

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И КОНДЕНСИРОВАННОГО ДИОКСИДА СЕРЫ

А.С. Андреев, К.В. Аксенчик

Александр Сергеевич Андреев (ORCID 0000-0002-2244-1590), Константин Васильевич Аксенчик (ORCID 0000-0001-8096-0674)\*

Кафедра химических технологий, Череповецкий государственный университет, пр. Луначарского, 5, Череповец, Российская Федерация, 162600

E-mail: asandreev@chsu.ru, kvaksenchik@chsu.ru\*

*В статье проведена разработка математической модели для количественной оценки технологических параметров энерготехнологических систем получения серной кислоты и конденсированного диоксида серы. При моделировании система рассматривалась как энерготехнологическая, принималась во внимание необходимость снижения ее негативного влияния на окружающую среду, обусловленное как производственными выбросами вредных веществ, так и выбросами неиспользованной тепловой энергии. В этой связи предусматривалась переработка части диоксида серы по циклической схеме. Для повышения интенсивности технологической системы и протекающих в ней процессов предусматривалось применение кислорода и обеспечение высокой концентрации диоксида серы в газовой смеси перед стадией его каталитического окисления в контактном аппарате. Для уменьшения общего объема реагирующих веществ предполагалось повышение давления в системе. Проведенная формализация и объектно-ориентированная декомпозиция моделируемой системы позволила выделить 6 функциональных подсистем (блоков), каждую из которых можно моделировать и исследовать самостоятельно. Принятый высокий уровень формализации позволил включить в модель минимальный набор реальных параметров системы. Модель способна к развитию и может конкретизироваться введением в рассмотрение дополнительных параметров и математических моделей технологических функций. Разработанную модель рекомендуется использовать для оперативного моделирования комбинированных систем получения серной кислоты и конденсированного диоксида серы при подготовке и оптимизации исходных данных на их проектирование. После апробации и настройки модели на практике ее можно использовать в автоматизированной системе управления технологическим процессом, и, в том числе, при создании адаптивных систем управления.*

**Ключевые слова:** энерготехнологическая система, математическая модель, циклический процесс, фракционная конденсация, абсорбционная холодильная установка, кислородная установка, тепловая энергия химических превращений, санитарная установка, конденсированный диоксид серы, серная кислота

## PROBLEM STATEMENT AND MODELING OF AN ENERGY TECHNOLOGY SYSTEM FOR THE JOINT PRODUCTION OF SULFURIC ACID AND CONDENSED SULFUR DIOXIDE

A.S. Andreev, K.V. Aksenichik

Aleksandr S. Andreev (ORCID 0000-0002-2244-1590), Konstantin V. Aksenichik (ORCID 0000-0001-8096-0674)\*

Department of Chemical Technologies, Cherepovets State University, Lunacharskogo ave., 5, Cherepovets, 162600, Russia

E-mail: asandreev@chsu.ru, kvaksenchik@chsu.ru\*

*The article develops a mathematical model for the quantitative assessment of technological parameters of energy-technological systems for the production of sulfuric acid and condensed sulfur dioxide. When modeling, the system was considered as energy-technological, taking into account the need to reduce its negative impact on the environment, due to both industrial emissions of harmful substances and emissions of unused thermal energy. In this regard, it was envisaged to process part of the sulfur dioxide according to a cyclic scheme. To increase the intensity of the technological system and the processes occurring in it, the use of oxygen and the provision of a high concentration of sulfur dioxide in the gas mixture before the stage of its catalytic oxidation in the contact apparatus was envisaged. To reduce the total volume of reactants, an increase in pressure in the system was assumed. The carried out formalization and object-oriented decomposition of the simulated system made it possible to identify 6 functional subsystems (blocks), each of which can be modeled and investigated independently. The accepted high level of formalization made it possible to include a minimum set of real system parameters in the model. The model is capable of development and can be concretized by introducing additional parameters and mathematical models of technological functions into consideration. The developed model is recommended to be used for operational modeling of combined systems for the production of sulfuric acid and condensed sulfur dioxide in the preparation and optimization of initial data for their design. After testing and setting up the model in practice, it can be used in an automated process control system, including when creating adaptive control systems.*

**Key words:** energy technology system, mathematical model, cyclic process, fractional condensation, absorption refrigeration unit, oxygen unit, thermal energy of chemical transformations, sanitary unit, condensed sulfur dioxide, sulfuric acid

**Для цитирования:**

Андреев А.С., Аксенчик К.В. Постановка задачи и моделирование энерготехнологической системы совместного получения серной кислоты и конденсированного диоксида серы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 87–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6857.

**For citation:**

Andreev A.S., Aksenichik K.V. Problem statement and modeling of an energy technology system for the joint production of sulfuric acid and condensed sulfur dioxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 87–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6857.

## ВВЕДЕНИЕ

Серная кислота является стратегическим химическим продуктом, определяющим состояние химической промышленности и развитие экономики государства в целом. Серная кислота широко применяется в промышленности при производстве самых разнообразных веществ и материалов [1].

Эксплуатируемые в России серноокислотные системы в основном спроектированы по одной технологии со сжиганием серосодержащего сырья, каталитическим окислением диоксида серы до триоксида серы и последующей его абсорбцией [1-4]. Перспективные пути совершенствования таких систем не предполагают значительных изменений в технологии [5].

В то же время на внутреннем рынке растет спрос на другие серосодержащие продукты, например, конденсированный диоксид серы [6], производства которого в России практически отсутствуют, а технология разрабатывается [5, 7-9].

## ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЗАДАЧИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Целью данной работы являлась разработка математической модели для количественной оценки технологических параметров энерготехнологических систем получения серной кислоты и конденсированного диоксида серы.

В порядке постановки задачи целесообразно выделить основные моменты, на которые авторы при ее решении обращали особое внимание. Производство серной кислоты является системой экзотермического преобразования веществ, сопровождающегося генерированием тепловой энергии, проявляющейся в виде теплового эффекта реакций. В этой связи серноокислотная система при ее моделировании рассматривалась как энерготехнологическая система. Одновременно учитывалась возможность оптимального соединения в одном производстве выпуска продукции разного вида, в данном случае серной кислоты и конденсированного диоксида серы.

Также принималась во внимание необходимость снижения негативного влияния технологической системы на окружающую среду, обусловленного как производственными выбросами вредных веществ, так и выбросами неиспользованной тепловой энергии. Это позволяет создавать системы с максимальным энерго- и ресурсосбережением, а в идеале – циклические системы с безотходной технологией. Поэтому в качестве приоритетного направления при моделировании была выбрана переработка части диоксида серы по циклической схеме. Включаемая при этом в рассмотрение санитарная установка выполняет дополнительную функцию вывода из циклической системы накапливаемых инертных примесей.

Кроме того, предусматривалось стремление к повышению интенсивности технологической системы и протекающих в ней процессов. Для достижения этой цели предусматривается применение кислорода и обеспечение высокой концентрации диоксида серы в газовой смеси перед стадией его каталитического окисления в контактном аппарате. Для уменьшения общего объема реагирующих веществ предполагается повышение давления в системе. Это одновременно позволяет снижать потери, связанные с пространственной неоднородностью, характерной для реакторов больших объемов.

#### РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ

Проведенная формализация и объектно-ориентированная декомпозиция моделируемой системы позволяют выделить следующие функциональные подсистемы (блоки), каждую из которых можно моделировать и исследовать самостоятельно:

- блок получения концентрированного диоксида серы;
- блок кислородной станции и создания повышенного давления в системе;
- блок перемещения технологических потоков и организации циклов химических превращений;
- блок фракционной конденсации диоксида серы из технологического газа с использованием холода;
- блок санитарной установки;
- блок преобразования тепловой энергии химических превращений в электрическую энергию и холод.

Максимальное повышение исходной концентрации диоксида серы в системе достигается при сжигании серы в среде кислорода. При этом реальная молярная концентрация диоксида серы зависит от принятого избытка кислорода и от содержания инертных веществ в реакционной смеси. Ее

моделирование сводится к балансному определению концентрации из стехиометрической модели:

$$S + O_2 + In = SO_2 + In \quad (1)$$

$$C_{SO_2} = \frac{N_{SO_2}}{N_{SO_2} + N_{O_2} + N_{In}}, \quad (2)$$

где  $N_{SO_2}$ ,  $N_{O_2}$ ,  $N_{In}$  – количество вещества соответствующих ингредиентов на выходе моделируемого технологического блока, моль. Считаем, что данный уровень представления блока получения концентрированного диоксида серы для нас является достаточным, и принятая простая математическая модель определения концентрации пока не требует введения дополнительных определяющих параметров.

Поиск путей решения проблемы интенсификации сжигания серы в средах, обогащенных кислородом, отражен в литературных источниках, например, в [10, 11]. Одним из таких путей, например, является использование технологии барботажно-кипящего слоя.

Если не рассматривать экономическую составляющую, то применение кислорода в сернокислотном производстве, в первую очередь, следует отнести к инженерно-технологической проблеме. Ее содержание заключается в поиске технических и технологических решений оптимального и безопасного включения процесса получения кислорода в сернокислотную систему. Пути решения такой проблемы целесообразно искать методом моделирования.

Авторы предполагают, что блок производства кислорода должен включаться в сернокислотную систему в качестве ее подсистемы. Однако ориентироваться при моделировании на использование для этого только традиционных энергоемких криогенных блоков разделения воздуха не является оправданным. Это связано не только с необходимостью значительных капитальных вложений в строительство крупнотоннажных энергоемких блоков разделения воздуха, но и со спецификой применения высококонцентрированного кислорода в химических реакторах и аппаратах сернокислотного производства.

Для оценки других способов получения кислорода можно воспользоваться информацией, изложенной в [12].

При моделировании процесса в качестве блока кислородной станции предполагается мембранная установка, в которой из воздуха под давлением до 6,5 МПа получают не чистый кислород, а газовую смесь, обогащенную кислородом. Производительность такой установки по кислороду для примера, можно считать равной, например, 1 т/ч [12, с.163].

Использование кислородной смеси мембранной установки в качестве рабочей среды эжектора позволяет организовать циклическую переработку технологического газа с получением серной кислоты и конденсированного диоксида серы под повышенным давлением.

Математическую модель эжектора можно сформировать, если воспользоваться термодинамическим описанием адиабатных процессов сжатия и расширения идеальных газов [13, 14]. Так, изменение удельной энтальпии сжимаемого потока газа в эжекторе, Дж/кг:

$$h_{сж} = P_2 \cdot \frac{k-1}{k} \cdot \left[ \left( \frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]. \quad (3)$$

Изменение удельной энтальпии рабочего потока газа в эжекторе, Дж/кг:

$$h_{рас} = P_1 \cdot \frac{k-1}{k} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{P_3}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]. \quad (4)$$

где  $P_1$ , и  $P_2$  – давление рабочего и инжектируемого газа на входе в эжектор, соответственно;  $P_3$  – давление, создаваемое на выходе эжектора;  $k$  – показатель адиабаты.

Максимально возможный расход инжектируемого газа определяется из баланса энтальпий сжимаемого и расширяемого потоков:

$$G_{сж} = G_{рас} \cdot \frac{h_{рас}}{h_{сж}}. \quad (5)$$

Это соотношение позволяет количественно оптимизировать работу эжектора при необходимых расходах технологических газов и требуемом давлении в системе.

Для определения энергетических затрат на организацию рециркуляции газовых потоков в системе необходимо знать число циклов, при которых обеспечивается полная переработка диоксида серы. Установившийся режим, при котором обеспечивается полное окисление диоксида серы, соответствует числу циклов, которое равно бесконечности. Исследование циклических процессов с полным или частичным возвратом на переработку непрореагировавшего сырья достаточно полно отражено в [15]. Загрузка технологического блока с учетом свежего сырья и возвращаемого из контактного аппарата непрореагировавшего диоксида серы представляется моделью:

$$G_{\infty} = \frac{1}{1-\alpha} \cdot G_0, \quad (6)$$

где  $G_0$  – загрузка реактора свежим сырьем;  $\alpha$  – рециркулируемая часть загрузки реактора.

Оценку относительной погрешности в расчете загрузки, которая возникает при принятии за бесконечность реализуемого конечного числа циклов  $n$ , можно провести, используя выражение:

$$\delta = \frac{G_{\infty} - G_n}{G_n} = \frac{\alpha^n}{1 - \alpha^n}. \quad (7)$$

В нашем случае рециркулятом является возвращаемая на стадию конденсации смесь газов, содержащая диоксид серы. Количество рециркулята определяется степенью превращения диоксида серы в контактном аппарате. При заданной относительной погрешности определяется необходимое число циклов, которое и определяет энергетические затраты:

$$n = \frac{\ln(\delta) - \ln(1+\delta)}{\ln(\alpha)}. \quad (8)$$

Принимаем, что данный уровень представления блока перемещения технологических потоков и организации циклов химических превращений на текущем этапе является достаточным, и разработанная математическая модель не требует введения дополнительных определяющих параметров.

Для оптимизации процесса совместного получения продукционной серной кислоты и конденсированного диоксида серы, а также оценки режима работы санитарной установки необходима модель узла предварительной фракционной конденсации диоксида серы из исходной газовой смеси. В качестве математической модели узла конденсации можно принять известное уравнение фазовых равновесий Клапейрона–Клаузиуса [16]:

$$\ln p_r = T b_r \cdot \frac{\ln(p_{кр})}{1 - T b_r} \cdot \left( 1 - \frac{T_{кр}}{T} \right), \quad (9)$$

где  $T b_r$  – нормальная температура кипения диоксида серы, нормированная относительно критической температуры;  $p_r$  – давление насыщенных паров диоксида серы, нормированное относительно критического давления;  $T_{кр}$  – критическая температура диоксида серы, К;  $p_{кр}$  – критическое давление диоксида серы, кГс/см<sup>2</sup>.

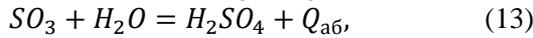
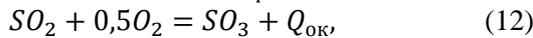
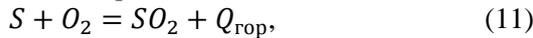
Данная модель позволяет оценить зависимость концентрации диоксида серы в газовой фазе конденсатора от температуры насыщенных паров и поддерживаемого в системе общего давления. В случае фракционной конденсации диоксида серы из газовой смеси в рассмотрение необходимо ввести известную модель Дальтона:

$$p_{SO_2} = P \cdot C_{SO_2}, \quad (10)$$

где  $p_{SO_2}$  – парциальное давление диоксида серы, кГс/см<sup>2</sup>;  $C_{SO_2}$  – равновесная концентрация диоксида серы, об. доли;  $P$  – общее давление в системе, кГс/см<sup>2</sup>.

Путем моделирования устанавливается оптимальное соотношение между количеством диоксида серы, используемым в технологической системе и направляемым в санитарную установку. Эта модель позволяет также получить исходные данные для оценки определяющих параметров абсорбционной холодильной установки, ее производительности и требуемых затрат тепловой энергии.

Тепловая энергия, выделяющаяся в экзотермических процессах производства, определяется из стехиометрических моделей:



где  $Q_{гор}$ ,  $Q_{ок}$ ,  $Q_{аб}$  – тепловая энергия, выделяющаяся соответственно при горении серы, окислении диоксида серы, абсорбции триоксида серы, кДж/кмоль.

Количественные значения тепловых эффектов приведены, например, в [17].

Тепловая энергия стадии сжигания серы и стадии окисления диоксида серы имеет высокий температурный потенциал и ее можно использовать не только в теплообменных устройствах контактного аппарата и абсорбционной холодильной установке, но и преобразовывать в электрическую энергию. Тепловую энергию, выделяющуюся на стадии абсорбции и имеющую более низкий температурный потенциал, целесообразно использовать в системе на испарение конденсированного диоксида серы.

Для оценки возможности преобразования тепловой энергии высокотемпературных экзотермических процессов в электрическую, воспользуемся эксергетическим методом [18, 19]. Теоретическая удельная эксергия (отнесенная к 1 моль диоксида серы) тепловой энергии с температурным потенциалом  $T$  определяется моделью Карно:

$$e = 1 - \frac{T_0}{T}, \quad (14)$$

где  $T_0$  – температура окружающей среды, К.

Потери эксергии тепловой энергии вследствие неравновесности экзотермических процессов, протекающих на стадиях сжигания серы и окисления диоксида серы, в общем случае определяются моделью Гюи-Стодолы [20].

$$\Delta e = T_0 \cdot \Delta s. \quad (15)$$

Изменение удельной энтропии при политропном процессе:

$$\Delta s = \frac{1}{T-T_0} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{T}. \quad (16)$$

В итоге количество удельной электрической энергии, которую можно реально получить в системе при преобразовании тепловой энергии с температурным потенциалом  $T$ , определяется следующей математической моделью, кДж/кмоль  $SO_2$ :

$$e_{э} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - T_0 \cdot \left(\frac{1}{T-T_0} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{T}\right). \quad (17)$$

Производительность абсорбционной холодильной установки определяется количеством конденсируемого в системе диоксида серы. Количество тепла, необходимое для производства требуемого количества холода, можно найти, задав холодильный коэффициент:

$$\varepsilon = \frac{Q_x}{Q_r}, \quad (18)$$

где  $Q_x$  – количество вырабатываемого холода;  $Q_r$  – затраты греющего тепла.

Для реальных абсорбционных, например, бромисто-литиевых установок, холодильный коэффициент можно принять равным 0,7 [21, с. 94]. Из этого следует, что для получения единицы холода требуется затратить 0,7 единиц греющего тепла. В качестве единицы измерения холода принимается значение энтальпии фазового перехода 1 кмоль диоксида серы из газовой фазы в жидкую. Оценку энтальпии фазового перехода можно проводить по модели Риделя–Ватсона [16], кДж/кмоль  $SO_2$ :

$$\Delta h_T = 1,093 \cdot R \cdot T_{кр} \times \left[ T_{br} \cdot \frac{\ln(p_{кр})-1}{0,930-T_{br}} \right] \cdot \left( \frac{T_{кр}-T}{T_{кр}-T_b} \right)^{0,375}, \quad (19)$$

где  $T_{кр}$ ,  $p_{кр}$  – критические температура, К и давление диоксида серы, кГс/см<sup>2</sup>;  $T_{br} = T_b/T_{кр}$  – приведенная температура кипения;  $T_b$  – температура кипения при давлении 1 кГс/см<sup>2</sup>;  $R = 8,314$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Окончательно разработка математической модели энерготехнологической системы совместного получения серной кислоты и конденсированного диоксида серы представляется в виде следующей системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{SO_2} = \frac{N_{SO_2}}{N_{SO_2} + N_{O_2} + N_{In}} \\ h_{сж.} = P_2 \cdot \frac{k-1}{k} \cdot \left[ \left( \frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \\ h_{рас.} = P_1 \cdot \frac{k-1}{k} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{P_3}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \\ G_{сж} = G_{рас} \cdot \frac{h_{рас}}{h_{сж}} \\ \delta = \frac{\alpha^n}{1-\alpha^n} \\ n = \frac{\ln(\delta) - \ln(1+\delta)}{\ln(\alpha)} \\ \ln p_r = T b_r \cdot \frac{\ln(p_{кр})}{1-T b_r} \cdot \left( 1 - \frac{T_{кр}}{T} \right) \\ p_{SO_2} = P \cdot C_{SO_2} \\ S + O_2 = SO_2 + Q_{гор} \\ SO_2 + 0,5O_2 = SO_3 + Q_{ок} \\ SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + Q_{аб} \\ \Delta h = 101420 - 9,6 \cdot (T + 273) \\ e_{э} = \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) - T_0 \cdot \left( \frac{1}{T-T_0} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{1}{T} \right) \\ \varepsilon = \frac{Q_x}{Q_r} \\ \Delta h_T = 4,58 \cdot R \cdot T_{кр} \cdot \left[ T_{br} \cdot \frac{\ln(p_{кр})-1}{0,930-T_{br}} \right] \cdot \left( \frac{T_{кр}-T}{T_{кр}-T_b} \right)^{0,375} \end{array} \right. \quad (20)$$

Входящие в модель параметры и единицы их измерения пояснены выше по ходу разработки модели. Данная модель является максимально формализованной, но вместе с тем позволяет адекватно оценить определяющие параметры серно-кислотной системы, которые являются исходными данными для ее проектирования.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для примера используем проведенную выше постановку задачи и разработанную модель системы для оперативной оценки условного совместного производства серной кислоты и конденсированного диоксида серы. В порядке конкретизации исходных данных предполагаем, что из имеющегося газообразного диоксида серы производится 6 т/ч серной кислоты и 1 т/ч конденсированного диоксида серы. При этом большую часть кислоты необходимо получать по циклической схеме. Для обеспечения заданных производительностей загрузка технологического блока свежим сырьем должна составлять 4,917 т/ч (76,83 кмоль/ч) диоксида серы.

Подача кислорода, поддержание требуемого давления в системе и рециркуляция газовой смеси осуществляется струйным компрессором, работающим на сжатой кислородной смеси из мембранной установки. Принятые параметры мембранной установки получения кислорода [12]:

- производительность – 1750 м<sup>3</sup>/ч (при н.у.) газовой смеси, обогащенной кислородом;
- объемный расход кислорода – 700 м<sup>3</sup>/ч (при н.у.);
- концентрация кислорода в газовой смеси – 40 об. %;
- давление на выходе установки – 6,5 МПа;
- затраты электроэнергии – 0,7 кВт/м<sup>3</sup> (при н.у.).

В качестве санитарной установки, позволяющей одновременно отводить инертные газы из циклической части, предполагается использовать традиционную сернокислотную систему, работающую по прямоточной схеме, например, по схеме ДК-ДА, которая позволяет перерабатывать сернистые газы с концентрацией диоксида серы до 10-12 об. % [2, 22].

Для обеспечения заданного соотношения выпуска серной кислоты и конденсированного диоксида серы необходимо оптимизировать параметры технологического узла фракционной конденсации диоксида серы из исходной газовой смеси. Для обеспечения возможности эффектив-

ного использования бромисто-литиевых абсорбционных холодильных машин температура в конденсаторе принимается равной 5 °С.

Моделирование термодинамического равновесия гетерогенной системы «газ-жидкость» в конденсаторе показывает, что при температуре 5 °С давление насыщенных паров диоксида серы в газовой фазе конденсатора равно 1,83 кГс/см<sup>2</sup>. При поддержании в конденсаторе общего давления 18 кГс/см<sup>2</sup> равновесная объемная концентрация диоксида серы в газовой фазе составляет 10,2%, а концентрация кислорода 9,7%. Указанную концентрацию диоксида серы в газовой смеси можно принять оптимальной, поскольку такая газовая смесь может эффективно перерабатываться в традиционных сернокислотных системах ДК-ДА.

В итоге принимается, что производительность прямоточной части равна 1 т/ч серной кислоты, а оставшаяся, большая часть производительности системы по кислоте – 5 т/ч, перерабатывается по циклической схеме. При этом требуемое количество конденсированного диоксида серы 1 т/ч в виде продукта отводится из конденсатора.

Оценка по результатам моделирования энерготехнологичности предлагаемой комбинированной сернокислотной системы показывает возможность достижения высокого уровня ее энергетической автономности за счет использования тепловой энергии, выделяющейся в экзотермических процессах производства.

Функциональная схема предлагаемой энерготехнологической системы совместного производства серной кислоты и конденсированного диоксида серы представлена на рисунке.

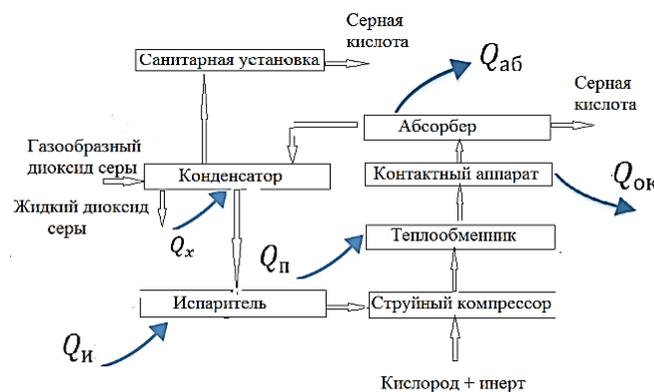


Рис. Функциональная схема комбинированной технологической системы производства серной кислоты и конденсированного диоксида серы

Fig. Functional diagram of the combined technological system for the production of sulfuric acid and condensed sulfur dioxide

Моделирование энтальпии фазового перехода диоксида серы из газовой фазы в конденсированную показывает, что при температуре 5 °С она составляет 24249 кДж/кмоль SO<sub>2</sub>. В конденсаторе необходимо сконденсировать 66,63 кмоль/ч исходного диоксида серы. Требуемая для этого производительность холодильной установки должна составлять  $Q_x = 1616$  МДж/ч. При использовании для производства холода абсорбционной установки с холодильным коэффициентом 0,7 требуется  $Q_g = 2309$  МДж/ч тепловой энергии.

Технологический газ на входе трубчатого реактора окисления диоксида серы состоит из 51,0 кмоль/ч диоксида серы, 46,87 кмоль/ч инерттов и 31,2 кмоль/ч кислорода. Для его подогрева до температуры зажигания катализатора 400 °С требуется  $Q_n = 1797$  МДж/ч тепловой энергии. Оценка степени превращения диоксида серы в трубчатом реакторе проведена с использованием математической модели, описанной в [23]. Степень превращения при организации изотермического режима в реакторе может быть доведена до 95%. В этом случае на стадии окисления диоксида серы по циклической схеме выделяется  $Q_{ок} = 4600$  МДж/ч тепловой энергии. Этого количества энергии достаточно для обеспечения функционирования абсорбционной холодильной установки и подогрева технологического газа.

Для газификации конденсированного диоксида серы в испарителе перед его подачей в контактный аппарат требуется  $Q_{и} = 1237$  МДж/ч тепловой энергии. Для этого можно использовать часть тепловой энергии, выделяющейся на стадии абсорбции, общее количество которой при производстве 5 т/ч серной кислоты составляет  $Q_{аб} = 3850$  МДж/ч.

Количество тепловой энергии, выделяющейся на стадии сжигания серы при производстве 6 т/ч серной кислоты, составляет 18000 МДж/ч. При эксергетическом КПД преобразования тепловой энергии, равным 0,3, количество получаемой электрической энергии составит 5400 МДж/ч (1,5 МВт) Часть этой энергии можно использовать для обеспечения работы мембранной кислородной установки.

Проведенное моделирование условной технологической системы совместного производства серной кислоты и конденсированного диоксида серы позволяет считать подобные системы энергетически автономными.

## ВЫВОДЫ

В порядке подведения итога по изложенной разработке модели и примеру ее использования можно сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Предложенная математическая модель разрабатывалась ориентированной на высокий уровень общности. На стадии формализации и декомпозиции энерготехнологической системы совместного получения серной кислоты и конденсированного диоксида серы выделены ее функциональные блоки (подсистемы) и введен в рассмотрение минимальный набор реальных параметров, которые пояснены в тексте по ходу разработки математической модели. Взаимосвязи параметров представляются системой уравнений, которая и является формализованной моделью реальной энерготехнологической производственной системы.

2. В математическую модель сознательно для обеспечения оперативности не включены параметры, учитывающие специфику и конструктивные особенности технологических аппаратов, и другие возможные частности подобных реальных технологических систем. Имелось в виду, что при необходимости дополнительные параметры без потери общности предложенной модели могут быть включены в рассмотрение для конкретизации отдельных функциональных блоков и технологической системы в целом

3. Авторы считают, что предложенная математическая модель с высоким уровнем формализации позволяет оперативно без учета многих частных достаточно адекватно количественно оценивать и оптимизировать основные показатели комбинированной системы получения серной кислоты и жидкого диоксида серы. Ее рекомендуется использовать для оперативного моделирования подобных систем при подготовке и оптимизации исходных данных на их проектирование

4. Модель способна к развитию и может конкретизироваться введением в рассмотрение математических моделей дополнительных функций

5. После апробации и настройки модели на практике ее можно использовать в автоматизированной системе управления технологическим процессом, и, в том числе, при создании адаптивных систем управления.

6. Проведенная апробация модели на конкретном примере, который подробно изложен в статье, указывает на возможность практической реализации интенсивной системы производства серной кислоты и конденсированного диоксида серы с высоким уровнем ее энергетической автономности.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Левин Н.В., Аксенчик К.В., Малявин А.С.** Производство серной кислоты. Энциклопедия технологий 2.0. Химический комплекс. М., СПб.: Науч.-иссл. ин-т "Центр эколог. промышл. политики". 2022. С. 89-138.
2. **Игин В.В.** Производство серной кислоты в Российской Федерации и перспективные направления его развития. Тр. НИУИФ: к 100-л. осн. ин-та. Т.1. Вологда: Древности Севера. 2019. С. 155-168.
3. **Игин В.В., Долгов Д.В., Грабун Е.М.** Перспективные направления развития технологии получения серной кислоты из серы методом ДК-ДА. Тр. НИУИФ: к 100-л. осн. ин-та. Т.1. Вологда: Древности Севера. 2019. С. 148-154.
4. **Игин В.В., Долгов Д.В., Грабун Е.М.** Перспективные направления развития технологии получения серной кислоты из серы методом ДК-ДА. *Хим. техника*. 2017. № 3. С. 20-24.
5. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 2–2022. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. Введ. 2023-03-01. М.: Бюро НДТ. 2021. 849 с.
6. **Verri M., Baldelli A.** Integrated production of liquid sulphur dioxide and sulphuric acid via a low temperature cryogenic process. *J. South. African Inst. Mining Metallurgy*. 2013. V. 113. P. 267-269.
7. **Игин В.В., Зеленова-Гюльалиева М.А., Аксенчик К.В.** Промышленная и лабораторная установки по производству жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода. Сб. тр. Кольско. науч. центра: Химия и материаловедение. 2020. Т. 11. № 3-4. С. 68-72. DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.014.
8. **Зеленова-Гюльалиева М.А., Игин В.В., Аксенчик К.В.** Метод производства жидкого диоксида серы на основе серы и кислорода. Разработка и исследование рентабельного способа. *Вестн. ВГУИТ*. 2021. Т. 83. № 2. С. 217–223. DOI: 10.20914/2310-1202-2021-2-217-223.
9. **Зеленова-Гюльалиева М.А., Игин В.В., Аксенчик К.В.** Инновационная установка по производству жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода. Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности: сб. науч. ст. по итогам одиннадцатой международной научной конференции. 29-30 ноября 2020 г. Ч. 1. Казань: ООО «Конверт». 2020. С. 117-120.
10. **Abumounshar N.M., Ibrahim S., Raj A.** A detailed reaction mechanism for elemental sulphur combustion in the furnace of sulphuric acid plants. *Canad. J. Chem. Eng.* 2021. V. 99(11). P. 2441-2451. DOI: 10.1002/cjce.24185.
11. **Zhang F., Heidarifatasmı H., Harth S., Zirwes T., Wang R., Fedoryk M., Sebbar N., Habisreu-ther P., Trimis D., Bockhorn H.** Numerical evaluation of a novel double-concentric swirl burner for sulfur combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. N 133. 110257. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110257.
12. **Мирошниченко Ю.В., Еникеева Р.А., Кассу Е.М.** Характеристики способов получения кислорода медицинского и перспективы их применения в военном здравоохранении. *Вестн. Росс. воен.-мед. акад.* 2016. № 2(54). С. 157-163.
13. **Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Сычев В.В.** Техническая термодинамика. М.: Изд-во МЭИ. 2016. 496 с.
14. **Злобин В.Г., Горбай С.В., Короткова Т.Ю.** Техническая термодинамика. Ч. 1. Основные законы термодинамики. Циклы тепловых двигателей. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД. 2016. 146 с.

## REFERENCES

1. **Levin N.V., Aksenchik K.V., Malyavin A.S.** Production of sulfuric acid. *Encyclopedia of Technologies 2.0. Chemical complex. M., SPb.: Nauch.-issled. inst."Tsentr ekologicheskoy promyshlennoy politiki"*. 2022. P. 89-138 (in Russian).
2. **Igin V.V.** Sulfuric acid production in the Russian Federation and perspective directions of its development. *Tr. NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta. V.1. Vologda: Drevnosti Severa*. 2019. P. 155-168 (in Russian).
3. **Igin V.V., Dolgov D.V., Grabun E.M.** Promising directions for the development of technology for the production of sulfuric acid from sulfur by the DC-DA method. *Tr. NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta. V.1. Vologda: Drevnosti Severa*. 2019. P. 148-154 (in Russian).
4. **Igin V.V., Dolgov D.V., Grabun E.M.** Promising directions for the development of technology for obtaining sulfuric acid from sulfur by the DC-DA method. *Khim. Tekhnika*. 2017. N 3. P. 20-24 (in Russian).
5. Best Available Technology Information Technology Handbook. ITS 2–2022. Manufacture of ammonia, fertilizers and inorganic acids. Vved. 2023-03-01. M.: Byuro NDT. 2021. 849 p. (in Russian).
6. **Verri M., Baldelli A.** Integrated production of liquid sulphur dioxide and sulphuric acid via a low temperature cryogenic process. *J. South. African Inst. Mining Metallurgy*. 2013. V. 113. P. 267-269.
7. **Igin V.V., Zelenova-Gul'alieva M.A., Aksenchik K.V.** Industrial and laboratory plants for the production of liquid sulfur dioxide based on sulfur and oxygen. *Sb. tr. Kol'sk. nauch. tsentra: Khimiya i materialovedeniye*. 2020. V. 11. N 3-4. P. 68-72 (in Russian). DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.014.
8. **Zelenova-Gul'alieva M.A., Igin V.V., Aksenchik K.V.** Method for the production of liquid sulfur dioxide based on sulfur and oxygen. Development and research of a cost-effective way. *Vestn. VGUIT*. 2021. V. 83. N 2. P. 217–223 (in Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2021-2-217-223.
9. **Zelenova-Gul'alieva M.A., Igin V.V., Aksenchik K.V.** Innovative plant for the production of liquid sulfur dioxide based on sulfur and oxygen. *Prioritetnye napravleniya innovacionnoy deyatelnosti v promyshlennosti: sb. nauch. statej po itogam 11 mezhdunarodnoy nauchnoy konferencii. 29-30 November's 2020. P. 1. Kazan': OOO «Konvert», 2020. P. 117-120 (in Russian).*
10. **Abumounshar N.M., Ibrahim S., Raj A.** A detailed reaction mechanism for elemental sulphur combustion in the furnace of sulphuric acid plants. *Canad. J. Chem. Eng.* 2021. V. 99(11). P. 2441-2451. DOI: 10.1002/cjce.24185.
11. **Zhang F., Heidarifatasmı H., Harth S., Zirwes T., Wang R., Fedoryk M., Sebbar N., Habisreu-ther P., Trimis D., Bockhorn H.** Numerical evaluation of a novel double-concentric swirl burner for sulfur combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. N 133. 110257. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110257.
12. **Miroshnichenko Yu.V., Yenikeeva R.A., Kassu E.M.** Characteristics of methods for obtaining medical oxygen and prospects for their use in military healthcare. *Vestn. Ross. Voen.-Med. Akad.* 2016. N 2(54). P. 157-163 (in Russian).
13. **Kirillin V.A., Sheindlin A.E., Sychev V.V.** Technical thermodynamics. M.: Izd. MEI. 2016. 496 p. (in Russian).
14. **Zlobin V.G., Gorbai S.V., Korotkova T.Yu.** Technical thermodynamics. Part 1. Basic laws of thermodynamics. Heat engine cycles. SPb.: VShTE SPbGUPTD. 2016. 146 p. (in Russian).

15. **Нагиев М.Ф.** Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 332 с.
16. **Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982. 598 с.
17. **Васильев Б.Т., Отвагина М.И.** Технология серной кислоты. М.: Химия. 1985. 385 с.
18. **Кузнецова И.М., Харлампиди Х.Э., Иванов В.Г., Чиркунов Э.В.** Общая химическая технология. Основные концепции проектирования химико-технологических систем. СПб.: Изд-во «Лань». 2014. 384 с.
19. **Трубаев П.А.** Термодинамический и эксергетический анализ в теплотехнологии. М.: Инфра-Инженерия. 2019. 229 с.
20. **Кудинов В.А., Карташов Э.М., Стефанюк Е.В.** Техническая термодинамика и теплопередача. М.: Изд-во Юрайт. 2023. 454 с.
21. **Луканин П.В., Морозов Г.А.** Низкотемпературные процессы и установки. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД. 2022. 135 с.
22. **Igin V.V., Filatov Y.V.** Production of sulfuric acid in Russia and the main directions of its development. Sulphur 2011 International Conference. Houston. 2011. P. 219-230.
23. **Андреев А.С., Аksenchik К.В.** Компьютерное моделирование и оценка возможности управления каталитическим процессом при политропическом режиме работы трубчатого реактора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 120-127. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6727.
15. **Nagiyev M.F.** Theoretical Foundations of Recirculation Processes in Chemistry. M.: Izd-vo AN SSSR. 1962. 332 p. (in Russian).
16. **Rid R., Prausnits Dzh., Shervud T.** Properties of gases and liquids. L.: Khimiya. 1982. 598 p. (in Russian).
17. **Vasiliev B.T., Otvagina M.I.** Technology of sulfuric acid. M.: Khimiya. 1985. 385 p. (in Russian).
18. **Kuznetsova I.M., Harlampidi H.E., Ivanov V.G., Chirkunov E.V.** General chemical technology. Basic concepts of designing chemical technological systems. SPb.: Izd-vo «Lan'». 2014. 384 p. (in Russian).
19. **Trubaev P.A.** Thermodynamic and exergetic analysis in heat technology. M.: Infra-Inzheneriya. 2019. 229 p. (in Russian).
20. **Kudinov V.A., Kartashov E.M., Stefanyuk E.V.** Technical thermodynamics and heat transfer. M.: Izd. Urait. 2023. 454 p. (in Russian).
21. **Lukanin P.V., Morozov G.A.** Low-temperature processes and installations. SPb.: VSHTE SPbGUPTD. 2022. 135 p. (in Russian).
22. **Igin V.V., Filatov Y.V.** Production of sulfuric acid in Russia and the main directions of its development. Sulphur 2011 International Conference. Houston. 2011. P. 219-230.
23. **Andreev A.S., Aksenchik K.V.** Computer modeling and evaluation of the possibility of controlling the catalytic process in the polytropic mode of operation of a tubular reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 120-127 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6727.

*Поступила в редакцию 29.03.2023  
Принята к опубликованию 29.09.2023*

*Received 29.03.2023  
Accepted 29.09.2023*