

А.М.КАСИМОВ, докт.техн.наук, проф., зав. лаб., УкрНИИЭП, Харьков,
А. А. КОВАЛЕВ, асп., УкрНИИЭП, Харьков,
И.Н.ГРИЦИНА, канд. техн. наук, доц., Национальный университет
гражданской защиты Украины, Харьков

К ВОПРОСУ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ В МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Предложен новый подход к решению задачи гидролитического выделения соединений ванадия (V^{+5}) из растворов с использованием высокотемпературной паро-жидкостной струи струйного реактора.

Ключевые слова: паро-жидкостная струя, процесс кристаллизации

Запропонований новий підхід до рішення задачі гідролітичного виділення з'єднань ванадію (V^{+5}) з розчинів з використанням високотемпературного паро-рідинного струменю струменевого реактора.

Ключові слова: паро-рідинний струмінь, процес кристалізації

New approach is offered to the decision of task of hydrolysis selection of connections of vanadium (V^{+5}) from solutions with the use of high temperature stream of steam and liquid of stream reactor.

Key words: Stream of steam and liquid, process of crystallization

Авторами разработан и исследован принципиально новый подход к решению задачи кристаллизации (гидролитического выделения) соединений ванадия ($V+5$) из растворов и получения чистых V-содержащих продуктов с пониженным содержанием примесей. Предложен метод, обеспечивающий максимальное увеличение скорости кристаллизации с обеспечением оптимального тепло-массообмена за счет резкого возрастания поверхности контакта реагирующих фаз.

Для решения этих задач предложено вести кристаллизацию соединений ванадия ($V+5$) из растворов в высокотемпературной паро-жидкостной струе струйного реактора. Особенность капельной структуры паро-жидкостного потока может проявляться в т. н. концевых эффектах, обусловленных формированием капель при истечении жидкости из диффузора реактора и их дроблением при встрече с сетчатой насадкой, а также во внутрикапельной циркуляции жидкости.

Капли жидкости, попадая в поток газа (пара), первоначально изменяют свою форму от сферической до эллипсоидной с искривленной поверхностью и потом мгновенно (в виде взрыва) дробятся на более мелкие капли (рис. 1). В момент входа жидкости в поток пара происходит удар из-за большой разницы скоростей $V_{п}$ пара и раствора $V_{р}$. Т.к. скорость пара очень велика, можно сравнить это явление с ударом образовавшейся движущейся капли о твердую стенку. При этом масса жидкости внутри капли быстро перераспределяется.

В точке первоначального соприкосновения капли со стенкой реатора возникает ударная волна, направленная по диаметру к противоположной стороне капли. В это же мгновение под действием инерционных сил капля стремится

превратиться в тонкий диск. Поэтому в противоположной стороне (от точки удара) капли появляются значительные растягивающие напряжения, что ведет к локальному снижению статистического давления в этом месте жидкости. В силу быстроты протекания процесса это локальное давление снижается до величины меньшей давления насыщенных паров жидкости в капле. В результате в ней появляется одна или несколько кавитационных полостей.

Относительная скорость капли постепенно снижается и давление в кавитационной полости растет до первоначального давления внутри капли, что ведет к быстрому уменьшению размеров пузырька и его "схлопыванию". При этом возникает ударная волна, направленная к центру пузырька (рис. 1).

Направление движения газового потока

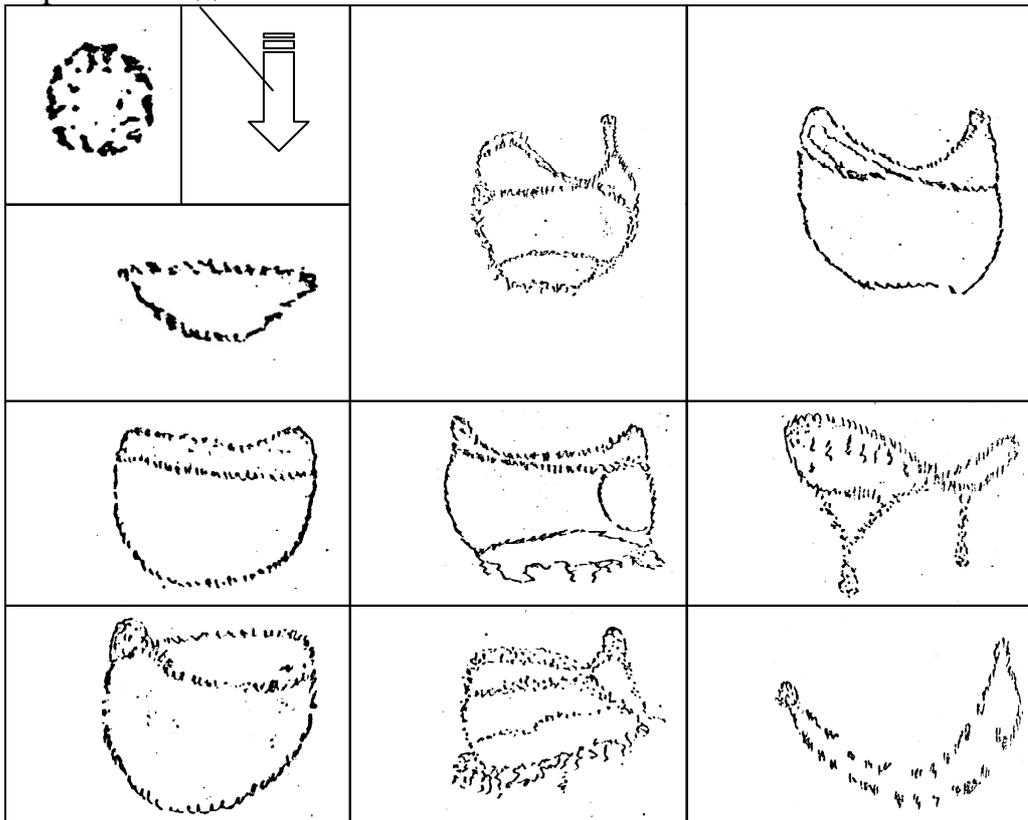


Рис. 1. Движение капли жидкости в момент столкновения с паровым потоком (по материалам скоростной киносъемки разрушения капли диаметром 2,2 мм)

При диспергировании раствора высокотемпературным паром, возникает полидисперсная система капель, движущихся с высокой скоростью в осисимметричном канале и протекает ряд физических, физико-химических и химических процессов: распыление раствора и создание паро-капельной турбулентной струи; тепло-массообмен между паром и каплями; теплообмен между турбулентным парожидкостным потоком, стенками канала и насадками различных конструкций в реакционном объеме; кристаллизация растворенных соединений, гидролитическое выделение малорастворимых осадков и т.п. [1,2].

При наличии в канале местных сопротивлений - сетчатых перегородок происходит интенсификации процесса кристаллизации, связанная с:

- увеличением степени турбулизации потока, что ускоряет теплообмен между паром и жидкой фазой, а также между жидкой и растущей твердой фазой;
- ростом интенсивности процесса вихреобразования в реакционном объеме, возрастает турбулентная составляющая скорости капле в связи с увлечением их газовым (паровым) потоком, что приводит в свою очередь, к росту скорости кристаллизации в результате увеличения относительной скорости движения микророзышей твердой фазы и омывающей их жидкости.

Процессы происходят в условиях нестационарного тепло-массообмена между фазами и теплообмена системы с поверхностью канала. Одновременно протекает процесс кристаллизации соединений ванадия в каплях, размер и скорость которых не стационарны. Решение первой задачи определяется системой уравнений гидродинамики двухфазной смеси с соответствующими начальными и граничными условиями, дополненными уравнениями тепло-массообмена между фазами и теплообмена между системой и стенкой канала. Результатом решения системы является размер и скорость капли в функции времени (или расстояния от сопла), что и задает внешние условия для второй задачи.

Кинетика процесса кристаллизации осадков из растворов характеризуется в основном двумя величинами: скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов твердой фазы. Первая из них связана с индукционным периодом кристаллизации. В течение индукционного периода происходит непрерывное возрастание числа центров кристаллизации, достигающее максимума к его окончанию. В дальнейшем происходит, в основном лишь рост зародышей и превращение их в кристаллы без увеличения их количества.

Во время индукционного периода кристаллизации возникает большое количество субмикроскопических зародышей, находящихся в кинетическом равновесии с раствором. Значительное влияние на скорость образования центров кристаллизации оказывает интенсивность перемешивания и другие механические воздействия подобного типа (вибрации, обновление поверхности контакта с другими фазами, кавитационные воздействия) [1-2]. В соответствии с [5] при этом снижается необходимое для начала кристаллизации пересыщение раствора и растет скорость образования зародышей. Внесение в раствор затравки свежесформированного осадка вызывает спонтанную кристаллизацию. Устойчивость гетерогенной системы («пар-раствор-твердая фаза») резко падает и скорость образования зародышей быстро возрастает. Скорость образования устойчивых зародышей по Фольмеру и Чепелевскому [3-4]:

$$I = K_e \frac{A}{KT} \quad \text{или} \quad I = K_e \frac{\alpha}{T^3 \ln \frac{C}{C_0}}, \quad (1)$$

где: А - работа образования зародыша; К - постоянная Больцмана, α - коэффициент учета соотношения поверхности и формы зародыша; Т – температура процесса, К_е - коэффициент пропорциональности; С – средняя концентрация выделяемого элемента в растворе; С₀ - концентрация выделяемого элемента на поверхности растущего кристалла.

Из данных зависимостей ясно, что рост температуры резко увеличивает скорость образования зародышей в результате уменьшения их критического размера, значительно сокращается индукционный период кристаллизации твердой фазы, снижается поверхностное натяжение между раствором и зародышем и уменьшается работа, необходимая на его образование [5-7].

Согласно классической диффузионной теории роста кристаллов, процессы на границе раздела фаз протекают очень быстро, а скорость гетерогенных процессов лимитируется только диффузией. Поверхность кристалла покрыта тонким слоем малоподвижного раствора, в котором концентрация C падает со средней в растворе до концентрации насыщения C_0 на поверхности кристалла. Этот слой толщиной δ создает основное сопротивление для диффузионного перехода вещества из раствора на поверхность растущего кристалла. Скорость отложения вещества на гранях кристалла [9]:

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{U}{\delta} F_{\partial\tilde{A}} (\tilde{N} - \tilde{N}_0) = \beta F_{\partial\tilde{A}} (\tilde{N} - \tilde{N}_0), \quad (2)$$

где: dq - количество вещества, перешедшего из раствора на поверхность кристалла за время τ ; $F_{\text{ТВ}}$ - поверхность растущего кристалла; U - коэффициент диффузии; β - коэффициент массопередачи.

Молекулярно-кинетическая теория Косселя-Странского-Кайшева [10] описывает "блоковый" механизм образования устойчивых зародышей за счет срастания квазикристаллических образований. Одно- и двухмерные "блоки" ионов срастаются в трехмерные образования и после достижения критического размера частица растет за счет молекулярной диффузии. Первым этапом возникновения устойчивого зародыша является образование гелеподобной частицы критического или несколько большего размера, затем происходит упорядочивание ее структуры.

Вблизи поверхности зародыша появляются участки с неким пересыщением, что ведет к образованию двумерных зародышей. В ионных кристаллах они легко возникают в углах граней, труднее на ребрах и менее вероятно - в центре граней. Дальнейший их рост происходит присоединением к ним цепочек одномерных зародышей. Согласно [6-8] при росте реального кристалла образуются дислокации, т.е. искажения кристаллической решетки, и на поверхности граней появляются ступеньки, имеющие размеры от молекулярных до микроскопических. Дефекты возникают в результате колебаний температуры, наличия примесей, изломов кристаллов при соударениях, истирании в движении.

В ограниченном числе работ по кинетике гидролитического выделения ванадия из растворов имеются лишь отрывочные сведения о влиянии на процесс кислотности среды и концентрации ванадия в растворе. Каждый из параметров оценивался отдельно от остальных факторов, что не позволяло комплексно оценить влияние всех переменных на полноту процесса.

В настоящее время нет общепринятой теории, объясняющей влияние движения среды относительно кристалла на его развитие и рост. В микрогетерогенных системах - пересыщенных растворах, даже слабое движение жидкой фазы позволяет неустойчивым субмикророзародышам получить скорости инерционно отличные от скорости раствора и тем самым ускорить свой рост до

устойчивых зародышей. Это может происходить и за счет столкновений микрзародышей и за счет их выброса из холодных зон в более горячие и богатые кристаллизантом области раствора. Естественно, что в дисперсной струе капле описанные процессы протекают с гораздо большей интенсивностью.[6-11]

Особо сильное влияние на процесс кристаллизации оказывает движение в каплях кристаллов твердой фазы или обтекание кристаллов раствором (что равнозначно). Свежееобразованные частицы при дроблении и слиянии капель приобретают в турбулентном дисперсном потоке хаотическое движение и могут перемещаться внутри капель под действием инерционных сил и вихря Хилла в каждой капле и т.д. [12-15].

В результате взаимного движения кристалла и раствора разрушается слой упорядоченных ионов с их гидратными оболочками, создающими вокруг растущего кристалла несколько ионных слоев. Разрушение упорядоченного ионного слоя ведет к быстрому образованию новых зародышей и превращению зародышей в устойчивые кристаллы. «Смывая» промежуточный слой и восстанавливая максимальную разность концентраций кристаллизанта ($C-C_0$), интенсивное перемешивание веществ в капле обеспечивает быстрый рост выделяемых кристаллов.

Следовательно, предложенный процесс гидролиза V-содержащих растворов в дисперсной струе оказывает влияние на жидкую и твердую фазы. При этом кинетика роста кристаллов V_2O_5 определяется скоростью процесса диффузии растворенного вещества к поверхности кристалла и лишь частично зависит от кристаллической стадии. Образующиеся в потоке дисперсных капель турбулентные вихри и участки пульсирующих скоростей обеспечивают возможность выброса мельчайших "дозародышей" в зоны, богатые ионами ванадия и имеющие более высокую температуру. В [13-15] при исследовании кинетики роста кристаллов в растворах выведено соотношение

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_0 + a_1 V_{\text{ТВ}}} + \frac{1}{W_I}, \quad (3)$$

где: W - линейная скорость роста кристалла; W_0 - скорость роста при отсутствии размешивания раствора; $W_{\text{П}}$ - скорость поверхностной реакции; $V_{\text{ТВ}}$ - скорость движения раствора относительно поверхности зародыша; a_1 - постоянная.

Полученное уравнение показывает, что процесс роста кристалла состоит из стадий подвода вещества из объема раствора к поверхности частицы со скоростью $W_0 + a_1 V_{\text{ТВ}}$ и перехода вещества в кристаллическую решетку частицы со скоростью $W_{\text{П}}$. Первый член правой части включает перенос вещества диффузией и потоком массы $a_1 V_{\text{ТВ}}$. Интерес представляет количественное определение скоростей обтекания частиц раствором в каплях, образующихся при его диспергировании паром. При $V_{\text{ТВ}} = 0$, $W_{\text{П}} \rightarrow \infty$ и $W = W_0$ т.е. скорость роста кристалла зависит лишь от скорости молекулярной диффузии.

При $V_{\text{ТВ}} \rightarrow \infty$ следует что $W = W_0$ т.е. скорость роста кристалла определяется скоростью кристаллохимической стадии.

Для рассматриваемого процесса необходимо определить характеристики тепло- массообмена для системы пар-жидкость и жидкость-твердая фаза. В

основе первой части расчета лежит задача о обмене между группой капель и несущим паровым потоком. Вопрос о тепло- массообмене при групповом движении капель, с учетом их взаимного влияния не рассматривался, хотя эти явления вносят существенные изменения в интенсивность процессов тепло- массообмена. Физическую картину описываемого процесса можно представить следующим образом. Через объем между сетчатыми насадками, аналогичный проницаемому пористому слою, проходит с определенной скоростью пар, содержащий систему капель обрабатываемого раствора. Капли, встречаясь с сеткой, проникают в переднюю область межсетчатого слоя и постепенно замедляют движение. В результате действия сил вязкости вблизи каждой сетки происходит насыщение пространства каплями.

Удельное насыщение парового потока жидкостью и поверхность контакта жидкости с ним существенно увеличиваются, хотя общий расход раствора сохраняется. Скорость перемещения капель в зоне сетчатых перегородок значительно ниже скорости пара. Следовательно, капельный слой в зоне перегородок можно считать неподвижным по отношению к паровому потоку. В объеме пористого слоя происходит фильтрация пара через капельную среду, причем неизвестны гранулометрический состав капель и местная скорость обтекания паром отдельной капли. Расчет теплообмена между паром и жидкостью в данном случае сводится к определению этих величин.

Рассмотрим уравнение фильтрации газа через пористый слой:

$$\begin{aligned} \frac{m}{g} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{V_x}{m} \right) + \frac{dh}{dx} + \frac{V_x}{f} &= 0 \\ \frac{m}{g} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{V_y}{m} \right) + \frac{dh}{dy} + \frac{V_y}{f} &= 0 \\ \frac{m}{g} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{V_z}{m} \right) + \frac{dh}{dz} + \frac{V_z}{f} &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

и уравнение неразрывности:

$$\frac{d(m\gamma)}{d\tau} + \text{div}(\gamma\vec{W}) = 0 \quad (5)$$

где: V_x, V_y, V_z - скорость капли вдоль соответствующих осей координат в трёхмерной системе, m - пористость капельного слоя; g – ускорение свободного падения

В отличие от обычных уравнений фильтрации [10-12] в систему уравнений (4-5) введена функция фильтрации $f = f(\tau, x)$ и переменная по времени и координате функция пористости m . В системе уравнений (4) оставлены конвективные члены, которые при работе сетчатого слоя с высокими скоростями паровой фазы могут быть соизмеримы по величине с остальными членами уравнений и пренебрежение ими нуждается в проверке. Для анализа фильтрации независимо от рода газовой фазы, вводится функция проницаемости φ , связанная с функцией фильтрации соотношением:

$$\varphi = \frac{\mu}{\gamma} f \quad (6)$$

где: μ – вязкость жидкой фазы; γ – плотность жидкой фазы
Вместо напора h вводится величина давления газового потока:

$$P = \gamma h \quad (7)$$

Функция проницаемости через пористость выразится:

$$\varphi = A_1 m d_y^2 \quad (8)$$

где: d_y – эквивалентный диаметр капли

Решим каждое уравнение системы относительно скорости для начального момента времени, когда еще величины f и h во времени незначительны и можно выполнить интегрирование:

$$\begin{aligned} V_x &= m \left[-\frac{f}{m} \frac{dh}{dx} + \frac{V_{ox}}{dx} + \left(\frac{f}{m} \frac{dh}{dx} + \frac{V_{ox}}{m_o} \right) \exp\left(-\frac{g}{f} \tau\right) \right] \\ V_y &= m \left[-\frac{f}{m} \frac{dh}{dy} + \frac{V_{oy}}{dy} + \left(\frac{f}{m} \frac{dh}{dy} + \frac{V_{oy}}{m_o} \right) \exp\left(-\frac{g}{f} t\right) \right] \\ V_z &= m \left[-\frac{f}{m} \frac{dh}{dz} + \frac{V_{oz}}{dz} + \left(\frac{f}{m} \frac{dh}{dz} + \frac{V_{oz}}{m_o} \right) \exp\left(-\frac{g}{f} t\right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

Подставим значение скоростей из (9) в (5) и, предварительно опустив конвективные составляющие ускорения от массовых сил, для одномерного течения с учетом (8) и уравнения состояния $P = \gamma RT$ получим:

$$\frac{d}{dt}(mP) - \frac{d}{dx} \left(\frac{A_1 d_y^2}{\mu} mP \frac{dP}{dx} \right) = 0 \quad (10)$$

Для установившегося процесса фильтрации с граничными условиями: $P = P_0$ при $x = 0$ и $P = P_1$ при $x = L$ и полагая, что:

$$m = m_o \exp \delta \frac{x}{L}, \quad x \leq L \quad (11)$$

интегрируем уравнение (11) и получим:

$$P = \sqrt{P_0^2} - \frac{P_0^2 - P_1^2}{1 - \exp(-\delta)} \left(1 - \exp\left(-\delta \frac{x}{L}\right) \right) \quad (12)$$

Затем, используя первое уравнение из системы (9), найдем скорость обтекания паром капли при стационарном процессе:

$$V_x = -\frac{A_1 m_o d_y^2}{2\mu} \cdot \frac{\frac{\delta}{L} (P_0^2 - P_1^2) \exp\left(-2\delta \frac{x}{L}\right)}{\sqrt{P_0^2} - \frac{(P_0^2 - P_1^2) \left[1 - \exp\left(-\delta \frac{x}{L}\right) \right]}{1 - \exp(-\delta)}} \quad (13)$$

С большой степенью точности поведение системы можно характеризовать одной каплей эквивалентного диаметра, учитывая соответствующим образом влияние окружающих капель. Это влияние сказывается в том, что скорость обтекания отдельной капли паровым потоком при групповом полете будет иной, чем при ее одиночном полете, причем от этой скорости зависит и размер одной капли. Распространенным выражением для определения эквивалентного диаметра капли, образующейся при дроблении жидкости газом, является:

$$d_y = \sqrt{d_{\max} \cdot d_{\min}} \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{6} \ln \frac{d_{\max}}{d_{\min}} \right)^2 \right] \quad (14)$$

При этом в соответствии с [13-15]:

$$d_{\max} = \frac{4980}{V_{\text{дан}}} + 27m^{1.5} \quad (15)$$

минимальный диаметр капли следует принимать на два порядка меньше максимального.

Рассмотрим каплю раствора радиуса R_k , обтекаемую газовым потоком, попадающую в среду, где температура и концентрация растворенного вещества (изополиванадатов) изменяются скачкообразно в определенный момент времени на конкретную величину. Задача состоит в исследовании температурных перепадов и полей концентраций внутри капли и вне ее. Пористость капельного слоя m непосредственно связана с эквивалентным диаметром капель и их количеством n в слое соотношением:

$$m = \frac{V_r - (V_{\text{ж}} + V_c)}{V_r} = 1 - \frac{\pi d_3^2 n + 6V_c}{6V_r} = A_2 - A_3 d_3^2 n \quad , \quad (16)$$

где $A_2 = 1 - \frac{V_c}{V_A}$; $A_3 = \frac{\pi}{6V_A}$

При установившемся режиме движения парожидкостной смеси в капельном слое система уравнений (11-13) при заданном перепаде давления позволяет определить удельное орошение в любом сечении, эквивалентный диаметр капли в этом сечении и местную скорость обтекания капли паровым потоком. Знание этих величин достаточно для определения коэффициента теплопередачи в системе, межфазовой поверхности и аналитического расчета процесса теплообмена. Измерение перепадов давления экспериментально необходимо для определения величин A_1 , и δ , которые зависят от конструкции аппарата. Построение замкнутой системы уравнений для определения искомых величин потребовало введения ряда допущений и коэффициентов, которые определяются только экспериментально.

Порядок выполнения работы следующий. Измеряли по толщине капельного слоя перепады давления при работе реактора и по (13) определяли коэффициент δ . Зная коэффициент δ и расход пара на единицу площади поперечного сечения аппарата, количество жидкости в паровом потоке и ее физические свойства, по (14) и (15) с учетом замечаний относительно d_{\min} , находили d_3 капли. Далее по (13) подсчитывали коэффициент A_1 , (зная что $V_{X=L} = V_{\text{расх}}$). Т.о. искомые величины - эквивалентный диаметр капли, скорость внешнего для капли парового потока определены в зависимости от заданных параметров - расхода пара и раствора, геометрии установки, пористости системы. Расчеты показывают, что теплообмен в капельно-зернистом слое протекает гораздо интенсивнее, чем в объеме раствора, нагреваемого барботажем острого пара по существующему способу гидролиза и интенсивнее, чем при полете единичной капли в паровом потоке. Последнее явление объясняется возрастанием скорости обтекания капель при их стесненном полете в газовой фазе.

Задача о стационарном тепло- массообмене при стесненном движении системы капля решена нами при следующих допущениях: внутренняя циркуляция жидкости в каплях полностью развита, числа Рейнольдса более 300, внутри капли предполагается наличие торообразного вихря Хилла, наружное течение - безвихревое, толщина пограничных слоев мала, физические характеристики – постоянны.

Полярная система координат (τ, θ) связана с центром капли. Осуществим ее перенос на стенку капли и будем откладывать радиальную составляющую по оси «Y». Переход от радиальной координаты « τ » к координате «Y», лежащей на поверхности капли, осуществляется по правилу: $y = \tau - R_k$ и $\frac{y}{R_k} \ll 1$

Во внешнем течении координата «y» положительна ($y > 0$), во внутреннем – отрицательна ($y < 0$), при этом:

$$\frac{T_1 - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = \frac{1}{1 + \beta_1} \operatorname{erfc} \left[\frac{(3PeM_o)^{1/2}}{4} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{x^{1/2}} \cdot \frac{-y}{R_k} \right] \quad \text{при } y > 0 \quad (17)$$

$$\beta_1 = \left(\frac{K_{\bar{A}} \cdot \tilde{N}_{\partial \bar{A}} \cdot \rho_{\bar{A}}}{\hat{E}_{\bar{E}} \cdot \tilde{N}_{\partial \bar{E}} \cdot \rho_{\bar{E}}} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

где $K_{г,ж}$ -коэффициент теплопроводности среды или капли,

$$Pe = \frac{2V_x R_x}{K_2} \quad (19)$$

$$\frac{T_2 - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = 1 - \frac{\beta_1}{1 + \beta_1} \operatorname{erfc} \left[\frac{(3PeM_o)^{1/2}}{4} \left(\frac{K_2}{K_{\bar{E}}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{x^{1/2}} \cdot \frac{y}{R_k} \right] \quad \text{при } y < 0; \quad (20)$$

Местный тепловой поток к поверхности капли:

$$q = -K_2 \frac{dT_1}{dy} = \frac{K_2 (T_0 - T_\infty)}{2R_{\hat{E}}} \cdot \frac{\left(\frac{3}{\pi} PeM_o \right)^{1/2}}{1 + \beta_1} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{x^{1/2}} \quad (21)$$

а соответствующее число Нуссельта:

$$Nu = \frac{2qR_k}{(T_0 - T_\infty)K_{\bar{A}}} = \frac{\left(\frac{3}{\pi} Pe \right)^{1/2}}{1 + \mu} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{x^{1/2}} \quad (22)$$

Время входит в параметр X, который является функцией величины:

$$Pe \tau = \frac{2V_x R_x}{K_{\bar{A}}} \cdot \frac{\hat{E}_{\bar{A}} t}{R_{\bar{A}}^2} = \frac{2V_x t}{R_{\hat{E}}} \quad (23)$$

При $\frac{2V_x \cdot t}{R_k} = 1$ процесс нестационарного теплообмена заканчивается, т.к. при

изменении Re от 70 до 1100 поток тепла практически не меняется. При $\frac{2V_x \cdot t}{R_k} \rightarrow \infty$

установившийся режим теплообмена определяется выражением:

$$Nu_\infty = \frac{\left(\frac{3}{\sqrt{\pi}} PeM_o \right) \cdot \sin^2 \theta}{(1 + \beta_1) \cdot \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right)^{1/2}} = \frac{3}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{(PeM_o)}{1 + \beta_1} \cdot \frac{1 + \cos \theta}{(2 + \cos \theta)^{1/2}} \quad (24)$$

Суммарный тепловой поток на каплю равен:

$$Q = 2\pi R_k^2 \int_0^\pi q \sin \theta d\theta = \frac{4\sqrt{\pi} R_k K_{\bar{A}} (T_0 - T_\infty) \cdot (Pe \cdot M_o)^{1/2}}{1 + \beta_1} \cdot I \quad (25)$$

$$I = \int_0^\pi \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\sin^3 \theta d\theta}{\left[(x - \cos \theta) - \frac{1}{3} (x^3 - \cos^3 \theta)^{1/2} \right]}$$

Среднее число Нуссельта выражается:

$$\overline{Nu} = \frac{2R_k Q}{4\pi R^2 (T_0 - T_\infty) K_{\bar{A}}} = \frac{2(Pe \cdot M_o)^{1/2}}{\sqrt{\pi(1 + \beta_1)}} \cdot I \quad (26)$$

При стационарном теплообмене при $J = 1$:

$$\overline{Nu}_\infty = \frac{2(Pe \cdot M_o)^{1/2}}{\sqrt{\pi(1 + \beta_1)}} \cdot I \quad (27)$$

В соответствии с [13-15] для данных условий $M_0 = 1,08$ в то время как при полете одиночной капли $M_0 = 1,0$. Следует также учесть тепло конденсации пара на капле, которое является определяющим для данного процесса. В таблице 1 приведены результаты расчета d_3 , скорости обтекания капель паром V_x при групповом полете, перепада давления P_x и критериев Pe и Nu , характеризующих теплообмен в капельном слое для лабораторного реактора, производительностью 50 л/ч при следующих технологических параметрах процесса гидролитического выделения ванадия (V^{+5}) из растворов:

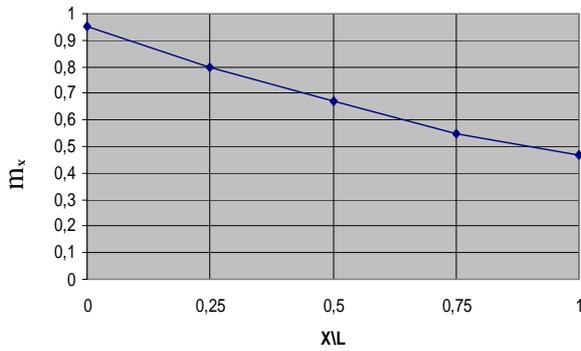
$$P_0 = 1,2 \text{ ати}; P_1 = 1,1 \text{ ати}; P_{x=0,5L} = 1,16 \text{ ати}; \rho_2 = 0,123 \frac{\hat{e}\bar{a} \cdot \bar{n}^2}{\bar{i}^4}; \rho_{\bar{E}} = 104,5 \frac{\hat{e}\bar{a} \cdot \bar{n}^2}{\bar{i}^4};$$

$$T_{\text{нач}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}; T_{\text{кон}} = 105 \text{ }^\circ\text{C}; L = 150 \text{ мм}; \delta = -0,72434; A_1 = 1,23351 \times 10^{-6}.$$

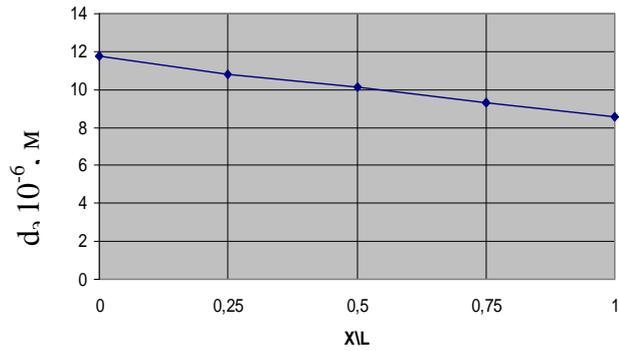
Таблица 1. Расчетные значения эквивалентного диаметра капель, скорости их обтекания паром, перепадов давлений и критериев теплообмена.

| X/L | P_x , ати | m | $d_{\max} 10^{-6}$, м | $d_3 10^{-6}$, м | V_x , м/с | Pe | Nu |
|------|-------------|---------|---------------------------|----------------------|-------------|-------|-------|
| 0 | 1,2 | 0,96068 | 89,269 | 11,984 | 7,8 | 89,0 | 13,96 |
| 0,25 | 1,18197 | 0,80156 | 81,782 | 10,979 | 7,98 | 85,90 | 13,62 |
| 0,5 | 1,160 | 0,66879 | 75,204 | 10,096 | 8,24 | 79,20 | 13,08 |
| 0,75 | 1,1331 | 0,55802 | 69,297 | 9,303 | 8,58 | 76,00 | 12,81 |
| 1,0 | 1,100 | 0,46559 | 63,911 | 8,580 | 9,0 | 73,50 | 12,60 |

Несмотря на уменьшение значений Pe и Nu общий тепловой поток возрастает в связи с более интенсивным ростом поверхности теплопередачи по длине слоя при уменьшении d_3 и увеличении числа капель. На рис. 2 представлены зависимости изменения пористости слоя и эквивалентного диаметра капель по длине капельного слоя между сетчатыми перегородками реактора. Формулы составляющих скорости движения жидкости внутри торообразного вихря Хилла, возникающего при полете капли в несущей газовой среде и наличии градиента скоростей между каплями и несущей средой имеют вид:



а)



б)

Рис. 2. Изменение пористости капельного слоя и эквивалентного диаметра по длине капельного слоя а) и б), соответственно

$$V_r = \frac{3}{2} V_x \left(1 - \frac{r^2}{R_K^2} \right) \cos \theta \quad \text{и} \quad V_\theta = -\frac{3}{2} V_x \left(1 - 2 \frac{r^2}{R_K^2} \right) \sin \theta \quad (28)$$

Суммарная скорость движения жидкости внутри капли определяется по формуле

$$V_{\text{ит}} = \sqrt{V_r^2 + V_\theta^2} \quad (29)$$

Следовательно, скорость обтекания кристаллизующейся частицы раствором может изменяться в диапазоне от $V_{\min} = 0$ до $V_{\max} = V_{\text{общ}}$ (соответственно, в центре и вблизи поверхности капли).

Рассматривая зону внутри капли, ограниченную изменением $\theta = \pm 45^\circ$, в пределах $0 - R_K$, где скорость жидкости в торообразном вихре Хилла достигает наибольших значений (рис. 3, 4), можно видеть, что интенсивность процесса кристаллизации и линейная скорость роста кристалла в соответствии с (3) резко возрастает.

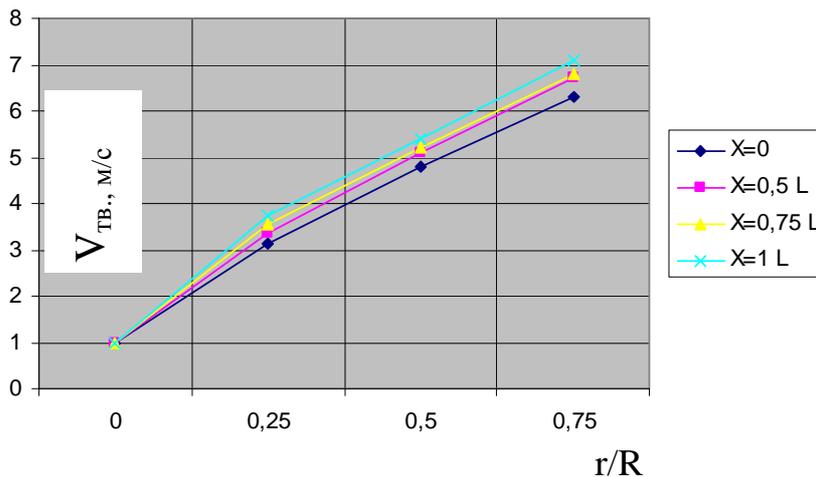


Рис. 3. Изменение скорости движения кристаллического зародыша по радиусу капли для разных расстояний от сетчатой перегородки при $\theta = 0^\circ$. Для кривых 1 - 4, соответственно $X=0$; $X=0,5 L$; $X=0,75 L$; $X=1,0 L$

Данное положение хорошо согласуется с результатами опытов по выделению пятиокси ванадия в дисперсной струе. Возрастание степени кристаллизации пентаоксида ванадия из раствора с использованием разработанного способа приведены на рис. 5.

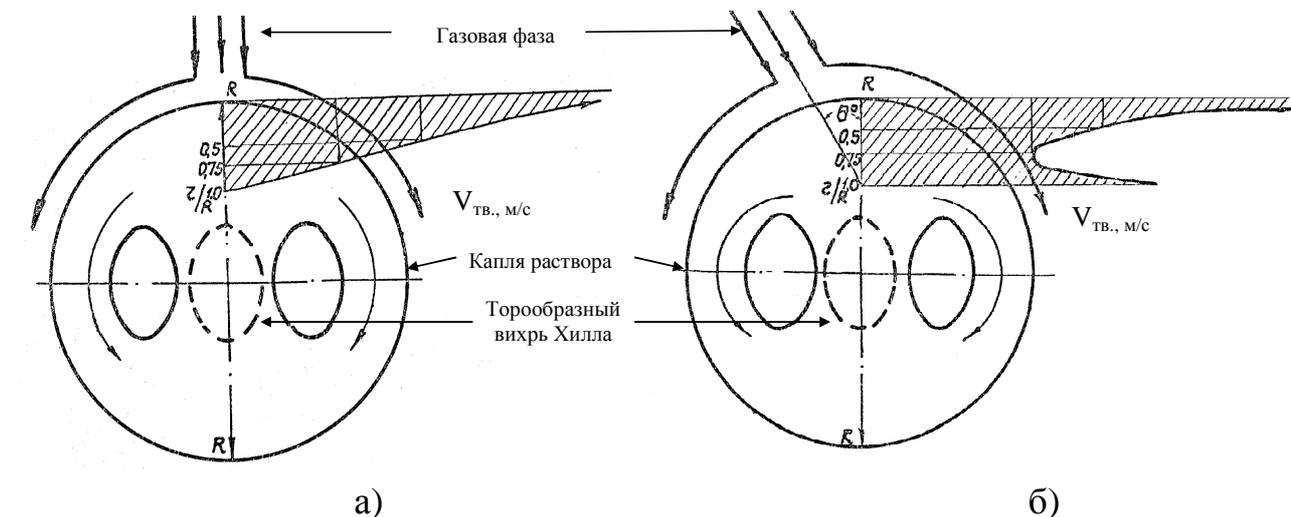
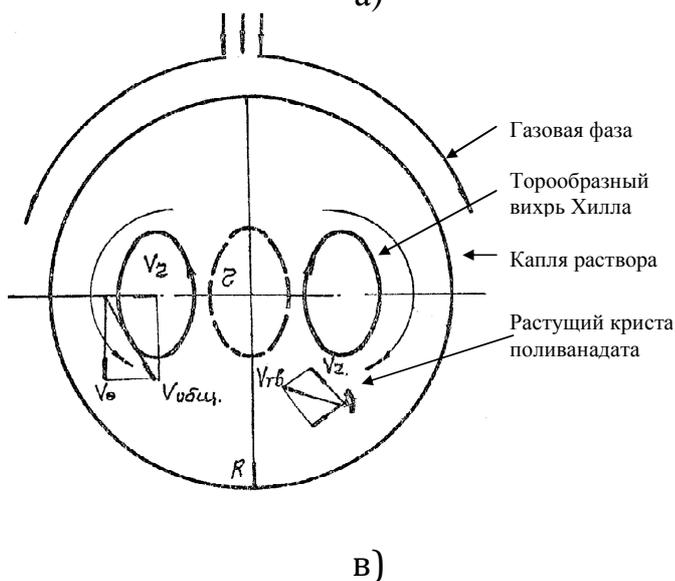


Рис. 4. Эпюры скоростей
 а) эпюра скоростей движения кристаллического зародыша в капле под действием вихря Хилла. Направление набегающего газового потока и ось абсцисс совпадают - $\theta = 0$.

б) эпюра скоростей движения кристаллического зародыша в капле под действием вихря Хилла. Направление набегающего газового потока и оси абсцисс $\theta = 45^\circ$



в) - схема движения растущей частицы внутри капли в стесненных условиях полета

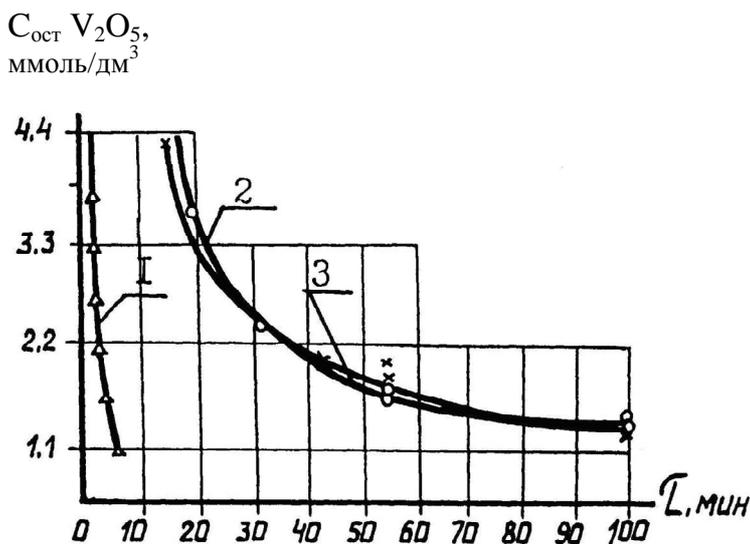


Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации V_2O_5 в растворе от продолжительности процесса
 1 - в дисперсной струе; 2 - традиционная технология; 3 - контрольный опыт

Результаты решения указанных выше задач при сформулированных нами граничных условиях положены в основу расчета и конструирования разработанных для реализации нового способа струйных реакторов-диспергаторов.

Список литературы: 1. *Касимов А.М.* Управление промышленными отходами. В 2-х томах, т.2. Технологии обезвреживания и утилизации промышленных отходов. Учебное пособие [Текст] / А.М. Касимов .-Х.: РИП «Оригинал»,2000. – 308 с. 2. *Касимов А.М., Александров А.Н.* Скоростное и глубокое выделение ванадия с использованием высокотемпературных газожидкостных струй [Текст] / А.М. Касимов, А.Н. Александров // Редкие металлы – взгляд в будущее. Научное издание. Сб. научных тр. ИГН НАНУ, -К.: 2001. – с. 57 – 58. 3. *Чепелевецкий М.Л.* Скрытые периоды кристаллизации и уравнение образования зародышей кристаллов [Текст] / М.Л. Чепелевецкий //ЖФХ, 1939 т.13 вып. 5 С.561. 4. *Фольмер М., Горбунов К. М.* Кинетика образования новой фазы [Текст] / М Фольмер., К. М. Горбунов – М Наука, 1986. – 204с. 5. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я.И. Френкель – М.: АН СССР. 1975. -592 с. 6. *Малин Дж.У.* Кристаллизация. [Текст] Пер. с англ. под ред. Вигдоровича В.Н. – М.: Металлургия. 1965. -342 с. 7. *Хавский Е.В.* Кристаллические вещества и продукты. Методы оценки и совершенствования свойств [Текст] / Е.В. Хавский – М.: Химия. 1986. – 223 с. 8. *Дьюлаи З.* Образование зародышей кристаллов в водных растворах. Рост кристаллов. Т.3. [Текст] / З. Дьюлаи– М.: АН СССР. 1981. – С.98-104. 9. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплоотдача в химической кинетике. [Текст] / Д.А. Франк-Каменецкий – М.: Наука. 1967. – 338 с. 10. *Тимофеева В. А.* Рост кристаллов из растворов-расплавов [Текст] / В. А. Тимофеева – М.: Наука. 1978. – 267 с. 11. *Кафаров В.В.* Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. [Текст] // Дорохов И.Н., Кольцова Э.М.; под общ. ред. В.В. Кафарова – М.: Наука. 1983. - 367 с. 12. *Виля. В.* Теория вихрей. [Текст] / В. Виля. –М.-Л.: ОНТИ.1935. – 182 с. 13. *Касимов А.М.* Технология утилизации ванадийсодержащих отходов ЗТМК [Текст] //Тез. докл. конференции с международным участием «Сотрудничество для решения проблемы отходов» – Х.: ИнжЭК. 2005 . – С. 195-199. 14. *Касимов А.М.* Кристаллизация соединений ванадия в дисперсной струе Экспресс-информация. [Текст] / А.М. Касимов - М.: Черметинформация, 1986. – 12 с. 15. *Касимов А.М.* Малоотходные и энергосберегающие технологии в производстве редких и тяжелых цветных металлов [Текст] / А.М. Касимов -М.: Металлургия. 1990. – 112 с.

Поступила в редколлегию 27.07.2011

УДК 662.769.2 : 621.43

Н.В. ВНУКОВА, канд.геогр.наук, , доц., заст. зав. каф., ХНАДУ, Харків
О.М. КОВАЛЬОВА, канд.техн.наук, доц., ХНАДУ, Харків
Г.М. ЖЕЛНОВАЧ, асп., ХНАДУ, Харків

ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ ЯК ПАЛИВА ДЛЯ ДВИГУНІВ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ І ЕФЕКТИВНІСТЬ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Надана характеристика водню як палива для двигунів внутрішнього згорання та порівняльна характеристика горіння водню і бензину в суміші з повітрям. Розроблені науково-технічні рішення конвертування двигуна автотранспортних засобів на живлення воднем при зовнішньому сумішоутворенні.

Ключові слова: водень, палива, двигуни внутрішнього згорання, ефективність.

Дана характеристика водорода как топлива для двигателей внутреннего сгорания и сравнительная характеристика сгорания водорода и бензина в смеси с воздухом. Разработаны научно-технические решения конвертирования двигателя автотранспортного средства на использование водорода при внешнем смесеобразовании.

Ключевые слова: водород, топлива, двигатели внутреннего сгорания, эффективность.