Аналіз процесів тепло-масообміну в системі “крапля сульфатної кислоти – нагрітий газ”

В. Яворський, проф., д. т. н., А. Гелеш, доц., к. т. н.

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. С. Бандери 12

Abstract. Calculations and analysis of heat and mass transfer in the system of "sulfuric acid drop – hot air" are executed. The parameters change of these processes in time are analyzed. Is found that when the concentration H_2SO_4 ≥38% in the solution formed sulfuric acid hydrates, which impedes the evaporation of water. Analytical dependences of heating and evaporation time from the parameters system are obtained.

Keywords: evaporation, hydrolytic sulfuric acid , exhaust gases, mathematical modeling.

1. Постановка задачі

В Україні зосереджено ~ 20% світових запасів титанових руд (12 родовищ детально розвідано і передано промисловості, 8 – розробляють), відповідно частка нашої країни у світовому виробництві становить, %: ільменітового концентрату – 11,5; пігментного титану(IV) оксиду (TiO_2) – 3,0; титанової губки – 5,0 [1-3]. Отже, Україна має значний потенціал у розвитку титанової галузі. За прогнозами експертів світове виробництво TiO_2 у 2016 р. досягне 6,3…6,7 млн. т./рік, а приріст виробництва в короткостроковій перспективі – 3…4 % у рік.

Водночас, у результаті виробництва 1 т. TiO_2 утворюється 5…6 т. викидної гідролізної сульфатної кислоти, або в перерахунку на 100% – 1225 кг. Внаслідок великих обсягів виробництва, утворюється величезна кількість гідролізної сульфатної кислоти, яка містить, %: H_2SO_4 – 18,0…25,0; $FeSO_4$ – 5,0…6,5; незначну кількість інших сульфатів та твердих домішок (SiO_2, Al_2O_3 тощо). Очищення та концентрування таких розчинів є технологічно складним та потребує значних ресурсів, а тому їх, зазвичай, не утилізують, а скидають у хвостосховища або природні водойми.

Враховуючи вищезазначене, пошук раціонального і економічного методу утилізації зазначеної кислоти є питанням важливим, актуальним, екологічно значимим.

2.Аналіз останніх досліджень та публікацій

Для вибору технології знешкодження викидних розчинів H_2SO_4 провели низку теоретичних і практичних досліджень, на підставі яких обґрунтували, що найефективнішим способом їх утилізації є випаровування за безпосереднього контакту диспергованих розчинів кислоти і гарячих викидних технологічних газів Випаровування доцільно проводити у дві стадії з проміжним відділенням $FeSO_4 \cdot H_2O$. У результаті можна одержати 55...70%-ну H_2SO_4 із вмістом сполук Феруму не більше 0,5 % (в перерахунку на Fe). Така кислота може бути використана у виробництві мінеральних добрив [4,5].

Ефективність випаровування буде визначатись необхідним часом контактування краплі з гарячим газом, протягом якого вона досягне заданої концентрації. Тому **метою роботи** є теоретичне дослідження нагрівання і випаровування краплі сульфатної кислоти в потоці нагрітого газу. Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі завдання:

- проаналізувати зміну показників тепло- та масовіддачі краплі H_2SO_4 у часі;

- дослідити вплив параметрів системи на час нагрівання та випаровування краплі H_2SO_4 і встановити аналітичні залежності між ними.

Для розрахунку головних характеристик випарювання крапель сульфатної кислоти у газовому потоці було використано розроблену нами математичну модель [6], яка дає змогу з достатньою точністю розраховувати масу, температуру, швидкість та координати краплі у будь-який момент часу.

3.Викладення головних результатів

3.1. *Теоретична частина*

Рівняння тепловіддачі від газової фази до краплі у загальному випадку можна записати так

$$\Phi = \Phi' + \Phi'', \tag{1}$$

де Φ – тепловий потік від газового середовища до краплі кислоти, Вт; Φ' і Φ'' – частини потоку, які витрачаються на нагрівання і випаровування краплі відповідно, Вт.

Передача теплоти від газового середовища до краплі описується рівнянням теплової конвекції

$$\Phi = K \cdot f_2 \cdot \Delta T = K \cdot \pi \cdot d_2^{\,2} \cdot (T_1 - T_2), \tag{2}$$

де K – коефіцієнт тепловіддачі $K=f(Nu)$, Вт/(м^2·К); Nu – критерії Нуссельта; f_2 – поверхня теплообміну (поверхня краплі), м^2; ΔT – різниця температур (рушійна сила теплообміну), К; T_1, T_2 – температури газу та краплі сульфатної кислоти, К; d_2 – діаметр краплі, м.

Одержана краплею кислоти теплота витрачається на її нагрівання та випаровування води. Ці теплові потоки можна визначати за такими рівняннями [7]:

$$\Phi' = m_2 \cdot c_2 \cdot \frac{\Delta T_2}{\Delta \tau}, \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \Phi'' &= r_3 \cdot \frac{\Delta m_2}{\Delta \tau} = r_3 \cdot K_D \cdot f_2 \cdot \Delta C_3 = \\ &= r_3 \cdot K_D \cdot \pi \cdot d_2^{\,2} \cdot \frac{M_3}{R} \cdot \left(\frac{p_3^0}{T_1} - \frac{p_3^\infty}{T_2} \right), \end{aligned} \tag{4}$$

де m_2 – маса краплі, кг; c_2 – питома теплоємність розчину сульфатної кислоти, Дж/(кг·К); ΔT_2 – зміна

температури краплі, К; $\Delta\tau$ – інтервал часу, с; ; Δm_2 – зміна маси краплі, кг; r_3 – питома теплота пароутворення води, Дж/кг K_D – коефіцієнт масової дифузії $K_D=f(Sh)$,m/s ; Sh – критерії Шервуда; ΔC_3 – різниця концентрацій водяної пари (рушійна сила масообміну), кг/м^3; M_3 – молярна маса води, кг/моль; R – універсальна газова постійна, Дж/(моль·К); p_3^0, p_3^∞ – парціальні тиски водяної пари на поверхні краплі та в ядрі газового потоку відповідно, Па.

3.2.Методики проведення рахунків

Задавши початкові умови (температуру газу-теплоносія T_1^0; координати r_2^0, швидкість v_2^0, температуру T_2^0, діаметр d_2^0 краплі; концентрацію кислоти ω_2^0 та інтервал часу $\Delta\tau$), розрахували переміщення Δr_2 та зміни швидкості Δv_2, температури ΔT_2, маси Δm_2 краплі в часі:

$$\Delta r_2 = v_2 \cdot \Delta\tau\,, \tag{5}$$

$$\frac{\Delta v_2}{\Delta\tau} = g\cdot\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)-\xi\cdot\frac{3\cdot\rho_1\cdot u^2}{4\cdot\rho_2\cdot d_2}, \tag{6}$$

$$\frac{\Delta T_2}{\Delta\tau} = \frac{\Phi'}{m_2\cdot c_2}\,, \tag{7}$$

$$\frac{\Delta m_2}{\Delta\tau} = \frac{\Phi''}{r_3}\,, \tag{8}$$

де g – прискорення вільного падіння, м/с^2; u – швидкість краплі відносно газу (у випадку протитечійного руху $u = v_1+v_2$), v_1,v_2 – швидкості газу і краплі відповідно, м/с; ξ – коефіцієнт опору середовища.

Розрахунки здійснювали за таких початкових умов: початкові концентрація та температура кислоти 20% та 293К відповідно; як газ-теплоносія обрали повітря, яке рухається протитечійно до напрямку падіння краплі зі швидкістю 1 м/с; початкові температура та вологовміст повітря 373…773К та 10,5·10^{-3} кг/кг відповідно; початкові діаметр та швидкість крапель 0,5…2,0·10^{-3}м та 0 м/свідповідно . Кінцевою умовою було досягнення краплею кислоти концентрації 55…70%. Початкові умови вибирали, виходячи з таких міркувань: температура повітря, його вологовмістта концентрація кислоти відповідають характеристикам технологічних викидних газів та концентрації гідролізної сульфатної кислоти, які утворюються у виробництвах пігментного титану (IV) оксиду; розміри крапель та швидкість газу – характеристикам промислових розпилюючих пристроїв та краплевловлювачів.

Для розрахунку швидкості руху краплі та її переміщення у будь-який момент часу використовували числовий метод Ейлера, з якого випливає, що за малий проміжок часу $\Delta\tau=\tau_N-\tau_{N-1}$ прискорення змінюється незначно, тобто рух можна вважати рівноприскореним. Розрахунок проводять N раз до досягнення концентрації сульфатної кислоти ω_2=55…70%. Для досягнення такої концентрації необхідний час контактування краплі з потоком повітря (час нагрівання і випаровування краплі) буде

$$\tau = N\cdot\Delta\tau\,. \tag{9}$$

З метою забезпечення достатньої для практичних цілей точності розрахунку проміжок часу (крок) прийняли $\Delta\tau$ =0,005 с.

Для встановлення впливу на перебіг процесу зростання концентрації сульфатної кислоти було проведено аналогічні розрахунки для чистого розчинника – води. З метою порівняння, розрахунок проводили до того часу, поки маса краплі не зменшилась на 71,43 %, що відповідає кількості води, яка випаровується в процесі концентрування кислоти від 20 до 70%.

3.3Результати розрахунків

Для кращого розуміння перебігу процесів та аналізу їхньої динаміки, було побудовано графічні залежності зміни параметрів та показників тепло- та масовіддачі крапель води (рис.1, 2) і сульфатної кислоти (рис.3, 4), які вільно падають у потоці нагрітого повітря.

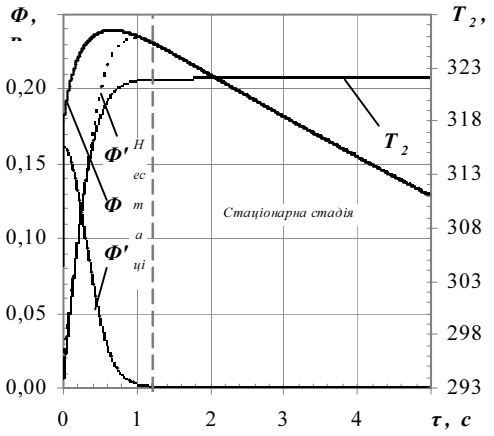

Рис.1. Залежності теплового потоку (Φ), його частин, які витрачаються на нагрівання (Φ') і випаровування (Φ''), та температури (T_2) краплі води від часу контактування (τ).

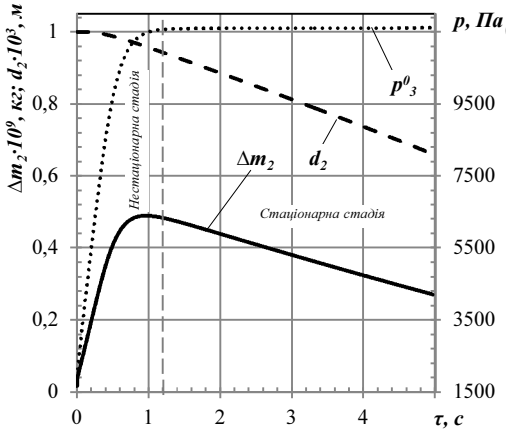

Рис.2. Залежності зміни маси (Δm_2), діаметра (d_2) та парціального тиску водяної пари на поверхні (p_3^0) краплі води від часу контактування (τ).

Початковий діаметр крапель d_2^0 – 1·10^{-3} м, температури повітря T_1^0 і рідин T_2^0 573 і 293 К відповідно, початкові швидкості повітря v_1^0 та краплі v_2^0 1 та 0 м/с відповідно.

У початковий момент часу різко зростає значення конвективного теплового потоку Φ від газового

середовища до краплі води (рис.1), що зумовлено зростанням коефіцієнта тепловіддачі K внаслідок збільшення відносної швидкості краплі u та великими значеннями рушійної сили процесу ΔT і поверхні теплообміну f_2.

Парціальний тиск водяної пари над холодною краплею води низький, тому випаровування краплі в початковий момент буде мізерним, а її маса та діаметр залишатимуться практично незмінними, тобто $\Delta m_2 \to 0$ і $d_2 \approx d_2^0 \approx 1 \cdot 10^{-3}$ м (рис. 2). Відтак у початковий момент часу (0…0,48 с) тепловий потік від газу до краплі витрачається здебільшого на її нагрівання $\Phi' > \Phi''$, що приводить до прямолінійного зростання температури краплі T_2. Пропорційно до збільшення температури зростає парціальний тиск водяної пари над краплею p_3^0. Відповідно збільшується значення теплового потоку від краплі Φ'', теплота якого витрачається на випаровування. Відтак зростає Δm_2, зменшуються діаметр d_2 і приріст температури краплі, тобто переважає процес випарного охолодження $\Phi'' > \Phi'$. З іншого боку, зростання температури краплі T_2 призводить до зниження рушійної сили теплообміну ΔT та зменшення інтенсивності приросту значень конвективного потоку від газу до краплі Φ. Такий характер тепло- і масообміну зберігається до моменту досягнення динамічної рівноваги $\Phi = \Phi''$ (~1,2 с), тобто кількість теплоти, що передається краплі від газу, і кількість теплоти, яка відводиться від краплі з масовим потоком, залишаються постійними, а випаровування краплі відбувається в стаціонарному режимі (T_2, $p_3^0 = const$).

Після досягнення краплею води температури мокрого термометра, вона буде випаровуватись за постійної температури 322 К, а теплота, яку передає воді газ, буде повертатись до нього з утвореною водяною парою. Отже, процес проходитиме за постійної ентальпії газу. У стаціонарному режимі випаровування інтенсивність процесів тепло- і масообміну монотонно знижується, що пов'язано, здебільшого, із зменшенням діаметра краплі.

У початковий проміжок часу механізми тепломасообміну краплі кислоти і води однакові (рис. 3). За короткий проміжок часу (0…0,50 с) температура краплі та парціальний тиск різко зростають і процес переходить у режим випарного охолодження. Проте температура краплі, досягнувши за час $\tau \approx 1{,}2$ с значення 325,9К, не стабілізується, а монотонно продовжує зростати (рис. 3) за сталого парціального тиску (рис. 4). Це зумовлено зниженням парціального тиску водяної пари над розчином із збільшенням концентрації H_2SO_4. Відтак для компенсації його пониження, частина теплоти газового потоку витрачається на додаткове прогрівання краплі, що супроводжується зростанням її температури. Тому для краплі сульфатної кислоти досягнути стану динамічної рівноваги неможливо ($\Phi > \Phi''$). У часовому інтервалі 1…3,5 с температура кислоти зростає монотонно, а парціальний тиск залишається практично незмінним, тому такий режим випаровування можна вважати квазістаціонарним, тобто швидкість випаровування у кожний момент часу описується рівнянням (4).

Квазістаціонарний режим випаровування триває до 3,5 с та відповідає концентрації H_2SO_4 ~38%. Надалі зміна зазначених характеристик значно інтенсифікується: температура різко зростає, а парціальний тиск знижується. Такі різкі зміни зумовлені тим, що до концентрації 38% H_2SO_4 розчин сульфатної кислоти є бінарною сумішшю H_2SO_4 та H_2O, а за концентрацій ≥38% у системі утворюються гідрати сульфатної кислоти, зокрема тетрагідрат ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$) [8,9].

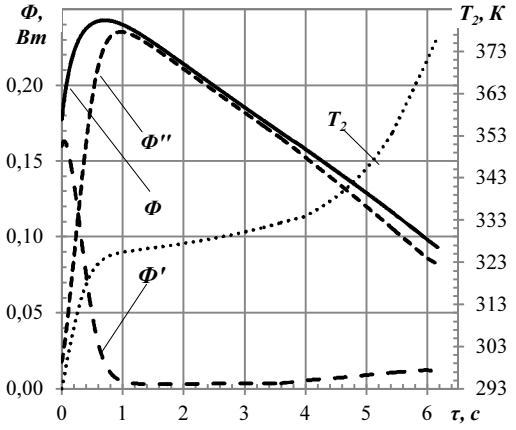

Рис.3. Залежності теплового потоку (Φ), його частин, які витрачаються на нагрівання (Φ') і випаровування (Φ'), та температури (T_2) краплі розчину H_2SO_4 від часу контактування (τ).

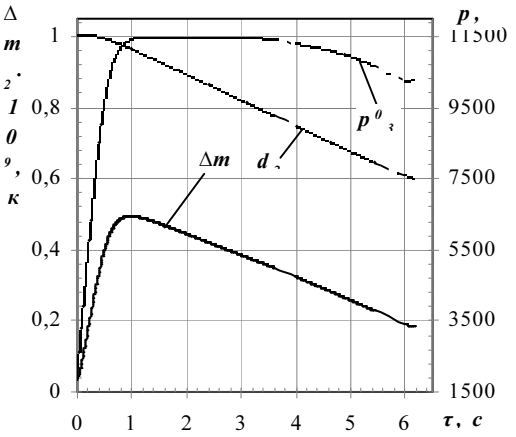

Рис.2. Залежності зміни маси (Δm_2), діаметра (d_2) та парціального тиску водяної пари на поверхні (p_3^0) краплі розчину H_2SO_4 від часу контактування (τ).

У результаті зростання концентрації кислоти та «зв'язування» води у вигляді гідратів H_2SO_4 утруднюється її випаровування, відповідно парціальний тиск водяної пари над краплею знижується. Загалом все це призводить до зменшення інтенсивності випаровування води з краплі сульфатної кислоти та зростання часу випаровування.

Тривалість контактування між краплею і потоком газу визначає інтенсивність процесу концентрування і складається з часу нагрівання краплі τ' та часу її випаровування τ''. Процеси нагрівання краплі та її інтенсивного випаровування відбуваються паралельно в доволі вузькому часовому діапазоні, тому

прийняли, що нагрівання краплі завершується в момент, коли $\Phi''=0,8\cdot\Phi$. Головними чинниками, які визначають час випарювання, є: температури фаз, діаметр краплі та концентрація кислоти. Для встановлення їхнього впливу на тривалість випаровування крапель H_2SO_4 провели відповідні розрахунки, використавши розроблену математичну модель [6].

Результати розрахунків математично обробили та, використовуючи метод найменших квадратів з апроксимацією значень степеневими та експоненціальними функціями, вивели такі аналітичні залежності:

$$\tau' = \frac{1,36\cdot 10^4}{e^{0,0025\cdot\Delta T_{1-2}}}\cdot d_2^{0,38}, \qquad (10)$$

$$\tau'' = \frac{9\cdot 10^5\cdot\Delta\omega^{0,7}}{\Delta T_{1-2}}\cdot d_2^{0,35}, \qquad (11)$$

де ΔT_{1-2} – середня рушійна сила процесів нагрівання та випаровування, К; $\Delta\omega$ – приріст концентрації H_2SO_4, ($\Delta\omega=\omega_2-\omega_2^0$), ω_2^0 , ω_2 – початкова і кінцева концентрації H_2SO_4 відповідно, %.

Середню рушійну силу теплообміну розрахо–вували за рівнянням

$$\Delta T_{1-2} = \frac{\Delta T_{1-2}^{поч}-\Delta T_{1-2}^{кін}}{ln\frac{\Delta T_{1-2}^{поч}}{\Delta T_{1-2}^{кін}}}, \qquad (12)$$

де $\Delta T_{1-2}^{поч}$ та $\Delta T_{1-2}^{кін}$ – різниця температур між по–вітрям і краплею на початку і в кінці процесу, К.

Значення різниць температур для стадії нагрі–вання краплі розраховували так:

$$\Delta T_{1-2}^{поч}=T_1-T_2^0 \text{ та } \Delta T_{1-2}^{кін}=T_1-T_2', \qquad (13)$$

а для стадії випаровування:

$$\Delta T_{1-2}^{поч}=T_1-T_2' \text{ і } \Delta T_{1-2}^{кін}=T_1-T_2'', \qquad (14)$$

де T_2^0 ,– початкова температура краплі кислоти, К; T_2' та T_2'' – температури краплі на початку та в кінці стадії випаровування, К.

Температури краплі T_2' та T_2'' залежать від температури повітря, його вологовмісту та концентрації кислоти і не є функціями діаметра краплі та її швидкості. Тому, для 70%-ної H_2SO_4, за незмінного вологовмісту ($10,5\cdot10^{-3}$ кг/кг), температури краплі мо–жна розрахувати за такими рівняннями:

$$T_2' = 12,8\cdot ln(T_1)-24,4, \qquad (15)$$

$$T_2'' = 20,5\cdot ln(T_1)-12,7. \qquad (16)$$

Відносна похибка розрахунків часу нагрівання та випаровування крапель сульфатної кислоти у за–значених концентраційних та температурних межах не перевищує 9%.

Висновки

1. Час контактування краплі з потоком повітря визначається головно тривалістю стадії випаровування. За концентрацій H_2SO_4 ≥38% у системі утворюються гідрати сульфатної кислоти, які утруднюють випаровування води з розчинів сульфатної кислоти.

2. Для інтенсифікації випарювання краплі сульфатної кислоти необхідно підтримувати високі значення рушійної сили процесу та відносної швидкості краплі кислоти, технологічний процес проводити так, щоб діаметр краплі в часі змінювався незначно.

3. Одержані аналітичні залежності для розрахунку часу нагрівання та випаровування, дали змогу науково обґрунтовано підійти до вибору тепло- масообмінної апаратури технології концентрування відхідних розчинів гідролізної сульфатної кислоти виробництва пігментного титану(IV) оксиду.

4. Для встановлення впливу інтенсифікуючих параметрів, які дадуть змогу обрати технологічно до–цільний режим роботи випарної установки, спроектувати ефективний головний апарат та мінімізувати корозійний вплив сульфатної кислоти на обладнання, необхідно провести додаткові теоретичні і експериментальні дослідження, результати яких будуть роз–глянуті в наступних публікаціях.

[1] Мировой рынок титана [Електронний ресурс] // CMMARKET.RU 2008-2015. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: http://www.cmmarket.ru/.

[2] Обзор мирового рынка диоксида титана [Елект–ронний ресурс] // FIVEX ANALYTICS GROUP. – 2010. – Режим доступу до ресурсу: http://www.onlinecapital.kiev.ua/research/download.php?id=22&ga=1.

[3] Мазуренко В. Стратегічні галузі національної промисловості як фактор конкурентоспроможності на міжнародних ринках / В. Мазуренко, М. Костенко. // ВІСНИК Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – 2006. – №33. – С. с.38–41.

[4] Kalymon Y.A. Hydrolytic Sulphate Acid Evaporationby Waste Gasesf rom Burning Furnaces of Meta-Titanic Acid Paste / Y.A. Kalymon, A.B. Helesh, O.Y. Yavorskyi // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – № 6(4). – p. 423-429.

[5] Калимон Я.А. Дослідження процесу упарення розчинів сульфатної кислоти у порожнисті розпилюючій колоні / Я.А. Калимон, А.Б. Гелеш, О.Є. Яворський // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – №4. – С.64-71.

[6] Яворський В. Т. Розрахунок випарювання розчи–нів сульфатної кислоти з пониженою корозійною активні–стю фаз / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2015. – №5. – С. (у друці).

[7] Дикий М. О. Математичне моделювання випарю–вання крапель води в повітряному потоці / М. О. Дикий, А. С. Соломаха, В. Г. Петренко. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – №10. – С. 17–20.

[8] Яворський В.Т. Технологія сірки і сульфатної кислоти / В.Т. Яворський. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2010. – 404 с.

[9] Малин К. М. Справочник сернокислотчика / К. М. Малин – М. : Химия, 1971. – 744 с.