circ}\text{C}$



Корозійна стійкість хром-нікелевих сталей у сульфатній кислоті (заштрихована частина відповідає швидкості корозії меншої за 0,1 мм/рік)

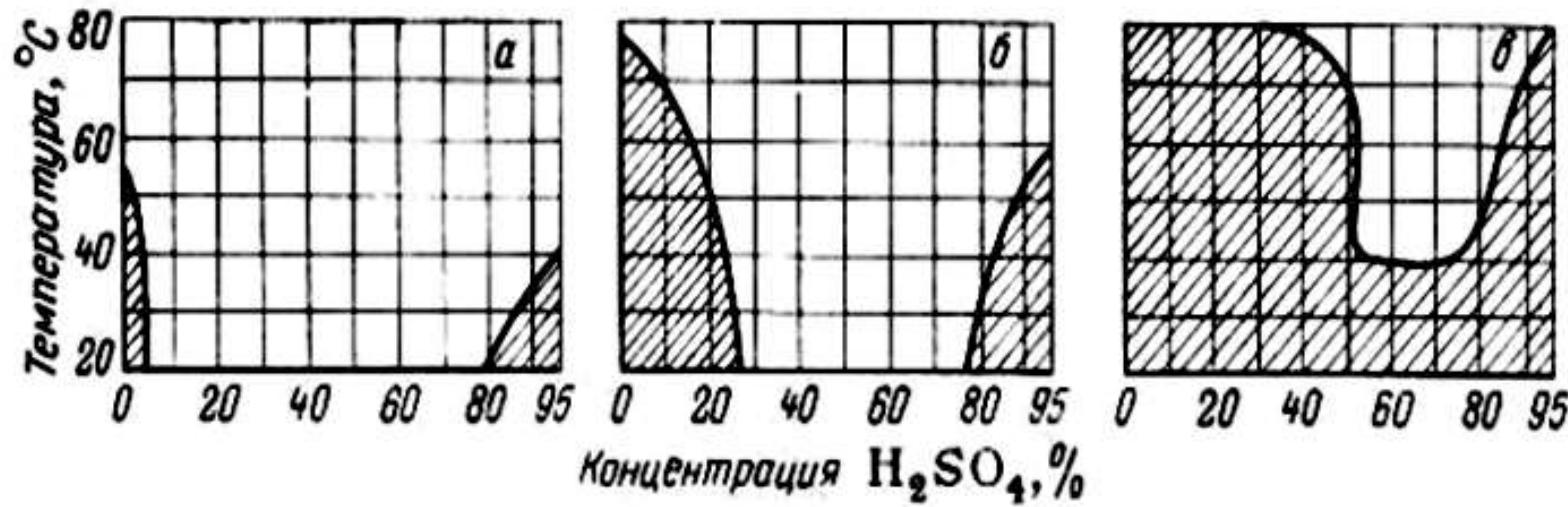


Рис. 1-16. Коррозионная стойкость хромоникелевых сталей различных марок в серной кислоте (заштрихованная площадь соответствует скорости коррозии менее 0,1 мм/год):

а — сталь марки Х18Н9; б — сталь марки Х18Н12М2; в — сталь марки Х18Н18М2Д2.

Корозійна стійкість деяких матеріалів у чистій сульфатній кислоті (швидкість корозії менша за 0,5 мм/рік)

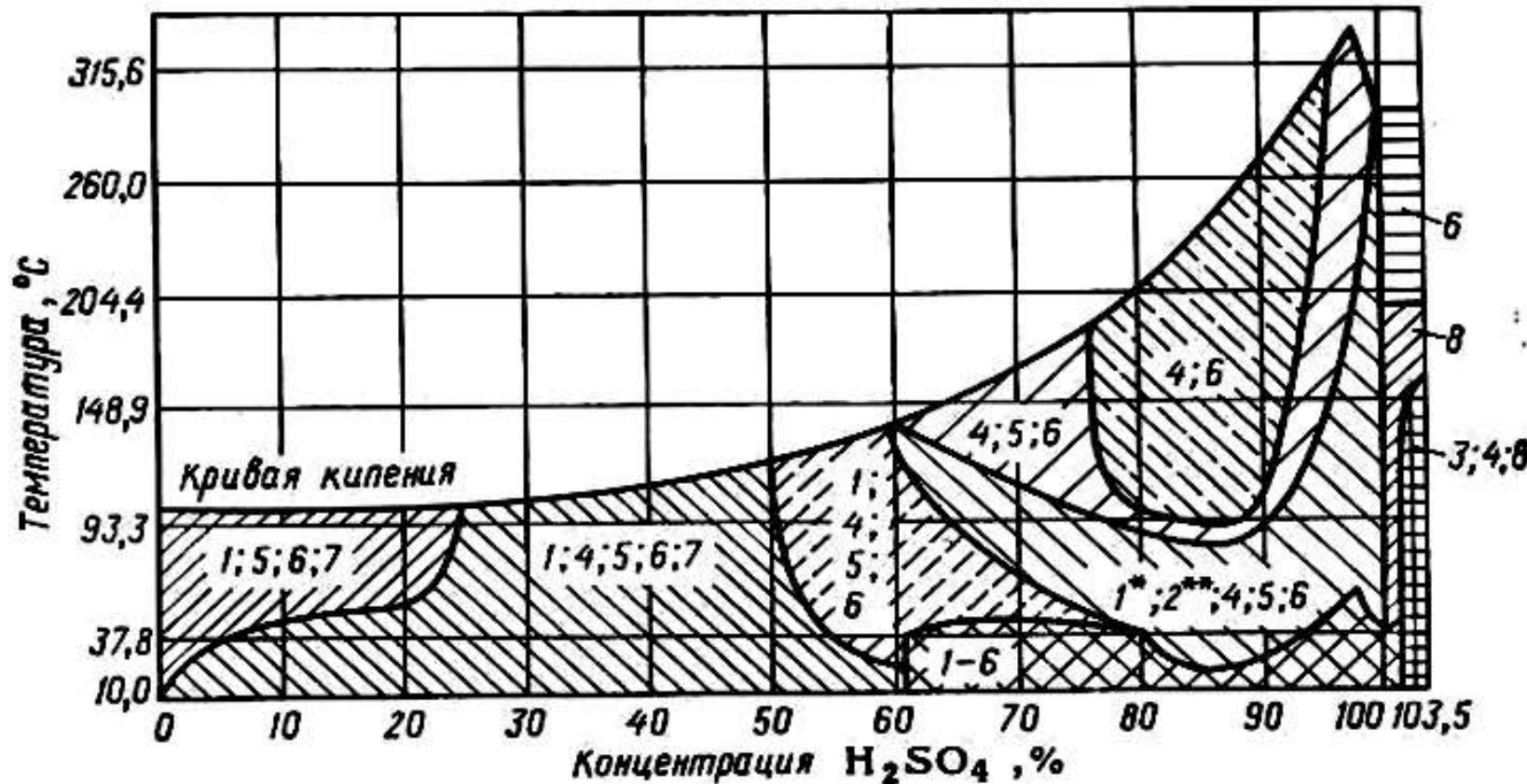
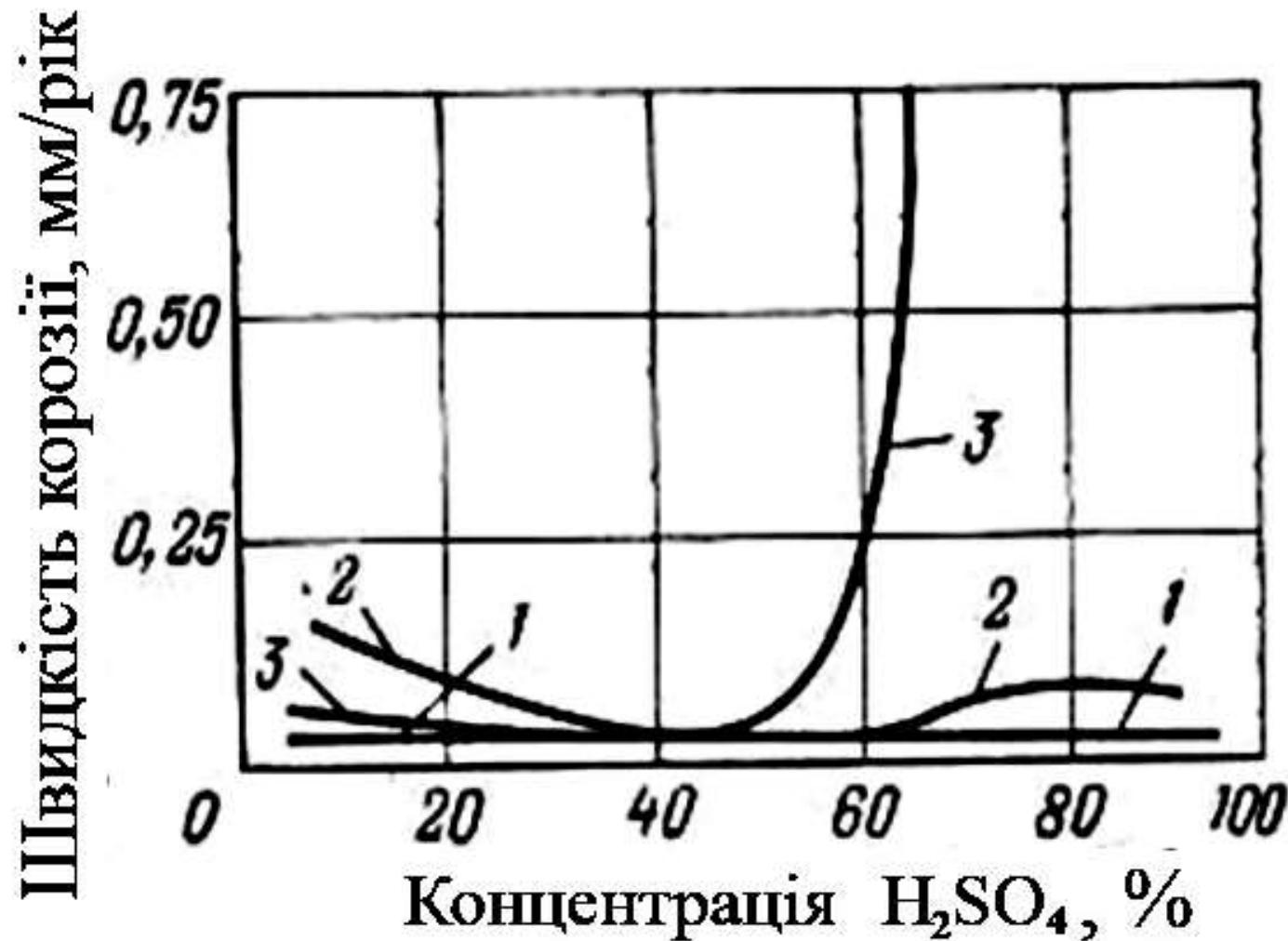


Рис. 1-17. Коррозионная стойкость некоторых материалов в чистой серной кислоте (скорость коррозии менее 0,5 мм/год):

1 — свинец; 1' — то же, до 80 °C; 2 — чугун; 2' — то же, при комнатной температуре; 3 — сталь; 4 — ферросилид; 5 — сплавы Хастеллой; 6 — стекло; 7 — резина; 8 — хромоникелевая сталь (18% Cr+8% Ni).

Корозійна стійкість нікель-молібденового сплаву Хастелой В (X15H55M16B) у сульфатній кислоті

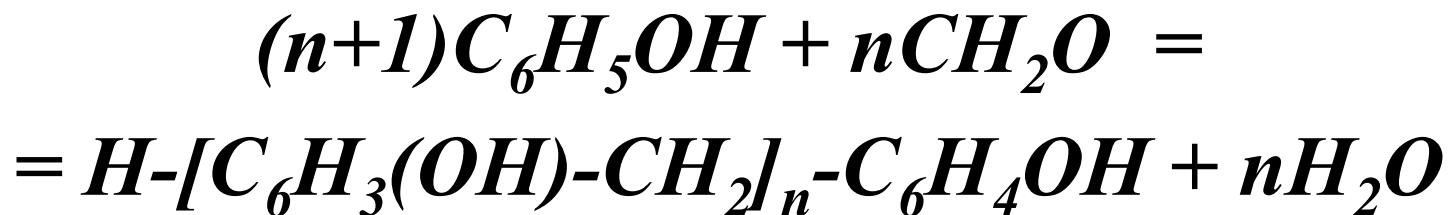


“International nickel company of Canada”

- Монель: НМЖМц28-2,5-1,5 (A. Monell)
- Копель: Co-Ni
- Хромель: Cr-Ni
- Аустеніт (W/ Roberts-Austen, 1843-1902 р.п.)
- Мартенсит (A. Martens, 1850-1914 р.п.)
- Феррит
- Хастелой (A, B, C)
- С: X15H55M16B
- А: H70M27Ф

Органічні полімерні матеріали

- **Фаоліт** – кислототривка пластмаса на основі фенолформальдегідної смоли з наповнювачами (азбест, графіт, пісок). Співвідношення фенолу до формальдегіду підтримується в на рівні (7:6).

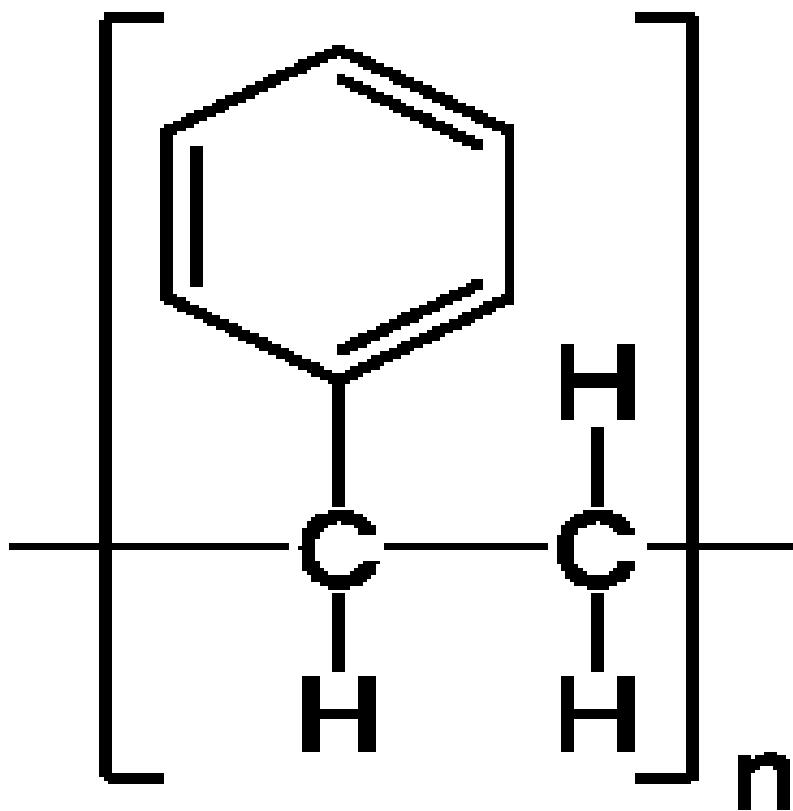


Виріб з фаоліту



- Полістирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$
- Стирол: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$
- Вініпласт: $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$
- Поліїзобутилен: $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$

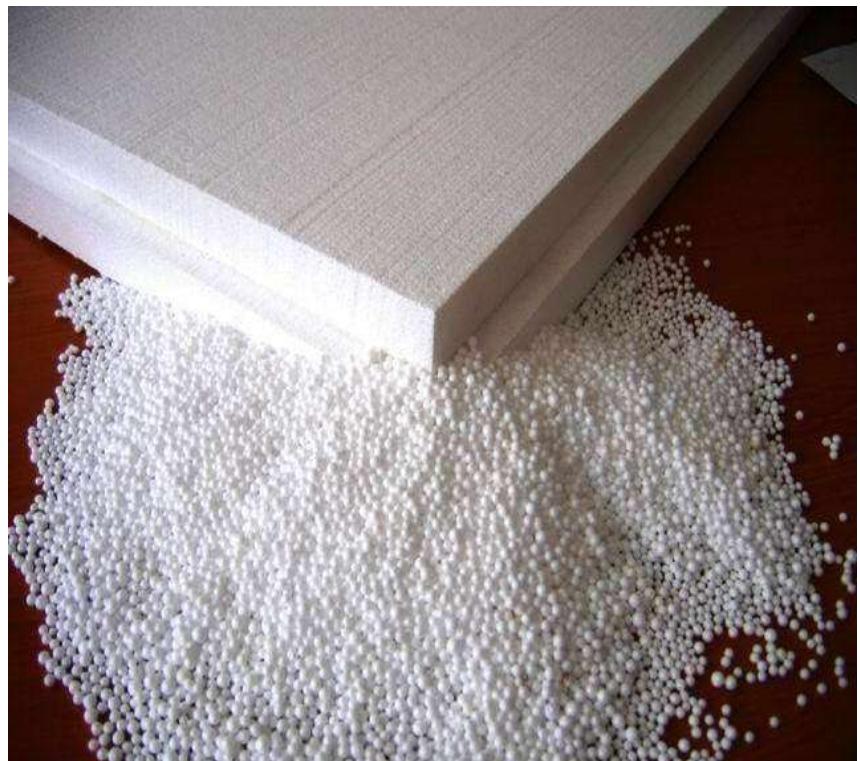
Полістирол



Полістирол та вироби з нього



Палитра цвітів Quinn plastics



Вініпласт



Поліїзобутилен



Фторопласти

Фторопласт – фторорганічний полімерний матеріал.

- Фторопласт-4 (Φ -4) має хімічну формулу:

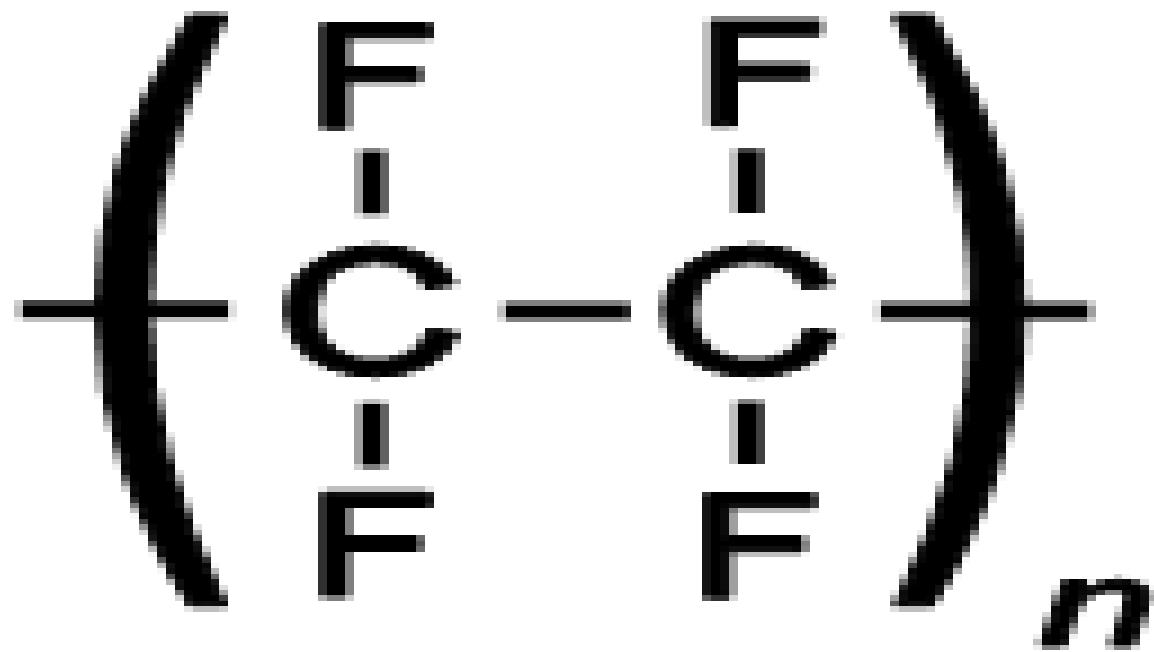


- Фторопласт-3 (Φ -3):

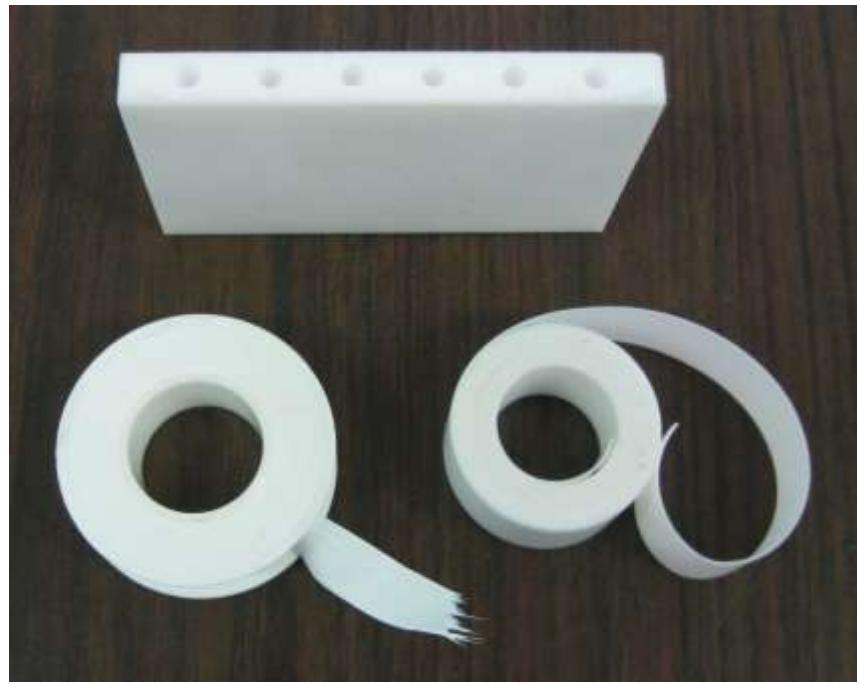


Назви фторопласти в різних країнах

Країна	Назва фторопласти	Тип фторопласти
USA	тефлон	Ф-4
	флюоретен	Ф-3
Японія	поліфлон	Ф-4
	дайфлон	Ф-3
Англія	флюон	Ф-3
Франція	сорефлон	Ф-4
Німеччина	алгофіон	Ф-4
Італія	хостафлон	Ф-4



Фторопластові вироби



- Антегмит (АТМ-1) – антикорозійний теплопровідний матеріал.
- Арзаміт (аспліт) – замазка для скріplення полімерних захисних покрить.
- “Полан” – латексне покриття. Каучук разом з ПАР.

Сировинні ресурси в виробництві сульфатної кислоти

Сировина, супутні та викривні мінерали

Мінерал	Хімічна формула
Пірит	FeS_2
Вуглецевий колчедан	$FeS_2 + C$
Гіпс дигідрат	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Гіпс ангідрит (безводний)	$CaSO_4$
Халькопірит (грецьк. χαλκός - «мідь») тетрагональн.	$CuFeS_2$

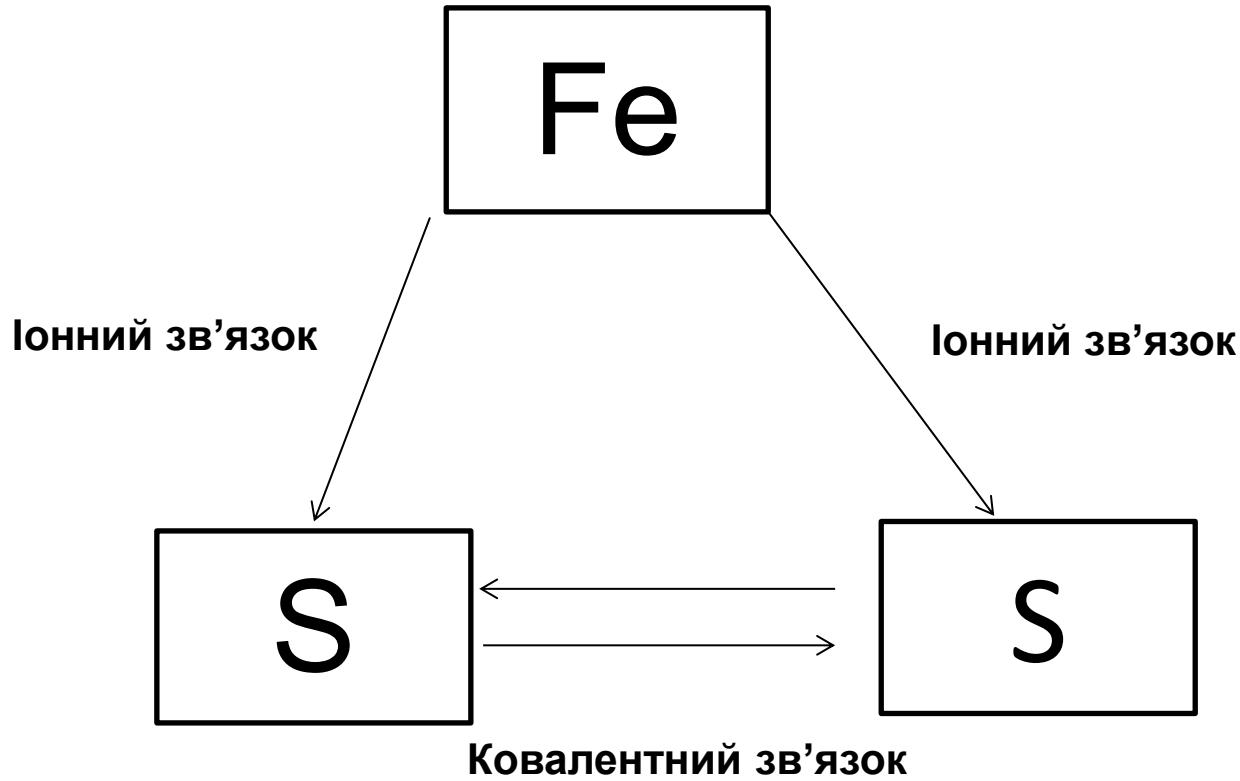
Мінерал	Хімічна формула
Арсенопірит, арсенистий колчедан	$FeAsS$
Халькозин (мідний блиск) ромбічн.	Cu_2S
Коввелин	CuS
Маннеїт	Co_3S_4
Корроліт	CoS_2

Мінерал	Хімічна формула
Галеніт (свинцевий блиск) кубічн.	PbS
Сфалерит (цинкова обманка) кубічн.	ZnS
Мірабіліт	Na_2SO_4
Глаубірит	$Na_2SO_4 + CaSO_4$
Пентландит	$(Fe, Ni)_9S_8$

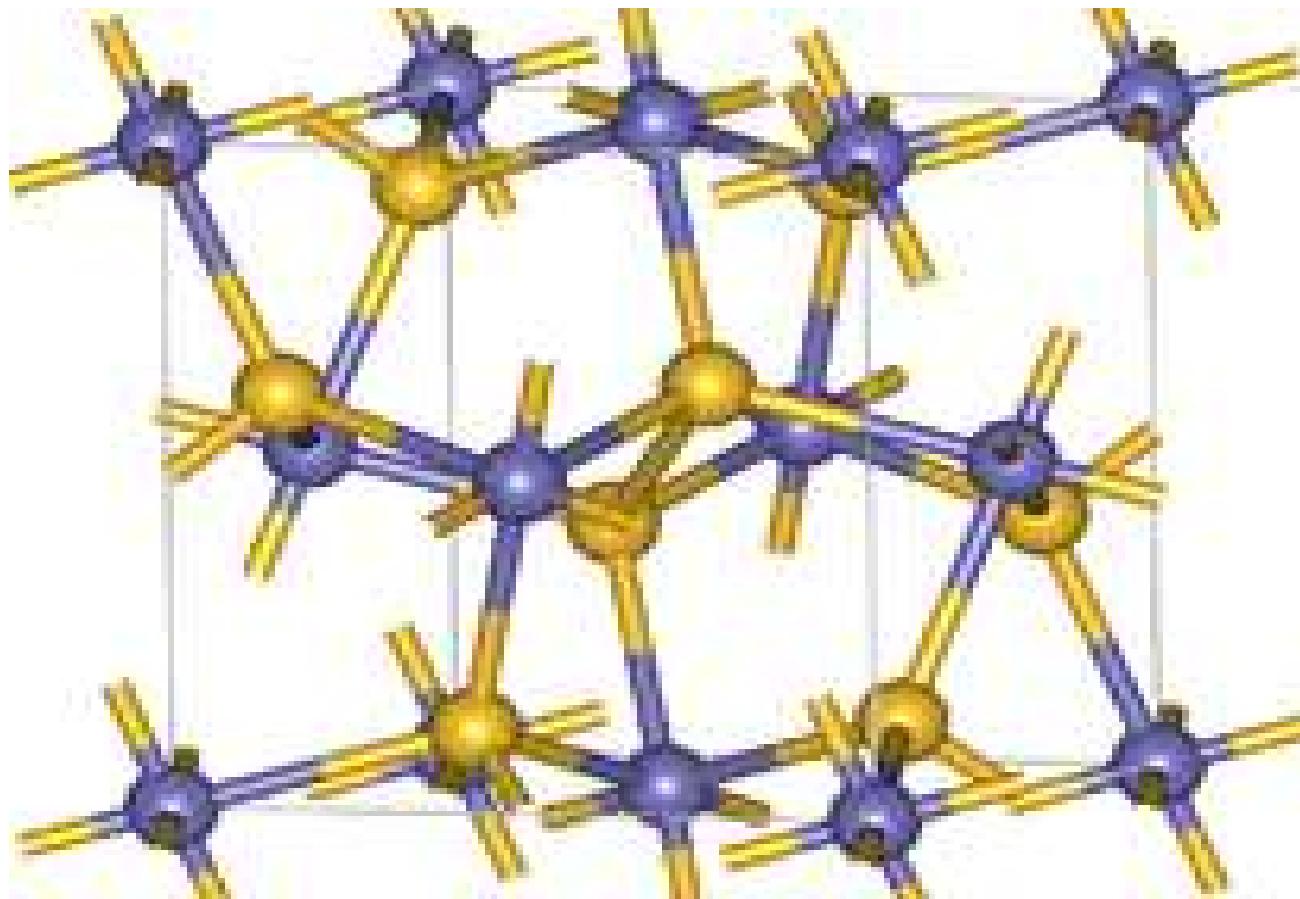
Мінерал	Хімічна формула
Троїлит (від прізвища італ. вченого Троїлі), перший член в ланцюгу пірротинів Fe_nS_{n+1})	FeS
Реальгар	AsS
Ауріпігмент	As_2S_3
Антимоніт	Sb_2S_3
Вісмутин	Bi_2S_3

Мінерал	Хімічна формула
Селенід	$CaSe$
Сіль селеністої кислоти	$CaSeO_3$
Молібденіт	MoS_2
Кобальтин	$CoAsS$
Герсдорфіт	$NiAsS$
Борніт	Cu_5FeS_4 $(2Cu_2S \cdot CuS \cdot FeS)$
Кіновар	HgS
Німальтин	$CoAsS_2$

Пірит



Кристалічна будова піриту



- масова частка елементів у піриті (FeS_2) складає: S – 53,44%, Fe – 46,56%;
- кристали піриту мають кубічну будову (як у NaCl) або ромбічну (марказит);
- енергія звя'зків становить:
для іонного та ковалентного типів приблизно **400** кДж/моль.
для водневих зв'язків ≈ 40 кДж/моль
для зв'язків диполь-диполь ≈ 20 кДж/моль
для дисперсних зв'язків ≈ 2 кДж/моль

Домішки у піриті

Групи	I	III	V	VI	VII	VIII
Домі-шки Галіт	Cu, Ag, Au, Галіт	Al, Ga, In, Tl	P, As, Sb, Bi	Se (~220 г/т), Te	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os

Зовнішній вигляд піриту



Границно-допустимі концентрації сірковмісних газів

Газ	Концентрація, мг/м ³
SO_2	10
	0,5
	0,15
SO_3	1,0
	0,3
	0,10

Зовнішній вигляд деяких мінералів

- Гіпс дигідрат



Гіпс ангідрит



Халькопірит



Арсенопірит



Халькозин



Галеніт (свинцевий бліск)



Сфалерит (цинкова обманка)



Мірабиліт, глауберіт



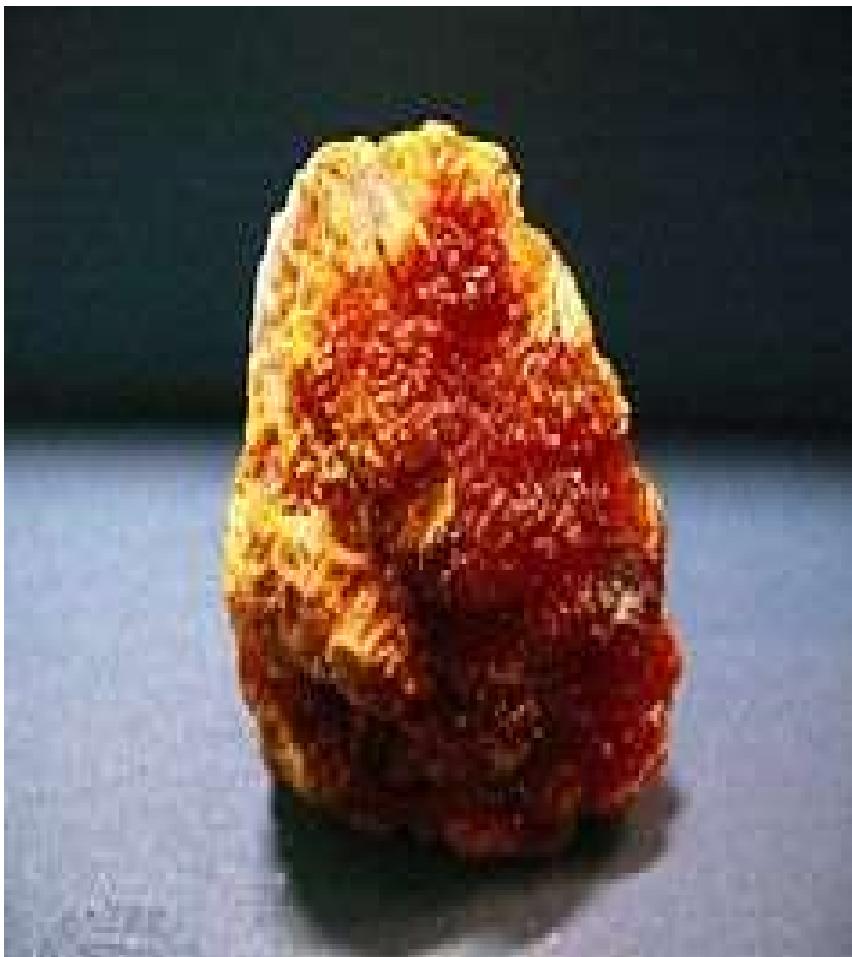
Пентландит



Реальгар



Аурипігмент



Антимоніт



Вісмутин



Молібденіт



Кобальтин



Герсдорфіт



Борніт



Кіновар



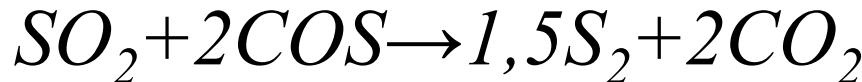
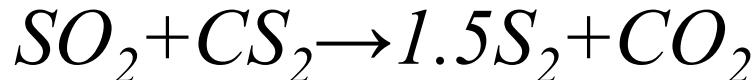
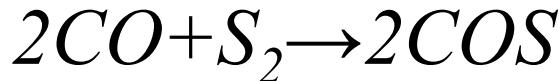
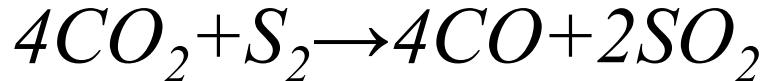
Сірка як сировинний ресурс в виробництві сульфатної кислоти

Хімічні реакції одержання газової сірки

- Основна реакція



- Побічні реакції



Газова сірка



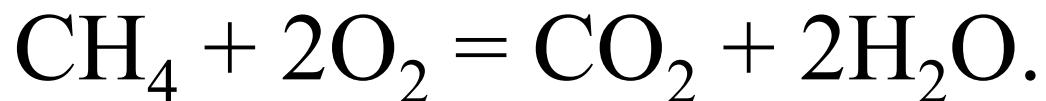
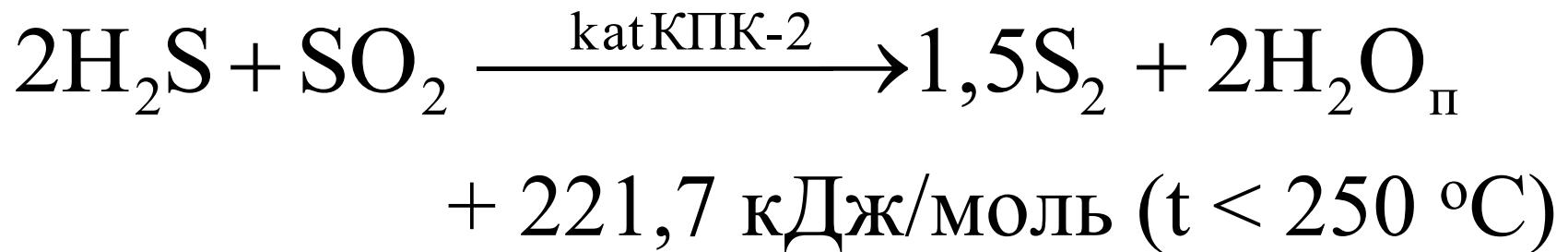
Спосіб Клауса

Термічна стадія полягає у високотемпературному спалюванні сірководню в топочній частині реакторагенератора при подачі стехіометричної кількості повітря за реакцією:



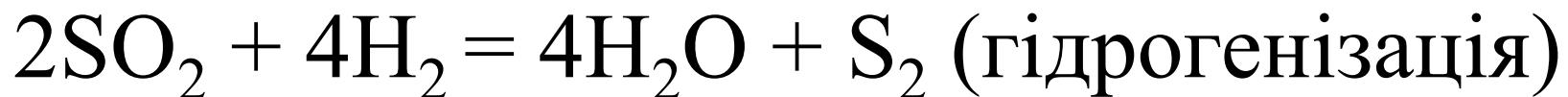
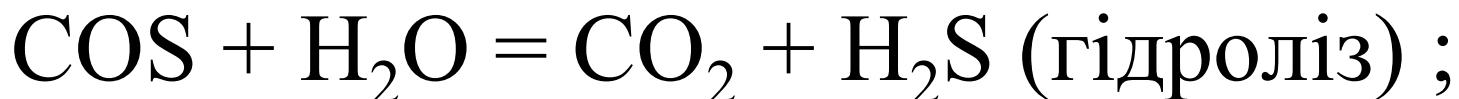
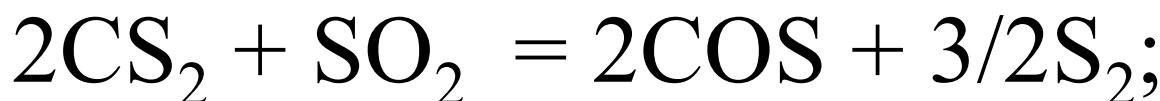
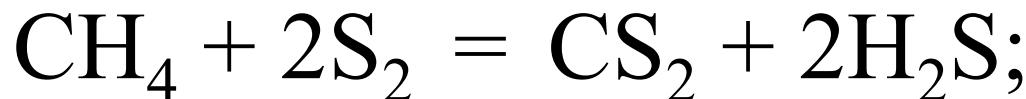
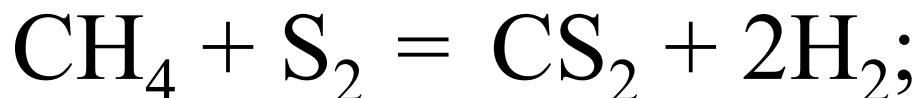
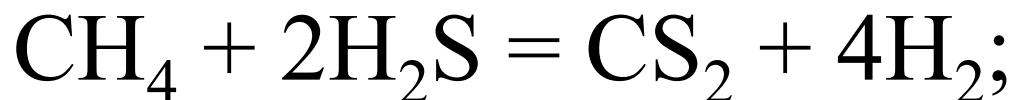
Ступінь перетворення за способом Клауса складає 0,95 – 0,97.

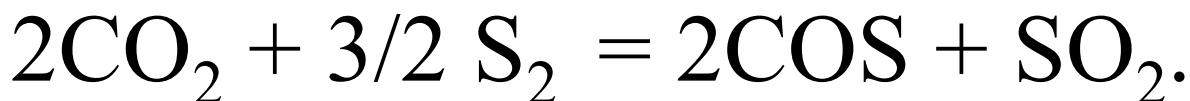
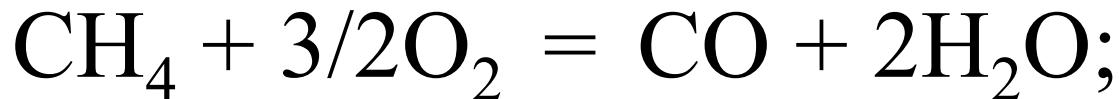
Насправді йдуть такі цільові реакції:



Побічні реакції

За температури 900-1100°С доволі активно перебігають наступні реакції:





Підвищення температури вище 1100°C призводить до зменшення вмісту CS_2 в продуктах термічної стадії процесу Клауса.

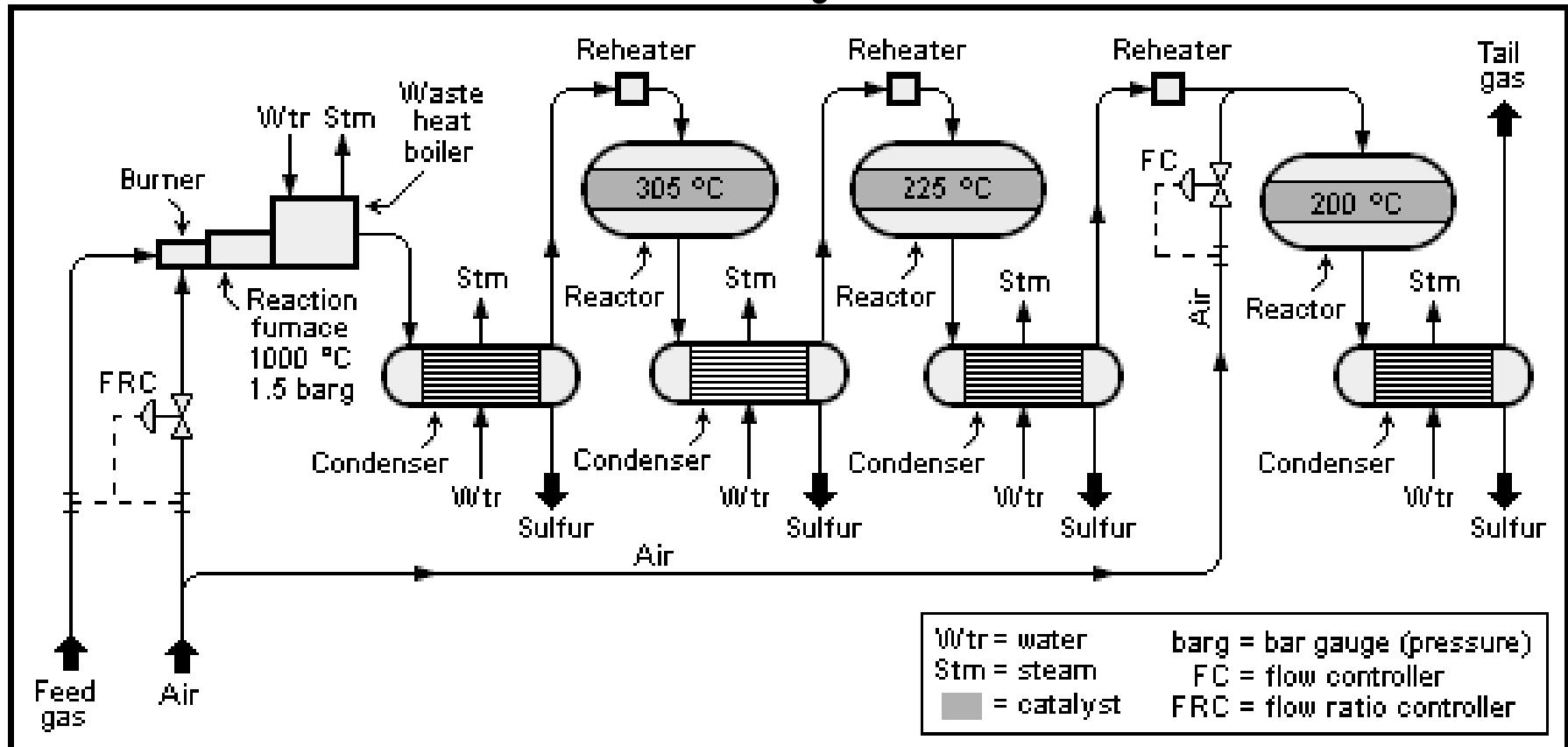
Фактори, що впливають на процес:

- Склад кислого газу;
- Температура процесу (оптимальна 1100-1300°C);
- Тиск (оптимальний 0,012-0,017 МПа);
- Час контакту (оптимальний 1,5-3,0 с);
- Кatalізатори. Має бути стійким до сульфатизації та здатним до прискорення реакції гідролізу COS та CS₂. Найчастіше використовують активну форму Al₂O₃ з добавками Na₂O, Fe₂O₃, TiO₂ та ін.

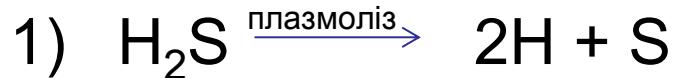
Вибір модифікації методу Клауса

1. Прямоточний процес Клауса (полуменевий спосіб). Вміст $H_2S > 50\%$ об.
2. Розгалужена схема «1/3-2/3» (30-50%об. H_2S , 2%об. вуглеводнів). Третина йде на спалення, а дві третини направляються одразу на каталітичну стадію, минаючи піч. Вихід за сіркою 94-95%.
3. Розгалужена схема з попереднім підігрівом газу (15-30 %об. H_2S).
4. Схема прямого окиснення (10-15 %об. H_2S), вихід за сіркою 86%.

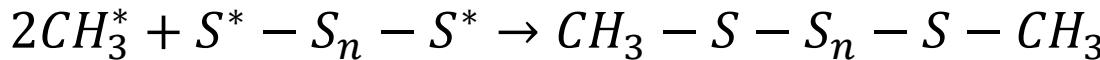
Принципова схема процесу Клауса



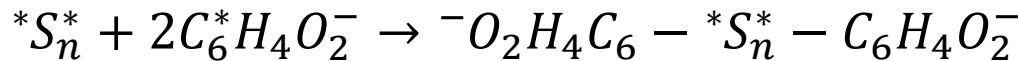
Плазмохімічний метод одержання і стабілізації полімерної сірки



(«ефект внутрішньої рекуперації тепла»); $\Delta T = 80 \text{ K/c}$

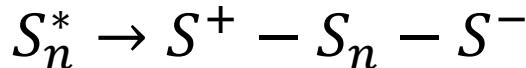


олігомер хіону



радикал семіхіону

3) Делокалізація неспарених електронів по ланцюгу і, таким чином, в нестационарному вигляді полімерна сірка може утворювати РЕЗОНАНСНІ форми :

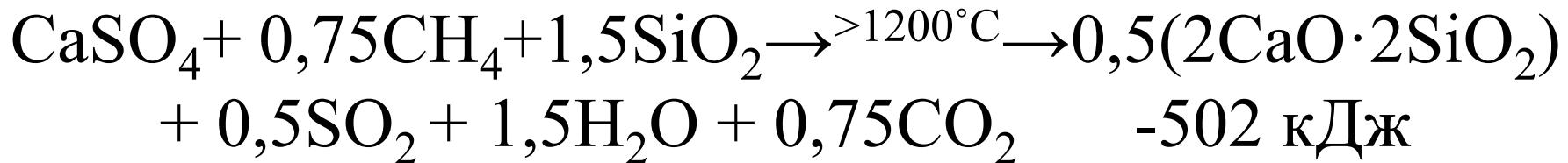
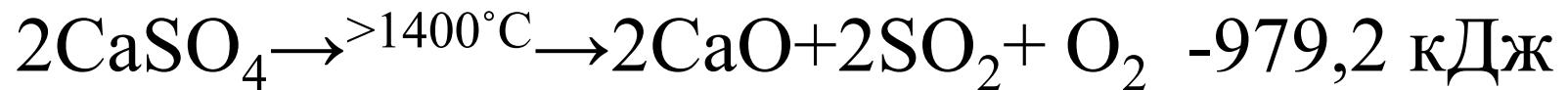


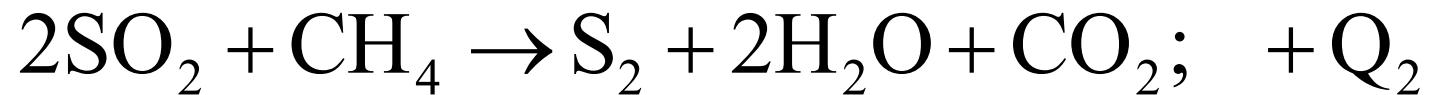
(себто стабілізувати таку сірку можна й не тільки радикалами, й і зарядженими іонами)

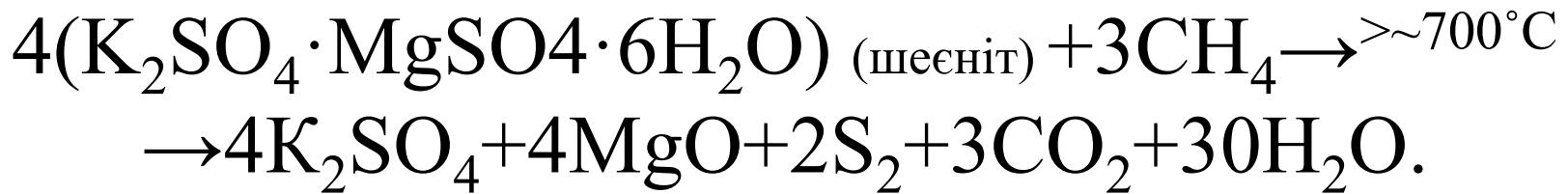
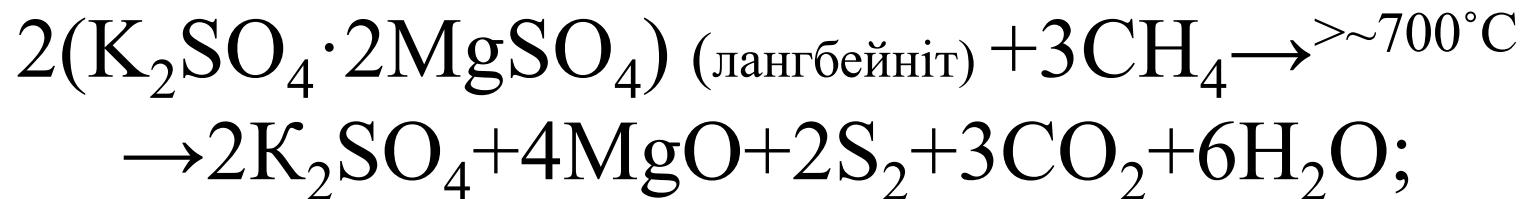
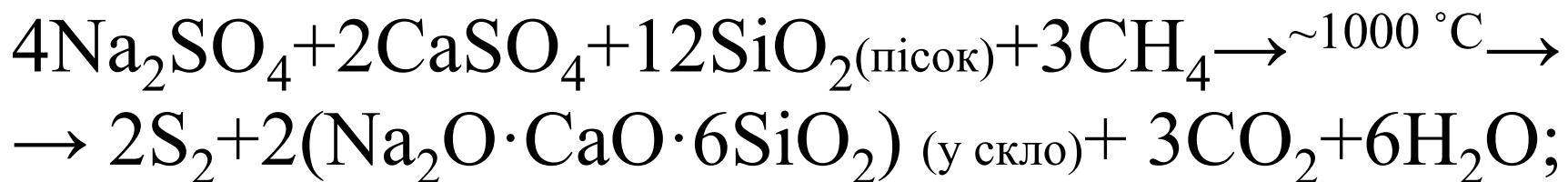
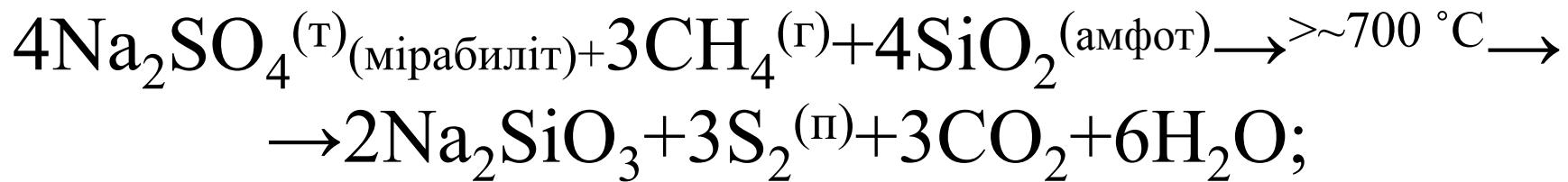
Фірми, що удосконалюють спосіб Клауса

- 1. “SCOT” (Shell Claus off Gas Treating).
- 2. “MODOR” (Mobil oil direct oxidation process).
- 3. “BSR>Selectox” (Beavon Sulfur Removal Selective oxidation).
- 4. “Super Claus” (фірма “Comprimo” + IG Niderlnd).
- 5. “ELSE” (Extremely Low Sulfur Emission, USA).

Різна S-вмісна сировина







Український алуніт

- Алуніт.
(Беганське
родовище, 10 км
від Мужиєво)

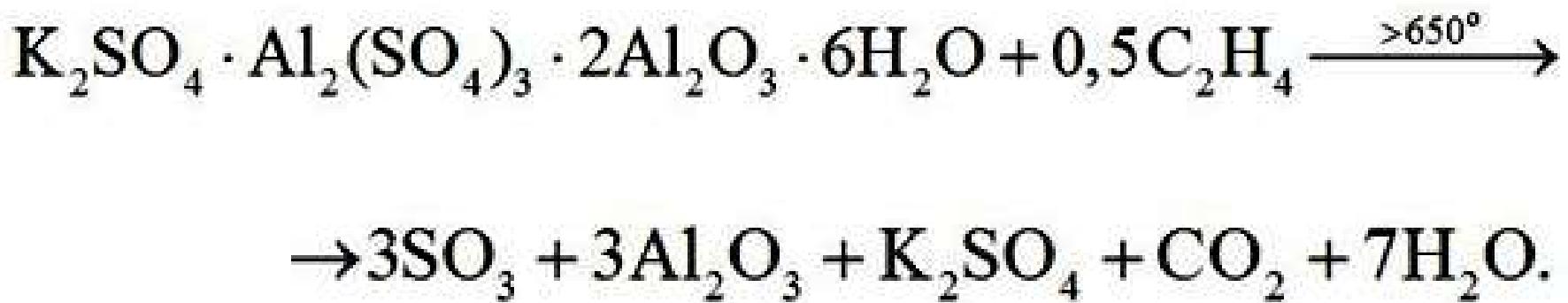
р-н Берегово,
Закарпатська обл.

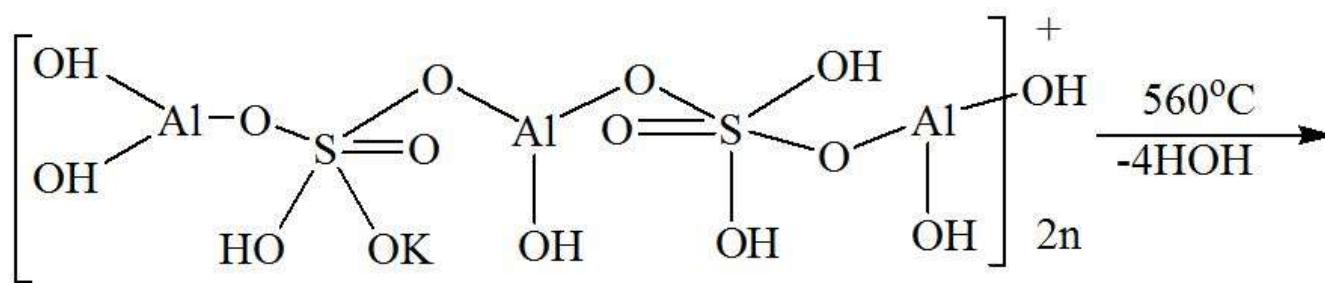


Алуніт

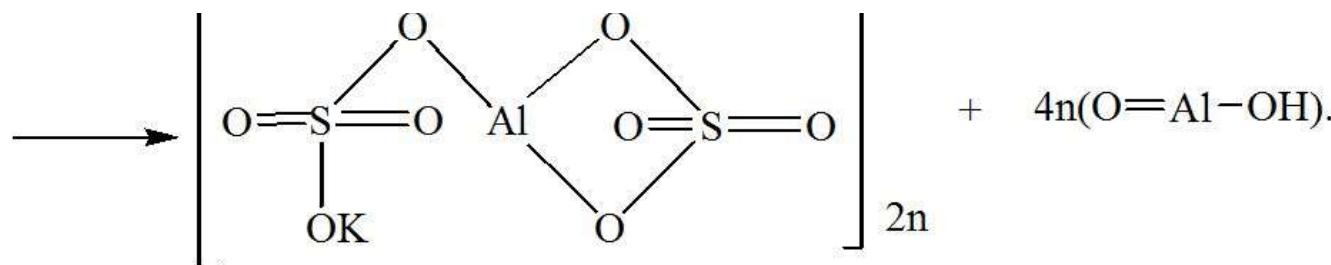


[$\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$], дегідррований : [$\text{K}(\text{AlO}_3)(\text{SO}_4)_2$]
скорочена формула



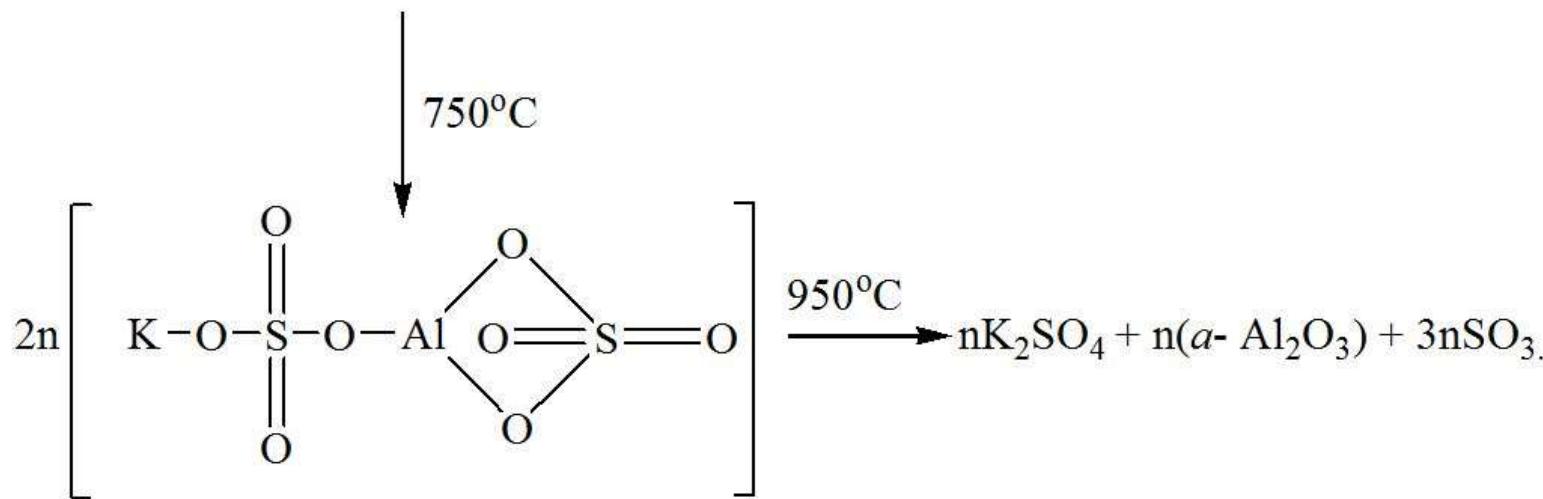


кисла полімерна дигідроксоалюмінієва сіль галунів



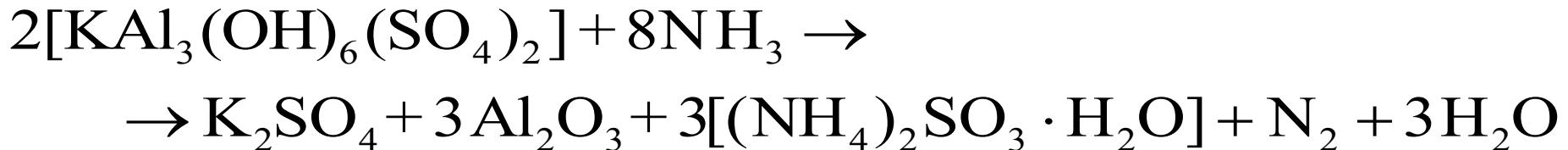
Полімерні водонерозчинні квасци (галуни)

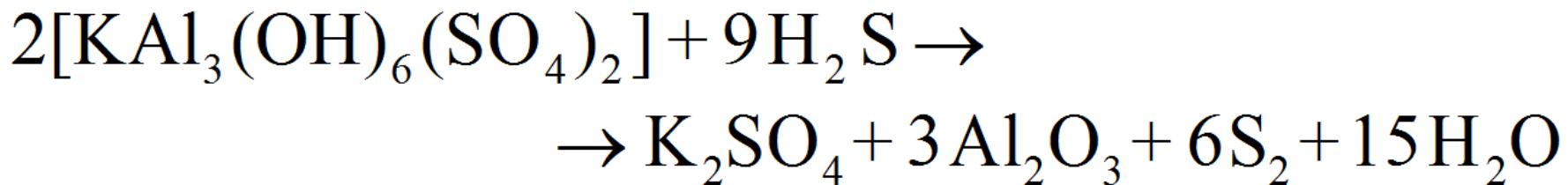
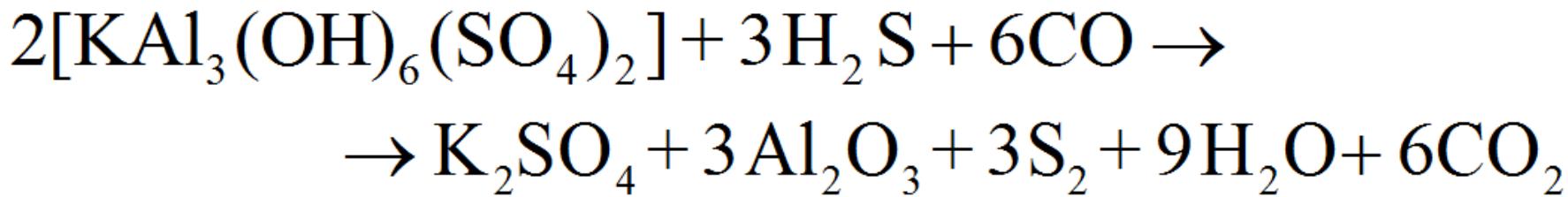
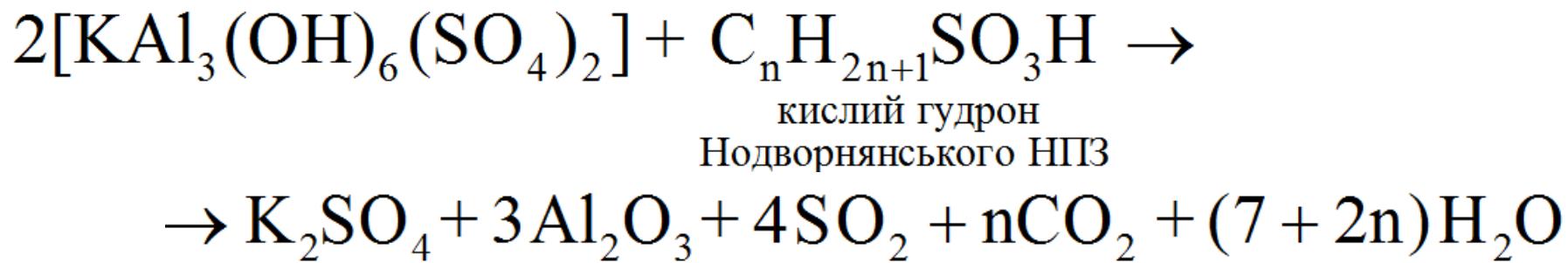
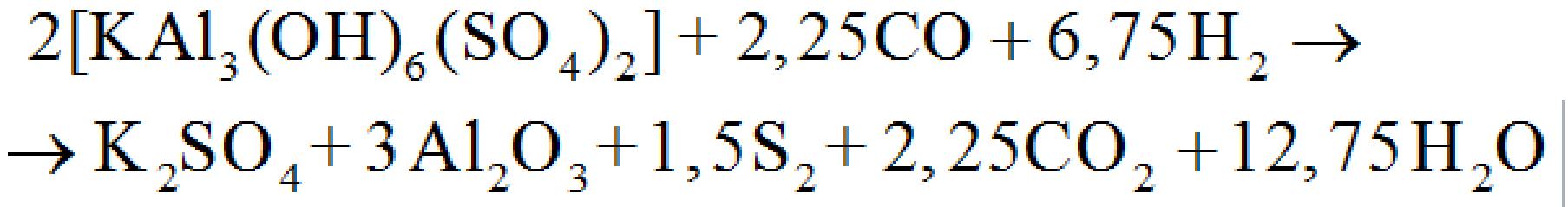
Беміт (Бьоміт; Böhmit, німецьк.)



Мономірні водорозчинні галуни

Процеси з алюнітом у відповідних середовищах



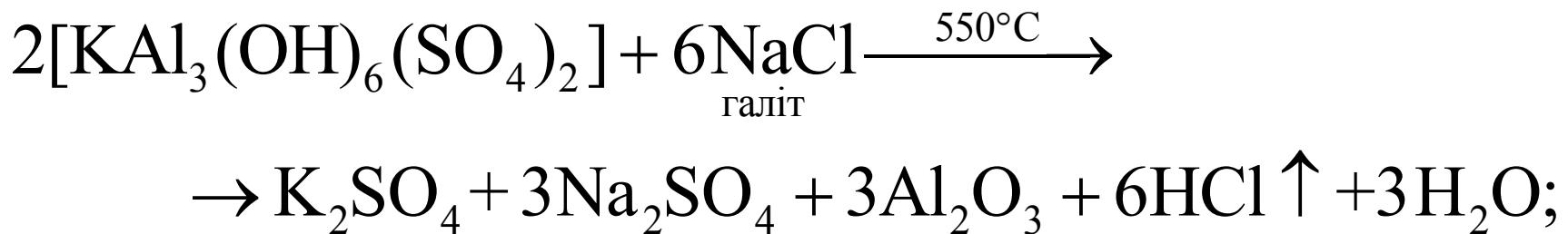
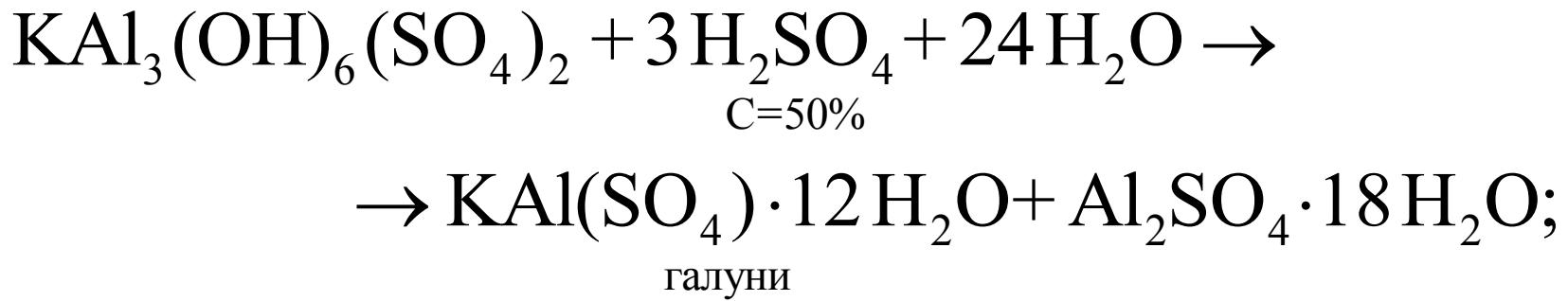


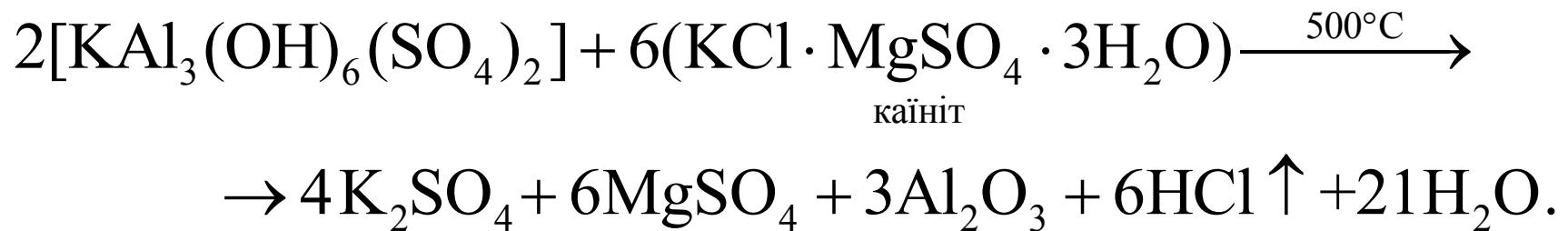
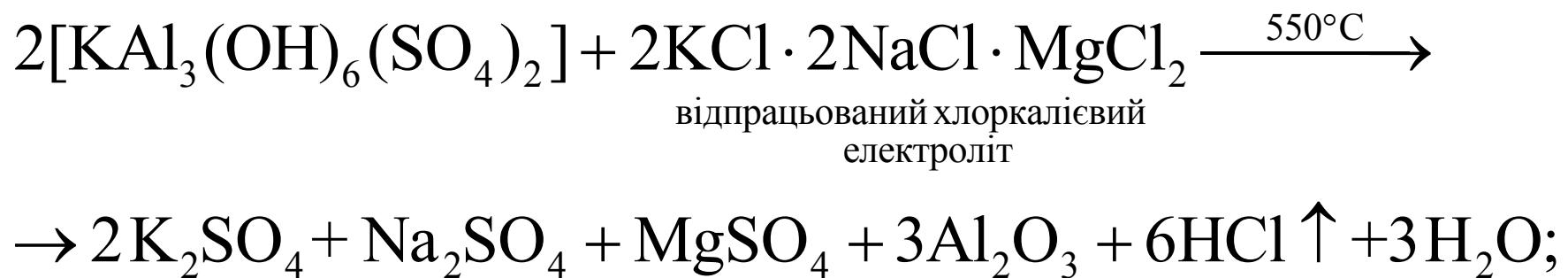
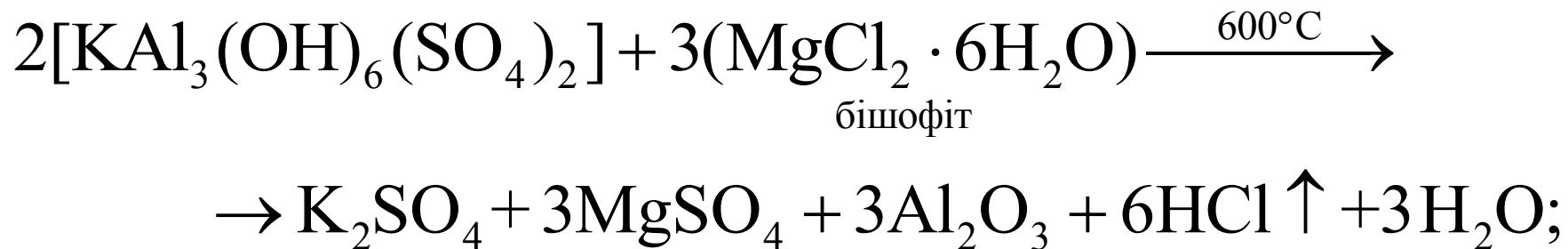
Обмінні процеси розкладання алюніту (з вітчизняною сировиною) в потоці повітря і водяної пари

- $2[\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] + 3(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3 \xrightarrow{900^\circ\text{C}}$
(доломіт Кузинського
родовища Закарпаття)
 $\rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 3(\text{Ca}, \text{Mg})\text{SO}_4 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $2[\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] + \text{MgCO}_3 \xrightarrow[магнезит]{850^\circ\text{C}} 2\text{K}_2\text{SO}_4 +$
 $+ 3\text{MgSO}_4 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$

- $$2[\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] + 6\text{KAlSi}_2\text{O}_6 \xrightarrow[лайцит]{750^\circ\text{C}} \rightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$
- $$2[\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] + 6\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq}} \xrightarrow[420^\circ\text{C}]{\text{в автоклаві}} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{AlOOH} + 6\text{H}_2\text{O}$$

беміт
- $$2[\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] + 6\text{KOH}_{\text{aq}} \xrightarrow[290^\circ\text{C}]{\text{В автоклаві}} \rightarrow 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{Al}(\text{OH})_6$$





Одержання пігментного TiO₂

(Підприємства: «Український титан» (м.Армянськ, АР Крим), «Сумихімпром» (м. Суми))

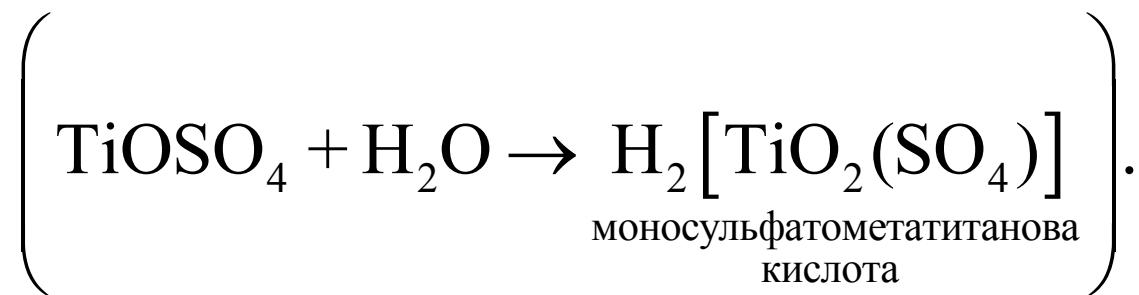
Родовища ільменіту FeTiO_3 : Стремигородське, Носачівське, Іршавське.

1. Розклад:

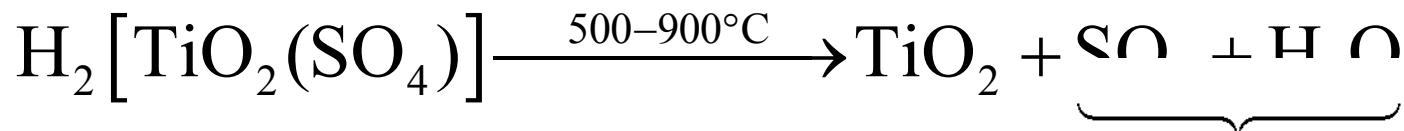
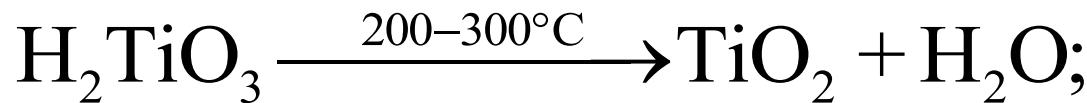


На 1 т TiO_2 утворюється: 1 т $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і 3,5 т $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та 9 -10 т гідролізної H_2SO_4 (15-20%).

2. Гідроліз:

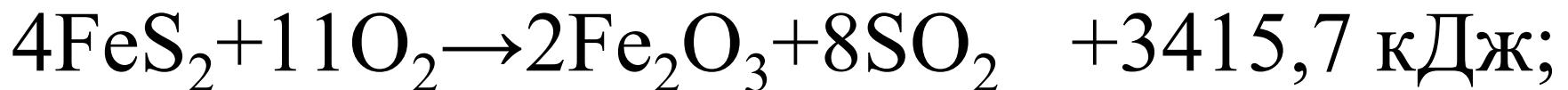
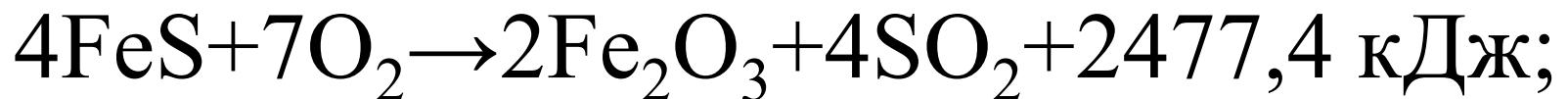
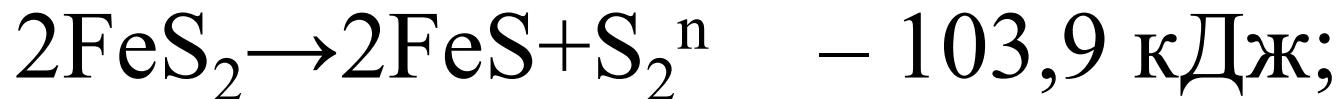


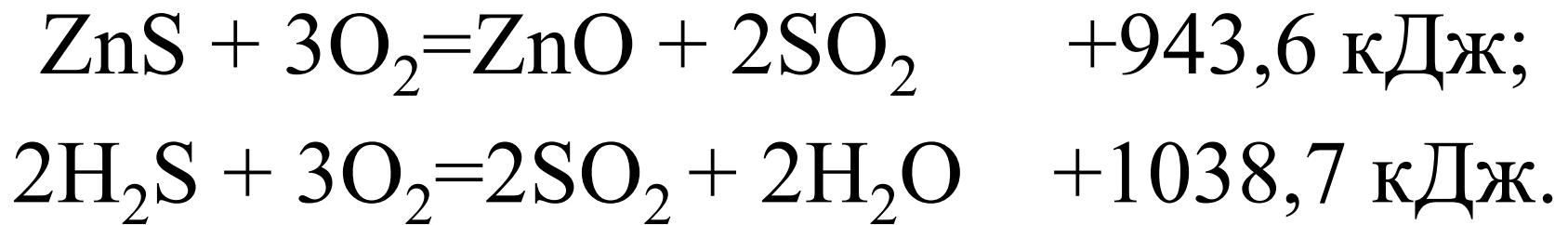
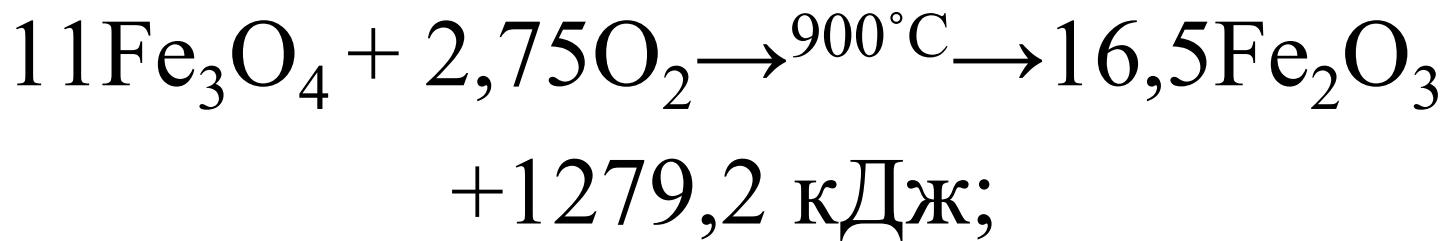
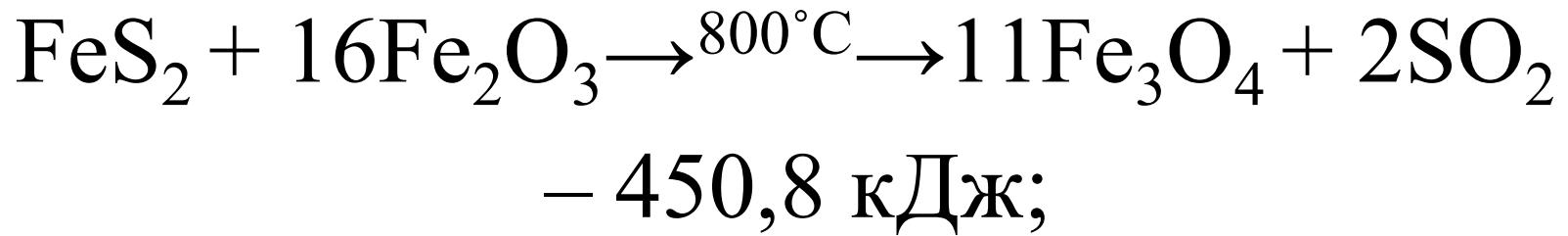
3. Термообробка:



Випалювання сірковмісної сировини

1. Випал сірчаного колчедану:





2. Теплота згорання

$$Q_{\Gamma} = (3415,7 \cdot 1000) / (4 \cdot 120) = 7116 \text{ кДж/кг FeS}_2$$

$$Q_{\Gamma} = (7116 \cdot C_s^{\text{факт.с/к}}) 53,44 \sim 132,2 \cdot C_s^{\text{факт.с/к}}.$$

$$\%[S] = (64,124 \cdot 100) / 119,975 = 53,4478 \text{ \% .}$$

$$[(P_s)] = C_s^{\text{вигор}} - C_s^{\text{факт.}} - \beta \cdot C_s^{\text{недог.}}$$

$$Q_e = \frac{7116 * C_s^{\text{вигор}}}{53,44} = 132,2 * C_s^{\text{вигор}}; \text{ кДж/кгС.К.}$$

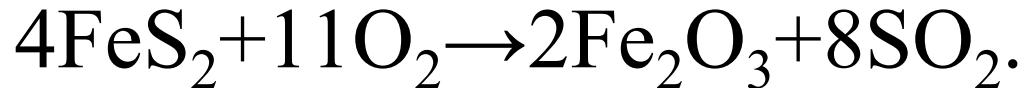
3. Температура випалювання

Фракція, мм	0,01- 0,05	0,06–0,1	1–2
Темпе- ратура, °C	біля 290	405	428

$$t_{\text{вип}} = \frac{Q_g}{V_g \cdot C_g + m_{\text{недог}} \cdot C_{\text{недог}}} ;$$

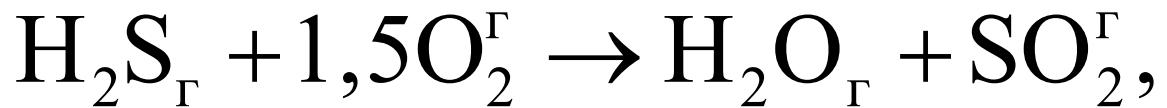
(адіабатичний процес).

4. Склад випалювального газу



$$\begin{aligned}\text{Co}_2^{\text{в.г.}} &= 21 - [1 - 0,21 \cdot (3/11)] \cdot (11/8) \cdot \text{Cs}_{\text{O}_2} = \\ &= 21 - \text{Cs}_{\text{O}_2} \cdot [(11/8) - 0,21 \cdot (3/8)] = \\ &= 21 - \text{Cs}_{\text{O}_2} \cdot [(11/8) - 0,21 \cdot (11/8) - 1].\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Co}_2 &= n - [m - (n \cdot (m-1)/100)] \cdot \text{Cs}_{\text{O}_2} - \\ &\quad - [m - (0,5 \cdot n \cdot (m-0,5)/100)] \cdot \text{Cs}_{\text{O}_3}\end{aligned}$$



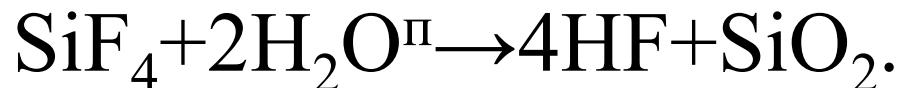
$$V_{SO_2} = \frac{a_{H_2S} \cdot V_{c/\epsilon}}{100}, \quad \frac{V_B}{V_{C/B}} = \delta.$$

$$V_{O_2} = 21 \cdot V_{\epsilon} \left(\frac{1 - d_{H_2O}^{\epsilon}}{100} \right) / 100 - \frac{1,5 \cdot a_{H_2O} \cdot V_{c/\epsilon}}{100}.$$

3. Домішки випалювального газу

As	Se	Te	Re	F	Sb	Bi
As_2O_3	SeO_2	TeO_2	Re_2O_7	HF, SiF_4	Sb_2O_3	Bi_2O_3

3. Домішки випалюваного газу (продовження)



$$V_{o\Gamma} = \frac{2,285 \cdot 10^6}{a_{SO_2} \cdot (100 - q_{BTP})}, \frac{HM^3}{TH_2SO_4}.$$

$$D = \frac{G \cdot C_{dom} \cdot a \cdot 10^5}{V_{o\sigma}}, MG/HM^3.$$

4. Кількість недогарку

Щільність недогарку			
Справжня	$\rho^{\text{справжн}}_{\text{недог}}$	3,6-4,5 т/м ³	Без урахування пор
Удавана	$\rho^{\text{удавне}}_{\text{недог}}$	3,5-4,7 т/м ³	З урахуванням пор
Насипна	$\rho^{\text{насипне}}_{\text{недог}}$	1,1-1,25 т/м ³	

4. Кількість недогарку (продовження)

- а) В 1 кг сухого сірчаного колчедану.

$$1 \cdot [S_{c/k}] / 53,44 = \text{кг FeS}_2$$

В 1 кг сірчаного колчедану: $1 \cdot [S_{c/k}] / 100 = \text{кг S}$

Ця сірка складає 0,5344 від маси FeS_2 .

Тоді:

$$m_{\text{FeS}2} = 1 \cdot ([S_{c/k}] / 100) / 0,5344 = 1 \cdot [S_{c/k}] / 53,44.$$

б) Недовипалених домішок:

$$1 - [S_{c/k}] / 53,44, \text{ кг}$$

Кількість невипаленого колчедану

$$FeS_2 = \beta \cdot [S_{\text{недог}}] / 53,44, \text{ кг}$$

Кількість випаленого колчедану:

$$\begin{aligned} FeS_2 &= [S_{c/k}] / 53,44 - \beta \cdot [S_{\text{недог}}] / 53,44 = \\ &= ([S_{c/k}] - \beta \cdot [S_{\text{недог}}]) / 53,44, \text{ кг} \end{aligned}$$



$$2 \cdot 120 \qquad \qquad \qquad 160$$

$$([\text{S}_{\text{c}/\text{k}}] - \beta \cdot [\text{S}_{\text{недог}}]) / 53,44 \qquad \qquad X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{([\text{S}_{\text{c}/\text{k}}] - \beta \cdot [\text{S}_{\text{недог}}]) \cdot 160}{53,44 \cdot 2 \cdot 120}, \text{ кг/кг.}$$

$$\begin{aligned} \beta &= ([\text{S}_{\text{c}/\text{k}}] - \beta \cdot [\text{S}_{\text{недог}}]) / 53,44 \cdot 160 / 240 + \\ &+ (1 - [\text{S}_{\text{c}/\text{k}}] / 53,44 - \beta \cdot [\text{S}_{\text{недог}}] / 53,44), \text{ кг/кг.} \end{aligned}$$

$$\beta = (160 - [\text{S}_{\text{c}/\text{k}}]) / (160 - [\text{S}_{\text{недог}}]), \text{ кг/кг.}$$

Втрати сірки з недогарком:

$$\Pi = (\beta \cdot [S_{\text{недог}}] / [S_{c/k}]) \cdot 100, \%$$

Ступінь використання сірки:

$$P_s = 1 - \frac{\Pi}{100} = \frac{100 - \Pi}{100}.$$

$$\beta' = (160 - [S_{c/k}]) / (160 - 0,4 \cdot [S_{\text{недог}}]).$$

Печі для випалювання сірчаного колчедану

Тип печі	q_f , кг/(м ² ·добра)	q_v , кг/(м ³ ·добра)	Q , т/добра	T, °C
ВХЗ	250	200	31,5	800
П	5000	1000	70	950
КШ	10000- 20000	2000	200-450	800
ПКШ	14000	3000	500	800-500

Основи КШ

$$\Delta P = G_{TB}/F_{d.p.} = g \cdot H \cdot (\rho_T - \rho_\Gamma) \cdot (1 - \varepsilon_i), \text{ кГс/м}^2.$$

$$\Delta P = \rho_T \cdot H_0 \cdot (1 - \varepsilon_0) = \rho_T \cdot H_i \cdot (1 - \varepsilon_i);$$

$$\varepsilon_i = 1 - H_0 / H \cdot (1 - \varepsilon_0) = 1 - ((1 - \varepsilon_0) / K);$$

$$\varepsilon_0 = (\rho_T - \rho_{\text{нac}}) / \rho_T;$$

$$\varepsilon = (V_{\text{шару}} - V_T) / V_{\text{шару}} = 1 - (V_T / V_{\text{шару}});$$

$$\frac{\pi d_{uapy}^3}{6}(\rho_m-\rho_\varepsilon)=f\cdot \pi d_{uapy}^2\cdot \frac{(\omega')^2\cdot\rho_\varepsilon}{2g}.$$

$$\mathrm{Re}=\frac{(\mathbf{d}\cdot\boldsymbol{\omega})}{\nu}.$$

$$f = \mathrm{Re}^{'} = 0,367 \cdot (\psi \cdot Ar)^{0,57}.$$

$$Ar=\frac{gd^3}{\nu^2}\cdot\frac{\rho_m-\rho_\varepsilon}{\rho_\varepsilon}.$$

$$\psi=\frac{1}{\varphi^{0,5}};\qquad \frac{1}{d_{cep.}}=\sum_{i=1}^n\frac{a_i}{d_i}.$$

$$\rho_{\varepsilon.cymiu} = \sum \frac{M_i \cdot a_i}{V_i^M}.$$

$$\psi=\frac{d_r}{d_{uu}}; \quad \varphi=\frac{F_r}{F_{uu}}. \quad \varphi=\sqrt{0,207\cdot\frac{F_r}{V_r^{2/3}}}.$$

$$d_{uu}=1,24\cdot\sqrt[3]{V_r}\,.$$

Re – міра відношення сил інерції і внутрішнього тертя.

Re і Ar – визначають гідродинамічну подібність системи “ $\Gamma(p)$ – ТВ.”

$$Re'_{krim} = \frac{Ar}{\frac{150 \cdot (1 - \varepsilon'_{kp})}{\varepsilon_{kp}^3} + \sqrt{\frac{1,75 \cdot Ar}{\varepsilon_{kp}^3}}}. \quad (\text{Тодес})$$

$$Ly = \frac{Re^3}{Ar} = \frac{\omega^3 \cdot d^3 \cdot v^2 \cdot \rho_\Gamma}{v^3 \cdot g \cdot (\rho_T - \rho_\Gamma) \cdot d^3} = \frac{\omega^3 \cdot \rho_\Gamma}{v \cdot g \cdot \rho_T}.$$

Розрахунок печі КШ

$$V_{\text{пітом\varphi} \text{граничне}} = \frac{26}{\delta} \cdot \sqrt{\frac{\rho_T \cdot d_{cep}}{\rho_\Gamma^0 \cdot \left(1 + \frac{T_{KII}}{T_0}\right)}}, \frac{M^3}{M^2 \cdot x \epsilon}.$$

$$\delta = \frac{M_{\text{вип.г.}}^3}{M_{\text{повітря}}^3} = \frac{V_{\text{вип.г.}}}{V_{\text{пов.}}}; \quad V_{\text{вип.г.}}^0 = \frac{V_{SO_2}}{a_{SO_2}}, \frac{\hbar M^3}{200}.$$

$$V_{N_2}=V_{eun.z.}\cdot a_{N_2}; \qquad V_{no\delta}=\frac{V_{N_2}}{0,79};$$

$$\delta = \frac{V_{N_2}/a_{N_2}}{V_{N_2}/a^{no\delta}_{N_2}} = \frac{a^{no\delta}_{N_2}}{a^{e.z.}_{N_2}}.$$

$$V_{SO_2}=\frac{G_{C/K}\cdot 10^3\cdot [S_{C/K}]\cdot P_S\cdot 21,89}{M_S\cdot 24}, hm^3/год.$$

$$V_{e.z.}=\frac{2,285\cdot 10^6}{a_{SO_2}\cdot(100-q_{emp.})}, hm^3/m_{H_2SO_4}.$$

$$d_{\max}^2=1,089\cdot 10^3 \cdot \frac{\mu_\Gamma \cdot \omega_\Gamma}{\rho_T \cdot g}, \mathcal{M}^2; \, \rho_{C/K}=4130 \, \kappa \varepsilon / \mathcal{M}^3.$$

$$\omega_\Gamma = 1,3\cdot 10^{-5}\cdot \frac{P_S\cdot T_{III}\cdot q_F}{a_{SO_2+SO_3}}, \mathcal{M}/c.$$

$$q_F=\frac{34465\cdot a_{SO_2}\cdot \omega_\Gamma}{[S_{C/K}]\cdot P_S\cdot T_{III}}, \frac{m}{\mathcal{M}^2\cdot \partial обa};$$

$$q_V=\frac{34465\cdot a_{SO_2}}{[S_{C/K}]\cdot P_S\cdot T_{III}\cdot \tau}, \frac{m}{\mathcal{M}^3\cdot \partial обa}.$$

$$P_S = 100 \cdot \left(1 - \beta \cdot \frac{\left[S_{недог.}\right]}{\left[S_{C/K}\right]}\right), \; \%$$

$$z=10^6\cdot\beta\cdot\frac{\alpha\cdot G_T}{24\cdot V_{O.\Gamma}^0},\;\mathrm{z}/\mathrm{nм}^3.$$

$$\mu_\varGamma=\frac{1}{\sum\limits\frac{\mu_i}{a_i}},\left[\frac{\kappa\varkappa}{\mathcal{M}\cdot c}\right].\qquad\qquad\qquad 1\frac{\kappa\varkappa c\cdot c}{\mathcal{M}^2}=98\frac{\varkappa}{c\mathcal{M}\cdot c};\\[4mm] 1\frac{\kappa\varkappa c\cdot c}{\mathcal{M}^2}=9,8Pa\cdot c.$$

$$P_{\overset{\circ}{S}} \underset{(\partialoli)}{=} 0,882 \cdot \left(\frac{\tau \cdot \omega_{\varGamma}}{d_{cep}} \right)^{0,0035} \cdot \left(\frac{\varDelta_{\varPi}}{d_{cep}} \right)^{0,0065}.$$

$$F_{\partial.p.} = \frac{G_T}{q_F}; \; \varDelta_{\varPi} = \sqrt{\frac{4 \cdot F_{\partial.p.}}{\pi}}; \; H_{\varPi} = \frac{V_{\varPi}}{F_{\partial.p.}}.$$

$$n=\frac{1,27\cdot\varphi\cdot F_{\partial.p.}}{d^2}.$$

Гідравлічний опір зернистого шару

Формула Дарсі:

$$\Delta P = \frac{\xi \cdot H \cdot \rho_T \cdot \omega_{\Gamma}^2}{2 \cdot d_{екв.}},$$

ξ - коефіцієнт опору (тертя газу о тв. поверхню частинок)

$$\xi = \frac{133}{Re} + 2,34.$$

$$\omega = \frac{\omega_0}{\varepsilon} \text{ (дійсна швидкість газу проміж частинок)}$$

ω_0 – фіктивна швидкість, віднесена до повного перерізу апарату (як би без тв. частинок)

Швидкість процесів масо- тепловіддачі в печах КШ

і

$$Q = a * \Delta T_{\text{cep}} * F_r, [\text{Вт}]$$

$$a = \frac{Q}{\Delta T_{\text{cep}} * F_r}, \left[\frac{\text{Вт}}{\text{М}^2 * \text{К}} \right]$$

$$F_{r(v)}^{\text{пит}} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_{\text{cep}} \Psi} * 1 \left[\frac{\text{М}^3}{\text{М}} = \text{М}^2 \right]$$

$$F_{r(v)}^{\text{пит}} = \frac{6}{\gamma_t * d_{\text{cep}} \Psi} \left[\frac{1}{\frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} \text{М}} = \frac{1}{\frac{\text{КГ}}{\text{М}^2}} = \frac{\text{М}^2}{\text{КГ}} \text{КГ} = \text{М}^2 \right]$$

4,18 кДж/год = 1 кКал/год = 1,163 Вт ; 1 Вт = 3,6 кДж/год.

$$\alpha = 0,25 \frac{\lambda_\Gamma}{H_0} \frac{\omega_D d_e}{v_\Gamma} ; Re = 150 - 30000$$

$$d_e = \frac{4\varepsilon_o}{F_{r(v)}^{\text{пит}}} ; \omega_D = \frac{\omega}{\varepsilon}$$

λ_e- коефіцієнт тепlopровідності газу [Вт/(мК)]

λ_e - коефіцієнт теплопровідності газу [$Bm/(m^*K)$]

K - коефіцієнт тепlopередаchi [$Bm/(m^2*K)$]

$K \rightarrow \text{до } 540 - 840 \text{ } Bm/(m^2*K) ; \alpha \rightarrow 100 - 1100 \text{ } Bm/(m^2*K) = 360 - 3690$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\delta}$$

$A = 100 - 1100 \text{ } Bm/(m^2*K) = 360 - 3690 \text{ } Bm/(m^2*K)$

$$M = \beta * F_{\frac{m}{o}} \Delta C \left[\frac{kg}{год} \right]$$

β [м/год] –коефіцієнт масовіддачі

$F_{\frac{m}{o}}$ - поверхня масообміну [м²]

ΔC - різниця початкової і кінцевої концентрації[кг/м³]

$$\frac{\beta}{\alpha} \approx const$$

ПКШ-ЦП

$$q_F = \frac{34465 * a_{SO_2} * \omega_\Gamma}{\left[S_c \right] * P_S * T_{ш}} \quad \left[\frac{\text{T}}{(\text{м}^2 \text{добра})} \right]$$

$$d_{max}^2 = 1.089 * 10^3 \frac{\mu_\Gamma \omega_\Gamma}{\rho_T g}$$

$$q_F = A \frac{a_{SO_2} * d_{max}^2 * \rho_\Gamma * g}{\left[S_c \right] * P_S * \mu_\Gamma * T_{ш}}$$

$$K_u = Z_1/Z_o = \frac{{\omega_\Gamma}^{0.8}}{d_{max}^2 * Z_o}$$

В 1 м H₂SO₄ → 333 кг S

$$G_c = \frac{333}{0.45} = 740 \text{ кг}; \quad \beta = 740 * 0,72 = 532 \text{ кг.}$$

$$V_{\text{в.о.}} = \frac{532 * 10^3}{10(100 - 5)} = 2004 \frac{\text{м}^3}{\text{т МНГ}}$$

$$Z_0 = \frac{532 * 10^3}{2004} = 265 \text{ г/м}^3$$

$$Z_1 = 750 - 850 \text{ г/м}^3$$

$$K_{\text{ц}} = \frac{850}{265} = 3,2$$

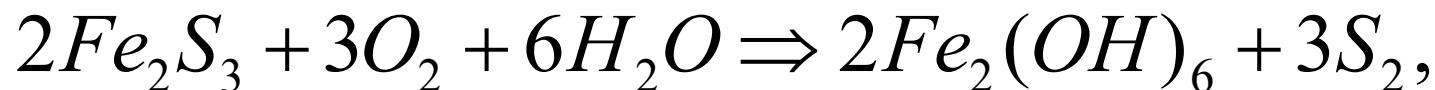
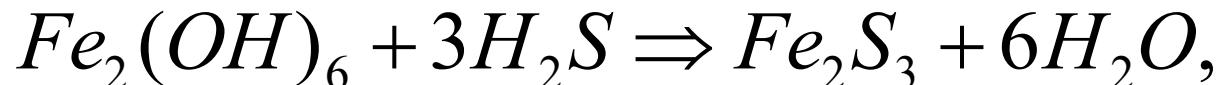
Спалювання H_2S

Факел полу́м'я : $\downarrow 4,5\text{-}19\% H_2S$

$\uparrow 4,3\text{-}45,5\% H_2S$

$\rightarrow 5,9\text{-}27,2 H_2S$

Вилучення H_2S з газів



Очищення випального газу від пилу, туману, домішок

Очищення від пилу

Механічне очищення

Сила опору в'язкого середовища (Закон Стокса):

$$F_{\text{опор}} = 6\pi\mu \cdot \omega_{\text{др}}$$

Сила тяжіння, що діє на частинку пилу:

$$F_T = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_T - \rho_{\text{новітра}}) \cdot g$$

$$F_{\text{опор}} = F_T$$

$$\omega_{\text{др}} = \frac{d^2 (\rho_T - \rho_{\text{новітра}}) \cdot g}{18\mu}$$

$$\text{Re} = \frac{2\pi r \cdot \omega}{\nu} = \frac{d \cdot \omega}{\nu} \leq 2.$$

$$\text{Для } r = 1 \text{ мкм: } \omega_{op} = \frac{(2 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 4 \cdot 981}{18 \cdot 1,82 \cdot 10^{-4}} = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ см/с.}$$

Закон Ейнштейна-Смолухівського: $\Delta X = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau}$.

$$D = \frac{K^* \cdot T \cdot C}{6\pi r \cdot \mu} = \frac{R \cdot T \cdot C}{6\pi r \cdot \mu \cdot N_A}$$

K^* - константа Больцмана: $1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{K} = \frac{R}{N_A}$.

$$C = 1 + 0,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{r} \quad (\text{поправка Конінгема-Мілікена}).$$

$$[\mu]: \quad 1 \frac{\kappa \sigma}{m \cdot c} = 1 \text{ Па} \cdot c; \quad [1 \text{ Па} \cdot c] = 1 \frac{H}{m^2} \cdot c = 1 \frac{\kappa \sigma \cdot m}{m^2 \cdot c^2} \cdot c = 1 \frac{\kappa \sigma}{m \cdot c} = 10 \frac{\sigma}{cm \cdot c}$$

$$\text{Сила в'язкості: } F = -\mu \frac{\partial \omega}{\partial l} \cdot S.$$

Відцентрові сили

$$F_{\text{в/у}} = m_r \cdot \frac{v^2}{R_{\text{оберт}}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho_T \cdot \frac{v^2}{R_{\text{оберт}}}$$

$$F_{\text{онор}} = 6\pi\mu \cdot \omega_{\text{др}}$$

$$\omega = \frac{\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi r^3 \cdot \rho_T \cdot v^2}{R_{\text{оберт}} \cdot 6\pi\mu} = \frac{d^2 \cdot \rho_T \cdot v^2}{18R_{\text{оберт}} \cdot \mu}$$

$$\left(\frac{V_{\text{газ}}^T}{F_{\text{II}}} \right)^2 = \frac{\Delta P \cdot 2g}{1030 \cdot \rho_{\Gamma}^T}; \quad F_{\text{II}} = V_{\text{газ}}^T \sqrt{\frac{1030 \cdot \rho_{\Gamma}^T}{\Delta P \cdot 2g}}.$$

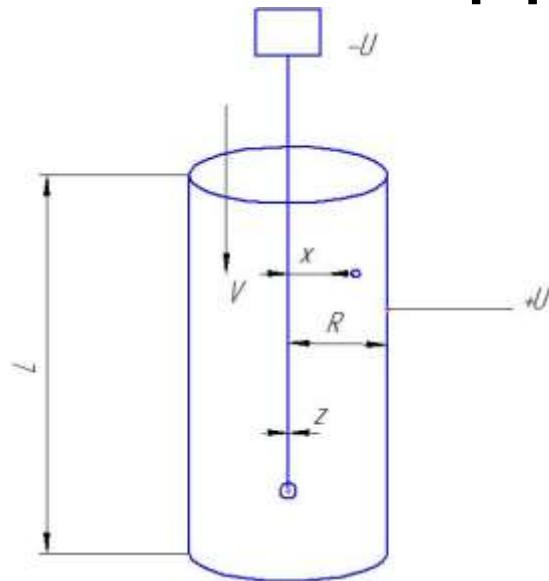
$$F_{\text{II}} = \frac{m^3}{c} \sqrt{\frac{\kappa g / m^3}{\kappa g / (m \cdot c^2)}} = \frac{m^3}{c} \sqrt{\frac{c^2}{m^2}} = [m^2]$$

$$\Delta P \approx 400 \text{ Pa}; \quad \Pi a = \frac{H}{m^2} = \frac{\kappa g \cdot m}{m^2 \cdot c^2} = \left[\frac{\kappa g}{m \cdot c^2} \right].$$

Циклон



Електричне очищення газів від пилу і туману



$$E = \frac{U}{2,3 \cdot x \cdot \lg \frac{R}{r}}, \quad \text{В/м}$$

$$q = 3\pi d^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot E \quad (\text{Кл})$$

$$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \quad , \quad \Phi/\text{М} \left[\frac{Kl^2}{H \cdot M^2} \right]$$

$$F_E = qE; \quad F_{on} = 6\pi\mu \cdot \omega_{\text{др}}.$$

$$\omega_{\text{др}} = \frac{3\pi d^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2}{6\pi\mu} = \varepsilon_0 \frac{d \cdot E^2}{\mu} = 0,11 \frac{E^2 \cdot r}{\mu_e}.$$

1 е/статична одиниця [$\text{кг}^{0,5} \cdot \text{м}^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}$] або [$\text{Г}^{0,5} \cdot \text{с} \text{м}^{-0,5} \cdot \text{с}^{-1}$]

$$\alpha = 1 - e^{-\omega_{dp} \cdot f}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi \cdot V_{c\epsilon}^2} = \frac{10^7}{4\pi(3 \cdot 10^8)^2} = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9} = (8,85418) \cdot 10^{-2} \quad \Phi/\text{M.}$$

$$K = \frac{1}{4\pi \cdot \varepsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \quad \frac{H \cdot M^2}{K\pi^2}.$$

$$\varepsilon = \frac{C_\varepsilon}{C_{\text{вакуум}}} \cdot \varepsilon_0.$$

Закон Кулона: $F = \frac{10^7}{4\pi \cdot V_{c\epsilon}^2} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{x^2}.$

$$f_{mp} = \frac{2 \cdot L \cdot n}{\nu \cdot R}; \quad f_{n,l} = \frac{L \cdot n}{\nu \cdot H}; \quad f_{uu} = \frac{L \cdot S}{\nu \cdot Q} n.$$

ОГ-3-8; УГТ-1-30-3; ОГ-4-16; ОГ-3-30; ОГ-3-20.

$$\alpha_\Sigma = \sum \frac{\alpha_i \cdot a_i}{100}; \quad \alpha_\Sigma = 1 - (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) \dots (1 - \alpha_n).$$

Електрофільтр

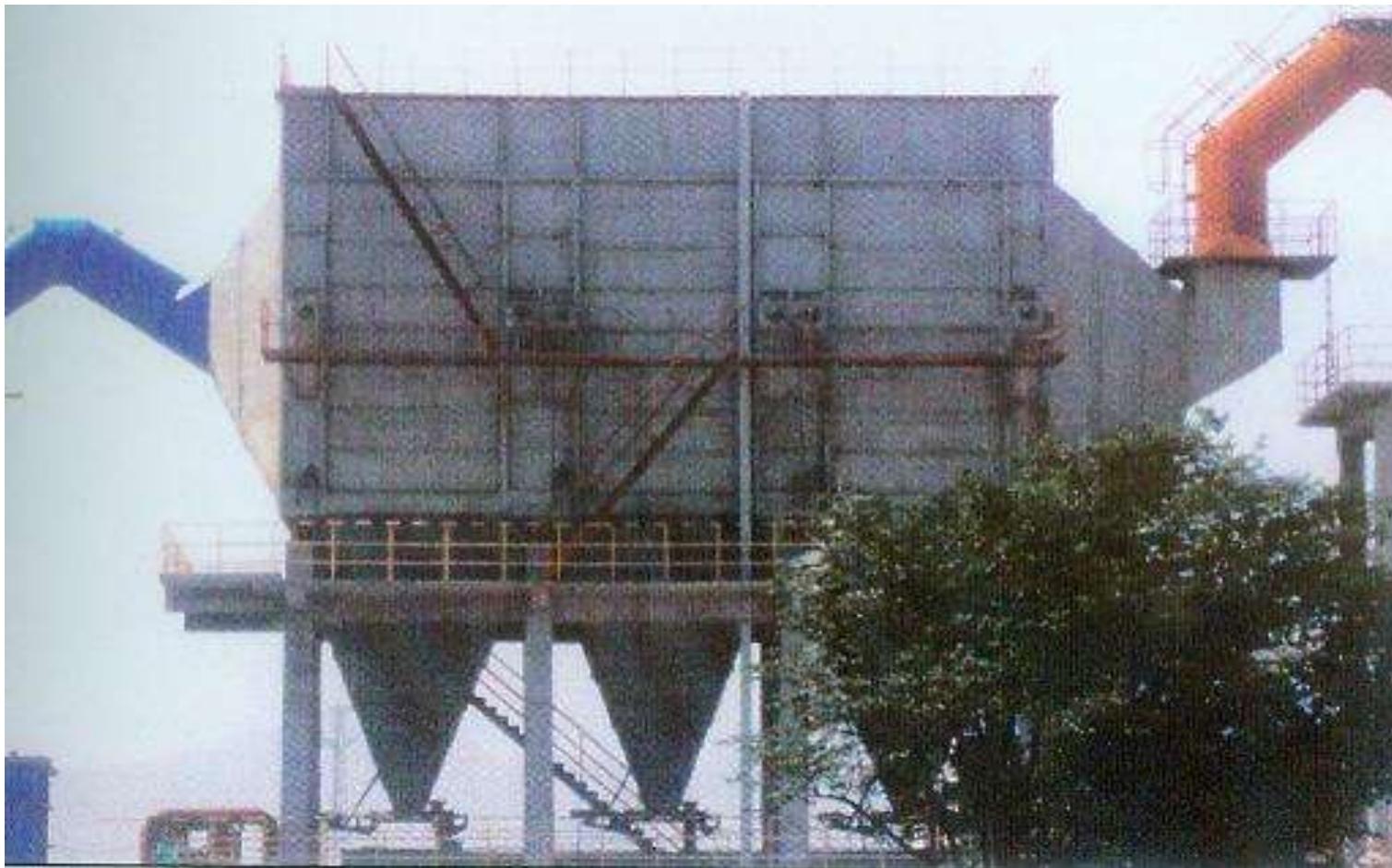
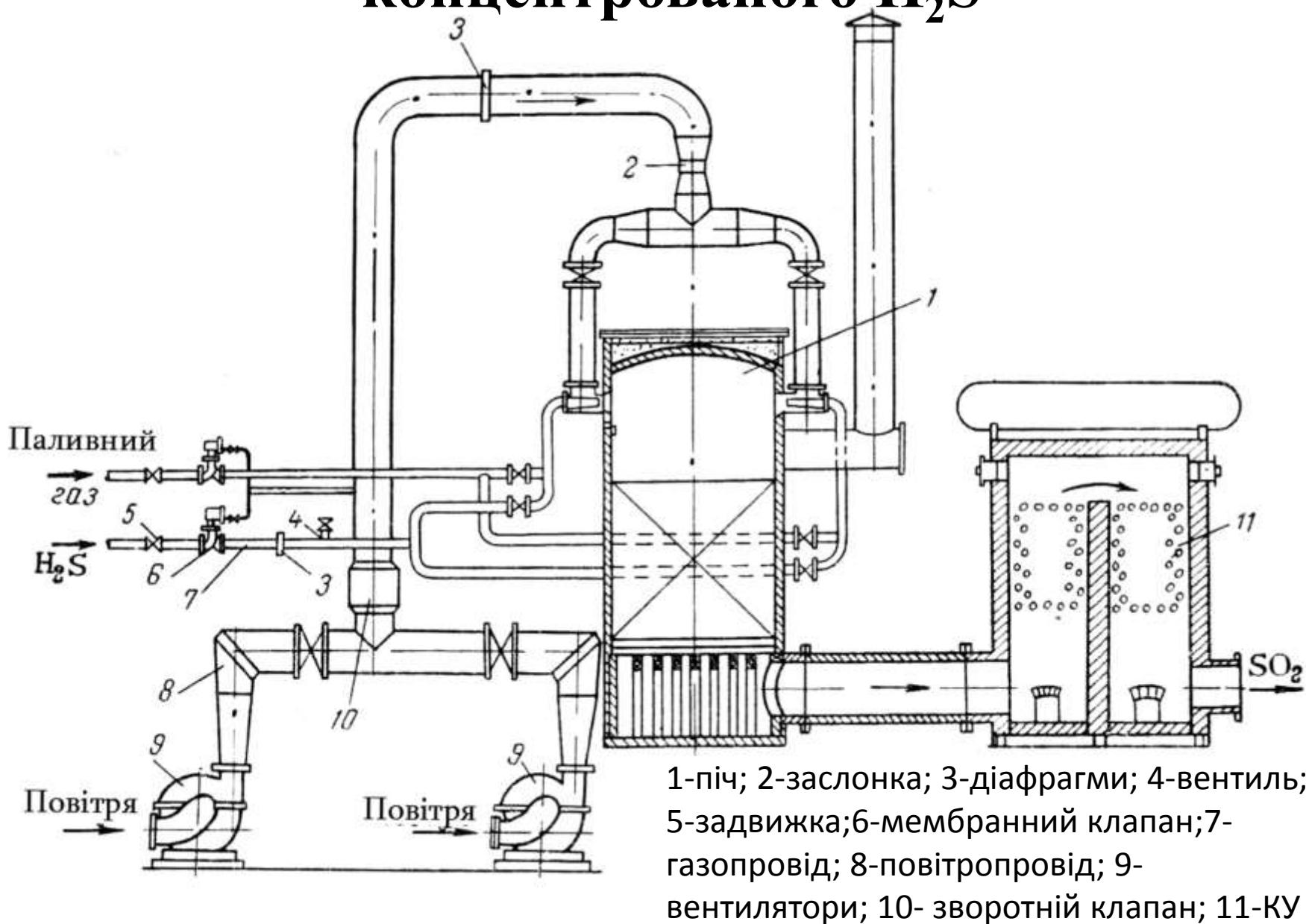
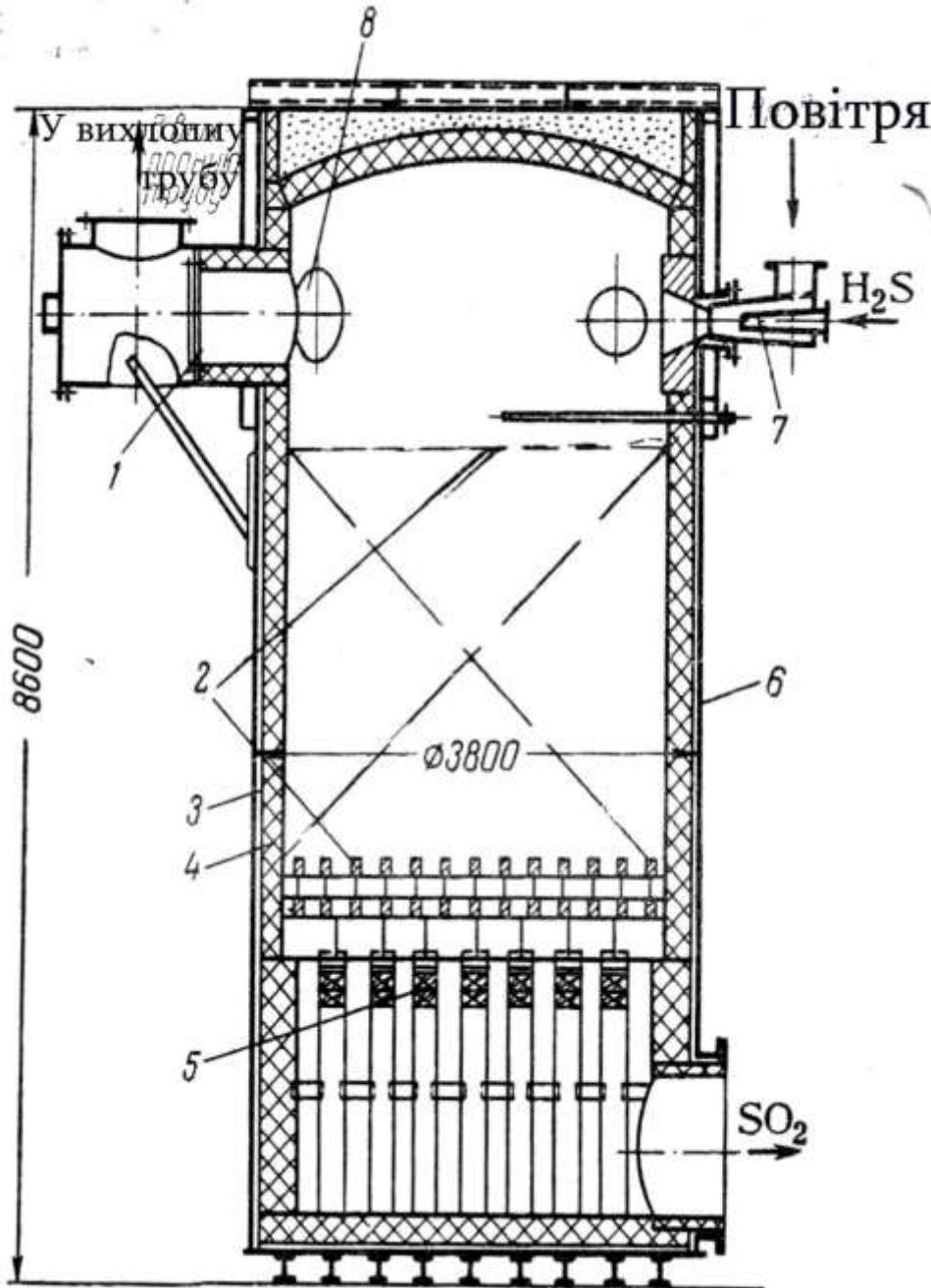


Схема пічного відділення для спалювання концентрованого H_2S

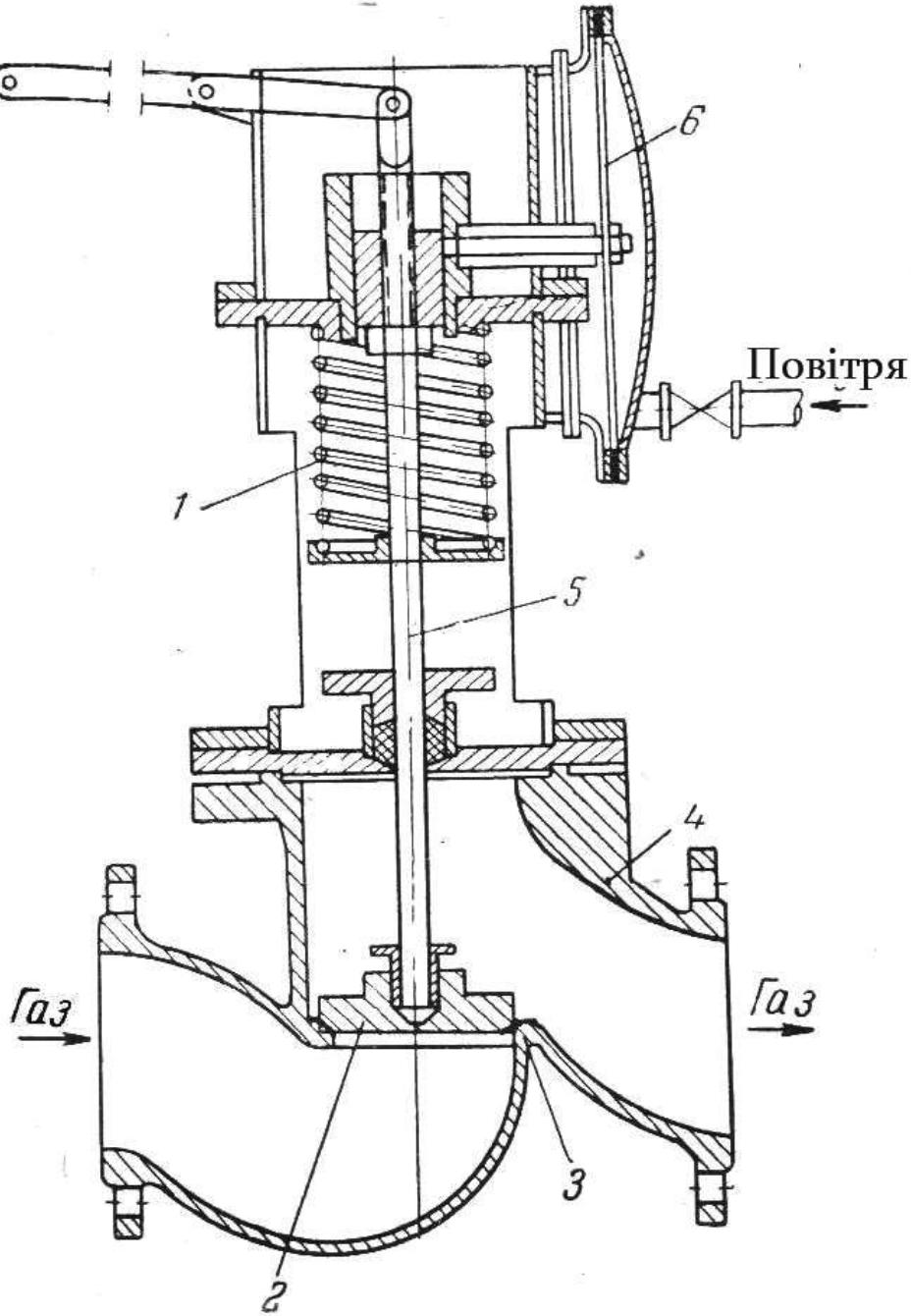




Піч для спалювання концентрованого H_2S

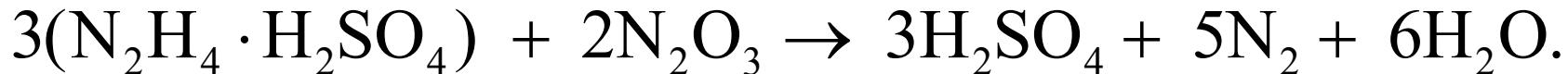
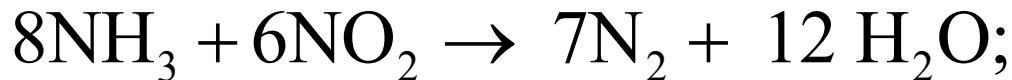
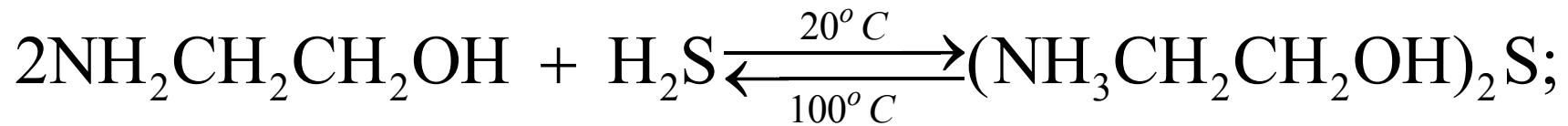
- 1 – запобіжний клапан;
- 2 – насадка;
- 3 – листовий азбест;
- 4 – шамотна цегла;
- 5 – колосникова решітка;
- 6 – обичайка;
- 7 – пальник;
- 8 – люк.

Мембраний клапан

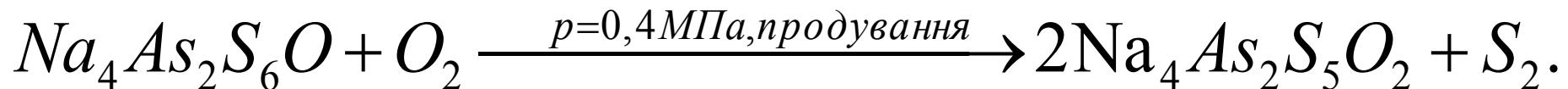
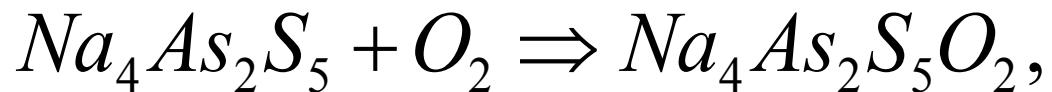
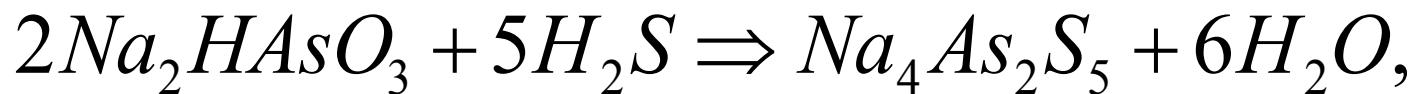
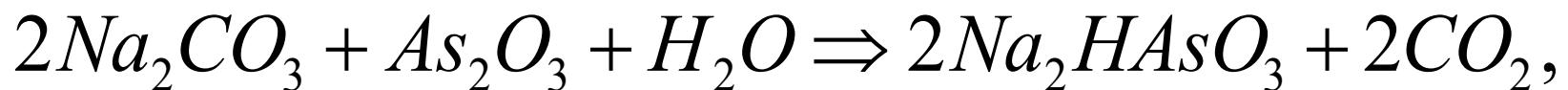


- 1 – пружина;
- 2 – тарілка;
- 3 – сідло;
- 4 – корпус;
- 5 – шток;
- 6 – діафрагма.

Моноетаноламіновий метод (МЕАО)



Арсеново-содовий метод

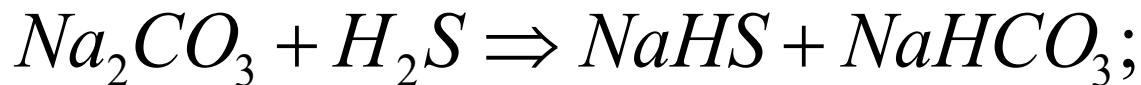
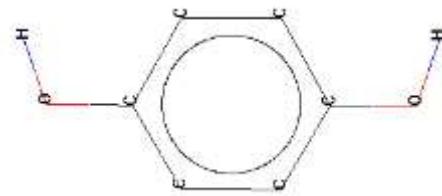


Лужно-гідрохіновий метод

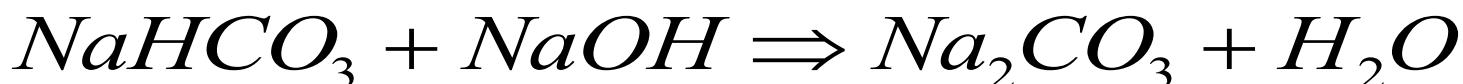
Хіон (окиснена форма гідрохіону)



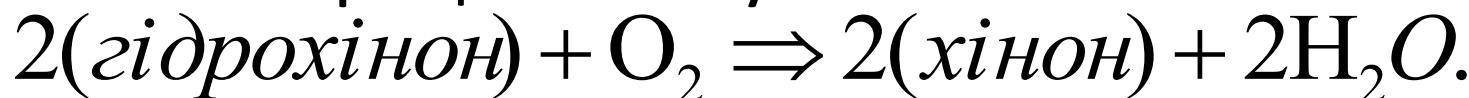
Гідрохіон (двоатомний фенол, 1,4-диоксібезнзол)



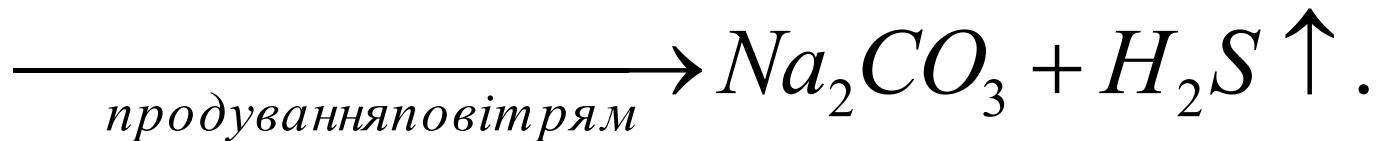
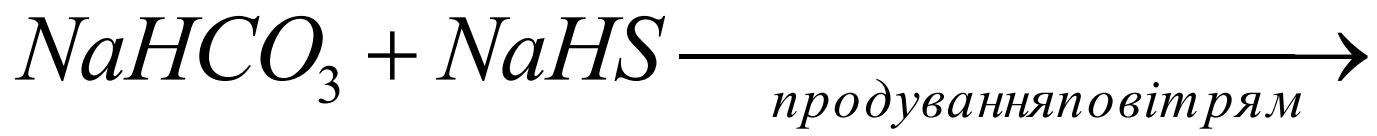
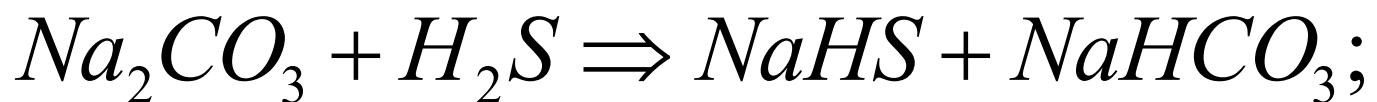
Регенерація соди:



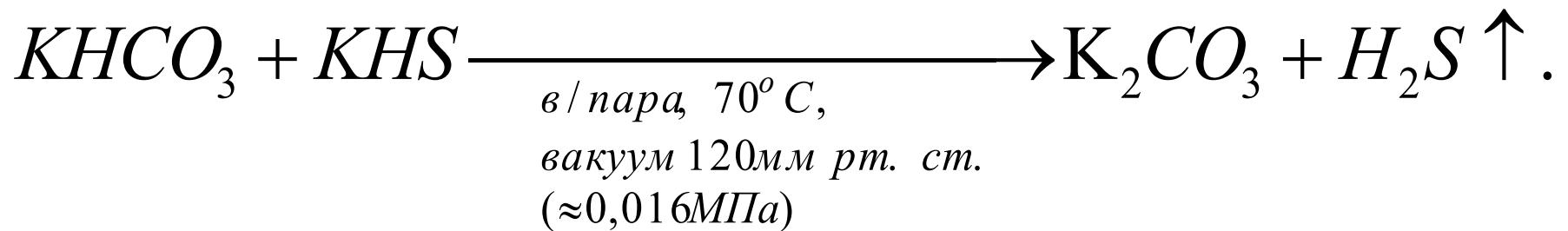
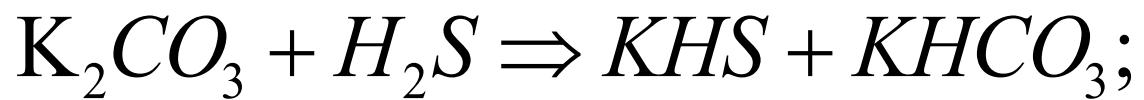
- Регенерація хіону:



Содовий метод ($\alpha = 90\text{--}92\%$)



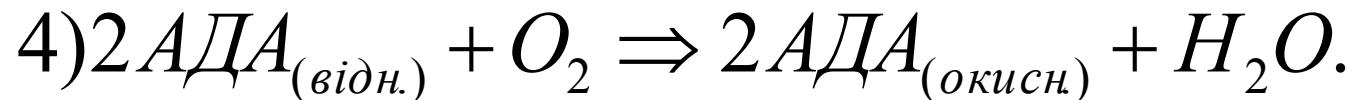
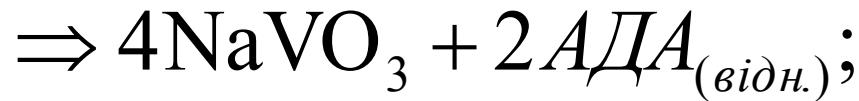
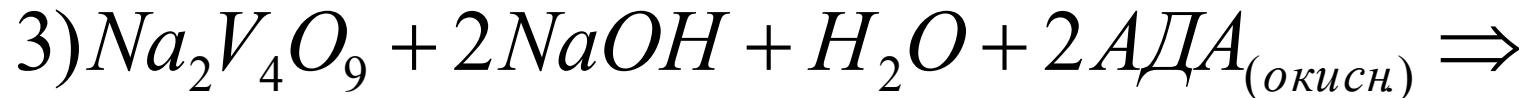
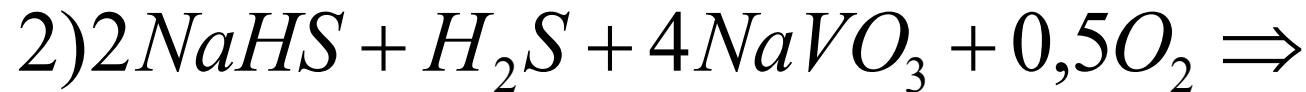
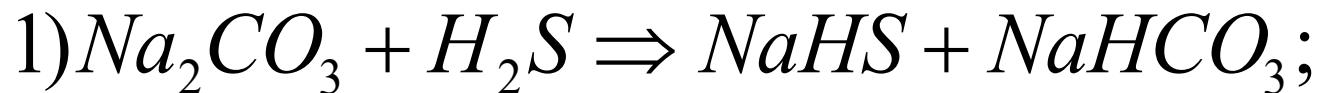
Вакуум-карбонатний метод ($\alpha = 95\%$)

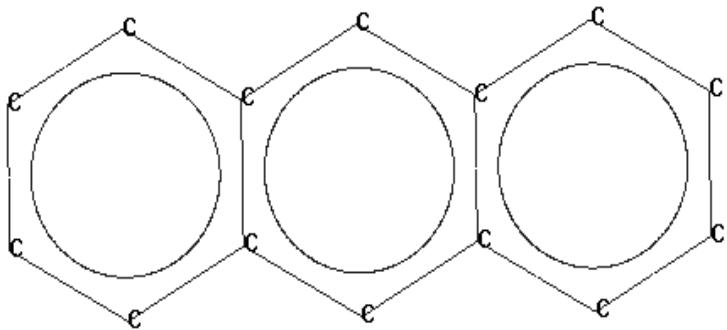


Фосфатний метод

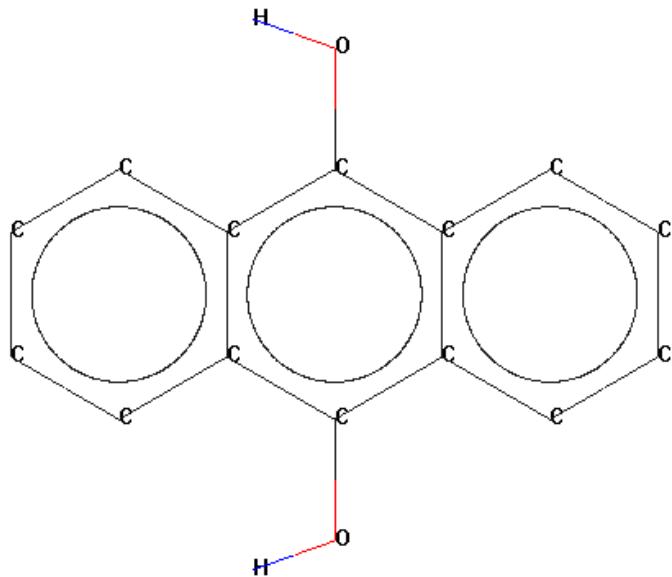


- Stretford-process

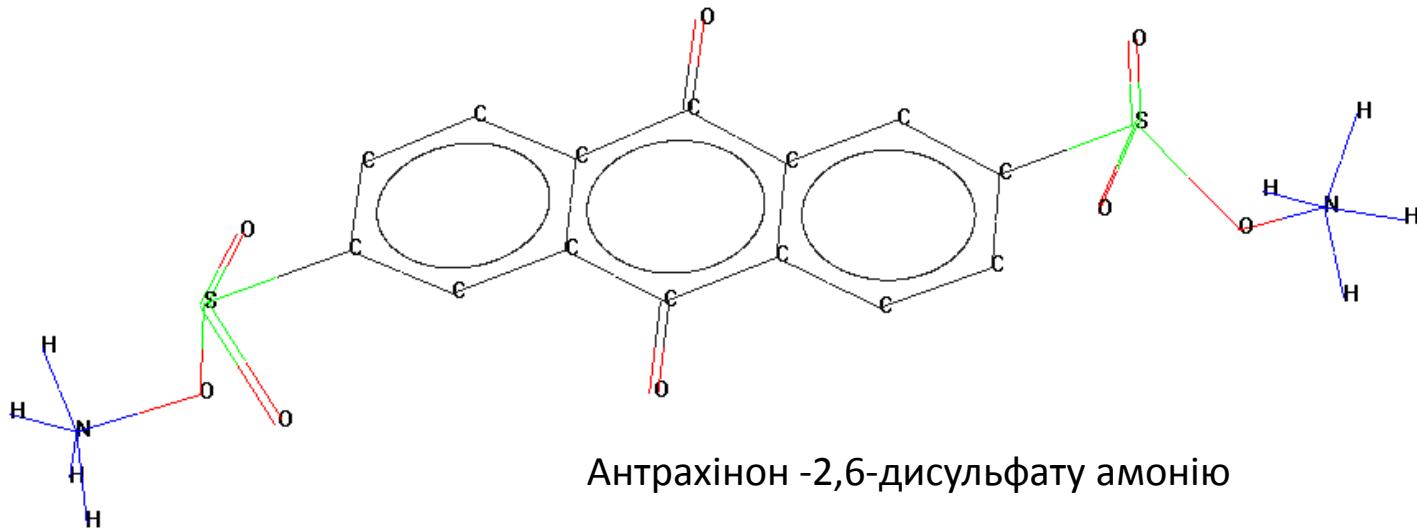




Антрацен

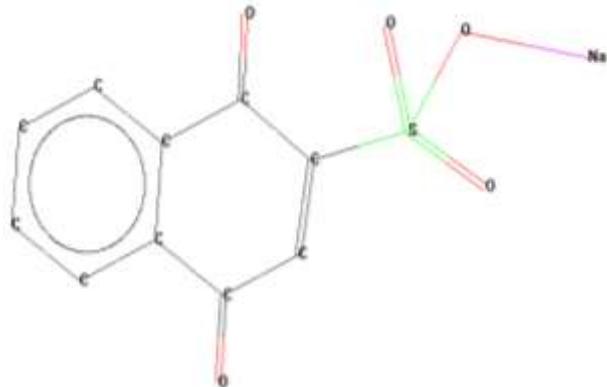


Відновлена форма

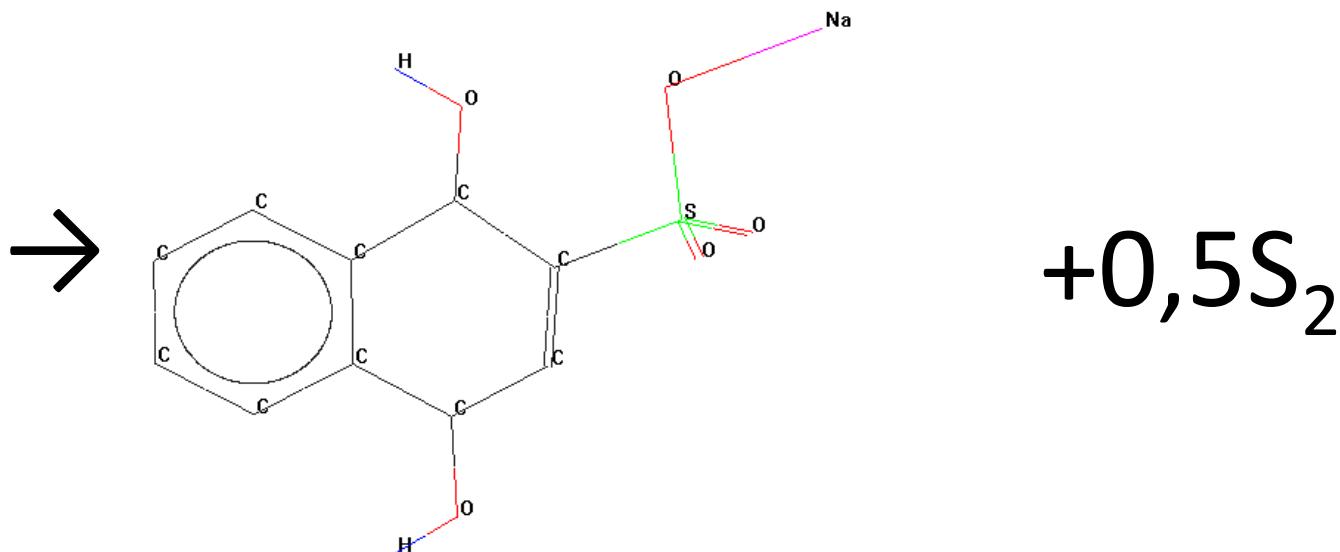


Антрахінон -2,6-дисульфату амонію

Процес « ТАКАНАХ» (Такахакс)



На-сіль 1,4-нафтохіон-2- сульфокислоти



Каталітичне окиснення

SO_2

1. Статика

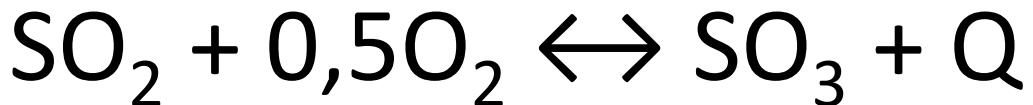
$$E_{\text{некам}} \approx 280 \frac{\text{кДж}}{\text{с-моль } S0_3};$$

$$E_{Fe_2O_3} \approx 160 \frac{\text{кДж}}{\text{с-моль } S0_3} \quad (T > 600^\circ C);$$

$$E_{Pt} \approx 68 \frac{\text{кДж}}{\text{с-моль } S0_3} \quad (T \approx 300^\circ C);$$

$$E_{V_2O_5(\text{без промотора})} \approx 92 \frac{\text{кДж}}{\text{с-моль } S0_3} \quad (T \approx 400^\circ C);$$

$$E_{V_2O_5(\text{з промотор})} \approx 59 - 62 \frac{\text{кДж}}{\text{с-моль } S0_3}$$



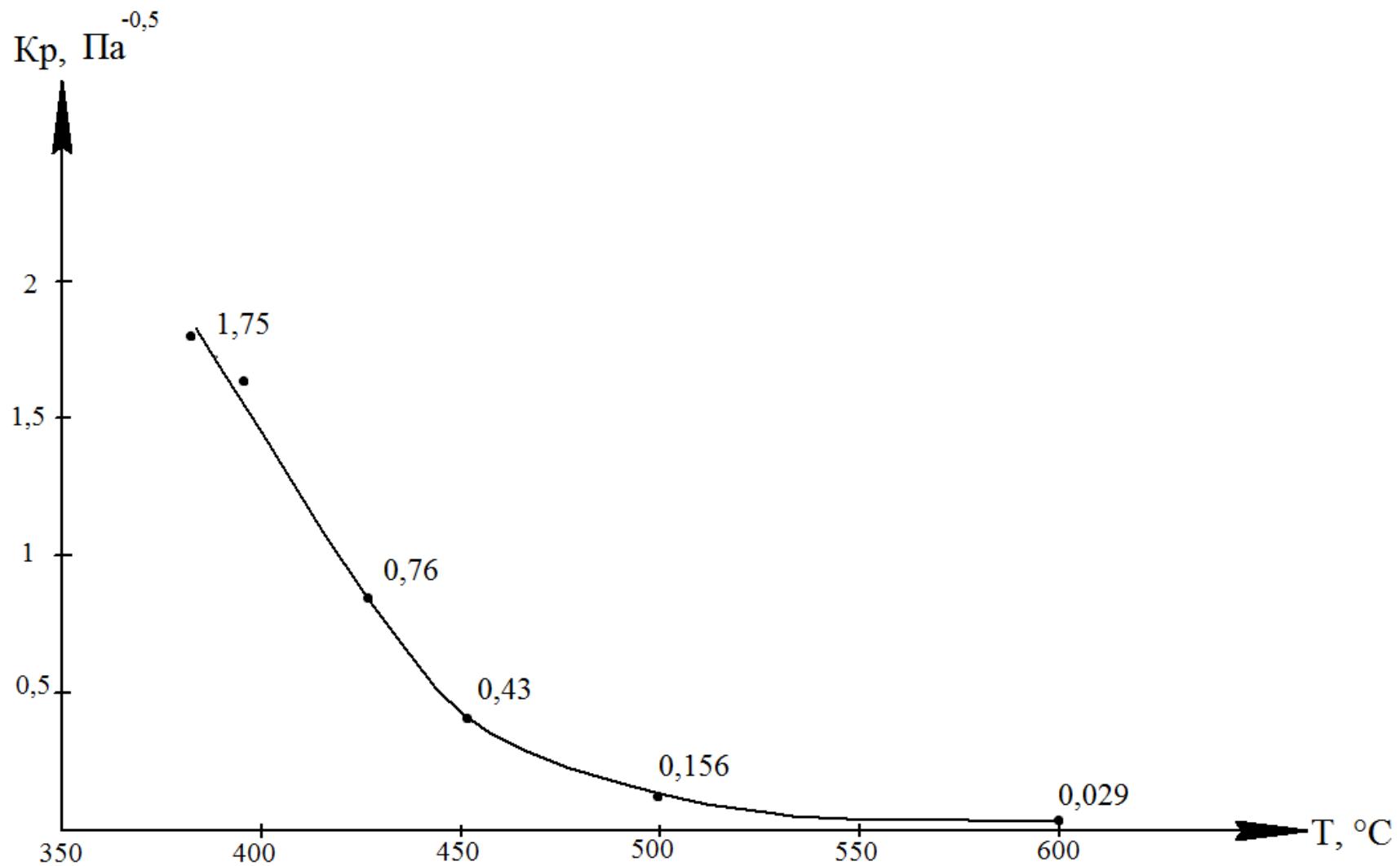
$$Q = (10142 - 9,26 \cdot T), \frac{\kappaДж}{моль}$$

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot {P_{O_2}}^{0,5}}, \text{ Pa}^{-0,5}$$

$$K_p = \frac{a_{so_3} \cdot P}{a_{SO_2} \cdot P \cdot \sqrt{b_{o_2} \cdot P}} = \frac{a_{so_3}}{a_{SO_2} \cdot b_{o_2} \sqrt{101314,89}} = \frac{K_N}{318,3}, \text{ Pa}^{-0,5}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q}{R \cdot T^2}; \quad \lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 7,1552$$

Залежність $K_p = f(T)$



2. Рівноважна степінь перетворення

$$X_p = \frac{P_{SO_3}^*}{P_{SO_3}^* + P_{SO_2}^*} = \frac{1}{1 + \frac{P_{SO_2}^*}{P_{SO_3}^*}};$$

$$K_p = \frac{P_{SO_3}^*}{P_{SO_2}^* \cdot P_{O_2}^{*0,5}};$$

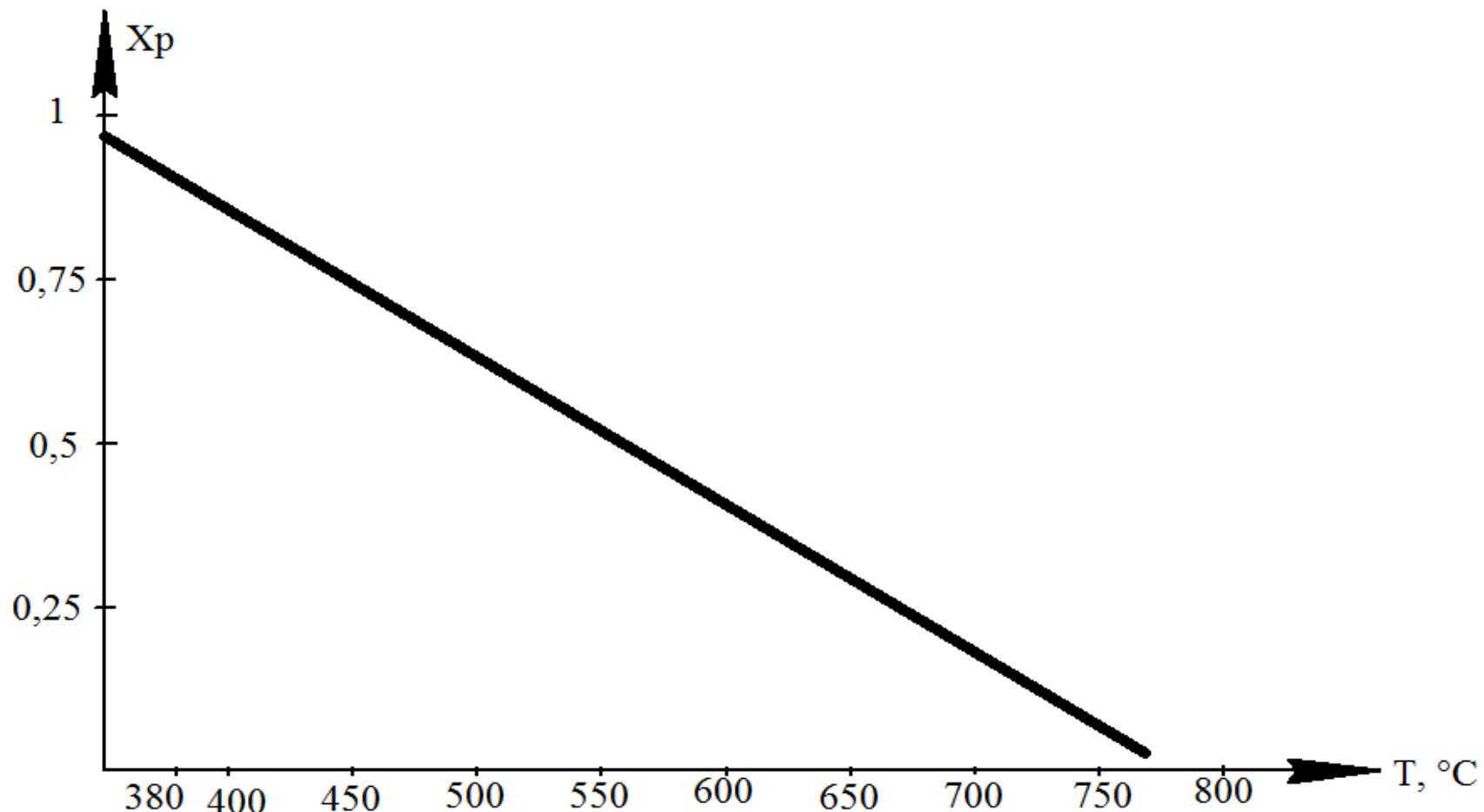
$$X_p = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_p \cdot P_{O_2}^{*0,5}}};$$

$$\frac{P_{SO_2}^*}{P_{SO_3}^*} = \frac{1}{K_p \cdot P_{O_2}^{*0,5}};$$

$$P_{O_2}^* = \frac{b - \frac{a \cdot X_p}{2}}{1 - \frac{a \cdot X_p}{2}} \cdot P;$$

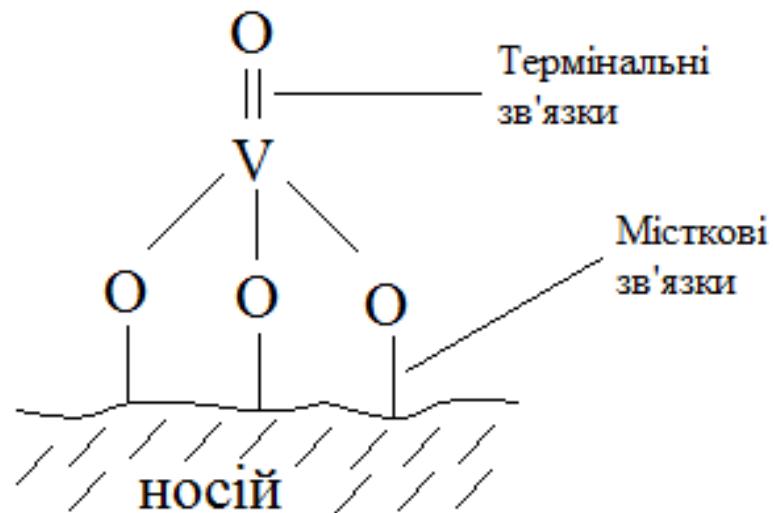
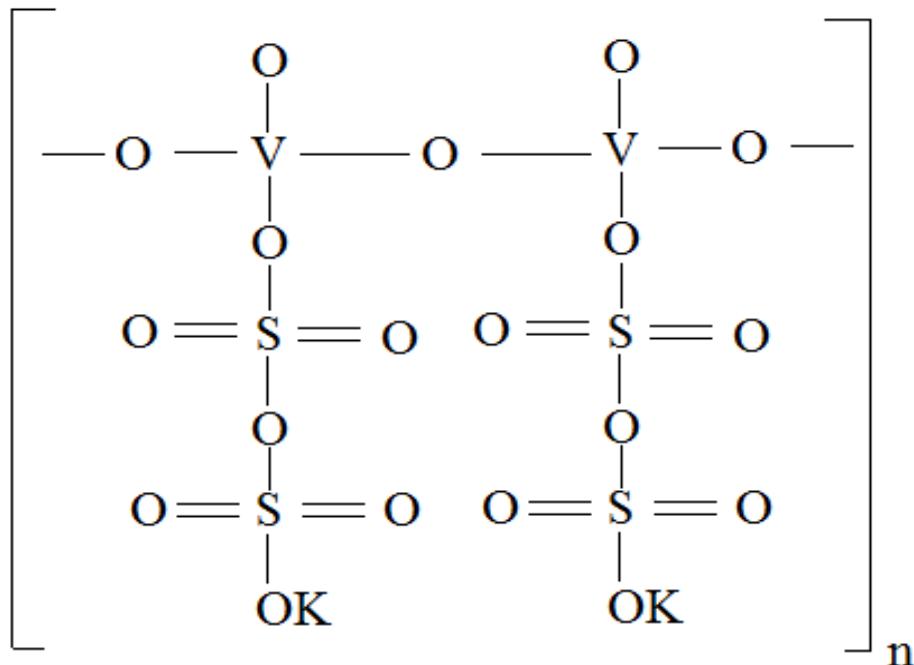
$$\begin{aligned}
X_p &= \frac{1}{1 + \frac{1}{K_p \cdot \sqrt{\frac{(b - 0,5 \cdot a \cdot X_p) \cdot P}{1 - 0,5 \cdot a \cdot X_p}}}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_p \cdot \sqrt{\frac{1 - 0,5 \cdot a \cdot X_p}{(b - 0,5 \cdot a \cdot X_p)}}}} = \\
&= \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1 - 0,5 \cdot a \cdot X_p}{(b - 0,5 \cdot a \cdot X_p) \cdot P}}} .
\end{aligned}$$

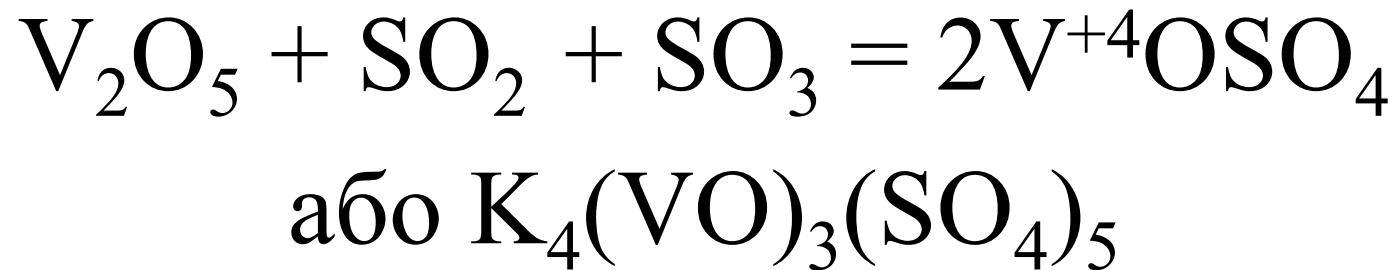
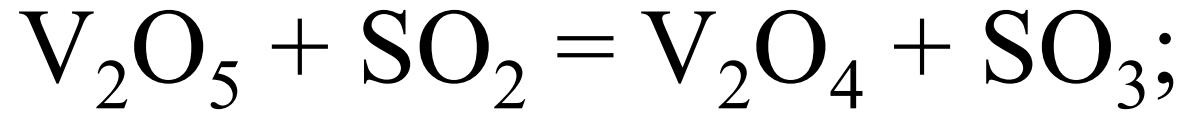
Залежність $X_p = f(T)$



3. Каталізатори окиснення SO_2

Активний комплекс: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{KS}_2\text{O}_7$





«Алвіго» (Україна), «ІКат» (Росія)	БАВ, СВД, ІК-1-6М, СВС-2, СВНТ, КС(КШ), КД, МВВ, ТС, СВБ, ЛТІ-Ас
Monsanto Enviro-Chem Systems (США, St.-Louis, Montana), Monsanto-Europe (Брюссель, Бельгія)	LP-120 (110), кільця; Type-210; T-516; T-11 – гранули ; C _S -110 (120, 210) – кільця (цезійові додатки).
«Haldor Topsoe» (Данія)	VK-38 (38A), VK-7 (T _{запал} = 370°C)
«Kemira» (Фінляндія)	RHV-49 (59,67,107) – збереження активності до 700°C
Germany	BASF-04-10 – кільця (невеликий ΔР)

Інші виробники Кт- V₂O₅

- “American Cyanamid Co.”;
- “Catalist and Chemical Inc.” (США);
- “Iskra industry Co, Ltd” (Японія);
- “Saint Gobain” (Франція);
- “Krebs” (Франція);
- “YSC Chemicals RTZ” (Велика Британія).

БАВ:

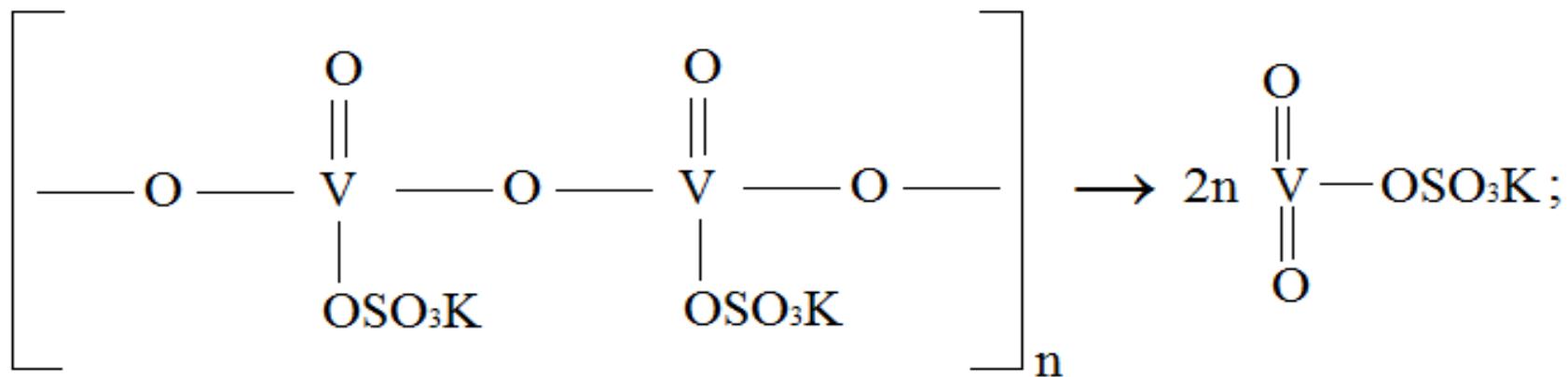
KVO₃ + K₂SiO₃ (змішування, лужний розчин, 70 °C)
+ AlCl₃, BaCl₂ (осадження маси)



фільтр-прес → формування гранул

Насичення маси SO₂ (115 °C)

V₂O₅ · 12SiO₂ · 0,5Al₂O₃ · 2K₂O · 3 BaO · 2 KCl; S_{numoma}=5–10 $\frac{m^2}{g}$

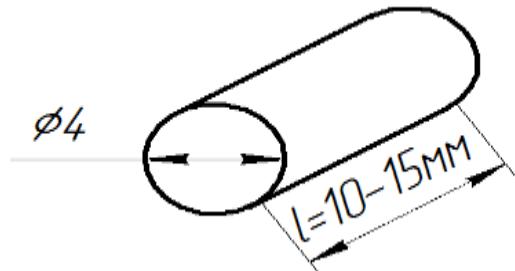


СВД: Діатоміт + V₂O₅ + CaSO₄ · 2 H₂O + KHSO₄



$$\geq 6 \% V_2O_5$$

В 10 раз міцніше ніж БАВ, високотемпературний, дешевший ніж БАВ, насичення SO₂ не потрібно.



$$S_{пітомома} = 3 - 4 \frac{M^2}{\sigma};$$

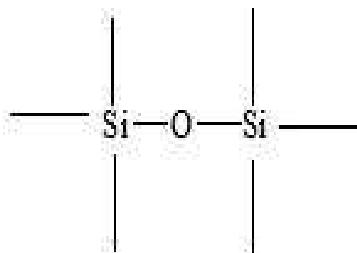
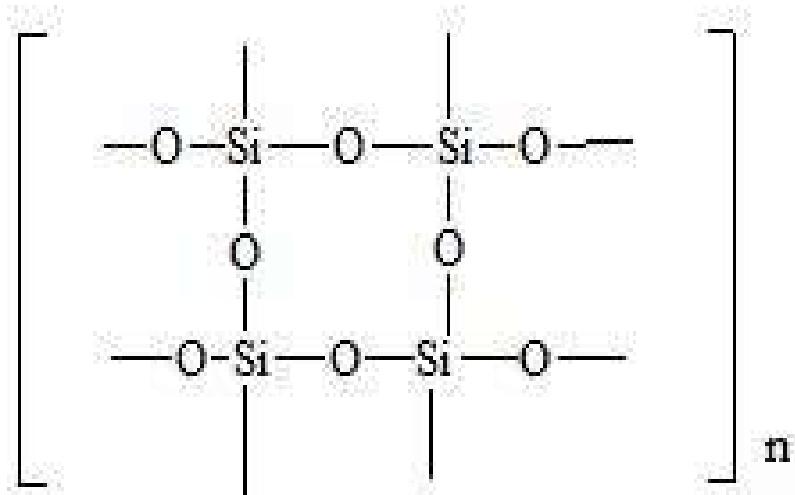
$$\rho_{насипна} = 570 - 600 \frac{\sigma}{\partial M^3};$$

$$K = (1,18 - 1,48) \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot c^{-1}.$$

Дослідні Кт: Fe₂O₃ · Cr₂O₃, Al₂O₃ · Cr₂O₃

4. Силікатні носії каталізаторів СВС, ІК-1-6 (замінники діатоміту)

Діатоміт – природний мінеральний полімер.



- міцні ковалентні зв'язки (гетероланцюговий полімер).

Силікагелевий носій наближається за термостабільністю до діатоміту, якщо в ньому не залишилось низькомолекулярних кремнієвих кислот (НМКК). Саме НМКК в робочих умовах у складі розплаву активного компоненту КТ захоплюють йони Al^{3+} , утворюючи речовини типу “шпінелі”: $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$.

Новоутворені “шпінелі” зростають в порах КТ, руйнуючи, таким чином, гранулу. Неорганічним полімером силікагель може стати за умов завершення в ньому реакцій поліконденсації. Виявлено, що це можна забезпечити $\text{pH} \geq 9$ і $T \geq 20^\circ\text{C}$. Змішування активних компонентів КТ з силікагелевим носієм треба проводити за $\text{pH} \leq 2$ (ось тоді не утворюються НМКК).

“Шпінелі”

Мінерали або штучні тверді розчини з ізоморфізмом катіонів А і В (входять, як правило, близькі за розміром атоми або йони для статистичного заміщення одного іншим).



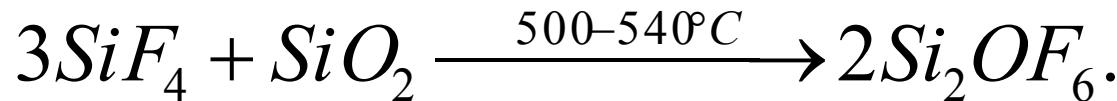
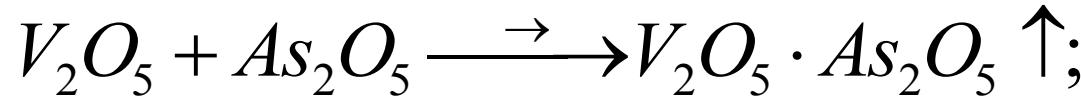
де А: $Mg, Ca, Zn, Mn, Fe^{2+}, Co, Ni$ (та Li, Cd, Cu, Ag, Sb, Ge – в природних мінералах);

В: $Al, Fe^{3+}, Cr, Mn, Ti, V.$

5. Отруєння каталізаторів

$$P = \frac{dk}{k \cdot dG}; \quad P = \frac{2,3}{G} \cdot \lg \frac{K_{\Pi}}{K_K}.$$

Наприклад, з As_2O_5 утворюється $KAsO_3$.



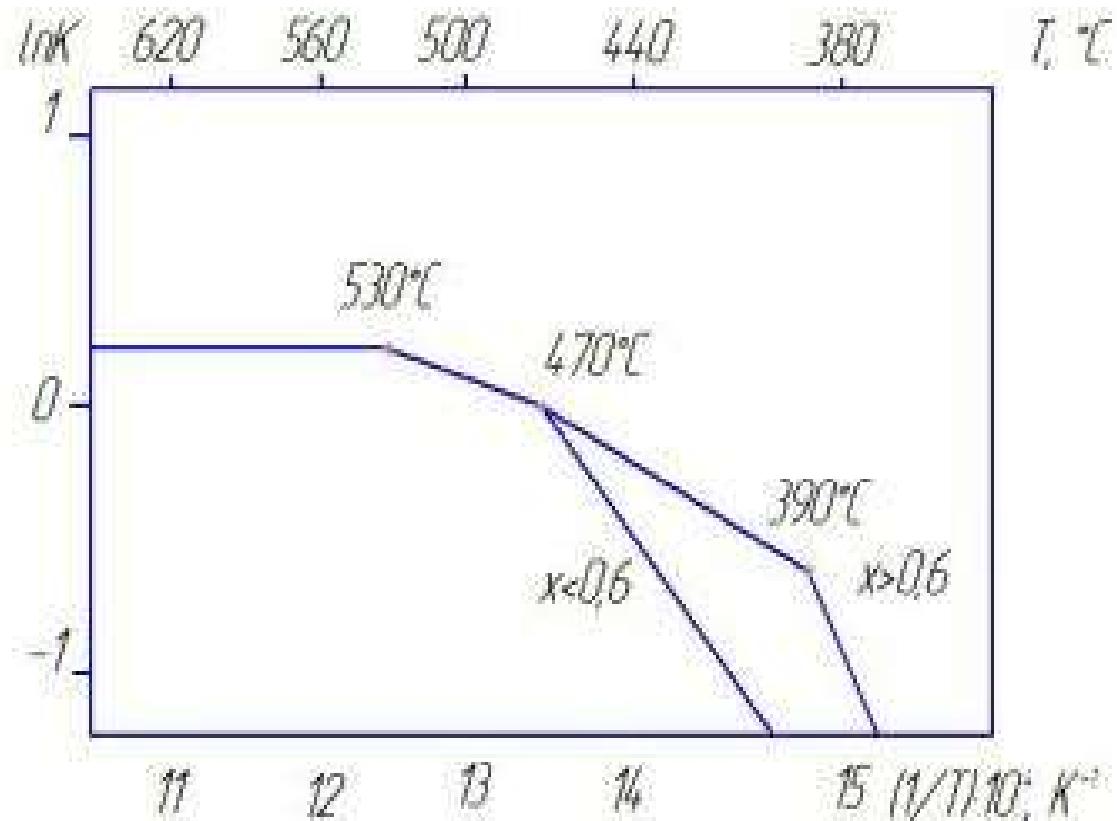
Si_2OF_6 - фторсилоксан.

6. Кінетика каталітичного окиснення SO_2

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}};$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT};$$

$$k [\text{Pa}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}]$$



$T, {}^{\circ}\text{C}$	x	$E, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	K_0
<390	>0,6	267118	$3,74 \cdot 10^{14}$
390-530	–	59871	0,225
>530	–	0	$2,79 \cdot 10^{-5}$
<470	<0,6	259582	$2,5 \cdot 10^3$



Некаталітична реакція:

$$W_e = \frac{dp_{SO_3}}{d\tau} = k \cdot p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}.$$

$KT - Fe_2O_3 (T_{3an} > 600^\circ C)$:

$$W_e = \frac{dp_{SO_3}}{d\tau} = k' \cdot \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{1,5} \cdot p_{O_2}.$$

$KT - Pt (T_{3an} < 250^\circ C)$:

$$W_e = \frac{dp_{SO_3}}{d\tau} = k'' \cdot \frac{p_{SO_2} - p_{SO_2}^*}{p_{SO_3}^{0,5}}.$$

Марс-Мейсен:

$$W_e = k \cdot p_{O_2} \cdot \frac{A \cdot p_{SO_2}}{p_{SO_3} \cdot \left[1 - \left(\frac{A \cdot p_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{0,5} \right]} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_{SO_3}}{K_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}} \right)^2 \right].$$

Р.Б. Еклунд:

$$W_e = k \cdot \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} \right)^{0,5} \cdot \left[p_{O_2} - \left(\frac{p_{SO_3}}{K_p \cdot p_{SO_2}} \right)^2 \right].$$

Померанцев:

$$W_e = k \cdot \left[p_{O_2} - \frac{1}{K_p} \cdot \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \right)^2 \right] \cdot \left[\left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \right)^2 + B \cdot \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} \right]^{-0,5}.$$

Іваненко:

$$W_e = k \cdot P \cdot \frac{a \cdot b}{a + \varphi \cdot b} \cdot (x_p - x);$$

$$\varphi = 0,0049 \cdot T - 3,233;$$

$$a = p_{SO_2}^h;$$

де а і б – мольні частки в газі.

$$b = p_{O_2}^h.$$

Спрошена формула Борескова Г.К.

$$W_e = \frac{dp_{SO_3}}{d\tau} = k \cdot \left(\frac{p_{SO_2} - p_{SO_3}^*}{p_{SO_3}} \right)^{0,8} \cdot p_{O_2}.$$

Але ця формула є неточною за низьких температур.

$$p_{SO_3} = \frac{a \cdot x}{1 - 0,5 \cdot a \cdot x} \cdot P;$$

$$p_{SO_2} = \frac{a \cdot (1-x)}{1 - 0,5 \cdot a \cdot x} \cdot P;$$

$$p_{SO_2}^* = \frac{a \cdot (1-x_p)}{1 - 0,5 \cdot a \cdot x_p} \cdot P;$$

$$p_{O_2} = \frac{b - 0,5 \cdot a \cdot x}{1 - 0,5 \cdot a \cdot x} \cdot P;$$

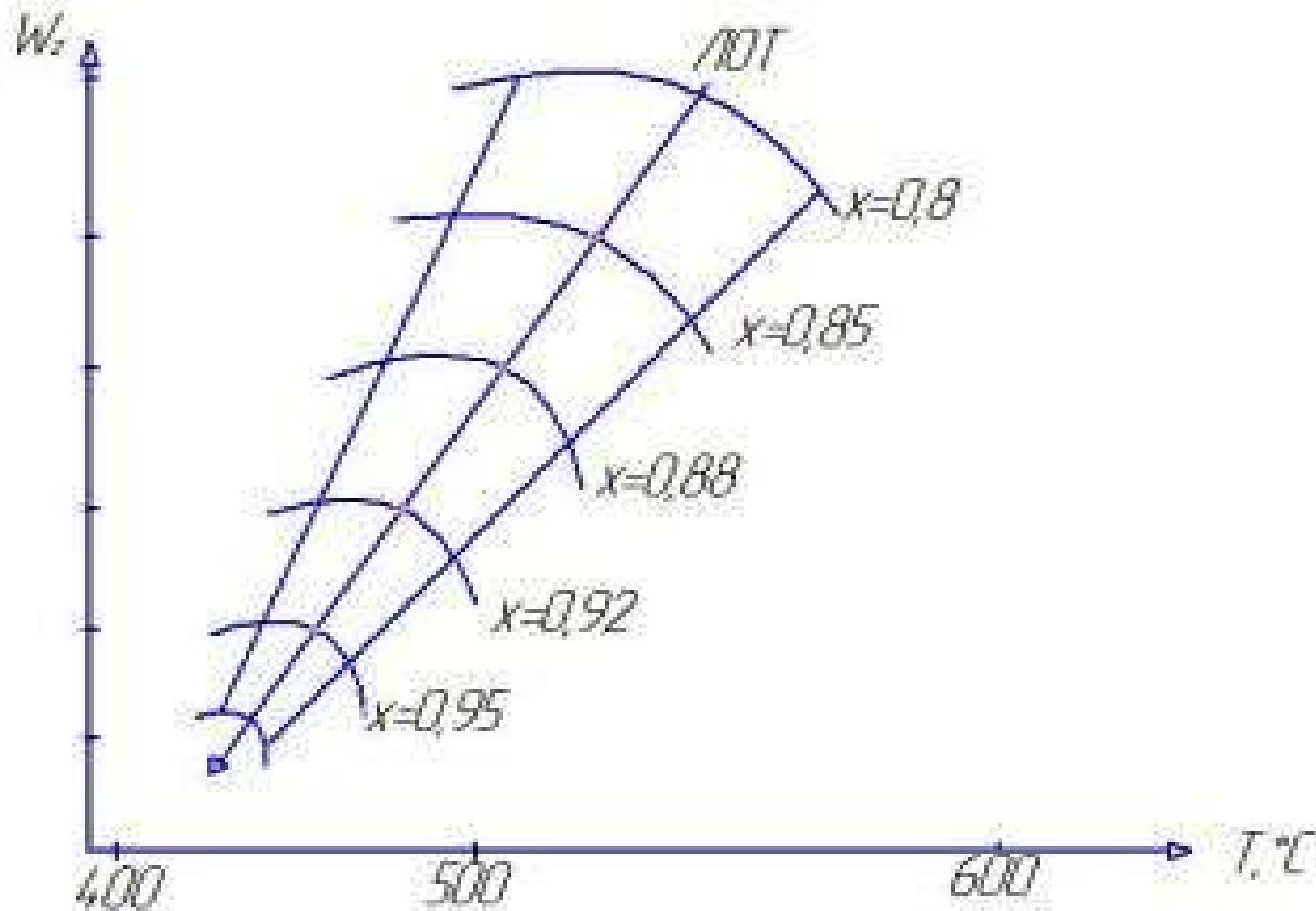
$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{a} \cdot \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \cdot \left(b - \frac{a \cdot x}{2} \right).$$

Уточнена формула Г.К.Борескова-О.А.Іванова-Р.О.Буянова

$$W_z = \frac{dp_{SO_3}}{d\tau} = k \cdot p_{O_2} \cdot \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + 0,8 \cdot p_{SO_3}} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_{SO_3}}{K_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}} \right)^2 \right];$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k \cdot P}{a} \cdot \frac{1-x}{1-0,2 \cdot x} \cdot \left[\beta - \frac{x^2}{K_p^2 \cdot (1-x)^2 \cdot P} \right].$$

$$\beta = \frac{b - 0,5 \cdot a \cdot x}{1 - 0,5 \cdot a \cdot x}.$$



$$T_K = T_H + \lambda \cdot \Delta x;$$

$$\Delta x = 0,01 = 1\%;$$

$$\lambda = \frac{Q_p \cdot a}{\rho_e \cdot C_p};$$

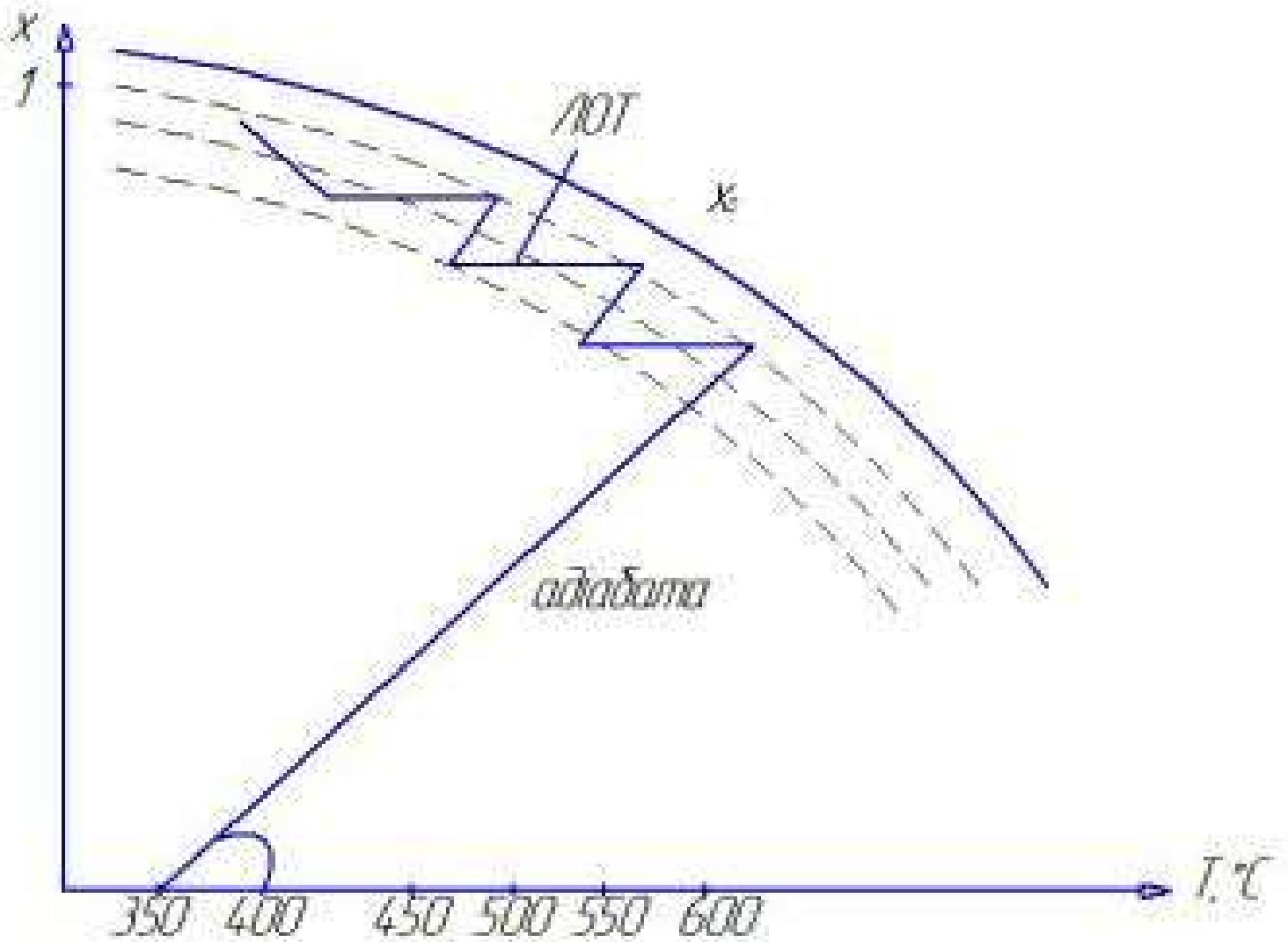
$$\lambda = 2329 \cdot a^{0,91} - 7,92;$$

$$Q_p = 94,962 \kappa \text{Дж / моль};$$

$$\rho_e = 1,41 \frac{\kappa \varrho}{M^3};$$

$$\overline{C_p} = 1,058 \frac{\kappa \text{Дж}}{\kappa \varrho \cdot K};$$

$$Q_p = \frac{94,962}{21,89} \cdot 1000 = 4338 \frac{\kappa \text{Дж}}{M^3}.$$



$$\left[\frac{d\left(\frac{dx}{d\tau} \right)}{dT} \right]_{x=const} = 0;$$

$$T_{onm} = \frac{4905,5}{\lg \left[\frac{x}{(1-x) \cdot \sqrt{\frac{b-0,5 \cdot a \cdot x}{100-0,5 \cdot a \cdot x}}} \right] + 4,937},$$

де $a, b - \text{у}\%;$ $x - \text{частки.}$

$$\Delta x = (T_{\kappa} - T_n) \cdot \frac{1}{\lambda};$$

$$x_{\kappa}-x_n=\frac{1}{\lambda}\cdot(T_{\kappa}-T_n);\quad x_{\kappa}=x_n+\frac{1}{\lambda}\cdot(T_{\kappa}-T_n).$$

$$tg\alpha=\frac{1}{\lambda}=\frac{\rho_e\cdot c_p}{Q_p\cdot a};\;\; tg\alpha=\frac{1,41\cdot 1,058}{4338\cdot 0,09}=0,00382.$$

Масштаб по осях: $m = \frac{^0C}{см}; \quad n = \frac{\text{частка}}{см};$

$$m = 20 \frac{^0C}{відрізок}; \quad n = 0,1 \frac{\text{частки}}{відрізок}$$

$$\tg \alpha = \frac{0,00382 \cdot 20}{0,1} = 0,764;$$

$$\alpha \approx 41^0 45'.$$

7. Визначення кількості каталізатора (контактної маси)

$$\tau = \frac{V_{KT}}{V_\Gamma^T}; \quad V_{KT} = \tau \cdot V_\Gamma^T.$$

$$V_{KT} = [\text{M}^3]; \quad V_\Gamma = [\text{M}^3 / c]; \quad \tau = [c].$$

$$V_{KT(peak)} = c \cdot \tau_k \cdot V_{KT} \cdot$$

	Шар Кт				
	1	2	3	4	5
КА з проміжним т/обм	4	2	1,3	1,35	-
КА з введенням хол. Г. після I шару	4	3	2	1,3	1,35

$$\frac{dx}{d\tau} = w_r; \quad d\tau = \frac{dx}{w_r}; \quad \frac{d\tau}{dx} = \frac{1}{w_r};$$

$$\tau = \int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{w_r(x, T)};$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{KP}{a} \cdot \frac{1-x}{1-0,2 \cdot x} \cdot [\beta - \frac{x^2}{Kp^2 \cdot (1-x)^2 \cdot P}];$$

$$d\tau = \frac{a}{KP} \cdot \frac{1-0,2x}{1-x} \cdot \frac{dx}{\beta - \frac{x^2}{Kp^2 \cdot (1-x)^2 \cdot P}}.$$

$$\frac{dx}{d\tau} \approx \frac{\Delta\tau}{\Delta x_r}; \quad \Delta\tau = \frac{a}{KP} \cdot \frac{1-0,2x}{1-x} \cdot \frac{\Delta x}{\beta - \frac{x^2}{Kp^2 \cdot (1-x)^2 \cdot P}}.$$

$$\tau_i = \sum_1^n \Delta\tau.$$

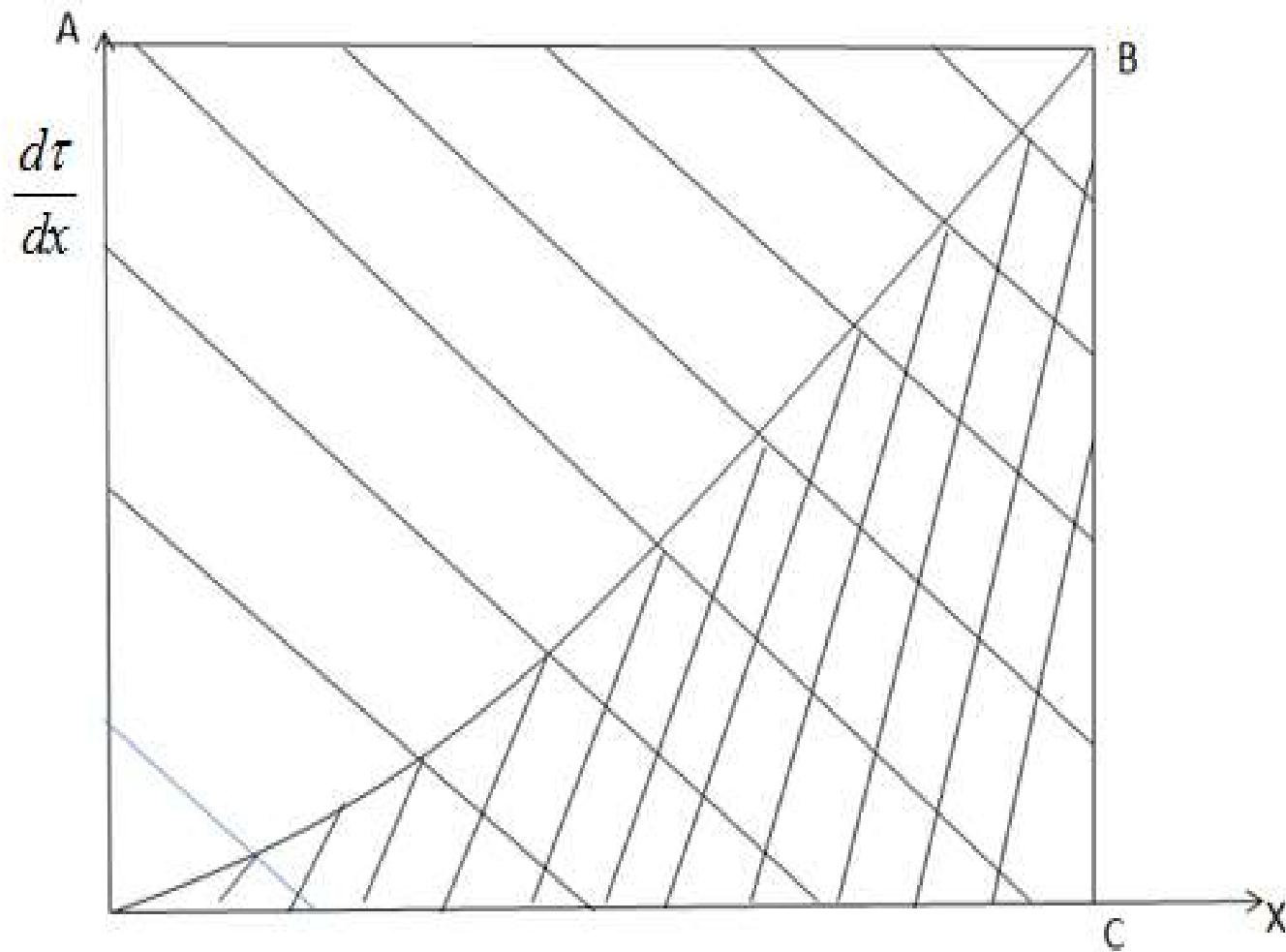
Програми: “KONTAKT.BAS” (одинарне контактування)
“DKDA.2X.BAS.”.

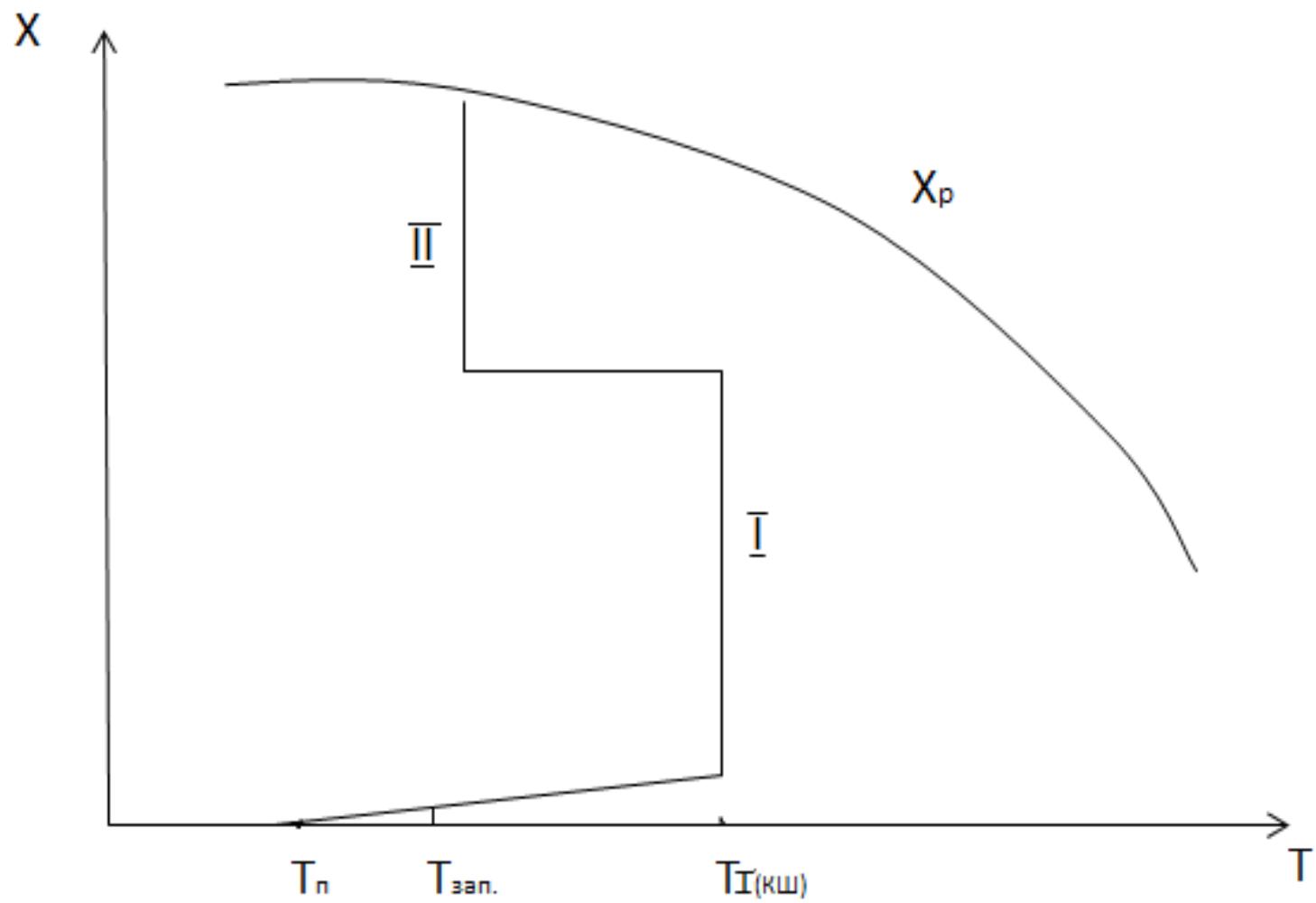
8. Окиснення SO_2 Кт в КШ

$$\tau = \frac{a \cdot (1 - 0,2x)}{KP \cdot (1 - x) \cdot [\beta - \frac{x^2}{Kp^2 \cdot (1 - x)^2 \cdot P}]} \cdot x. \quad X=X_{\kappa}=K_{\kappa\text{ш}}$$

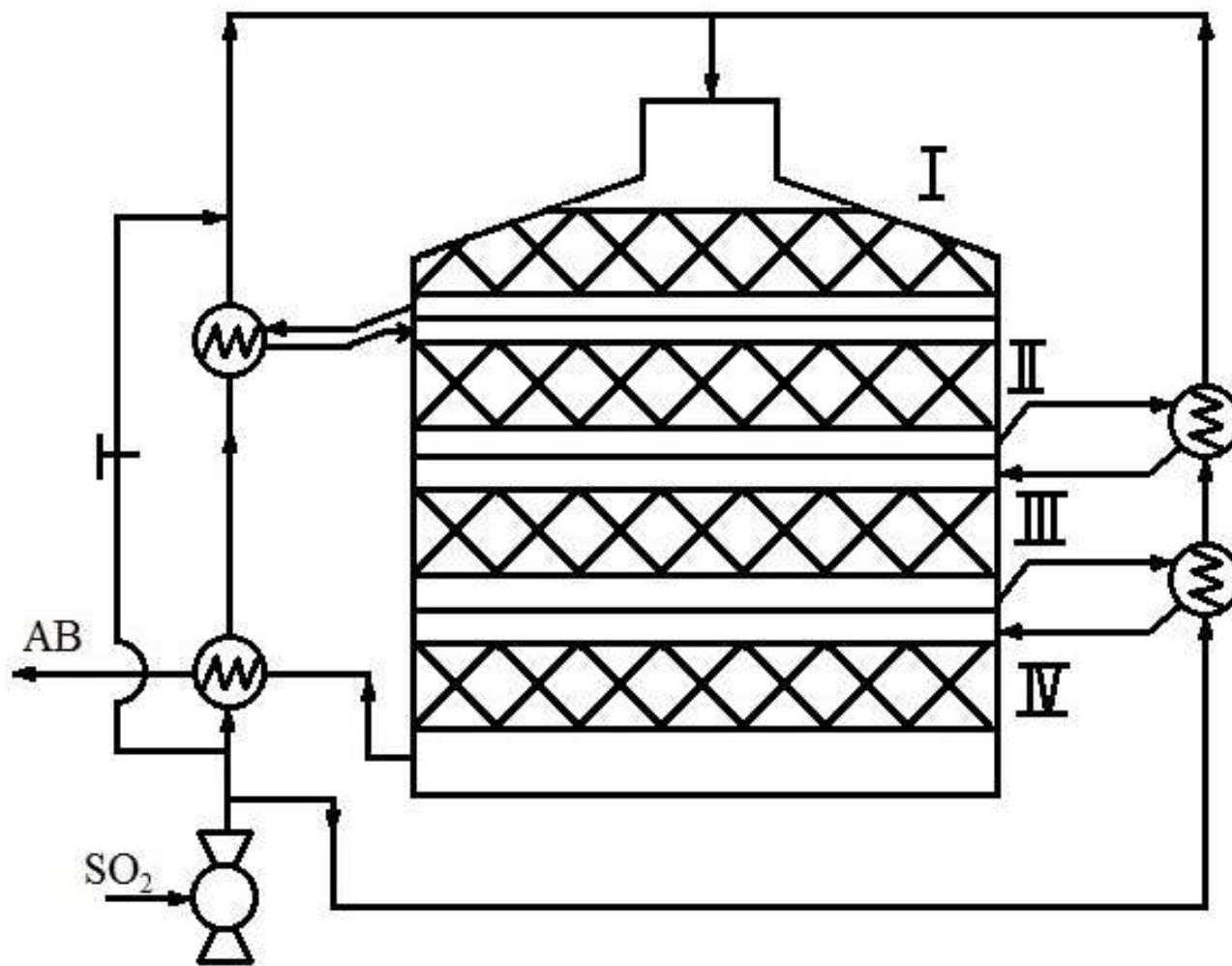
алгебраїчне рівняння

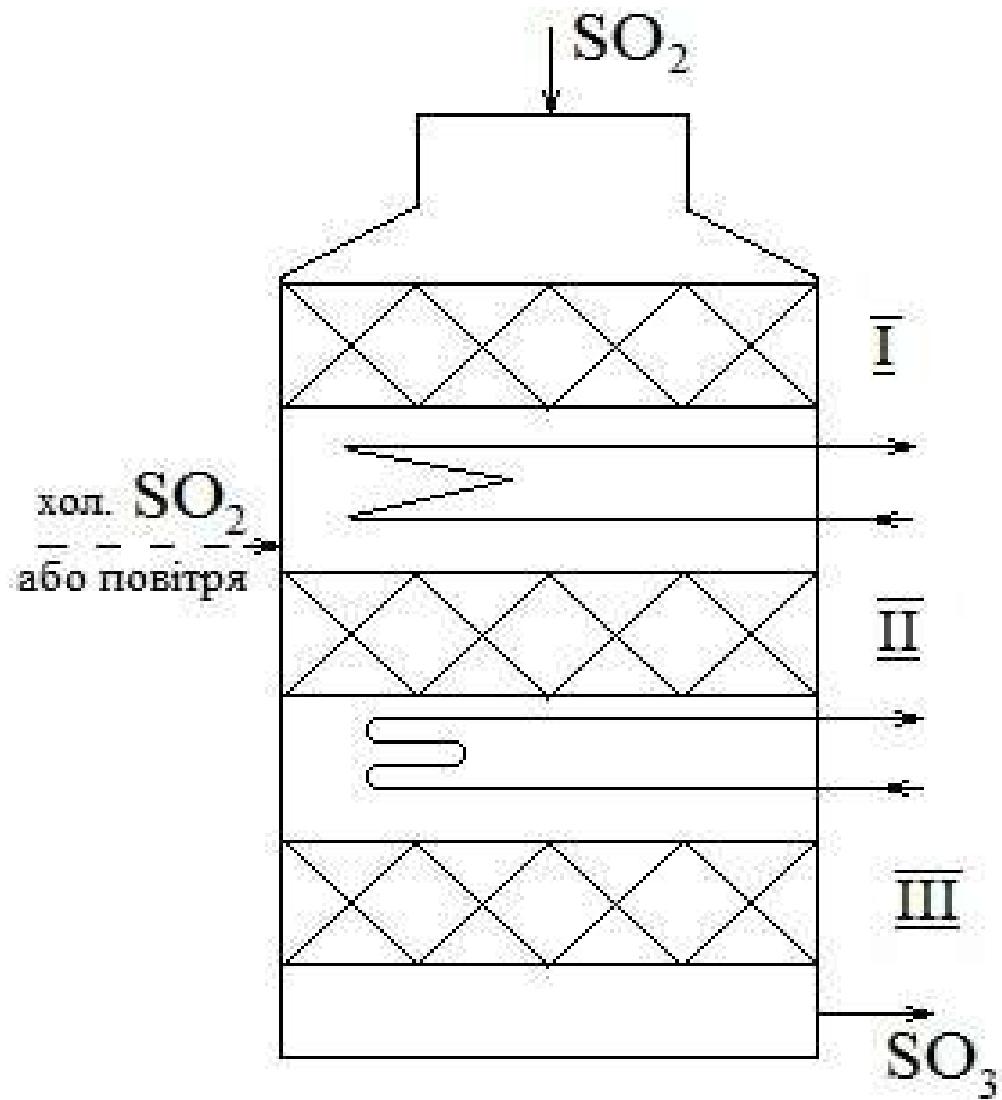
$$T_{onm} = \left[\frac{3,46 \cdot T_0^2}{T_{плаv} - T_0} + T_0 \right] + 0,15 \cdot T_{плаv}.$$





KA

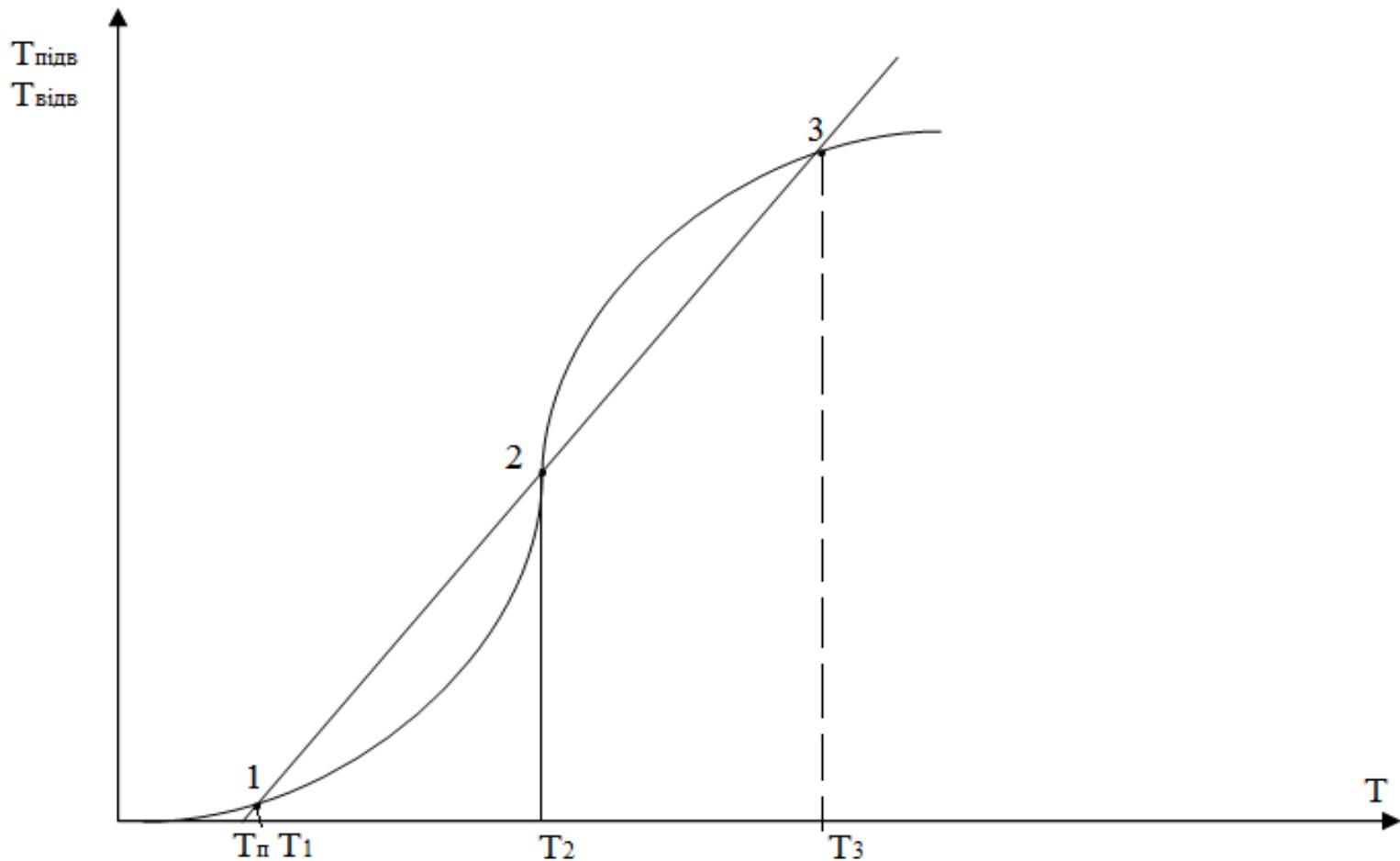


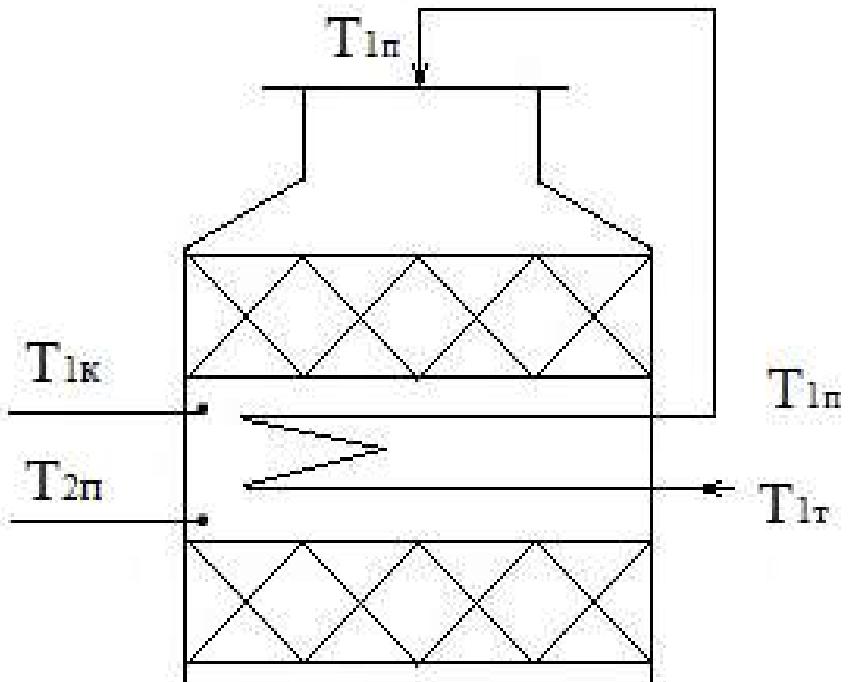


$$D_{\text{вн}} \approx 8 - 10 \text{м}$$

$$H \approx 19 - 25$$

9. Теплова стійкість (сталість) контактних апаратів





Параметрична чутливість:

$$\frac{dT_{1\kappa}}{dT_{1\Pi}}.$$

$$dQ_1=V_{\scriptscriptstyle \Gamma}\cdot c_p\cdot dT_{1\pi};$$

$$dQ_2=K\cdot F\cdot d(T_{1\kappa}-T_{1\pi});\quad \text{Треба: } dQ_1>dQ_2;$$

$$V_{\scriptscriptstyle \Gamma}\cdot c_p\cdot dT_{1\pi}>K\cdot F\cdot d(T_{1\kappa}-T_{1\pi}).$$

$$V_{\scriptscriptstyle \Gamma}\cdot c_p\cdot dT_{1\pi}+K\cdot F\cdot dT_{1\pi}>K\cdot F\cdot dT_{1\kappa}.$$

$$\frac{V_{\scriptscriptstyle \Gamma}\cdot c_p}{K\cdot F}\cdot dT_{1\pi}+dT_{1\pi}>dT_{1\kappa}.$$

$$\frac{dT_{1\kappa}}{dT_{1\Pi}} < 1 + \frac{V_\Gamma \cdot c_p}{K \cdot F}.$$

З теплового балансу:

$$V_\Gamma \cdot c_p (T_{1\kappa} - T_{2\Pi}) = K \cdot F \cdot \Delta T.$$

$$\Delta T_{cep} = \frac{(T_{1K} - T_{1\Pi}) + (T_{2\Pi} - T_{1T})}{2}.$$

$$\Delta T_1 \left[\begin{array}{c} \xrightarrow{\hspace{1cm}} \\[-1ex] \xleftarrow{\hspace{1cm}} \end{array} \right] \Delta T_2$$
$$\begin{matrix} T_{1\kappa} & & & T_{2\Pi} \\ \hline & \longrightarrow & & \\ \hline & T_{1\Pi} & & T_{1T} \end{matrix}$$

$$V_{\varGamma_1}\cdot\rho_1\cdot c_{p_1}\cdot \Delta T_1\approx V_{\varGamma_2}\cdot\rho_2\cdot c_{p_2}\cdot \Delta T_2;\quad V_1\cdot\rho_1=V_2\cdot\rho_2;$$

$$\overline{c_{p_1}}\approx \overline{c_{p_2}};\quad \Delta T_1\approx \Delta T_2;\quad \Delta T=T_{1K}-T_{1\varPi}.$$

$$V_\varGamma\cdot c_p\cdot(T_{1K}-T_{2\varPi})=K\cdot F\cdot(T_{1K}-T_{1\varPi}).$$

$$\frac{dT_{1K}}{dT_{1\varPi}}<1+\frac{(T_{1K}-T_{1\varPi})}{(T_{1K}-T_{2\varPi})}.$$

$$\frac{V_\varGamma\cdot c_p}{K\cdot F\cdot}=\frac{(T_{1K}-T_{1\varPi})}{(T_{1K}-T_{2\varPi})}.$$

$$\frac{dT_{1K}}{dT_{1\pi}} < 1 + \frac{(T_{1K} - T_{1\pi})}{(T_{1K} - T_{2\pi})}.$$

$$T_{1K} = T_{1\pi} + \lambda \Delta x = T_{1\pi} + \lambda(x_1 - x_0).$$

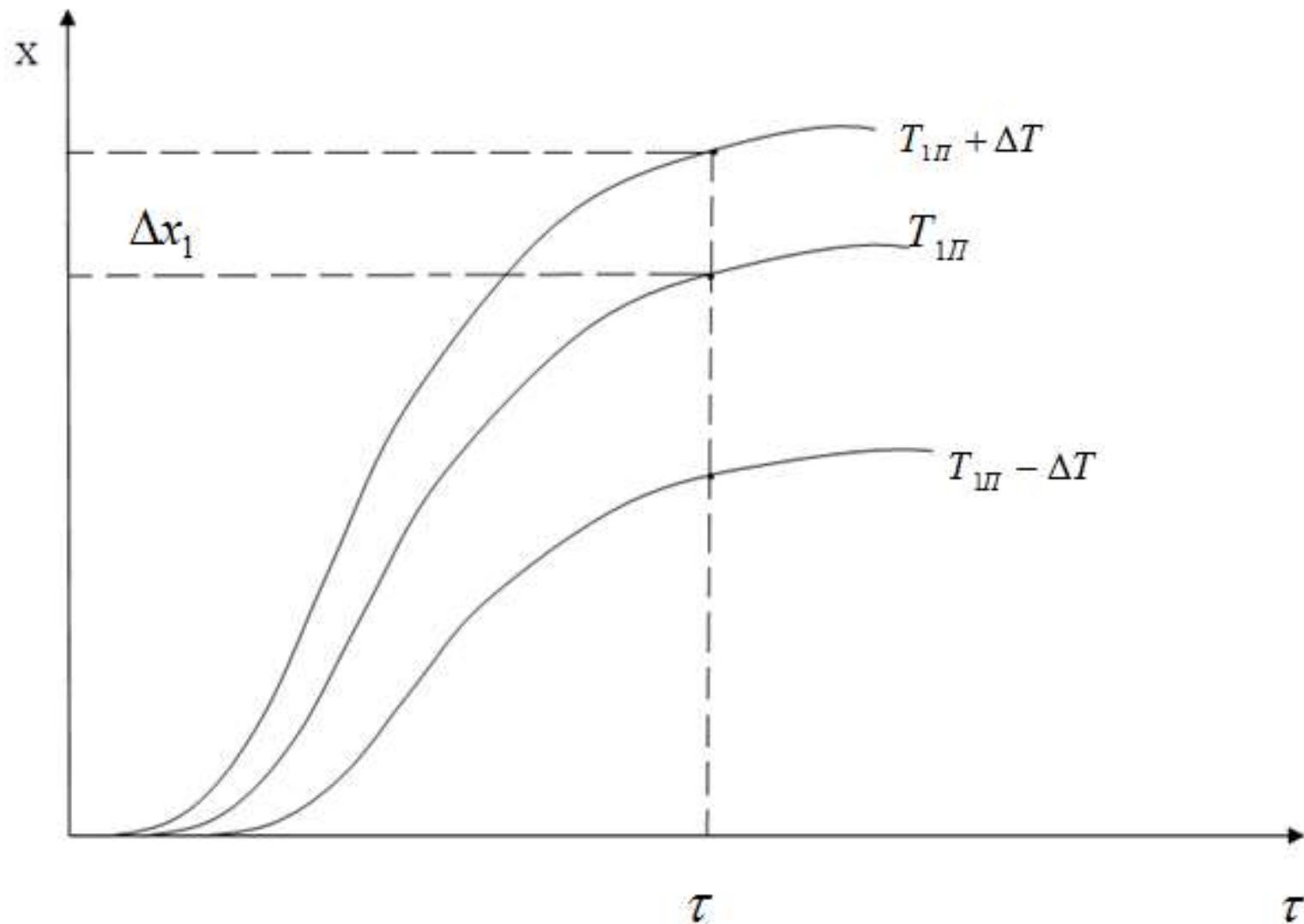
$$T'_{1\pi} = T_{1\pi} + \Delta T (\sim 5 - 10 \text{ grad.})$$

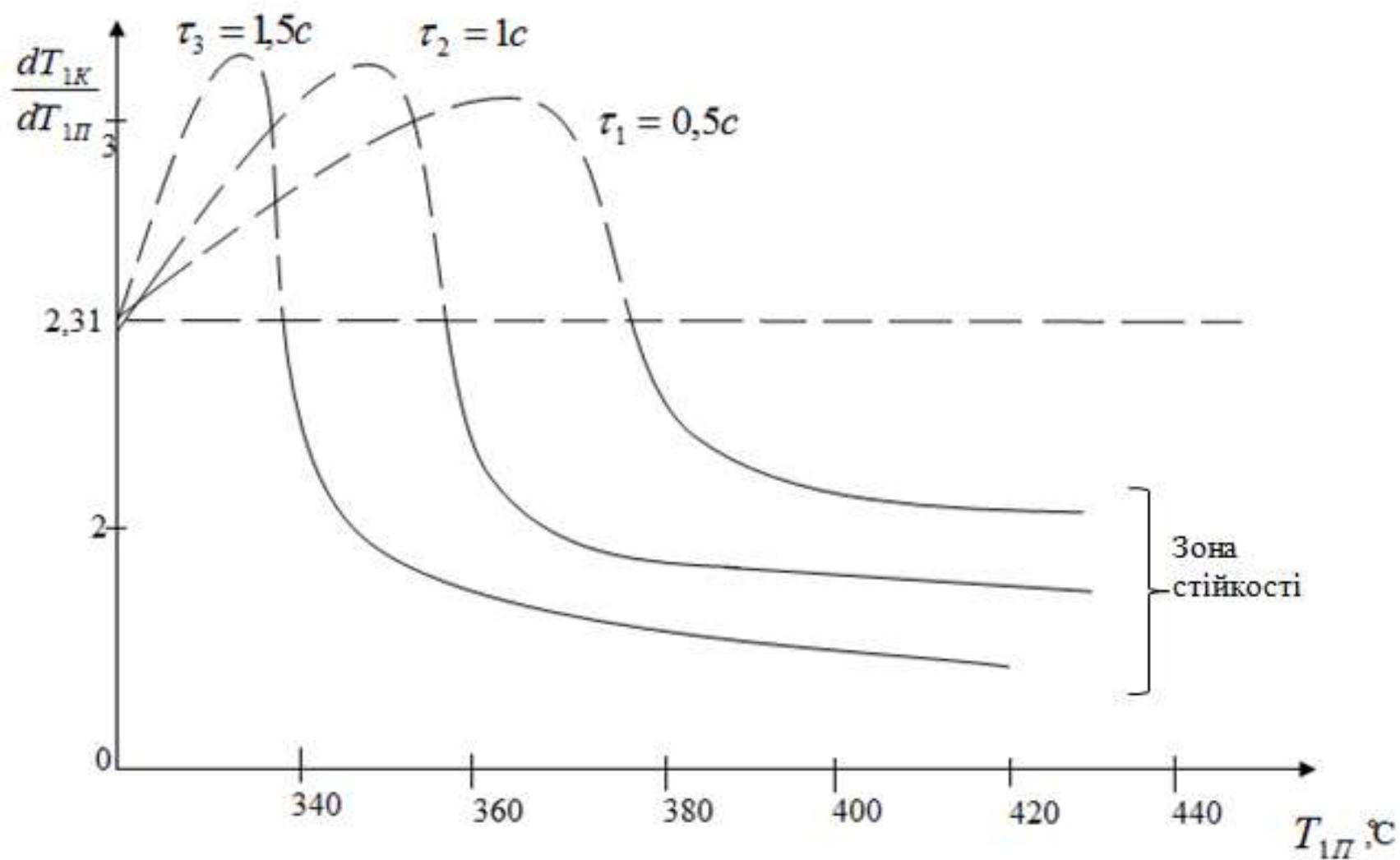
$$\tau = const$$

Тоді: $x'_1 = x_1 + \Delta x_1;$ $T'_{1K} = T'_{1\pi} + \lambda(x_1 + \Delta x_1 + x_0).$

$$\Delta T_{1K} = T'_{1K} - T_{1K}; \quad \Delta T_{1\pi} = T'_{1\pi} - T_{1\pi}.$$

$$\frac{dT_{1K}}{dT_{1\pi}} \approx \frac{\Delta T_{1K}}{\Delta T_{1\pi}}.$$

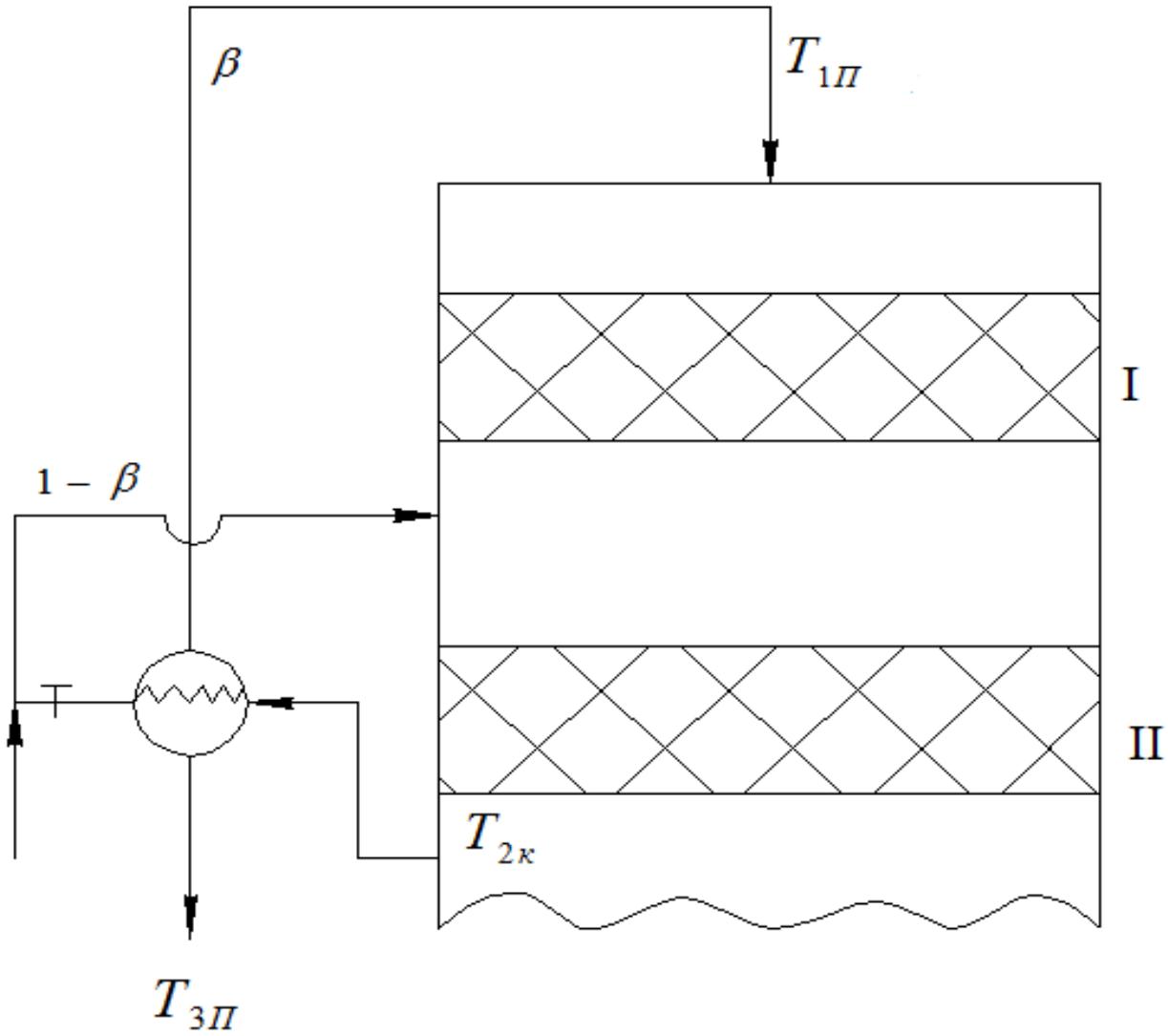




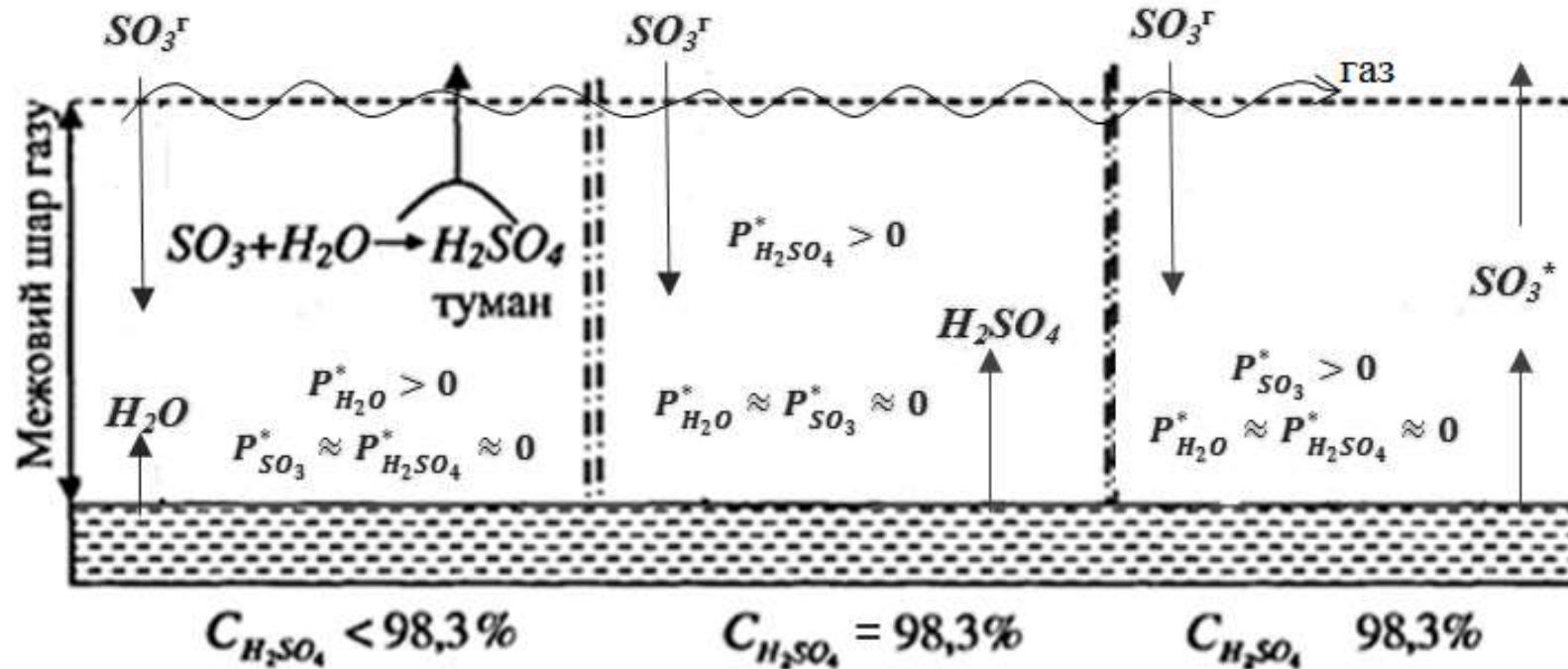
$$1+\frac{590-380}{590-430}=2,31;$$

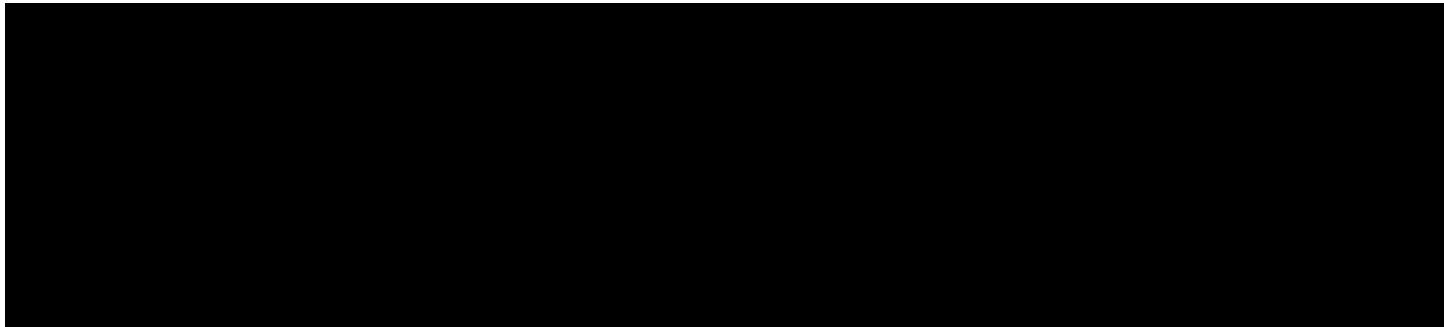
$$1+\frac{7000-380}{700-430}=2,07.$$

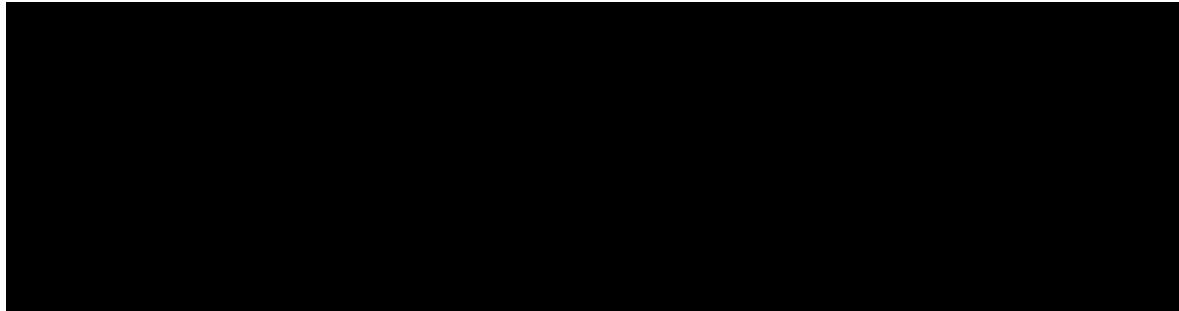
$$\frac{dT_{1K}}{dT_{1\varPi}} \cdot \frac{dT_{2K}}{dT_{2\varPi}} < 1 + \frac{T_{1K} - T_{1\varPi}}{T_{1K} - T_{2\varPi}} - \frac{1-\beta}{2\cdot(1+\beta)}.$$



Процес аборбції SO_3 з газової суміші




$$K_{\Gamma(\text{станд. олеум})} = K_{\Gamma(98,3)} \cdot \frac{\Delta P_{\text{олеум}}}{\Delta P_{SO_3(98,3)}}. \quad K_{\Gamma(98,3)} \approx 90000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}},$$

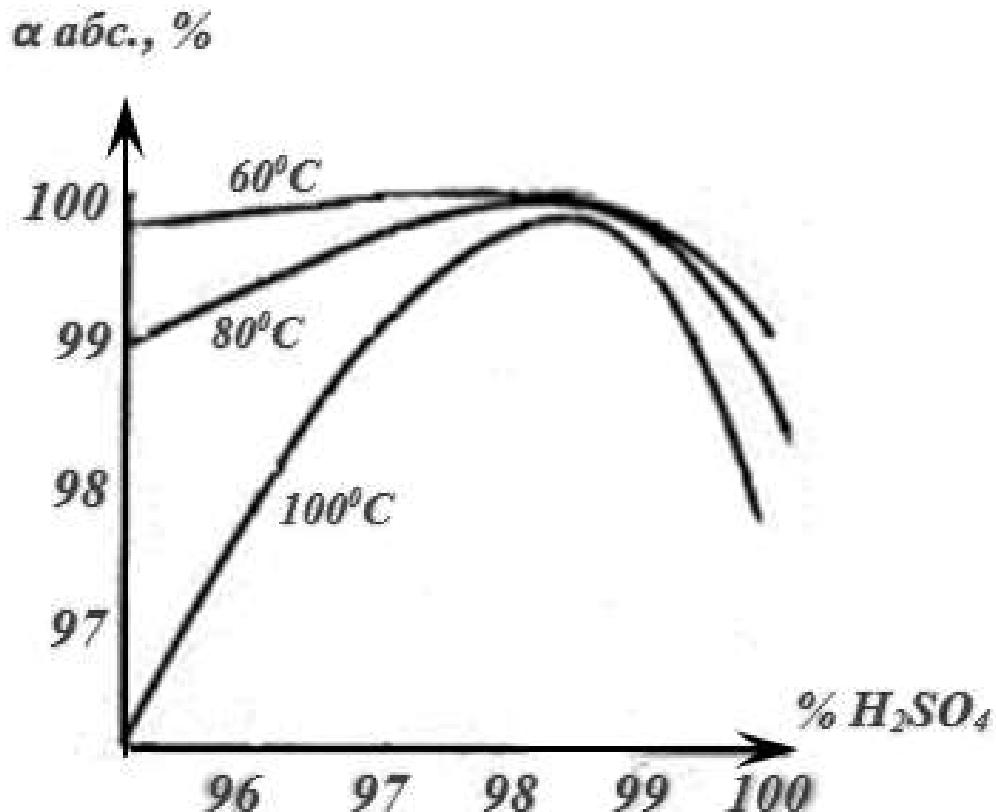


де n_1^Γ , n_1^B – об'ємні частки олеума і сульфатної кислоти в газі

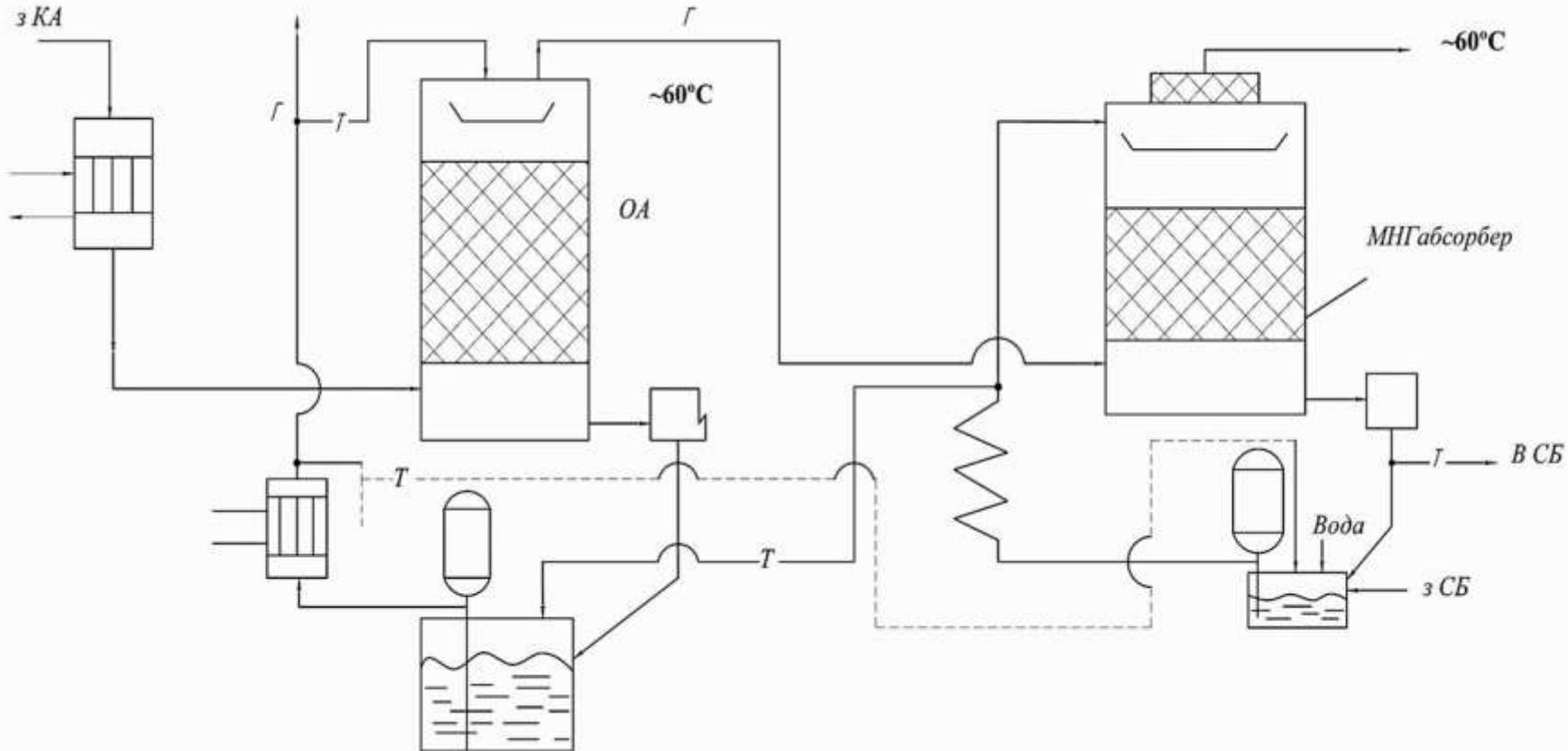
M_1 , M_2 – молярні маси SO_3 і H_2O ;

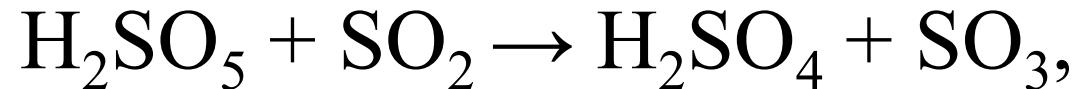
C_1 , C_2 – масові частки SO_3 в олеумі та в продукційній кислоті.

Степінь аборбції SO_3 в мнг-абсорбері в залежності від Т і концентрації H_2SO_4

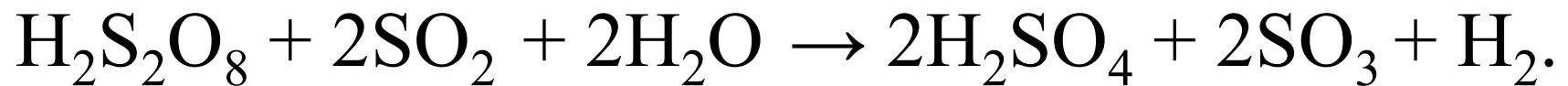
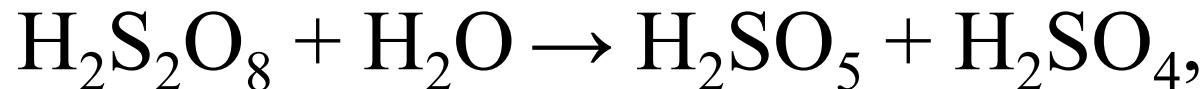


Абсорбційне відділення СКЦ

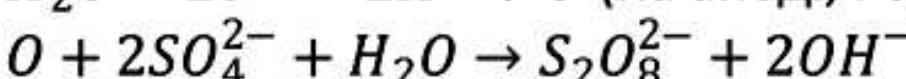
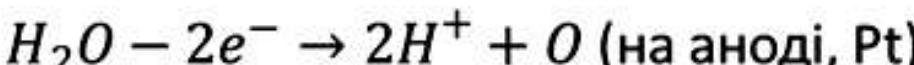
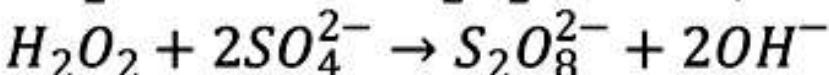
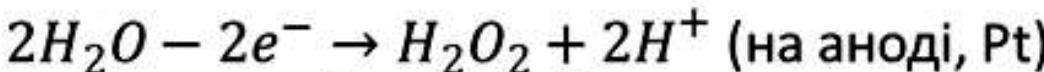
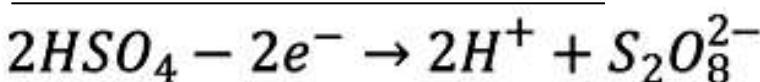
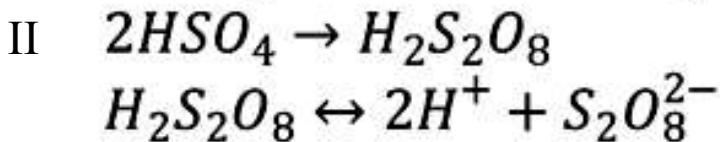
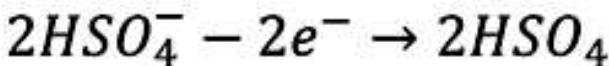
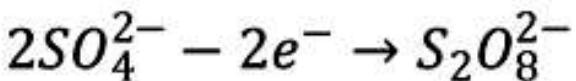
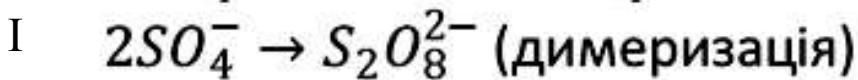
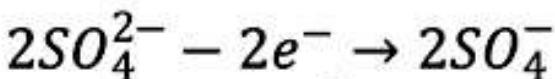




кислота Каро



Електроліз розчинів H_2SO_4 (500-530 г/дм³), анод – Pt, катод – Pb або графіт



Знешкодження викидних газів

ПК–ПА: $\alpha = 10\%(\text{об.}) SO_2$ $V_\Gamma = \frac{2,285 \cdot 10^6}{10 \cdot (100 - 5)} = 2405 \frac{\text{нм}^3}{\text{т} \cdot \text{мнг}}$.

$$V_{SO_2} = 2405 \cdot 0,1 = 240,5 \frac{\text{нм}^3}{\text{т} \cdot \text{мнг}}.$$

$$V_\Gamma = 2405 \cdot 10^3 \frac{\text{нм}^3}{\text{добра}} \approx 28 \frac{\text{нм}}{\text{с}} \left(\text{при } Q = 1000 \frac{\text{т} \cdot \text{мнг}}{\text{добра}} \right).$$

$$\begin{aligned} V_{SO_3} &= 240,5 \cdot 10^3 \cdot 0,995 \\ &= 239 \cdot 10^3 \frac{\text{нм}^3}{\text{добра}} (SO_2 \rightarrow SO_3), \end{aligned}$$

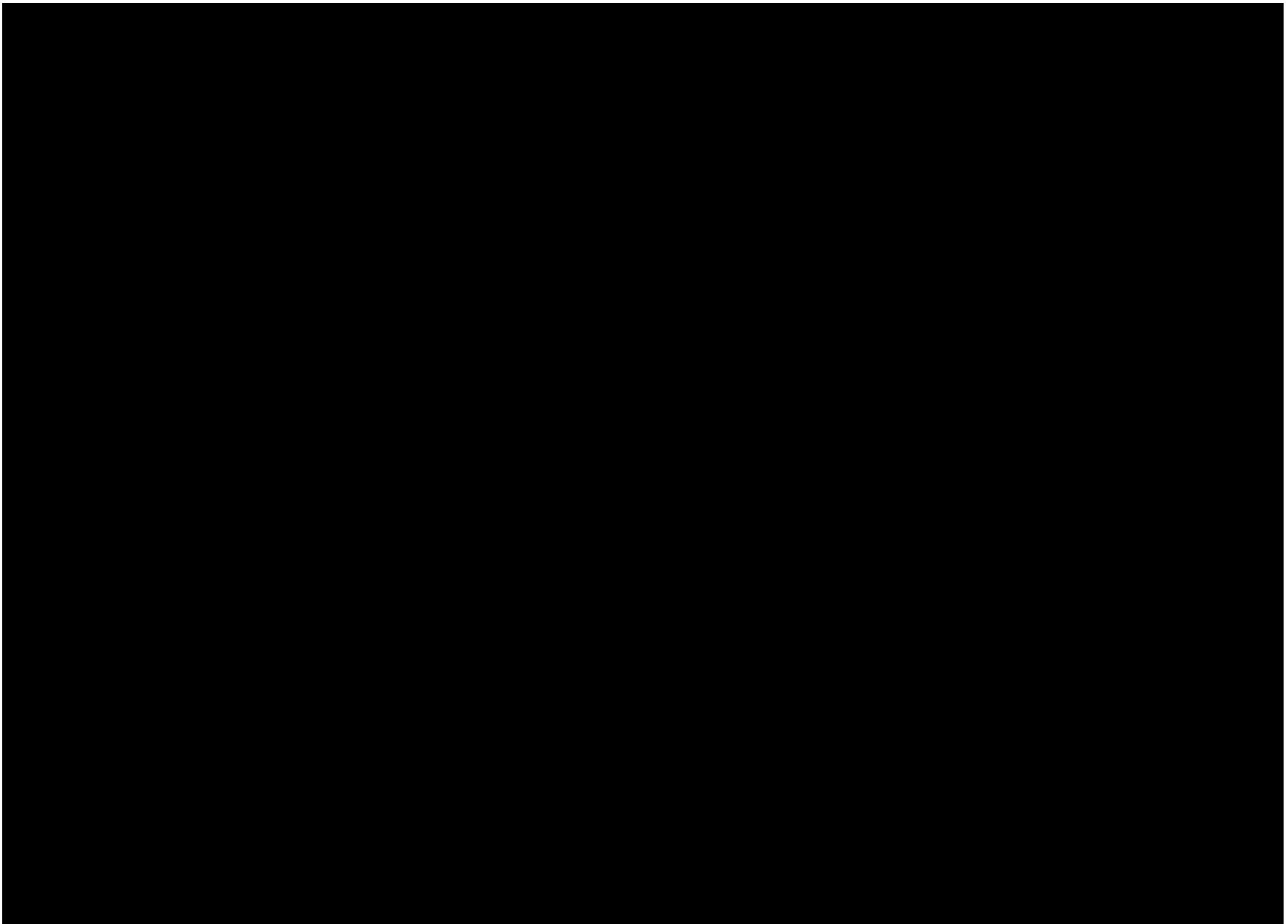
де 0,995 – X контактування SO_2 в SO_3 в КА.

$$V_{SO_2(\text{викид})} = (240,5 - 239) \cdot 10^3 = 1,5 \cdot 10^3 \frac{\text{нм}^3}{\text{добра}};$$

$$m_{SO_2}^{\text{викид}} = \frac{1,5 \cdot 10^3}{21,89} \cdot 64 = 4385,5 \frac{\Gamma}{\text{добра}} \approx 50 \frac{\Gamma}{\text{с}};$$

$$\begin{aligned} C_{SO_2}^{\text{в викиді}} &= \frac{4385,5 \cdot 10^3}{(2405 - 239) \cdot 10^3 - \frac{1}{2} \cdot 239 \cdot 10^3} \\ &= 2,14 \frac{\Gamma}{\text{нм}^3} \left(2140 \frac{\text{МГ}}{\text{м}^3} \right); \end{aligned}$$

$$\%SO_2^{\text{викид}} (\text{об.}) = \frac{2,14 \cdot 21,89}{64} \cdot \frac{100}{1000} = 0,07\% \text{ об.}$$



ГДК: *SO*₂

Робоча зона : 10 $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$; max раз.: 0,5 $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$.

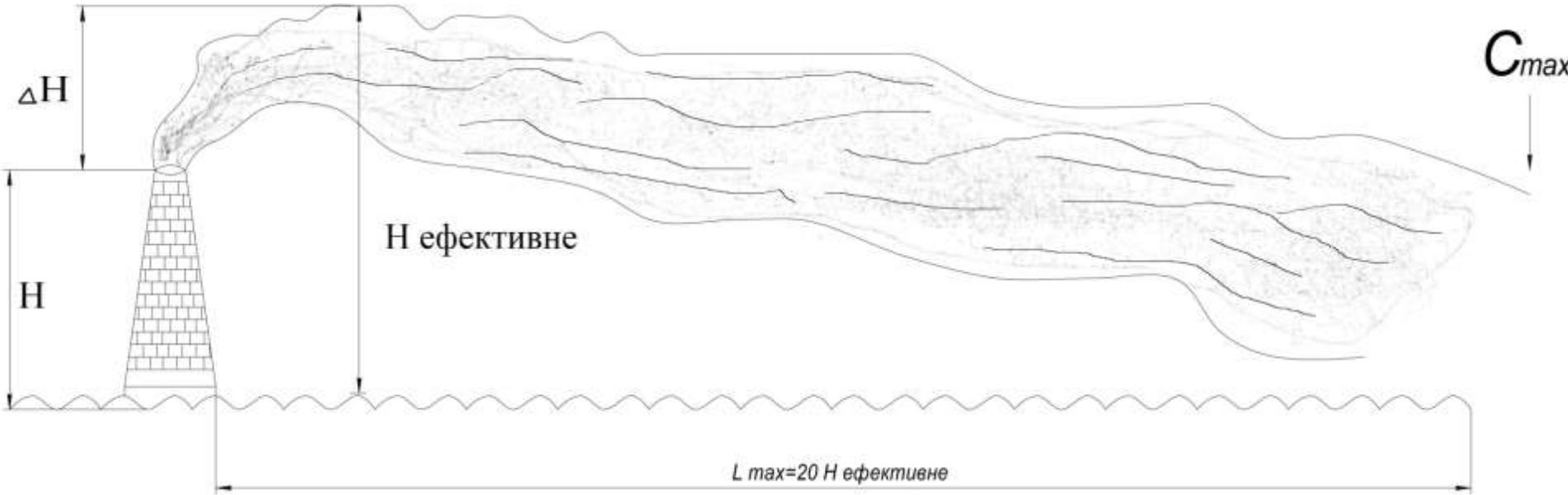
Середньодобова в атмосферу населених пунктів:
0,15 $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$.

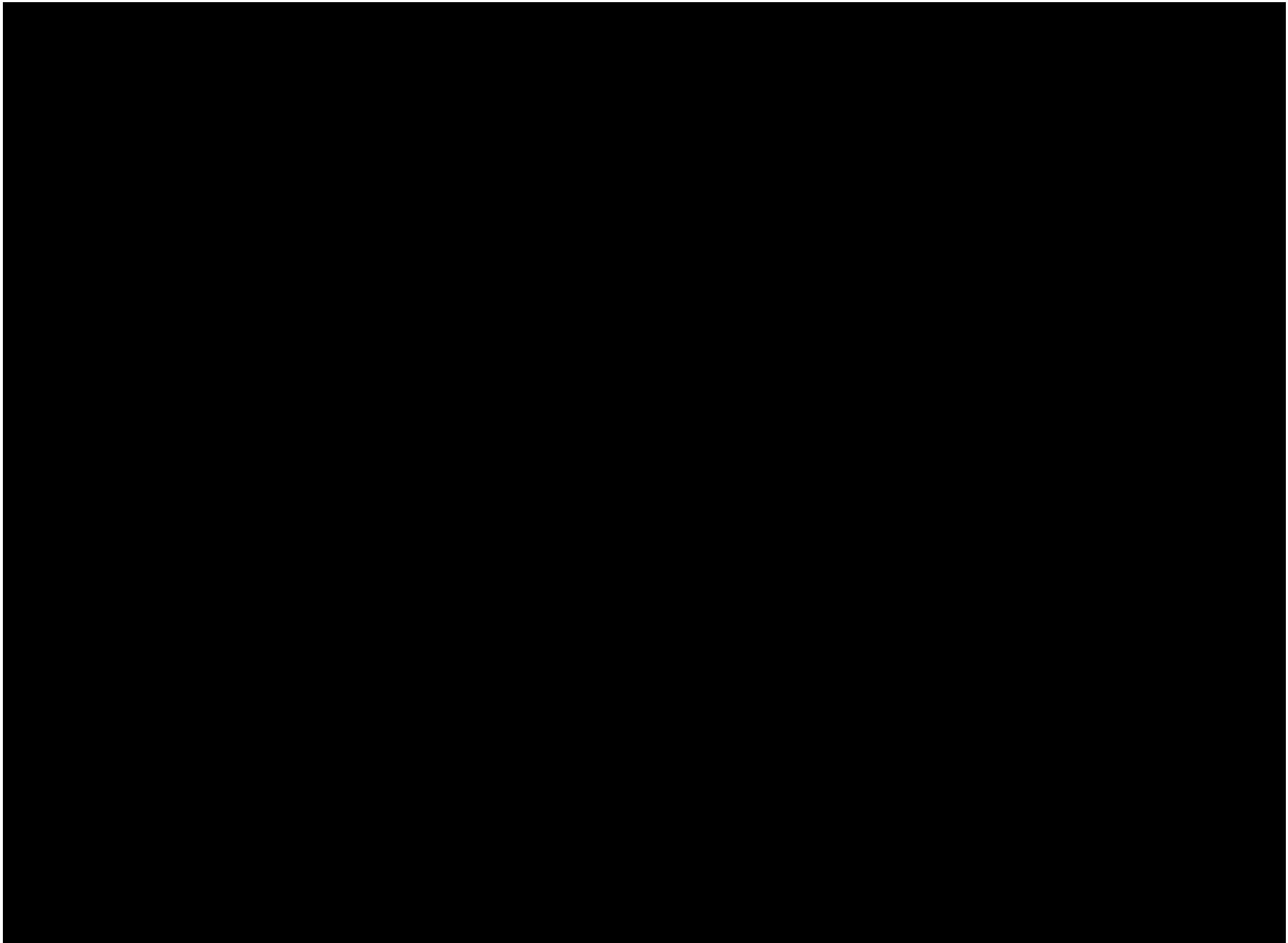
ГДК : *SO*₃

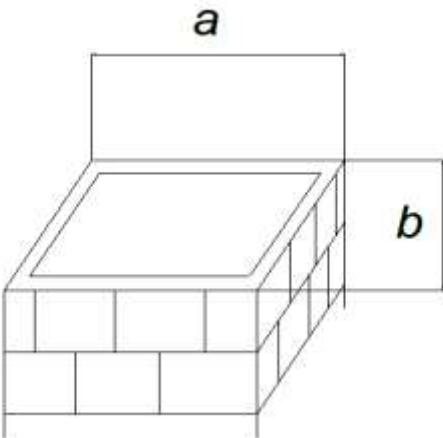
Робоча зона : 1 $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$; max раз.: 0,3 $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$.

Середньодобова в атмосферу населених пунктів:
0,1 $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3}$.

Викиди ($SO_2 + SO_3$) вмісних газів в атмосферу (через трубу)







$$D_{\text{еф}} = \frac{2 \cdot a \cdot b}{a + b}.$$

Квадрат: $D_{\text{еф}} = a.$

Розрідження в трубі (природне):

$$h = H \cdot (\gamma_v - \gamma_g) - \frac{\omega_g^2 \gamma_g^0}{2 \cdot g \cdot 273} \left(\xi \cdot \frac{H}{3 \cdot D_{\text{еф}}} \right) \cdot (T_{\text{сер}} - T),$$

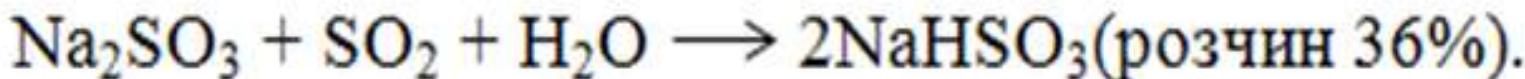
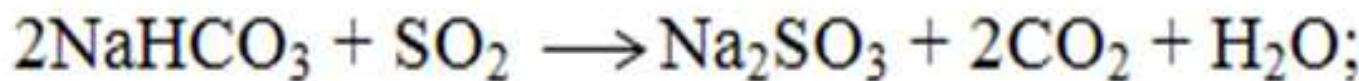
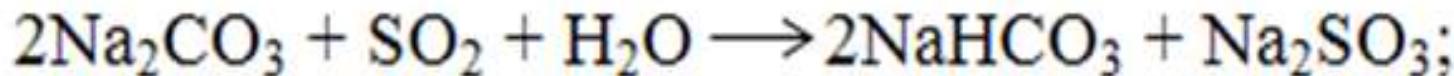
мм. рт. ст.

$T_{\text{сер}} = t^0$ газів (середня) в трубі;

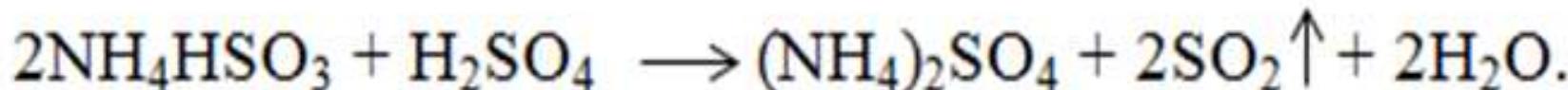
$T - t^0$ газів на виході з труби.

ξ – коефіцієнт тертя (0,035 – сталь) (0,05 – цегла).

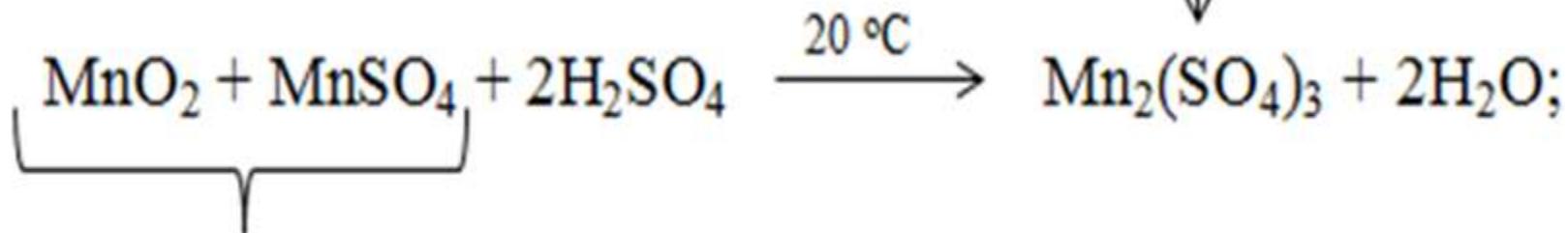
Хемосорбція SO₂ Спосіб фірми “Wellmann-Lord” (сульфіт-гідросульфітний спосіб)



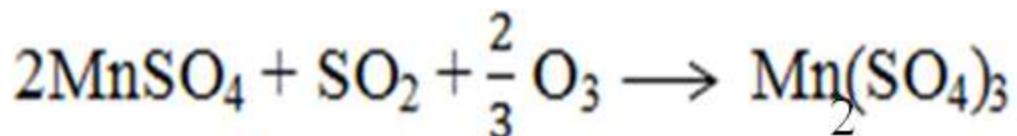
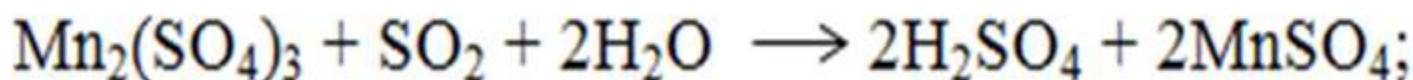
Аміачний спосіб



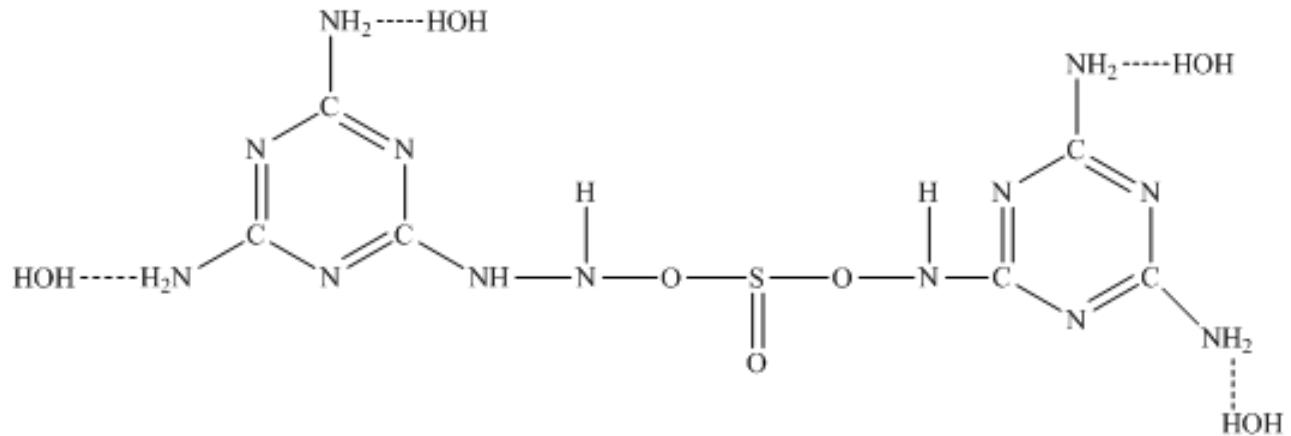
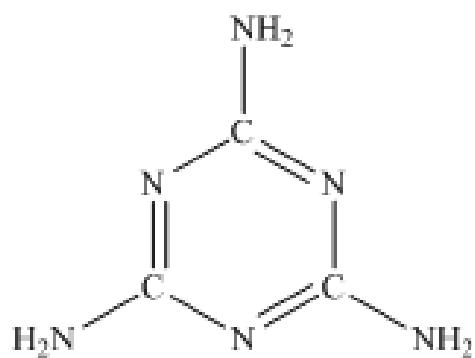
Кислотно – каталітичний метод



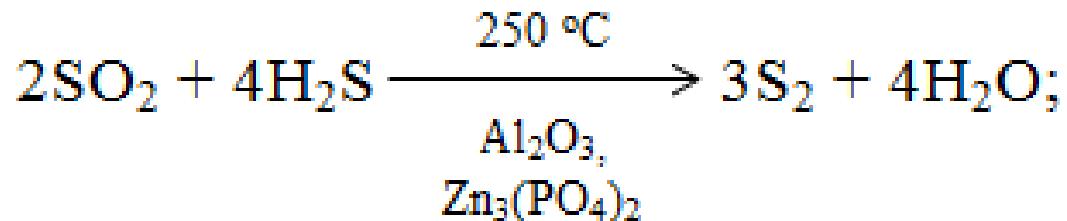
піролюзит



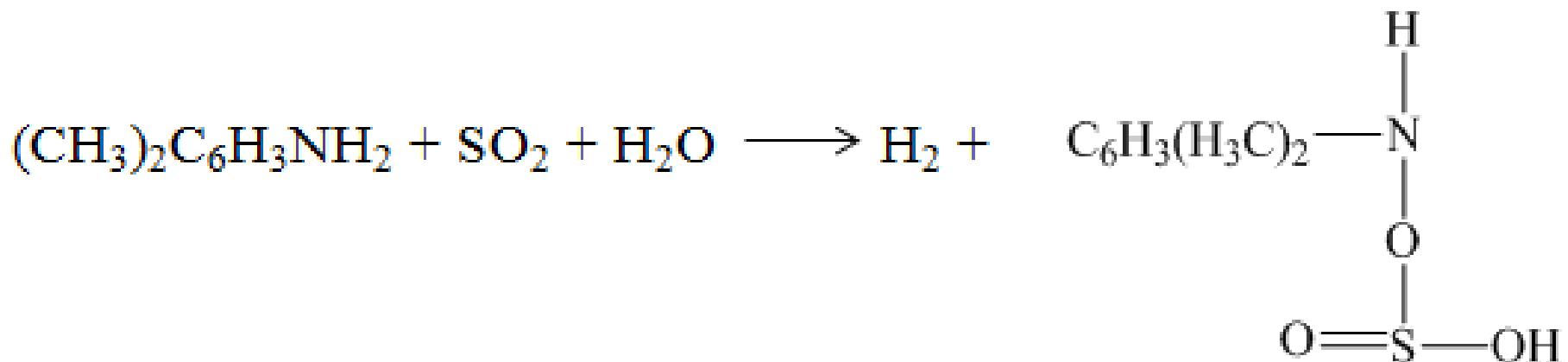
Меламіновий спосіб



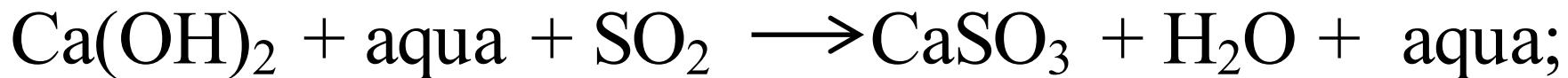
За способом Claus – фірми “AsarCo”, “InCo”
США Канада



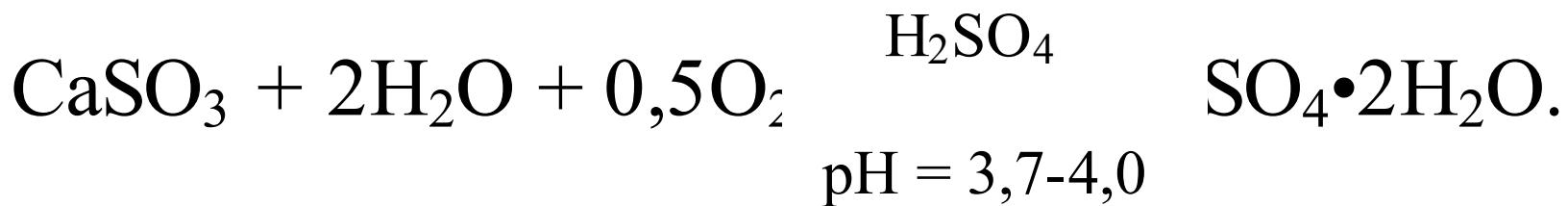
Спосіб з ксилідіном (диметиланіліном)



Спосіб з вапном (фірми: Tissen – Engineering, Schteinmüller, BF-Uhde, Solinox, Sulfocarbon, Linde-Solinox, KobelCo, Mitsubishi, Chiodo, Ebara, Sulfomir, Dry-process, Metallgessellschaft (США, Німеччина, Японія, Швеція, тощо)).



$$\text{pH} \leq 5,4$$



Система ПК-ПА

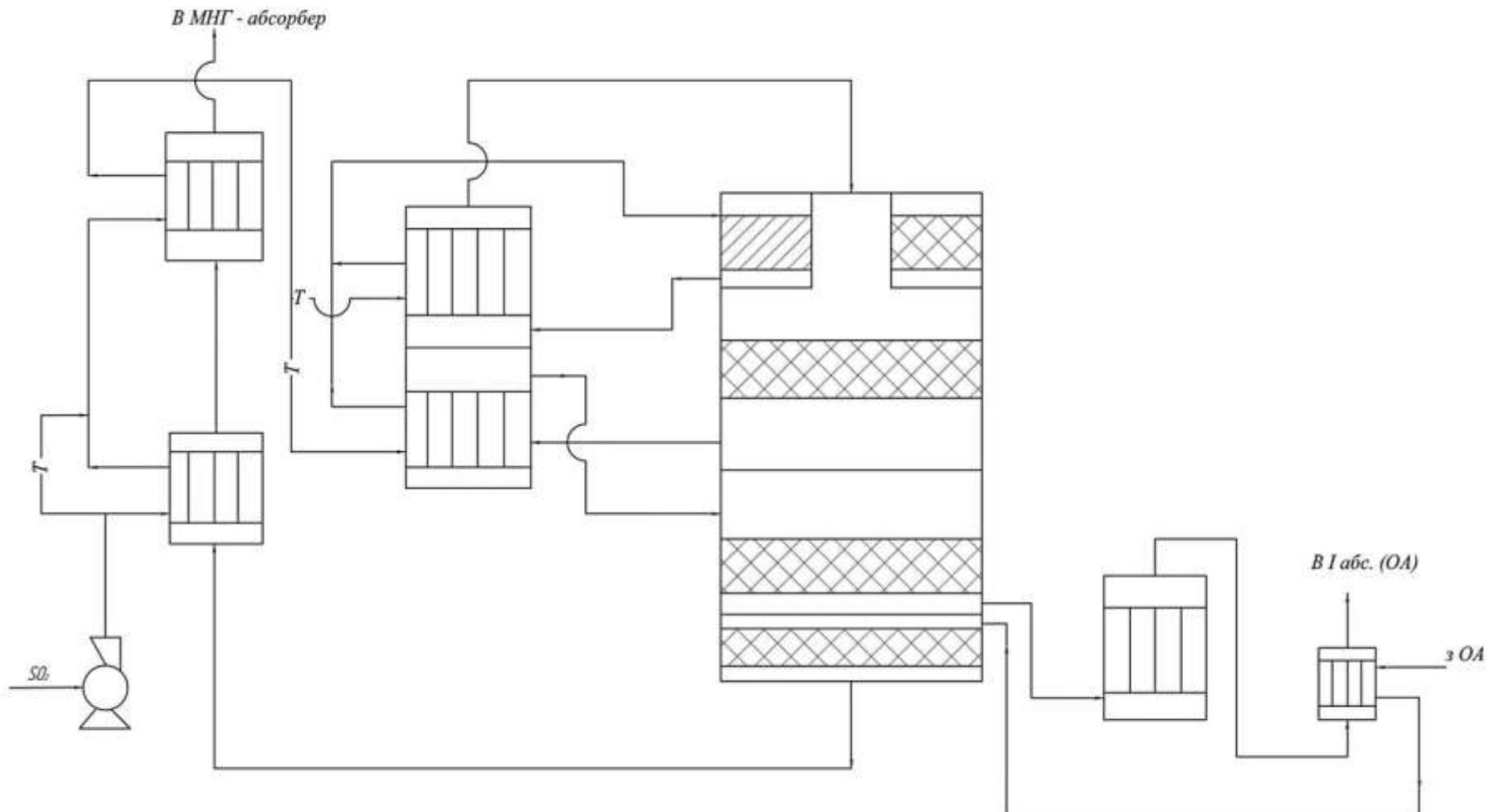


Схема українського п/п і фірми «Лурги, Lurgi»

$$W_r = W_{r_1} - W_{r_2} = K_1 C_{SO_2}^{n_1} C_{O_2}^{n_2} - K_2 C_{SO_3}^{n_3}.$$

$$x_{\Sigma} = x_1 + (1 - x_1) x_2 = 0,9 + (1 - 0,9) 0,95 = 0,995.$$

$$x_{\Sigma} = x_1 + (1 - x_1) x_2 + (1 - x_1) (1 - x_2) x_3 ;$$

$$x_{\Sigma} = 0,8 + (1 - 0,8) 0,9 + (1 - 0,8)(1 - 0,9) 0,93 = 0,9986.$$

При $x=0,98$ і $Q=1000$ т МНГ/доба $\Rightarrow 13$ т SO_2 /доба.

Процеси СО-1, СО-2

Ефект ЗАПК – захоплення аерозолів працюючим катализатором

$$\Pi = 100(V_{\text{п}} - V_{\text{k}}) \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{k}}} = 100(0,6 - 0,4) \frac{700}{600} = 23,3\%.$$

$$\tau = \frac{M_{\text{кт}} \cdot 10^3 \cdot \Pi}{V_{\Gamma} \cdot C_{\text{п}} \cdot \alpha_{\text{п}}} = \frac{50 \cdot 10^3 \cdot 23,3}{2400 \cdot 0,01 \cdot 90} \approx 540 \text{ діб.}$$

$$M \left[\frac{\text{кг}}{\text{т мнг} \cdot \text{добра}} \right] \approx 165;$$

На I шар: $165 \cdot 0,3 \cong 50$.

$$V_{\Gamma} = 2400 \frac{\text{нм}^3}{\text{т мнг}}.$$

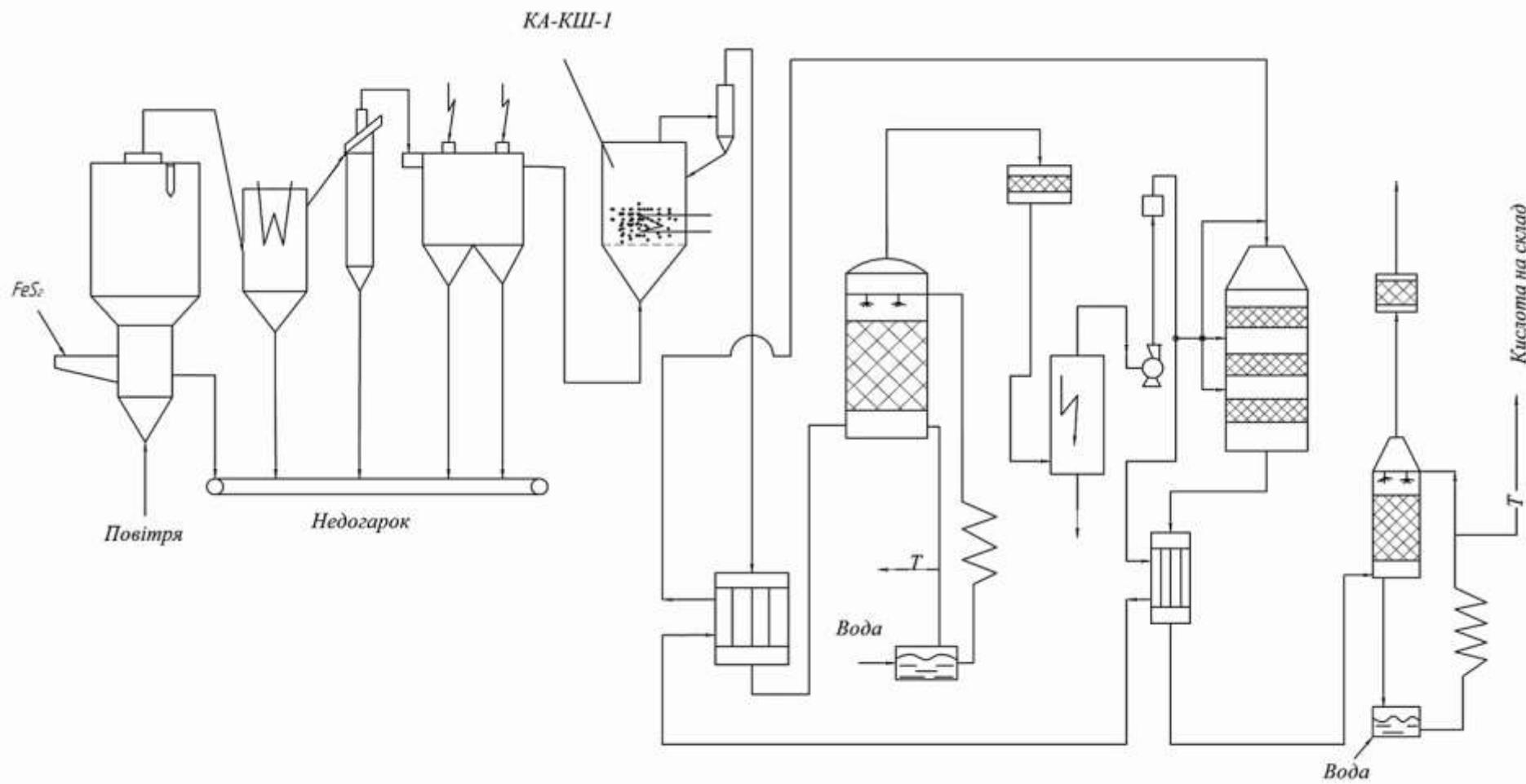
C_{Π} [г/м³] – для майбутніх підприємств: 10 мг/ м³.

$$C_{Fe_{(в H_2SO_4)}} = 2400 \cdot 0,01 \cdot 0,5 \cdot 0,05 = 0,6 \text{ г/т} \text{ мнг.}$$

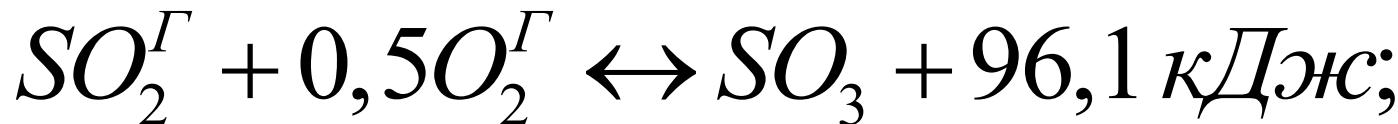
$$\frac{0,6 \cdot 100}{1000000} = 0,00006 \% \text{ мас.}$$

(ДСТУ: $C_{Fe} \leq 7 \cdot 10^{-3} \% \text{ мас.}.$).

Схема СО-2



ВИКОРИСТАННЯ ЕНЕРГІЇ У ВИРОБНИЦТВІ H_2SO_4



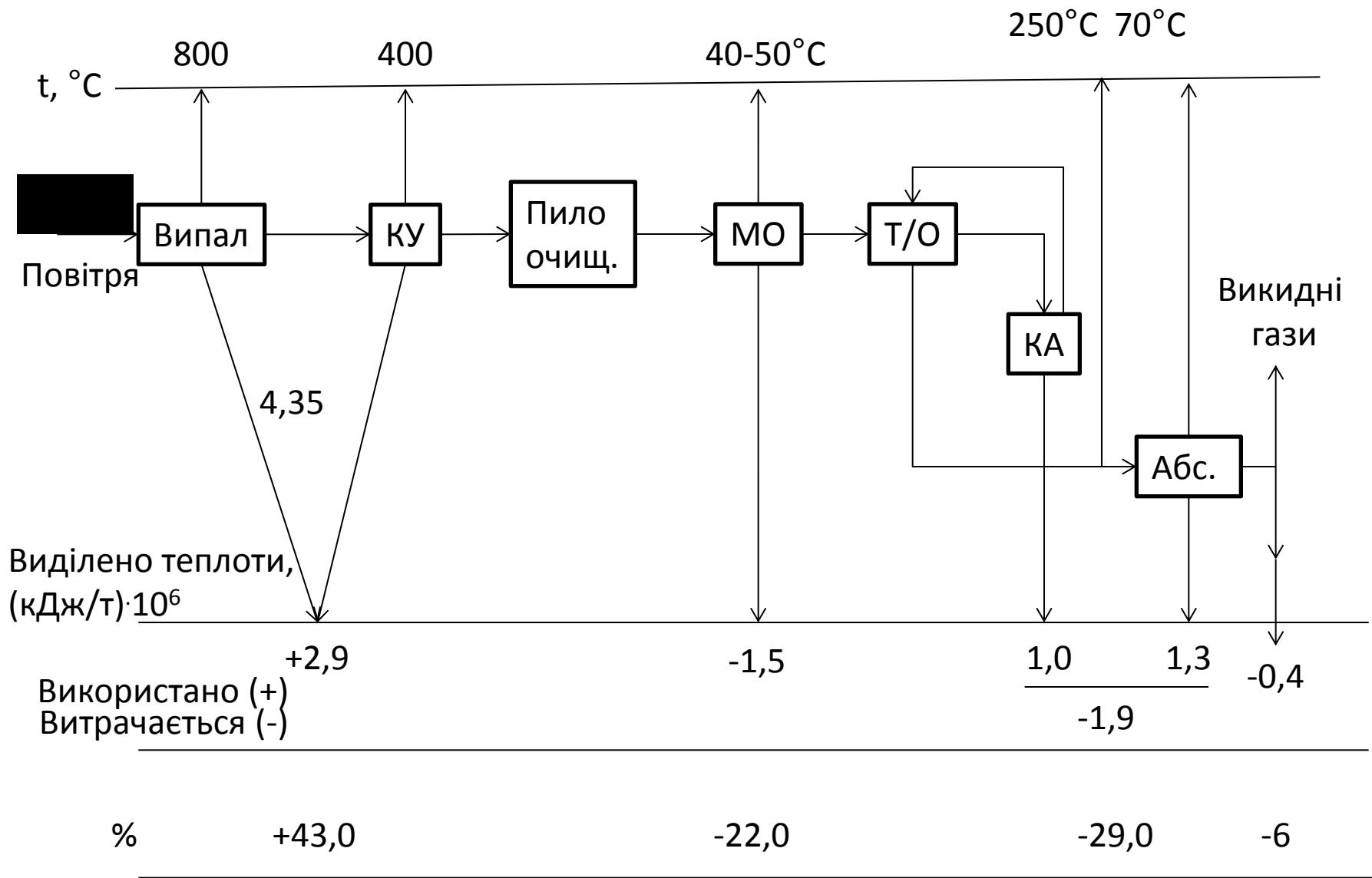
На 1 т МНГ: коефіцієнт перерахунку теплових ефектів:

$$\frac{1000}{98} \cdot 10^3 = 1,019 \cdot 10^4$$

Кількість теплоти, що виділяється при одержанні 1 т МНГ з різних видів сировини

Процеси	Сірка		Сірчаний колчедан		H ₂ S	
	млн. кДж	%	млн. кДж	%	млн. кДж	%
Спалювання сировини	3,03	55,1	4,34	63,8	5,29	68,7
Окиснення SO ₂ в SO ₃	0,98	17,8	0,98	14,3	0,98	12,6
Утворення H ₂ SO ₄	1,34	24,4	1,34	19,6	1,34	17,3
Розведення до 93% H ₂ SO ₄	0,15	2,7	0,15	2,3	0,15	1,4
Всього	5,50	100	6,82	100	7,76	100
Теоретично можлива кількість отриманої пари (4 МПа, 450 °C)	1,65т		2,05т		2,35т	

(т/вмістність пари = 3300 кДж/кг = 0,795 Гкал/т)



Використання теплоти реакції у виробництві H_2SO_4 з FeS_2

$$Q_{\text{втрат}} = Q_1 + Q_2$$

$$Q_1 = 1,34 \frac{\kappa \Delta \mathcal{J}c}{T} (\text{ теплота утворення } H_2SO_4).$$

Q_2 = втрачається при охолодженні газів.

$$Q_2 = V_1 \cdot c_1 \cdot \Delta T_1 + V_2 \cdot c_2 \cdot \Delta T_2 = V \cdot c \cdot (\Delta T_1 + \Delta T_2).$$

Оскільки $V_1 \approx V_2$;

$$V = 2230 \frac{m^3}{T} (\text{3a } 10,7\% SO_2); \quad C = 1,38 \frac{\kappa \Delta \mathcal{J}c}{m^3 \cdot \text{град}}.$$

$$\Delta T_1 = 230 - 70 = 160^{\circ}C; \quad \Delta T_2 = 195 - 20 = 175^{\circ}C.$$

$$Q_{\text{втрат}} = 1,34 + 2230 * 1,38 * (160 + 175) * 10^{-6} = 2,37 \frac{\text{млн кДж}}{\text{т МНГ}}$$

$$\alpha_{\text{теор}} = \frac{5,50 - 2,37}{5,50} * 100 = 55,7\%$$

Удосконалення виробництва контактної H_2SO_4

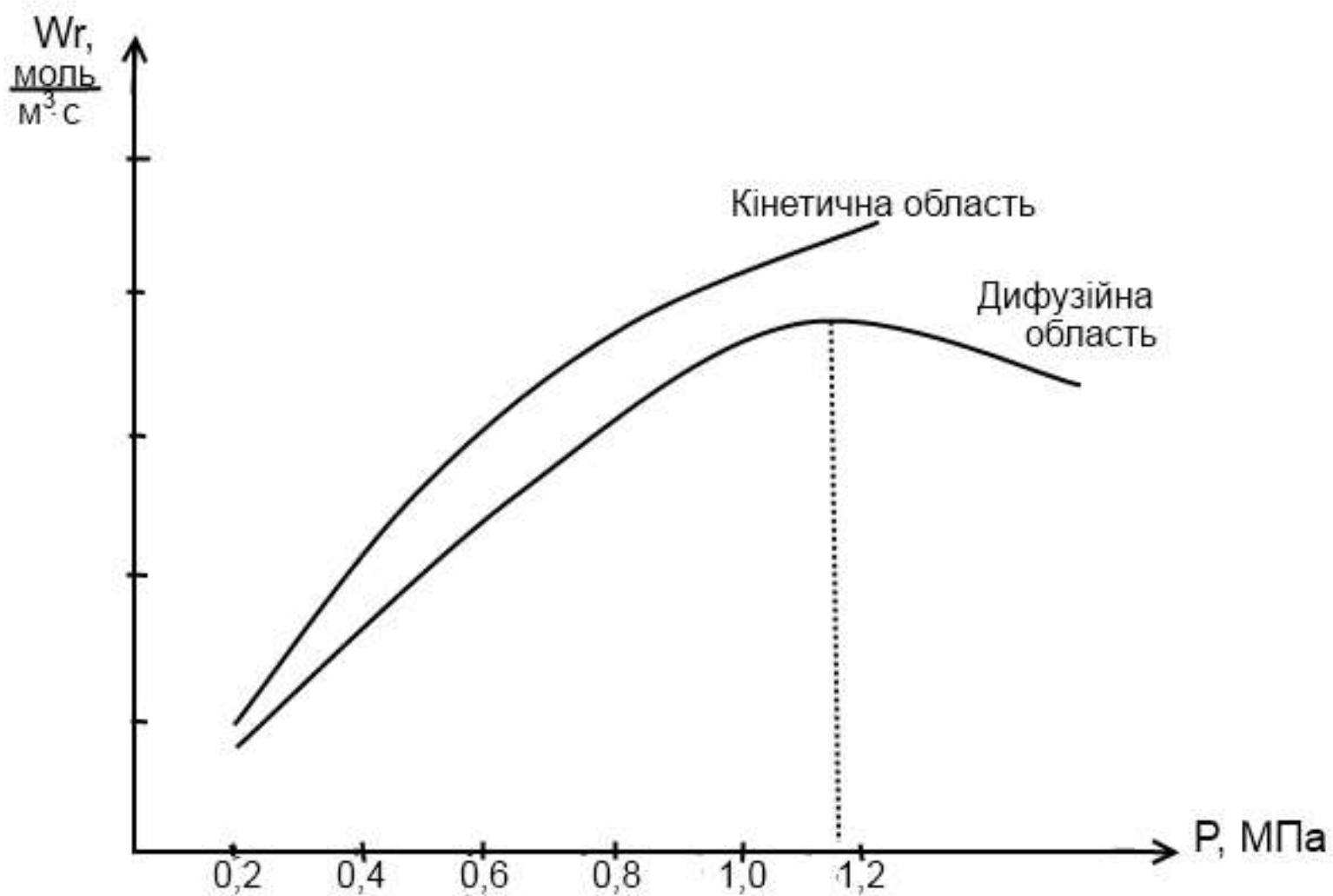
1. Збільшення одиничної потужності устаткування:

$$P = a \cdot Q^{-0,4}; \quad a \approx 8,2 \cdot 10^3$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{a \cdot Q_2^{-0,4}}{a \cdot Q_1^{-0,4}} = \left(\frac{Q_1}{2Q_1} \right)^{0,4} = \left(\frac{1}{2} \right)^{0,4} = 0,76.$$

2. Застосування тиску у виробництві H_2SO_4 .

$$X_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1 - 0,5a \cdot X_p}{P \cdot (e - 0,5 \cdot a \cdot X_p)}}}, \quad \uparrow P \Rightarrow \uparrow X_p$$



$$W_r=\frac{dx}{d\tau}=\frac{kP}{a}\cdot \frac{1-x}{1-0,2\cdot x}\Bigg[\beta-\frac{x^2}{K_p^2(1-x)^2P}\Bigg];$$

$$\uparrow P\Rightarrow W_r\uparrow.$$

$$D_{r\left[m^2/c\right]}=\frac{1}{P}\cdot\frac{0,0435\cdot T^{1,5}}{(\sqrt{V_A}+\sqrt{V_B})^2}\cdot\sqrt{\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}};\qquad D_{pid}\neq f(P).$$

Молекулярна дифузія (q) об'ємі пор може бути вільною або кнудсенівською.

Вільна дифузія – в достатньо широких порах, коли $r > \lambda$ (вільний пробіг молекул):

$$\frac{\lambda}{r} \ll 1.$$

Якщо $\frac{\lambda}{r} \gg 1$, то рух молекул в більшій мірі визначається не взаємним стиканням молекул, а стиканням зі стінками пор (кнудсенівська дифузія).

Тоді дифузійний потік :

$$q_{\kappa.d.} = -D_\kappa \left(\frac{\varepsilon_\Pi}{\mu_D} \right) \cdot \frac{\partial c}{\partial l}; \quad q \left[\frac{\kappa \sigma}{m^2 \cdot c} \right]$$

D_κ – коефіцієнт кнудсенівської дифузії;

μ_D – коефіцієнт опору дифузії;

ε_Π – пористість тіла ($<< 1$);

$$\mu_D = I_{\text{звилист.}}^2 \cdot \mu_f \cdot \mu_\Pi;$$

$I_{\text{звилист.}}$ – звивистість пор, себто відхилення форми від циліндричності;

μ_f - коефіцієнт форми пор (наявність звуження і розширення);

μ_Π - коефіцієнт гальмуючого впливу потенційного поля стінок пор.

Мікропори: $r < 10^{-9}$ м = 10^{-6} мм = 10^{-3} мкм = 1 нм = 10\AA ;

Мезопори: $10^{-9} < r < 10^{-7}$ м;

Макропори: $r > 10^{-7}$ м.

Адсорбція SO₃ під тиском: $K_{\text{масопередачі}} = f(D_\Gamma)$. За

умов молекулярної дифузії $D_\Gamma \propto \frac{1}{P}$. В реальних умовах

ступінь турбулізації великий і привалює турбулентна дифузія . (над

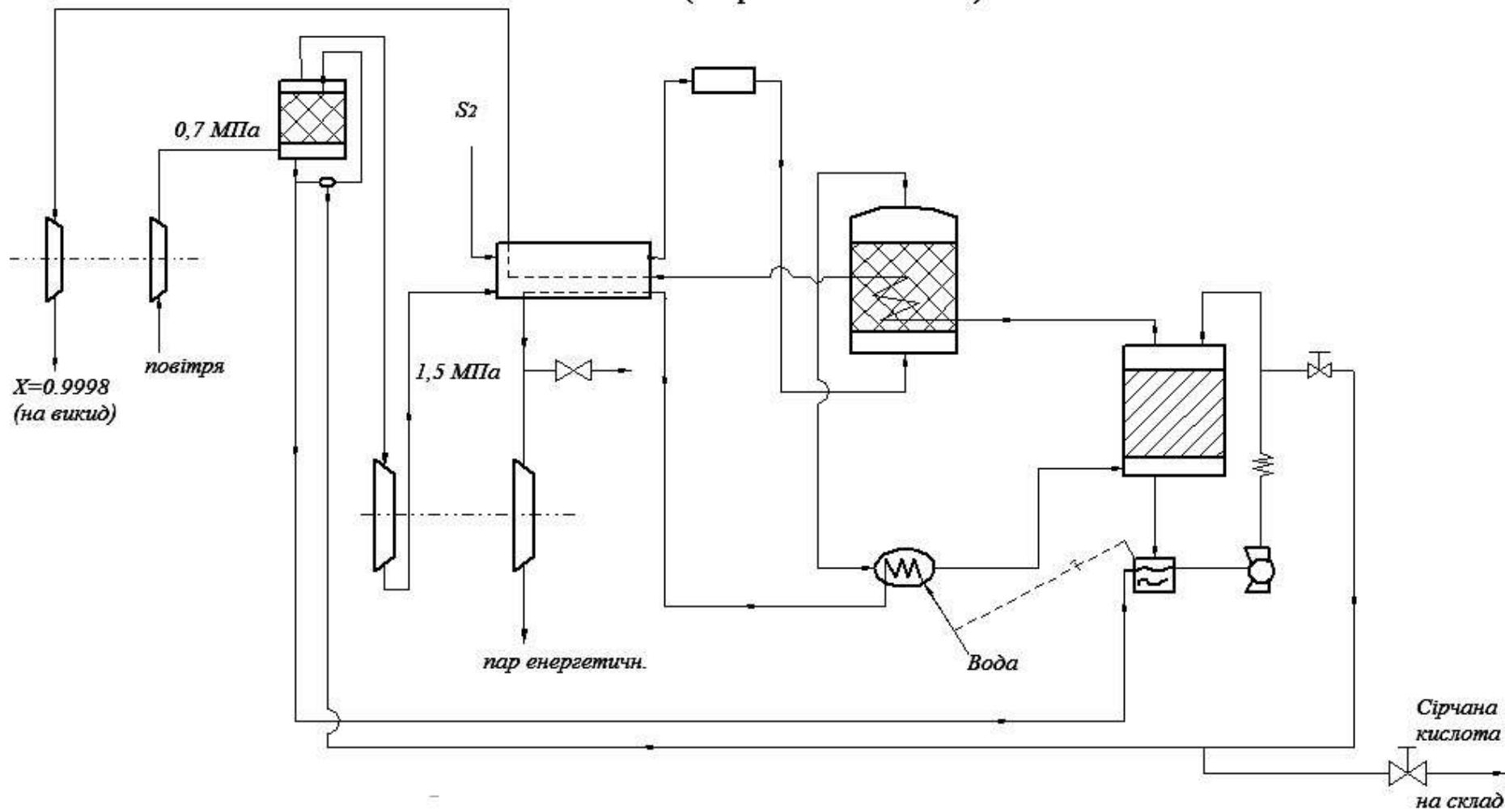
молекулярною). Тому $K_{\text{м/пер.}} \left[\frac{\text{кг}}{\text{год}} \right]$ з $\uparrow P$ зменшується не

лінійно: $K_{\text{м/nep}} = f(\frac{1}{P^{0,7}})$. В той же час з $\uparrow P$ швидкість

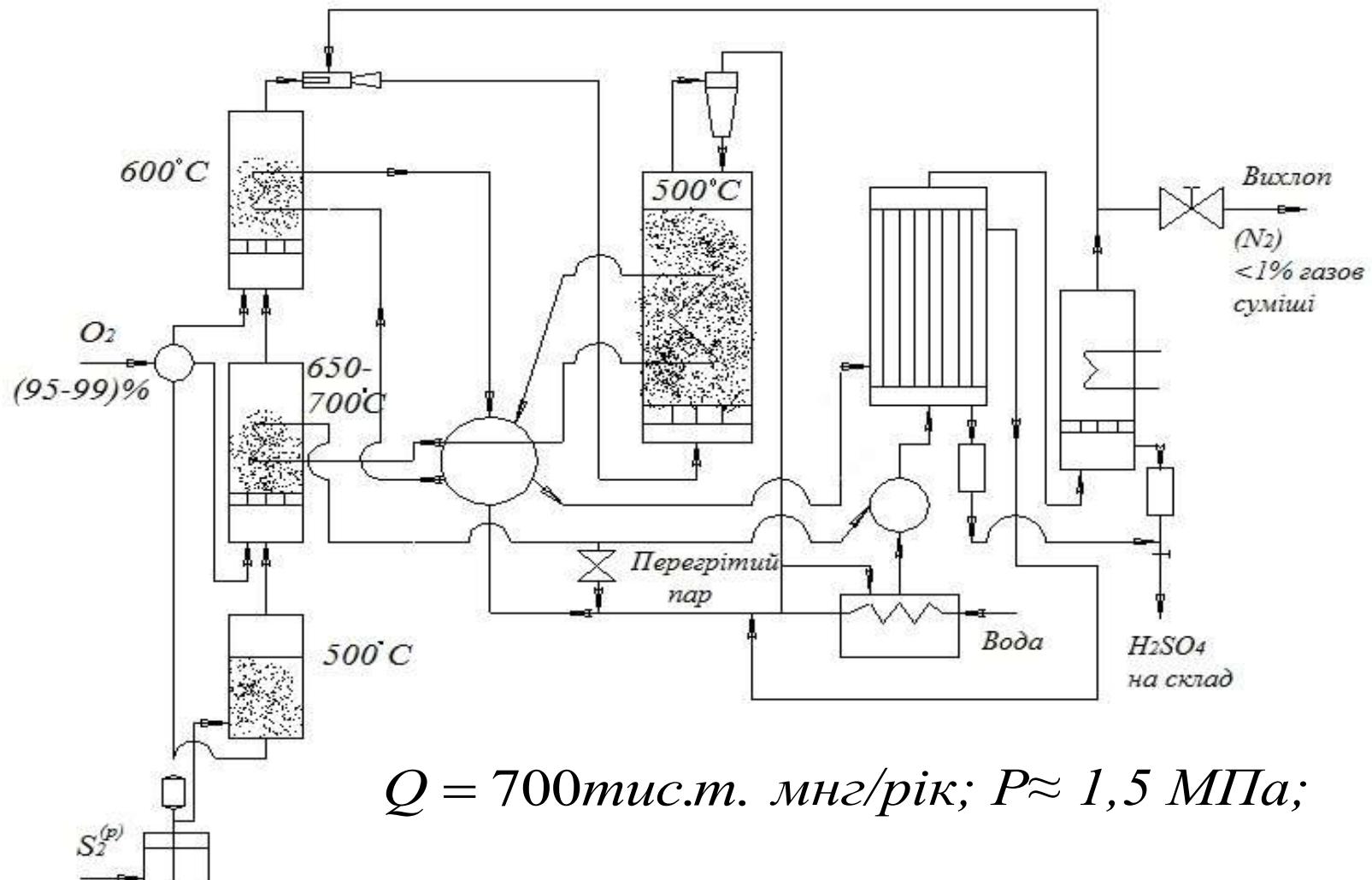
адсорбції \uparrow за рахунок $\uparrow \Delta P$ (рушійної сили): пропорційно $P^{0,9}$.

В підсумку вплив P на абс. $\sim P^{0,2}$ (!)

Схема виробництва H_2SO_4 з сірки під тиском $P=1,5$ МПа (енерготехнологічна)



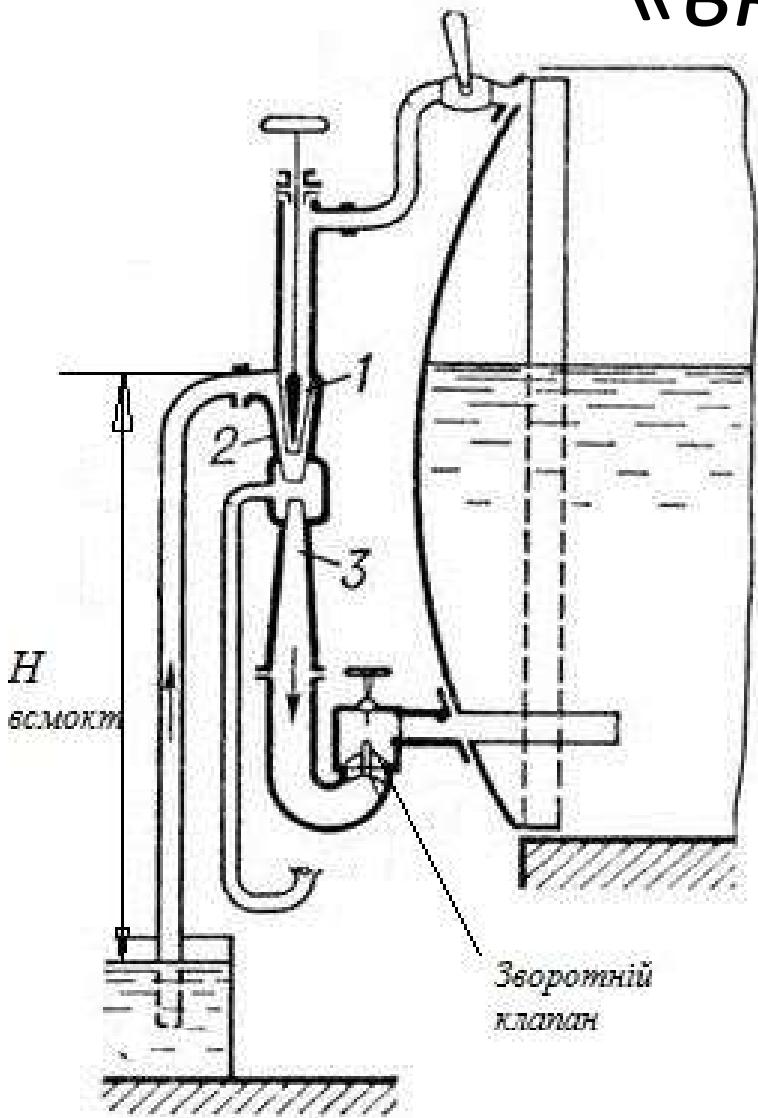
Циклічна схема виробництва H_2SO_4



$$Q = 700 \text{ тис.м. мнг/рік}; P \approx 1,5 \text{ МПа};$$

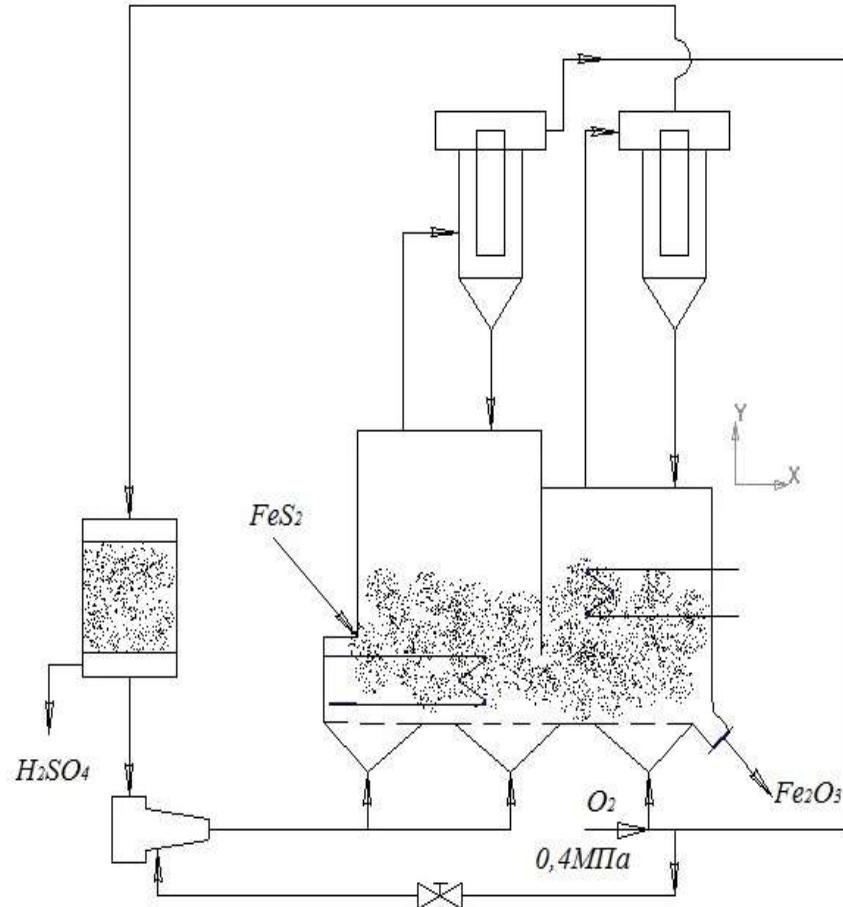
$$D_{KA(KIII)} = 2,2 \div 4 \text{ м}$$

Інжектор(*injecteur, injicio* – «вкидаю»)

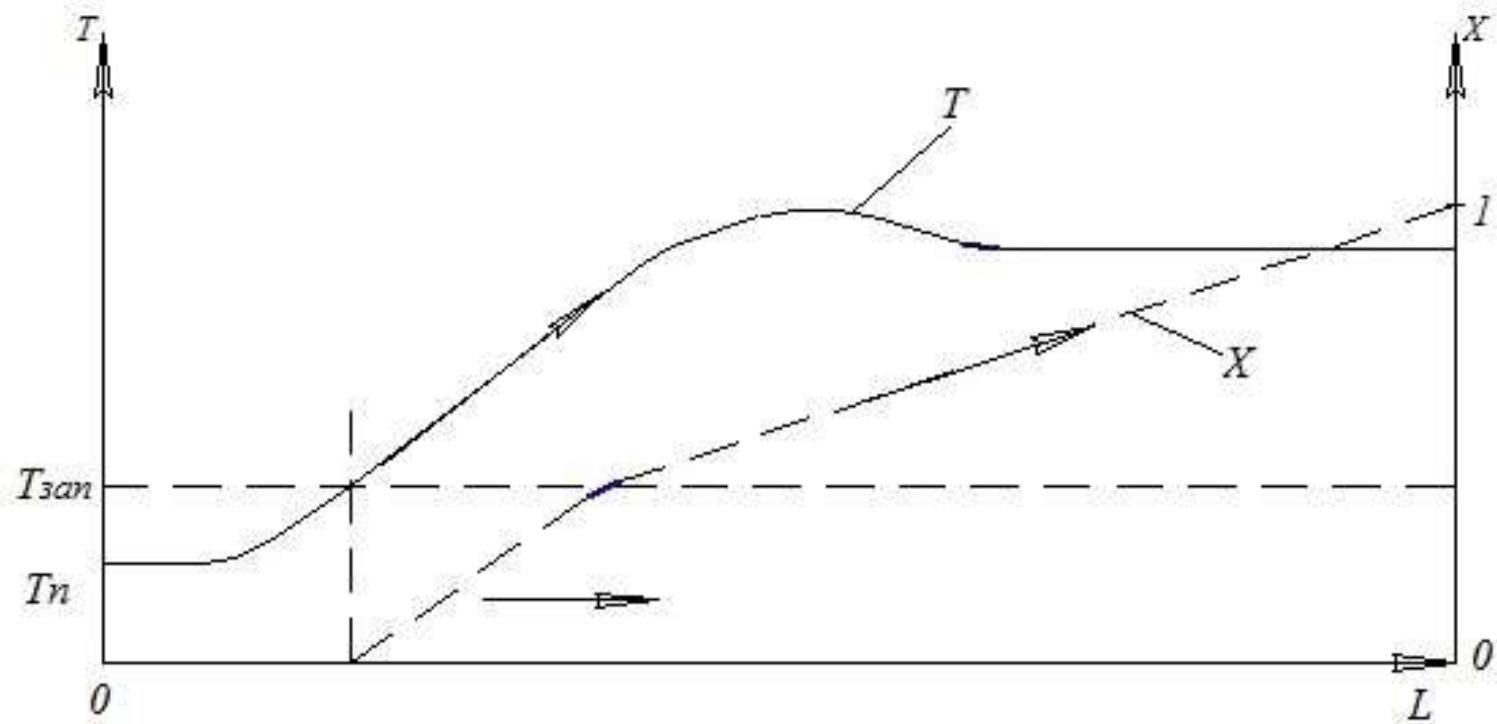


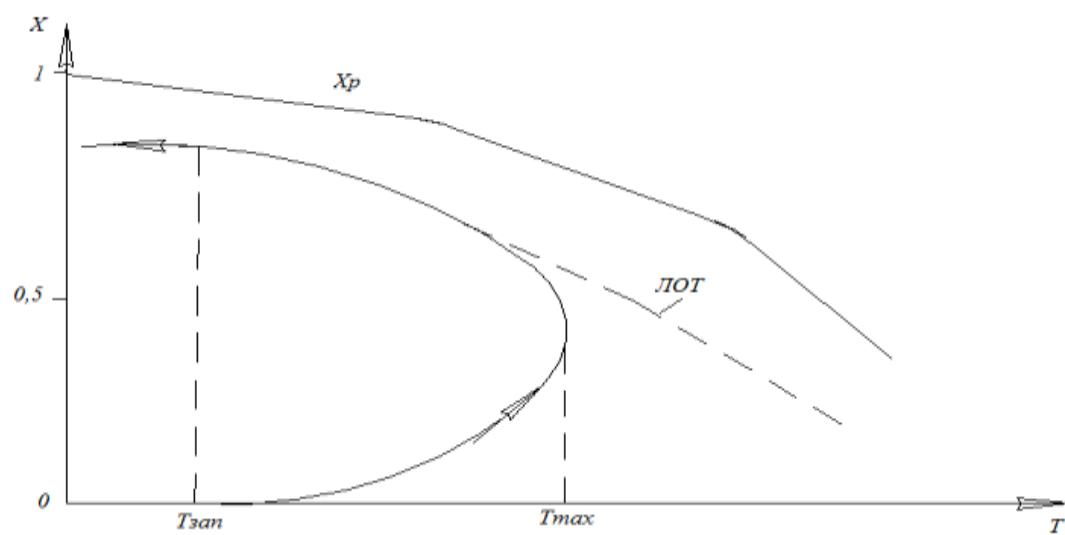
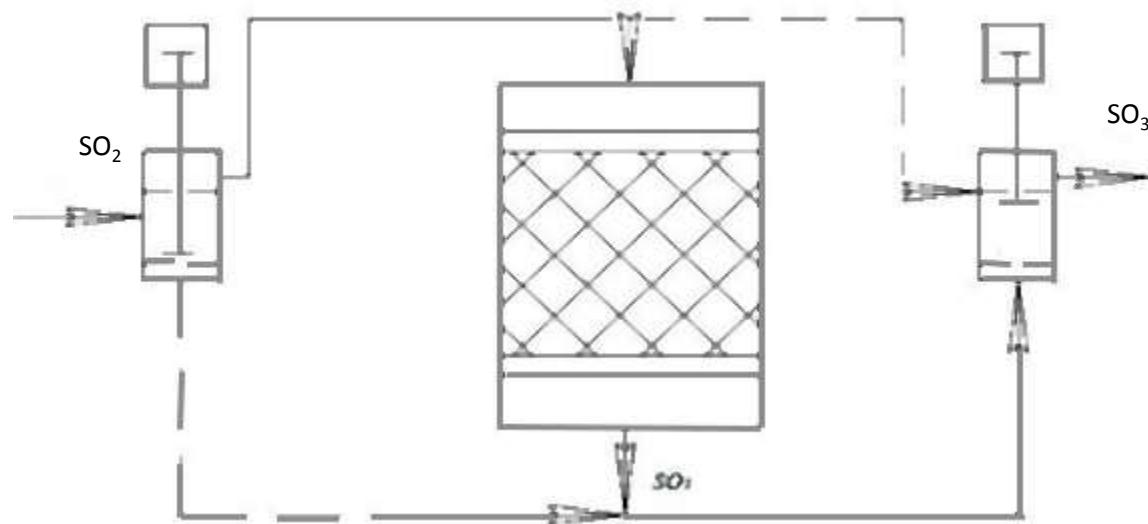
- 1 – паровий конус
- 2 – водяний конус
- 3 – дифузор

Суміщення КУ, печі КШ і КА

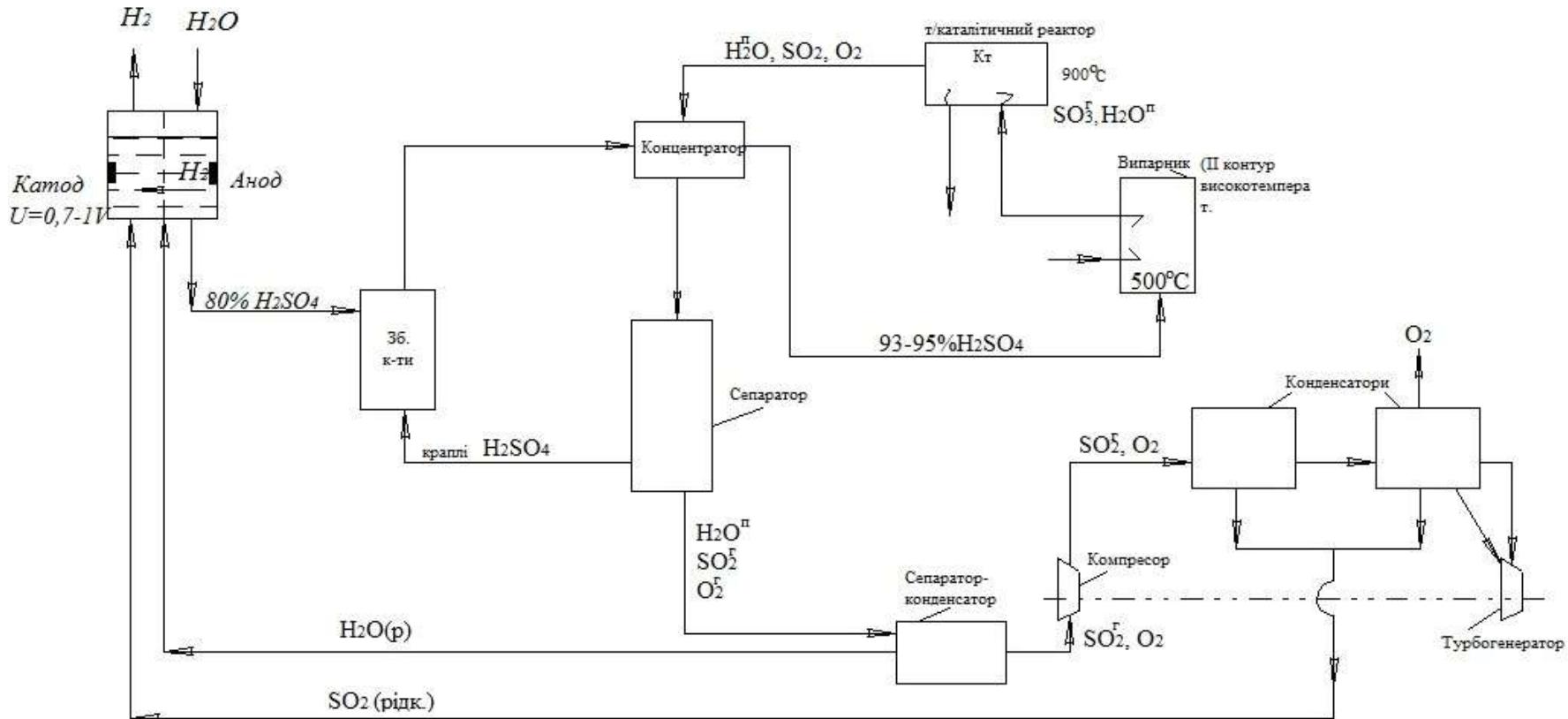


Нестаціонарний каталіз



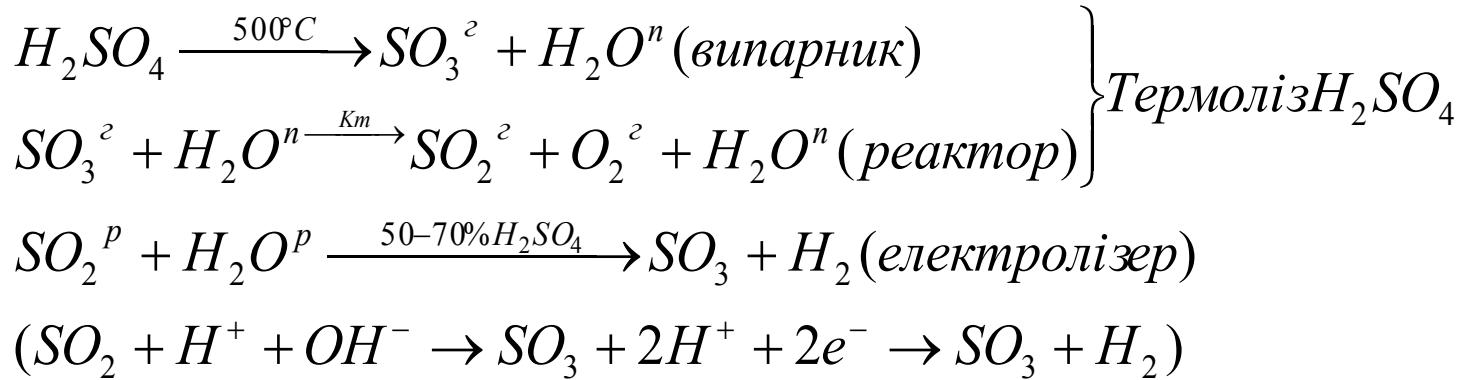


Одночасне одержання H_2SO_4 і H_2 з використанням латентного тепла оновлювальних джерел енергії(АЕС)

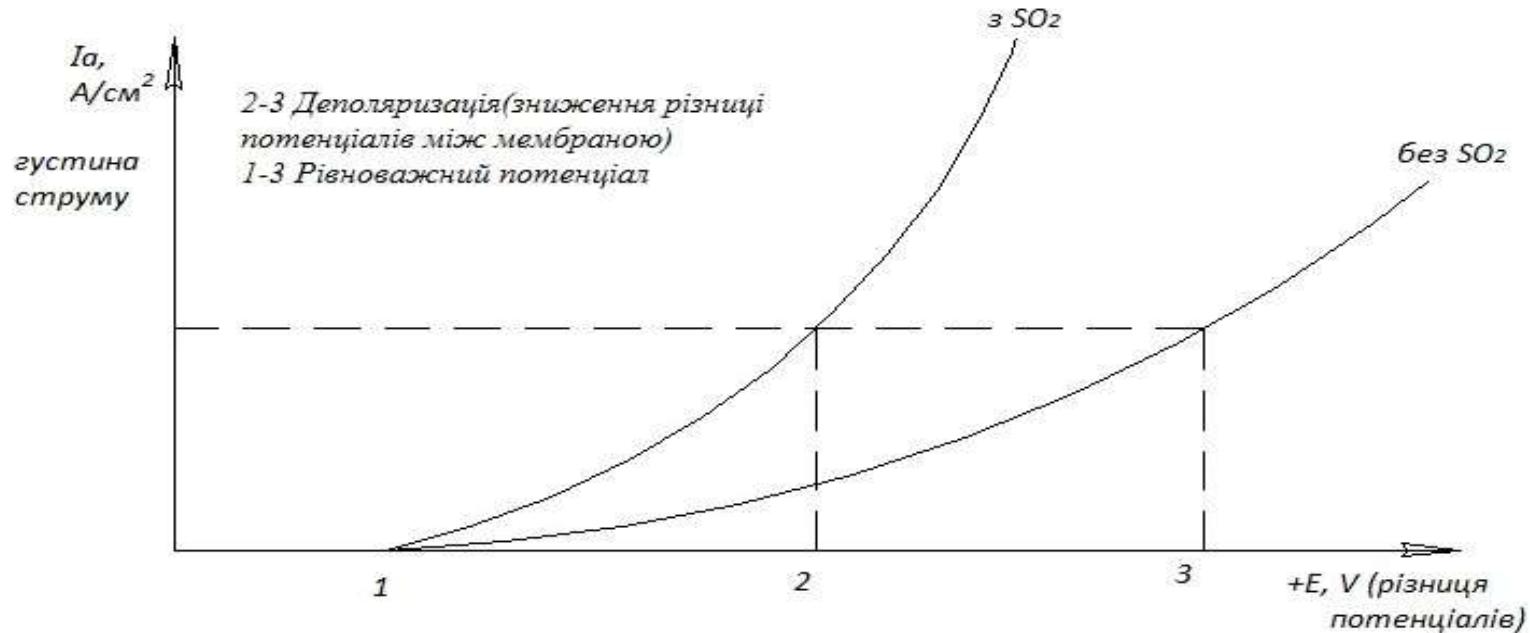


Кт: γAl_2O_3 , Fe_2O_3

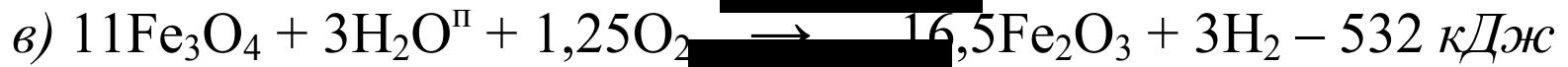
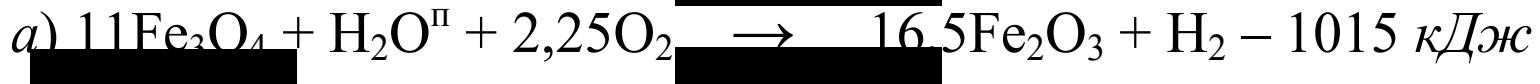
«Замкнений» С/К ЦИКЛ



1 моль $H_2SO_4 \rightarrow 1$ моль H_2



Термохімічний розклад води з одержанням H_2 від 187 до 561 м³/1т FeS₂



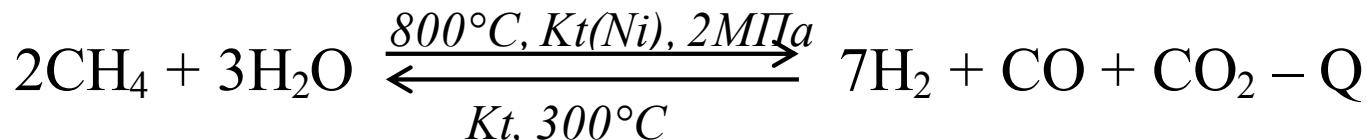
$$\Delta G(\text{кДж/мол}):\ a) -46; \ b) -25,3; \ c) -3,18.$$

Енерговитрати << аніж при електролізі H_2O

Переведення латентного тепла ядерних реакторів на далеку відстань

- При використанні водяного теплоносія економічна межа ($T_{води}$ 180 – 200 °C) – 50-70 км
- При використанні водяної пари – до 10 км (теплоємність води > теплоємності пари)

Біля ядерних реакторів реалізується ендотермічна реакція конверсій:



(екзотермічна реакція метанування)

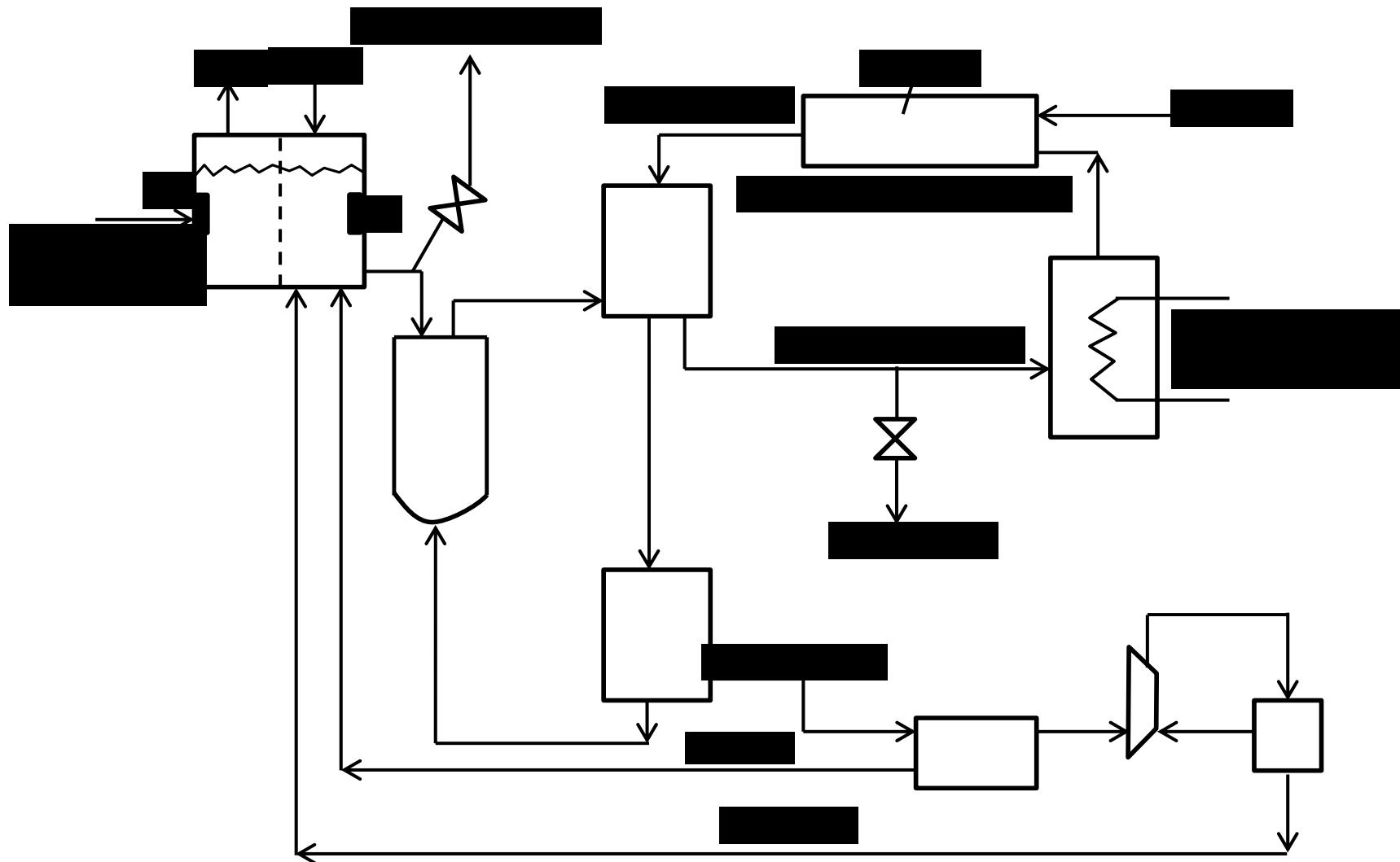
(Тепло використовується, а CH_4 залишається)

До речі: Технологія “*Carbon Capture and Storage*”: захоплення й збереження під землею CO_2

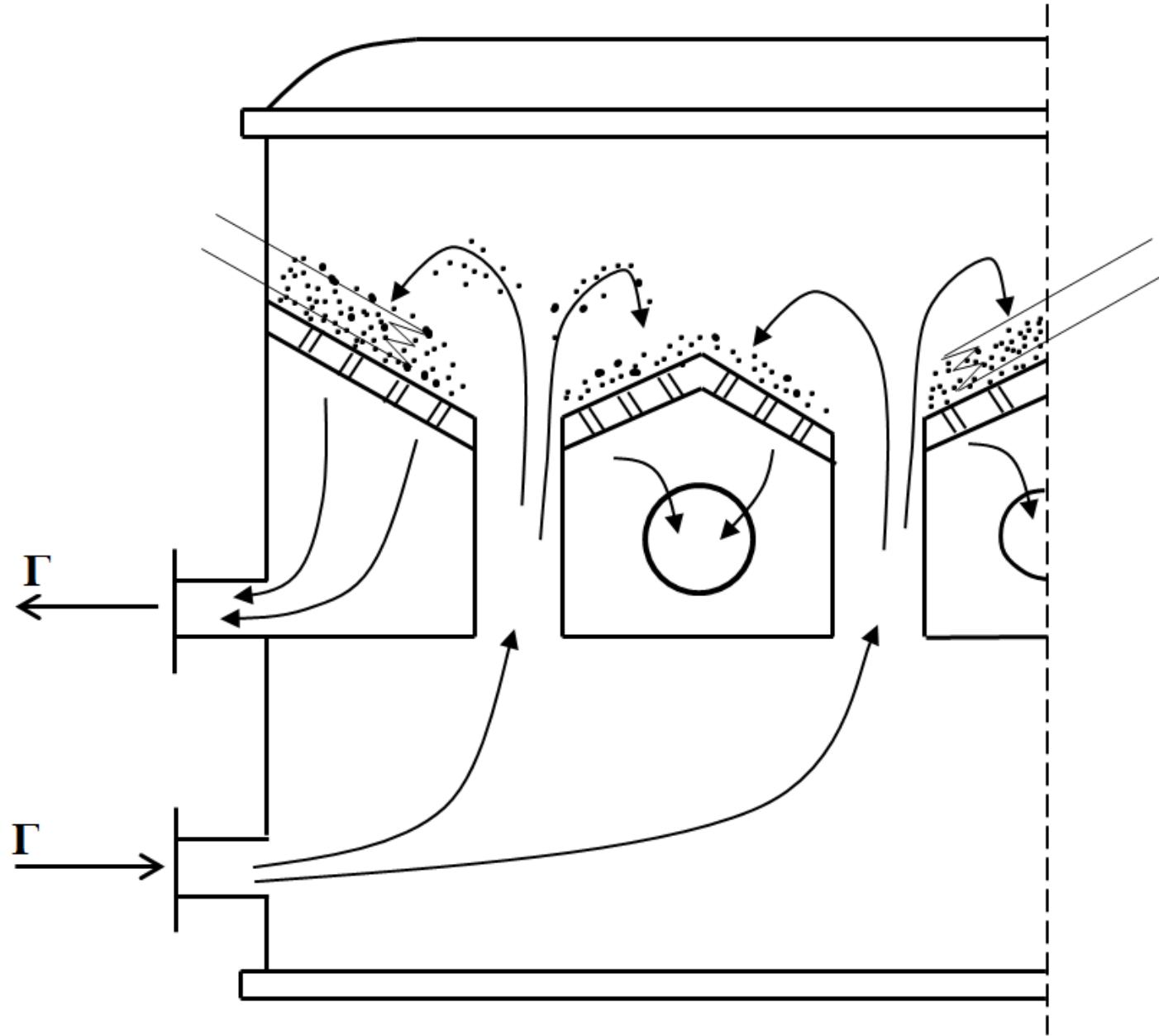


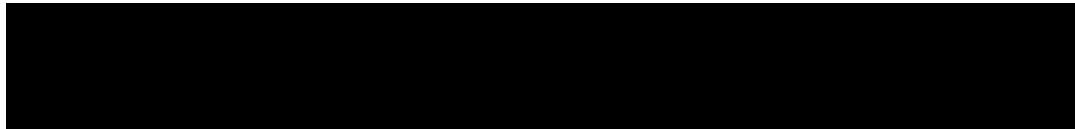
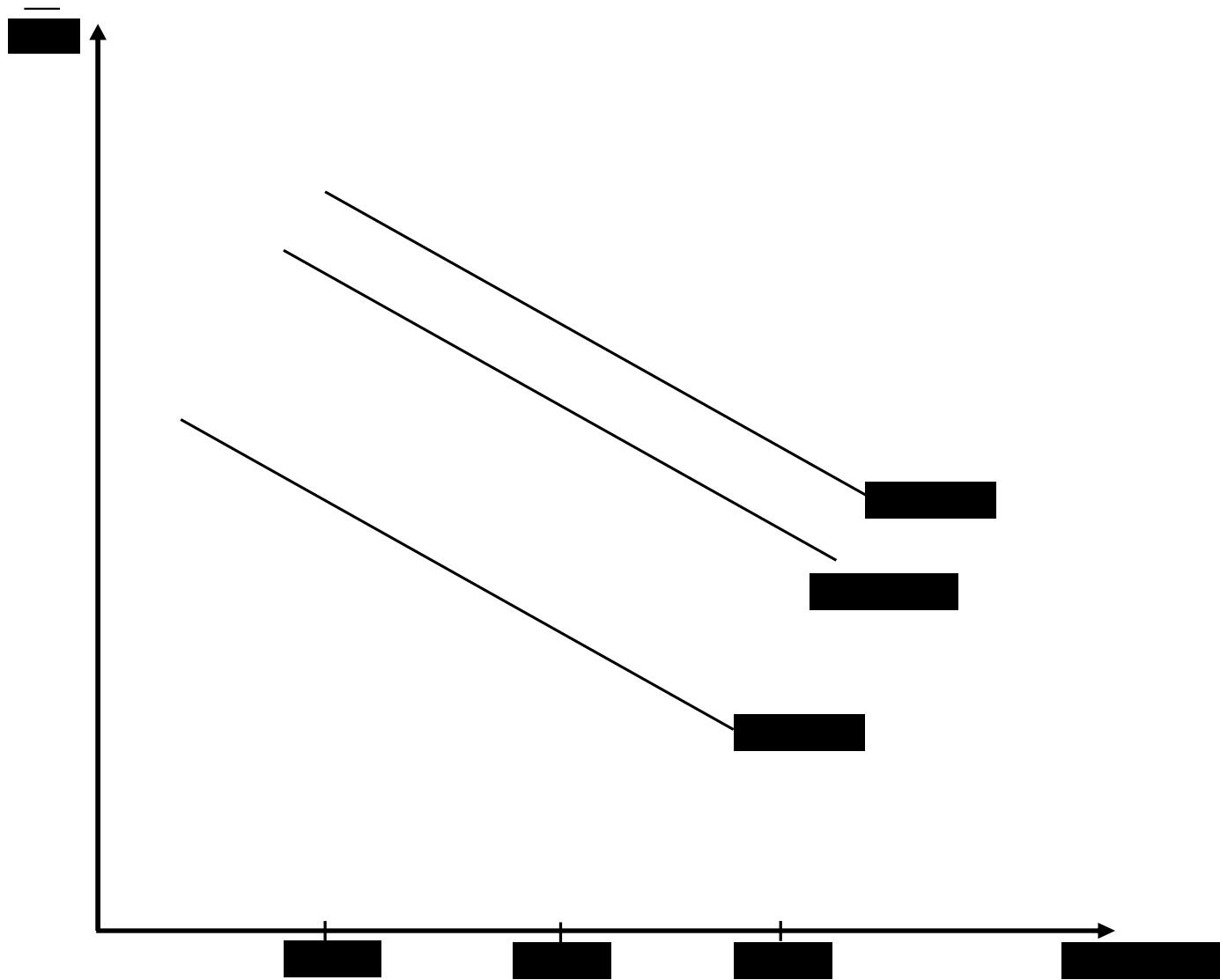
ЄС реалізує з 2017-2018 pp.

“Розімкнений” цикл

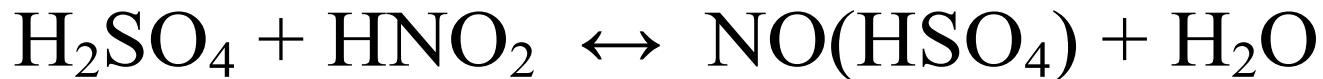
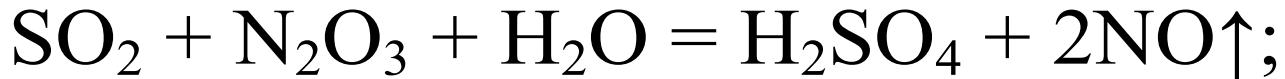


СЦШ (струмінно-циркуляційний шар)

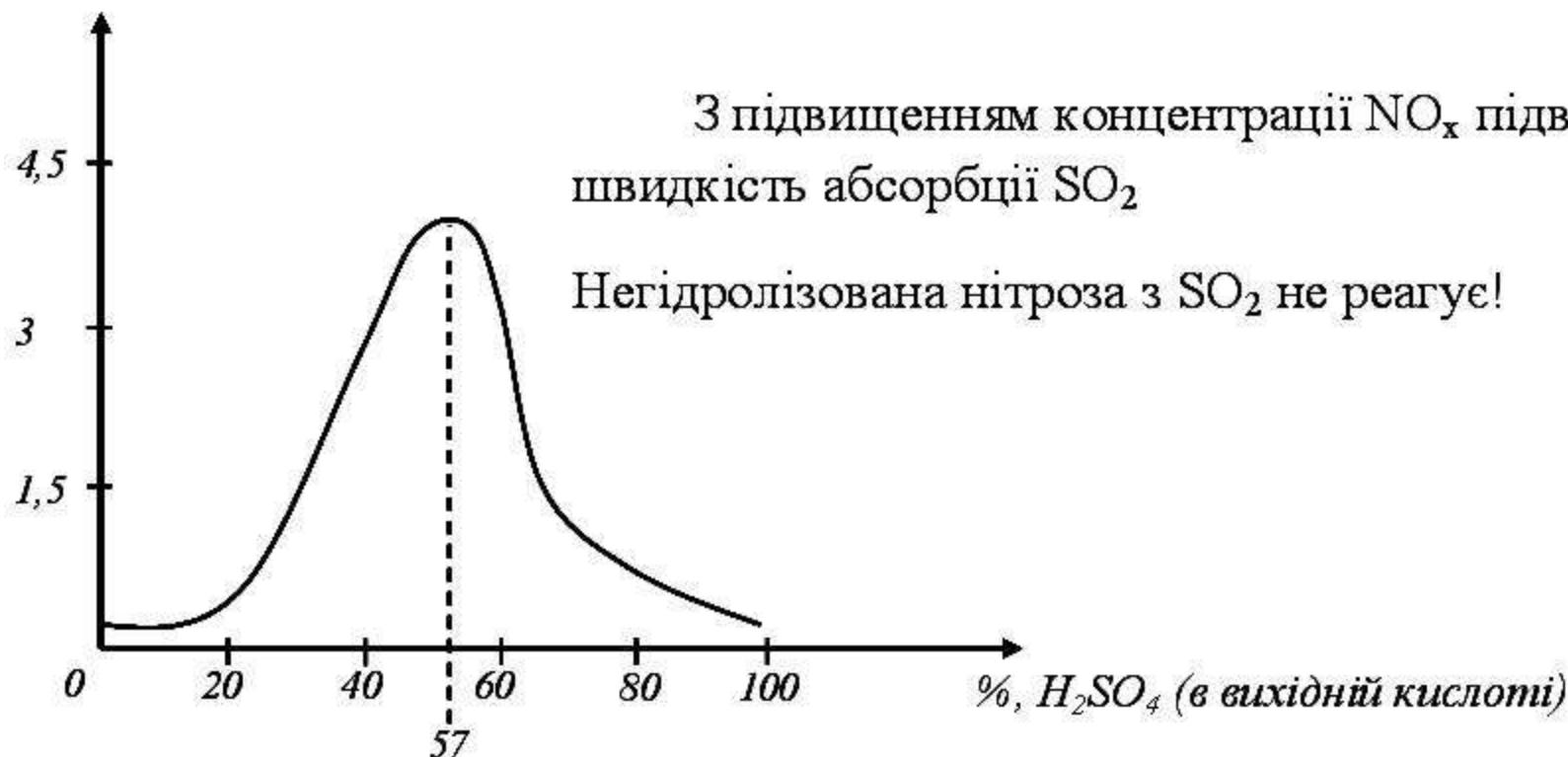




Нітрозний спосіб

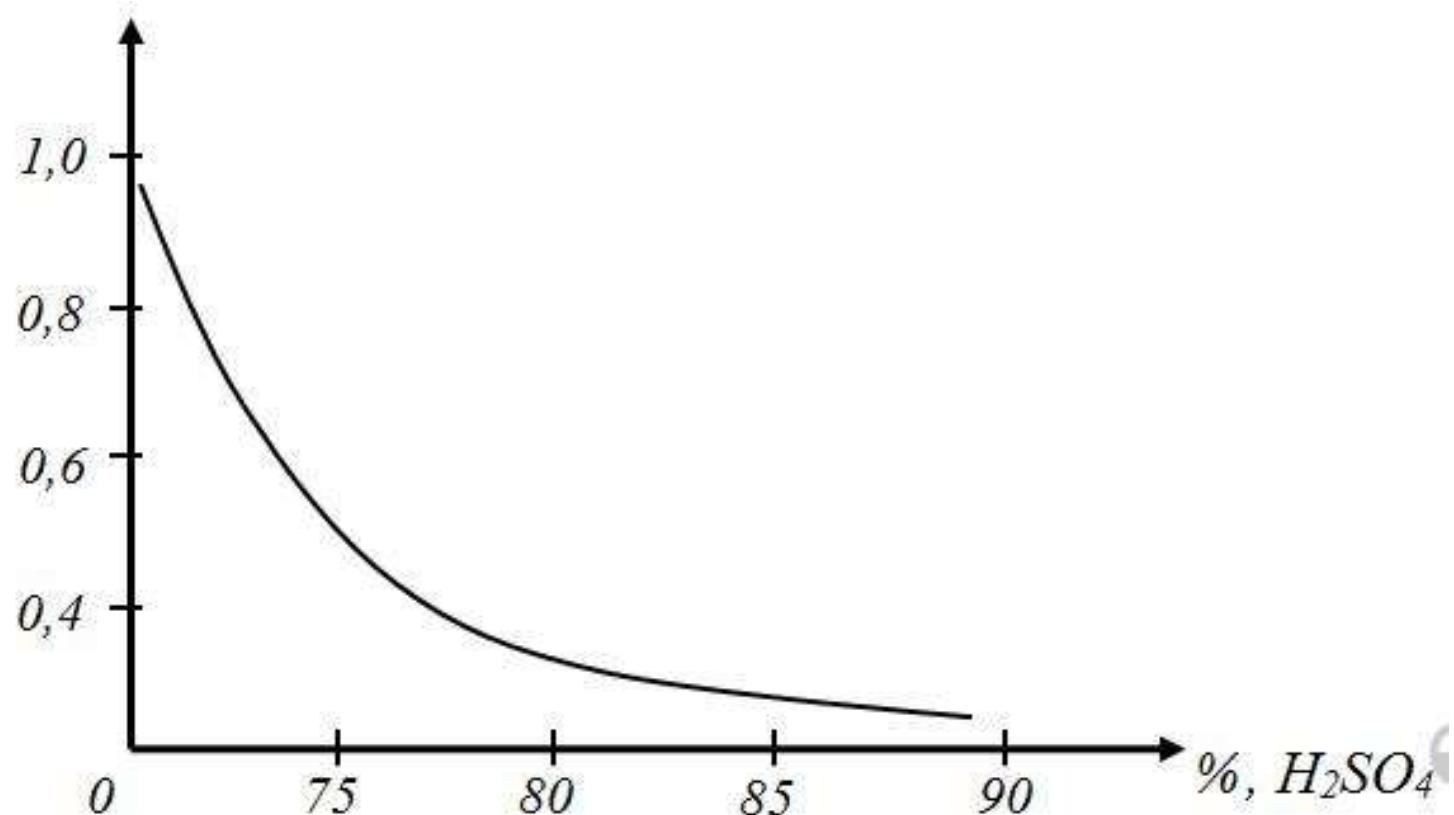


$K \cdot 10^4$, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{Па})$ – коефіцієнт швидкості абсорбції SO_2

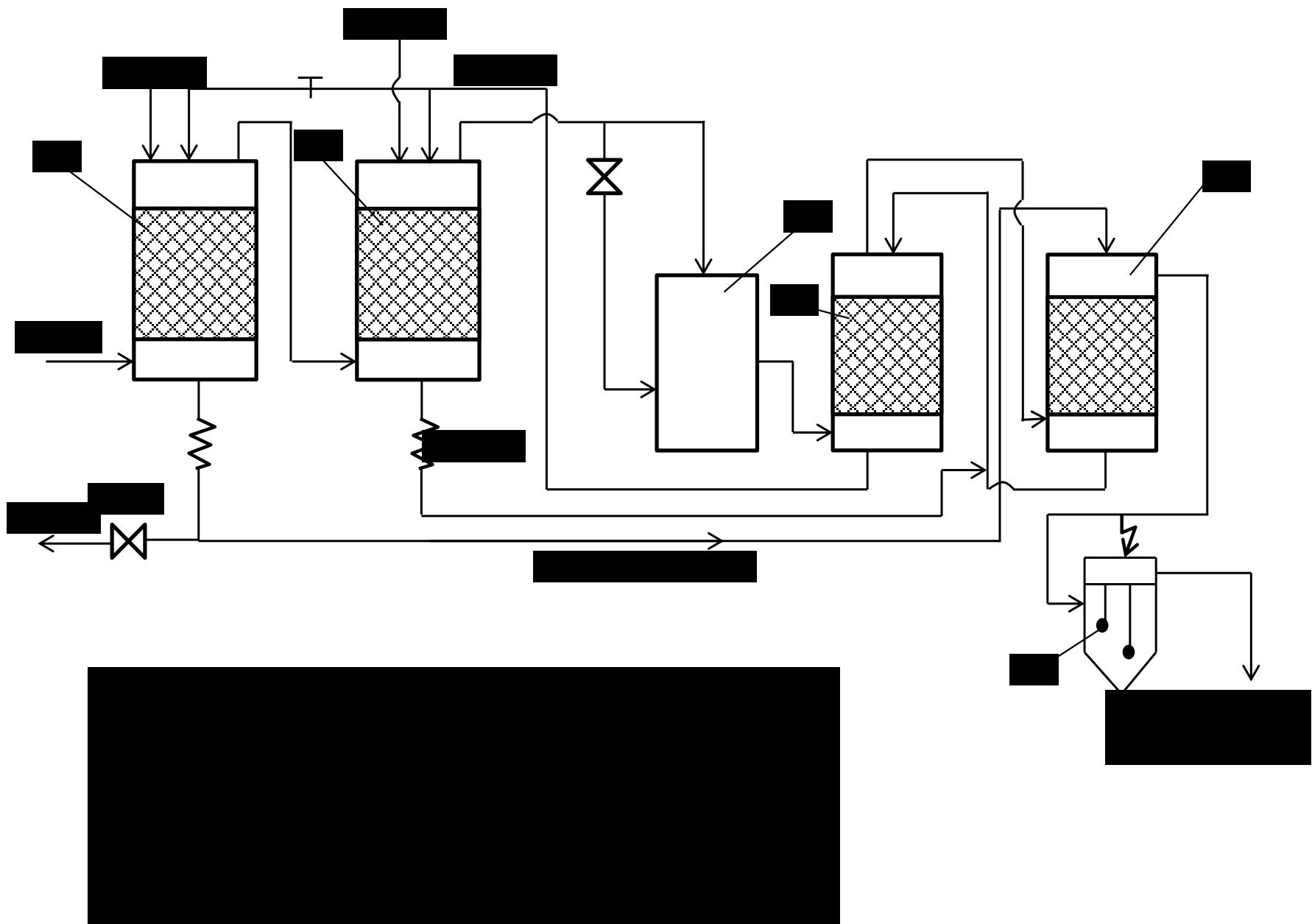


Залежність швидкості (і повноти) абсорбції SO_2 нітрозою від % H_2SO_4 (вихідн.)

Втрати N_2O_3
(відносні)



Традиційна схема



Удосконалена схема

