

12. Soroka B.S., Vorobiov M.V. Comparative analysis of power efficiency of various trands of combustion products heat recovery in fuel furnaces, [*Energy Technologies and Resource Saving*], 2013, (5), pp. 7–26. (Rus.)
13. Teben'kov B.P. Recuperators for industrial furnaces. Moscow : Metallurgiya, 1975, 291 p. (Rus.)
14. The Peiler Radiation Recuperator // Helmut Peiler Montanwдрme. [Online resource]. – Access mode: <http://www.peiler-montanwaerme.de/en/steel-s.htm>
15. Kalfrisa S.A. Radiation Recuperators, [Online resource]. – Access mode: <http://www.kalfrisa.com/radiationrecuperators.aspx>
16. Radiative STR Recuperators [Entstaubungstechnik Schwarzenberg GmbH] [Online resource]. – Access mode: <http://www.ets-filter.de>.
17. Mediakritskiy E.L., Tsaogyeva T.E., Gaponov V.L., Loginov V.E. Creation and experience of implementation of new heat exchangers in industrial furnaces steel mills. Collection of works «Saving fuel in industrial furnaces with recuperative air preheating», Kiev : Naukova Dumka, 1986, pp. 72–75. (Rus.)
18. US Patent No. 4410037 . Biro A. – Opubl. 1975. http://patent.ipexl.com/topic/Recuperator_having_a_reradiant_insert_1.html.
19. Combination Recuperator // Huelsenbusch Apparatebau GmbH [Online resource]. – Access mode: <http://www.huelsenbusch.de/english/products.html>.
20. Blokh A.G., Zhuravlev U.A., Ryzhkov L.N. Radiation heat transfer: handbook. Moscow : Energoatomizdat, 1991, 432 pp. (Rus.)
21. Zhukauskas A.A. Convective transfer in heat exchangers, Moscow : Nauka, 1982, 472 pp. (Rus.)
22. Tanbour E.Y., Rahmani R.K. Experimental study of natural convection heat transfer in a vertical pipe with a stationary inserts, *Proceedings of 2008 ASME Summer Heat Transfer Conference* (HT 2008), August 10–14, 2008, Jacksonville, Florida, USA, 6 p.

Received January 27, 2015

УДК 628.5:519.6

Коломієць О.М., канд. техн. наук, Ясинецький А.О.
Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, Київ
вул. Андріївська, 19, 04070 Київ, Україна, e-mail: ceti@i.kiev.ua

Моделювання напівсухого аміачного метода видалення діоксида сірки

Представлено математичну модель процесів у хімічному реакторі, який втілює напівсухий аміачний метод видалення діоксида сірки з суміші індивідуальних газів. Відповідність моделі реальному процесу перевірена порівнянням результатів розрахунків з даними фізичних експериментів. Викладено результати числового моделювання процесів у реакторі. У результаті виконаних досліджень виявлено вплив вихідних параметрів процесу на його робочі характеристики взагалі та ефективність видалення діоксида сірки з модельного газу, зокрема. На підставі аналізу розрахованих робочих характеристик процесу можна визначати оптимальні параметри роботи реактора на різних режимах. *Бібл. 12, рис. 3, табл. 1.*

Ключові слова: десульфурізація, аміак, реактор.

Кількість викидів забруднюючих речовин в атмосферу збільшується з розвитком промисловості, у тому числі теплової енергетики. Збільшення викидів відбувається ще й через те, що котельні агрегати теплових електростанцій України вже виробили свій ресурс. Нормативні документи з питань екології вимагають зменшення викидів, тому основне обладнання ТЕС потребує заміни або реконструкції. В атмосферу викидається широкий спектр речовин: CO₂, NO_x, SO₂, тверді частинки, важкі метали та інші забруднювачі. Набір речовин залежить від виду й марки палива, що використовується, та технології його спалювання. Для зменшення викидів розроблена чимала кількість методів, технологій та очисних установок.

Одним з напрямів цих розробок є десульфурізація димових газів. Зараз у світі використовуються «сухі», «напівсухі» та «мокрі» методи видалення діоксида сірки з продуктів згоряння палива. У даній роботі описується математична модель хімічного реактора крапельного типу з напівсухим методом десульфурізації, яка надає можливість розраховувати комплект робочих параметрів, що дозволяє у деталях розглянути хімічні й тепломасообмінні процеси. Окрім того, модель може бути корисною при плануванні фізичних експериментів та прогнозуванні їх результатів. Таким чином, можна скоротити витрати часу на проведення експериментів та експлуатаційні витрати на науково-дослідну установку.

Гетерогенні процеси абсорбції й десорбції газів проходять на поверхні розділу фаз газ – рідина. Між газом та краплями, що рухаються у газовому середовищі, відбувається обмін молекулами індивідуальних газів CO_2 , SO_2 , O_2 та ін. Одночасно в об'ємі рідини проходять гетерогенні процеси кристалізації продуктів хімічних реакцій (карбонати, сульфіти й сульфати), що випадають в осад при досягненні стану насичення. Вода (розчин), яка подається у робочу зону реактора, створює умови для проходження хімічного процесу видалення діоксиду сірки з модельного газу. По-перше, вона відбирає теплову енергію газу, коли нагрівається та випаровується, й таким чином знижує його температуру. У промислових установках для запобігання хімічній корозії рекомендується тримати температуру газу на 10–15 °С вище температури «точки роси». По-друге, вода підвищує вміст вологи у модельному газі, що є стримуючим фактором процесу випаровування води з крапель. Збільшення часу існування крапель розчину дає змогу підвищити ефективність видалення діоксиду сірки, для хімічного зв'язування якого використовується аміак. Гідрат аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, що утворюється при розчиненні аміаку, подається у реактор разом з водою. У розчині гідрат аміаку частково дисоціює на катіон амонію NH_4^+ й аніон гідроксиду OH^- . Впродовж процесу вода, що знаходиться у краплях, абсорбує газоподібні CO_2 , SO_2 й O_2 . Розчинений діоксид сірки утворює сірчисту кислоту, яка частково дисоціює на іони H^+ , HSO_3^- й SO_3^{2-} . Останні два іона вступають у реакцію з катіоном амонію. Аналогічно утворюється й дисоціює вуглецева кислота. У результаті проходження ланцюга реакцій утворюються карбонати, сульфіти й сульфати амонію: NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Процес видалення діоксиду сірки з модельного газу аміачним розчином описується модифікованою математичною моделлю, яка поєднує попередні, що представлено у роботах [1–3]. У новій моделі абсорбція газів та склад розчину у краплі визначаються як у «мокрому» барботажному реакторі [1, 2], теплообмін та випаровування – як у «напівсухому» крапельному реакторі [3]. Модифікація моделі полягає в тому, що у порівнянні з «мокрим» реактором газова та рідка фази помінялися місцями, тобто бульбашки замінено на краплі рідини (дискретна фаза), а рідину – на газ (суцільне середовище). Математична модель описує об'єкти у трьох агрегатних станах: газ у робочому об'ємі реактора, розчин у краплі та тверду речовину

(осад) у частинках. Показником кожного об'єкта є склад або кількість. Склад газової суміші у реакторі визначається через парціальний тиск індивідуальних газів, склад розчину – через концентрації розчинених сполук, а кількість твердих продуктів реакції – через їх «розмазану» концентрацію (кількість в об'ємі розчину). У реакторі також відбуваються процеси масообміну: випаровування води з краплі розчину, абсорбція газів водою у краплі та їх реакція з реагентом, а також кристалізація продуктів реакції. Ці процеси характеризуються швидкостями їх проходження. Окрім того, між газовим потоком та краплями й стінками реактора відбуваються теплообмін та силова взаємодія.

В основу математичної моделі хімічного реактора покладено систему диференціальних рівнянь, які складено окремо для газу та для краплі, а саме: для концентрацій індивідуальних газів, що містяться у модельному газі, маси краплі, маси води у ній, концентрацій сорбенту та продуктів реакції, які утворюються у краплі. Рівняння записано для елементарного об'єму та елементарного проміжку часу, на протязі якого зміною маси, концентрації та температури в елементарному об'ємі можна знехтувати. Система диференціальних рівнянь доповнена рівняннями, які описують процеси випаровування води з краплі, абсорбції індивідуальних газів та кристалізації речовин у краплі, рівняннями теплообміну, а також залежностями термодинамічних та теплофізичних властивостей газоподібних, рідких й твердих компонентів від параметрів процесу: тиску та температури.

Парціальний тиск газів. Змінення при абсорбції парціального тиску діоксидів вуглецю й сірки, кисню та аміаку у газовому об'ємі описується диференціальними рівняннями виду

$$dp_{XY}/dt = -r_{XY} (V_p/V_r) R_M T_r \cdot 10^3, \text{ Па/с},$$

де r_{XY} – об'ємна (відносно рідини) швидкість абсорбції або десорбції газів (CO_2 , SO_2 , O_2 , NH_3), кмоль/($\text{м}^3 \cdot \text{с}$); V_p – об'єм рідини в елементарному об'ємі, м^3 ; V_r – елементарний об'єм газу, м^3 ; R_M – універсальна газова стала, Дж/(моль · К); T_r – температура модельного газу, К; t – час, с.

Об'ємні швидкості абсорбції (десорбції) CO_2 , SO_2 , O_2 , NH_3 виражені рівнянням

$$-r_{XY} = K_{XY} a_k \Delta p_{XY}, \text{ кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}),$$

де K_{XY} – загальний коефіцієнт масопередачі CO_2 або SO_2 , O_2 , NH_3 , кмоль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$); a_k –

питома площа поверхні краплі на границі газ – рідина, м⁻¹; Δр_{XY} – рушійна сила абсорбції CO₂, SO₂, O₂ або NH₃, Па.

Для описання процесу масообміну газів крізь поверхню на границі газ – рідина використовується модель подвійної плівки. Загальні коефіцієнти переносу маси газів залежать від локальних коефіцієнтів масопередачі у газовій та рідкій фазах речовин. Загальні коефіцієнти масопередачі газів визначаються за рівняннями, (м²·с·Па)/кмоль:

$$\frac{1}{K_{CO_2}} = \frac{1}{k_{CO_2,г}} + \frac{1}{k_{CO_2,р}H_{CO_2}};$$

$$\frac{1}{K_{SO_2}} = \frac{1}{k_{SO_2,г}} + \frac{1}{k_{SO_2,р}H_{SO_2}} \cdot \frac{1}{E_{SO_2}};$$

$$\frac{1}{K_{O_2}} = \frac{1}{k_{O_2,г}} + \frac{1}{k_{O_2,р}H_{O_2}};$$

$$\frac{1}{K_{NH_3}} = \frac{1}{k_{NH_3,г}} + \frac{1}{k_{NH_3,р}H_{NH_3}},$$

де k_{CO₂,г}, k_{SO₂,г}, k_{O₂,г}, k_{NH₃,г} – коефіцієнти масопередачі CO₂, SO₂, O₂, NH₃ відповідно у газі, кмоль/(м²·с·Па); k_{CO₂,р}, k_{SO₂,р}, k_{O₂,р}, k_{NH₃,р} – коефіцієнти масопередачі CO₂, SO₂, O₂, NH₃ відповідно у рідині, м/с; E_{SO₂} – множник коефіцієнта масопередачі SO₂; H_{CO₂}, H_{SO₂}, H_{O₂}, H_{NH₃} – константи Генрі для CO₂, SO₂, O₂, NH₃ відповідно, кмоль/(м³·Па).

Множник коефіцієнта масопередачі SO₂ для миттєвої хімічної реакції вираховується за рівнянням [4, 5]:

$$E_{SO_2} = 1 + \xi (D_{R,p} C_{R,p(p)} / (D_{SO_2,p} [SO_2(p)])),$$

де ξ – мольне співвідношення сполук сірки у розчині до реагенту, моль/моль; D_{R,p} – коефіцієнт дифузії реагенту у рідині, м²/с; D_{SO₂,р} – коефіцієнт дифузії SO₂ у рідині, м²/с; C_{R,p(p)} – концентрація розчиненого реагенту у рідині, кмоль/м³; [SO₂(p)] – концентрація SO₂ у рідині, кмоль/м³.

Теорії масопередачі діоксидів вуглецю й сірки, кисню та аміаку ідентичні. Таким чином, коефіцієнти масопередачі CO₂, SO₂, O₂, NH₃ у газі (кмоль/(м²·с·Па)) розраховуються за формулою [6]:

$$k_{XY,г} = Sh_{XY} D_{XY,г} / (d_k R_M T_\Gamma \cdot 10^3),$$

де Sh_{XY} – число Шервуда для CO₂, SO₂, O₂ або NH₃; D_{XY,г} – коефіцієнт дифузії CO₂, SO₂, O₂ або NH₃ у газі, м²/с; d_k – середній

розмір крапель, м; R_M – універсальна газова стала, Дж/(моль · К); T_Г – температура модельного газу, К.

Число Шервуда для дифузії CO₂, SO₂, O₂ та NH₃ визначається за формулою [6]:

$$Sh_{XY} = 2 + 0,6 Re^{0,5} Sc_{XY}^{0,33},$$

де Re – число Рейнольдса; Sc_{XY} – число Шмідта для CO₂, SO₂, O₂ або NH₃.

Число Шмідта для CO₂, SO₂, O₂ й NH₃ та число Рейнольдса розраховуються за формулами

$$Sc_{XY} = \mu_\Gamma / (\rho_\Gamma D_{XY,г});$$

$$Re = \rho_\Gamma d_k |u_\Gamma - u_k| / \mu_\Gamma,$$

де μ_Г – коефіцієнт динамічної в'язкості газу, Па·с; ρ_Г – густина газу, кг/м³; D_{XY,г} – коефіцієнт дифузії CO₂, SO₂, O₂ або NH₃ у газі, м²/с; d_k – середній розмір краплі, м; u_Г – середня швидкість газу, м/с; u_к – середня швидкість крапель, м/с.

Локальні коефіцієнти масопередачі SO₂, CO₂, O₂, NH₃ у рідині оцінюються за формулою [6]:

$$k_{XY,p} = 0,88 [(8\sigma / 3\pi m_k)^{1/2} / D_{XY,p}]^{1/2} =$$

$$= 1,76 [(\sigma / d_k^3 \rho_p)^{1/2} / (D_{XY,p} / \pi)]^{1/2},$$

де σ – сила поверхневого натягу рідини, Н/м; m_к – маса краплі, кг; D_{XY,p} – коефіцієнт дифузії CO₂, SO₂, O₂ або NH₃ у рідині, м²/с; ρ_р – густина рідини, кг/м³.

Питома площа поверхні краплі на границі газ – рідина розраховується за формулою

$$a_k = S_k / V_k = 6 / d_k, \text{ м}^{-1},$$

де S_к – площа поверхні краплі, м²; V_к – об'єм краплі, м³; d_к – середній розмір крапель, м.

Рушійні сили абсорбції CO₂, SO₂, O₂, NH₃ розраховуються за формулою

$$\Delta p_{XY} = p_{XY} - [XY_{(p)}] / H_{XY}, \text{ Па},$$

де p_{XY} – парціальний тиск CO₂, SO₂, O₂ або NH₃ у газі, Па; [XY_(p)] – концентрація CO₂, SO₂, O₂ або NH₃ у рідині, кмоль/м³; H_{XY} – константа Генрі для CO₂, SO₂, O₂ або NH₃, кмоль/(м³·Па).

Парціальний тиск водяної пари. Змінення при випаровуванні парціального тиску водяної пари у газовому об'ємі описується диференціальним рівнянням

$$dp_{\text{H}_2\text{O}}/dt = -\gamma_{\text{H}_2\text{O}} (V_p/V_r) R_m T_r \cdot 10^3, \text{ Па/с,}$$

де $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'ємна (відносно рідини) швидкість випаровування води, кмоль/(м³·с); V_p – об'єм рідини у елементарному об'ємі, м³; V_r – елементарний об'єм газу, м³; R_m – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T_r – температура модельного газу, К; t – час, с.

Об'ємна швидкість випаровування води виражається рівнянням [7]

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O},r} a_k \Delta p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ кмоль/(м}^3\cdot\text{с)},$$

де $k_{\text{H}_2\text{O},r}$ – коефіцієнт масопередачі H₂O у газі, кмоль/(м²·с·Па); a_k – питома площа поверхні краплі на границі газ – рідина, м⁻¹; $\Delta p_{\text{H}_2\text{O}}$ – рушійна сила випаровування H₂O, Па.

Коефіцієнт масопередачі H₂O у газі розраховується за наступною формулою [6, 8], кмоль/(м²·с·Па):

$$k_{\text{H}_2\text{O},r} = \text{Sh}_{\text{H}_2\text{O}} D_{\text{H}_2\text{O},r} / (d_k R_m T_r \cdot 10^3),$$

де $\text{Sh}_{\text{H}_2\text{O}}$ – число Шервуда для H₂O; $D_{\text{H}_2\text{O},r}$ – коефіцієнт дифузії H₂O у газі, м²/с; d_k – середній розмір крапель, м; R_m – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); T_r – температура модельного газу, К.

Число Шервуда для дифузії H₂O визначається за формулою [6, 8]:

$$\text{Sh}_{\text{H}_2\text{O}} = 2 + 0,51 \text{ Re}^{0,52} \text{ Sc}_{\text{H}_2\text{O}}^{0,33},$$

де Re – число Рейнольдса; $\text{Sc}_{\text{H}_2\text{O}}$ – число Шмідта для H₂O.

Число Шмідта для H₂O та число Рейнольдса розраховуються за формулами

$$\text{Sc}_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_r / (\rho_r D_{\text{H}_2\text{O}});$$

$$\text{Re} = \rho_r d_k |u_r - u_k| / \mu_r,$$

де μ_r – коефіцієнт динамічної в'язкості газу, Па·с; ρ_r – густина газу, кг/м³; $D_{\text{H}_2\text{O},r}$ – коефіцієнт дифузії H₂O у газі, м²/с; d_k – середній розмір крапель, м; u_r – середня швидкість газу, м/с; u_k – середня швидкість крапель, м/с.

Рушійна сила випаровування води розраховується за формулою [8], кмоль/(м²·с):

$$\Delta p_{\text{H}_2\text{O}} = -p_s \ln [(p - p_{\text{H}_2\text{O}}) / (p - p_{\text{H}_2\text{O},\text{п.пш}})],$$

де p_s – тиск насиченої водяної пари при температурі краплі, Па; p – абсолютний тиск газу у

реакторі, Па; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск водяної пари у газі, Па; $p_{\text{H}_2\text{O},\text{п.пш}}$ – парціальний тиск водяної пари у пограничному шарі краплі, Па.

Парціальний тиск водяної пари у пограничному шарі краплі залежить від її розміру, наявності твердого кістяка, складу розчину тощо. Для краплі розміром більше 10 мкм кривизною її поверхні можна знехтувати [9] й розраховувати парціальний тиск водяної пари у пограничному шарі на поверхні краплі як тиск насиченої водяної пари при температурі краплі на плоскій поверхні. Згідно закону Рауля, парціальний тиск водяної пари над поверхнею водного розчину залежить від мольної частки води у розчині. Окрім того, на парціальний тиск водяної пари у пограничному шарі краплі впливає й дисоціація молекул розчинених речовин на іони. Таким чином, парціальний тиск водяної пари у пограничному шарі краплі визначається за формулою

$$p_{\text{H}_2\text{O},\text{п.пш}} = p_s (1 - M_{p,p}), \text{ Па,}$$

де p_s – тиск насиченої водяної пари при температурі краплі, Па; $M_{p,p}$ – мольна частка розчинених речовин та іонів у розчині.

Аналогічно визначається тиск на поверхні меніску в капілярах твердого кістяка. Коли вологість матеріалу менше, ніж його максимальна гігроскопічна вологість, то парціальний тиск водяної пари над поверхнею розчину у першому наближенні дорівнює

$$p_{\text{п.пш}} = p'_{\text{п.пш}} x_v / x_{r,c}, \text{ Па,}$$

де $p'_{\text{п.пш}}$ – парціальний тиск водяної пари у пограничному шарі краплі при вологості більше максимальної гігроскопічної, Па; x_v – масова частка води у краплі, кг/кг; $x_{r,c}$ – максимальна гігроскопічна вологість краплі, кг/кг.

Температура газу. У робочому об'ємі хімічного реактора відбувається конвективний теплообмін між газом та краплями. Теплова енергія газу, що передається, витрачається на нагрів крапель та на випаровування води з них. Диференціальне рівняння, що описує змінення теплової енергії газу, має вигляд

$$c_r m_r (dT_r/dt) = - (Q_k + h_{v,p} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} M_v V_p + Q_{ct}),$$

де c_r – теплоємність газу, Дж/(кг·К); m_r – питома маса газу у елементарному об'ємі, кг/м³; T_r – температура модельного газу, К; t – час, с; Q_k – тепловий потік між газом і краплями, Вт; $h_{v,p}$ – ентальпія водяної пари, Дж/кг; $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ – об'ємна (відносно рідини)

швидкість випаровування води, кмоль/(м³·с); M_В — молярна маса води, кг/кмоль; V_р — об'єм рідини у елементарному об'ємі, м³; Q_{ст} — тепловий потік між газом і стінкою реактора, Вт.

Температура краплі. Змінення теплової енергії крапель описується диференціальним рівнянням

$$c_k m_k (dT_k/dt) = Q_k + (h_{в,п} + r_v) r_{H_2O} M_B V_p,$$

де c_к — теплоємність розчину у краплі, Дж/(кг·К); m_к — питома маса крапель у елементарному об'ємі, кг/м³; T_к — температура краплі, К; t — час, с; Q_к — тепловий потік між газом та краплями, Вт; h_{в,п} — ентальпія водяної пари, Дж/кг; r_в — скрита теплота пароутворення води, Дж/кг; r_{H₂O} — об'ємна (відносно рідини) швидкість випаровування води, кмоль/(м³·с); M_В — молярна маса води, кг/кмоль; V_р — об'єм рідини у елементарному об'ємі, м³.

Тепловий потік між газом та краплями дорівнює

$$Q_k = \alpha (T_g - T_k) S_k, \text{ Вт},$$

де α — коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м²·К); T_г — температура модельного газу, К; T_к — температура рідини у краплі, К; S_к — площа поверхні крапель у елементарному об'ємі, м².

Коефіцієнт тепловіддачі дорівнює

$$\alpha = Nu \lambda_g / d_k, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}),$$

де Nu — число Нуссельта; λ_г — коефіцієнт теплопровідності газів, Вт/(м·К).

Величина числа Нуссельта визначається за співвідношенням

$$Nu = 2 + 0,51 Re^{0,52} Pr^{0,33},$$

де Re — число Рейнольдса; Pr — число Прандтля.

Числа Рейнольдса та Прандтля визначаються співвідношеннями

$$Re = \rho_g d_k |u_g - u_k| / \mu_g;$$

$$Pr = \mu_g c_g / \lambda_g,$$

де ρ_г — густина газу, кг/м³; d_к — середній розмір крапель, м; u_г — середня швидкість газу, м/с; u_к — середня швидкість крапель, м/с; μ_г — коефіцієнт динамічної в'язкості газу, Па·с.

Тепловий потік між газом та стінками реактора дорівнює

$$Q_{ст} = \alpha (T_g - T_{ст}) S_{ст}, \text{ Вт},$$

де α — коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м²·К); T_г — температура модельного газу, К; T_{ст} — температура стінки, К; S_{ст} — площа поверхні стінки у межах елементарного об'єму, м².

Коефіцієнт тепловіддачі дорівнює

$$\alpha = Nu \lambda_g / d_p, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}),$$

де Nu — число Нуссельта; λ_г — коефіцієнт теплопровідності газу, Вт/(м·К); d_р — діаметр реактора, м.

Число Нуссельта визначається за співвідношенням

$$Nu = 2 + 0,55 Re^{0,5} Pr^{0,33}.$$

Числа Рейнольдса та Прандтля визначаються співвідношеннями

$$Re = \rho_g d_p u_g / \mu_g;$$

$$Pr = \mu_g c_g / \lambda_g,$$

де ρ_г — густина газу, кг/м³; d_р — діаметр реактора, м; u_г — середня швидкість газу, м/с; μ_г — коефіцієнт динамічної в'язкості газу, Па·с; c_г — теплоємність газу, Дж/(кг·К); λ_г — коефіцієнт теплопровідності газу, Вт/(м·К).

Швидкість краплі. Оскільки розчин сорбенту подається у потік газу за допомогою форсунки, то крапля на виході з форсунки має значну швидкість відносно газу. В залежності від конструкції форсунки вона може коливатись від 40 до 80 м/с, а деколи й більше [10]. Аналіз сил, які діють на краплю у потоці газу, дає можливість передбачити, що рух краплі визначається тільки силою аеродинамічного опору. Змінення швидкості краплі описується диференціальним рівнянням

$$m_k (du/dt) = \zeta \rho_g (\pi d_k^2 / 8) (u_g - u_k) |u_g - u_k|,$$

де m_к — маса краплі, кг; u_к — середня швидкість крапель, м/с; u_г — середня швидкість газу, м/с; d_к — середній розмір крапель, м; ρ_г — густина газу, кг/м³; ζ — коефіцієнт аеродинамічного опору; t — час, с.

Коефіцієнт аеродинамічного опору визначається як функція критерію Рейнольдса. При значеннях числа Рейнольдса 2 < Re ≤ 500 величина коефіцієнта аеродинамічного опору дорівнює [9, 11]:

$$\zeta = 18,5 (Re)^{-0,6},$$

а при числах Re ≤ 2,0

$$\zeta = 24 / \text{Re}.$$

Критерій Рейнольдса визначається за формулою

$$\text{Re} = \rho_{\text{г}} d_{\text{к}} |u_{\text{г}} - u_{\text{к}}| / \mu_{\text{г}},$$

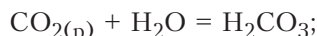
де $\rho_{\text{г}}$ — густина газу, кг/м³; $u_{\text{г}}$ — середня швидкість газу, м/с; $u_{\text{к}}$ — середня швидкість крапель, м/с; $d_{\text{к}}$ — середній розмір крапель, м; $\mu_{\text{г}}$ — коефіцієнт динамічної в'язкості газу, Па·с.

Хімічні реакції у розчині. У «напів-сухий» аміачній системі десульфуризації газів складний ряд кінетичних та рівноважних процесів описується хімічними реакціями, які відбуваються у розчині. Математична модель хімічного реактора враховує наведені нижче групи реакцій.

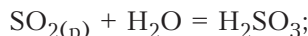
Дисоціація води:



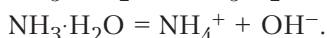
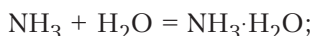
Утворення й дисоціація вуглецевої кислоти:



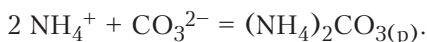
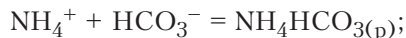
Утворення й дисоціація сірчистої кислоти:



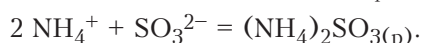
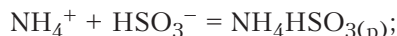
Утворення й дисоціація гідрату аміаку:



Утворення карбонатів:



Утворення сульфатів:



Утворення сульфатів:



Склад розчину залежить від хімічних реакцій у ньому та визначається концентраціями

таких іонів та сполук: H^+ , OH^- , $\text{CO}_{2(\text{р})}$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{SO}_{2(\text{р})}$, H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{O}_{2(\text{р})}$, $\text{NH}_{3(\text{р})}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4^+ , $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{р})$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{р})$, $\text{NH}_4\text{HSO}_3(\text{р})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{р})$, $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{р})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{р})$. При визначенні складу розчину система рівнянь включає рівняння закону діючих мас для хімічних реакцій, які наведено вище. Наприклад, рівняння для хімічної реакції $a \text{A} + b \text{B} = c \text{C} + d \text{D}$ має вигляд $[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d - [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \cdot K_{\text{р}} = 0$, де $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$, $[\text{D}]$ — концентрації розчинених сполук; a , b , c , d — стехіометричні коефіцієнти. Через ентальпії й ентропії сполук та іонів, що беруть участь у кожній хімічній реакції, розраховуються константи рівноваги $K_{\text{р}}$.

Для розчину система з рівнянь закону діючих мас доповнюється рівняннями збереження (балансів):

- електричного заряду;
- кількості атомів вуглецю у сполуках;
- кількості атомів сірки у сполуках;
- кількості атомів кисню у сполуках;
- кількості атомів азоту у сполуках.

Концентрації розчинених сполук вираховуються на кожному кроці за часом шляхом рішення системи нелінійних алгебраїчних рівнянь, що складені у відповідності до закону діючих мас, та лінійних алгебраїчних рівнянь, що складені у відповідності до закону збереження електричного заряду та кількості атомів вуглецю, сірки, кисню й азоту у сполуках. Перенос маси на границі газ — рідина розраховується на кожному кроці за часом. Сумарні концентрації сполук вуглецю, сірки, кисню й азоту визначаються на основі аналізу хімії рідкої фази та вмісту індивідуальних газів у газовому середовищі.

Розчинені сполуки утворюються з наявних у розчині індивідуальних газів. Загальна концентрація залежить від швидкості абсорбції та десорбції, а також від часу перебування крапель у газовому потоці. Одночасно з цим із розчину випаровується вода, що підвищує концентрацію сполук у розчині. Якщо в результаті цих протилежних явищ концентрація продуктів у розчині зростає до стану насичення, то їх надлишок переходить у тверду фазу (осад). Змінення сумарних концентрацій розчинених сполук вуглецю, сірки, кисню й азоту описується відповідними диференціальними рівняннями.

Прийнято, що крапельний реактор є реактором ідеального витиснення, тобто елементарний об'єм (поперечний шар) газу рухається поступово вздовж газового тракту реактора. Розрахунки показали, що через 0,1–0,2 с швидкість крапель стає близькою до швидкості газу. Таким чином, можна припустити, що в

об'ємі разом з газом синхронно рухаються й краплі розчину. Така модель реактора дає змогу вирішувати задачу у лагранжевій системі координат, яка потребує менших ресурсів обчислювальної системи.

Відповідність математичної моделі

реальному процесу визначена порівнянням розрахованих робочих параметрів хімічного реактора з експериментальними даними, які отримані при проведенні фізичних експериментів на науково-дослідній установці, що реалізує напівсухий метод десульфуризації газу. Для порівняння обрано п'ять експериментів, у яких газову суміш атмосферного повітря й діоксиду сірки використано як модельний газ. Вміст SO₂ у газі на вході у хімічний реактор варіювався від 260 до 1000 млн⁻¹. У реактор газова суміш подавалася з середньою температурою 99 °С при абсолютному тиску 98659 Па. Як реагент був використаний аміак, витрата якого становила 0,2–1 г/м³ у залежності від початкового вмісту діоксиду сірки у модельному газі.

Робоча зона хімічного реактора є циліндром з внутрішнім діаметром 0,316 м та висотою 2,6 м. Модельний газ подається зверху через конічний дифузор з діаметром вхідного отвору 0,180 м. Очищений від діоксиду сірки газ виводиться з реактора через конічний конфузор з діаметром вихідного отвору 0,120 м.

Повітря само є сумішшю газів. Склад сухого повітря отримано з роботи [12]. Вміст вологи у сухому повітрі прийнято рівним 10 г/кг. У таблиці наведені витрати газу, води й аміаку та характерні робочі параметри процесу у хімічному реакторі при проведенні різних експериментів на науково-дослідній установці.

Упродовж експериментів вимірювався вміст діоксиду сірки й кисню у газі на виході з хімічного реактора та розподіл температури потоку газу та стінки вздовж реактора. На рис.1 показано порівняння розрахованих за математичною моделлю параметрів з експериментальними даними на виході з реактора. Штриховими лініями позначено діапазон ± 5 %

Характерні параметри експериментів 1–5

Параметр	1	2	3	4	5
Початковий вміст SO ₂ , млн ⁻¹	260	600	600	850	1000
Витрата модельного газу, м ³ /с	0,0427	0,0423	0,0421	0,0276	0,0214
Питома витрата води для розчину, г/м ³	39,778	40,150	40,323	61,386	79,229
Питома витрата аміаку, г/м ³	0,1963	0,5033	0,5054	0,7694	0,9931
Мольне співвідношення NH ₃ /SO ₂	1,3798	1,5459	1,5364	1,6503	1,7779
Температура газу на вході, °С	100,4	96,8	95,4	95,4	88,7
Температура газу на виході, °С	53,9	33,3	35,5	37,9	34,6
Вміст діоксиду сірки на виході, млн ⁻¹	54	180	179	215	239

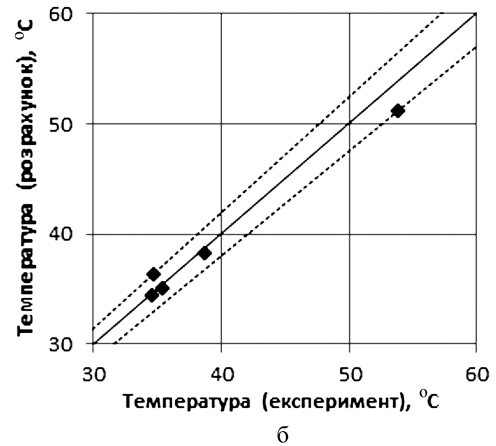
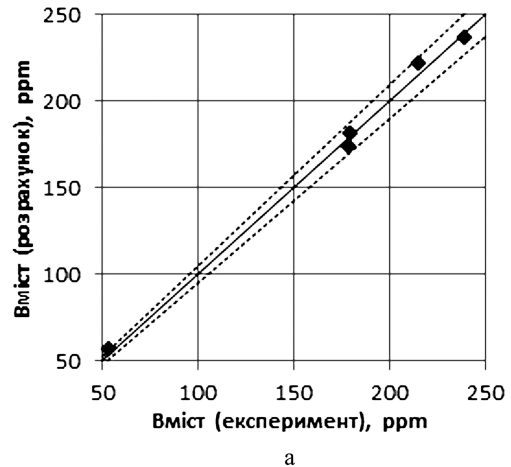


Рис.1. Порівняння результатів розрахунку вміст діоксиду сірки (а) та температури газу (б) з експериментальними даними.

відхилення від точного збігу значень (суцільна лінія). На рис.1, а порівняно значення на виході з хімічного реактора вмісту діоксиду сірки в очищеному газі, на рис.1, б – температури газу.

З рис.1 видно, що значення порівнюваних параметрів близькі та не виходять за межі контрольного «коридору». Це підтверджує задовільне описання математичною моделлю хімічних та тепло-

масообмінних процесів, які відбуваються у напівсухому крапельному хімічному реакторі для видалення діоксиду сірки з модельного газу.

За описаною вище й перевіреною математичною моделлю проведено числові дослідження процесів у хімічному реакторі. Всі розрахунки виконано при постійній об'ємній витраті модельного газу

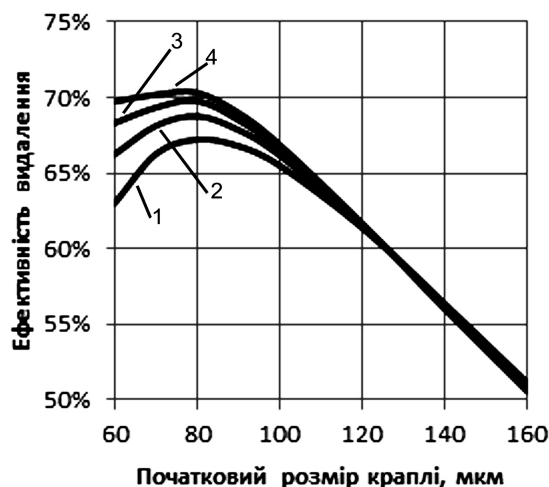


Рис.2. Ефективність видалення діоксиду сірки при його різному початковому вмісті, млн⁻¹: 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000; 4 – 1200.

0,042 м³/с (0,031 нм³/с) з вхідною температурою 100 °С. Така витрата газу дозволяє краплям розчину знаходитися у робочому об'ємі реактора на протязі 5,1–5,5 с, майже як у фізичних експериментах. Початковий вміст діоксиду сірки у модельному газі обрано з урахуванням можливого вмісту у реальних димових газах – 600–1200 млн⁻¹. Початкова кількість аміаку у розчині прийнята відповідно до мольного співвідношення NH₃/SO₂ рівним 1,6. Математична модель описує монодисперсний потік крапель, тому розрахунки проведено для розмірів крапель у діапазоні 60–160 мкм, у якому знаходяться розміри крапель реального полідисперсного потоку.

Числові дослідження проведено з метою виявлення впливу робочих параметрів на ефективність процесу видалення діоксиду сірки з модельного газу. Перша серія розрахунків виконана при питомій витраті води для розчину 29 г/нм³. Така витрата води прийнята, виходячи з того, щоб краплі розміром 60 мкм висохли саме при виході з хімічного реактора. На рис.2 показано залежності ефективності видалення діоксиду сірки від початкового розміру крапель розчину аміаку при різному початковому вмісті SO₂ у модельному газі.

Розрахунки показали, що існує екстремум ефективності видалення діоксиду сірки, коли розмір крапель дорівнює 80 мкм. Максимум ефективності пояснюється оптимальним співвідношенням швидкості абсорбції та швидкості випаровування рідини з крапель, які залежать від багатьох факторів, у тому числі від площі поверхні краплі, тобто від сумарної площі розділу фаз. На рис.2 видно, що зі збільшенням початкового вмісту діоксиду сірки

у модельному газі підвищується ефективність його видалення. Це відбувається завдяки прискоренню абсорбції через більшу рушійну силу процесу абсорбції SO₂ у розчин. Збільшення розміру крапель зменшує їх сумарну площу поверхні та, відповідно, швидкість випаровування. Інтенсивність випаровування впливає на кінцеву температуру газу, тому вона від 43 °С для крапель розміром 60 мкм підвищується до 67 °С для крапель розміром 160 мкм. Спостерігається малий вплив початкового вмісту SO₂ на ефективність. Більш того, для крапель більших за 110 мкм вплив майже зникає. Окрім того, відбувається нівелювання максимуму ефективності для крапель менших за 80 мкм, що пояснюється більшим впливом рушійної сили абсорбції, ніж сумарної площі поверхні крапель.

Друга серія розрахунків виконана при збільшеній питомій витраті води для розчину – 35 та 40 г/нм³. Початковий вміст діоксиду сірки прийнято постійним – 600 млн⁻¹. Занадто велика витрата води не рекомендується при напівсухому методі видалення діоксиду сірки. По-перше, температура газу у робочому об'ємі реактора буде нижче температури «точки роси». По-друге, на виході з реактора неможливо отримати сухі продукти хімічних реакцій через неповне випаровування води з крапель. Тим не менш, така ситуація може скластися у реальних умовах роботи хімічного реактора. На рис.3 показано залежності ефективності видалення SO₂ з модельного газу від початкового розміру крапель при різній питомій витраті води для розчину аміаку.

За розрахунками виявлено, що збільшення витрати води для розчину призводить до значного зростання ефективності видалення діокси-

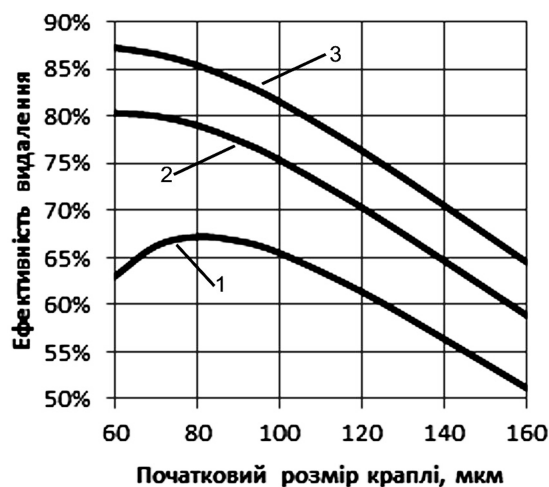


Рис.3. Ефективність видалення діоксиду сірки при різній питомій витраті води, г/нм³: 1 – 29; 2 – 35; 3 – 40.

ду сірки. Пояснення цьому факту таке. При певних концентраціях у розчині катіонів амонію NH_4^+ та аніонів HSO_3^- переважно утворюється гідросульфід амонію та майже вдвічі менше цільового продукту хімічних реакцій — сульфату амонію — тому, що за стехіометрією для утворення першої сполуки потрібний один катіон амонію, а для утворення другої — два. Таким чином, відповідно до закону діючих мас швидше утворюється гідросульфід амонію ніж сульфат. Окрім того, при надмірній витраті води температура газу на виході з реактора на 10–15 °С менше температури «точки роси» і тільки при розмірі крапель більше 130 мкм вона перевищує її на 5–10 °С, але при цьому ефективність видалення не перевищує 51–74 %. Усі кінцеві продукти хімічних реакцій у краплі знаходяться у розчиненому стані, та їх концентрації далекі від насичення.

Висновки

Математична модель напівсухого хімічного реактора задовільно описує хімічні й тепломасообмінні процеси, які відбуваються при видаленні діоксиду сірки з модельного газу. Контрольні параметри на виході реактора (вміст діоксиду сірки та температура газу) враховуються з похибкою не більше 5 %. До складу модельного газу входять такі самі індивідуальні гази (CO_2 , SO_2 , O_2), як до складу реальних димових газів. Таким чином, модель придатна для проведення числових досліджень промислових установок для десульфурізації димових газів.

У результаті виконаних досліджень виявлено вплив вихідних параметрів процесу на його робочі характеристики взагалі та на ефективність видалення діоксиду сірки з модельного газу, зокрема. Так, ефективність видалення зростає при зменшенні початкового розміру крапель розчину та при збільшенні вмісту діоксиду сірки та питомої витрати води для розчину на вході у робочу зону хімічного реактора.

Краплі розчину з початковим розміром 60–160 мкм при різниці швидкостей крапель та газу на вході у реактор приблизно 60 м/с вже через 100–200 мс рухаються майже зі швидкістю газу. Це означає, що основним механізмом масообміну між рідкою та газовою фазами є дифузійний, тому саме він визначає інтенсивність процесів абсорбції та випаровування у хімічному реакторі з напівсухим методом видалення діоксиду сірки.

Надмірна витрата води призводить до зниження температури газу у робочому об'ємі реактора менше температури «точки роси» та до того, що продукти хімічних реакцій знаходяться у розчиненому, а не у сухому стані.

Автори висловлюють подяку Вольчину І.А., Воловику О.В., Карацубі А.С., Мезіну С.В. та Руденко Л.М. за надані експериментальні дані, які було використано при визначенні відповідності математичної моделі хімічного реактора, а також за активну участь в обговоренні матеріалів даної роботи та висловлені зауваження.

Список літератури

1. Коломієць О.М. Мокрий барботажний хімічний реактор ДДГ : Математична модель // Енергетика та електрифікація. — 2012. — № 4. — С. 12–18.
2. Коломієць О.М. Мокрий барботажний хімічний реактор ДДГ : Числові експерименти // Енергетика та електрифікація. — 2014. — № 6. — С. 47–51.
3. Вольчин І.А., Карацуба А.С., Коломієць О.М. Математичне моделювання напівсухого методу сіркоочищення // Енергетика та електрифікація. — 2005. — № 8. — С. 45–49.
4. Dou B.L., Pan, W.G., Jin Q., Wang W.H., Li Y. // Energy Conversion and Management. — 2009. — Vol. 50. — P. 2547–2553.
5. Lin C., Zhang J.Y. Enhancement factor of gas absorption in gas-liquid-solid three-phase reaction system accompanied by solid dissolution [C] // Advances in Separation Science and Technology. — Beijing : China Environmental Science Press, 1998. — P. 606–610.
6. Warych J., Szymanowski M. // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2001. — Vol. 40. — P. 2597–2605.
7. Gerbec M., Stergarsek A., Kocjancic R. // Computers in Chemical Engineering. — 1995. — Vol. 19. — P. 283–286.
8. Сурис А.Л. Плазмохимические процессы и аппараты. — М. : Химия, 1989. — 304 с.
9. Муштаев В.И., Ульянов В.М., Тимонин А.С. Сушка в условиях пневмотранспорта. — М. : Химия, 1984. — 230 с.
10. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыления жидкостей. — М. : Химия, 1984.
11. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М. : Госхимиздат, 1960. — 829 с.
12. Бурцев С.И., Цветков Ю.П. Влажный воздух. Состав и свойства : Учеб. пособие. — СПб. : Санкт-Петербургская Гос. академия холода и пищевых технологий, 1998. — 146 с.

Коломиец А.М., канд. техн. наук, Ясинецкий А.А.

Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев

ул. Андреевская, 19, 04070 Киев, Украина, e-mail: ceti@i.kiev.ua

Моделирование полусухого аммиачного метода удаления диоксида серы

Представлена математическая модель процессов в химическом реакторе, который воплощает полусухой аммиачный метод удаления SO_2 из смеси индивидуальных газов. Соответствие модели реальному процессу проверено сравнением результатов расчетов с данными физических экспериментов. Изложены результаты численного моделирования процессов в реакторе. Выявлено влияние исходных параметров процесса на его рабочие характеристики в целом и на эффективность удаления диоксида серы из модельного газа. На основе анализа рассчитанных рабочих характеристик процесса можно определить оптимальные параметры работы реактора на разных режимах. *Библ. 12, рис. 3, табл. 1.*

Ключевые слова: десульфуризация, аммиак, реактор.

Kolomiets A.M., Candidate of Technical Science, Yasinetskiy A.A.

Coal Energy Technology Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev

19, Andriyos'ka Str., 04070 Kiev, Ukraine, e-mail: ceti@i.kiev.ua

Modeling of Semi-Dry Ammonia Method of Removing Sulfur Dioxide

A mathematical model of the processes in the chemical reactor, which embodies semi-dry ammonia method of sulfur dioxide removal from a mixture of individual gases, is presents. Match of model to the real process is checked by comparing the calculation results with experimental data. In this article presents the results of numerical modeling of processes in the reactor. As a result of the research revealed the influence of the initial process parameters for its performance in general, and the efficiency of sulfur dioxide removal from the gas model in particular. Based on the analysis of the calculated performance of the process can determine the optimum operating parameters of the reactor in the different modes. *Bibl. 12, Fig. 3, Table 1.*

Key words: desulphurization, ammonia, reactor.

References

1. Kolomijec' O.M. Mokryj barbotazhnyj himichnyj reaktor DDG : Matematychna model'. *Energetyka ta elektrifikacija*, 2012, (4), pp. 12–18. (Ukr.)
2. Kolomijec' O.M. Mokryj barbotazhnyj himichnyj reaktor DDG : Chyslovi eksperymenty. *Energetyka ta elektrifikacija*, 2014, (6), pp. 47–51. (Ukr.)
3. Vol'chyn I.A., Karacuba A.S., Kolomijec' O.M. Matematychna modeljuvannja napivsuhogogo metodu sirkoochysshennja. *Energetyka ta elektrifikacija*, 2005, (8), pp. 45–49. (Ukr.)
4. Dou B.L., Pan W.G., Jin Q., Wang W.H., Li Y. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50, pp. 2547–2553.
5. Lin C., Zhang J.Y. Enhancement factor of gas absorption in gas-liquid-solid three-phase reaction system accompanied by solid dissolution [C]. *Advances in Separation Science and Technology*; Beijing : China Environmental Science Press, 1998, pp. 606–610.
6. Warych J., Szymanowski M. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40, pp. 2597–2605.
7. Gerbec M., Stergarsek A., Kocjancic R. *Computers in Chemical Engineering*, 1995, 19, pp.283–286.
8. Suryas A.L. Plazmohymycheskye processy y apparaty. Moscow : Hymyja, 1989, 304 p. (Rus.)
9. Mushtaev V.Y., Ul'janov V.M., Tymonyn A.S. Sushka v uslovyjah pnevmotransporta. Moscow : Hymyja, 1984, 230 p. (Rus.)
10. Pazhy D.G., Galustov V.S. Osnovy tehnyky raspylenija zhydkostej. Moscow : Hymyja, 1984. (Rus.)
11. Kasatkyn A.G. Osnovnye processy i apparaty hymycheskoj tehnologyy. Moscow : Goshymyzdat, 1960, 829 p. (Rus.)
12. Burcev S.Y., Cvetkov Yu.P. Vlazhnyj vozduh. Sostav y svojstva. SPb. : Sankt-Peterburgskaja gosudarstvennaja akademija holoda i pishhevnyh tehnologijT, 1998, 146 p. (Rus.)

Received November 3, 2015