

7. Afanasyev V.V., Kovalev V.G., Tarasov V.A. [The know-hows of a gasification of solid fuel], *Vestnik Chuvashskogo Universiteta*, 2010, (3), pp. 194–205. (Rus.)
8. Romanov A.D., Martyanov M.A., Martyanov A.R. [High Temperature Methane Oxy-Pyrolysis and Carbon Dioxide Conversion], *Alternative Energy and Ecology*, 2011, (5), pp. 12–13.
9. Oraylo O.G., Sobchenko V.V., Negoda O.A. Certain of subject to passing steam gasification of sawdust in fluidized bed // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2013, 2/8, pp. 20–22. (Ukr.)
10. Kolesnik V.V., Orlyk V.N., Zhovtyansky VA., Nevzglyad I.O. [Thermodynamic fundamentals of carbon conversion for the production of synthesis gas specified composition with the use of plasma technology], *Energotekhnologii i resursoberezeniye [Energy Technology and Resource Saving]*, 2013, (2), pp. 17–24. (Rus.)
11. Kontsevov A.L., Kontsevov S.A., Veselska L.L. [The methodology of thermodynamic calculation of gasification of liquid hydrocarbons], *Visnyk NTU «KhPI»*, *Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya*, 2013. (47), pp. 69–77. (Ukr.)
12. Naumov A.V. [Equilibrium reactions of methane synthesis: to the question abiogenous origin of hydrocarbons], *Materials of the annual conference, dedicated to the Day of volcanologist «Volcanism and related processes»*, Petropavlovsk-Kamchatskij : Institut vulkanologii i seysmologii DVO RAN, 2014, pp. 290–295. (Rus.)
13. FactWeb, free access to the thermochemical software and Fact compound databases. — Rezhim dostupu: http://www.crct.polymtl.ca/fact_web.php
14. Guertler W. Zur Fortentwicklung der Konstitutionsforschungen bei ternaeren Systemen, *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie*, 6 June 1926, pp. 439–455. (DE)
15. Masing G. [Ternary systems], Leningrad, Moscow : Metallurgiya, 1935, pp. 143. (Rus.)
16. Zakharov A.M. [Diagrams of binary and ternary systems], Moscow : Metallurgiya, 1978, 296 p. (Rus.)

Received November 16, 2015

УДК 546.226-325.66.048

Гелеш А.Б., канд. техн. наук

Національний університет «Львівська політехніка», Львів

вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна, e-mail: gelesh75@gmail.com

Інтенсифікація процесів тепло- та масообміну у системі «крапля сульфатної кислоти — нагрітий газ». Вибір ефективного апарата для випарювання низькоконцентрованих розчинів H_2SO_4

Розглянуто умови тепло- та масообміну краплі сульфатної кислоти, яка рухається в газовому потоці. Встановлено, що в межах досліджуваних параметрів більшість крапель залишається аеродинамічно стійкими. Досліджено вплив інтенсифікуючих чинників (початкових температури та швидкості краплі) на випарювання одиначної краплі. Показано, що випарювання розчинів сульфатної кислоти у порожнистих колонних апаратах є низькоефективним. Теоретично обгрунтовано технологічно доцільний режим випарювання. Показано, що багатократне диспергування рідини та високі значення відносної швидкості крапель значно скорочують тривалість випарювання. Одержано математичні залежності для розрахунку показників процесів тепло- та масовіддачі у системі «крапля сульфатної кислоти — нагрітий газ». Обгрунтовано вибір ефективного апарата для випарювання розчинів сульфатної кислоти. Запропоновано нові технічні рішення, які дають змогу ефективно рекуперувати енергію низькотемпературних газових викидів та утилізувати гідролізну сульфатну кислоту. *Бібл. 10, рис. 2, табл. 6.*

Ключові слова: гідролізна сульфатна кислота, випарювання, викидні гази, математичне моделювання.

Постановка задачі

У багатьох технологічних процесах, зокрема, у виробництві пігментного титану (IV) оксиду одержуються значні обсяги низькоконцентрованих розчинів сульфатної кислоти [1, 2]. Україна має два підприємства з виробництва пігментного TiO_2 сульфатним методом сумарною потужністю 160 тис. т (приблизно 50 % загальної потужності всіх виробництв Східної Європи та 2–3 % світового виробництва) [3]. У процесі виробництва 1 т TiO_2 утворюється 5–6 т гідролізної сульфатної кислоти (18–25 % H_2SO_4 , 5–6,5 % FeSO_4 тощо), яку практично не переробляють, а скидають у хвостосховище, що призводить до екологічних негараздів та втрат кислоти.

Наведене вище зумовлює актуальність утилізації зазначених розчинів та повернення сульфатної кислоти у сферу промислового виробництва.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Найпоширенішим методом концентрування розчинів сульфатної кислоти є їхнє випарювання в установках з поверхневим теплообміном, в яких енергоносієм є природний газ [1]. Недоліками цих установок є висока собівартість процесу та корозійна активність гарячих розчинів сульфатної кислоти [4].

У роботах [5, 6] теоретично обґрунтовано та практично підтверджено доцільність утилізації розчинів гідролізної сульфатної кислоти випарюванням за безпосереднього контакту з викидними гарячими газами виробництв пігментного титану (IV) оксиду. Застосування цього способу дасть змогу значно здешевити випарювання та рекуперувати теплоту викидних газів. У результаті реалізації проекту можна одержати 55–70 %-у H_2SO_4 , яка відповідає вимогам виробництв мінеральних добрив (концентрація $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 55$ %, вміст сполук Феруму $\leq 0,5$ %).

Дисперговані розчини сульфатної кислоти – це сукупність краплин широкого спектру розмірів та швидкостей, які рухаються у потоці гарячого газу. Внаслідок зазначеного математичний опис цієї динамічної системи викликає значні труднощі. Зазвичай з метою спрощення та максимально коректного опису процесу за об'єкт досліджень приймають одиничну краплю, яка рухається у газовому потоці. У роботі [4] описано математичну модель «крапля сульфатної кислоти – нагрітий газ», яка дає змогу з достатньою точністю розрахувати масу, температуру, швидкість та координати краплі у будь-який момент часу.

Найпоширенішим апаратом, в якому легко реалізувати випарювання диспергованих розчинів H_2SO_4 за безпосереднього контакту з нагрітими газами, є порожнистий розпилюючий апарат колонного типу. У цьому апараті випарювання води з поверхні крапель відбувається під час їх вільного падіння газом-теплоносієм. У роботі [7], використавши вищезазначену математичну модель [4], розрахували випарювання краплі в режимі вільного падіння. Результати розрахунків показали невисоку інтенсивність випарювання.

Мета роботи – встановлення технологічно доцільного режиму випарювання та вибір відповідного апарату.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання: теоретично проаналізувати вплив фізичних факторів на аеродинамічну стійкість краплі та інтенсивність випарювання; одержати математичні залежності для розрахунку показників процесів тепло- та масовіддачі у системі «крапля сульфатної кислоти – нагрітий газ»; встановити технологічно доцільний режим випарювання; вибрати ефективний апарат для його реалізації.

Теоретична частина

У процесі руху краплі під впливом опору газу може відбуватися її деформація та самовільне руйнування, тому на першому етапі необхідно оцінити стійкість краплі в досліджуваних умовах. Аеродинамічний вплив газу на стійкість краплі оцінюють величиною критерію Вебера [8]:

$$We = (\rho_1 u^2 d_2) / (2 \sigma_2), \quad (1)$$

де ρ_1 – густина газу, кг/м^3 ; u – відносна швидкість краплі, м/с (для протитечію руху $u = v_1 + v_2$, де v_1, v_2 – швидкості газу та краплі відповідно); d_2 – діаметр краплі, м ; σ_2 – коефіцієнт поверхневого натягу рідини, Н/м .

Краплі починають руйнуватися за умови, що величина We перевищить критичне значення. Простий самовільний поділ краплі на 2–4 частини відбувається за таких умов [9]:

$$4 \leq We_{\text{кр}} \leq 20; 0,1 \leq We \cdot Re^{-0,5} \leq 0,8, \quad (2)$$

де Re – критерій Рейнольдса, $Re = (d_2 \rho_1 u) / \mu_1$; μ_1 – коефіцієнт динамічної в'язкості газу, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

Для розрахунків інтенсивності випарювання використовували розроблену модель «крапля сульфатної кислоти – нагрітий газ» [4]. Нижче наведено умови, допущення та головні математичні залежності цієї моделі.

З метою спрощення розрахунків прийняли, що крапля має сферичну форму та під час руху

вона не деформується та не пульсує; не зазнає вторинного подрібнення; шар водяної пари навколо краплі є насиченим та її парціальний тиск визначається температурою краплі та концентрацією кислоти; температура в ядрі газового потоку та вміст водяної пари у ньому не змінюються; передача теплоти відбувається внаслідок конвекції; термічний опір у рідкій фазі практично відсутній; швидкість прогрівання чи охолодження краплі визначається інтенсивністю зовнішнього тепло- та масоперенесення, а температура всіх точок краплі однакова.

Тепловий потік від газового середовища до краплі (Φ , Вт) розраховували за таким рівнянням:

$$\Phi = K f_2 \Delta T = K \pi d_2^2 f_2 (T_1 - T_2), \quad (3)$$

де K — коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м²·К); f_2 — поверхня теплообміну (поверхня краплі), $f_2 = \pi d_2^2$, м²; ΔT — різниця температур (рушійна сила процесу теплообміну), К; T_1 , T_2 — температури газу та краплі, К.

Одержана краплею теплота витрачається на її нагрівання (Φ' , Вт) та випаровування (Φ'' , Вт). Ці теплові потоки визначали за такими рівняннями:

$$\Phi = \Phi' + \Phi''; \quad (4)$$

$$\Phi' = m_2 c_2 \Delta T_2 / \Delta t; \quad (5)$$

$$\Phi'' = r_3 K_D \pi d_2^2 M_3 [(p_{3,0}/T_2) - (p_{3,\infty}/T_1)] / R, \quad (6)$$

де m_2 — маса краплі, кг; c_2 — питома теплоємність розчину кислоти, Дж/(кг·К); ΔT_2 — зміна температури краплі, К; Δt — інтервал часу, с; r_3 — питома теплота пароутворення води, Дж/кг; K_D — коефіцієнт масовіддачі, м/с; ΔC_3 — різниця концентрацій водяної пари (рушійна сила процесу), кг/м³; M_3 — молекулярна маса води, $M_3 = 0,018$ кг/моль; $p_{3,0}$, $p_{3,\infty}$ — парціальні тиски водяної пари на поверхні краплі та в ядрі потоку; R — універсальна газова постійна, $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Використовуючи рівняння (3)–(6), можна розрахувати швидкість випаровування одиничної краплі (I , кг/с):

$$I = \Delta m_2 / \Delta t = \Phi'' / r_3 = (\Phi - \Phi') / r_3 = K_D \pi d_2^2 M_3 [(p_{3,0}/T_2) - (p_{3,\infty}/T_1)] / R, \quad (7)$$

де Δm_2 — зміна маси краплі, кг; Δt — інтервал часу, с.

Інтенсивність випарювання буде добре корелюватися із швидкістю випаровування одиничної краплі, проте швидкість випаровування

краплі є величиною змінною у часі, а тому для характеристики інтенсивності процесу як технологічного показника доцільно використовувати час контактування краплі з гарячим газом τ (час випарювання). Під цим інтегральним показником розуміють суму часу нагрівання краплі τ' до температури початку випаровування T_2' та тривалості випаровування краплі τ'' :

$$\tau = \tau' + \tau''. \quad (8)$$

Час випаровування залежить від заданої кінцевої концентрації кислоти $C_{2(N)}$. Наприкінці випарювання крапля досягає температури T_2'' .

Нагрівання краплі та її випаровування відбуваються паралельно у досить вузькому часовому діапазоні, тому умовно прийняли, що початок випаровування краплі починається у момент, коли 80 % теплоти, яку передає краплі газ (Φ), витрачається на випаровування: $\Phi'' = 0,8 \Phi$.

У роботі [7] вивели математичні залежності часу нагрівання та випаровування краплі, яка під дією сили тяжіння протигетійно рухається у потоці гарячого повітря з початковими швидкістю та температурою 0 м/с та 293 К відповідно; швидкість повітря, температура та його вологовміст залишаються постійними та становлять 1 м/с, 373–773 К, $10,5 \cdot 10^{-3}$ кг/кг відповідно:

$$\tau_0' = 1,36 \cdot 10^4 d_{20}^{1,38} / \exp(0,0025 \Delta T_{1-2}); \quad (9)$$

$$\tau_0'' = 9 \cdot 10^5 \Delta C^{0,7} d_{20}^{1,35} / \Delta T_{1-2}, \quad (10)$$

де ΔT_{1-2} — середня рушійна сила процесів нагрівання та випаровування, К; ΔC — приріст концентрації H_2SO_4 , ($\Delta C = C_{2(N)} - C_{20}$), C_{20} , $C_{2(N)}$ — початкова та кінцева концентрації H_2SO_4 відповідно, %.

Температури краплі на початку T_2' та наприкінці стадії випаровування T_2'' за своєю суттю є температурами мокрого термометра розчинів кислоти з початковою C_{20} та кінцевими $C_{2(N)}$ концентраціями. У роботі [7] для розчинів кислоти з концентрацією $C_{20} = 20$ % та $C_{2(N)} = 70$ % та вищезазначених умов, виведено такі залежності:

$$T_2' = 12,8 \ln(\Delta T) + 248,6; \quad (11)$$

$$T_2'' = 20,5 \ln(\Delta T) + 260,3. \quad (12)$$

Методики проведення розрахунків

Розрахунки здійснювали за таких граничних умов: концентрація та температура кислоти 20 % та 293 К відповідно; газ-теплогосій — повітря, температура, вологовміст та

швидкість якого постійні та їх значення становлять 373–773 К, $10,5 \cdot 10^{-3}$ кг/кг та 1 м/с відповідно; початковий діаметр та швидкість краплі $(0,5-2,0) \cdot 10^{-3}$ м та 0–20 м/с відповідно; крапля та повітря рухаються протитечіно. Кінцевою умовою було досягнення краплею кислоти концентрації 70 %.

Розрахунок швидкості руху краплі та її переміщення здійснювали за числовим методом Ейлера. З метою забезпечення достатньої для практичних цілей точності розрахунку інтервал часу ($\Delta\tau$) прийняли 0,005 с. За малі проміжки часу рух краплі вважали рівноприскореним, масу краплі m_2 та її концентрацію C_2 у момент часу $\tau_{(N)} = \tau_{N-1} + \Delta\tau$ розраховували за такими формулами:

$$m_{2(N)} = m_{2(N-1)} - \Delta m_{2(N)}; \quad (13)$$

$$C_{2(N)} = C_{2(N-1)} m_{2(N-1)} / m_{2(N)}. \quad (14)$$

Розрахунок проводили N разів до досягнення необхідної концентрації кислоти (максимальне значення 70 % H_2SO_4). Час контактування краплі з потоком повітря становитиме

$$\tau = N \Delta\tau. \quad (15)$$

Вплив інтенсифікуючих чинників виражали через відносне зменшення часу контактування (δ , %) у порівнянні з τ_0 , який розраховано для краплі за рівняннями (8)–(10) [7]. Розрахунок відносного зменшення часу контактування визначали за формулою

$$\delta = [(\tau_0 - \tau) \cdot 100] / \tau_0. \quad (16)$$

Результати розрахунків

На першому етапі досліджень визначали умови стійкості крапель у межах досліджуваних значень діаметрів $(0,5-2,0) \cdot 10^{-3}$ м та температур крапель. Під час випарювання рухомої краплі параметри газу залишаються стабільними, змінюються лише її концентрація та температура. За умови, що швидкість та діаметр краплі фіксовані, критерій Вебера буде залежати тільки від поверхневого натягу розчину кислоти σ_2 (формула (1)). За таких умов максимального значення критерій We досягне за мінімального значення σ_2 , який є функцією температури та концентрації кислоти. Значення поверхневого натягу розчину кислоти зменшується із підвищенням температури краплі та зростає із збільшенням концентрації кислоти. У процесі тепло- та масообміну поверхневий натяг досягне мінімального значення σ_{min} за температури початку випаро-

вування T_2' , яку для вищезазначених умов розраховують за рівнянням (11), а значення поверхневого натягу кислоти розраховують за залежностями, які одержали у роботі [4].

Підставивши граничні значення критерію We з формули (2) у формулу (1) та зробивши математичне оброблення результатів розрахунків за методом найменших квадратів, вивели залежності для визначення значень критичних швидкостей краплі, м/с:

$$\begin{aligned} u_{кр1} &= 0,04 (T_1/d_2)^{0,5}; \\ u_{кр2} &= 0,09 (T_1/d_2)^{0,5}. \end{aligned} \quad (17)$$

Використовуючи залежності (17), можна оцінити максимальну швидкість краплі 20 %-ї сульфатної кислоти діаметром d_2 , з якою вона може рухатися не руйнуючись. Якщо відносна швидкість краплі $u \leq u_{кр1}$, то ймовірність поділу краплі дорівнює 0; у випадку $u_{кр1} \leq u \leq u_{кр2}$ вона зростає від 0 до 100 %; $u_{кр2} \leq u$ – зона абсолютної нестійкості краплі. Результати розрахунків наведено у табл.1.

Таблиця 1. Критичні швидкості руху крапель $u_{кр1}/u_{кр2}$

T_1 , К	Початковий діаметр краплі $d_{20} \cdot 10^3$, м			
	0,5	1,0	1,5	2,0
373	35,0/78,2	24,7/55,3	20,2/45,1	17,5/39,1
473	39,4/88,0	27,8/62,2	22,7/50,8	19,7/44,0
573	43,1/96,3	30,4/68,1	24,9/55,6	21,5/48,1
673	46,1/103,2	32,6/73,0	26,6/59,6	23,1/51,6
773	50,1/112,1	35,4/79,2	28,9/64,7	25,1/56,0

Як видно з табл.1, у досліджуваному діапазоні відносних швидкостей (1–21 м/с) існує незначна ймовірність розпаду крапель діаметром $(1,5-2) \cdot 10^{-3}$ м, які рухаються з відносною швидкістю 21 м/с, за температури повітря 373–473 К. Отже, у межах досліджуваних параметрів переважаюча більшість крапель залишається стабільними, а зменшення їх розмірів та зміна параметрів зумовлені випаровуванням з них води.

З рівнянь (3)–(6) видно, що головними чинниками, які визначають час випарювання, є такі: температури фаз; діаметр краплі; коефіцієнти тепло- та масовіддачі, які є функцією параметрів системи та відносною швидкості руху краплі. Отже, за умови стабільності параметрів газу факторами впливу на систему «крапля сульфатної кислоти – нагрітий газ» є температура, діаметр та швидкість краплі.

Тривалість контактування складається з часу нагрівання та випаровування (8), тому попе-

редньо підігріта крапля буде випаровуватися інтенсивніше. Економічно та технологічно доцільним є попереднє підігрівання розчину до температур, які перебувають у діапазоні температур початку T_2' та кінця T_2'' випаровування краплі.

Із збільшенням швидкості краплі зростає відносна швидкість руху фаз та відповідно коефіцієнти тепло- та масовіддачі, а відтак скорочується тривалість випаровування.

Для встановлення інтенсифікуючого впливу цих факторів, скориставшись математичною моделлю з [4], розрахували час контактування τ , с (у чисельнику) та його відносне зменшення δ , % (у знаменнику) за початкових температур $T_{20} = T_2''$ (табл.2) та у діапазоні початкових швидкостей краплі $v_{20} = 5\text{--}20$ м/с (табл.3).

З результатів розрахунків видно, що попереднє підігрівання краплі до температури T_2'' незначно скорочує час контактування (6,9–14,6 %), відносне зменшення тривалості випаровування мало залежить від її діаметра та здебільшого визначається початковою температурою (див. табл.2). Збільшення початкової швидкості

Таблиця 2. Вплив початкової температури краплі на час контактування та його відносне зменшення

T_1 , К	T_2''	Початковий діаметр краплі $d_{20} \cdot 10^3$, м			
		0,5	1,0	1,5	2,0
373	349,3	11,0/7,1	27,9/6,9	47,5/6,9	69,1/6,9
473	367,3	3,7/10,7	9,6/10,5	16,3/10,4	23,8/10,4
573	376,3	2,1/12,7	5,4/12,2	9,3/12,1	13,5/12,1
673	381,9	1,4/13,8	3,7/13,3	6,3/13,2	9,2/13,1
773	385,7	1,0/14,6	2,8/13,9	4,8/13,8	6,9/13,8

Примітка. $C_{20} = 20$ %; $C_{2(N)} = 70$ %; $v_{20} = 0$ м/с; $v_1 = 1$ м/с.

Таблиця 3. Вплив початкової швидкості краплі на час контактування та його відносне зменшення

v_{20} , м/с	Початковий діаметр краплі $d_{20} \cdot 10^3$, м			
	0,5	1,0	1,5	2,0
$T_1 = 373$ К				
5	11,7/0,8	29,8/0,5	50,8/0,3	74,0/0,3
10	11,7/1,2	29,8/0,7	50,8/0,5	73,9/0,4
20	11,6/1,5	29,7/1,0	50,7/0,7	73,7/0,6
$T_1 = 573$ К				
5	2,3/3,6	6,0/2,4	10,4/1,7	15,2/1,3
10	2,2/5,5	5,9/3,6	10,3/2,6	15,1/2,0
20	2,2/7,6	5,8/5,2	10,2/3,7	14,9/3,0
$T_1 = 773$ К				
5	1,1/6,7	3,1/4,4	5,3/3,2	7,8/2,5
10	1,1/10,0	3,0/6,9	5,2/5,1	7,7/4,0
20	1,0/14,2	2,9/9,8	5,1/7,3	7,6/6,0

Примітка. $T_{20} = 293$ К; $C_{20} = 20$ %; $C_{2(N)} = 70$ %; $T_1 = 573$ К; $v_1 = 1$ м/с.

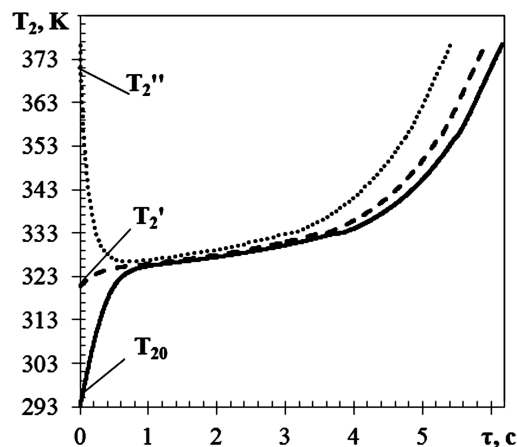


Рис.1. Залежність температури краплі (T_2) від часу контактування (τ): $d_{20} = 1 \cdot 10^{-3}$ м; $v_{20} = 0$ м/с; $v_1 = 1$ м/с; $T_1 = 573$ К.

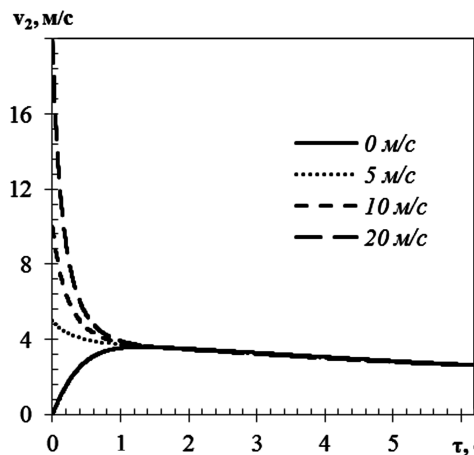


Рис.2. Залежність швидкості краплі (v_2) від часу контактування (τ): $d_{20} = 1 \cdot 10^{-3}$ м; $T_{20} = 293$ К; $v_1 = 1$ м/с; $T_1 = 573$ К.

краплі відчутніше впливає на інтенсивність випарювання дрібних крапель, проте відносне зменшення тривалості випаровування не перевищує 14,2 % (див. табл.3).

Для пояснення незначного інтенсифікуючого впливу на випарювання краплі сульфатної кислоти підвищення початкових температури та швидкості побудували графічні залежності зміни температур та швидкостей руху краплі у часі. Зміну перебігу процесу під впливом інтенсифікуючих чинників порівнювали із динамікою випарювання краплі з початковими параметрами $T_{20} = 293$ К (рис.1) та $v_{20} = 0$ м/с (рис.2) відповідно.

У початковий момент контактування (0–0,5 с) температура краплі T_{20} прямолінійно зростає від 293 до температури початку випаровування 321 К (див. рис.1). У цьому часовому інтервалі температура краплі, підігрітої до T_2' , незначно зростає, а краплі з початковою температурою T_2'' — різко спадає,

що зумовлене її випарним охолодженням, тобто перегріта відносно повітря крапля кислоти випаровується за рахунок власної теплоти.

Незалежно від початкових температур характер випаровування краплі, яка досягла температури приблизно 326 К, є ідентичним: спочатку режим випаровування квазістаціонарний, температура краплі монотонно зростає, надалі відбувається різке підвищення температури, зумовлене пониження парціального тиску водяної пари внаслідок утворення гідратів сульфатної кислоти (H₂SO₄·4H₂O) [7]. В усіх випадках крапля досягає максимальної температури T₂'', що відповідає концентрації кислоти 70 %, а деяке зміщення графіків (зменшення часу контактування) зумовлено зменшенням часу нагрівання чи його відсутністю.

На краплю кислоти, яка падає у газовому потоці, діють сили тяжіння, Архімеда та опору середовища. Відтак швидкість краплі визначається балансом цих сил. У початковий момент часу швидкість краплі динамічно змінюється (див. рис.2): для краплі з початковою швидкістю 0 м/с вона зростає, а для краплі з v₂₀ = 5–20 м/с знижується. Це зумовлено додатним прискоренням першої краплі та від'ємним другої, тобто у першому випадку сила тяжіння переважає силу опору, у другому – навпаки. У момент часу (τ ≈ 1,3 с), коли ці сили зрівноважуються, крапля здійснює рівномірний рух з постійною швидкістю, її прискорення дорівнює нулю. Надалі внаслідок випаровування води лінійні розміри краплі зменшуються, що призводить до незначного монотонного зниження швидкості руху.

Таблиця 4. Вплив початкових температури T₂₀ = T₂'' та швидкості краплі v₂₀ на час контактування та його відносне зменшення τ(с)/δ (%)

v ₂₀ , м/с	Початковий діаметр краплі d ₂₀ ·10 ³ , м			
	0,5	1,0	1,5	2,0
T ₁ = 373 К; T ₂ '' = 349,3 К				
5	10,8/8,3	27,7/7,5	47,3/7,3	68,9/7,1
10	10,8/8,8	27,6/7,8	47,2/7,5	68,8/7,3
20	10,7/9,3	27,5/8,1	47,1/7,8	68,7/7,4
T ₁ = 573 К; T ₂ '' = 376,3 К				
5	1,9/18,5	5,3/14,6	9,1/14,1	13,3/13,4
10	1,9/20,7	5,2/15,8	9,0/15,1	13,2/14,1
20	1,8/23,5	5,1/17,3	8,8/16,4	13,1/15,1
T ₁ = 773 К; T ₂ '' = 385,7 К				
5	0,9/25,5	2,6/19,5	4,5/17,6	6,7/16,3
10	0,8/29,7	2,5/22,3	4,4/19,6	6,6/17,8
20	0,8/35,1	2,4/25,6	4,3/22,1	6,5/19,7

Примітка. C₂₀ = 20 %; C_{2(N)} = 70 %; v₁ = 1 м/с.

Таблиця 5. Відстань r₂ (м), яку долає крапля за час контактування τ (с)

v ₂₀ , м/с	Початковий діаметр краплі d ₂₀ ·10 ³ , м			
	0,5	1,0	1,5	2,0
T ₁ = 373 К				
0	11,28	82,57	210,31	389,43
5	10,48	75,90	193,30	358,44
10	10,84	76,54	194,13	359,60
20	11,31	77,44	195,38	361,32
T ₁ = 573 К				
0	2,18	18,72	50,01	94,79
5	2,29	16,78	43,63	82,43
10	2,72	17,64	44,76	83,89
20	3,34	18,91	46,45	86,18
T ₁ = 773 К				
0	0,97	9,74	27,39	53,29
5	1,31	8,93	23,86	45,88
10	1,77	9,87	25,17	47,57
20	2,46	11,33	27,25	50,31

Примітка. T₂₀ = T₂''; C₂₀ = 20 %; C_{2(N)} = 70 %; v₁ = 1 м/с.

Як видно з рис.1, 2, інтенсифікуюча дія температури та швидкості краплі є короткотривалою та має відчутний ефект у початковий момент контактування краплі з повітрям, тобто на стадії нагрівання краплі. Протягом основного часу випарювання температура та швидкість краплі вирівнюються, характеристики процесу практично не залежать від початкових параметрів краплі.

Кращих показників випарювання можна досягти за одночасного підвищення початкових температури та швидкості краплі (табл.4).

Інтенсивність роботи випарного апарата буде залежати не лише від часу контактування, але й від його геометричних розмірів. Для порожнистих розпилюючих апаратів колонного типу визначальною є їхня висота. Найкращі техніко-економічні показники будуть мати колонні апарати, в яких за один прохід краплі концентрація кислоти досягне заданого кінцевого значення, тому відстань r₂, яку долає крапля за час контактування, буде визначати висоту випарної колони. Результати розрахунків подано у табл.5.

З результатів розрахунків видно, що практично реалізувати процес в один прохід можна лише, коли початковий діаметр краплі d₂₀ ≤ 0,5·10⁻³ м. За більших розмірів краплі різко зростатиме висота колони. Крім того, тонке диспергування потребує значних енергетичних витрат та зумовлює необхідність застосування ефективних корозійностійких краплевловлювачів. Отже, випарювання розчинів H₂SO₄ у порожнистих колонних апаратах є малоефективним та не має перспектив інтенсифікації.

Таблиця 6. Вплив параметрів випарювання на час контактування та його відносне зменшення τ (с)/ δ (%)

v_{20} , м/с	Початковий діаметр краплі $d_{20} \cdot 10^3$, м			
	0,5	1,0	1,5	2,0
$T_1 = 373$ К				
5	5,9/50,4	17,9/40,2	34,1/33,2	53,6/27,7
10	4,6/60,8	13,9/53,6	26,3/48,5	41,1/44,5
20	3,5/70,0	10,5/65,0	19,7/61,4	30,7/58,6
$T_1 = 573$ К				
5	1,3/45,5	4,0/34,5	7,8/26,3	12,3/19,8
10	1,0/56,0	3,2/48,1	6,1/42,3	9,6/37,6
20	0,8/65,7	2,4/60,3	4,6/56,1	7,3/52,9
$T_1 = 773$ К				
5	0,7/43,5	2,1/33,0	4,2/24,3	6,7/17,3
10	0,6/53,7	1,7/46,2	3,3/40,0	5,2/34,9
20	0,4/63,3	1,3/58,3	2,5/53,9	4,0/50,3

Примітка. $T_{20} = 293$ К; $C_{20} = 20$ %; $C_{2(N)} = 70$ %; $v_1 = 1$ м/с, $d_2 = \text{const}$; $v_2 = \text{const}$.

У пошуках шляхів інтенсифікації зазначеного процесу дійшли висновку, що досягти поставленої мети можна, змінивши режим випарювання та реалізувавши його в апараті, який повніше відповідатиме фізичній сутності процесу. Зокрема, з рівнянь тепло- та масовіддачі (3), (6) видно, що значний вплив на швидкість процесу має діаметр краплі. За час контакту одиначної краплі з гарячим повітрям її діаметр зменшується приблизно на 40,5 %, тобто у часі швидкість випаровування одиначної краплі буде пропорційно зменшуватися. Крім того, у результаті зменшення розмірів краплі знижується її відносна швидкість та коефіцієнти тепло- та масовіддачі. Враховуючи зазначене, інтенсивність випарювання краплі буде максимальною у початковий момент часу, тобто за умови, коли $\Delta d_2 \rightarrow 0$ та $\Delta v_2 \rightarrow 0$.

Теоретично реалізувати такий режим можливо у випадку, коли розміри краплі будуть постійно оновлюватися, а вона буде рухатися з незмінною початковою швидкістю, тобто $d_{2(N)} = d_{20} = \text{const}$ та $v_{2(N)} = v_{20} = \text{const}$. Результати розрахунків теоретичного часу контактування та його відносного зменшення для зазначеного режиму випарювання наведено у табл.6.

Як видно з табл.6, зміна технологічного режиму випарювання супроводжується відчутною інтенсифікацією процесу в усьому досліджуваному діапазоні параметрів. Відносне зменшення часу контактування становить 17,3–70,0 %, найвідчутніше інтенсифікується процес в області низьких температур повітря ($T_1 = 373$ К), що дуже важливо, оскільки дасть змогу рекуперувати теплоту низькотемпературних газових викидів для утилізації розчинів сульфатної кислоти.

Для зручності використання результати розрахунків математично обробили із застосуванням методу найменших квадратів з апроксимацією значень степеневими та експоненціальними функціями, вивели математичні залежності для розрахунку тривалостей нагрівання та випаровування та коефіцієнтів тепло- та масовіддачі:

$$\tau' = 1,3 \cdot 10^5 d_{20}^{1,65} / [\exp(0,0027 \Delta T_{1-2}) u^{0,35}]; \quad (17)$$

$$\tau'' = 1,5 \cdot 10^7 \Delta C^{0,41} d_{20}^{1,65} / (\Delta T_{1-2}^{0,9} u^{0,35}); \quad (18)$$

$$K = 1,2 T_1^{0,1} u^{0,35} / d_{20}^{0,65}; \quad (19)$$

$$K_D = 6,0 \cdot 10^{-6} T_1 u^{0,35} / d_{20}^{0,65}. \quad (20)$$

На практиці наблизитися до такого режиму випарювання можна за умови багатократного диспергування рідини на незначні відстані. Це дасть змогу мінімізувати зміни діаметра та швидкості краплі. Такий технологічний режим можна реалізувати у горизонтальному апараті з ковшоподібними диспергаторами [10]. Зазначений апарат порівняно з іншими типами масообмінного обладнання має такі істотні переваги:

- у процесі обертання диспергатора краплі рідини безпосередньо одержують значну кінетичну енергію та початкову швидкість;
- рідина, яка перебуває в апараті, багаторазово диспергується в об'єм газового потоку;
- змінюючи швидкість обертання валу, можна у широкому діапазоні регулювати густину зрошування та дисперсність крапель;
- необхідну продуктивність апарата можна регулювати кількістю диспергаторів, розміщених на горизонтальному валу;
- у результаті зіткнення диспергованих краплин із стінками апарата та між собою формується вторинна крапельна завіса, що практично вдвічі збільшує густину зрошування апарата за сталих енерговитрат;
- в об'ємі апарата виникає значна турбулентність газової суміші, що різко зменшує опір з боку газової плівки, а відтак зростає інтенсивність дифузії та масовіддачі;
- питомі енергетичні витрати на диспергування рідини значно менші у порівнянні з форсунковими апаратами та не перевищують 50 Вт·год/м³.

Висновки

У системі «крапля сульфатної кислоти – нагрітий газ» у межах досліджуваних параметрів більшість крапель залишається аеродинамічно стійкими, існує незначна ймовірність поділу крапель діаметром $(1,5-2) \cdot 10^{-3}$ м, які

рухаються з відносною швидкістю 21 м/с, за температури повітря 373–473 К.

Використання порожнистого колонного апарата для випарювання диспергованих розчинів сульфатної кислоти є енергозатратним та малоєфективним.

Інтенсифікувати випарювання розчинів сульфатної кислоти можна, забезпечивши багатократне диспергування рідини та високу відносну швидкість диспергованих крапель. Реалізація такого режиму випарювання скоротить тривалість випарювання та дасть змогу ефективно рекуперувати енергію низькоентальпійних газових викидів.

Випарним апаратом, який відповідає фізичній сутності зазначеного процесу, є горизонтальний апарат з ковшоподібними диспергаторами, який має важливі технологічні та експлуатаційні переваги.

У процесі виведення математичних залежностей було прийнято деякі наближення, тому для підтвердження одержаних висновків доцільно провести узагальнену експериментальну перевірку.

Список літератури

1. Дюмаев К.М., Эльберт Э.И., Суцев В.С., Перфильев В.М. Регенерация отработанных серно-кислотных растворов. — М. : Химия, 1987.
2. Скомороха В.М., Зареченний В.Г., Воробйова І.П., Вакал С.В. Виробництво двоокису титану

- пігментного сульфатним способом. — Суми : Арсенал-Пресс, 2002. — 204 с.
3. Мировой рынок титана [Электронный ресурс] // СММАРКЕТ.RU 2008–2015. — 2015. — Режим доступа: <http://www.cmmarket.ru/>
 4. Яворський В.Т., Гелеш А.Б. Розрахунок параметрів випарювання розчинів сульфатної кислоти з пониженою корозійною активністю фаз // Фізико-хімічна механіка матеріалів. — 2015. — № 5. — С. 90–97.
 5. Kalymon Ya.A., Helesh A.B., Yavorskyi O.Ye. Hydrolytic sulphate acid evaporation by waste gases from burning furnaces of meta-titanic acid paste // Chemistry & Chemical Technology. — 2012. — № 6 (4). — p. 423–429.
 6. Калимон Я.А., Гелеш А.Б., Яворський О.Є. Дослідження процесу упарення розчинів сульфатної кислоти у порожнистій розпилюючій колоні // Енерготехнології и ресурсосбереження. — 2014. — № 4. — С. 64–71.
 7. Яворський В.Т., Гелеш А.Б. Аналіз процесів тепломасообміну у системі «крапля сульфатної кислоти — нагрітий газ» // Технічні вісті. — 2015. — № 1, № 2.
 8. Вольнский М.С. О дроблении капель в потоке воздуха // Докл. АН СССР. — 1948. — Т. 12, № 3. — С. 1–12.
 9. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. — М. : Химия, 1984. — 256 с.
 10. Yavorskyi V., Helesh A. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system // Chemistry & Chemical Technology. — 2015. — Vol. 9, № 4. — P. 471–478.

Надійшла до редакції 28.11.15

Гелеш А.Б., канд. техн. наук

*Национальный университет «Львовская политехника», Львов
ул. С. Бандеры 12, 79013 Львов, Украина, e-mail: gelesh75@gmail.com*

Интенсификация процессов тепло- и массообмена в системе «капля серной кислоты — нагретый газ». Выбор эффективного аппарата для выпаривания низкоконцентрированных растворов H₂SO₄

Рассмотрены условия тепло- и массообмена капли серной кислоты, которая движется в газовом потоке. Установлено, что в пределах исследуемых параметров большинство капель остается аэродинамически устойчивыми. Исследовано влияние интенсифицирующих факторов (начальных температуры и скорости капли) на выпаривание единичной капли. Показано, что выпаривание растворов серной кислоты в полых колонных аппаратах является низкоэффективным. Теоретически обоснован технологически целесообразный режим выпаривания. Показано, что многократное диспергирование жидкости и высокие значения относительной скорости капель значительно сокращают продолжительность выпаривания. Получены математические зависимости для расчета показателей процессов тепло- и массоотдачи в системе «капля серной кислоты — нагретый газ».

Обоснован выбор эффективного аппарата для выпаривания растворов серной кислоты. Предложены новые технические решения, позволяющие эффективно рекуперировать энергию низкотемпературных газовых выбросов и утилизировать гидролизную сульфатную кислоту. *Библ. 10, рис. 2, табл. 6.*

Ключевые слова: гидролизная серная кислоты, выпаривание, отходящие газы, математическое моделирование.

Helesh A.B., Candidate of Technical Sciences

Lviv Polytechnic National University

12, St. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine, e-mail: gelesh75@gmail.com

Processes Intensification of Heat-Mass Transfer in the System «Drop of Sulfuric Acid — Heated Gas». Selecting of Effective Apparatus for Evaporation of Low Concentrated H₂SO₄ Solutions

The conditions of heat and mass transfer of sulfuric acid drop which moves in the gas stream are described. It was established that within the studied parameters most drops are aerodynamically stable. The effect of the intensification factors (initial temperature and drop velocity) on single drop evaporation is researched. It is shown that evaporation of sulfuric acid solutions in hollow columnar apparatus is inefficient. The technologically appropriate regime of evaporation is proved theoretically. It is shown that multiple liquid dispersion and high values of relative drops speed significantly reduce the duration of evaporation. Mathematical relations for indicators calculation of heat and mass transfer processes in the system «drop of sulfuric acid — heated gas» are obtained. The choice of an effective system for evaporating of sulfuric acid solutions is justified. The new technical solutions that enable efficient recuperation of low-temperature energy of gas emissions and utilize hydrolytic sulfuric acid. *Bibl. 10, Fig. 2, Table 6.*

Key words: hydrolytic sulfuric acid, evaporation, exhaust gases miscarriage, mathematical modeling.

References

1. Djumaev K.M., Jel'bert Je.I., Sushhev V.S., Perfil'ev V.M. Regeneration of the exhausted sulfuric acid solutions. Moscow : Himija, 1987. (Rus.)
2. Skomorokha V.M., Zarechenyyi V.H., Vorobiova I.P., Vakal S.V. Production of titanium pigment dioxide by the sulfate method. Sumy : Arsenal-Press, 2002, 204 p. (Ukr.)
3. The global market for titanium [Elektronnij resurs] // CMMARKET.RU 2008–2015. — 2015. — (Rezhim dostupu): <http://www.cmmarket.ru> (Rus.)
4. Yavorskyi V.T., Helesh A.B. Calculation of the evaporation parameters of sulfuric acid solutions with low corrosion phases activity. *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv*, 2015 (5), pp. 90–97. (Ukr.)
5. Kalymon Ya.A., Helesh A.B., Yavorskyi O.Ye. Hydrolytic sulphate acid evaporation by waste gases from burning furnaces of meta-titanic acid paste. *Chemistry & Chemical Technology*, 2012, 6 (4), pp. 423–429.
6. Kalymon Ya.A., Helesh A.B., Yavorskyi O.Ye. [Investigation of evaporation process of sulfuric acid solutions in the hollow spray column], *Jenergotekhnolohii i resursoberezhennia [Energy Technology and Resource Saving]*, 2014, (4), pp. 64–71. (Ukr.)
7. Yavorskyi V.T., Helesh A.B. Analysis of thermal - mass transfer processes in the system «drop of sulfuric acid — heated gas». *Tekhnichni visti*, 2015, (1, 2). (Ukr.)
8. Volynskij M.S. Splitting of droplets in the air stream. *Doklady AN SSSR*, 1948, 12 (3), pp. 1–12. (Rus.)
9. Pazhi D.G., Galustov V.S. Basic techniques of liquids atomization. Moscow : Himija, 1984, 256 p. (Rus.)
10. Yavorskyi V., Helesh A. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system. *Chemistry & chemical technology*, 2015, 9 (4), pp. 471–478.

Received November 28, 2015