

Er.6.7  
377

TALLINNA POLYTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 377

Сборник статей по

**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

XXXУ11

(Процессы и аппараты химической технологии  
и технология неорганических веществ У1)

ТАЛЛИН 1975



Ер.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА  
№ 377 1975

---

УДК 66.048

Сборник статей по  
**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**  
ХХХУ11

(Процессы и аппараты химической технологии  
и технология неорганических веществ У1)

Таллин 1975

© ТПИ, Таллин, 1975

Таллинский политехнический институт  
Т р у д ы ТПИ, № 377  
Труды по химии и химической технологии  
Сборник статей ХХХУ11

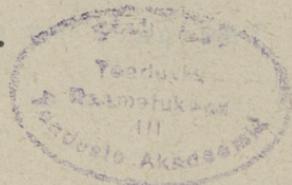
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 20/X11 74

Редактор Э. Сийрде  
Техн. редактор В. Ранник

Подписано к печати 2 июня 1975 г.  
Бумага 60x90/16. Печ.л. 3,75+прил. 0,25.  
Уч.-изд. л. 2,66. Тираж 350. МВ-04900.

Ротапринт ТПИ, Таллин, Коскла, 2/9. Зак. № 676

Ц е н а 27 коп.



П. А. Тинт, Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА В ДВУХФАЗНОМ  
 ПОТОКЕ, ПОЛУЧЕННОМ ПНЕВМАТИЧЕСКИМ РАСПЫЛЕНИЕМ  
 ЖИДКОСТИ

При экспериментальном исследовании распылительных массо-обменных аппаратов получают характеристики, представляющие собой суммарные результаты процессов распыления жидкости, двухфазного движения и сепарации. Теоретическим анализом, выполненным в настоящей работе, изучены только процессы в двухфазном потоке, образовавшемся при пневматическом распылении жидкости газовым потоком. Рассматриваются такие характеристики как массопередача, передача импульса и их соотношение как показатель эффективности использования кинетической энергии газа для интенсификации массопередачи. Анализ исходит из допущения, что образование распыла полностью закончено до начала рассматриваемого движения двухфазного потока, распыл монодисперсный и его средний объемно-поверхностный диаметр зависит от условий распыления соответственно уравнению Нукияма-Танасава, которое для заданных свойств жидкости и газа выражается [1]

$$D_0 = \frac{A}{V} + B \cdot \left( \frac{Q_1}{Q_2} \right)^{1,5} \quad (I)$$

Скорость газа в потоке и начальная скорость капель заданы как независимые переменные, в начальный момент градиенты концентраций в каплях равны нулю.

Процессы в потоке были проанализированы для скоростей газа от 20 до 150 м/с. При физических свойствах сред, равняющихся свойствам воды и воздуха при умеренных температурах, этим скоростям по формуле (I) соответствуют средние диаметры капель от 284 до 35 микрон.

При таких размерах можно капли считать сферическими, с отсутствием в них циркуляционных потоков [2]. Это обстоятельство вместе с коротким временем контакта допускает описание массоотдачи в жидкой фазе по теории Хигби [3], на основе которой локальный коэффициент массоотдачи

$$\beta_1 \approx \sqrt{\frac{1}{\tau}} \quad (2)$$

и средний по времени коэффициент массоотдачи

$$\beta_{1, \text{ср}} \approx 2 \cdot \sqrt{\frac{1}{\tau}}. \quad (3)$$

Коэффициент массоотдачи в газовой фазе определяется по уравнению Маршала [4].

$$\beta_2 = (2,0 + 0,6 \cdot \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \cdot \text{Re}^{\frac{1}{2}}) \cdot \frac{D_2}{D_0}, \quad (4)$$

а концентрация обмениваемого компонента и движущая сила массоотдачи в газовой фазе условно принимаются постоянными, что обусловлено большим значением соотношения газа и жидкости в пневматических распылителях. Движение капель в потоке газа происходит по уравнению

$$m \cdot v_1 \cdot \frac{dv_1}{dx} = \frac{\xi \cdot F_{\text{к}} \cdot \rho_2 (v_2 - v_1)^2}{2} + m \cdot g, \quad (5)$$

которое вытекает из баланса импульса для вертикального движения.

Локальная скорость массоотдачи, лимитируемая сопротивлением газовой фазы, выражается

$$\frac{dG_2}{dx} = \beta_2 \cdot dF \cdot \Delta c_2, \quad (6)$$

то же, лимитируемое сопротивлением жидкой фазы, выражается

$$\frac{dG_1}{dx} = \beta_1 \cdot dF \cdot \Delta c_1. \quad (7)$$

При движении капель с переменной скоростью, время пребывания их на дифференциальном пути движения или дифференциальное время пребывания равняется

$$\frac{d\tau}{dx} = \frac{1}{v_1}, \quad (8)$$

а общее время пребывания капли в потоке

$$\tau = \int_0^x \frac{1}{v_1} dx. \quad (9)$$

Ввиду переменной скорости капле меняются по направлению движения их локальная плотность и поверхность массоотдачи, которая выражается через скорость образования поверхности и дифференциальное время пребывания

$$\frac{dF}{dx} = F_0 \cdot \frac{d\tau}{dx} = \frac{6 \cdot Q_1}{D_0} \cdot \frac{1}{v_1} \quad (10)$$

С учетом этого, скорость массоотдачи для двухфазного потока с конечной длиной  $x$  выражается

$$G_2 = \frac{6 \cdot Q_1 \Delta c_2}{D_0} \int_0^x \beta_2 \frac{1}{v_1} dx \quad (11)$$

или

$$G_1 = \frac{6 \cdot Q_1 \Delta c_1}{D_0} \int_0^x \beta_1 \frac{1}{v_1} dx \quad (12)$$

Расход энергии для ускорения распыленной жидкости на дифференциале пути движения равняется

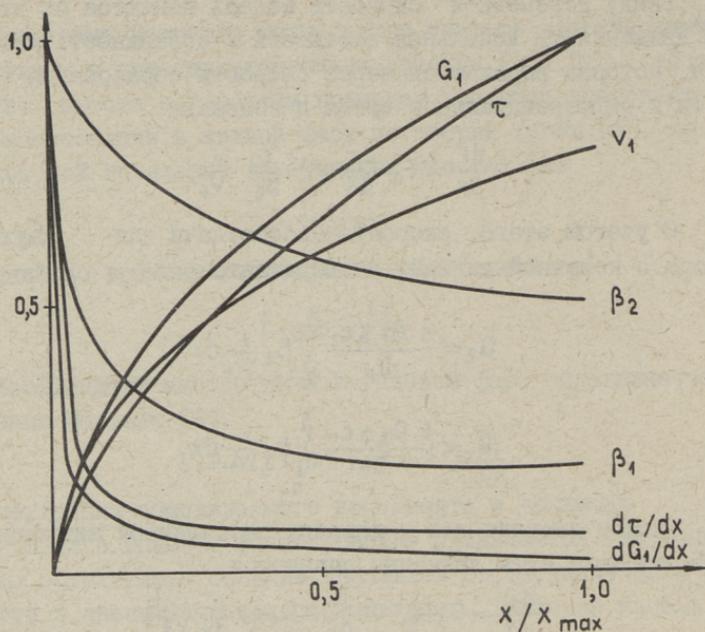
$$\frac{dE}{dx} = Q_1 \cdot \rho_1 \cdot v \cdot \frac{dv}{dx} = Q_1 \cdot \rho_1 \cdot \frac{d}{dx} \left( \frac{v_1^2}{2} \right) \quad (13)$$

и общий расход энергии

$$E = Q_1 \cdot \rho_1 \int_0^x \frac{d}{dx} \left( \frac{v_1^2}{2} \right) dx = Q_1 \cdot \rho_1 \cdot \frac{v_x^2 - v_0^2}{2} \quad (14)$$

На фиг. 1 представлены величины, характеризующие процессы в двухфазном потоке до расстояния 250 мм от места распыления жидкости. В основу расчета принята скорость газа  $v_2 = 50$  м/с и начальная скорость жидкости  $v_{1,0} = 0,5$  м/с. Диаметр капле по формуле (1)  $D_0 = 108$  микрон. Для потока характерна значительная неравномерность распределения параметров по длине пути движения. Так, например, 50 % от массоотдачи происходит на первых 25 % рассматриваемого участка. Значительное повышение массоотдачи, а также дифференциального времени пребывания, наблюдается в пределах первых 10 мм.

На фиг. 2 представлена в относительных единицах зависимость ряда интегральных характеристик от скорости газа. При увеличении этой скорости уменьшается средний диаметр  $D_0$  и увеличивается скорость образования поверхности контакта  $F_0$ . Однако уменьшение общего времени пребывания



Фиг. 1. Зависимость  $\tau$ ,  $F$ ,  $\beta$ ,  $G$  от длины аппарата.

$\tau$  — суммарное время пребывания;

$\frac{d\tau}{dx}$  — дифференциальное время пребывания;

$\beta_2$  — коэффициент массоотдачи в газовой фазе;

$\beta_1$  — коэффициент массоотдачи в жидкой фазе;

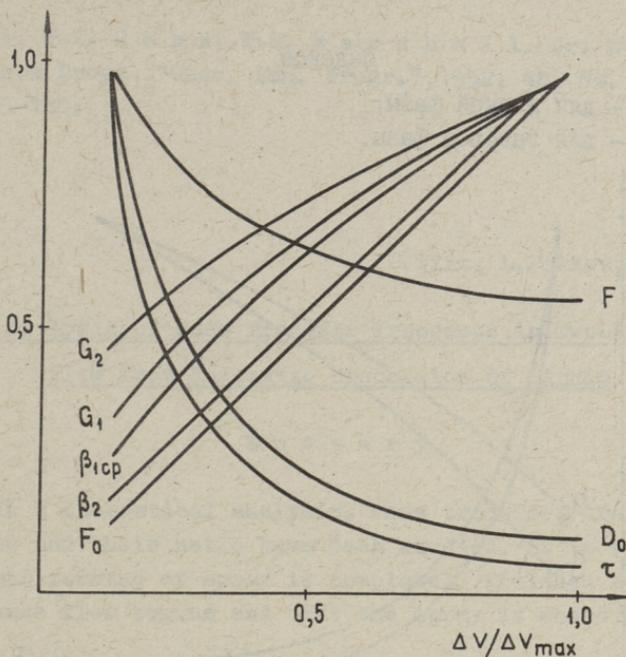
$v_1$  — скорость капли;

$\frac{dG_1}{dx}$  — локальная скорость массопередачи;

$G_1$  — общая скорость массопередачи.

более значительное, так что поверхность контакта  $F$  при высоких скоростях газа получается меньше. Наблюдаемое при этом увеличение массоотдачи является результатом увеличения  $\beta_2$  или  $\beta_{1,ср}$  соответственно.

На фиг. 3 показано, как с увеличением скорости газа рост расходуемой газом энергии опережает увеличение полезного эффекта массоотдачи. Из этого вытекает, что при любом механизме массопередачи интенсификация процессов в двухфазном потоке путем увеличения скорости газа приводит к увеличению расхода энергии, отнесенной на единицу массы передаваемого компонента.



Фиг. 2. Зависимость величин  $\tau$ ,  $\beta$ ,  $F$ ,  $F_0$ ,  $G_1$ ,  $G_2$  от относительной начальной скорости сред.

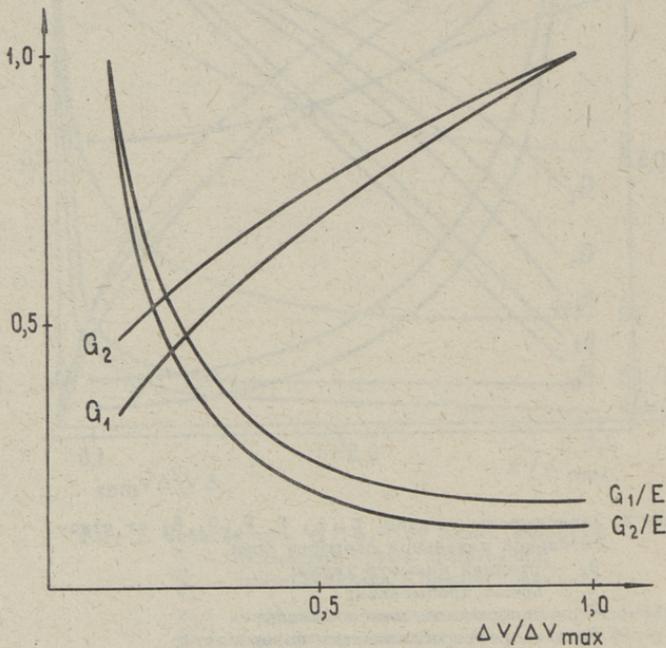
- $D_0$  – средний диаметр капли;  
 $\tau$  – время пребывания;  
 $F$  – поверхность массообмена;  
 $F_0$  – скорость образования поверхности;  
 $\beta_{1cp}$  – средний коэффициент массоотдачи в жидкой фазе;  
 $\beta_2$  – средний коэффициент массоотдачи в газовой фазе;  
 $G_1$  – скорость массопередачи, лимитируемая сопротивлением жидкой фазы;  
 $G_2$  – скорость массопередачи, лимитируемая сопротивлением газовой фазы.

#### Обозначения

- $D_0$  – средний объемно-поверхностный диаметр, м;  
 $A, B$  – коэффициенты, зависящие от свойств фаз;  
 $v$  – линейная скорость, м/с;  
 $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
 $Q$  – объемная скорость, м<sup>3</sup>/с;  
 $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  
 $m$  – масса капли, кг;  
 $\xi$  – коэффициент сопротивления;  
 $F_k$  – поверхность поперечного сечения капли, м<sup>2</sup>.

### Индексы

- 1 - для жидкой фазы;  
2 - для газовой фазы.



Фиг. 3. Зависимость эффективности аппарата от относительной начальной скорости сред.

### Л и т е р а т у р а

1. S. Nukiyaama, Y. Tanasawa. An Experiment on the Atomization of Liquid. "Trans. Soc. Mech. Engrs" (Japan), 1938, 4, No. 14, pp. S15-S17.

2. Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Нестационарное испарение капель в газовой фазе. Сб. "Тепло- и массоперенос". Изд. ИТМ АН БССР, Минск, 1972, 2, часть 2, с. 105-108.

3. М.Х. Кишиневский. Некоторые результаты современных теоретических работ в области абсорбции, осложненной химическими реакциями. "Теор. осн. хим. технол.", 1967, I, № 6, с. 759-775.

4. W.E. R a n z, W.R. M a r s h a l l. Jr. Evapora-  
tion from Drops. "Chem. Eng. Progr.", 1952, 48, No. 4,  
pp. 173-180.

P.Tint, L.Pikkov, E.Siirde

Analysis of Mass Transfer Processes in Two-Phase  
Flow from Pneumatic Dispersion of Liquid

S u m m a r y

In a theoretical analysis, mass transfer, transfer of impulse and their ratio have been studied. It is assumed that the forming of spray is completely finished before the two-phase flow begins and that the spray is monodisperse.



УДК 66.069.83

П. А. Тинт, Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА РАСПЫЛА ПРИ ПНЕВМАТИЧЕСКОМ  
ДИСПЕРГИРОВАНИИ ЖИДКОСТЕЙ

Распыл, получаемый в пневматических форсунках низкого напора, менее однороден по сравнению с распылами других распылителей. Наряду с малыми каплями, образующими основную часть распыла, встречаются отдельные капли большого диаметра, влияние которых на процесс массообмена может оказаться значительным.

В ранее опубликованных работах по пневматическому распыливанию свойства распыла характеризуются в основном через его средний диаметр [1], что, однако, недостаточно для более подробного анализа процессов в двухфазном потоке.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований пневматического распылителя низкого напора, проведенных для качественного изучения механизма образования капель, определения распределения размеров капель в распыле и зависимости его от гидродинамических условий.

Экспериментальные данные получены на опытной форсунке, состоящей из сопел для жидкости (внутренний диаметр 3,5 мм) и воздуха (внутренний диаметр 18 мм). Опыты для изучения механизма распыления проводились с водой и этиловым спиртом, распределение определяли при распылении воды, окрашенной чернилами. Условия опытов представлены в таблице I.

Механизм образования капель изучали фотографированием форсунки в проходящем свете с временем экспозиции  $10^{-6}$  секунд. Число и размер капель измеряли по методу улавливания капель в слой жидкости большой вязкости (смесь трансформаторного масла и вазелина), нанесенной на пластинки из ор-

ганического стекла площадью  $2 \times 10$  мм. Пластинки с уловленными на них каплями сразу фотографировали под микроскопом при увеличении 58 раз, число и размер капель определяли по фотокопиям. В одном опыте было измерено около 800 капель.

В литературе [2, 3] указывают на то, что капли, выпавшие на пластинки, покрытые маслами, окисью магния или сажей, растекаются и приобретают форму линзы. Для капель воды растекание менее существенное и как показал опыт, капли с размерами меньше 100 микрон имеют на пластинках сферическую форму. Так как в рассматриваемых пределах опыта кажущийся диаметр меняется от 5 до 300 микрон, а преобладающее большинство капель меньше 100 микрон, растекание не учитывают.

Т а б л и ц а 1

Гидродинамические режимы опыта

Номер режима	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Линейная скорость воздуха, м/с	34	54	76	31	40	55	75	34	56	74
Линейная скорость жидкости, м/с	0,25	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5	0,5	0,75	0,75	0,75
Отношение объемных расходов газа и жидкости	3460	5500	7750	1580	2020	2810	3930	1150	1900	2500

Механизм распыления представлен на фиг. 1 и 2. В начальной стадии, т.е. в момент соприкосновения фаз, с гребней волн отрываются очень маленькие капли, в то время как основная часть жидкости раздробляется либо кусками, либо нитями, которые потом разрушаются и образуют капли. Тонкий распыл образуется и из пленок на краях струи жидкости (фиг. 2).

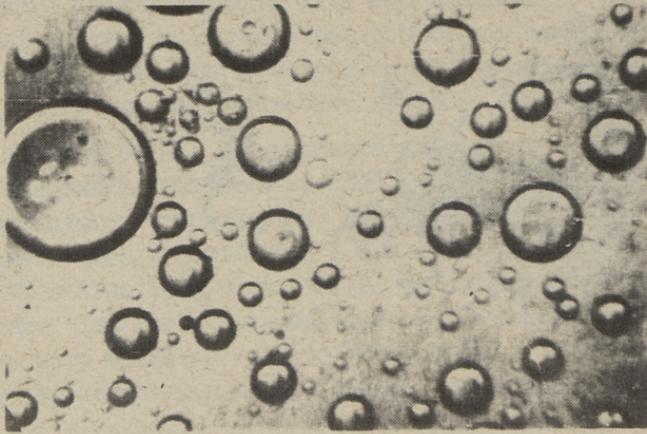


Фиг. 1. Раздробление этилового спирта в струе воздуха (скорость воздуха 30 м/с).



Фиг. 2. Раздробление воды в струе воздуха (скорость жидкости 0,5 м/с, скорость воздуха 50 м/с).

В результате действия различных механизмов диспергирования и получается неоднородный распыл. Для режимов I, 4, 8 - диаметр капель в пределах от 5 до 300 микрон, а для режимов 3, 7, 10 - в пределах от 5 до 200 микрон. Это по-



Фиг. 3. Поверхность пластинки с уловленными из распыла каплями воды.

казывает, что увеличение скорости воздуха приводит к более тонкому и однородному распылению.

На фиг. 3 представлен один из снимков поверхности пластинки с уловленными каплями воды, по которым определяли размеры и число капель.

Результаты исследований по составу распыла обобщены в форме дифференциальных и суммарных распределений по следующим уравнениям [4]:

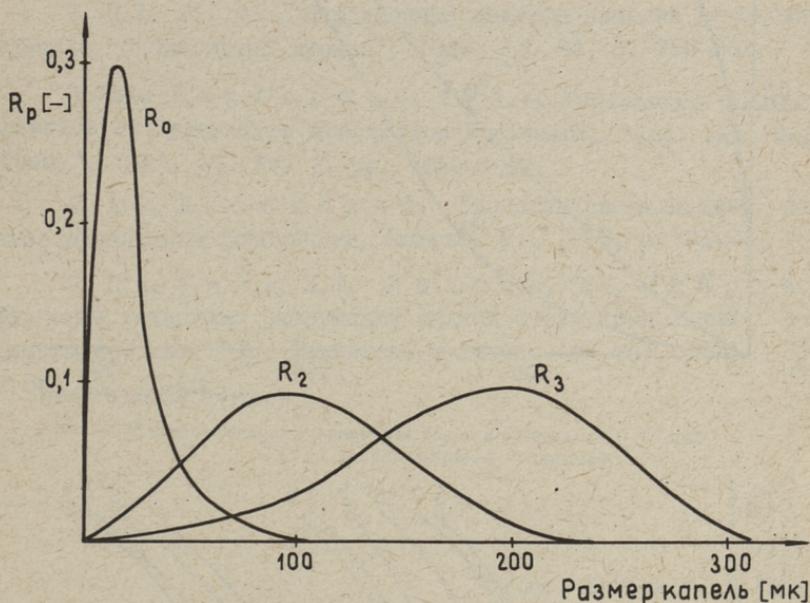
дифференциальное распределение капель

$$R_p = \frac{\frac{di}{dz} \cdot z^p}{\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} \frac{di}{dz} \cdot z^p \cdot dz} \quad (1)$$

и суммарное распределение

$$S_p = \frac{\int_0^z \frac{di}{dz} \cdot z^p \cdot dz}{\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} \frac{di}{dz} \cdot z^p \cdot dz} \quad (2)$$

При  $p = 0$  получаем относительную количественную кривую частот ( $R_0$ ),  $p = 2$  - относительную поверхностную кривую частот ( $R_2$ ),  $p = 3$  - относительную объемную кривую частот ( $R_3$ ).

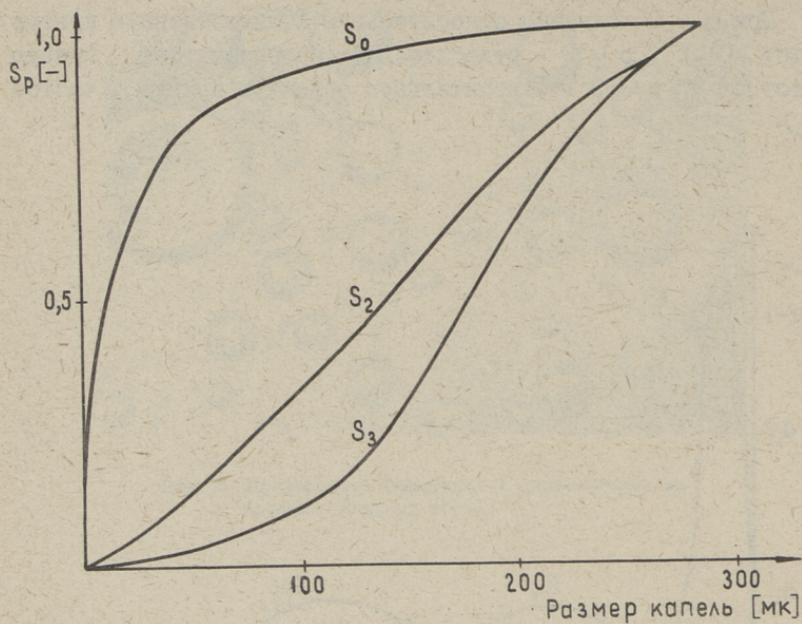


Фиг. 4. Дифференциальные кривые численного, поверхностного и объемного распределения.

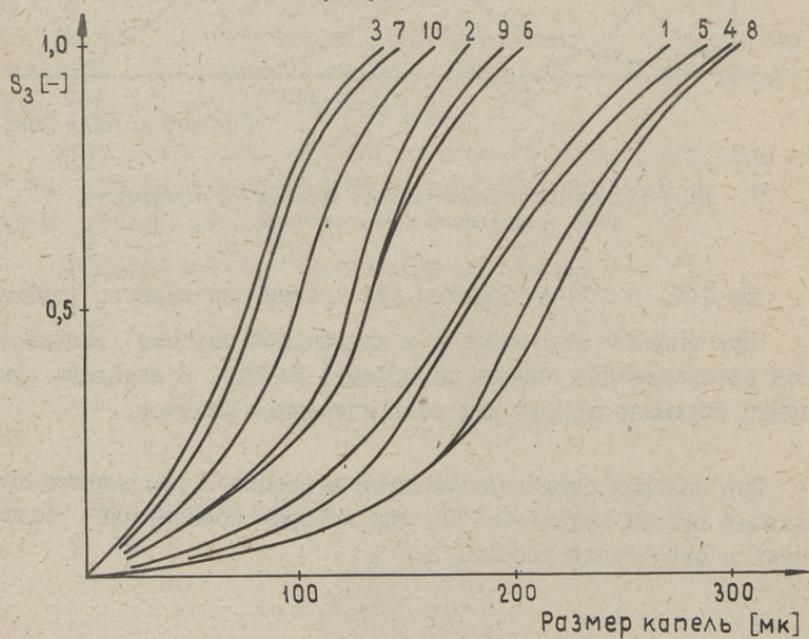
На фиг. 4 и 5 изображены эти кривые для первого режима.

При анализе массообмена в двухфазной системе используется распределение капели по объему. На фиг. 6 показаны суммарные объемные кривые для всех изученных режимов.

При больших скоростях воздуха в процессе распыления преобладает второй механизм [5], при котором образуется более тонкий и однородный распыл.



Фиг. 5. Суммарные кривые численного, поверхностного и объемного распределения.



Фиг. 6. Суммарные кривые объемного распределения в зависимости от относительной скорости сред.

## Л и т е р а т у р а

1. S. N u k i y a m a, Y. T a n a s a w a. An Experiment on the Atomization of Liquid. "Trans. Soc. Mech. Engrs" (Japan), 1938, 4, No. 14, pp. S15-S17.

2. Н.А. Ф у к с. Определение размера капелек в масляных туманах. "Коллоидный журнал", 1949, II, №4, с. 280-282.

3. R. L. P i g f o r d, C. P u l e. Performance Characteristics of Spray-Type Absorption Equipment. "Ind. and Eng. Chem.", 1951, 43, No. 7, pp. 1649-1662.

4. А.С. Лышевский. Процессы распыливания топлива дизельными форсунками. Машгиз, М., 1963, с. 33-34.

5. П.А. Тинт, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Изучение механизма разрушения жидкой струи продольным воздушным потоком. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, 35, № 359, с. 13-20.

P. Tint, L. Pikkov, E. Siirde

### Determination of Spray Composition at Pneumatic Dispersion of Liquids

#### S u m m a r y

The results of an experimental investigation of the operation of a pneumatic sprayer of low pressure have been given. The mechanism of drop formation, determination of drop size distribution and its dependence on hydrodynamical conditions have been studied.



УДК 66.069.83

П.А.Тинт, Л.М.Пикков, Э.К.Сийрде

КОРРЕЛЯЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАПЕЛЬ ПРИ  
ПНЕВМАТИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

Для анализа работы распылительных тепло- и массообменных аппаратов нужны корреляционные функции распределения размеров капель в распыле. Для этого предложено в литературе несколько различных функций [1-6], но недостаточно исследованы границы области их применения. Выяснение надежной корреляционной формулы для распыла пневматической форсунки низкого напора и является целью настоящей работы.

Для решения этой проблемы изучалась корреляция между экспериментально определенными распределениями капель [7] и пятью функциями распределения, виды которых представлены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Корреляционные функции распределения

Название функции	Выражение для численного распределения	Выражение для объемного распределения
1	2	3
Распределение Нукияма-Танасава [1]	$\frac{dn}{dx} = \frac{\alpha \cdot b^{3/\alpha}}{\Gamma(3/\alpha)} \cdot x^2 \cdot e^{-b \cdot x^\alpha} \quad (1)$	$\frac{dv}{dx} = \frac{\alpha \cdot b^{6/\alpha}}{\Gamma(6/\alpha)} \cdot x^5 \cdot e^{-b \cdot x^\alpha} \quad (2)$
Распределение Розина-Раммлера [2]	$\frac{dn}{dx} = \frac{\delta}{x_p^{\delta-3} \cdot \Gamma(1-3/\alpha)} \cdot x^{\delta-4} \cdot e^{-(x/x_p)} \quad (3)$	$\frac{dv}{dn} = \frac{\delta}{x_p} \cdot \left(\frac{x}{x_p}\right)^{\delta-1} \cdot e^{-(x/x_p)^\delta} \quad (4)$

I	2	3
Логарифмически нормальное распределение [3]	$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2/2} dt \quad (5)$ $N = \Phi(t_1), t_1 = \ln(x/\bar{x})/\delta_1 \quad (6)$	$V = \Phi(t_2)$ $t_2 = \ln(x/\bar{x})/\delta_1 \quad (7)$
Модифицированное логарифмически нормальное распределение I [4]	$N = \Phi(t_1) + \Phi(t_3) \quad (8)$ $t_3 = \ln(x \cdot \bar{x} / x_{\max}^2) \delta_1 \quad (9)$	определяется по численному распределению
Модифицированное логарифмически нормальное распределение 2 [5]	$N = \Phi(t_4)$ $t_4 = \frac{\lg(x/\bar{x})}{\sqrt{\lg\beta - q \cdot \lg(\bar{x}/x)}} \quad (10)$	$V = \Phi(t_5)$ $t_5 = \frac{\lg(x/\bar{x}_v)}{\sqrt{\lg\beta - q \cdot \lg(\bar{x}_v/x)}} \quad (11)$

Эмпирическая функция распределения капель Нукияма-Танасавы (1,2) разработана по данным пневматического распыления. Эмпирическая функция распределения Розина-Раммлера выведена для характеристики гранулометрического состава частиц твердых тел (3,4). Логарифмически нормальное распределение выражается с помощью интеграла вероятностей (5). Для точного учета доли больших капель в спектре разработано модифицированное логарифмически нормальное распределение (8,9). Другая модификация логарифмически нормального распределения (10, 11) разработана С.Н. Бернштейном и используется успешно Н.Н. Филатовым для корреляции численного распределения капель факела распыленной жидкости в трубе Вентури.

В данной работе рассматривается сходство кривых суммарного численного и объемного распределения. Оценку производят по средним диаметрам спектра. Необходимые константы для функций распределения определяли из экспериментальных кривых распределения по методу средних квадратов (1 и 3) или графически (6, 10). Вместо обычного полуллогарифмического метода для определения  $\alpha$  и  $b$  в уравнениях Нукияма-Танасавы был использован метод Сакая [8], который основывается на значениях средних диаметров  $\bar{x}_{10}$  и  $\bar{x}_{32}$  и дает лучшее совпадение с экспериментом.

$\alpha$  можно определить по уравнению

$$\frac{\bar{x}_{40}}{\bar{x}_{32}} = \frac{\Gamma(4/\alpha) \cdot \Gamma(5/\alpha)}{\Gamma(3/\alpha) \cdot \Gamma(6/\alpha)} \quad (12)$$

и b

$$b = \left\{ \frac{1}{\bar{x}_{32}} \cdot \frac{\Gamma(6/\alpha)}{\Gamma(5/\alpha)} \right\}^\alpha \quad (13)$$

Константы корреляционных функций для трех режимов распыления вместе с характеристиками этих режимов даны в таблице 2. Соответствующие функции изображены на фиг. 1 и 2.

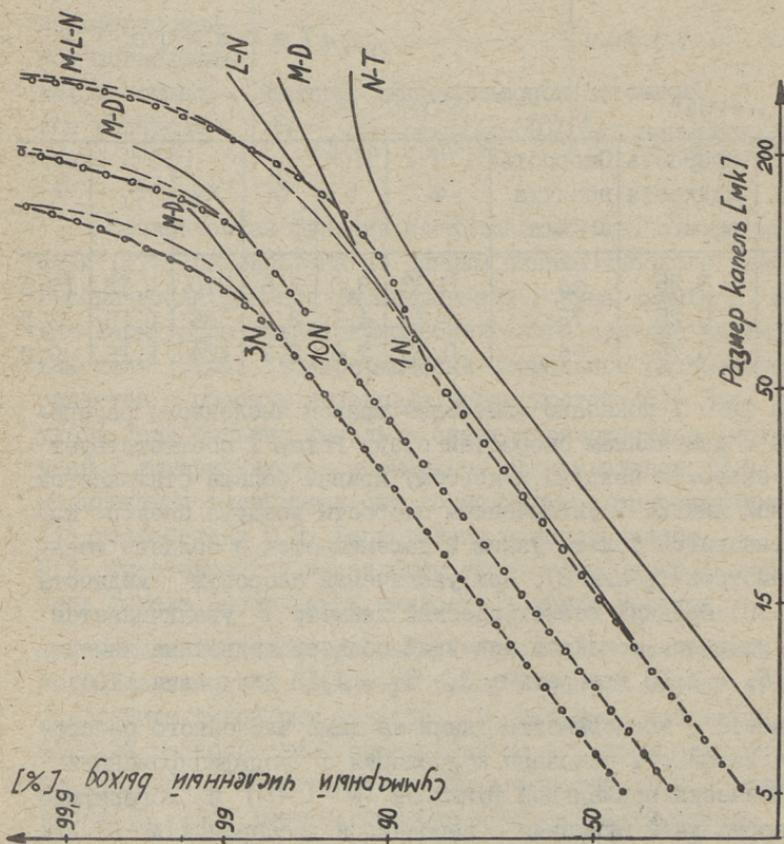
Т а б л и ц а 2

Параметры корреляционных функций

Номер режима	Скорость жидкости $v$ , м/с	Скорость воздуха $u$ , м/с	$\alpha$	b	$\delta$	$x_p$	$\delta_l$	$\bar{x}$
1	0,25	34	0,33	3,0	2,6	210	1,18	17,5
3	0,25	76	0,33	4,1	2,2	86	1,15	6,5
10	0,75	74	0,33	3,6	2,3	124	1,16	9,0

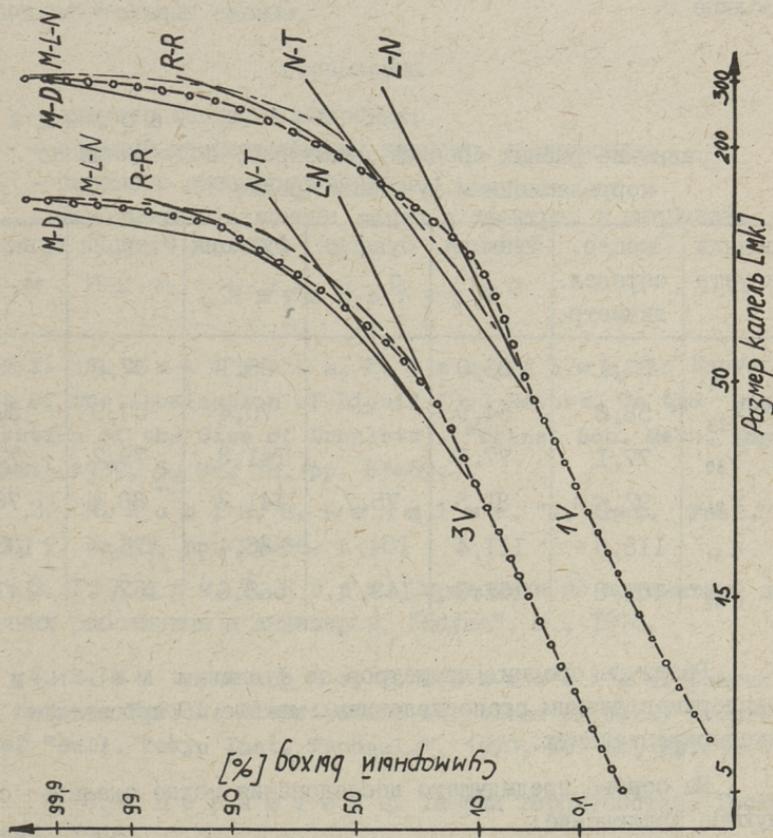
На фиг. 1 показано изменение кривой численного распределения с изменением скоростей сред. Режим 1 соответствует низкой скорости воздуха и поэтому кривая больше отклоняется от прямой линии. С увеличением скорости воздуха спектр капель становится более узким и перемещается в область меньших диаметров (режим 3). При увеличении скорости жидкости (режим 10) средний геометрический диаметр  $\bar{x}$  увеличивается на 2,5 микрона, а наклон линейной области кривой не изменяется ( $\delta_l = 1,15$  для режима 3,  $\delta_l = 1,16$  для режима 10).

Вместе с экспериментальными кривыми численного распределения на фиг. 1 показаны корреляция с модифицированной логарифмически нормальной функцией (M-L-N) и логарифмически нормальной функцией с переменной дисперсией (M-D). Для первого режима (1N) показана еще корреляционная функция Нукияма-Танасавы (N-T) и логарифмически нормальная функция (L-N).



Фиг. 1. Зависимость кривых численного распределения от относительной скорости сред.

- 1N-U = 84 м/с,  $\nu = 0,25$  м/с;
- 3N-U = 76 м/с,  $\nu = 0,25$  м/с;
- 7N-U = 74 м/с,  $\nu = 0,75$  м/с.



Фиг. 2. Корреляция суммирующих объемных кривых распределения разными функциями.  
 1V, 3V - опытные кривые режимов 1 и 3.

Функция M-L-N оказывается лучшей из рассмотренных корреляционных функций, но иногда (режим IO) дает хорошие результаты и функция M-D. Корреляция численного распределения по Розину-Раммлеру (R-R) не дает достоверных результатов при значении  $\delta < 3$  [4], поэтому функция не показана.

На фиг. 2 показана корреляция объемного распределения для режимов I и 3 (IV и 3V).

Оценку сходства корреляционных функций можно сделать по средним диаметрам, значения которых для режима I даны в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Сравнение разных средних диаметров, полученных по корреляционным функциям (режим I)

Средний диаметр	Экспер. определ. диаметр	Функция N-T	Функция R-R	Функция L-N	Функция M-L-N	Функция M-D
$\bar{x}_{10}$	37,1	36,9	-	35,1	37,9	33,7
$\bar{x}_{20}$	58,6	54,9	-	70,4	57,9	50,7
$\bar{x}_{30}$	77,1	77,1	-	141,3	79,7	72,0
$\bar{x}_{21}$	92,6	81,5	75,7	141,3	88,4	76,3
$\bar{x}_{31}$	118,5	111,4	104,3	283,4	116,4	105,9
$\bar{x}_{32}$	151,8	152,3	143,7	568,6	153,4	147,1

Различие средних диаметров по функциям M-L-N и по экспериментальным распределениям меньше 10 процентов от экспериментальных.

На основе предыдущего исследования можно сделать следующее заключение:

I. Для корреляции распыла пневматического диспергирования можно использовать модифицированную логарифмически нормальную функцию распределения, которая дает лучшее сход-

ство с опытными данными из рассмотренных пяти корреляционных функций. Суммарное численное распределение вычисляется

$$N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t_1^2/2} dt_1 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t_3^2/2} dt_3,$$

где

$$t_1 = \ln(x/\bar{x})/\delta_L$$

и

$$t_3 = \ln(x \cdot \bar{x} / x_{\max}^2) / \delta_L.$$

2. Параметры в модифицированной логарифмически нормальной корреляционной формуле определяют графическим путем по экспериментальным данным.

#### Обозначения

- $x$  — диаметр капли, в микронах;
- $\bar{x}$  — средний геометрический диаметр, в микронах;
- $\delta_L$  — параметр диспергирования;
- $x_{\max}$  — максимальный диаметр капли в спектре, в микронах.

#### Л и т е р а т у р а

1. S. N u k i y a m a, Y. T a n a s a w a. An Experiment of the Atomization of Liquid (3rd Report, On the Distribution of the Size of Droplets). "Trans. Soc. Mech. Engrs." (Japan), 1939, 5, No. 18, pp. 63-67.

2. R. R o s i n, E. R a m m l e r. "J. Inst. Fuel.", 1933, 7, No. 31, pp. 29-36.

3. Г. К о р н, Т. К о р н. Справочник по математике для научных работников и инженеров. "Наука", М., 1974.

4. S. M a t s u m o t o, Y. T a k a s h i m a. Comparison Between Various Distribution Functions on Spray Droplet Size. "Bull. Tokyo Inst. Technol.", 1970, No. 66, pp. 95-111.

5. С.Н. Б е р н ш т е й н. Теория вероятностей. Гостехиздат, 1946.

6. Н.Н. Ф и л а т о в. Дисперсность факела распыла в скруббере Вентури. "Тр. Горьковск. политех. ин-та". Химия и хим. техн., 1971, 27, вып. 2, с. 52-54.

7. П.А. Тинт, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде.  
Определение состава распыла при пневматическом диспергировании жидкостей. См. наст. сб. с. II-17.

8. T. S a k a i, S. S u g i y a m a. Application of Gamma Distribution Function on Fine Particles—Methods of Determination of Coefficients. "Kagaku Kogaku (Abridged Edition)", 1965, 3, No. 2, 133-137.

9. R.A. M u g e l e, H.D. E v a n s. Droplet Size Distribution in Sprays. "Ind. Eng. Chem.", 1951, 43, No. 6, 1317-1324.

P.Tint, L.Pikkov, E.Siirde

Correlation of Distribution of Drops  
at Pneumatic Dispersion

S u m m a r y

Different distribution functions are compared with experimental data obtained from pneumatic dispersion. The modified logarithmic normal distribution function has proved to be the best among the investigated correlation functions for mathematical modelling of mass transfer in spray processes.

УДК 51:66.015./22./23./24

Ю.И. Каллас

О МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА  
 В МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Удобным средством математического моделирования много-  
 фазных систем являются дифференциально-макроскопические ба-  
 лансовые уравнения.

Основное уравнение

Основное уравнение переноса интенсивного свойства

$$\psi = \begin{cases} \text{количество движения } \rho v \\ \text{плотность } i\text{-того компонента } \rho_i \\ \text{энтальпия фазы } \bar{h}^T \bar{q} \end{cases}$$

в фазе  $\alpha$  согласно [1] имеет вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\varepsilon_\alpha \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_\alpha \langle v_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha) + \\ & + \nabla \cdot \langle \xi_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int \psi_\alpha (v_\alpha - w_\alpha) n_\alpha dA = \\ & = \nabla \cdot \langle \Omega_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\alpha\beta}} \Omega_\alpha n_\alpha dA + \varepsilon_\alpha \langle \sigma_\alpha \rangle^\alpha, \end{aligned} \quad (I)$$

где  $\varepsilon_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_\beta}$  - порозность фазы;

- $V_\alpha, V_\beta$  - объем фазы  $\alpha$  и контактирующей фазы  $\beta$ ;
- $\xi$  - вектор флуктуации;
- $w$  - скорость произвольной поверхности фазы  $\alpha$ ;
- $n$  - единичный вектор нормальной поверхности раздела фаз  $A_{\alpha\beta}$ .

$$\Omega \left\{ \begin{array}{l} - \text{сумма тензора касательного напряжения и давления} \\ \tau - pE \quad (E - \text{единичный тензор}), \\ - \text{диффузионный поток } i\text{-того компонента } j_i, \\ - \text{кондуктивный поток тепла } q, \end{array} \right.$$

$$\sigma \left\{ \begin{array}{l} - \text{вектор внешних сил } g, \\ - \text{источник компонента } i \text{ вследствие химической реак-} \\ \text{ции } r_i, \\ - \text{тепловой эффект химической реакции } \bar{h}^T \bar{r} \end{array} \right.$$

$$\langle \psi_\alpha \rangle = \frac{1}{V} \int \psi_\alpha \alpha V; \quad \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha = \frac{1}{V_\alpha} \int \psi_\alpha \alpha V; \quad \varepsilon_\alpha \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha = \langle \psi_\alpha \rangle.$$

Аналогично определены средние значения  $\sigma$  и  $v$ .

Уравнение (I) не учитывает свободной конвекции и для энтальпии оно корректно при следующих допущениях:

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0; \quad \tau : \nabla v = 0; \quad \bar{j}^T \bar{g} = 0,$$

$g$  - вектор внешних сил, действующий на диффузионные потоки компонентов,  $v_\alpha = v_\alpha - \dot{v}_\alpha^*$ ,  $\dot{v}_\alpha^*$  будет описано ниже (см. ур. I3).

Допускаем также, что

$$\nabla \cdot \langle \xi_\alpha \rangle = 0, \quad \langle \rho v \rangle = \langle \rho \rangle \langle v \rangle, \quad \langle \bar{h}^T \bar{r} \rangle = \langle \bar{h}^T \rangle \langle \bar{r} \rangle,$$

т.е. всевозможные флуктуации несущественны.

Ниже, исходя из уравнения фазы (I), сделана попытка перехода к уравнениям многофазной системы, включающим необходимые при моделировании допущения.

### Многофазный случай

Пусть моделируемая система состоит из множества фаз  $B = \{x_1, x_2, \dots\}$ . Каждая  $x_i \in B$  состоит из множества компонентов  $x_i = \{a, b, c, \dots\}$ .

Всего в системе  $\bigcup_{i=1}^{i=|B|} X_i = N$  компонентов, имеющих порядковые номера  $1 \dots N$ .

Взаимодействие фаз системы характеризуется контактными поверхностями и потоками через них. Всего для  $|B|$  фаз возможно  $(|B|^2 - |B|)/2$  контактных удельных поверхностей, пред-

ставленных симметричной матрицей  $[A]_{|B|,|B|}$ , ( $\bar{A}_{ij}$  соответствует поверхности  $\bar{A}_{x_i - x_j}$ ):

$$[\bar{A}] = \begin{vmatrix} 0 & \bar{A}_{12} & \bar{A}_{13} & \dots \\ \bar{A}_{21} & 0 & & \\ \vdots & & \ddots & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{A}_1 \\ \bar{A}_2 \\ \vdots \end{vmatrix} \quad (2)$$

Через поверхность  $[\bar{A}]$  действует межфазная сила

$$(F_{ij} = -F_{ji}):$$

$$[F] = \begin{vmatrix} \bar{F}_1 \\ \bar{F}_2 \\ \vdots \end{vmatrix} \quad (3)$$

проходят тепловые кондуктивные ( $q_{ij} = -q_{ji}$ )

$$[q] = \begin{vmatrix} \bar{q}_1 \\ \bar{q}_2 \\ \vdots \end{vmatrix} \quad (4)$$

и массовые ( $m_{ij} = -m_{ji}$ )

$$[m] = \begin{vmatrix} \bar{m}_1 \\ \bar{m}_2 \\ \vdots \end{vmatrix} \quad (5)$$

потоки. Естественно, что

$$A_{ij} = 0 \Rightarrow \begin{cases} F_{ij} = 0 \\ q_{ij} = 0 \\ m_{ij} = 0. \end{cases}$$

Векторы потоков  $\vec{m}_i$  связаны потоками компонентов нижеописанным образом:

Матрицу межфазного покомпонентного потока для фазы  $x_i \in B$  можно представить в виде

$$[\dot{m}]_{|x_i|,|B|} = \begin{vmatrix} \dot{m}_{1i1} & \dot{m}_{1i2} & \dots \\ \dot{m}_{2i2} & & \\ \vdots & & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{m}_{i1} & \vec{m}_{i2} & \dots \end{vmatrix}, \quad (6)$$

где  $\dot{m}_{kij}$  - поток  $k$ -того компонента из фазы  $j$  в фазу  $i$ ;  
 $\vec{m}_{ij}$  - вектор потока компонентов из фазы  $j$  в фазу  $i$ ;  
 $\dot{m}_{ii} = 0$

если  $A_{ij} = 0$ , то  $\vec{m}_{ij} = 0$ .

На основе выражения (6)  $i$ -тый вектор матрицы  $[m]$  (5) равен

$$\vec{m}_i = \vec{i} [\vec{m}_i]^T. \quad (7)$$

Необходимо запомнить, что матрица потоков  $[m_i]$  представляет сумму конвективного, диффузионного потока и потока гетерогенной реакции

$$[m_i] = [r_i] + [j_i] + [\dot{r}_i], \quad (8)$$

а

$$[j_i]^T \vec{i} = 0.$$

Межфазные тепловые потоки, возникающие за счет потоков  $[m]$ , представлены матрицей  $[h]$  ( $h_{ij} = -h_{ji}$ ):

$$[h] = \begin{vmatrix} 0 & h_{12} & \dots \\ h_{21} & 0 & \\ \vdots & & \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{h}_1 \\ \vec{h}_2 \\ \vdots \end{vmatrix}, \quad (9)$$

составные векторы которого вычисляются по правилу

$$\vec{h}_i = [m_i]^T \vec{h}. \quad (10)$$

Балансы поверхности раздела фаз  $x_i - x_j (\bar{A}_{ij})$  имеют вид

$$\begin{aligned} F_{ij} &= -F_{ji}; & q_{ij} &= -q_{ji}; \\ \vec{m}_{ij} &= -\vec{m}_{ji}; & m_{ij} &= -m_{ji}; \\ h_{ij} - h_{ji} &= \vec{m}_{ij}^T \vec{h}_i - \vec{m}_{ji}^T \vec{h}_j. \end{aligned} \quad (11)$$

Видно, что это уравнения статики. Поверхность раздела фаз объема не имеет.

### "Закрепление" модели к координатной системе.

#### Упрощения

Для "закрепления" модели фазы к фиксированной координатной системе придется:

1) умножить уравнение количества движения на матрицу  $[\lambda]$ , в которой  $(\lambda_{11} \lambda_{22} \lambda_{33})$  - единичный вектор в направлении линии тока ( $\lambda_{ij} = 0$ , если  $i \neq j$ );

2) умножить на  $[\lambda]$  каждый вектор скорости, оставшийся неумноженным на него при операции 1);

3) умножить векторы кондуктивных и диффузионных потоков (пятое член в ур. I) на матрице  $\Gamma_{\lambda_{\tau}}$ ,  $\Gamma_{\lambda_{\rho}}$ , и  $\Gamma_{\lambda_{ji}}$ , содержащие на диагонали единичные векторы линии тока этих потоков.

В уравнении (I) члены 1, 2, 3 и 5 могут содержать под знаком дифференциала постоянные сомножители. Для перестановки их перед знаком дифференциала определен оператор  $\mathcal{L}()$ , действие которого иллюстрировано на примере:

Пусть 
$$V = \{V_1, V_2, V_3, \dots, V_n\}$$
  
и 
$$U = \{V_1, V_2\}, \quad U \subset V.$$

Тогда 
$$\mathcal{L}(U) \frac{\partial}{\partial t} (V_1 \cdot V_2 \cdot V_3 \dots V_n) = V_1 V_2 \frac{\partial}{\partial t} (V_3 \dots V_n).$$

При обработке векторов таким способом применяется оператор  $\bar{\mathcal{L}}()$ .

### Балансовое уравнения (I) в многофазном случае

Процессы переноса в каждой фазе  $x_i \in V$  описываются векторным уравнением с размерностью  $(3 + |x_i| + 1)$ , определяющим изменение вектора состояния

фазы 
$$\begin{pmatrix} (\rho v)_3 \\ (\bar{\rho})_{|x_i|} \\ \bar{h}^T \bar{\rho} \end{pmatrix}. \quad \text{Обозначаем члены уравнения (I) в}$$

многофазном случае векторами  $\bar{Y}_i^1, \bar{Y}_i^2, \dots, \bar{Y}_i^6$ . В представлении ур. (I) принимаем также во внимание влияние линии тока  $\Gamma_{\lambda}$ ,  $\Gamma_{\lambda_{\tau}}$ ,  $\Gamma_{\lambda_{\rho}}$ ,  $\Gamma_{\lambda_{ji}}$  и оператор  $\mathcal{L}()$  или  $\bar{\mathcal{L}}()$ .

Для каждого  $x_i \in V$ :

$$\bar{Y}_i^1 = \bar{\mathcal{L}}() \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Gamma_{\lambda} \langle \rho_i \rangle^i \langle v_i \rangle \\ \varepsilon_i \langle \bar{\rho}_i \rangle^i \\ \varepsilon_i \langle \bar{\rho}_i \rangle^{iT} \langle \bar{h}_i \rangle^i \end{pmatrix} \quad (I2)$$

где  $\varepsilon_i = v_i (\bar{V}_i^T \bar{1})^{-1}$ .

$$\bar{Y}_i^2 = \bar{\mathcal{L}}() \nabla \cdot \begin{pmatrix} \Gamma_{\lambda} \langle v_i \rangle \Gamma_{\lambda} \langle v_i \rangle \langle \rho_i \rangle^i \\ \varepsilon_i \Gamma_{\lambda} \langle v_i \rangle \langle \bar{\rho}_i \rangle^i \\ \varepsilon_i \Gamma_{\lambda} (\langle v_i \rangle + \langle v_i^* \rangle) \langle \bar{\rho}_i \rangle^{iT} \langle \bar{h}_i \rangle^i \end{pmatrix}, \quad (I3)$$

где  $\langle \vec{v}_i \rangle = \varepsilon_i \langle (\vec{\rho}_i)^{iT} \langle \vec{h}_i \rangle^i \rangle^{-1} \langle \vec{j}_i \rangle^{iT} \langle \vec{h}_i \rangle^i$ .

$$\vec{Y}_i^3 = \begin{pmatrix} \Gamma_{\lambda} \langle v_i \rangle^i \bar{A}_i \bar{m}_i^T \\ [\dot{m}_i] \bar{A}_i^T \\ \vec{h}_i \bar{A}_i^T \end{pmatrix}, \quad (I4)$$

$$\vec{Y}_i^4 = -\mathcal{L}(\nabla) \cdot \begin{pmatrix} \Gamma_{\lambda} \langle (\Gamma_{\lambda} \tau - pE) \rangle \\ \Gamma_{\lambda} j_i \langle j_i \rangle \\ \Gamma_{\lambda} q_i \langle q_i \rangle \end{pmatrix}, \quad (I5)$$

$$\vec{Y}_i^5 = - \begin{pmatrix} \Gamma_{\lambda} \bar{A}_i \bar{F}_i^T \\ \bar{0} \\ \bar{A}_i \bar{q}_i^T \end{pmatrix} \quad (I6)$$

$\vec{j}_i$  был учтен в потоке  $[\dot{m}_i]$  (в члене  $\vec{Y}_i^3$ ).

$$\vec{Y}_i^6 = - \begin{pmatrix} \Gamma_{\lambda} \varepsilon_i \langle \rho_i \rangle^i g_i \\ \varepsilon_i \langle \vec{r}_i \rangle^i \\ \varepsilon_i \langle \vec{h}_i \rangle^{iT} \langle \vec{r}_i \rangle \end{pmatrix}. \quad (I7)$$

Сумма членов (I2) - (I7) дает уравнение переноса фазы  $x_i$ :

$$\sum_{j=1}^6 \vec{Y}_i^j = \vec{Y}_i = 0. \quad (I8)$$

Всю систему  $x_i \in B; i = 1 \dots |B|$  описывает уравнение

$$\begin{pmatrix} \vec{Y}_1 \\ \vec{Y}_2 \\ \vdots \\ \vec{Y}_L \end{pmatrix} = \vec{Y} = 0, \quad (I9)$$

где

$$L = \sum_{i=1}^{|B|} (3 + |x_i| + 1).$$

Для уменьшения размерности вектор - уравнения (I9) применяется матрица агрегирования  $[M]$ , осуществляющая отображение  $L$ -мерного пространства в  $l$ -мерное ( $l \leq L$ ). Такая необходимость возникает в случае, если мы интересуемся, на-

пример, поведением агрегатов (суммы) плотностей нескольких компонентов в двух фазах или агрегатом энтальпии нескольких фаз.

Агрегируемое уравнение системы (19) имеет вид:

$$[M] \bar{Y} = 0. \quad (20)$$

Нетрудно видеть, что частными случаями представленного уравнения переноса многофазных систем являются однофазная модель переноса, модели идеального вытеснения и перемешивания, диффузионная модель.

Особенно удобно использовать представленную модель для аппаратов с фиксированным объемом (пленочные и насадочные аппараты). В случае газо-жидкостных барботажных слоев уравнение (20) дополняется его интегральным видом (для определения размеров слоя).

#### Л и т е р а т у р а

1. S. W h i t a k e r. The transport equations for multiphase systems. Chem. Eng. Sci., v. 28, 139-147 (1973).
2. I. W e i, J.C.W. K u o. A lumping analysis in monomolecular reaction systems. Ind. Eng. Chem., Fund., v. 8, No 1, 114-123 (1969).

Mathematical Modelling of Transport Phenomena  
in Multiphase Systems

S u m m a r y

In the present paper problems concerning mathematical modelling of multiphase systems are treated. A macroscopic differential balance equation for the state vector of multiphase system is developed. A state vector of phase consists of the vector of momentum, the vector of density of components, and the enthalpy. Restrictions and simplifications concerning a single phase and the system are treated.

УДК 631.855:661.632.2

Ю.А. Трууса, М.А. Вейдерма

О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ НА  
ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА

Интенсификация разложения фосфатного сырья в аппаратуре суперфосфатного производства создает возможность ликвидации или значительного сокращения процесса дозревания суперфосфата на складе (I-5). С целью установления количественной зависимости коэффициента разложения апатитового концентрата в камерном суперфосфате и качества последнего от основных параметров процесса разложения нами проведена серия экспериментов с применением метода математического планирования.

Эксперименты проводились на периодически действующей лабораторной установке. Во всех экспериментах в качестве сырья использовались апатитовый концентрат с содержанием 39,5 %  $P_2O_5$  двух различных помолов (табл. I) и башенная серная кислота, разведенная до 60 %. Кислота заливалась в реактор и подогревалась до 60 °C, затем включалась мешалка и производилась дозировка апатита. Камерное вызревание имитировалось в сушильном шкафу при температуре 105-110 °C в течение 60 минут.

Исходные параметры, их уровни и интервалы варьирования приведены в таблице I.

Для выведения уравнения регрессии в неполной квадратной форме использовался план полного факторного эксперимента типа  $2^3$ .

Общий вид искомой модели выбран следующий:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3.$$

Т а б л и ц а I

	Норма серной кислоты $x_1$	Время сме- щения, мин. $x_2$	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$ $x_3$
Основной уровень	76	6	1315
Интервал варьирования	4	3	445
Верхний уровень (+)	80	9	1760
Нижний уровень (-)	72	3	870

Матрица планирования и результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Доверительный интервал коэффициентов уравнения регрессии для коэффициента разложения апатита ( $y_1$ )

$$\Delta b_j = \pm t_{q,n} \cdot \sqrt{\frac{S_{y_1}^2}{N}} = 0,925,$$

где табличное значение критерия Стьюдента с 95 % уровнем вероятности на основе двух степеней свободы  $t_{5,2} = 4,303$  и число опытов  $N = 8$ .

Для  $y_2$

$$\Delta b_j = \pm t_{5,2} \cdot \sqrt{\frac{0,01}{8}} = 0,15.$$

Исключив незначимые в условиях опыта параметры сравнением абсолютного значения полученных коэффициентов с их доверительным интервалом, получим следующие уравнения регрессии

$$y_1 = 86,6 + 1,35 x_1 + 1,28 x_3 + 0,98 x_1x_2 \quad (1)$$

$$y_2 = 17,7 + 0,15 x_1x_3. \quad (2)$$

Проверка адекватности уравнений проведена по критерию Фишера, применяя уровень вероятности 95 % и соответствующее число степеней свободы

$$f_{ag} = N - (k + 1),$$

где  $k$  - число членов в уравнении регрессии (см. табл.2).



Коэффициент разложения апатита описывается адекватно уравнением (1).

Значимыми оказались линейные коэффициенты уравнения регрессии по норме серной кислоты ( $x_1$ ) и удельной поверхности апатитового концентрата ( $x_3$ ), а также парное взаимодействие нормы серной кислоты с временем смешения ( $x_1x_2$ ). Все коэффициенты положительные.

Увеличение нормы серной кислоты и удельной поверхности апатита в пределах интервала варьирования увеличивает коэффициент разложения апатита от среднего значения соответственно на  $1,35 \pm 0,93$  абсолютных процента и на  $1,28 \pm 0,93$  абсолютных процента.

Это хорошо согласуется с представлением о процессе, поскольку увеличение нормы серной кислоты создает больший избыток водородных ионов в пульпе, а повышение тонины помола апатита увеличивает поверхность контакта фаз в гетерогенной реакционной смеси.

Положительное парное взаимодействие  $x_1x_2$  показывает, что наряду с увеличением нормы серной кислоты следует повышать время смешения реагентов в смесителе. Увеличение составляет  $0,98 \pm 0,93$  абсолютных процента.

Содержание усвояемой  $P_2O_5$  в камерном суперфосфате описывается адекватно уравнением (2).

Линейные коэффициенты при уровне вероятности 95 % оказались незначимыми. Все же, наиболее существенными из них являются время смешения и удельная поверхность апатита, которые находятся почти на уровне значимости. Оба коэффициента имеют положительный знак. Как и следовало ожидать, увеличение  $x_2$  и  $x_3$  повышают содержание усвояемой  $P_2O_5$  в суперфосфате.

Увеличение нормы серной кислоты, с одной стороны, повышает коэффициент разложения апатита и тем самым повышает содержание усвояемой  $P_2O_5$  в суперфосфате, но, с другой стороны, поскольку вводится добавочное количество балластного сульфатона, снижает качество суперфосфата. На основе полученного уравнения регрессии можно считать, что в пределах области эксперимента, эти два эффекта покрываются и линейный коэффициент при  $x_1$  незначим.

Парное взаимодействие нормы серной кислоты с удельной поверхностью апатитового концентрата ( $x_1x_3$ ) имеет положительный знак и является значимым.

Повышение тонины помола дает прирост усвояемой  $P_2O_5$  за счет более полного разложения апатита без разбавления системы балластом. Поэтому в этом случае положительный эффект от повышения нормы серной кислоты является более существенным и взаимодействие  $x_1x_3$  является положительным.

В результате получены в качестве первого приближения уравнения регрессии для определения коэффициента разложения апатитового концентрата и содержания усвояемой  $P_2O_5$  в камерном суперфосфате в зависимости от некоторых параметров процесса. Полученная информация дает возможность более правильно определить режимы процесса при испытаниях и на производстве.

#### Л и т е р а т у р а

1. Л.В. Владимиров, Н.К. Падо, С.К. Воскресенский. Сообщения о научно-технических работах. № 2,23 (1957).

2. J.D. Natfield, D.W. Rindt, A.V. Slack. Industrial Eng. Chem. 51, 677 (1959).

3. Ю.А. Трууса, М.А. Вейдерма. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. № 3,6, (1972).

4. Д.Л. Цырлин, Л.Н. Потапова. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. № 6,8 (1972).

5. Д.Л. Цырлин, Л.Н. Потапова, А.О. Винкман, Л.Я. Гамбург, Я.Я. Ансо, Ю.А. Трууса. Химическая промышленность, № 5, 34 (1971).

6. В.В. Налимов, Н.А. Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. Изд. "Наука", 1965.

J. Truusa, M. Veiderma

About the Influence of Some Parameters  
on Process Reception of Simple Superphosphate

S u m m a r y

The application of a mathematical method for calculating the parameters has given regressive equations. These equations describe the process of curing superphosphate. The model helps us to determine better manufacturing regimes of superphosphate either in investigations or in the plant.

УДК 664:546,49:543

Э.Р. Велленд, Р.Э. Отт

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ  
РТУТИ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ Specord UV VIS

Спектрофотометр Specord, дополненный газовой проточной кюветой, перистальтическим насосом, аэратором и сушильной трубкой, дал возможность определять ртуть с чувствительностью  $1 \text{ нг.мл}^{-1}$ .

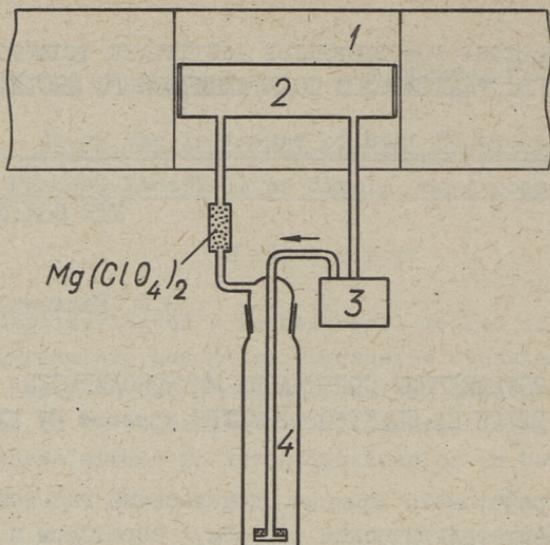
Хотя ртуть применяют уже давно, на ее токсические свойства обратили внимание только во второй половине XX века. Ртуть и ее соединения широко используются в сельском хозяйстве (фунгициды, гранозан), в промышленности (для производства щелочей и хлора), в электротехнике, в лабораториях и т.д. Из отходов этих отраслей народного хозяйства ртуть попадает в окружающую среду и наконец в организм человека. Контроль окружающей среды на содержание ртути имеет большое значение с точки зрения здравоохранения.

Для определения микроколичеств ртути используют два современных метода: метод нейтронной активации и атомной абсорбции [1]. В данной работе определение ртути проводилось методом атомной абсорбции.

Так как приобретение специальной аппаратуры MAS-50 фирмы Perkin-Elmer затруднено, для определения микроколичеств ртути был приспособлен спектрофотометр Specord UV VIS.

Аппаратура

Specord UV VIS был дополнен газовой проточной кюветой перистальтическим насосом, аэратором и сушильной трубкой (см. фиг. I).



Фиг. 1. Схема аппаратуры для определения ртути.

1. Место помещения кюветы.
2. Газовая проточная кювета.
3. Перистальтический насос.
4. Аэратор.

Стекло́нная газовая проточная кювета длиной 100 мм и диаметром 32 мм с двумя боковыми трубками была снабжена кварцевыми торцовыми стеклами толщиной 2 мм. Кювета помещалась в металлическую раму. Привинчивающие торцевые кольца давали возможность менять как кварцевые стекла, так и их прокладки. Кювета ставилась на подставку на место кюветы *Spesord*.

Перистальтический насос реконструирован из насоса аквариума. Трубку засасывания помещали перед клапаном засасывания. Металлическую выходную трубку заменили пластмассовой трубкой. Перистальтический насос позволял аэрировать 200 до 500 см<sup>3</sup>.мин<sup>-1</sup> воздуха.

В качестве аэратора использовался дренсель емкостью 125 см<sup>3</sup>. Сушильная трубка была наполнена перхлоратом магния  $Mg(ClO_4)_2$ . Все соединения трубок были из силиконового каучука.

## Реактивы

1. Стандартный раствор сублимата ( $\text{HgCl}_2$ ).0,1354 г  $\text{HgCl}_2$  разбавляли в 1 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 100,0 мл ( $1 \text{ мкг. мл}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ ).

Полученный раствор разбавляли 1 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2000 раз ( $0,5 \text{ мкг. мл}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ ). Этот раствор приготавливали ежедневно.

2. Около 10 % раствора хлористого олова. 10 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 18 мл конц.  $\text{HCl}$  и разбавляли де-стиллированной водой до 100 мл.

## Описание эксперимента

Дрексель соединяли с перистальтическим насосом и сушильной трубкой таким образом, что вместе с газовой проточной кюветой образовывалась замкнутая система. Specord устанавливали на волновое число  $39430 \text{ см}^{-1}$  (253,7 нм), трансмиссия - на 80-100 % и регистрирующая скорость - на  $12,5 \text{ мм. мин}^{-1}$  во избежание трения бумаги. Для получения нулевой линии на короткое время включали Specord. Затем открывали дрексель, пипетировали определенное количество разбавленного стандартного раствора и разбавляли 1 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 60 мл. Затем добавляли 5 мл 10 % раствора  $\text{SnCl}_2$  и сразу же закрывали. После этого включали перистальтический насос и Specord. Через несколько минут перо самописца давало максимальное показание. Содержание ртути оценивали по отклонению стрелки от нулевой линии и использованием графика градуировки. Для очистки системы дрексель промывали, а остальная система продувалась водоструйным насосом. До начала следующего опыта проверяли нулевую линию пера самописца.

## Обсуждение

Так как абсорбция зависит от объема системы, необходимо для каждой системы составлять график градуировки. В нашей работе был составлен график на объем жидкости 65 мл. Получена чувствительность  $1 \text{ нг. мл}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$  и точность определения при  $5 \text{ нг Hg}^{2+} \pm 5\%$ . Этот метод позволяет определять  $\text{Hg}^{2+}$  в растворах  $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-9} \text{ М}$ .

Калибровочная кривая выражается следующим уравнением

$$\log(0,1C+1) = 0,01h,$$

где  $C$  - концентрация  $Hg^{2+}$  мг.мл<sup>-1</sup>;  
 $h$  - отклонение от 0-линии в мм.

Прямым способом  $Hg^{2+}$  определяется лишь в воде. В различных продуктах, например, в рыбе, в крови, в моче и т.д. ртуть можно определять после специальной предварительной обработки. Соответствующие методики приведены в литературе [1-9].

#### Л и т е р а т у р а

1. W.R. H a t c h, W.L. O t t. Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic-Absorption Spectrophotometry. Anal. Chem., Vol. 40, 14, 1968, p. 2085-2087.

2. G. L i n d s t e d t. A Rapid Method for the Determination of Mercury in Urine. Analyst, Vol. 95, 1970, p. 264-271.

3. G. L i n d s t e d t, I. S k a r e. Microdetermination of Mercury in Biological Samples. Analyst, Vol. 96, 1971, p. 223-229.

4. I. S k a r e. Microdetermination of Mercury in Biological Samples. Analyst, Vol. 97, 1972, p. 148-155.

5. I.M. F i s h m a n. Determination of Mercury in Water. Anal. Chem., Vol. 42, 12, 1970, p. 1462-1463.

6. L. M a g o s. Selective Atomic-absorption Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury in Undigested Biological Samples. Analyst, Vol. 96, 1971, p. 847-853.

7. I.K. I s k a n d a r, J.K. S y e r s, L.W. J a c o b s, D.R. K e e n e y, J.T. G i l m o u r. Determination of Total Mercury in Sediments and Soils. Analyst, Vol. 97, 1972, p. 388-393.

8. P.C. H e a d, R.J. N i c h o l s o n. A Cold Vapor Technique for the Determination of Mercury in Geological Materials Involving its Reduction with Tin(II) Chloride and Collection on Gold Wire. Analyst, Vol. 98, 1973, p. 53-56.

9. P.J. K e, R.J. T h i l b e r t. Kinetic Microdetermination of Mercury in Natural Waters and Biological Materials. Microchimica Acta, 3, 1973, p. 417-427.

E.Vellend, R.Ott

Determination of Mercury by the Spectro-  
photometer Specort UV VIS'

S u m m a r y

The concentration of mercury between  $5 \cdot 10^{-7}$  to  $5 \cdot 10^{-9}$  M has been determined with the spectrophotometer Specord UV VIS'. Sensibility  $1 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Relative error by  $5 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$  was  $\pm 5 \%$ .



УДК 620.197.3

М.Б. Фербер, Э.И. Рохумяги

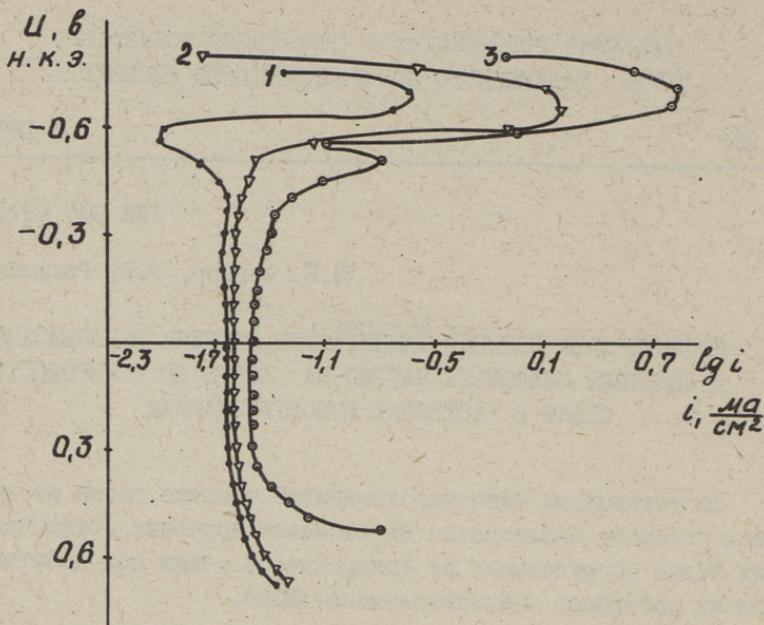
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ, СТЕПЕНИ КАРБОНИЗАЦИИ  
И ДЕЙСТВИЯ БИХРОМАТА НАТРИЯ НА КОРРОЗИЮ УГЛЕРОДИСТОЙ  
СТАЛИ В РАСТВОРАХ МОНОЭТАНОЛАМИНА

На установках моноэтаноламиновой очистки газов от двуокиси углерода наблюдается интенсивная коррозия практически всех видов оборудования из углеродистой стали под действием рабочих растворов моноэтанолamina (МЭА).

Несмотря на проведенные работы [1,2], до сих пор нет удовлетворительных способов защиты оборудования на этих установках. В настоящей работе сделана попытка выяснить основные закономерности коррозионных процессов стали в условиях моноэтаноламиновой очистки газа и разработать способ защиты оборудования от чрезмерной коррозии.

Коррозионное поведение стали в карбонизированных (т.е. содержащих  $\text{CO}_2$ ) растворах МЭА и возможности защиты от коррозии изучались в лабораторных и промышленных условиях потенциостатическим и весовым методами. Электрохимические измерения проводились в изолированных от атмосферы ячейках на образцах стали Ст.3, обработанных до  $\nabla 8$  по ГОСТу 2789-59 в статических и динамических условиях (угловая скорость вращения мешалки 250 об/мин) при температурах 20, 60, 90 °С.

При содержании в 25 %-ном растворе МЭА 0,19-0,56 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА и в температурном интервале 20-90 °С сталь Ст.3 находится в активном состоянии (фиг. 1, 2). С повышением температуры резко возрастает критический ток (фиг. 1), что хорошо согласуется со значительной зависимостью скорости коррозии в растворах МЭА от температуры [1, 2].

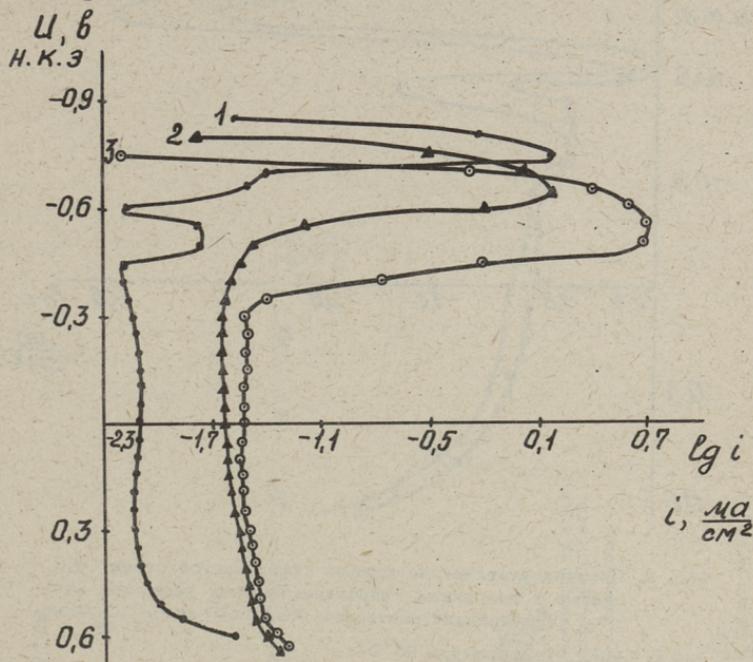


Фиг. 1. Влияние температуры на анодное поведение стали Ст.3 в растворах МЭА, содержащих 0,415 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА в динамических условиях

- 1 —●—  $t = 20^\circ\text{C}$   
 2 —▽—  $t = 60^\circ\text{C}$   
 3 —□—  $t = 90^\circ\text{C}$ .

Изменение степени карбонизации от 0,19 до 0,415 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА (см. фиг. 2) не влияет на критический ток, но увеличивает ток в пассивной области и сильно расширяет область потенциалов, при которых сталь находится в активном состоянии. Промышленные испытания в насыщенном (0,4 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА) и регенерированном (0,21 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА) растворах МЭА при температуре, близкой к  $60^\circ\text{C}$ , показали, что скорость коррозии углеродистой стали в обоих растворах почти одинакова и равна 0,35–0,39 мм/год. При этом коррозионные повреждения имеют равномерный характер [3]. Видимо, изменение степени карбонизации в пределах от 0,19 до 0,415 мало влияет на скорость коррозии углеродистой стали. Дальнейшее же увеличение степени карбонизации до 0,56 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА приводит к существенному уве-

личению критического тока и расширению области потенциалов, при которых сталь находится в активном состоянии.

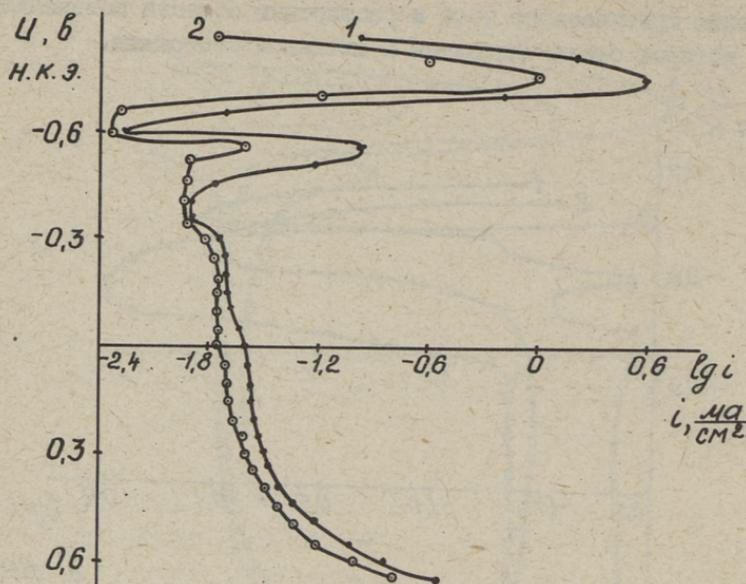


Фиг. 2. Влияние степени карбонизации на анодное поведение стали Ст.3 в динамических условиях при 60°C

- 1 — 0,19 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА
- 2 — 0,415 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА
- 3 — 0,58 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА.

Исследование влияния гидродинамических условий на электрохимическое поведение стали в растворах МЭА показало, что в условиях перемешивания значительно увеличивается ток в активной области, но в пассивной области ток практически не меняется (например, фиг. 3). Это свидетельствует о существенном влиянии диффузионных процессов на растворение стали в активном состоянии.

Одним из продуктов окисления карбонизированных растворов МЭА, вызывающих по некоторым данным увеличение коррозионной агрессивности, является муравьиная кислота [1, 2]. Наши потенциостатические исследования показали (фиг. 4), что добавки муравьиной кислоты 0,8 и 1,6 г/л вызывают даже некоторое уменьшение критического тока, и лишь при вы-

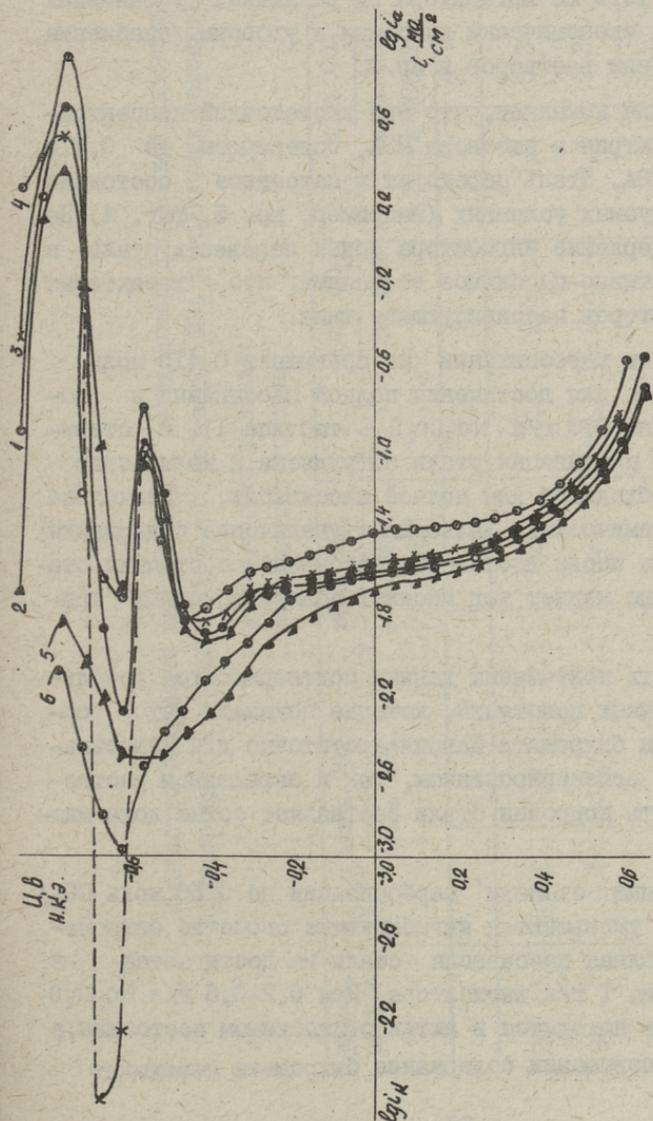


Фиг. 3. Потенциостатические кривые углеродистой стали Ст.3, снятые в различных гидродинамических условиях. Степень карбонизации растворов МЭА 0,19 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА, температура  $90^\circ\text{C}$

- 1 —●— с перемешиванием  
2 —○— без перемешивания.

соком содержания  $\text{HCOOH}$  (3,2 г/л) наблюдается увеличение критического тока. Но следует отметить, что при содержании муравьиной кислоты 1,6 г/л сталь переходит в неустойчивое активно-пассивное состояние. Так как в производственных условиях содержание муравьиной кислоты обычно не превышает 0,8 г/л, то ее нельзя считать основной причиной существенного увеличения коррозионной агрессивности в растворах МЭА.

Для защиты стали от коррозии в растворах МЭА рекомендуется применять ингибиторы пассивирующего типа, например, метаванадат натрия ( $\text{NaVO}_3$ ) в концентрациях 0,05 – 0,13 % [4]. Однако применение этого ингибитора затруднено ввиду дороговизны и дефицитности. Некоторыми авторами отмечается также нестабильность ингибирующих свойств метаванадата натрия [5].



Фиг. 4. Влияние муравьиной кислоты и бихромата натрия на анодное поведение Ст. 3 в растворах МЭА, содержащих 0,18 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА при температуре 80 °С в динамических условиях

- 1 — без присадок
- 2 — 0,8 г/л  $\text{HCOOH}$
- 3 — 1,6 г/л  $\text{HCOOH}$
- 4 — 3,2 г/л  $\text{HCOOH}$
- 5 — 0,3 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 6 — 0,3 г/л  $\text{HCOOH}$ , 0,3 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 7 — 0,3 г/л  $\text{HCOOH}$ , 0,3 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 8 — 0,3 г/л  $\text{HCOOH}$ , 0,3 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Одним из эффективных и доступных ингибиторов пассивирующего типа является бихромат натрия. Применение бихромата натрия на установке моноэтаноламиновой очистки газа от двуокси углерода является перспективным также потому, что Р.Э. Метсиком и его сотрудниками показана возможность применения его в качестве ингибитора и на других установках завода азотных удобрений (например, при охлаждении газа перед МЭА-очисткой в охлаждающей воде и т.д.) [6]. Применение одного и того же ингибитора на различных установках завода является экономически выгодным и удобным (снабжение, узел приготовления растворов и пр.).

Исследования показали, что при достаточной концентрации бихромата натрия в растворе МЭА, содержащем до 0,415 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА, сталь переходит в пассивное состояние при всех исследуемых условиях (например, кр. 5, фиг. 4). Недостаточное содержание ингибитора может перевести сталь в неустойчивое активно-пассивное состояние, что характерно для всех ингибиторов пассивирующего типа.

Если степень карбонизации не превышает 0,415 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА, то для достижения полной пассивации в основном достаточно 0,3 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (таблица I). В статических условиях пассивация стали затруднена и количество ингибитора, необходимое для полной пассивации, несколько выше, чем в динамических. Дальнейшее увеличение содержания бихромата натрия после достижения пассивного состояния стали существенно не меняет ход анодных поляризационных кривых.

Правильность полученных данных подтверждается результатами промышленных испытаний, которые показали, что содержание 0,3 г/л бихромата натрия достаточно для пассивации стали как в регенерированном, так и насыщенном растворах МЭА (скорость коррозии стали составляет сотые доли миллиметра в год).

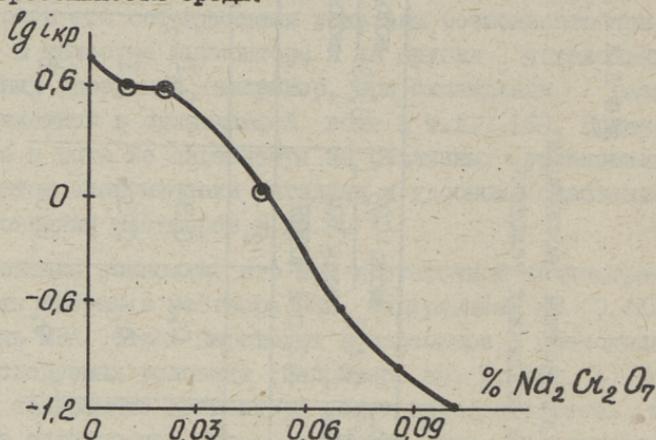
При повышении степени карбонизации до 0,56 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА резко уменьшаются ингибирующие свойства бихромата натрия и полная пассивация стали не достигается в случае содержания 1 г/л ингибитора. При 0,2–0,5 г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в растворе сталь находится в активно-пассивном состоянии, а при дальнейшем повышении содержания бихромата переходит

Количество бихромата натрия (г/л), необходимое для полной пассивации углеродистой стали в 25 %-ных растворах МЭА в различных условиях

I - динамические условия;  
2 - статические условия

Темпе- ратура °С	0,19 $\frac{\text{моль CO}_2}{\text{моль МЭА}}$		0,19 $\frac{\text{моль CO}_2}{\text{моль МЭА}}$ + 3,2 г/л HCOOH		0,415 $\frac{\text{моль CO}_2}{\text{моль МЭА}}$		0,415 $\frac{\text{моль CO}_2}{\text{моль МЭА}}$ + 3,2 г/л HCOOH		0,56 $\frac{\text{моль CO}_2}{\text{моль МЭА}}$	
	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2
20	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,7
60	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	>1	>1
90	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,5	>1	>1

опять в активное состояние. В то же время надо отметить, что с ростом содержания бихромата в растворе критический ток падает (фиг. 5), что должно указывать и на уменьшение коррозионной агрессивности среды.



Фиг. 5. Зависимость логарифма критического тока ( $i_{кр}$ , ма/см<sup>2</sup>) от содержания бихромата натрия в растворах МЭА, содержащих 0,56 моль  $CO_2$ /моль МЭА при температуре 60 °С

- устойчивое активное состояние
- активно-пассивное состояние

Во всех случаях, представляющих практический интерес, муравьиная кислота не увеличивает количество ингибитора, необходимого для полной пассивации стали (табл. I).

Как показали результаты исследований, изложенные выше, при использовании на установках МЭА-очистки в качестве ингибитора коррозии бихромата натрия следует избегать повышения степени карбонизации выше 0,42 моль  $CO_2$ /моль МЭА. Это подтверждается и практическим опытом завода азотных удобрений г.Кохтла-Ярве, который без затруднений работает с применением бихромата натрия начиная с 1972 года.

#### Выводы

I. Установлено, что в 25 %-ном растворе МЭА, содержащем 0,19-0,56 моль  $CO_2$ /моль МЭА при температурах 20-90 °С углеродистая сталь находится в активном состоянии. Увеличение степени карбонизации вызывает расширение области потен-

циалов активного растворения, а повышение температуры - увеличение критического тока.

2. Показано, что в растворах МЭА, содержащих до 0,415 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА, сталь переходит в пассивное состояние под действием 0,3 г/л бихромата натрия. При содержании в растворе МЭА 0,56 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА полной пассивации не достигается даже под действием 1 г/л бихромата натрия, хотя агрессивность среды с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  уменьшается.

3. Муравьиная кислота в концентрациях до 3,2 г/л не вызывает существенного повышения коррозионной агрессивности карбонизированных растворов МЭА, а также не затрудняет ингибирование бихроматом натрия.

#### Л и т е р а т у р а

1. А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд. Очистка газа. Перевод с англ. Изд-во "Недра", М., 1968, с. 392.

2. Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес, Ю.В. Аксельрод, Е.Н. Харьковская, М.И. Маркина, С.П. Сергеев. Очистка технологических газов. Изд-во "Химия", М., 1969, с. 392.

3. Э.И. Рохумяги, М.Б. Фербер. Исследование торможения коррозии оборудования установок моноэтанол-аминовой очистки газов от двуокиси углерода. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 359. Сб. статей по химии и химической технологии, XXXV, с. 75.

4. Ю.И. Перин, Р.А. Валиева, Г.Е. Кузнецова, В.В. Добронравов. Метаванадат натрия как ингибитор коррозии в растворах моноэтаноламина. Химическая промышленность, 1967, № 12, с. 50.

5. O. Radovici, V. Surdoanu. Passivity of steel in monoethanolamine solutions. Rev. roum. chim., 1970, 15, № 8, p. 1153.

6. Э.И. Рохумяги, Р.Э. Метсик, Л.Г. Домашкина. Коррозия и защита аппаратуры охлаждения конвертированного газа на заводе азотных удобрений. Защита металлов, т. 10, № 3, 1974.

A Study of the Influence of Temperature,  
Carbonization Rate and the Effect of Sodium Bichro-  
mate on the Corrosion of Carbon Steel in the Solu-  
tions of Monoethanolamine

S u m m a r y

The electrochemical behaviour of carbon steel in carbonized solutions of monoethanolamine has been studied. It was established that carbon steel in a 25 per cent solution of monoethanolamine at 20 - 90°C and the altering of the carbonization rate by 0.19 - 0.56  $\frac{\text{mole CO}_2}{\text{mole monoethanolamine}}$  is in a state of stable activity. The excess of steel corrosion is caused by the carbonization of the solution and by its temperature. Sodium bichromate seems to be an efficient inhibitor in the carbonized solutions of monoethanolamine. At a sufficient degree of concentration of the inhibitor (0.3 g per litre, the rate of carbonization being up to 0.415  $\frac{\text{mole CO}_2}{\text{mole of monoethanolamine}}$ ) the steel turns into a stable passive state. Formic acid does not interfere with the passivation process of the steel under the influence of sodium bichromate.

УДК 620.193.2.669

В.А. Калласт, Э.Я. Талиметс

### К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

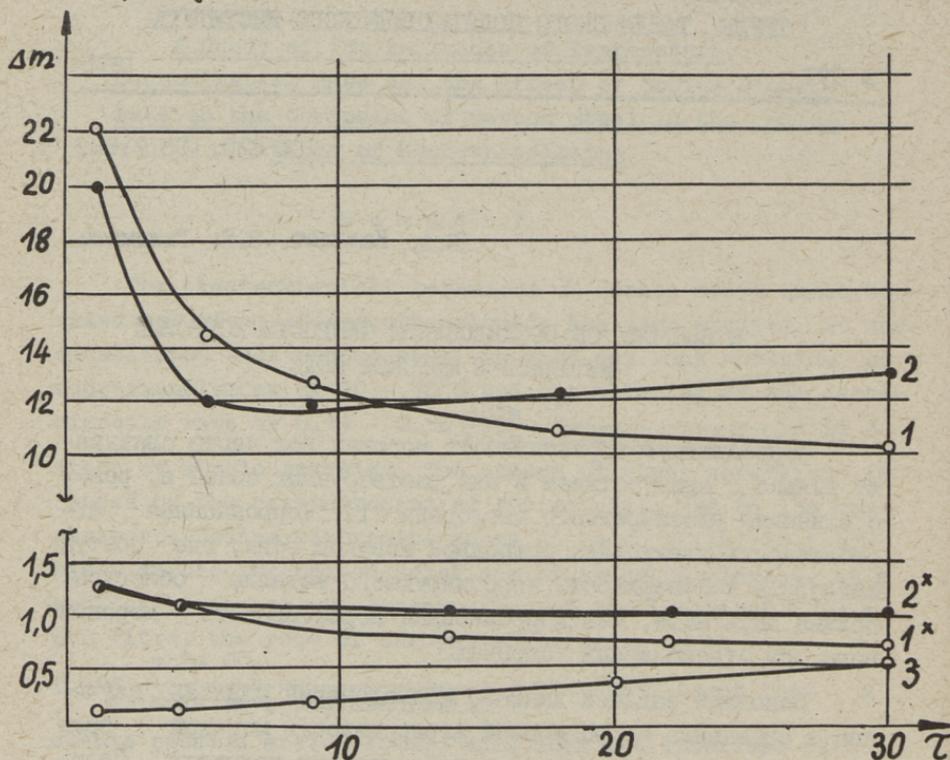
Коррозионную агрессивность морских вод часто связывают только с присутствием в них растворенных солей и, реже, с влиянием растворенного кислорода [1]. Коррозионная агрессивность движущейся природной морской воды, где доступ кислорода к поверхности корродирующего металла облегчен, должна быть выше, чем коррозионная агрессивность морской воды при стационарных условиях.

Основной задачей данного исследования явилось изучение и сравнение коррозионной агрессивности морской воды как в естественных, так и в лабораторных условиях. Соленость Балтийского моря вблизи Таллина составляет 5-6 ‰ [2].

Для испытаний применялись углеродистая сталь Ст.3, серый чугун ЧМ-21-40 и алюминий. Образцы погружались в море на глубину 50 см. Испытания в лаборатории проводились с той же морской водой, в отсутствие перемешивания. Кроме того, была изучена скорость коррозии металлов в этой воде после удаления из нее живых биологических объектов. Для этого воду кипятили, отстаивали в течение 6 месяцев и после этого проводили в ней коррозионные исследования.

Судя по результатам опытов, морская вода в естественных условиях оказалась примерно в 10-15 раз более агрессивной на стали и чугуне, чем та же вода в лабораторных условиях. Если средняя скорость коррозии чугуна в море составляет 10-11 г/м<sup>2</sup> сутки и стали 11-12 г/м<sup>2</sup> сутки, то скорость коррозии в лабораторных условиях в той же морской

воде для чугуна составляет  $\sim 0,7 \text{ г/м}^2$ . сутки и для стали  $\sim 1 \text{ г/м}^2$ . сутки.



Фиг. 1. Зависимость скорости коррозии металлов в морской воде от времени и условий проведения опытов.  $\Delta m$  - потери веса образцов  $\text{г/м}^2 \cdot \text{сутки}$ ,  $\tau$  - время в сутках. 1 - чугун, 2 - сталь, 3 - алюминий в естественных условиях, 1<sup>x</sup> - чугун, 2<sup>x</sup> - сталь в лабораторных условиях.

Высокую коррозионную агрессивность морской воды в естественных условиях можно объяснить тем, что катодный процесс коррозии с кислородной деполаризацией в море менее сдерживается. Турбулентные условия в море приводят к развитию коррозионных реакций с диффузионным контролем по кислороду.

Установлено, что практических различий между скоростями коррозии в стерилизованной и в нестерилизованной морской воде нет [3].

Рентгенографическими исследованиями был определен состав коррозионных продуктов на стали и чугуне. Основными продуктами являлись  $\gamma\text{-FeOOH}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В опытах с алюминием в море наблюдался в первое время (4-5 суток) индукционный период, после чего скорость коррозии начинала возрастать. В лабораторных условиях коррозионная агрессивность морской воды по отношению к алюминию незначительна (средняя скорость  $\sim 0,03$  г/м<sup>2</sup>. сутки).

### Выводы

1. Установлено, что в лабораторных условиях при отсутствии перемешивания агрессивность морской воды в 10 - 15 раз меньше, чем в море. Поэтому судить о коррозионной агрессивности морской воды можно только по полевым испытаниям.

2. Найдено, что практического различия между скоростями коррозии в стерилизованной и нестерилизованной морской воде нет.

### Литература

1. G.I. Kelly. "Australas Corros. Eng.", 1973, nr. 1-2, 9-17.
2. A. Järvekülg, I. Veldre. "Elu Läänemeres", 1963.
3. C.A. Smith, K.G. Compton. "Corros. Sci.", 1973, v. 13, nr. 9, 677-685.

V.Kallst, E.Talimets

### Studies of the Corrosion Rate of Metals in Sea Water

#### Summary

The present paper deals with the results obtained in corrosion tests, which were carried out in sea water in natural conditions and in laboratory.

The conclusions are drawn about the mechanism of corrosion and about the technique of making these experiments.

## С о д е р ж а н и е

I.	П.А. Тинт, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Анализ процессов массообмена в двухфазном потоке, полученном пневматическим распылением жидкости. . . . .	3
2.	П.А. Тинт, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Определение состава распыла при пневматическом диспергировании жидкостей. . . . .	II
3.	П.А. Тинт, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Корреляция распределения капель при пневматическом диспергировании. . . . .	19
4.	Ю.И. Каллас. О математическом моделировании явлений переноса в многофазных системах	27
5.	Ю.А. Трууса, М.А. Вейдерма. О влиянии некоторых параметров на процесс получения простого суперфосфата. . . . .	35
6.	Э.Р. Велленд, Р.Э. Отт. Определение содержания микроколичеств ртути на спектрофотометре Specord UV VIS . . . . .	41
7.	М.Б. Фербер, Э.И. Рохумяги. Исследование влияния температуры, степени карбонизации и действия бихромата натрия на коррозию углеродистой стали в растворах моноэтанол-амина. . . . .	47
8.	В.А. Калласт, Э.Я. Талиметс. К вопросу об исследовании скорости коррозии металлов в морской воде. . . . .	57

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XXXVII

УДК 66.069.83

Анализ процессов массообмена в двухфазном потоке, полученном пневматическим распылением жидкости. Тинт П.А., Пикков Л.М., Сийрде Э.К. "Труды Таллинского политехнического института", 1975, № 377, с. 3-9.

Теоретическим анализом изучены процессы в двухфазном потоке, образовавшемся при пневматическом распылении жидкости газовым потоком. Рассматриваются массопередача, передача импульса и их соотношение как показатель эффективности использования кинетической энергии газа для интенсификации массопередачи.

Фигур 3, библиография - 4 названия.

УДК 66.069.83

Определение состава распыла при пневматическом диспергировании жидкостей. Тинт П.А., Пикков Л.М., Сийрде Э.К. "Труды Таллинского политехнического института", 1975, № 377, с. 11-17.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований работы пневматического распылителя низкого напора, проведенных для качественного изучения механизма образования капель в распыле и зависимости его от гидродинамических условий.

Таблиц 1, фигур 6; библиография - 5 названий.

УДК 66.069.83

Корреляция распределения капель при пневматическом диспергировании. Тинт П.А., Пикков Л.М., Сийрде Э.К. "Труды Таллинского политехнического института", 1975, № 377, с. 19-26.

Рассматривается сходство различных корреляционных функций с опытными данными пневматического диспергирования на основе графического и математического анализа. Модифицированное логарифмически нормальное распределение можно использовать при математическом моделировании массообмена в распылительных процессах.

Таблиц 3, фигур 2, библиография - 9 названий.

УДК 51:66.015./22./23./24

О математическом моделировании явлений переноса в многофазных системах. Каллас Ю.И. "Труды Таллинского политехнического института", 1975, № 377, с. 27-34.

В статье рассматриваются вопросы математического моделирования многофазных систем. Выводится единое уравнение изменения вектора состояния (для каждой фазы, состоящей из вектора количества движения, вектора плотностей компонентов фазы и энтальпии) системы.

Показано применение допущений относительно членов уравнения фазы и уравнения системы.

Библиография - 2 названия.

УДК 631.855:661.632.2

О влиянии некоторых параметров на процесс получения простого суперфосфата. Трууса Ю.А., Вейдерма М.А. "Труды Таллинского политехнического института", 1975, № 377, с. 35-40.

На основе серии лабораторных периодических опытов методом математического планирования получены уравнения регрессии для определения коэффициента разложения апатитового концентрата и содержания усвояемой  $P_2O_5$  в камерном суперфосфате. Полученная информация дает возможность более правильно определить режимы процесса получения камерного суперфосфата при испытаниях на производстве.

Таблиц 2, библиография - 6 названий.

УДК 664:546.43:543

Определение содержания микроколичеств ртути на спектрофотометре Specord UV VIS. Велленд Э.Р., Отт Р.Э. "Труды Таллинского политехнического института", 1975, № 377, с. 41-45.

Для определения микроколичеств ртути использовался метод атомной абсорбции. Так как приобретение специальной аппаратуры MAS-50 фирмы Perkin-Elmer затруднено, для определения ртути был приспособлен спектрофотометр Specord UV VIS, который был дополнен газовой проточной кюветой, перистальтическим насосом, азратором и сушильной трубкой.

Получена чувствительность  $1 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$  и точность определения при  $5 \text{ нг Hg}^{2+} \pm 5 \%$ . Этот метод позволяет определять  $\text{Hg}^{2+}$  в растворах  $5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ .

Прямым способом  $\text{Hg}^{2+}$  определяется лишь в воде, в различных биологических материалах ртуть можно определять после специальной предварительной обработки.

Фигур 1, библиография - 9 названий.

УДК 620.197.3

Исследование влияния температуры, степени карбонизации и действия бихромата натрия на коррозию углеродистой стали в растворах моноэтаноламина. Фербер М.Б., Рохумяги Э.И. "Труды Таллинского политехнического института", 1975, № 377, с.47-56.

Исследовалось электрохимическое поведение углеродистой стали в карбонизированных растворах моноэтаноламина. Установлено, что углеродистая сталь 25 %-ном растворе моноэтаноламина в интервале температур 20-90 °С и при изменении степени карбонизации 0,19-0,56 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА находится в устойчивом активном состоянии. Чрезмерная коррозия стали вызвана карбонизацией раствора и температурным фактором. Бихромат натрия является эффективным ингибитором в карбонизированных растворах моноэтаноламина.

При достаточной концентрации ингибитора (0,3 г/л при степенях карбонизации до 0,415 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА) сталь переходит в устойчивое пассивное состояние. Муравьиная кислота не препятствует пассивации стали под действием бихромата натрия.

Таблиц 1, фигур 5, библиография - 6 названий.

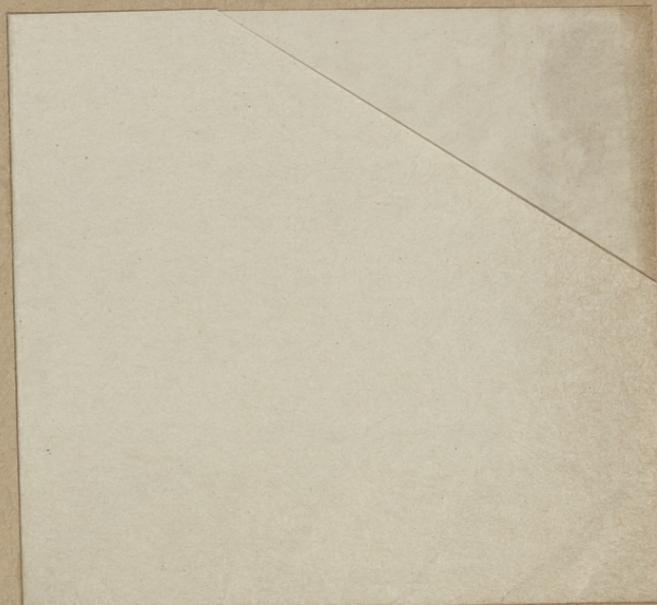
УДК 620.193.2.669

К вопросу об исследовании скорости коррозии металлов в морской воде. Калласт В.А., Талиметс Э.Я. "Труды Таллинского политехнического института", 1975, № 377, с.57-60.

Приводятся результаты исследования скорости коррозии металлов в морской воде как в естественных, так и лабораторных условиях. Установлено, что скорость коррозии металлов в море ~10-15 раз больше, чем в той же воде (стерилизованной или нестерилизованной) без перемешивания в лабораторных условиях.

Дается предполагаемое объяснение механизма коррозии.

Фигур 1, библиография - 3 названия.



Цена 27 коп.