

(83–88 %) і зростає вміст тенардиту (8–10 %) та астраханіту (3–5 %). У цих дослідках також було досягнуто 91 %-го ступеня вилучення  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів при 73 %-му ступені вилучення калію. Ступінь вилучення магнію з розчинів  $\text{P}_2$  і  $\text{P}_3$  не перевищував 44–46 %.

Під час висолювання із розчину  $\text{P}_1$  (з підвищеним вмістом СГ) спиртом із концентрацією етанолу 94,5 % отримали хлоридвмісні осади  $\text{O}_1$ – $\text{O}_4$  з виходом, близьким до виходів із розчину  $\text{P}_3$ . На відміну від зазначених дослідів, в осад випало чимало галіту (9–24 %), а вміст шеніту зменшився (80–41 %). Застосування спирту з меншою концентрацією етанолу (88 %) хоча й дало змогу отримати безхлоридні осади  $\text{O}_5$  і  $\text{O}_6$  за невеликих С:Р, але з низьким виходом.

**Висновки.** Застосування етанолу для висолювання сульфатних солей із розчинів, одержаних розчиненням полімінеральної калійної руди, доцільно здійснювати під час перероблення руд з невисоким вмістом галіту (до 30 %). Зменшення концентрації етанолу на висолуванні хоча й дає змогу отримувати безхлоридні осади, зате істотно зменшує вихід солей.

1. Блажівський К.І., Максимович І.Є., Падковська Е.В. Виділення сульфатних солей із виробничих розчинів перероблення калійних руд за допомогою етанолу // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 17–20.
2. Блажівський К.І., Перекупко Т.В., Дронь Н.Б. Висолування сульфатних солей із хлорид-сульфатних розчинів етанолом / Тез. доп. Міжнар. наук.-техн. конф. “Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій”. – Харків: НТУ “ХП”, 2010. – С. 5–7.
3. Переработка природных солей и рассолов: Справочник / И.Д. Соколов, А.В. Муравьев, Ю.С. Сафрыгин и др.; Под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1985. – 209 с.

УДК 661.21

В.Т. Яворський, А.Б. Гелеш, Я.А. Калимон, З.О. Знак  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ВПЛИВ ОБ'ЄМНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ВОДЯНОЇ ПАРИ НА ХЕМОСОРБЦІЮ СІРКИ (IV) ОКСИДУ ІЗ ПАРОГАЗОВОЇ СУМІШІ

Ї Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Калимон Я.А., Знак З.О., 2011

Досліджено вплив конденсації водяної пари на абсорбцію  $\text{SO}_2$  в горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами.

**Ключові слова:** сірки (IV) оксид, конденсація, водяна пара, абсорбція.

**Investigational influence of process of condensation of aquatic pair on a process absorption of  $\text{SO}_2$  in a horizontal absorber with tub-shaped.**

**Key words:** sulphurs (IV) an oxide, condensation, aquatic pair, absorption.

**Вступ.** Проблема захисту довкілля від шкідливих промислових викидів є глобальною, світовою. Забруднення атмосфери є однією із основних причин порушення екологічної рівноваги і, як наслідок, виникнення кризисних екологічних ситуацій.

Серед газоподібних забруднювачів довкілля сірки (IV) оксид займає одне із основних місць. Цей газ в атмосфері трансформується в сульфатну кислоту, яка бере участь у формуванні кислотних опадів. Останні зумовлюють погіршення якості ґрунтів внаслідок підвищення їх кислотності і, як наслідок, зменшення врожайності; інтенсивну корозію металевих та бетонних конструкцій; погіршення якості поверхневих вод; негативний вплив на здоров'я населення. Переважна більшість сірки (IV) оксиду (~ 80% промислових викидів) надходить в атмосферу у вигляді низькоконцентрованих викидів (до 0,5% об.), а тому технології їх утилізації доволі складні

і непривабливі економічно [1]. Відтак питання перебуває не в аспекті утилізації сірки, а зводиться до знешкодження  $\text{SO}_2$  перед викидом газів в атмосферу, тобто очищення цих викидів.

Більшість промислових викидів є багатокомпонентними, містять у своєму складі, окрім газоподібних забруднювачів, водяну пару, твердо- та рідкофазні включення, що істотно ускладнює їхнє очищення. Тому пошук нових та інтенсифікація існуючих методів знешкодження цих шкідливих для довкілля викидів є одним з пріоритетних завдань охорони довкілля.

**Постановка проблеми.** Очищення викидів від рідких аерозолей та парів залишається актуальною проблемою сьогодення. Складність очищення рідких аерозолів полягає в тому, що вони характеризуються метастабільністю, яка й визначає їхню специфічність. Зазначені параметри безперервно змінюються в часі, залежать від температури й тиску, що, власне, й ускладнює вибір технологічно ефективного й економічного методу очищення викидів. Так, особливість пароповітряних викидів, які утворюються в результаті кислотного розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану (IV) оксиду, полягає в тому, що вони є багатокомпонентними (містять водяну пару, аерозолі сульфатної кислоти, сірки (IV) оксид, тверді частинки ільменіту, сірководень) та характеризуються змінністю витрати в часі (від 4 до 21  $\text{м}^3/\text{с}$ ). [2, 3]. Паровміст та концентрації шкідливих компонентів у викидах циклічно змінюються в часі в широкому інтервалі значень,  $\text{г}/\text{м}^3$  (об. %):  $\text{H}_2\text{O}$  – 36,2...643 (4,5...80);  $\text{SO}_2$  – 0...7 (0...0,25);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0...9,5 (0...0,22);  $\text{H}_2\text{S}$  – 0...0,03 (0–0,02 %). Через вищевказані труднощі ці викиди поки що не утилізують.

Враховуючи вищезазначене, актуальність питання знешкодження та утилізації викидів сульфатнокислотного виробництва пігментного титану (IV) оксиду не викликає сумнівів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Загалом наявні методи очищення газів від рідких аерозолів (парів) поділяють на конденсаційні та електростатичні [1, 2, 4].

Електростатичні способи реалізують в електрофільтрах різних типів та конструкцій. Вони забезпечують високий ступінь очищення викидів від твердих частинок та крапель, а газоподібні шкідливі домішки, зокрема  $\text{SO}_2$ , практично не вловлюються. Електрофільтри мають низький гідравлічний опір, але їхня експлуатація потребує значних питомих енерговитрат.

Конденсаційні методи поділяють на дві групи: поверхневої конденсації та об'ємної (конденсація змішування). Ці методи відповідно здійснюють в конденсаторах: поверхневих і змішування.

У поверхневих конденсаторах пара (рідкі аерозолі) відділені від охолоджувального агента стінкою. Ефективність очищення від рідких аерозолей чи парів зростає у разі застосування відцентрових конденсаційних сепараторів. Швидкість конденсації при цьому є значно вищою, ніж у традиційних поверхневих конденсаторах. Створення закрученого потоку забезпечує виведення укрупнених рідкофазних частинок із потоку та інтенсивні мікро- і макротурбулентні потоки, що також сприяє очищенню газу. Істотним недоліком поверхневих конденсаторів (зокрема й відцентрових) є необхідність створення великої площі масо- і теплообміну (передачі), що потребує значних габаритів апаратів, а тому спричиняє зростання їх гідравлічного опору.

У конденсаторах змішування між середовищем, в якому містяться компоненти, що конденсуються та абсорбується, і теплоносієм (холодоагентом) контакт відбувається безпосередньо внаслідок змішування їх потоків. Змішування повинне бути якомога повнішим для того, щоб максимально наблизитись до умов рівноваги теплообміну.

Кислі компоненти з парогазової суміші, зокрема  $\text{SO}_2$ , доцільно вилучати хемосорбцією з використанням лужних реагентів ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), що дасть змогу досягнути глибокого очищення газової фази та знизити її корозійну активність.

Отже, на підставі здійснення критичного аналізу джерел інформації встановили, що ефективно вловлення шкідливих компонентів парогазової суміші доцільно здійснювати методом об'ємної конденсації за допомогою підлужнених поглинальних розчинів. В основу технології очищення викидів кислотного розкладу ільменіту покладено концепцію одночасної конденсації водяної пари та абсорбції кислих компонентів з парогазової суміші. Інтенсивно такі процеси масо-

та теплообміну відбуваються в апаратах, що наближаються до моделі реактора ідеального змішування та під час диспергування лужного поглинального розчину. Для забезпечення повноти абсорбції кислих компонентів бажаним є використання апарату, що наближається до моделі реактора ідеального витіснення за умови протитечійного подавання передавальної і приймальної фаз. Апаратом, що найбільше відповідає цим критеріям, є горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами, який розроблено на кафедрі ХТНР Національного університету «Львівська політехніка»: кожен зону диспергування можна розглядати як окремих реактор ідеального змішування, а їхню сукупність – як каскад цих реакторів [5].

Отже, **мета роботи** полягала у встановленні впливу теплопередачі (конденсації) на масопередачу (хемосорбцію  $\text{SO}_2$ ) в горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами.

**Експериментальна частина. Методики виконання експериментів та аналізів.** Експериментальні дослідження виконували на пілотній установці, змонтованій в цеху виробництва сульфатної кислоти ДАК “Титан”. Як зазначалось вище, витрата і склад парогазової суміші змінюються в часі в широкому діапазоні, відтак змодельовати її склад в часі за всіма компонентами практично не можливо. Враховуючи те, що  $\text{SO}_2$  є одним із найшкідливіших компонентів парогазової суміші, та те, що його вміст найвищий, досліджувану систему було спрощено до трикомпонентної: водяна пара – повітря – сірки (IV) оксид.

Головним апаратом установки був горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами – це горизонтальний циліндричний апарат (діаметр 500, довжина 700 мм), в якому диспергування рідини в об’єм газу здійснюється ковшоподібними диспергаторами, що закріплені на горизонтальному валі, розміщеному в нижній частині абсорбера.

Методика виконання експериментів була такою: змішуванням потоків  $\text{SO}_2$ , пари та повітря із заданими витратами отримували парогазову суміш із заданим складом, яку подавали в абсорбер. Сюди ж протитечійно до парогазової суміші подавали поглинальний розчин із заданими витратами та рН.

Дослідження виконували за таких умов: витрата парогазової суміші –  $(2-32) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ ; концентрація  $\text{SO}_2$  – 6,85–60,92 г/м<sup>3</sup>; витрата поглинального розчину –  $(0,75-1,25) \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ ; час перебування парогазової суміші в абсорбері – 3,5–78 с; лінійна швидкість кінців диспергатора – 5,2–10,3 м/с; кількість диспергаторів – 1, 2. Для того, щоб виключити вплив на хемосорбцію фактору стехіометричної кількості лужного реагенту ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), на виході з апарату рН поглинального розчину підтримували в межах 7,5–8,5, що забезпечує парціальний тиск  $\text{SO}_2$  над ним рівний нулю.

Відбір проб парогазової суміші на виході з апарату здійснювали лише після встановлення в апараті усталеного теплового режиму абсорбційно-конденсаційного процесу. Про це свідчили сталі значення температури газу та рідини на виході з апарату.

Вимірювання вмісту  $\text{SO}_2$  здійснювали за стандартними методиками експрес-аналізу із застосуванням індикаторних трубок та аспілятора МГ-5 [6].

На підставі експериментально одержаних результатів розраховували головні показники процесу: коефіцієнти тепло- і масопередачі. Коефіцієнт теплопередачі розраховували за рівнянням

$$K_T = \frac{Q}{V \cdot \Delta t},$$

де  $K_T$  – коефіцієнт теплопередачі, кДж/(м<sup>3</sup>·с·град);  $Q$  – теплота, яка виділяється під час конденсації водяної пари та охолодження газу, кДж/с;  $\Delta t$  – середня різниця температур процесу охолодження, град.

Коефіцієнт масопередачі за  $\text{SO}_2$  розраховували згідно з рівнянням

$$K_M = \frac{G_{\text{SO}_2}}{V \cdot \Delta P}$$

де  $K_M$  – коефіцієнт масопередачі (хемосорбції), кг  $\text{SO}_2$ /(м<sup>3</sup>·с·Па);  $G_{\text{SO}_2}$  – маса сірки (IV) оксиду, що надходить на очищення, кг/с;  $\Delta P$  – рушійна сила процесу, Па.

**Аналіз результатів експерименту.** Виконані дослідження очищення імітацій відхідних газів розкладу ільменіту від водяної пари та SO<sub>2</sub> показали, що у вищевказаному апараті вдається досягнути високих показників очищення: ступеня абсорбції SO<sub>2</sub> – 99,78...100,00 %; конденсації водяної пари – 95–98 %. Тому для встановлення взаємного впливу процесу конденсації та абсорбції було розраховано коефіцієнти тепло- та масопередачі. Результати експериментів наведено у таблиці.

**Результати дослідження процесу очищення газів від SO<sub>2</sub> на експериментальній установці**

№ з/п	Лінійна швидкість кінців диспергатора, м/с	Початкова концентрація SO <sub>2</sub> , об. %	Об'ємна витрата сконденсованої пари, м <sup>3</sup> /с·10 <sup>3</sup>	Коефіцієнт теплопередачі, кДж/(м <sup>3</sup> ·с·К)	Ступінь абсорбції, %	Коефіцієнт масопередачі, кг/(с·м <sup>3</sup> ·Па·10 <sup>5</sup> )
<b>Один диспергатор</b>						
1	5,18	0,24	0,23	0,61	99,78	0,248
2	5,18	0,24	10,29	3,75	99,98	1,740
3	5,18	0,27	6,88	2,68	99,95	1,140
4	5,18	0,27	7,57	2,89	99,93	1,150
5	5,18	0,27	12,31	5,05	99,92	1,740
6	5,18	0,27	12,37	4,54	99,98	1,990
8	5,18	0,27	14,08	5,84	99,97	2,160
9	5,18	0,27	14,3	5,33	99,98	2,220
10	5,18	0,27	13,26	7,48	99,05	1,250
11	5,18	0,27	16,03	5,65	99,97	2,191
12	5,18	0,66	0,23	0,58	99,87	0,269
13	5,18	0,66	10,97	4,09	99,98	1,820
14	5,18	0,83	0,33	0,28	99,85	0,274
15	5,18	0,83	12,32	4,65	99,98	2,040
16	5,18	1,57	10,58	3,93	99,98	1,720
17	5,18	1,99	9,5	3,62	99,97	1,510
18	5,81	0,27	6,58	2,54	99,95	1,100
19	8,43	0,3	9,48	3,76	99,98	1,610
20	10,29	0,3	11,88	4,81	99,99	2,150
<b>Два диспергатори</b>						
21	5,18	2,13	0,223	0,89	99,95	0,307
22	5,18	2,13	2,43	0,87	99,98	0,701
23	5,18	2,13	7,43	4,38	99,99	1,480
24	5,18	2,13	7,71	4,55	99,99	1,610
25	5,18	2,13	9,59	3,71	99,99	1,960
26	5,18	2,13	12,12	7,00	100	2,570
27	5,18	2,13	16,85	9,62	100	3,170
28	5,18	2,13	26,39	14,41	100	4,430
29	5,18	2,13	26,42	15,79	100	5,100
30	5,18	2,13	30,43	16,54	99,99	5,020
31	5,81	2,13	0,35	2,09	99,97	0,346
32	5,81	2,13	0,35	2,09	99,98	0,359
33	5,81	2,13	17,51	10,09	100	3,630
34	7,00	2,13	10,61	5,99	100	2,290
35	8,43	2,13	14,30	8,29	100	3,020
36	10,29	2,13	0,71	1,92	99,99	0,444
37	10,29	2,13	13,84	7,58	100	2,820
38	10,29	2,13	20,33	10,87	100	3,710

Проаналізувавши одержані результати, було встановлено, що із збільшенням лінійної швидкості кінців диспергатора різко зростає коефіцієнт теплопередачі. Це пояснюється тим, що із збільшенням швидкості обертання вала зростає кількість рідини, що диспергується, і відповідно площа поверхні крапель (діаметр краплі обернено пропорційний швидкості обертання диспергатора), а відтак збільшується поверхня теплопередачі. Ефективність абсорбції залежать від концентраційних діапазонів  $\text{SO}_2$ . Так, в діапазоні початкових концентрацій від 0,24 до 0,66 об. % коефіцієнт масопередачі збільшується на ~10 %, в діапазоні 0,66–15,7 практично не змінюється, а по досягненню 1,99 % знижується на 7 %.

Результати досліджень показали, що процес абсорбції  $\text{SO}_2$  із пароповітряної суміші за одночасної конденсації водяної пари відбувається значно інтенсивніше ніж з повітря. Так, у результаті зростання коефіцієнта теплопередачі до 5,3–5,8  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$  коефіцієнт масопередачі збільшується в 8–9 раз, за умови використання одного диспергатора, а у випадку використання двох диспергаторів і за коефіцієнта теплопередачі 15,8–16,5  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{К})$  – в 10–16 разів. Головним чинником, який впливає на збільшення значення коефіцієнту теплопередачі, є процес конденсації водяної пари. Як видно з таблиці, коефіцієнт теплопередачі практично прямопропорційно зростає із збільшенням кількості сконденсованої водяної пари. Отже, абсорбції  $\text{SO}_2$  сприяє конденсація водяної пари.

Це пояснюється різким зменшенням об'єму газів внаслідок конденсації водяної пари і, відповідно, різким збільшенням рушійної сили масопередачі. Окрім того, в абсорбері існує значна турбулентність парогазової суміші, яка виникає внаслідок низки чинників: вентиляторного ефекту під час диспергування рідини; локальних пульсацій тиску внаслідок конденсації пари на краплях рідини; виникнення повздовжнього та поперечного градієнтів температури тощо. У результаті переміщення турбулізованих крапель, які утворюються внаслідок розривання потоку рідини, що рухається в прорізах диспергатора, відбувається ідеальне перемішування рідини всередині цієї краплі. При цьому вирівнюються температури за радіусом краплі, що сприяє високій інтенсивності конденсації водяної пари на поверхні краплі. Внаслідок конденсації пари над поверхнею краплі виникатиме розрідження, що приводить до спрямованого руху компонентів газу в напрямку краплі – інтенсифікується процес масоперенесення.

Інтенсифікуючу дію конденсації на процес абсорбції можна також пояснити тим, що під час конденсації водяної пари генеруються низькочастотні акустичні коливання інфразвукових рівнів, які сприяють інтенсифікації явищ дифузії та масопередачі. Крім того, внаслідок конденсації виділяється теплота, яка активує молекули середовища і, у тому числі,  $\text{SO}_2$ , внаслідок утворення проміжних асоційованих комплексів.

**Висновки.** Експериментально встановлено позитивний вплив на абсорбцію  $\text{SO}_2$  процесу об'ємної конденсації водяної пари в горизонтальному абсорбері з ковшоподібними диспергаторами. Враховуючи фізико-хімічні основи масо- та теплопередачі, пояснено можливі механізми інтенсифікуючої дії конденсації. Подальші експерименти будуть спрямовані на встановлення впливу кількості диспергаторів на ефективність конденсації водяної пари та хемосорбції сірки (IV) оксиду.

1. Вилесов Н.Т., Большунов В.Г. Утилизация промышленных сернистых газов. – К.: Наук. думка. 1990. – 136 с. 2. Кузнецов И.Е., Шмат К.И., Кузнецов С.И. Оборудование для санитарной очистки газов: Справочник. – К.: Техника, 1989. – 304 с. 3. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом / Скомороха В.Н., Зареченный В.Г., Воробьева И.П., Вакал С.В.; Под ред. В.Н.Скоморохи. – Сумы: [АТЗТ "Арсенал-Пресс"], 2002. – 200 с. 4. Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Калимон Я.А. Моніторинг газових викидів із реакторів розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану (IV) оксиду // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2010. – № 5. – С. 153–157. 5. Кузнецов И.Е., Шмат К.И., Кузнецов С.И. Оборудование для санитарной очистки газов: Справочник. – К.: Техника, 1989. – 304 с. 6. Яворський В.Т., Калмиков В.В., Калимон Я.А., Гелеш А.Б. До питання про вибір масообмінного апарату для каталітичного рідкофазного окислення кисневмісних газів від сірки (IV) оксиду // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”. – 2004. – № 516 Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 3–6. 6. Блаженова А.Н., Ильинская А.А., Рапорт Ф.М. Анализ газов в химической промышленности. – М.: ГХИ, 1954. – 330 с.