

УДК: 66.011, 533.59

И.М. Васенин, С.М. Губанов, М.И. Дурновцев,
А.Ю. Крайнов, М.В. Чуканов

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕСУБЛИМАЦИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА СТЕНКИ КОНДЕНСАТОРА

Построена математическая модель десублимации фтористого водорода на стенки емкости из газовой смеси. Проведены расчеты процесса десублимации для случаев охлаждения емкости жидким азотом до температуры 77 К и холодным воздухом до температуры 113 К. Приведены результаты численного моделирования процесса десублимации фтористого водорода при условии ассоциации шести молекул.

Ключевые слова: десублимация, диффузия, фтористый водород, математическая модель, численное моделирование.

Для очистки потоков гексафторида урана (ГФУ) от легких примесей используются очистительные каскады, состоящие из блоков диффузионных машин. Отфильтрованные очистительными каскадами вещества, удаляемые из технологической цепочки, представляют собой смесь газов, основными компонентами которой является ГФУ, фтористый водород (HF), воздух и другие неконденсируемые примеси в незначительном количестве [1]. Газовая смесь подвергается фракционной разгонке для возврата ГФУ в технологию и выделению фтористого водорода, для дальнейшей переработки.

Технологическая линия фракционной разгонки газовых смесей состоит из двух последовательно расположенных установок, работающих по принципу физических процессов конденсации и десублимации на охлажденных поверхностях. Установка улавливания ГФУ обеспечивает десублимацию вещества в промежуточных емкостях (ПЕ), охлаждаемых холодным воздухом с температурой 183 К. Десублимированный в ПЕ ГФУ возвращается в технологическую цепочку. Установка очистки от HF и прочих примесей предназначена для улавливания проскоков ГФУ после установки улавливания ГФУ и конденсации фтористого водорода в емкостях-осадителях объемом 24 л, охлаждаемых жидким азотом с температурой 77 К [2, 3]. Фтористый водород, сконденсированный в емкостях-осадителях установки, направляется на переработку, а компоненты воздуха и неконденсируемые примеси откачиваются вакуумными насосами, фильтруются специальными установками и выводятся в атмосферу.

Для десублимации фтористого водорода из газовой смеси в производстве ОАО «Сибирского химического комбината» используются емкости-десублиматоры, охлаждаемые жидким азотом до температуры 77 К. Экономически более целесообразно охлаждать десублиматоры холодным воздухом. В настоящей статье проводится математическое моделирование процесса десублимации фтористого водорода в емкостях-десублиматорах при температурах 77 и 113 К.

Десублиматор представляет собой цилиндрическую емкость с 6 пластинами-сегментами. Пластины-сегменты расположены поперек проходного сечения потока газовой смеси, и повернуты под углами 60° по отношению друг к другу. Стенки десублиматора охлаждаются либо жидким азотом при температуре 77 К, либо охлажденным до температуры 113 К воздухом. В верхнюю часть десублиматора подается газовая смесь фтористого водорода и воздуха.

Математическая модель строится при следующих допущениях: течение в десублиматоре предполагается квазиодномерным; периметр потока полагается равным площади охлаждающей поверхности, деленной на высоту цилиндра десублиматора; температура внутренних поверхностей десублиматора равна температуре охладителя; десублимация фтористого водорода происходит только на охлаждаемых стенках.

Десублимация фтористого водорода при наличии неконденсирующегося воздуха сопровождается диффузией HF через пограничный слой к холодной поверхности, на которой HF десублимируется. Принимается, что все сопротивление переносу массы и теплоты сосредоточено в этом слое. Диффузия через слой описывается уравнением [4]:

$$\dot{n}_{\text{HF}} = Dn \frac{dy_{\text{HF}}}{ds} + \dot{n}_{\text{HF}} y_{\text{HF}}, \quad (1)$$

где $\dot{n}_{\text{HF}}$ – мольный поток HF; D – коэффициент диффузии HF по отношению к неконденсирующемуся воздуху; n – общая молярная концентрация; y_{HF} – мольная доля HF; s – расстояние от поверхности десублимации.

Для расчетов коэффициента диффузии в воздухе используется формула [4]

$$D = 0,0003204 \frac{T^{1,75} \left(\frac{1}{\mu_{\text{HF}}} + \frac{1}{\mu_b} \right)^{1/2}}{p \left(\nu_{\text{HF}}^{1/3} + \nu_b^{1/3} \right)^2}, \quad (2)$$

где ν_{HF} , ν_b – молярные диффузионные объемы HF и воздуха; μ_{HF} , μ_b – молярные массы этих веществ, кг/кмоль; p – давление в Па; T – температура в К.

Диффузионный объем воздуха равен 201, диффузионный объем HF вычисляется через объемы составляющих его атомов и равен 7.46. При вычислениях удобно использовать произведение Dn , входящее в формулу (1). Заменяя в (2) давление из уравнения состояния идеального газа $p = nRT$, запишем

$$nD = 0,0003204 \frac{T^{0,75} \left(\frac{1}{\mu_{\text{HF}}} + \frac{1}{\mu_b} \right)^{1/2}}{R \left(\nu_{\text{HF}}^{1/3} + \nu_b^{1/3} \right)^2}, \quad (3)$$

Если принять в формуле (1) в качестве произведения Dn среднее значение $\overline{Dn}$ поперек пограничного слоя, то можно получить интеграл уравнения (1):

$$\dot{n}_{\text{HF}} = \frac{\overline{Dn}}{s_f} \ln \left(\frac{1 - y_{\text{HF0}}}{1 - y_{\text{HF}}} \right), \quad (4)$$

где y_{HF0} , y_{HF} – мольные концентрации HF на границе раздела фаз и в потоке соответственно; s_f – толщина пограничного слоя.

Для записи квазиодномерного уравнения сохранения числа молей n_{HF} в десублиматоре введена координата z . Координата z направлена параллельно оси десублиматора от точки входа первоначального потока к его выходу из устройства. Тогда для числа молей HF можно записать:

$$\frac{dSun_{\text{HF}}}{\partial z} = \Pi \dot{n}_{\text{HF}}, \quad (5)$$

где S – площадь поперечного сечения десублиматора; u – скорость потока; Π – периметр.

Подставляя в (5) величину потока из (4) и выражая относительные концентрации через числа молей HF и воздуха в единице объема, получим

$$\frac{dSun_{\text{HF}}}{\partial z} = -\Pi \frac{\overline{Dn}}{s_f} \left[\ln \left(1 + \frac{n_{\text{HF}}}{n_b} \right) - \ln \left(1 + \frac{n_{\text{HF0}}}{n_b} \right) \right].$$

Левую и правую части этого уравнения поделим на известную постоянную величину расхода воздуха $(Sun_b) = G_b$ и введем функцию $\xi(z) = n_{\text{HF}}/n_b$. В результате получим уравнение

$$\frac{d\xi}{\partial z} = -\Pi \frac{\overline{Dn}}{s_f G_b} [\ln(1 + \xi) - \ln(1 + \xi_0)], \quad (6)$$

которое не содержит неизвестную u , скорость потока. Коэффициент $\overline{Dn}$ в этом уравнении зависит от температуры. Так как температура меняется поперек пограничного слоя при интегрировании (6), то вычислялась средняя величина $\overline{Dn}$ по формуле

$$\overline{nD} = 0,0003204 \frac{\left(\frac{T^{0,75} + T_0^{0,75}}{2} \right) \left(\frac{1}{\mu_{\text{HF}}} + \frac{1}{\mu_b} \right)^{1/2}}{R \left(v_{\text{HF}}^{1/3} + v_b^{1/3} \right)^2},$$

в которой T – температура газа в потоке, T_0 – его температура на поверхности охлаждения.

Для вычисления температуры использовалось уравнение тепловой энергии

$$\frac{dS(c_{P\text{HF}}n_{\text{HF}} + c_{Pb}n_b)uT}{\partial z} = \Pi c_{P\text{HF}}\dot{n}_{\text{HF}} - \alpha \Pi (T - T_0), \quad (7)$$

где $c_{P\text{HF}}$ – молярная теплоемкость HF; c_{Pb} – молярная теплоемкость воздуха; α – коэффициент теплоотдачи.

В правой части (7) первое слагаемое описывает унос из потока тепла в результате диффузии, второе – в результате теплоотдачи.

С помощью (5) уравнение (7) приводится к виду

$$Su(c_{P\text{HF}}n_{\text{HF}} + c_{Pb}n_b)\frac{dT}{dz} = -\alpha\Pi(T - T_0). \quad (8)$$

Поделив левую и правую части (8) на расход воздуха G_b , получим

$$(\xi(z)c_{P\text{HF}} + c_{Pb}n_b)\frac{dT}{dz} = -\frac{\alpha\Pi}{G_b}(T - T_0). \quad (9)$$

Для определения коэффициента теплоотдачи выразим его через число Нуссельта Nu . Так как число Рейнольдса течения мало, то согласно [4] $Nu = 4$.

Система уравнений (6) и (9) решается численно.

Необходимое для расчетов значение $n_{\text{HF}0}$ на охлаждающей поверхности вычисляется при давлении насыщенного пара на этой поверхности. Граничное значение функции $\xi(0)$ рассчитывалось из заданного значения отношения расходов $\xi(0) = (n_{\text{HF}}/n_b)_{z=0} = G_{\text{HF}}/G_b$. Температура при $z = 0$ полагалась равной 298 К.

Расчеты проводились для случая охлаждения жидким азотом с температурой равной $T_0 = 77$ К и холодным воздухом с температурой $T_0 = 113$ К. На рис. 1, а показана зависимость десятичного логарифма отношения концентраций $\lg(n_{\text{HF}}/n_b)$ от расстояния z . Видно, что на участке $z < 0,18$ м концентрация фтористого водорода вследствие вымораживания быстро уменьшается до величины $n_{\text{HF}0}$, соответствующей давлению насыщенного пара HF при температуре охлаждающего жидкого азота. Согласно расчетам, эта концентрация равна $1,5 \cdot 10^{-10}$ кмоль/м³. На рис. 1, б для этого случая показана зависимость температуры от z . Видно, что на участке $z < 0,18$ м температура газа быстро уменьшается до температуры азота $T_0 = 77$ К.

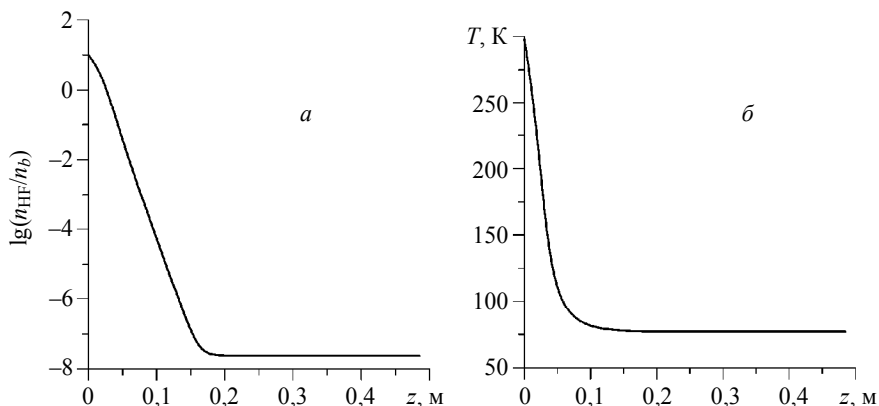


Рис. 1. Зависимость десятичного логарифма отношения концентраций фтористого водорода и воздуха (а) и температуры газовой смеси (б) от высоты емкости. $T_0 = 77$ К

Аналогичные расчеты были проведены для случая охлаждения емкости при температуре $T_0 = 113 \text{ K}$. На рис. 2, а приведена зависимость $\lg(n_{\text{HF}}/n_b)$ для этого случая. Из рисунка следует, что при охлаждении воздухом вымораживание газообразного HF происходит быстрее, чем вымораживание с помощью азота. Этот факт объясняется увеличением коэффициента диффузии с ростом температуры, которая при охлаждении воздухом выше, чем при охлаждении азотом. Остаточная концентрация паров HF при охлаждении воздухом также выше, чем при охлаждении азотом. Ее величина согласно расчетам составляет $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$.

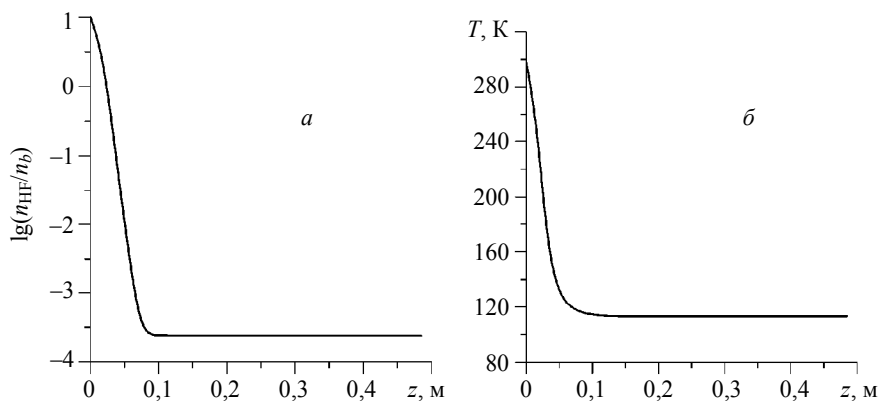


Рис. 2. Зависимость десятичного логарифма отношения концентраций фтористого водорода и воздуха (а) и температуры газовой смеси (б) от высоты емкости. $T_0 = 113 \text{ K}$

Полученные расчетные концентрации HF не учитывают возможной конденсации перенасыщенного пара HF внутри пограничного слоя в виде капелек тумана, диффузия которых на охлаждающую поверхность будет затруднена вследствие их больших размеров по сравнению с размером молекул. Поэтому полученные результаты по концентрации можно рассматривать как нижний предел вероятных значений n_{HF} .

В [5] показано, что при низких температурах вблизи давления насыщенных паров молекулы фтористого водорода образуют ассоциации, содержащие до 6 молекул HF в одном комплексе. Эти ассоциации обладают большим молекулярным весом и в соответствии с теорией большими диффузионными объемами. Это приводит, как следует из формулы (2), к уменьшению коэффициента диффузии и, следовательно, к уменьшению диффузионного потока на охлаждаемые стенки десублиматора.

На рис. 3, а показано распределение десятичного логарифма отношения концентраций фтористого водорода и воздуха по высоте емкости при охлаждении жидким азотом с учетом наличия комплекса HF, содержащего 6 молекул фтористого водорода. Видно, что вследствие уменьшения потока на стенки концентрация в объеме уменьшается значительно медленнее, чем для неассоциированного HF. На рис. 3, б показано распределение температуры для этого случая. На рис. 4, а показано распределение десятичного логарифма отношения концентраций фтористого водорода и воздуха по высоте емкости при охлаждении воздухом с учетом наличия комплекса HF, содержащего 6 молекул фтористого водорода. На рис. 4, б показано распределение температуры для этого случая.

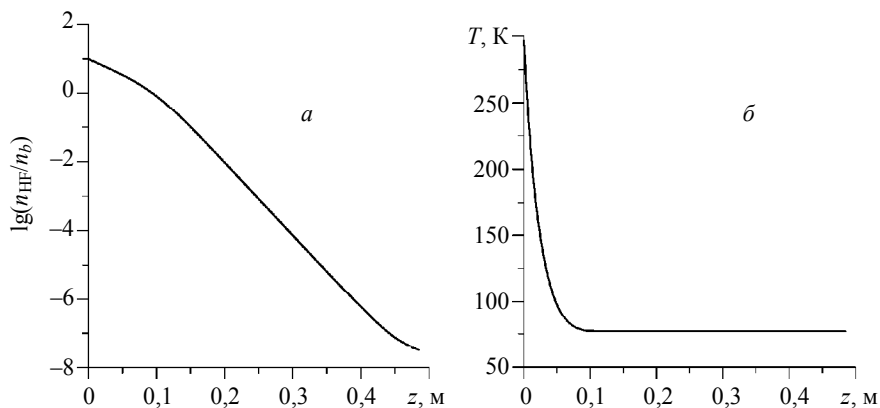


Рис. 3. Зависимость десятичного логарифма отношения концентраций фтористого водорода и воздуха (а) и температуры газовой смеси (б) от высоты емкости. $T_0 = 77$ К

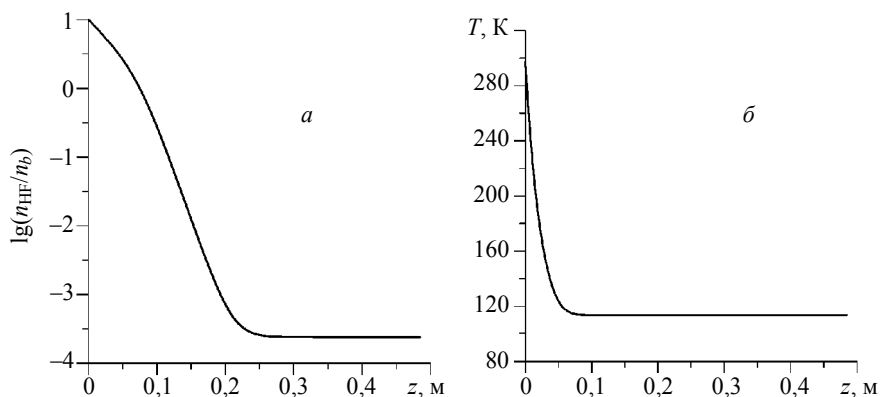


Рис. 4. Зависимость десятичного логарифма отношения концентраций фтористого водорода и воздуха (а) и температуры газовой смеси (б) от высоты емкости. $T_0 = 113$ К

С увеличением степени ассоциации скорость очистки газовой смеси от HF существенно уменьшается.

Тепловое равновесие между температурой стенок емкости и температурой потока смеси газов устанавливается на одной трети пути газа по высоте емкости. Концентрация фтористого водорода стремится к равновесному значению, соответствующему давлению насыщенных паров при температуре стенок емкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васенин И.М., Крайнов А.Ю., Мазур Р.Л., Зернаев П.В., Чуканов М.В. Определение степени ассоциации малых количеств фтористого водорода в системе $\text{HF} - \text{UF}_6$ // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 52. № 7/2. С. 44–48.
2. Горелик А.Г., Амитин А.В. Десублимация в химической промышленности. М.: Химия, 1986.
3. Белозеров Б.П., Гуцин А.А., Русаков И.Ю. и др. Анализ процесса и аппаратура для десублимации и создание десублиматоров для гексафторида урана и других летучих фторидов // Ядерный топливный цикл. 2006. № 2. С. 55–61.

4. *Справочник по теплообменникам*: в 2 т. Т. 1. М.: Энергоатомиздат, 1987. 561 с.
5. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических фторидов. М.: Химия. 1956. 719 с.

Статья поступила 26.07.2014 г.

Vasenin I.M., Gubanov S.M., Durnovtsev M.I., Krainov A.Yu., Chukanov M.V. PHYSICO-MATHEMATICAL MODELING OF FLUORIDE HYDROGEN DESUBLIMATION FROM GAS MIXTURES ONTO WALLS OF A CONDENSER

To reduce expenditures for cooling of desublimation tanks, the possibility to use cold air as a refrigerant with a temperature of 113 K is considered. The article describes the process of fluoride hydrogen desublimation from gas mixtures onto walls of the tank-desublimator. A mathematical model of hydrogen fluoride desublimation in the presence of air is constructed. The desublimation process was calculated for cases where the tank is cooled by liquid nitrogen down to the temperature of 77 K and by cold air with a temperature of 113 K. Results of numerical simulation of the hydrogen fluoride desublimation process under the condition of the association of six molecules are presented. With an increase in the degree of association, the speed of purification of the gas mixture from hydrogen fluoride is significantly reduced. The results of the numerical simulation show that hydrogen fluoride reaches the wall temperature of the container-desublimator in the first third of the container both in the case of liquid nitrogen cooling and in the case of cooling by cold air. The concentration of hydrogen fluoride in both the cases corresponds to the pressure of saturated vapors at appropriate temperatures.

Keywords: desublimation, diffusion, hydrogen fluoride, mathematical model, numerical simulation.

VASENIN Igor Mikhailovich (Doctor of Physics and Mathematics,
Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)
E-mail: akrainov@ftf.tsu.ru

GUBANOV Sergei Mikhailovich (Candidate of Physics and Mathematics,
Siberian Chemical Plant, Seversk, Russian Federation)

DURNOVTSEV Maxim Ivanovich (M.Sc., Siberian Chemical Plant, Seversk, Russian Federation)

KRAINOV Alexey Yurievich (Doctor of Physics and Mathematics,
Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)
E-mail: akrainov@ftf.tsu.ru

CHUKANOV Mikhail Viktorovich (Candidate of Physics and Mathematics,
Siberian Chemical Plant, Seversk, Russian Federation)

REFERENCES

1. Vasenin I.M., Krainov A.Yu., Mazur R.L., Zernaev P.V., Chukanov M.V. Opreделение stepeni assotsiatsii malykh kolichestv fluoristogo vodoroda v sisteme HF – UF₆. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*, 2009, vol. 52, no. 7/2, pp. 44–48. (in Russian)
2. Gorelik A.G., Amitin A.V. *Desublimatsiya v khimicheskoy promyshlennosti*. Moscow, Khimiya Publ., 1986. (in Russian)
3. Belozеров B.P., Gushchin A.A., Rusakov I.Yu., et al. Analiz protsessa i apparatura dlya desublimatsii i sozdanie desublimatorov dlya geksaftorida urana i drugih letuchikh floridov. *Yadernyy toplivnyy tsikl*, 2006, no. 2, pp. 55–61. (in Russian)
4. *Spravochnik po teploobmennikam*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1987, vol. 1, 561 p. (in Russian)
5. Ryss I.G. *Khimiya flora i ego neorganicheskikh floridov*. Moscow, Khimiya Publ., 1956, 719 p. (in Russian)