

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 283

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ

XXIII

(Процессы и аппараты химической технологии  
и технологии неорганических веществ I)



Er. 6.1  
TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 283

1969

УДК 66.048

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ

XXIII

(Процессы и аппараты химической технологии  
и технологии неорганических веществ I)

ТАЛЛИН 1969

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Анализ процессов тепло- и массопередачи при дистилляции с водяным паром . . . . .	3
2. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Определение коэффициента насыщения на тепловой диаграмме при дистилляции с водяным паром . . . . .	13
3. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. О коэффициенте насыщения в колонном аппарате с тарелками провального типа . . . . .	19
4. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. О коэффициенте полезного действия при дистилляции с водяным паром в пневматической форсунке типа трубы Вентури . . . . .	25
5. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. О массообмене при дистилляции с перегретым паром при пониженных давлениях . . . . .	31
6. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. О массообмене при дистилляции двухкомпонентной смеси в токе инертного газа и перегретого пара . . . . .	39
7. А. А. Трейман, В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Захлебывание в пленочных аппаратах при условиях умеренного вакуума . . . . .	47
8. К. М. Соо, Э. К. Сийрде. О теплоотдаче к поднимающейся в вертикальной трубе жидкостной пленке . . . . .	55
9. Х. А. Лооритс, Р. Р. Мунтер, Э. К. Сийрде. О поверхности контакта фаз в абсорбере с механической мешалкой и в прямоточном ситчатом аппарате . . . . .	63
10. О. А. Аарна. Эквивалентность критериев оптимальности . . . . .	71
11. Э. Э. Аасамяе, М. А. Вейдерма. Исследование влияния примесей на фосфорнокислотное разложение фосфорита в незагустевающих пульпах . . . . .	77
12. В. А. Калласт, Ю. Я. Меренди, Л. В. Мельникова, К. Д. Хельп, Х. Я. Арро. О механизме действия ингибиторов органического и неорганического происхождения . . . . .	89
13. Э. Я. Талиметс. О влиянии легирующих компонентов на механизм и кинетику высокотемпературной коррозии сталей в присутствии золы сланцев . . . . .	97
14. Э. А. Арумеед, Х. О. Вильбок, А. К. Сийрде, Л. М. Унт. О высокотемпературной коррозии стали в присутствии сульфатов и оксидов серы . . . . .	105
15. Э. Х. Арумеед, Х. О. Вильбок, А. К. Сийрде, Л. М. Унт. Образование и устойчивость сульфатоферратов . . . . .	111

Er. 9768



УДК 66.048.6.015.23/24

*Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде***АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕДАЧИ  
ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ**

Кинетика процесса дистилляции с водяным паром определяется интенсивностью процессов массопередачи и теплоотдачи в фазах. Их расчет связан со значениями концентрации и температуры у межфазной поверхности, которые в большинстве случаев не поддаются определению.

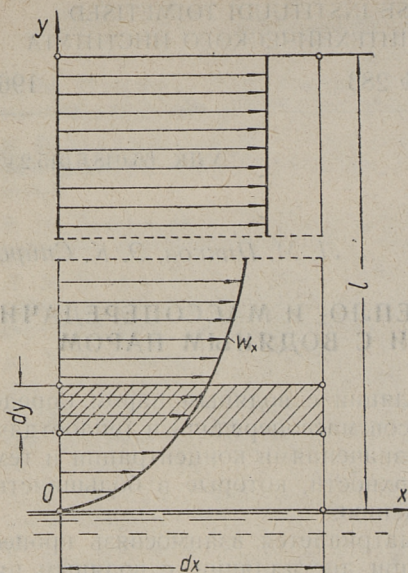
В настоящей работе рассматривается взаимосвязь процессов тепло- и массопередачи при дистилляции с водяным паром. При составлении описания этих связей исходим из процесса поверхностного испарения жидкости в интенсивно движущийся поток инертного газа. Такой случай встречается в технологических аппаратах. При нем градиенты скорости, концентрации и температуры, а также сопротивление процессов обмена сосредоточены в узкой зоне у поверхности раздела фаз. Параметры основной массы движущейся фазы, благодаря интенсивному турбулентному движению, можно рассматривать как постоянные.

**Балансовые уравнения для взаимодействующих фаз**

Выделим в газообразной фазе элементарный параллелепипед  $dx dy dz$  (фиг. 1) и запишем для него в дифференциальной форме уравнение баланса относительно испаряемого компонента. При этом предполагаем, что поток компонента в направлении оси  $z$  равен нулю, а длина  $dz$  выбрана равной единице. Диффузионным потоком в направлении оси  $x$  пренебрегаем.

$$\frac{\partial}{\partial \tau} Y dx dy d\tau + \frac{\partial}{\partial x} (w_x Y) dx dy d\tau + \frac{\partial}{\partial y} (w_y Y - D_y \frac{\partial Y}{\partial y}) dx dy d\tau = 0. \quad (1)$$

Интегрирование данного уравнения по координате  $y$  в границах от  $O$  (поверхность испарения) до  $l$  (толщина слоя газовой фазы) дает



Фиг. 1. К выводу балансовых уравнений для взаимодействующих фаз

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^l Y dx dy d\tau + \frac{\partial}{\partial x} \int_0^l (w_x Y) dx dy d\tau + \frac{\partial}{\partial y} \int_0^l (w_y Y - D_i \frac{\partial Y}{\partial y}) dx dy d\tau = 0. \quad (2)$$

Выразив в уравнении (2) переменную  $Y$  через разность  $Y_{1+} + (Y - Y_1)$ ,

где  $Y_1$  обозначает значение переменного в основном потоке, произведем над членами уравнения (2) следующие преобразования:

$$1. \quad \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^l Y dx dy d\tau = \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \int_0^l Y_{1+} + \int_0^l (Y - Y_1) \right] dx dy d\tau = \frac{\partial}{\partial \tau} [V_y Y_{1+} + V_{y0} Y_0 - V_{y0} Y_1] d\tau,$$

где  $V_y$  — объем газовой фазы, имеющий основание  $l \cdot dx$  и высоту  $l$ .

$V_{y0}$  — эквивалентный объем пограничного слоя, имеющий такое же основание и высоту  $l_0$ . Высота  $l_0$  определяется из равенства

$$\int_0^l (Y - Y_1) dy = l(Y_{cp} - Y_1) = l_0(Y_0 - Y_1),$$

основывающегося на теореме о существовании среднего значения определенных интегралов непрерывных функций, где

$Y_0 - Y_1$  значение подинтегральной функции при  $y=0$  (на межфазной границе). Очевидно

$$l_0 \ll l; \quad V_{y0} \ll V_y; \quad V_{y0} \pm V_y \approx V_y. \quad (3)$$

$$2. \quad \frac{\partial}{\partial x} \int_0^l (w_x Y) dx dy d\tau = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \int_0^l (w_x Y_l) + \int_0^l (w_x Y - w_x Y_l) \right] dx dy d\tau = \\ \frac{\partial}{\partial x} Y_l \int_0^l w_x dx dy d\tau + \frac{\partial}{\partial x} \int_0^l w_x (Y - Y_l) dx dy d\tau.$$

Здесь

$$\frac{\partial}{\partial x} Y_l \int_0^l w_x dx dy d\tau = G \frac{\partial}{\partial x} Y_l dx d\tau.$$

В члене

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^l w_x (Y - Y_l) dx dy d\tau$$

подинтегральная функция равняется нулю в пределах основного потока, где  $Y - Y_l = 0$  и при  $y=0$ , где  $w_x = 0$ . Поэтому данный член из дальнейших преобразований опускается.

$$3. \quad \frac{\partial}{\partial y} \int_0^l (w_y Y - D_1 \frac{\partial Y}{\partial y}) dx dy d\tau = \left[ (w_y Y - D_1 \frac{\partial Y}{\partial y}) \right]_l dx d\tau - \left[ (w_y Y - D_1 \frac{\partial Y}{\partial y}) \right]_0 dx d\tau$$

(по теореме Лейбница—Ньютона).

Так как при  $y=l$   $\frac{\partial Y}{\partial y} = 0$ ,  $w_y = 0$  и при  $y=0$   $w_y = 0$ , третий член уравнения (2) сокращается на

$$-D_1 \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 dx d\tau.$$

Таким образом при преобразовании уравнения (2) получается балансовое уравнение для испаряемого компонента в газовой фазе, которое с учетом условия (3) после исключения дифференциала времени принимает вид

$$V_y \frac{\partial}{\partial \tau} Y_l + G \frac{\partial}{\partial x} Y_l dx + V_{y0} \frac{\partial}{\partial \tau} Y_0 = D_1 \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 dx \quad (4)$$

Члены уравнения (4) имеют следующие значения:

$V_y \frac{\partial}{\partial \tau} Y_1$  — изменение массы компонента в основном потоке во времени;

$G \frac{\partial}{\partial x} Y_1 dx$  — масса испаряемого компонента, выносимая из рассматриваемого участка потоком инертного вещества;

$V_{y0} \frac{\partial}{\partial \tau} Y_0$  — изменение массы компонента в пограничном слое во времени;

$D_1 \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 dx$  — масса компонента, испарившегося из жидкой фазы на рассматриваемой поверхности.

Записав для параллелепипеда  $dxdydz$  уравнение теплового баланса

$$\rho_1 c_1 \frac{\partial}{\partial \tau} T_1 dx dy d\tau + \rho_1 c_1 \frac{\partial}{\partial x} (w_x T_1) dx dy d\tau + \rho_1 c_1 \frac{\partial}{\partial y} (w_y T_1 - \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y}) dx dy d\tau = 0 \quad (5)$$

и аналогичные уравнения баланса компонента и тепла для жидкой фазы (содержащей испаряемый компонент в инертном растворителе), после преобразований их получается система уравнений, которая вместе с уравнениями равновесия имеет вид:

$$\begin{aligned} V_y \frac{\partial}{\partial \tau} Y_1 + G \frac{\partial}{\partial x} Y_1 dx + V_{y0} \frac{\partial}{\partial \tau} Y_0 &= D_1 \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 dx \\ \rho_1 c_1 V_y \frac{\partial}{\partial \tau} T_{1l} + \rho_1 c_1 G \frac{\partial}{\partial x} T_{1l} dx + \rho_1 c_1 V_{y0} \frac{\partial}{\partial \tau} T_{1o} &= \lambda_1 \left( \frac{\partial T_1}{\partial y} \right)_0 dx \\ V_x \frac{\partial}{\partial \tau} X_1 + L \frac{\partial}{\partial x} X_1 dx + V_{x0} \frac{\partial}{\partial \tau} X_0 &= D_2 \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_0 dx \\ \rho_2 c_2 V_x \frac{\partial}{\partial \tau} T_{2l} + \rho_2 c_2 L \frac{\partial}{\partial x} T_{2l} + \rho_2 c_2 V_{x0} \frac{\partial}{\partial \tau} T_{2o} &= \lambda_2 \left( \frac{\partial T_2}{\partial y} \right)_0 dx \\ \lambda_1 \left( \frac{\partial T_1}{\partial y} \right)_0 - \lambda_2 \left( \frac{\partial T_2}{\partial y} \right)_0 &= r D_1 \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 \\ D_1 \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 &= D_2 \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_0 \\ Y_0 &= f(X_0, T_{2o}); \quad T_{1o} = T_{2o}. \end{aligned} \quad (6)$$

Системой (6) определена связь процессов тепло- и массоотдачи при испарении жидкости. Однако в форме (6) модель процесса еще не пригодна к практическому применению, так



как не известны значения эквивалентных объемов на границе раздела. Несмотря на это, она может служить основой для анализа и систематизации отдельных случаев процесса.

### Анализ процессов обмена в массообменных аппаратах

Система уравнений (6) с начальными условиями процесса дает описание изменений параметров системы вдоль межфазной поверхности по времени. В практике наиболее важным является описание стационарного процесса, встречающегося в промышленной аппаратуре при установившемся режиме работы. Для стационарного процесса уравнения баланса упрощаются:

$$\begin{aligned}
 G \frac{\partial}{\partial x} Y_1 dx &= D_1 \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_o dx \\
 L \frac{\partial}{\partial x} X_1 dx &= D_2 \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_o dx \\
 \rho_1 c_1 G \frac{\partial}{\partial x} T_{1l} dx &= \lambda_1 \left( \frac{\partial T_1}{\partial y} \right)_o dx \\
 \rho_2 c_2 L \frac{\partial}{\partial x} T_{2l} dx &= \lambda_2 \left( \frac{\partial T_2}{\partial y} \right)_o dx
 \end{aligned} \tag{7}$$

Если принять в качестве дифференциала аргумента определенный участок межфазной поверхности  $dF$ , то левая сторона балансовых уравнений будет обозначать приращения содержания испаряемого компонента и тепла в фазах, а правая сторона представляет потоки вещества и тепла, выделяемые или поглощаемые межфазной поверхностью в пределах рассмат-

$$\begin{aligned}
 G dY &= \beta_1 F (Y_{оср} - Y_{ср}) \\
 L dx &= \beta_2 F (X_{ср} - X_{оср}) \\
 G \rho_1 c_1 dT_1 &= \alpha_1 F (T_{1ср} - T_{оср}) \\
 L \rho_2 c_2 dT_2 &= \alpha_2 F (T_{2ср} - T_{оср})
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$\alpha_1 (T_{1ср} - T_{оср}) + \alpha_2 (T_{2ср} - T_{оср}) = \rho \beta_1 (Y_{оср} - Y_{ср})$$

$$\beta_1 (Y_{оср} - Y_{ср}) = \beta_2 (X_{ср} - X_{оср})$$

$$Y_{оср} = f(X_{оср}, T_{оср})$$

риваемого участка. Распространяя дифференциал аргумента от участка межфазной поверхности на участок массообменного аппарата (тарелку, ступень, высоту), приращения выражаются через разности содержания компонента и тепла в конце и начале данного участка. Соответствующие потоки можно выразить через коэффициенты отдачи и среднюю движущую силу. Если при этом изменения движущихся сил на участке аппарата остаются в пределах, позволяющих применение их среднего арифметического значения, то можно математическое описание стационарного процесса привести к виду (8), см. стр. 7.

Подставив измеренные в опыте числовые значения параметров фаз и их изменения, можно решением системы (8) получить значения для кинетических коэффициентов  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$  и неизмеряемых параметров  $T_{0\text{ ср}}, Y_{0\text{ ср}}, X_{0\text{ ср}}$ . Для упрощения вычислений можно уравнение равновесия в рассматриваемых пределах изменения параметров аппроксимировать линейным уравнением вида

$$Y_{0\text{ ср}} = a + b_1 T_{0\text{ ср}} + b_2 X_{0\text{ ср}}.$$

Описание процесса испарения однокомпонентной жидкости с учетом вышеуказанного сводится к системе:

$$\begin{aligned} G dY &= \beta_1 F (Y_{0\text{ ср}} - Y_{\text{ ср}}) \\ G \rho_1 c_1 dT_1 &= \alpha_1 F (T_{1\text{ ср}} - T_{0\text{ ср}}) \\ L \rho_2 c_2 dT_2 &= \alpha_2 F (T_{2\text{ ср}} - T_{0\text{ ср}}) \\ \alpha_1 (T_{1\text{ ср}} - T_{0\text{ ср}}) + \alpha_2 (T_{2\text{ ср}} - T_{0\text{ ср}}) &= r \beta_1 (Y_{0\text{ ср}} - Y_{\text{ ср}}) \\ Y_{0\text{ ср}} &= a + b T_{0\text{ ср}} \end{aligned} \quad (9)$$

Ее решение дает:

$$\begin{aligned} \beta_1 F &= \frac{1}{2r} \frac{A_4 G \rho_1 c_1 dT_1 + A_3 (L \rho_2 c_2 dT_2 + r G dY)}{A_2 A_3} \\ \alpha_1 F &= \frac{1}{2A_1} \frac{A_4 G \rho_1 c_1 dT_1 + A_3 (L \rho_2 c_2 dT_2 + r G dY)}{A_2} \\ \alpha_2 F &= \frac{1}{2A_1} \frac{A_4 G \rho_1 c_1 dT_1 + A_3 (L \rho_2 c_2 dT_2 + r G dY)}{A_3} \\ A_1 &= T_{1\text{ ср}} - T_{2\text{ ср}} \quad A_2 = a + b T_{1\text{ ср}} - Y_{\text{ ср}} \\ A_3 &= a + b T_{2\text{ ср}} - Y_{\text{ ср}} \quad A_4 = 2b T_{1\text{ ср}} + a - Y_{\text{ ср}} - b T_{2\text{ ср}} \end{aligned} \quad (10)$$

В условиях адиабатического испарения

$$dT_2=0, \quad T_{2 \text{ ср}}=T_{0 \text{ ср}}$$

уравнение (10) превращается в

$$(\beta_1 F)_{\text{ог}} = \frac{GdY}{A} \quad (\alpha_1 F)_{\text{ог}} = \frac{G \varphi_1 c_1 dT_1}{A_1} \quad (11)$$

Массопередачу при неадиабатических условиях можно выразить через  $(\beta_1 F)_{\text{ад}}$

$$\beta_1 F = (\beta_1 F)_{\text{ог}} \left[ 1 - \frac{L \varphi_2 c_2 dT_2 b A_1}{r G d Y A_2} \right] \quad (12)$$

Выражение

$$\frac{L \varphi_2 c_2 dT_2 b A_1}{r G d Y A_2}$$

равно абсолютной ошибке, получаемой при определении коэффициента массопередачи для неадиабатических процессов испарения из адиабатических условий.

Вышеизложенная методика расчета применялась при обработке экспериментальных данных, полученных при дистилляции технического тетралина с водяным паром в аппарате с ситчатыми тарелками. Исходные данные 4-х опытов представлены в таблице 1.

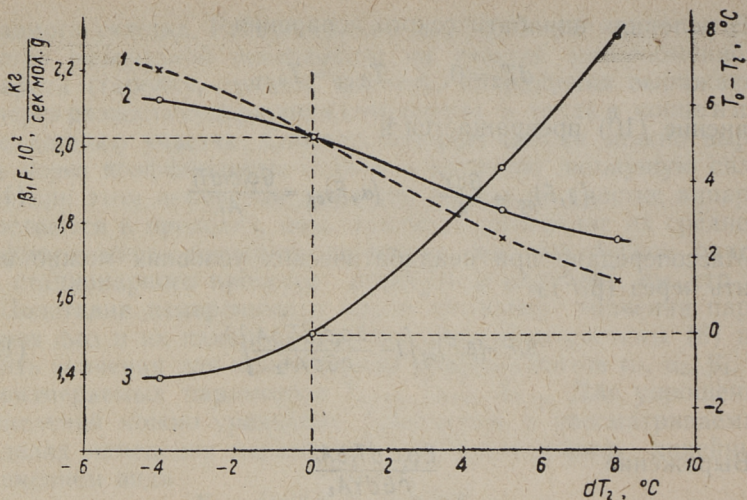
Таблица 1

№ опыта	Весовое отношение жидкости и пара	Температура жидкости °C		Температура пара °C		Кол-во испаренной жидкости, кг/сек.
		при входе	при выходе	при входе	при выходе	
1	0,5	110	106	150	118	$7,2 \cdot 10^{-4}$
3	0,5	110	110	180	141	$8,3 \cdot 10^{-4}$
2	0,5	110	115	225	179	$9,2 \cdot 10^{-4}$
4	0,5	110	118	249	196	$9,8 \cdot 10^{-4}$

Для расчета упругостей паров применялась линейная зависимость

$$Y_{0 \text{ ср}} = 0,0025 T_{0 \text{ ср}} - 0,219.$$

Результаты расчета представлены на фиг. 2.



Фиг. 2. Результаты расчета коэффициентов массоотдачи и температуры межфазной поверхности:

1 — коэффициенты массоотдачи, рассчитанные по температуре жидкой фазы; 2 — коэффициенты массоотдачи, рассчитанные с учетом неадиабатических условий процесса; 3 — расчетное отклонение температуры межфазной поверхности от температуры жидкости

### Обозначения

- $x, y$  — координаты в пространстве,
- $Y, X$  — концентрация испаряемого компонента в паровой и жидкой фазах,
- $w$  — линейная скорость среды,
- $D$  — коэффициент диффузии испаряемого компонента,
- $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,
- $\rho$  — плотность среды,
- $c$  — удельная теплоемкость среды.

### Индексы

- $x, y$  — в направлении оси  $x$  и  $y$ ,
- 1 — для паровой фазы,
- 2 — для жидкой фазы,
- 0 — для межфазной поверхности,
- l — для основного потока среды,
- ад — при адиабатических условиях.

## Заклучение

В работе произведен теоретический анализ тепловых и диффузионных процессов при испарении жидкости в движущийся поток инертного газа (пара). Получено математическое описание процесса испарения. Анализом ее выработана методика для расчета процесса дистилляции с водяным паром в массообменных аппаратах. Указана возможность одновременного определения фазовых коэффициентов тепло- и массоотдачи при экспериментах.

*L. Pikkov, E. Siirde*

## Analytical Study of Heat and Mass-Transfer for the Steam Distillation Process

### Summary

The paper presents a theoretical analysis of heat-transfer and diffusion processes taking place in the case of liquid vaporization in the inert gas phase. The mathematical study of the vaporization process enables to propose a new method for the calculation of the steam distillation process in the mass-transfer apparatus and to determine simultaneously by means experiments the phase heat-transfer and mass-transfer coefficients.



*В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА НАСЫЩЕНИЯ НА ТЕПЛОВОЙ ДИАГРАММЕ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

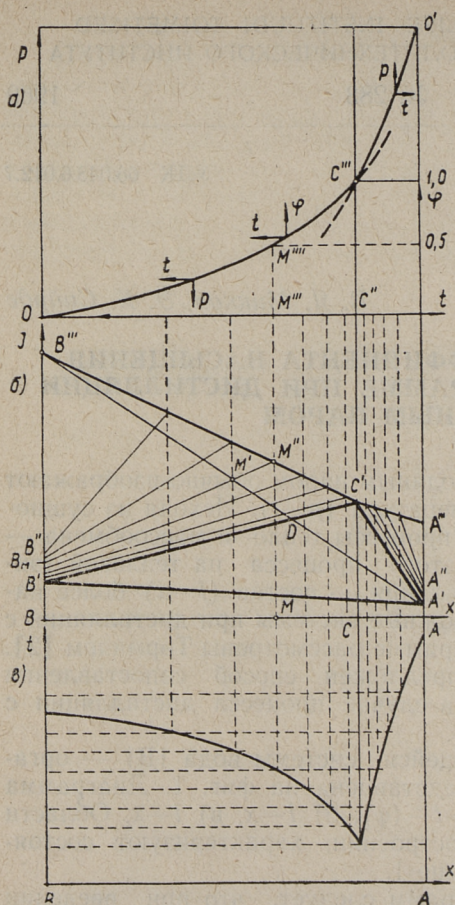
Процесс дистилляции с водяным паром обычно изображают на диаграмме давление-температура ( $p-t$ ). Исходя из сущности процесса — совместные процессы тепло- и массообмена — графическое представление этого процесса на тепловой (энтальпийной) диаграмме энтальпия — состав ( $I-x$ ) более наглядно [1]. Некоторые возможные системы при дистилляции с водяным паром на этой диаграмме рассмотрены Торманом [2].

В настоящей статье предложен способ сопоставления диаграмм  $p-t$ ,  $I-x$  и  $t-x$  в случае процесса дистилляции с водяным паром.

Диаграмма несмешивающейся системы вода (В) — органическая жидкость (А), представлена на фиг. 1. Диаграмма делится на три части а)  $p-t-(\varphi)$ , б)  $I-x$ , в)  $t-x$ . Области и точки, полученные при построении, характеризуют состояния, представленные в таблице 1.

Из представленных диаграмм следует, что при введении водяного пара в жидкость, нагретую до температуры совместного кипения, могут быть получены в зависимости от количества водяного пара и условий массообмена различные составы сухой паровой фазы. Этим составам будут отвечать разные фигуративные точки на отрезке  $C'В'''$ .

Энтальпия и температура паров при этом находятся в пределах от  $C'$  до  $В'''$ . При этом оказывается, что с повышением температуры паровой фазы увеличивается расстояние между изотермами, т. е. увеличивается относительное количество избыточного вещества (воды) в парах. При полном насыщении водяного пара (В) парами дистиллируемой жидкости (А), состав и энтальпия паровой фазы будут соответствовать точке  $C'$  на диаграмме. Часть водяного пара при этом конденсируется. Состав и энтальпия влажных паров соответствуют точ-



Фиг. 1. Диаграммы а)  $p-t-\varphi$ , б)  $l-x$ , в)  $t-x$  для несмешивающихся систем (В — вода, А — дистиллируемое вещество)

ке D, а количество конденсата (воды) может быть определено из соотношения

$$\frac{\text{количество конденсата}}{\text{количество паровой фазы}} = \frac{DC'}{DB'''} \quad (1)$$

Сконденсировавшаяся часть водяного пара может остаться в виде тумана (влажностью) в паровой фазе или выделиться.

Нами показано [3], что коэффициент полезного действия  $\varphi'$  можно выразить отношением

$$\varphi' = \frac{G_A}{G_{A,T}} \frac{G_{B,T}}{G_B} \quad (2)$$

где  $G_A$  и  $G_B$  — действительные массы веществ А и В в паровой фазе,



## Характеристика точек и областей диаграммы

№ п. п.	Точки или области	Характеристика
1.	Точки $A'$ и $B'$	Энтальпия жидкостей при температуре совместного кипения
2.	„ $A''$ и $B''$	Энтальпия жидкостей при температуре кипения
3.	„ $A'''$ и $B'''$	Энтальпия паров при температуре кипения
4.	„ $B''''$	Энтальпия перегретых паров воды для равновесного состава
5.	„ $C'$	Энтальпия смешанных паров при совместном равновесном кипении
6.	„ $B_M$	Энтальпия конденсата воды
7.	„ $M'$	Энтальпия влажного смешанного пара
8.	„ $M''$	Энтальпия сухих смешанных паров
9.	Область $B'V'''C'$	Пары, влажные компонентом В
10.	„ $A'A'''C'$	Пары, влажные компонентом В
11.	„ $B'C'A'$	Пары, влажные компонентами А и В
12.	„ $B'C'; B_M M''$ и др.	Изотермы в области $B'V'''C'$
13.	„ $A'C'; A''A'$ и др.	Изотермы в области $A'A'''C'$

$G_{AT}$  и  $G_{BT}$  — теоретические массы веществ А и В в паровой фазе при совместном кипении в условиях равновесия.

Если насыщенный водяной пар, пропущенный в дистиллируемую жидкость, не успевает насытиться парами вещества А во время прохождения через слой жидкости, тогда соответствующая фигуративная точка, например, точка  $M'$ , находится в области  $B'V'''C'$ . Энтальпия и составы сухой паровой фазы соответствуют точке  $M''$ , а количество воды, которое сконденсируется во время процесса из насыщенных паров воды, можно определить из соотношения (для точки  $M'$ )

$$\frac{\text{количество конденсата воды}}{\text{количество паровой фазы}} = \frac{\overline{M'M''}}{\overline{M'B_M}} \quad (3)$$

Коэффициент полезного действия  $\phi'$  в данном случае, на основе выражения (2), можно представить в виде

$$\phi' = \frac{\overline{B_M}}{\overline{BC}}, \frac{\overline{AC}}{\overline{AM}} \quad (4)$$

Исходя из определения коэффициента полезного действия  $\varphi'$  можно рассчитать и показатель эффективности процесса дистилляции с водяным паром — коэффициент насыщения  $\varphi$  [3]. Последний определяется обычно отношением

$$\varphi = \frac{P_A}{P_{AT}} \quad (5)$$

где  $P_A$  — действительное парциальное давление вещества А в паровой фазе;

$P_{AT}$  — теоретическое равновесное парциальное давление вещества А при температуре совместного кипения.

Связь между коэффициентами  $\varphi'$  и  $\varphi$  определяется [3] в виде:

$$\varphi = \frac{\varphi' \pi}{P_{AT}(\varphi' - 1) + \pi}, \quad (6)$$

где  $\pi$  — внешнее давление.

Зависимость коэффициента насыщения от парциальных давлений и от температуры паровой фазы представлена на фиг. 1 а) в координатах давление паров — температура. Для соединения тепловой диаграммы с графиком  $p-t$  необходимо спроектировать концы изотерм с линии  $B'''C'A'''$  на ось  $ot$  и в дальнейших построениях использовать полученную температурную шкалу. Дополнительной «осью» комплексной диаграммы принимается отрезок  $C'C''$ , справа и слева от которого отсчитываются температуры паровых смесей. Давления насыщенных паров воды нанесены в виде кривой  $OC'''$  на диаграмме сверху вниз от линии общего давления  $p-O'$ . Диаграмма составлена для случая постоянного давления, поэтому давление паров дистиллируемого вещества равно в пределах составов  $B-C$  соответствующим отрезкам ординат вниз от кривой  $O-C'''-O'$ . Максимальное парциальное давление паров дистиллируемого вещества в смеси с насыщенными парами воды достигается в точке пересечения кривых  $OC'''$  и  $O'C'''$  и отрезка  $C'C''$ . Состав этой точки  $C'''$  соответствует равновесному и в ней  $\varphi=1$ . Значения коэффициентов насыщения (от 0 до 1) в пределах состава паровой фазы ( $B-C$ ) выражаются отношением действительных парциальных давлений к теоретическому при совместном кипении (отрезок  $C''C'''$ ). Например, для паровой смеси составом  $M''$  или  $M'''$  получим

$$\varphi = \frac{M'''M''''}{C''C'''} \quad (7)$$

Принимая отрезок  $C''C'''$  за единицу, возможно представить значения коэффициентов насыщения в виде функций от температуры на той же диаграмме. Эта зависимость выра-

жается кривой  $OC'''$ , значения  $\varphi$  нанесены на дополнительную (правую) ординату.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Бошнякович. Техническая термодинамика, ч. II. Госэнергоиздат, 1956.
2. К. Тхогтапп. Die chemische Fabrik, 13, Nr. 1, 3 (1940).
3. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, сер. А, № 198, стр. 211, 1962.

*V. Mikkal, E. Siirde*

### **Determination of Efficiency of Vaporization on the Enthalpy Diagram for the Steam Distillation Process**

#### Summary

Some connections between the diagrams  $p-t$ ,  $I-x$  and  $t-x$  for non-miscible systems in the case of steam distillation process are discussed.

Using the new complex diagram a method for determination of the efficiency of vaporization, according to temperature or composition of the vapour phase is described.



УДК 66.048.6.012.7

Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде

**О КОЭФФИЦИЕНТЕ НАСЫЩЕНИЯ В КОЛОННОМ  
АППАРАТЕ С ТАРЕЛКАМИ ПРОВАЛЬНОГО ТИПА**

Исследования по массообменным аппаратам в последнее время обобщаются в основном при помощи критериальных уравнений, в которых определяемым параметром является диффузионный критерий Нуссельта, т. е. определяется коэффициент массоотдачи, характеризующий интенсивность процесса. Меньшее внимание уделяется определению полноты завершенности процесса, выражаемой коэффициентом полезного действия аппарата. Знание этой величины, как подчеркивает М. Е. Позин [1], необходимо для оценки экономической эффективности аппарата или проводимого процесса в нем, т. к. может оказаться, что наиболее интенсивный режим массопередачи не будет оптимальным режимом по затратам на его осуществление.

Поэтому только совместное рассмотрение уравнений, характеризующих как скорость, так и полноту процесса, может привести к выбору оптимального варианта.

При дистилляции с водяным паром критерий полноты использования водяного пара, который применительно к данному процессу называют коэффициентом насыщения  $\varphi$ , имеет особенно большое значение. Он позволяет определить количество водяного пара, необходимого для дистилляции по хорошо известной формуле

$$G_B = \frac{P_B M_B}{\varphi P_A M_A} G_A.$$

Выполненные в последнее время работы по изучению процесса дистилляции одно- и двухкомпонентных жидких систем с водяным паром в аппаратах различных конструкций обобщены только с точки зрения интенсивности процесса в них, а не расхода пара на проведение процесса [2—8]. Хотя всегда существует возможность расчета коэффициента полезного действия через коэффициент массопередачи [9]

$$\eta = 1 - e^{-\frac{K_{yv} V_m}{G_y}},$$

где  $e$  — основание натуральных логарифмов,

$K_v$  — коэффициент массопередачи, отнесенный к  $1 \text{ м}^3$  жидкости (на тарелке) при выражении движущей силы в единицах концентрации в газовой фазе,  $[\text{кг}\cdot\text{мол.}/\text{м}^3\cdot\text{час}]$ ,

$V_m$  — объем жидкости (на тарелке),  $[\text{м}^3]$ ,

$G_v$  — количество газа или пара  $[\text{кг}\cdot\text{мол.}/\text{ч}]$ ,

который по физическому смыслу является идентичным коэффициенту насыщения при дистилляции с водяным паром [10]. Однако полезно иметь расчетные уравнения, по которым можно было бы непосредственно производить расчет  $\varphi$ . Они были предложены Дж. С. Кэри [11], А. Бейли [12], Р. Ригомonti [13] и Дж. Анетто [14] для некоторых частных случаев.

В критериальном уравнении, предложенном Э. К. Сийрде [10] для расчета процесса дистилляции чистых жидкостей с водяным паром в барботажном аппарате при пенном режиме

$$\varphi = 1,17 F_r^{-0,12} \left( \frac{M_A P_A}{M_B P_B} \right)^{-0,125} \left( \frac{f_a}{f_0} \right) \left( \frac{d_a}{h_w} \right)^{-0,48},$$

где  $F_r = \frac{\omega^2}{g d_a}$  — критерий Фруда,

$f_a$  — площадь свободного сечения отверстий барботера,

$d_a$  — диаметр перегонного аппарата,

$h_w$  — высота слоя жидкости, через которую барботирует пар. При  $h_w > 0,6 \text{ м}$  принимают  $h_w = 0,6 \text{ м}$ ,

$M_A$  — молекулярный вес чистого вещества А,

$P_A$  — давление насыщенных паров вещества А при температуре дистилляции,

$M_B$  и  $P_B$  — соответственно молекулярный вес и давление паров вещества В.

Свойства дистиллируемого вещества учитываются «критерием состава»  $\left( \frac{M_A P_A}{M_B P_B} \right)$ .

В разработанных нами [5] критериальных уравнениях для случая дистилляции с водяным паром в аппарате колонного типа с провальными тарелками влияние свойств жидкости на процесс массопередачи, лимитируемой сопротивлением в газовой фазе, учитывается диффузионным критерием Прандтля.

$$Pr_r = \frac{\mu_{см}}{\rho_{см} D_r},$$

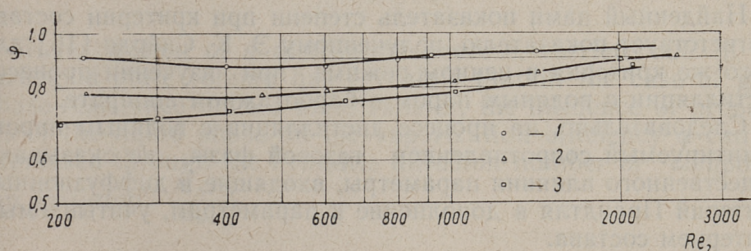
где  $\mu_{см}$  — вязкость газовой (паровой) смеси,

$\rho_{см}$  — ее плотность,

$D_r$  — коэффициент диффузии.

Этот критерий также учитывает молекулярные веса веществ, участвующих в дистилляции при помощи коэффициента диффузии  $D_r$ , рассчитываемого по формуле Джиллиленда [15], и упругость паров ее чистых компонентов при температуре опыта, от значения которых зависит плотность паров. Таким образом, в отличие от критерия состава он принимает во внимание еще влияние на процесс вязкости веществ  $\mu_A$  и  $\mu_B$  и их молекулярные объемы.

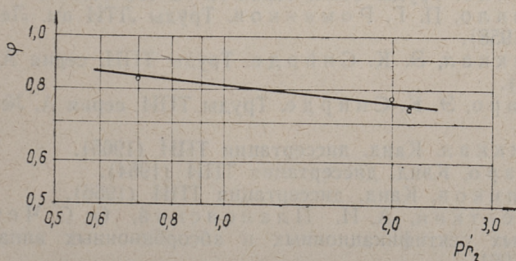
Проведенные нами исследования процесса дистилляции в аппарате с тарелками провального типа, методика и аппаратура которых описаны ранее [5], показали, что в случае массопередачи, лимитируемой сопротивлением газовой фазы коэффициент  $\varphi$  зависит от свойств жидкости, как это видно на фиг 1.



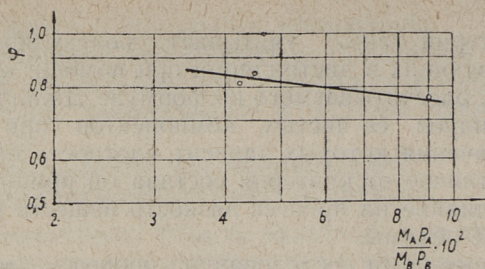
Фиг. 1. Зависимость коэффициента  $\varphi$  от критерия  $Re_r$  для различных жидкостей: 1 — вода, 2 — толуол, 3 — изоамиловый спирт

При этом интересным является тот факт, что характер этой зависимости полностью учитывается как диффузионным критерием  $Pr_r'$  в степени  $n = -0,125$ , так и «критерием состава»  $\left(\frac{M_A P_A}{M_B P_B}\right)$  в той же степени для органических жидкостей (фиг. 2 и 3), т. е.

$$\varphi = f\left(\frac{M_A P_A}{M_B P_B}\right)^{-0,125} \cdot \varphi(Pr_r')^{-0,125}$$



Фиг. 2. Зависимость коэффициента  $\varphi$  от диффузионного критерия Прандтля



Фиг. 3. Зависимость коэффициента  $\phi$  от «критерия состава»

Найденный нами показатель степени при критерии состава соответствует показателю, полученному Э. К. Сийрде [16] для этого же критерия в пенном режиме при изучении процесса дистилляции с водяным паром в барботажном аппарате.

Следовательно, на процесс дистилляции с водяным паром, лимитируемый сопротивлением газовой фазы, не оказывают существенного влияния параметры, входящие в диффузионный критерий Прандтля в дополнение к параметрам, учитываемым критерием состава.

Из совпадения показателей найденных нами и Э. К. Сийрде [10] так же следует, что гидродинамический режим, существующий в колонном аппарате с тарелками провального типа, соответствует пенному режиму в обычном барботажном аппарате.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Позин, Э. Я. Тарат, И. И. Орехов. ЖПХ XXXVII, 6, 1292 (1964).
2. Ю. Г. Раяло. Труды ТПИ, серия А, № 128 (1957).
3. Ю. Г. Раяло, П. Г. Романков. Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 46, 147 (1958).
4. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 210, 227, 239 (1964).
5. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 210, 345, 361 (1964).
6. В. Я. Миккал. Канд. диссертация ТПИ (1965).
7. Э. Н. Теаро. Канд. диссертация ТПИ (1964).
8. Л. М. Пикков. Канд. диссертация ТПИ (1966).
9. А. Г. Касаткин, А. И. Плановский, О. С. Чехов. Расчет тарельчатых ректификационных и абсорбционных аппаратов. Стандартгиз, 1961.
10. Э. К. Сийрде. Докторская диссертация ЛТИ им. Ленсовета (1956).
11. Д. ж. Перри. Справочник инженера-химика I. Москва 1937.



12. A. E. Beiley. *Ind. Engn. Chem.* **33**, 404 (1941).
13. R. Rigamonti. *Chemier Ztg.* **80** Nr. 18, 628 (1956).
14. R. Rigamonti, A. Gianetto. *International Symposium on Distillation Brighton. London 1960.*
15. E. K. Gilliland. *Ind. Eng. Chem.* **26**, 681 (1934).
16. Э. К. Сийрде, П. Г. Романков. *ЖПХ XXXII* № 10, 2197 (1959).

*E. Tearo, E. Siirde*

## **On the Vaporization Efficiency in the Turbogrid Plate Column Distiller**

### Summary

Investigation of a distillation process, carried out in the turbogrid plate column has revealed, that in the case of gas-phase-resistance limited masstransfer, the influence of properties of the liquid phase on the vaporization efficiency  $\varphi$  can be expressed through the Prandtle diffusion number or "composition criterion"  $\frac{M_A P_A}{M_B P_B}$ .



УДК 66.048.6.012.7:532.575.54

*Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде***О КОЭФФИЦИЕНТЕ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ  
ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ  
В ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ФОРСУНКЕ ТИПА ТРУБЫ  
ВЕНТУРИ**

Об эффективности массообменного аппарата следует судить не только по скорости идущего в нем процесса, которая характеризуется коэффициентом массопередачи, но и по приближению его к равновесному состоянию. Степень достижения процессом равновесного состояния характеризуется коэффициентом полезного действия (к. п. д.), которая является функцией коэффициента массопередачи и массовых скоростей потоков в аппарате. Наиболее эффективная работа массообменных аппаратов может быть достигнута при определенном сочетании значений к.п.д. и коэффициента массопередачи [1, 2].

Математическое выражение для к. п. д. аппарата, вытекающее непосредственно из его определения, при процессе обогащения газовой фазы имеет вид

$$E = \frac{y_k - y_n}{y_p - y_n} \quad (1)$$

Для процесса отгонки с водяным паром летучего компонента из жидкой смеси, проводимого по принципу прямотока фаз в распылительных форсунках типа трубы Вентури, выражение для к. п. д. аппарата имеет вид [3]

$$E = \frac{(y_{p1} - y_1) - (y_{p2} - y_2)}{(y_{p1} - y_1)} \quad (2)$$

Связь его с коэффициентом массопередачи определяется уравнением (3)

$$E = 1 - e^{-\frac{K_{oy} F_0 (1 + G/L \cdot k)}{G}} \quad (3)$$

Коэффициент массопередачи  $K_{oy}$ , входящий в уравнение (3), выражается через коэффициенты массопередачи  $K_{гг}$  и  $K_{жг}$ , для нахождения которых выработаны критериальные уравнения [3].

Для уменьшения объема вычислительных работ при проектировании массообменных аппаратов, кроме критериальных уравнений в настоящее время применяются и простые эмпирические формулы [5].

В настоящей работе приводятся результаты исследования процесса дистилляции с водяным паром, которые с целью получения простых эмпирических расчетных формул были обработаны непосредственно в форме к. п. д., минуя коэффициенты массопередачи. Особое внимание уделено изучению к. п. д. при процессе отгонки малых количеств летучих веществ из вязких растворов.

Как показали эксперименты, из гидродинамических параметров на величину к. п. д. влияют соотношение массовых потоков фаз  $L/G$  и линейная скорость газовой фазы  $\omega_r$ . Кроме того зависит к. п. д. от физико-химических свойств испаряемого компонента и жидкой фазы. Теоретический анализ их показывает, что изменения в свойствах жидкой системы, сопровождающие уменьшение концентрации летучего компонента, лучше всего отражаются на изменении вязкости системы. В качестве характерного параметра для летучего компонента выбрано соотношение

$$\frac{M_1 P_1}{M_2 P_2},$$

которое способно приближенно отразить физические свойства паров отгоняемого вещества [6].

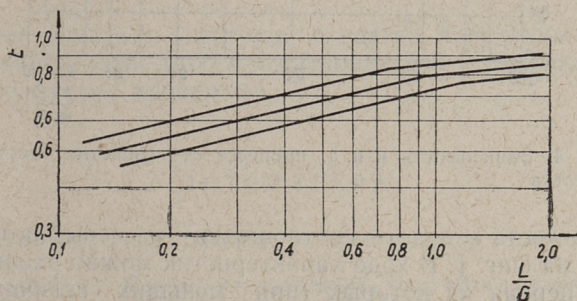
Процесс дистилляции с водяным паром в пневматической форсунке моделировался на опытной установке, состоящей из

Таблица 1

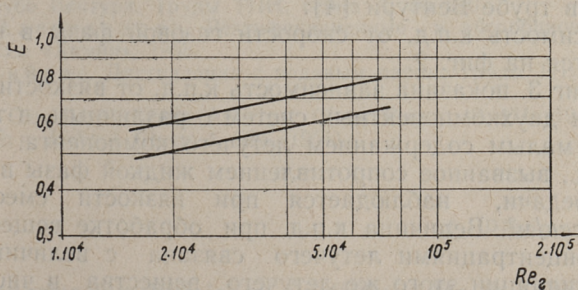
Данные о веществах, примененных при опытах

№	Вещество	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость, н·сек/м <sup>2</sup>	Поверхностное натяжение, дж/м <sup>2</sup>
1.	Вода	1000	0,8 · 10 <sup>-3</sup>	71,1 · 10 <sup>-3</sup>
2.	Четыреххлористый углерод	1590	0,97 · 10 <sup>-3</sup>	25,4 · 10 <sup>-3</sup>
3.	Бензол	866	0,65 · 10 <sup>-3</sup>	29,2 · 10 <sup>-3</sup>
4.	Толуол	879	0,58 · 10 <sup>-3</sup>	28,9 · 10 <sup>-3</sup>
5.	Изоамиловый эфир уксусной кислоты	882	0,87 · 10 <sup>-3</sup>	23,3 · 10 <sup>-3</sup>
6.	Бутиловый эфир уксусной кислоты	879	0,64 · 10 <sup>-3</sup>	23,8 · 10 <sup>-3</sup>
7.	Система вода—ацетон	1000	0,85 · 10 <sup>-3</sup>	65,5 · 10 <sup>-3</sup>
8.	Система глицерин—вода	1120— 1250	(2,5÷80) · 10 <sup>-3</sup>	(42,0—39,0) · 10 <sup>-3</sup>
9.	Система масло—бензол	855	19,0 · 10 <sup>-3</sup>	28,8 · 10 <sup>-3</sup>

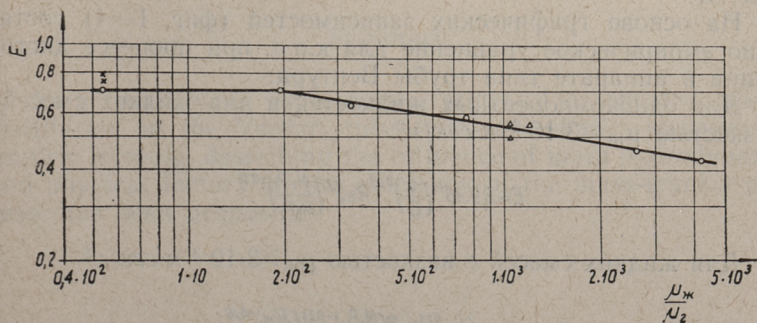
вертикальной трубы Вентури диаметром горловины 10 мм. В качестве газовой фазы применялся нагретый воздух, в поток которого при помощи насадки вводилась жидкость. К. п. д. был вычислен по формуле (2) на основе данных анализа фаз. В таблице 1 приводятся основные физические свойства веществ, которые применялись в качестве жидкой фазы.



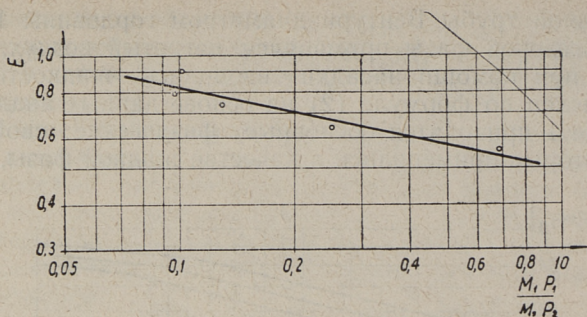
Фиг. 1. Зависимость к. п. д. процесса от соотношения массовых потоков



Фиг. 2. Зависимость к. п. д. процесса от скорости газовой фазы в горловине аппарата



Фиг. 3. Зависимость к. п. д. процесса от вязкости дистиллируемой жидкости



Фиг. 4. Зависимость к. п. д. процесса от свойства летучего вещества

Зависимость к. п. д. от соотношения массовых потоков фаз показано на фиг. 1. В ходе характеристик можно различить две области, первая из которых (при меньших величинах  $L/G$ ) соответствует первому гидродинамическому режиму распыления, установленному при исследовании гидродинамических потоков в трубе Вентури [4].

Зависимость к.п.д. от скорости газовой фазы в горловине приводится на фиг. 2.

На фиг 3. показана зависимость к.п.д. от вязкости при дистилляции двухкомпонентных систем с различным, в том числе и очень малым содержанием летучего компонента. Уменьшение к.п.д., вызванное сопротивлением жидкой фазы в процессе массопередачи, наблюдается при вязкости смеси более  $3 \cdot 10^{-3}$  н·сек/м<sup>2</sup>. Величина к.п.д. при обработке веществ с малыми концентрациями летучего связана с величиной к.п.д. при дистилляции этого же летучего вещества в чистом виде (при отсутствии сопротивления в жидкой фазе). Результаты опытов с однокомпонентными жидкостями представлены на фиг. 4.

На основе графических зависимостей (фиг. 1—4) составлено эмпирическое уравнение для к.п.д. при процессе дистилляции в аппарате типа трубы Вентури:

Для однокомпонентных жидкостей и для жидких смесей с вязкостью  $\mu_{ж} \leq 3 \cdot 10^{-3}$  н·сек/м<sup>2</sup>

$$E = 6,9 \cdot 10^{-2} \left(\frac{L}{G}\right)^{0,25} Re_2^{0,2} \left(\frac{M_1 P_1}{M_2 P_2}\right)^{-0,23}$$

Для жидких смесей с вязкостью  $\mu_{ж} \geq 3 \cdot 10^{-3}$  н·сек/м<sup>2</sup>

$$E = 0,175 \left(\frac{L}{G}\right)^{0,25} Re_2^{0,2} \left(\frac{M_1 P_1}{M_2 P_2}\right)^{-0,23} \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_2}\right)^{-0,16}$$

Изменения параметров уравнения, в пределах которых применимость его проверена опытами, следующие:

$$\frac{L}{G} = (100 \div 600) Re_2^{-0,55} \left(\frac{d_1}{d}\right)^{1,0}$$

$$w_2 = 35 \div 100 \text{ м/сек.}$$

$$\frac{M_1 P_1}{M_2 P_2} = 0,1 - 0,7.$$

$$\mu_{ж} = (0,65 \div 80) \cdot 10^{-3} \text{ Н·сек/м}^2.$$

Следует отметить некоторое сходство полученных зависимостей с формулами других исследователей [7, 8] для расчета к.п.д. тарельчатых аппаратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Позин, Э. Я. Тарат, И. И. Орехов, ЖПХ, т. XXXVII, № 3, 1964.
2. В. В. Кафаров. Основы массопередачи. Изд. «Высшая школа», 1962.
3. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Дистилляция с водяным паром. Сообщения 1 и 2. Труды ТПИ, серия А, № 228.
4. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. Гидродинамика двухфазного потока в трубе Вентури. Труды ТПИ, серия А, № 210.
5. И. А. Александров. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Изд. «Химия», 1965.
6. Э. К. Сийрде. Дистилляция с водяным паром. Труды ТПИ, серия А, № 84.
7. H. E. O'Connell. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 471 (1946).
8. J. C. Chen. J. Appl. Chem. 1, 529 (1951).

*L. Pikkov, E. Siirde*

### Vaporisation Efficiency Coefficient for the Steam Distillation Process in the Venturi Tube Type Sprayer

#### Summary

As a result of an experimental study of overheated steam distillation in the Venturi tube type pneumatic sprayer an empiric formula, describing the influence of main hydrodynamic and physical factors on the efficiency of the mass-transfer process, has been proposed.





УДК 66.048.5/6

*Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде***О МАССООБМЕНЕ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ПЕРЕГРЕТЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

Массопередача в аппаратах пленочного типа изучена многими исследователями как при ректификации [1, 2, и др.] так и при дистилляции с водяным паром [3, 4 и др.]. Почти все работы проведены при атмосферном давлении. В последние годы обращается все больше внимания на вопросы массопередачи при пониженных давлениях [5]. Особенно важным является это при дистилляции с водяным паром в промышленных условиях при перегонке высококипящих жидкостей. Этот вопрос представляет интерес как с теоретической, так и с практической стороны — в вакууме увеличивается линейная скорость паровой фазы при той же весовой скорости и это обуславливает новые условия на границе раздела фаз.

При ректификации происходит диффузия в двух направлениях, так как одновременно с испарением одного компонента происходит и конденсация другого, поэтому количества испаряемых и конденсировавшихся молекул можно считать приблизительно равными. При диффузии в одном направлении в разбавленной системе, когда в газовой фазе концентрация испаряемого вещества весьма мала по сравнению с концентрацией инертного вещества, как при отгонке летучего вещества из нелетучего остатка, отношение парциального давления инертного вещества к общему давлению почти равно единице. Поэтому в этом случае также вместо уравнения диффузии в одном направлении используют уравнение диффузии в двух направлениях. В исследуемом нами случае концентрация перегретого водяного пара сравнима с концентрацией испаряемых веществ и потому необходимо учитывать влияние изменения концентрации инертного компонента в газе. Это влияние может быть учтено введением отношения  $\frac{P_{u\text{cp}}}{p}$  в левую часть уравнения

$$Nu_2' \frac{P_{u\text{cp}}}{p} = AR e_2^m P_2'^n. \quad (1)$$

где  $Nu_r' = \frac{\beta_r d}{D_r}$  — критерий Нуссельта для паровой фазы,

$Re_r = \frac{\omega_r d Q_r}{\mu_r}$  — критерий Рейнольдса для паровой фазы,

$Pr_r' = \frac{\mu_r}{Q_r D_r}$  — диффузионный критерий Прандтля для паровой фазы,

$p$  — общее давление,

$p_{и\text{ ср}}$  — среднее значение парциального давления водяного пара,

$A, m, n$  — эмпирические константы.

Уравнение (1) отражает кроме гидродинамических и физикохимических факторов влияние стефановского потока на процесс массопередачи.

Мы ставили своей целью изучение влияния вакуума на закономерности массопередачи в изотермических условиях с перегретым водяным паром. В настоящем сообщении исследованы вопросы сопротивления паровой фазы.

### Аппаратура и методика опытов

Схема опытной установки изображена на фиг. 1.

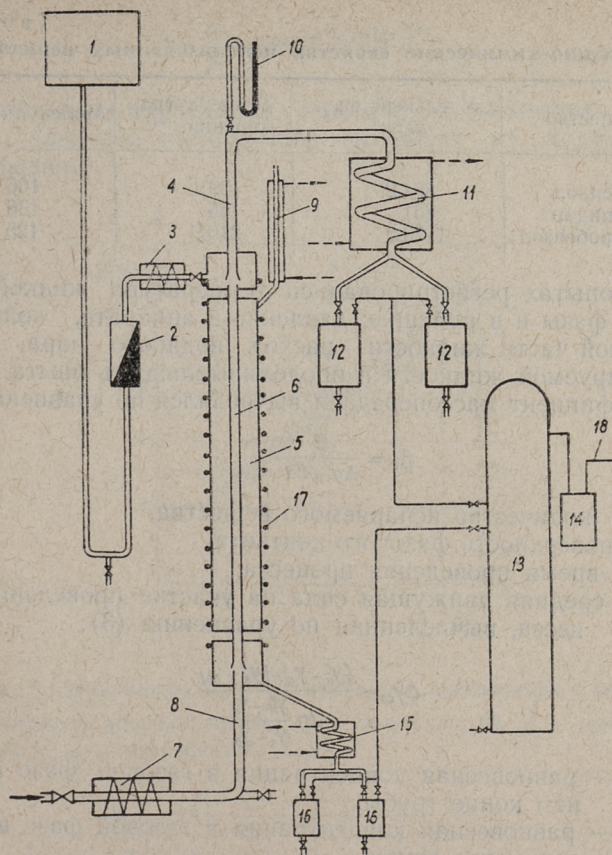
Характерные размеры аппарата и условия опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Условия опыта

№	Наименование	Размер	Величина
1	Диаметр трубы	мм	16
2	Длина трубы	мм	1100
3	Температура дистилляции	°C	65—75, 100
4	Давление дистилляции	мм рт. ст	80—250
5	Плотность орошения	м <sup>3</sup> /м сек	6—22 · 10 <sup>-6</sup>
6	Критерии $Re_r$ для пара		400—6000
7	Критерии $Pr_r'$ для пара		1,25—1,7

Необходимое тепло для испарения жидкости при постоянной температуре подводилось извне в количестве, обеспечивающем изотермичность процесса. Термостатирующая рубашка имела электрическое нагревательное устройство на наружной стенке и была снабжена вертикальным холодильником. Тер-



Фиг. 1. Схема опытной установки:

1 — напорный бак, 2 — ротаметр, 3 — подогреватель жидкости, 4 — верхний успокоительный участок, 5 — термостатирующая рубашка, 6 — труба-дистиллятор. 7 — перегреватель пара, 8 — нижний успокоительный участок, 9 — вертикальный холодильник, 10 — вакуумметр, 11 — конденсатор дистиллята, 12 — сборник дистиллята, 13 — вакуумный ресивер, 14 — адсорбер, 15 — холодильник остатка, 16 — сборник остатка, 17 — нагревательное устройство, 18 — вакуумный насос.

————— — линии вакуума,

----- — линии охлаждающей воды.

мостатирующим агентом служило кипящее чистое вещество, пары которого конденсировались на наружной стороне массообменной трубы и тем самым обеспечивали постоянство температуры.

Опыты производились с веществами, представленными в таблице 2.

## Физико-химические свойства использованных веществ

№	Вещество	Удельный вес, кг/м <sup>3</sup>	Температура кипения, °С	Молекулярный вес
1	м-ксилол	864,2	139,1	106
2	скипидар	861	155	136
3	нитробензол	1173,2	210,9	123

При опытах регистрировались температура жидкой фазы, паровой фазы и в рубашке; давление в аппарате, количество отогнанной части жидкости, расход водяного пара, расход дистиллируемой жидкости и продолжительность опыта.

Коэффициент массопередачи вычислялся по уравнению (2).

$$\beta_{\Gamma} = \frac{G}{\Delta y_{\text{ср}} F \tau} \quad (2)$$

где  $G$  — количество испаряемого вещества,

$F$  — поверхность фазового контакта,

$\tau$  — время проведения процесса,

$\Delta y_{\text{ср}}$  — средняя движущая сила на участке проведения процесса, вычисленная по уравнению (3).

$$\Delta y_{\text{ср}} = \frac{(y_{\text{н}}^* - y_{\text{н}}) - (y_{\text{в}}^* - y_{\text{в}})}{\ln \frac{y_{\text{н}}^* - y_{\text{н}}}{y_{\text{в}}^* - y_{\text{в}}}} \quad (3)$$

где  $y_{\text{н}}^*$  — равновесная концентрация в газовой фазе в нижнем конце трубы,

$y_{\text{в}}^*$  — равновесная концентрация в газовой фазе в верхнем конце трубы,

$y_{\text{н}}=0$  — рабочая концентрация в нижнем конце трубы,

$y_{\text{в}}$  — рабочая концентрация в верхнем конце трубы.

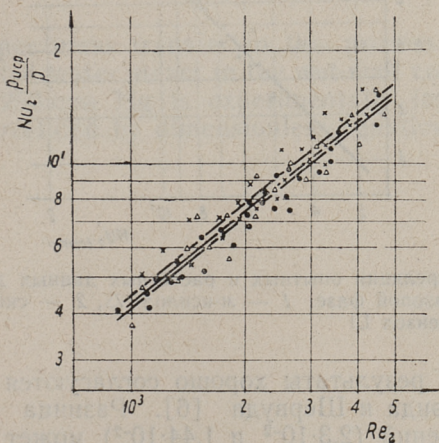
## Результаты опытов

Из условий опытов были вычислены коэффициенты критериального уравнения (1). На графике (фиг. 2) представлена зависимость  $Nu_{\Gamma}' \frac{\rho_{\text{н ср}}}{\rho}$  от  $Re_{\Gamma}$ , из которой показатель степени

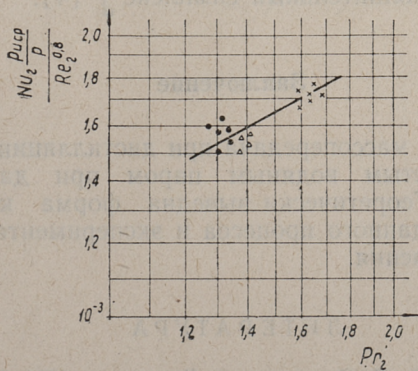
$Re_{\Gamma}$  равен 0,8. Как видно из графика зависимости  $\frac{Nu_{\Gamma}' \frac{\rho_{\text{н ср}}}{\rho}}{Re_{\Gamma}^{0,8}}$  от  $Pr_{\Gamma}'$ , все опытные точки удовлетворительно группируются вокруг кривой с наклоном 0,38. В результате обработки получена обобщенная критериальная зависимость:

$$Nu_2' \frac{\rho_{усп}}{\rho} = 1,44 \cdot 10^{-2} Re_2^{0,8} Pr_2'^{0,38} \quad (4)$$

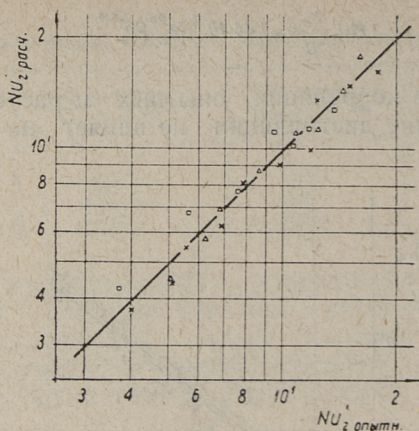
Как видно из корреляции опытных и расчетных данных (фиг. 4), давление дистилляции не влияет на коэффициент массопередачи.



Фиг. 2. Зависимость  $Nu_2' \frac{\rho_{усп}}{\rho}$  от  $Re_2$  при дистилляции с перегретым водяным паром: 1 — м-ксилола ●, 2 — скипидара ×, 3 — нитробензола △



Фиг. 3. Зависимость  $\frac{Nu_2' \frac{\rho_{усп}}{\rho}}{Re_2^{0,8}}$  от  $Pr_2'$  при дистилляции с перегретым водяным паром: 1 — м-ксилола ●, 2 — скипидара ×, 3 — нитробензола △



Фиг. 4. Корреляция опытных и расчетных данных для массоотдачи в газовой фазе: 1 — м-ксилол  $\Delta$ , 2 — скипидар  $\times$ , 3 — нитробензол  $\square$

Полученные результаты хорошо согласуются с исследованием Джиллиленда и Шервуда [6]. Разница в значениях констант уравнений ( $2,3 \cdot 10^{-2}$  и  $1,44 \cdot 10^{-2}$ ) может быть объяснена тем, что исследование Джиллиленда и Шервуда проведено в области  $\frac{l}{d} < 50$ . В этой области концевые эффекты сильно влияют на коэффициент массоотдачи и в уравнение должен быть введен дополнительный симплекс  $\frac{l}{d}$  [4].

### Заключение

Исследована массопередача при дистилляции летучих жидкостей с перегретым водяным паром при давлениях 80—250 мм рт. ст. Теоретически выведена форма критериального уравнения для данного процесса и экспериментально найдены константы уравнения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Жмай, В. М. Олевский. Хим. пром. 1964, № 10, 757.
2. Ю. А. Боярчук, А. Н. Плановский. Хим. пром. 1962, № 3, 195.
3. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 210, 227.
4. Г. Ю. Раяло. Труды ТПИ, серия А, № 128.
5. Л. А. Жмай, В. М. Олевский, Т. Л. Кадер. Хим. пром. 1965, № 4, 58.
6. E. R. Gilliland, T. K. Sherwood. Ind. Eng. Chem., **26**, 5, 516 (1934).

**About the Mass Transfer in the Distillation with  
Superheated Water Steam at Reduced Pressures**

Summary

In this paper mass transfer in the process of distillation with superheated water steam in the wet-wall column under the pressures 8—250 mm Hg is experimentally investigated. The results are correlated by dimensionless equation.





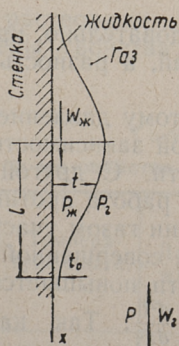
УДК 66.048.6

Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде

## О МАССООБМЕНЕ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ В ТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА И ПЕРЕГРЕТОГО ПАРА

Влияние сопротивления жидкой фазы на процесс массо-передачи при дистилляции двухкомпонентных смесей с водяным паром изучено мало. В процессах ректификации это сопротивление зависит от скорости паровой фазы [1, 2 и др.]. Такое же влияние отмечено и при дистилляции в токе инертного газа при атмосферном давлении [3]. При пониженном давлении линейная скорость паровой фазы в сечении аппарата возрастает, поэтому изучение влияния скорости потока газа имеет существенное значение.

При теоретическом изучении процесса массопередачи закономерности движения потоков и диффузии могут быть изложены общеизвестными дифференциальными уравнениями [4]. Взаимное влияние движения двух фаз в аппаратах пленочного типа может быть рассмотрено по следующей схеме (фиг. 1).



Фиг. 1. Схема условий движения двух фаз

В каждой точке на границе раздела газа и жидкости должно существовать равенство:

$$p_{\Gamma} - p_{ж} = \sigma \frac{d^2 t}{dx^2}, \quad (1)$$

где  $p_{\Gamma}$  — давление в газе,  
 $p_{ж}$  — давление в жидкости,  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение,  
 $t$  — толщина жидкостной пленки,  
 $x$  — текущая координата.

Давление в жидкости равняется сумме давления газа и давления от поверхностного натяжения поверхности. Член  $\sigma \frac{d^2 t}{dx^2}$

отличается от нуля только при кривой поверхности раздела. Если поверхность раздела между фазами плоская, давление в жидкости у поверхности раздела равняется давлению газа [4].

Шеарар и Давидсон [5] по работе Ламб [6] связали разность давления в газе с характеристиками образующихся на поверхности жидкости волн и энергетической характеристикой газового потока зависимостью

$$\frac{P - p_2}{\rho_2 U^2} = \frac{\pi t}{2l} \left( 1 + \frac{\pi t}{4l} \right), \quad (2)$$

где  $P$  — давление в газе до контакта с волной жидкости,  
 $p_{\Gamma}$  — давление в газе в точке над поверхностью волны с толщиной  $t$ ,  
 $\rho_{\Gamma}$  — плотность газа,  
 $U$  — скорость газового потока относительно жидкости,  
 $l$  — характеризующая длина от начала волны до высоты волны по оси  $x$ ,  
 $t$  — толщина жидкостной пленки в волне.

Следовательно, кривизна поверхности вызывает разность давлений, а разность давлений увеличивает кривизну поверхности.

Поэтому давление проходящего газа над волной находится в прямой зависимости от характера волн на поверхности жидкости. С другой стороны, при образовании волн совершается работа против поверхностного натяжения. При прохождении газом участка  $dx$  его давление  $p$  снижается на  $dp$  от работы, совершенной над поверхностью раздела, а давление в жидкости повышается за счет искривления поверхности раздела  $\sigma \frac{d^2 t}{dx^2}$ . Так как искривление поверхности является прямым следствием влияния воздействия потока газа, то должно соблюдаться равенство:

$$p_2 - p_{ж} = P - p_2 = \sigma \frac{d^2 t}{dx^2}. \quad (3)$$

Уравнение (3) характеризует краевые условия на границе раздела жидкости и газа.

Из дифференциальных уравнений и краевых условий путем теоретического анализа при помощи теории подобия выведено, что закономерности массоотдачи в жидкой фазе должны описаться уравнением

$$Nu'_{ж} = A Re_w^m Pr_{ж}^n We^o, \quad (4)$$

где  $Nu'_{ж} = \frac{\beta_{ж} l}{D_{ж}}$  — критерий Нуссельта для жидкости,

$Re_{ж} = \frac{4\Gamma Q_{ж}}{\mu_{ж}}$  — критерий Рейнольдса для жидкости,

$Pr_{ж}' = \frac{\mu_{ж}}{D_{ж} Q_{ж}}$  — диффузионный критерий Прандтля для жидкости,

$We = \frac{\rho_r U^2 l_0}{\sigma}$  — критерий Вебера, характеризующий влияние газового потока на жидкостную пленку,

$A, m, n, O$  — эмпирические константы, которые должны быть определены экспериментально.

### Аппаратура и методика опытов

Схема опытной установки и методика проведения опытов описана в статье [7].

Опыты производились с бинарными растворами из двух летучих жидкостей. В таблице I приведены свойства использованных в опытах систем.

Таблица 1

Системы, использованные в опытах, и их свойства

№	Состав смеси	Содержание легколет. компонента, мол. %	Средний угол наклона равновесной кривой	Температура опыта, С°	Давление, мм рт. ст.
1	Бензол-м-ксилол	1—35	1—5	65—75	120—250
2	Бензол-нитробензол	1—10	0,5—8	65—75	120—250
3	Бензол-толуол	1—40	0,4—1,6	10—20	760
4	Бензол-ацетон	1—25	1—10	10—20	760

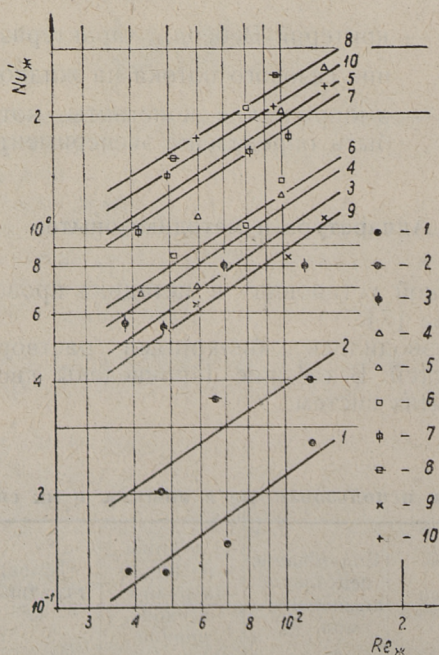
Состав двухкомпонентных растворов до и после прохождения аппарата, а также состав дистиллята определялся рефрактометрически или хроматографически.

Основные пределы изменения параметров эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2

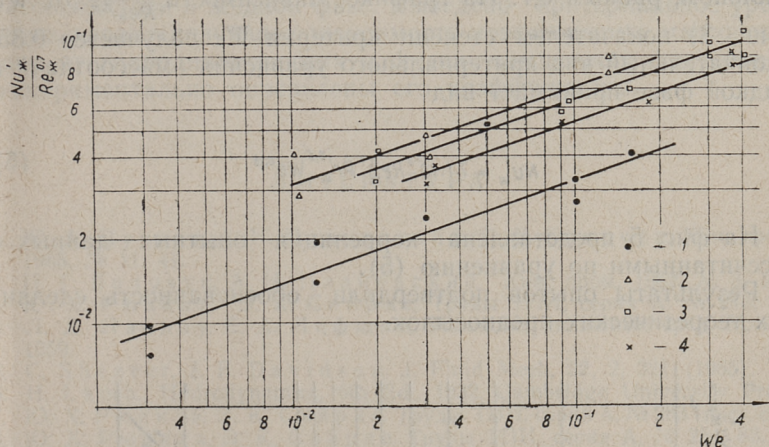
Основные пределы изменения параметров

№	Параметр	Пределы изменения
1	Критерий $Re_{\Gamma}$ для газа	400—6000
2	Диффузионный критерий $Pr_{\Gamma}'$ для газа	1,1—1,9
3	Критерий $Re_{ж}$ для жидкости	35—125
4	Диффузионный критерий $Pr_{ж}'$ для жидкости	80—550
5	Критерий $We$	0,003—0,41

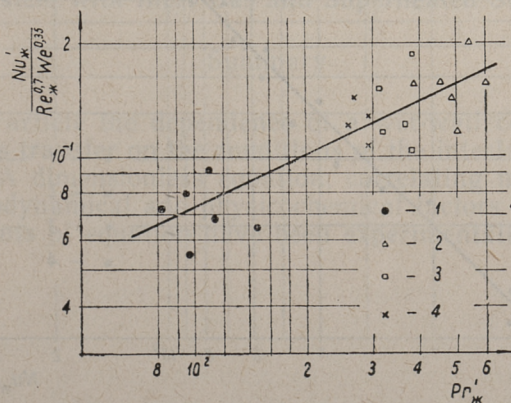


Фиг. 2. Зависимость  $Nu'_{ж}$  от  $Re_{ж}$  при дистилляции с перегретым водяным паром при пониженных давлениях для системы: а) бензол-м-ксилол: 1— $We=0,003$ , 2— $We=0,012$ , 3— $We=0,16$ ; б) бензол-нитробензол: 4— $We=0,03$ , 5— $We=0,13$ , при дистилляции в токе инертного газа для системы: в) бензол-толуол: 6— $We=0,05$ , 7— $We=0,15$ , 8— $We=0,30$ ; г) ацетон-бензол; 9— $We=0,03$ , 10— $We=0,36$

Методика обработки опытных данных и расчет равновесного соотношения водяного пара при пониженных давлениях проведен в ранее опубликованных работах [3, 8]. В результате были вычислены значения констант  $A$ ,  $m$ ,  $n$  и  $O$  уравнения (4).



Фиг. 3. Зависимость  $\frac{Nu'_{\text{ж}}}{Re_{\text{ж}}^{0.7}}$  от  $We$  при дистилляции с перегретым водяным паром системы: 1 — бензол-м-ксилол, 2 — бензол-нитробензол; в токе инертного газа 3 — бензол-толуол, 4 — ацетон-бензол



Фиг. 4. Зависимость  $\frac{Nu'_{\text{ж}}}{Re_{\text{ж}}^{0.7} We^{0.35}}$  от  $Pr'_{\text{ж}}$ .

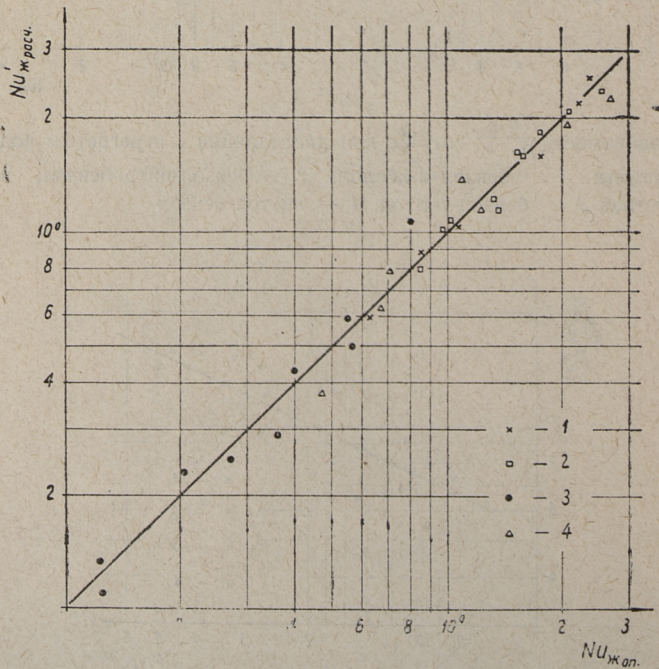
## Результаты опытов

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на фиг. 2—4. Как видно из графика зависимости  $NU_{ж}'$  от  $Re_{ж}$  (фиг. 2), все опытные точки в логарифмических координатах группируются вокруг кривых с одинаковым наклоном, равным 0,7. На графике зависимости  $\frac{NU_{ж}'}{Re_{ж}^{0,7}}$  от  $We$  (фиг. 3) показателем степени критерия  $We$  получается 0,35. Окончательный вид критериального уравнения массоотдачи в жидкой фазе принимает вид

$$NU_{ж}' = 7,1 \cdot 10^{-3} Re_{ж}^{0,7} Pr_{ж}^{0,5} We^{0,35} \quad (5)$$

На фиг. 5 представлена корреляция опытных данных с рассчитанными по уравнению (5).

Результаты опытов подтвердили обоснованность сделанных теоретических предпосылок.



Фиг. 5. Корреляция опытных и расчетных данных для массоотдачи в жидкой фазе: 1 — ацетон-бензол, 2 — бензол-толуол, 3 — бензол-м-ксилол, 4 — бензол-нитробензол

## Заключение

При исследовании массопередачи в процессе дистилляции с перегретым водяным паром или в токе инертного газа системы из двух летучих компонентов показано теоретически, что условия на границе раздела двух фаз влияют на сопротивление массопередачи в жидкой фазе. Выведено критериальное уравнение, характеризующее зависимость коэффициента массопередачи от гидродинамических и физико-химических факторов и экспериментально определены его коэффициенты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Пучков, А. Н. Плановский, П. Г. Боярчук. Хим. пром. 1965, № 11, 41.
2. П. Г. Боярчук, А. Н. Плановский. Хим. пром. 1962, № 3, 195.
3. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 243, 89.
4. Л. Д. Ландау, Е. А. Лифшиц. Механика сплошных сред. М.—Л. 1959.
5. C. Shearer, J. F. Davidson. J. Fluid Mech. 22, 2, 321 (1965).
6. H. Lamb. Hydrodynamics, 6th Ed., 1932, Cambridge University Press.
7. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 283 (наст. сб.).
8. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 254, 83.

*J. Rünkla, E. Siirde*

### About the Mass Transfer in the Distillation of Binary System with Inert Gas and Superheated Steam

#### Summary

In this article the dependence of a wet-wall column liquid phase mass transfer on the conditions of the interface of phases is shown. A dimensionless equation, correlating mass transfer with hydrodynamical and physicochemical factors is given and the constants of equation have been experimentally found.





УДК 532.54

*А. А. Трейманн, В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде***ЗАХЛЕБЫВАНИЕ В ПЛЕНОЧНЫХ АППАРАТАХ  
ПРИ УСЛОВИИ УМЕРЕННОГО ВАКУУМА**

В вертикальных противоточных пленочных аппаратах газ соприкасается с поверхностью текущей жидкой пленки. Соприкосновение двух фаз при противоточном движении влечет за собой возникновение касательных напряжений, увеличение, которых приводит к захлебыванию.

Интенсивность работы аппарата возрастает с увеличением скорости движения фаз. Высшей границей применяемых скоростей в пленочных аппаратах является режим захлебывания. Исследования по вопросу возникновения захлебывания велись с 30-х годов. Результаты некоторых исследований, в виде уравнений, по определению начала скорости захлебывания приведены в нижеследующей таблице.

Все уравнения, представленные в таблице 1, получены на основе обобщения экспериментальных данных при уточнении функциональной зависимости, предложенной Т. К. Шервудом [1]. Различия между ними заключаются только в значении члена ( $\nu$ ). При получении этих уравнений [1—5] не уделялось внимания влиянию изменения плотностей фаз ( $\rho_r/\rho_{ж}$ ) на процесс. При работе пленочных аппаратов в вакууме это соотношение изменялось в широких пределах. Исследованию его влияния и посвящена настоящая работа.

**Экспериментальная часть**

Схема использованной опытной установки представлена на фиг. 1, а в таблице 2 указаны основные ее параметры.

При проведении опытов увеличивали скорость воздуха при постоянном давлении и плотности орошения до начала режима захлебывания. Полученные экспериментальные данные представлены в виде зависимости скорости захлебывания  $W^*$  от давления на фиг. 2.

При обработке опытных данных были получены результаты, в основу расчета которых принята форма уравнения (4) и экспериментальные данные представлены на фиг. 4. Из фиг. 4 видно, что по нашим опытным данным работа колонны несколько выше, чем по формуле (4).

При введении поправочного коэффициента  $\varphi$ , опытные точки хорошо укладываются на одной прямой в полулогарифмических координатах, как это видно на фиг. 5. Таким образом, верхний предел эффективной работы пленочного аппарата может быть определен по уравнению:

Таблица 1

Данные о скорости начала захлебывания

№	Уравнение	Ссылка	Примечание
1	$Fr_2 \frac{\rho_2}{\rho_{ж}} \mu^{0,2} = f \left( \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_{ж}}} \right)$	1	Насадочная колонна
2	$\lg \left[ \frac{w_0^2 \cdot a \cdot \rho_2}{g \cdot F^3 \rho_{ж}} \mu^{0,16} \right] = b - c \left( \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_{ж}}} \right)^{\frac{1}{2}}$	2	$c = 1,75$ ( $\theta$ ) зависит от вида насадки
3	$\lg \left[ \frac{w_0^2 \cdot d_2}{g \cdot d \cdot r_{ж}} \mu^{0,16} \right] = b - 1,75 \left( \frac{L}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{r_2}{r_{ж}} \right)^{\frac{1}{2}}$	3	$\theta = 0,36$ . Пленочная колонна
4	$y = 2,95 e^{-4x}$ $y = 2,95 e^{-4x} \cdot \varphi,$ $\text{где } x = \left( \frac{L}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{\rho_2}{\rho_{ж}} \right)^{\frac{1}{2}}$	4	Пленочная трубчатая колонна
5	$y = \frac{V^2}{g d_3 F_c^2} \left( \frac{\rho_2}{\rho_{ж}} \right) \cdot \left( \frac{\mu_{ж}}{\mu_0} \right)^{0,16}$ $\varphi = \left( \frac{d_3}{d_{cm}} \right)^{1,5}$	5	Пленочная трубчатая колонна

$$y = 4,2e^{-4x} \cdot \varphi, \quad \text{где } y = \frac{w^2}{g \cdot d_3 \cdot F_c^2} \left( \frac{\delta_2}{r_{ж}} \right) \left( \frac{\mu_{ж}}{\mu_6} \right)^{0,16}$$

$$x = \left( \frac{L}{\delta} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left( \frac{\delta_2}{r_{ж}} \right)^{\frac{1}{8}} \quad \varphi = \left( \frac{d_3}{d_{cm}} \right)^{1,5}$$

Эта формула может быть использована для определения допустимой скорости газовой (паровой) фазы в условиях умеренного вакуума в пленочных трубчатых аппаратах.

Таблица 2

**Основные параметры и пределы изменения**

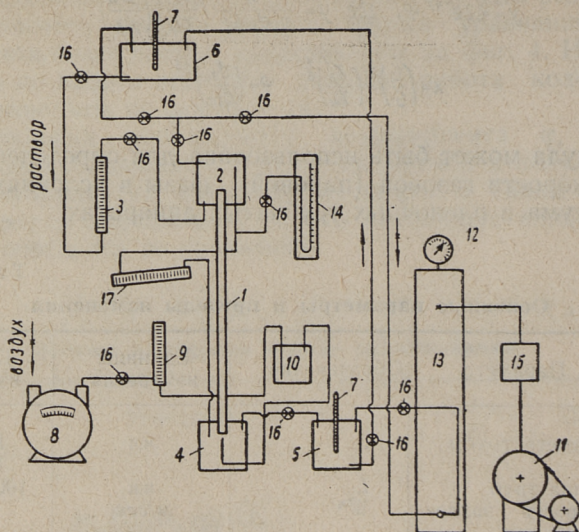
№	Параметр	Обозначение	Единицы измерения	Пределы изменения
1	Диаметр трубы	$d$	мм	10,1 13,8 16,7
2	Длина труб	$L$	мм	1000
3	Скорость захлебывания	$W^*$	м/сек	1,3—4,5
4	Давление	$p$	мм рт. ст.	50—250
5	$Re_{ж} = \frac{4\Gamma}{v}$	$Re_{ж}$		12,3—656
6	Толщина пленки	$z$	мм	0,16—0,40

Физико-химические свойства использованных в опытах систем представлены в таблице 3.

Таблица 3

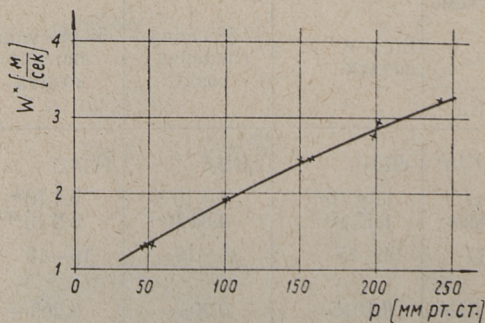
**Физико-химические свойства системы**

Система		Вода + воздух	57,8% вода — глицерин + воздух	53,5% вода, глицерин + воздух	45,9% вода, глицерин + воздух
Физ. хим. свойства	Ед.				
Раствор:					
уд. вес	кг/м <sup>3</sup>	997,0	1102,5	1114,5	1135,0
динамич. вязкость	кг/мсек	1,14 10 <sup>-3</sup> — 1,17 10 <sup>-3</sup>	4,4 10 <sup>-3</sup> — 4,84 10 <sup>-3</sup>	5,4 10 <sup>-3</sup> — 6,2 10 <sup>-3</sup>	8,1 10 <sup>-3</sup> — 8,5 10 <sup>-3</sup>
температ.	°С	14—15	16—18	16—18	16—17
Воздух:					
уд. вес	кг/м <sup>3</sup>	0,1015—	0,203—	0,203—	0,203—
динамич. вязкость	кг/мсек	0,5115 1,865 10 <sup>-5</sup>	0,511 1,865 10 <sup>-5</sup>	0,5115 1,865 10 <sup>-5</sup>	0,5115 1,865 10 <sup>-5</sup>
Температ.	°С	21—22	21—22	20—22	20—22

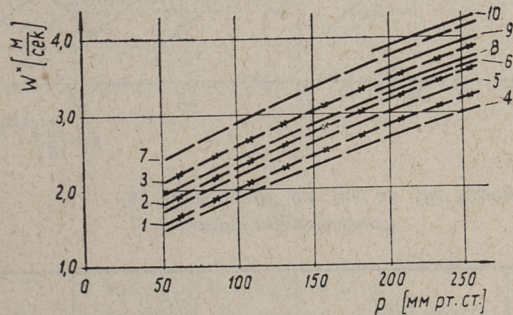


Фиг. 1. Схема опытной установки

1. Опытная труба, 2. распределительная коробка, 3. ротаметр, 4. приемник, 5. промежуточный бак, 6. сборник, 7. термометр, 8. газовый счетчик, 9. ротаметр, 10. бак насыщения, 11. вакуумнасосах, 12. вакуумметр, 13. вакуумресивер, 14. дифференциальный манометр, 15. бак с силикогелем, 16. краны, 17. наклонный манометр.



Фиг. 2. Скорость захлебывания ( $W^*$ ) в зависимости от давления ( $p$ ) для системы вода—воздух при  $Re_{ж} = 656$



Фиг. 3. Зависимость скорости захлебывания ( $W^*$ ) от давления ( $p$ ) для трубы диаметром:

10,1 мм

13,8 мм

16,7 мм

1.  $Re_{ж}$  32,7

4.  $Re_{ж}$  68,8

8.  $Re_{ж}$  57,0

2.  $Re_{ж}$  22,6

5.  $Re_{ж}$  53,6

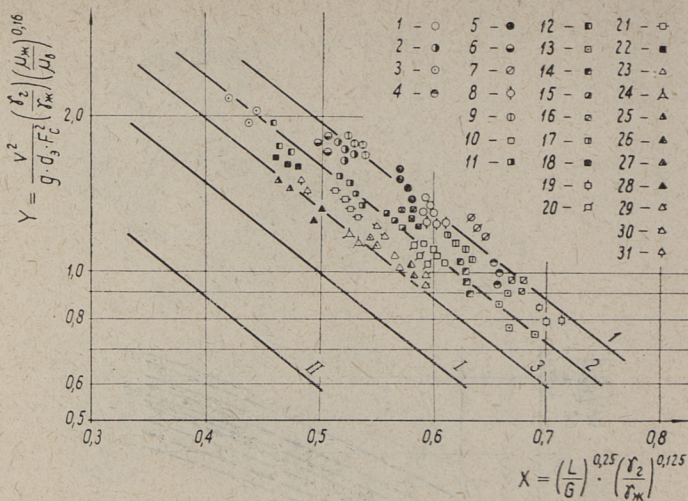
9.  $Re_{ж}$  44,3

3.  $Re_{ж}$  12,3

6.  $Re_{ж}$  38,8

10.  $Re_{ж}$  32,1

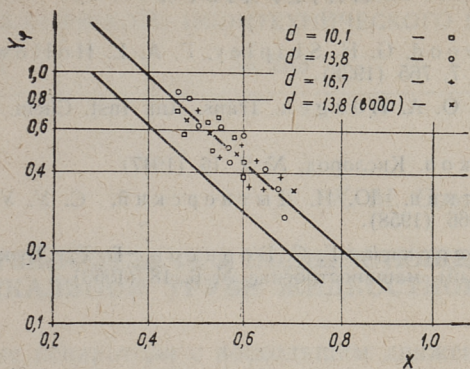
7.  $Re_{ж}$  22,7



Фиг. 4. Зависимость (y) от (x) по уравнению (4)

Диаметр	10,1		13,8		16,7	
	№	Re <sub>ж</sub>	№	Re <sub>ж</sub>	№	Re <sub>ж</sub>
45,9% вода— глицерин+ воздух	1	32,7	10	53,6	23	57,0
	2	22,6	11	38,8	24	44,3
	3	12,3	12	22,7	25	32,1
53,5% вода— глицерин+ воздух	4	61,7	13	114,0	26	87,5
	5	40,0	14	79,0	27	77,4
	6	26,4	15	59,2	28	56,0
57,8% вода— глицерин+ воздух	7	85,6	16	143,0	29	113,0
	8	63,0	17	109,0	30	90,0
	9	41,9	18	87,5	31	68,6
вода+воздух			19	656,0		
			20	370,0		
			21	251,0		
			22	179,0		

Прямые 1, 2, 3 по данным автора : I и II по данным (5), соответственно диаметр труб 10,0 мм и 18,0 мм



Фиг. 5. Зависимость ( $Y\phi$ ) от ( $X$ ) по уравнению (5)

### Основные обозначения

- $Fr_r$  — критерий Фруда для газа,  
 $Re_{ж}$  — критерий Рейнольда для жидкости,  
 $\rho_r$  — плотность газа,  
 $\rho_{ж}$  — плотность жидкости,  
 $\mu_v$  — динамическая вязкость воздуха,  
 $\mu_{ж}$  — динамическая вязкость жидкости,  
 $\gamma_r$  — удельный вес газа,  
 $\gamma_{ж}$  — удельный вес жидкости,  
 $g$  — ускорение силы тяжести,  
 $d$  — диаметр трубы,  
 $d_{э}$  — эквивалентный диаметр трубы,  
 $d_{ст}$  — стандартный диаметр трубы,  
 $V$  — объем газа в секунду,  
 $F_c$  — доля живого сечения,  
 $F$  — доля свободного объема,  
 $a$  — удельная поверхность контакта,  
 $LuG$  — соответственно расходы жидкости и газа,  
 $W_0$  — средняя скорость газа в нормальных условиях,  
 $W^*$  — средняя скорость газа,  
 $z$  — толщина пленки,  
 $p$  — давление.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. K. Sherwood, G. H. Shipley, F. A. L. Holloway. *Ind. Eng. Chem.* **30**, Nr. 7, 765 (1938).
2. W. A. Bain, O. A. Hougen. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **40** Nr. 1, 29 (1944).
3. А. Б. Фрадков. *Кислород*, № 2, 16 (1947).
4. В. Г. Касаткин, Ю. И. Дытнерский, С. У. Умаров. *Хим. пром.*, № 3, 166 (1958).
5. Ю. И. Дытнерский, Г. С. Борисов, Б. Г. Лукьянов, С. З. Музман. *Хим. машиностроение* № 6, 18 (1963).

*A. Treimann, V. Mikkal, E. Siirde*

### **Flooding Point in Wet-Wall Columns at Reduced Pressure**

#### Summary

In this paper the flooding conditions in wet-wall column at reduced pressure are investigated. An equation for flooding point depending on pressure, gas and liquid parameters is given.



УДК 66.047.3

*К. М. Соо, Э. К. Сийрде*

## **О ТЕПЛОТДАЧЕ К ПОДНИМАЮЩЕЙСЯ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ ТРУБЕ ЖИДКОСТНОЙ ПЛЕНКЕ**

Пленочные испарители с восходящим движением испаряющейся жидкости находят широкое применение при выпаривании растворов, особенно водных. Вопросы теплопередачи в таких испарителях довольно подробно освещены во многих работах [1—6].

Большой практический интерес представляют и такие аппараты, в которых восходящая пленка жидкости создается при помощи подаваемого в испаритель инертного газа (водяного пара, воздуха), применяемого при дистилляции высококипящих жидкостей. Подача газа или водяного пара непосредственно в трубы испарителя позволяет также создавать более интенсивную циркуляцию продукта через трубы, улучшая тем самым условия теплоотдачи от стенки трубы к жидкости.

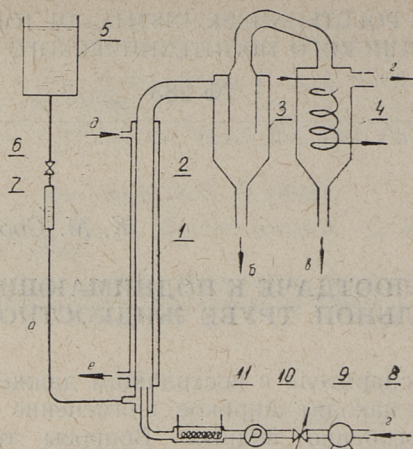
Циркуляционный пленочный испаритель, работающий с подачей острого водяного пара, хорошо зарекомендовал себя при ректификации высококипящих и термически нестабильных сланцевых фенолов [7, 8]. Применение пленочного испарителя вместо дистилляционного куба позволило увеличить качество дистиллятных фракций фенолов.

К сожалению, до сих пор отсутствуют работы, посвященные исследованию теплопередачи в испарителях с восходящей пленкой, работающих с подачей инертного газа. Нами были проведены опыты на лабораторной установке в системе воздух—вода с целью выяснения зависимостей тепловой нагрузки и коэффициента теплоотдачи от удельного расхода жидкости и скорости газа.

### **Экспериментальная часть**

Схема установки изображена на фиг. 1. Основные размеры испарителя и условия опытов приведены в табл. 1.

В стенку внутренней трубы испарителя на разной высоте были вмонтированы четыре термомпары ХК. Кроме этого тер-



Фиг. 1. Схема установки для исследования теплообмена при восходящем течении жидкостной пленки:

1 — труба испарителя; 2 — рубашка; 3 — сепаратор; 4 — конденсатор; 5 — напорный бачок; 6 — зажим; 7 — ротаметр; 8 — воздуходувка; 9 — вентиль; 10 — газовый счетчик; 11 — подогреватель воздуха; а — вода; б — циркулирующая вода; в — испарившаяся вода; г — воздух; д — греющий пар; е — конденсат

мопарами замерялась температура жидкостной пленки в трех точках, теплоносителя на входе и выходе из рубашки и воздуха — на входе в испаритель. Ртутными термометрами замерялись температуры поступающей в испаритель воды, выходящей из испарителя воздушно-водяной смеси, воздуха на входе в конденсатор и после конденсатора. Кроме этого предусматривалась возможность измерения температуры жидкостной пленки в любой точке трубы при помощи подвижной термопары (медь-константан).

Общее количество циркулирующей воды и конденсата определялось взвешиванием, а воздуха — по показаниям газового счетчика. По замеренным количествам, начальным и конечным температурам воздуха, циркулирующей воды и конденсата (испарившейся воды) составляли для каждого опыта тепловой баланс и рассчитывали количество перешедшего от греющего пара к воде и воздуху тепла  $Q$  и тепловую нагрузку испарителя  $q$ :

$$Q = G_1 c_1 (t_1'' - t_1') + G_2 c_1 (i_2 - t_1') + G_3 c_3 (t_3'' - t_3') \text{ вт,}$$

где  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  — количество циркулирующей воды, испарившейся воды и воздуха, кг/сек;

$t_1'$ ,  $t_1''$  — температура воды на входе и на выходе из испарителя, °С;

$t_3', t_3''$  — температура воздуха на входе и на выходе из испарителя, °С;

$i_2$  — теплосодержание водяного пара на выходе из испарителя, кДж/кг;

$c_1, c_3$  — удельная теплоемкость воды и воздуха, кДж/(кг·град).

$$q = \frac{Q}{1000F} \text{ кст/м}^2,$$

где  $F$  — поверхность теплообмена испарителя, м<sup>2</sup>.

Зависимости тепловой нагрузки от удельного расхода воды и скорости воздуха представлены на фиг. 2 и 3.

На основании замеров температуры стенки в четырех и пленки жидкости в десяти точках по высоте трубы рассчитывали средние температуры стенки  $t_{ст}$  и пленки воды  $t_{пл}$  и среднюю разность температур  $\Delta t_{ср} = t_{ст} - t_{пл}$ . На фиг. 4 представлены кривые, иллюстрирующие ход изменения температур стенки и жидкостной пленки при двух скоростях воздуха.

Таблица 1

**Основные размеры испарителя и условия проведения опытов**

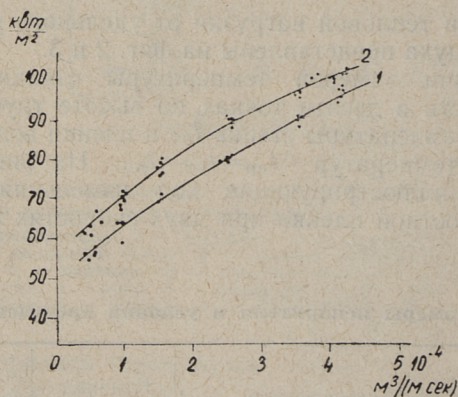
№ п/п	Наименование показателя	Единица измерения	Значение или пределы изменения показателя
1	Диаметр трубы (1) из нержавеющей стали	мм	25×2,5
2	Длина обогреваемой части трубы	мм	960
3	Диаметр рубашки (2)	мм	57×3
4	Поверхность теплообмена испарителя	м <sup>2</sup>	0,060
5	Температура воды на входе в испаритель	°С	15÷20
6	Температура воздуха на входе в испаритель	°С	20 и 50
7	Температура воды и воздуха на выходе из испарителя	°С	55÷72
8	Длительность опыта	мин	20÷30
9	Удельный расход воды (плотность орошения)	м <sup>3</sup> /(м·сек)	(0,4÷5,2) · 10 <sup>-4</sup>
10	Скорость воздуха	м/сек	6÷26
11	Давление греющего насыщенного водяного пара	кн/м <sup>2</sup>	110÷120
12	Тепловая нагрузка испарителя	квт/м <sup>2</sup>	55÷105

Среднее значение коэффициента теплоотдачи для каждого опыта определяли по формуле

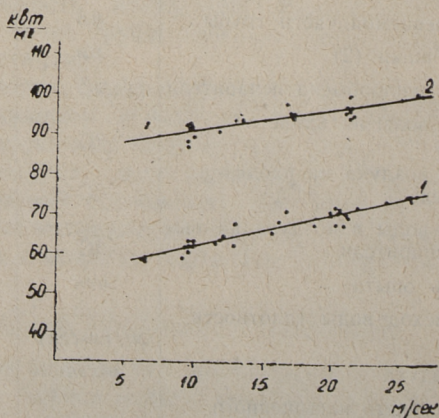
$$\alpha = \frac{Q}{F \cdot \Delta t_{cp}} \text{ вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}).$$

Зависимости коэффициента теплоотдачи от удельного расхода воды и скорости воздуха изображены на фиг. 5 и 6.

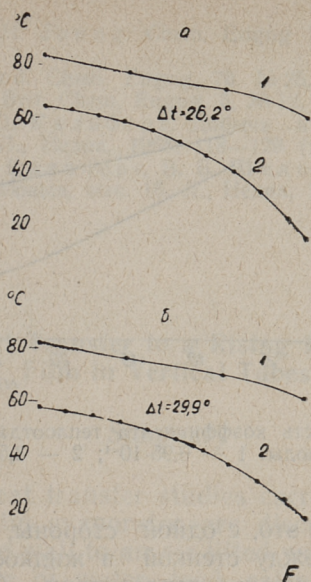
Результаты опытов показывают, что повышение расхода жидкости значительно увеличивает тепловую нагрузку испа-



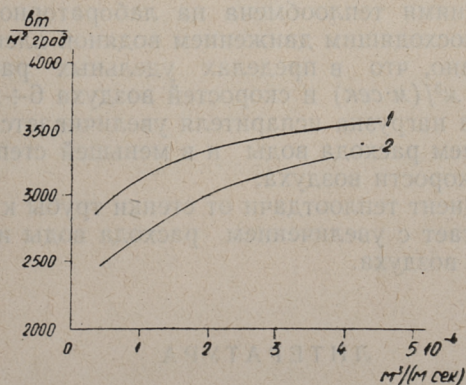
Фиг. 2. Зависимость тепловой нагрузки испарителя от расхода воды. Скорость воздуха: 1—10; 2—20 м/сек



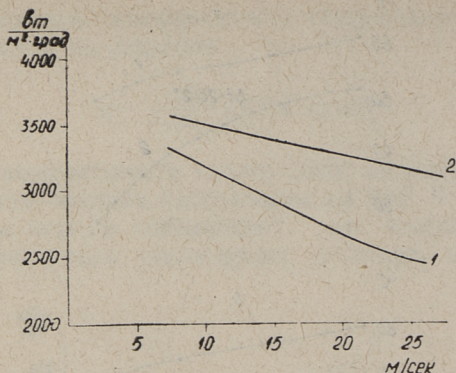
Фиг. 3. Зависимость тепловой нагрузки испарителя от скорости воздуха. Расход воды: 1— $0,95 \cdot 10^{-4}$ ; 2— $3,5 \cdot 10^{-4}$  м³/(м·сек)



Фиг. 4. Ход изменения температур внутренней поверхности стенки испарителя и жидкостной пленки по длине трубы при расходе воды  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{сек})$ . Скорость воздуха: а — 10; б — 20 м/сек. Температуры: 1 — стенки испарителя; 2 — пленки жидкости



Фиг. 5. Зависимость коэффициента теплоотдачи от расхода воды. Скорость воздуха: 1—10; 2 — 20 м/сек



Фиг. 6. Зависимость коэффициента теплоотдачи от скорости воздуха. Расход воды: 1 —  $0,95 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $3,5 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/(м·сек)

рителя. Объясняется это, с одной стороны, увеличением разности температур между стенкой и жидкостью, с другой — увеличением коэффициента теплоотдачи. С ростом скорости воздуха тепловая нагрузка испарителя также несколько возрастает благодаря увеличению разности температур, хотя коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к пленке жидкости уменьшается.

### Заключение

Исследованиями теплообмена на лабораторной установке испарителя с восходящим движением водяной пленки в потоке воздуха показано, что в пределах удельных расходов воды  $(0,4 \div 5,2) \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/(м·сек) и скоростей воздуха  $6 \div 26$  м/сек:

— тепловая нагрузка испарителя увеличивается значительно с увеличением расхода воды и в меньшей степени также с увеличением скорости воздуха;

— коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к жидкостной пленке возрастает с увеличением расхода воды и с уменьшением скорости воздуха.

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Kirschbaum. Chem. Ingr.-Techn., **27**, № 5, 1955, 248—257.
2. E. Kirschbaum. Chem. Ingr.-Techn., **34**, № 3, 1962, 183—192.
3. H. A. Leniger, J. Veldstra. Chem. Ingr.-Tehn., **34**, № 1, 1962, 21—26.

4. J. R. Sinek, E. H. Joung. Chem. Engng Progr., 58, № 12, 1962, 74—80.
5. F. C. Standiford. Chem. Engng, 70, № 25, 1963, 157—176.
6. J. C. R. Turner. Brit. Chem. Engng, 5, № 12, 1960, 857—859.
7. К. М. Соо, А. О. Кальберг. Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 17, Л., Недра, 1968, 118—129 (труды Ин-та сланцев).
8. К. М. Соо, А. О. Кальберг, В. В. Шелоумов. Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 18, Л., Недра, 1969 (в печати).

*K. Soo, E. Siirde*

## Heat Transfer to a Rising Liquid Film in Vertical Tubes

### Summary

Results from heat transfer studies carried out on a laboratory-scale rising-film evaporator are discussed. Heat transfer from a vertical tube wall to an air-lifted water film was investigated in the range of water feed rates from  $0,4 \cdot 10^{-4}$  to  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{sec})$  and air velocities from 6 to 26 m/sec. The effect of water feed rate and air velocity on heat transfer coefficients and heat flux in the evaporator was determined.





УДК 66.015.23—936.4

*Х. А. Лооритс, Р. Р. Мунтер, Э. К. Сийрде***О ПОВЕРХНОСТИ КОНТАКТА ФАЗ В АБСОРБЕРЕ  
С МЕХАНИЧЕСКОЙ МЕШАЛКОЙ И В ПРЯМОТОЧНОМ  
СИТЧАТОМ АППАРАТЕ**

Знание межфазной поверхности значительно упрощает анализ массопередачи при абсорбции, однако ее определение в барботажных абсорберах является затруднительным.

Одним из косвенных способов определения поверхности контакта фаз является проведение хемосорбции в режиме, когда массопередача не зависит от гидродинамических условий. Использование для исследования массопередачи газожидкостной системы с известной скоростью химической реакции позволяет определять интегральную поверхность контакта фаз в аппарате, независимо от структуры двухфазной системы [1, 2].

Как известно [3, 5], при быстрой химической реакции первого порядка критерий  $Na$ , указывающий меру увеличения скорости массопередачи в случае процесса хемосорбции по сравнению с физической абсорбцией, представляется в виде:

$$Na = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{\beta_{ж}}, \quad (1)$$

где  $k_1$  — константа скорости реакции первого порядка,  
 $D_A$  — коэффициент диффузии газового компонента в жидкости,  
 $\beta_{ж}$  — коэффициент массоотдачи жидкости при физической абсорбции.

Коэффициент массоотдачи жидкости с учетом реакции  $\beta_{ж}'$  в этом случае выражается:

$$\beta_{ж}' = \beta_{ж} \cdot Na = \sqrt{k_1 D_A}. \quad (2)$$

Экспериментально можно определить только значения коэффициента  $\beta_{ж}' \cdot a$ , представляющего собой произведение истинного коэффициента массоотдачи при хемосорбции на удельную поверхность контакта фаз.

Отношение экспериментально определенного коэффициента массоотдачи  $\beta_{ж'} \cdot a$  и рассчитанного по формуле (2) истинного коэффициента массоотдачи  $\beta_{ж'}$  дает значение удельной поверхности контакта фаз, т. е.

$$\frac{\beta_{ж'} a'}{\beta_{ж'}} = a \quad (3)$$

### Опытная аппаратура и методика

Нами была исследована массопередача процесса хемосорбции при различных гидродинамических режимах в механическом абсорбере и в прямоточном ситчатом аппарате [6, 7, 8, 9]. Опыты проводились на системе с известной скоростью химической реакции: 0,1 м водный раствор сульфита натрия — кислород воздуха в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  м раствора катализатора ( $\text{CuSO}_4$ ). Температура окисления поддерживалась постоянной — 20°C. В качестве непрерывно действующего абсорбера с механическим перемешиванием использовался непрерывно

Таблица 1

Опытная аппаратура и пределы исследования

№	Название	Обозначение	Един. измерения	Пределы	
				Реактор с мешалкой	Прямоточный ситчатый аппарат
1	Диаметр аппарата	$D$	м	0,144; 0,210	0,06; 0,09; 0,13
2	Высота аппарата	$H$	м	0,280; 0,360	0,40
3	Отношение диаметра мешалки к диаметру реактора	$d_m/D$	—	0,5; 0,34	—
4	Число оборотов мешалки	$n$	об/сек	8—24	—
5	Относительная свободная площадь сеток, покрывающих турбину, и тарелок в прямоточном ситчатом аппарате	$S$	доля от ед.	0,56; 0,64	0,14—0,60
6	Диаметр отверстий сеток (тарелок)	$d_s$	мм	1,0; 2,0	0,5—22
7	Расход жидкости	$L$	м <sup>3</sup> /ч	1,1—10	2—14
8	Массовое соотношение фаз	$L/G$	кг/кг	840—8400	840—8400

действующий реактор с восьмилопастной конической турбиной, покрытой сеткой. Опыты по исследованию массопередачи в прямоточном ситчатом аппарате проводились на моделях разных диаметров, снабженных тремя перфорированными тарелками.

Характеристика примененной аппаратуры и пределы опытов даны в табл. 1.

В результате обработки экспериментальных данных, исходя из уравнения аддитивности диффузионных сопротивлений, выводились значения объемного коэффициента массоотдачи жидкости с учетом химической реакции  $\beta_{ж}' \cdot a$ :

$$\beta_{ж}' \cdot a = m_{cp} \cdot K_{vap} [\text{сек}^{-1}], \quad (4)$$

где  $m_{cp}$  — константа фазового равновесия,  $\left[ \frac{\text{м}^3 \cdot \text{н} / \text{м}^2}{\text{к моль } \text{O}_2} \right]$ ,

$K_{vap}$  — объемный коэффициент массопередачи  $\left[ \frac{\text{к моль } \text{O}_2}{\text{м}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{н} / \text{м}^2} \right]$ ,

$a$  — удельная поверхность контакта фаз,  $[\text{м}^2 / \text{м}^3]$ .

При этом диффузионное сопротивление газовой пленки не учитывалось, т. к. оно в данной системе пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением жидкостной пленки.

Истинный коэффициент массоотдачи жидкости  $\beta_{ж}'$  в условиях быстрой необратимой реакции окисления сульфита не зависит от гидродинамических условий и выражается формулой (2).

Константа скорости реакции окисления  $k_1$  рассчитывалась по формуле (1):

$$k_1 = 7,7 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{12300}{RT}} = 7,7 \cdot 10^{12} \cdot (2,718)^{-\frac{12300}{1,987 \cdot 293}} = 5450 [\text{сек}^{-1}]. \quad (5)$$

Коэффициент диффузии кислорода

$$D_A = 2120 \cdot 10^{-12} [\text{м}^2 / \text{сек}] \quad (6)$$

при температуре  $20^\circ\text{C}$  определяется по формуле Уилки и Чанга [4].

Значение истинного коэффициента массоотдачи жидкости:

$$\beta_{ж}' = \sqrt{k_1 \cdot D_A} = \sqrt{5450 \cdot 2120 \cdot 10^{-12}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{\text{м}}{\text{сек}} \right]. \quad (2a)$$

На основе вышеизложенного удельная поверхность контакта

в механическом абсорбере и в прямоточном ситчатом аппарате определялась как отношение:

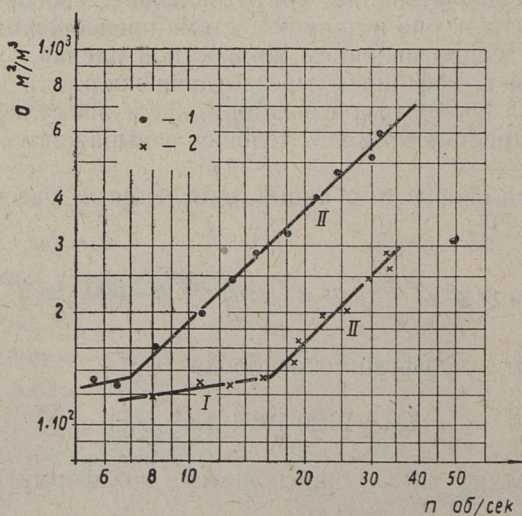
$$\sigma = \frac{\beta_{ж'} \cdot a \text{ (опытные)}}{\beta_{ж'} \text{ (расчетное)}} \left[ \frac{M^2}{M^3} \right] \quad (3a)$$

### Результаты исследования

При обработке экспериментальных данных по вышеописанной методике, учитывая зависимость коэффициента массоотдачи  $\beta_{ж'}$  от различных геометрических и гидродинамических факторов [6, 8], были получены следующие расчетные уравнения для определения удельной поверхности контакта:

в механическом абсорбере 
$$\sigma = 4,44 \cdot 10^3 \cdot n^{1,0} \cdot W_{ж}^{0,9} \cdot d_M^{2,2} \cdot D^{-1,3} \left[ \frac{M^2}{M^3} \right], \quad (7)$$

в прямоточном ситчатом аппарате 
$$\sigma = 1,62 \cdot 10^5 \frac{W_{ж}^{2,0} \cdot G^{1,0} \cdot S^{1,15}}{d_3^{0,4} \cdot L^{1,0}} \left[ \frac{M^2}{M^3} \right]. \quad (8)$$

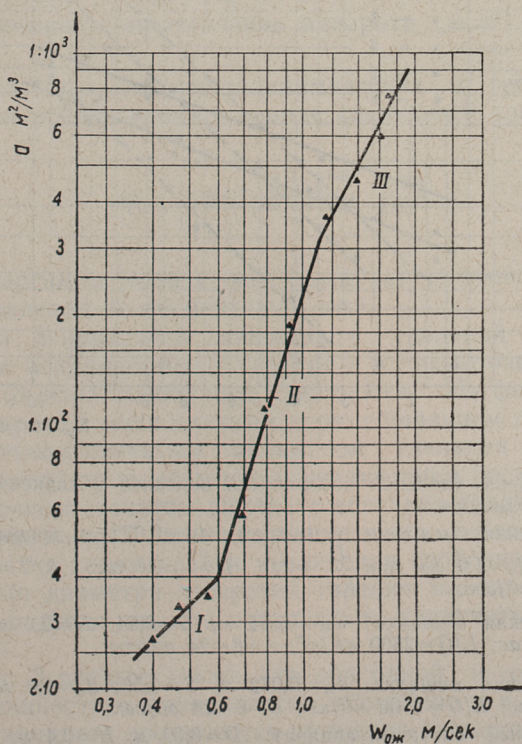


Фиг. 1. Изменение удельной поверхности контакта в механическом абсорбере диаметром  $D=0,21$  м в зависимости от числа оборотов мешалки при  $L=6$  м<sup>3</sup>/час;  $L/G=2500$  кг/кг.

$$1 - \frac{D}{d_M} = 2; \quad 2 - \frac{D}{d_M} = 2,9$$

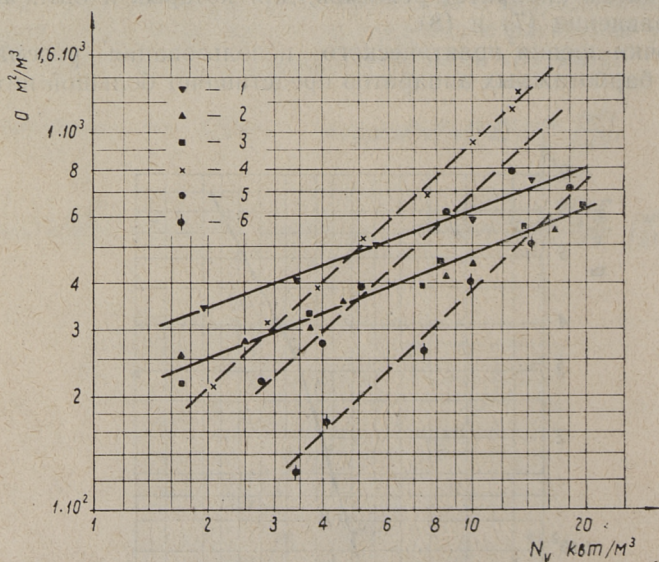
Гидродинамический режим смешения в механическом абсорбере определяется скоростью вращения (числом оборотов) мешалки, а в прямоточном ситчатом аппарате скоростью сплошной фазы (жидкости) в отверстиях тарелки. На фиг. 1 и 2 показано изменение удельной поверхности контакта соответственно в механическом абсорбере, в зависимости от числа оборотов мешалки ( $n$ ) и в прямоточном ситчатом аппарате от скорости жидкости ( $w_{ож}$ ). Наиболее высокие значения удельной поверхности в обоих аппаратах достигаются в пределах второго (в механическом абсорбере) и третьего (в прямоточном ситчатом аппарате) режимов, для которых и были выведены уравнения (7) и (8).

С точки зрения практического использования рассматриваемых барботажных аппаратов представляет большой интерес



Фиг. 2. Изменение удельной поверхности контакта в прямоточном ситчатом аппарате диаметром  $D=0,09$  м с тремя тарелками  $S=0,38$ ;  $d_a=3$  мм при  $L/G=2520$  кг/кг в зависимости от скорости жидкости

сравнение их эффективности. Так как определяющие величину межфазной поверхности в механическом абсорбере и в прямоточном ситчатом аппарате геометрические и гидродинамические параметры (уравнения 7 и 8) не сравнимы, то мы считали целесообразным взять за основу при сопоставлении этих аппаратов расход мощности на единицу перемешиваемого объема, с одной стороны, и величину поверхности контакта, с другой стороны. Мощность, потребляемая мешалкой, определялась пружинным динамометром и может быть представлена в виде следующей зависимости:



Фиг. 3. Изменение удельной поверхности контакта в зависимости от израсходованной мощности:

- 1 — механическая мешалка диаметром  $d_m=0,072$  м, покрытая сеткой  $S=0,56$ ;  $d_a=1,0$  мм при  $\frac{D}{d_m}=2,0$ ;  $L=10$  м³/час;  $L/G=2500$  кг/кг;  $n=8-24$  об/сек;
- 2 — механическая мешалка:  $d_m=0,072$  м;  $S=0,64$ ;  $d_a=2,0$  мм;  $\frac{D}{d_m}=2,0$ ;  $L=6$  м³/час;  $L/G=2500$  кг/кг;  $n=8-24$  об/сек;
- 3 — механическая мешалка:  $d_m=0,072$  м;  $S=0,56$ ;  $d_a=1,0$  мм;  $\frac{D}{d_m}=2,0$ ;  $L=6$  м³/час;  $L/G=2500$  кг/кг;  $n=8-24$  об/сек;
- 4 — прямоточный ситчатый аппарат:  $D=0,09$  м;  $H=0,4$  м; три тарелки  $S=0,44$ ;  $d_a=0,6$  мм;  $L=8-14$  м³/час;  $L/G=2520$  кг/кг;
- 5 — прямоточный ситчатый аппарат:  $D=0,09$  м;  $H=0,4$  м; три тарелки  $S=0,38$ ;  $d_a=3$  мм;  $L=8-14$  м³/час;  $L/G=2520$  кг/кг;
- 6 — прямоточный ситчатый аппарат:  $D=0,09$  м;  $H=0,4$  м; три тарелки  $S=0,20$ ;  $d_a=3$  мм;  $L=8-14$  м³/час;  $L/G=2520$  кг/кг

$$N_v = 0,918 \frac{\eta^{2,5} \cdot W_{ж}^{0,25} \cdot d_M^{5,2}}{W_2^{0,55} \cdot D^{2,9} \cdot H^{0,5}} \left[ \frac{кВт}{м^3} \right], \quad (9)$$

где  $H$  — высота уровня дисперсии ( $м$ ),  
 $w_r$  — скорость газа в аппарате ( $м/сек$ ).

Мощность, израсходованная на смешение в прямоточном ситчатом аппарате, определялась по формуле

$$N_v = \frac{L \cdot \Delta p_{г-ж}}{1000 \cdot V} \left[ \frac{кВт}{м^3} \right], \quad (10)$$

где  $L$  — расход жидкости [ $м^3/сек$ ],

$V$  — объем аппарата [ $м^3$ ],

$\Delta p_{г-ж}$  — полное сопротивление аппарата [ $н/м^2$ ].

Зависимость  $\Delta p_{г-ж}$  от гидродинамических и геометрических параметров представляется в виде следующей зависимости:

$$\Delta p_{г-ж} = 1,16 \cdot 10^4 \frac{W_{ож}^{1,2} \cdot G^{0,35}}{d^{0,2} \cdot L^{0,35} \cdot S^{0,5}} \left[ \frac{н}{м^2} \right]. \quad (11)$$

Расход энергии на подачу газа (воздуха) в обоих аппаратах не учитывался, т. к. он ничтожно мал.

На фиг. 3 приведены зависимости удельной поверхности контакта в механическом абсорбере и в прямоточном ситчатом аппарате от израсходованной мощности. Из фиг. 3 следует, что в аппарате с механическим перемешиванием по сравнению с прямоточным ситчатым аппаратом удельная поверхность контакта возрастает медленно с увеличением расхода энергии. В прямоточном ситчатом аппарате величина создаваемой межфазной поверхности зависит значительно от геометрических характеристик тарелок. При увеличении свободной площади и уменьшении диаметра отверстий тарелки можно при одном и том же расходе энергии значительно увеличить поверхность контакта.

Из фиг. 3 следует также, что при одной и той же потребляемой мощности в механическом абсорбере и в прямоточном ситчатом аппарате достигаются примерно одинаковые значения удельной поверхности контакта. Таким образом, вопрос выбора того или иного типа конструкции абсорбционного аппарата необходимо решать в зависимости от конкретных технологических условий проведения процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. R. Westerterp, L. L. van Dierendonck, J. A. de Kraa. Chem. Eng. Sci. 18, Nr. 3 (1963).
2. А. И. Родионов, А. А. Винтер. Химия и хим. техн. 9, № 6 (1966).
3. В. М. Рамм. Абсорбция газов. Химия, 1966, стр. 131.
4. Там же, стр. 98.
5. Т. Хоблер. Массопередача и абсорбция. Химия, 1964, стр. 330.
6. Х. А. Лооритс, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 263 (1968), стр. 3.
7. Там же, стр. 11.
8. Р. Р. Мунтер, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 238 (1966), стр. 59.
9. Там же, стр. 75.

*H. Loorits, R. Munter, E. Siirde*

### About Interfacial Area in Gas-Liquid Contactors

#### Summary

The problem of determination of the specific area in two different gas-liquid contactors is discussed. Formulas for determining the specific area and power requirement per unit dispersion volume have been proposed.



УДК 66.012

О. А. Аарна

**ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ КРИТЕРИЕВ ОПТИМАЛЬНОСТИ**

В теории оптимальных систем критерий оптимальности (КО) рассматривается как заданная величина, которая не представляет самостоятельного интереса [1]. При анализе больших систем (например химико-технологических комплексов) такой подход не удовлетворяет и выбор КО становится самостоятельной задачей [2]. В настоящее время нет единства в мнениях о том, является ли задача выбора КО общей или частной, т. е. можно ли, преодолев методические противоречия, выбрать в качестве КО единый показатель и пользоваться им при решении любой частной задачи, или своеобразии конкретных условий оправдывает существование многих вариантов КО, а выбор соответствующего варианта составляет самостоятельный этап исследований [3]. На практике применяются различные КО, которые можно разделить на экономические и технические (явно содержащие только технические показатели процесса). Иногда стремятся экономический КО заменить в некотором смысле ему эквивалентным техническим КО. Только строгое, формальное определение понятия эквивалентности позволяет указывать общие методы построения классов эквивалентных КО.

В настоящей работе приводится определение и достаточные условия эквивалентности КО. Применение достаточных условий эквивалентности КО иллюстрируется несколькими примерами.

Пусть нам дана система управления, состояние которой характеризуется векторфункцией  $x(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))$ . Система находится под влиянием неконтролируемых воздействий  $z(t) = (z_1(t), z_2(t), \dots, z_m(t))$  и управляющих воздействий  $u(t) = (u_1(t), u_2(t), \dots, u_r(t))$ . В дальнейшем везде предполагается, что векторфункции  $x(t)$ ,  $z(t)$  и  $u(t)$  принадлежат к соответствующим множествам допустимых функций:  $x(t) \in X$ ,  $z(t) \in Z$ ,  $u(t) \in \Omega$ . Целью управления является достижение экстремума критерия оптимальности  $I_0(x, z, u, t)$ , который, в общем, является функционалом.

Обозначим оптимальную стратегию управления, реализующую экстремум функционала  $I_0(x, z, u, t)$ , через

$$u^*(t) = v(x, z, t) \quad (1)$$

и будем предполагать, что она существует.

### Определение

Критерии оптимальности  $I_0(x, z, u, t)$  и  $I(x, z, u, t)$  называются эквивалентными тогда и только тогда, когда для всех  $x(t) \in X$  и  $z(t) \in Z$  соответствующие оптимальные стратегии совпадают с (1).

Эквивалентность КО  $I_0(x, z, u, t)$  и  $I(x, z, u, t)$  обозначим следующим образом:

$$I_0(x, z, u, t) = I(x, z, u, t).$$

В формальной записи определение эквивалентности КО имеет вид:

$$\begin{aligned} \forall x(t) \in X \forall z(t) \in Z \left\{ \left[ \underset{u \in \Omega}{\text{extr}} I_0(x, z, u, t) = I_0(x, z, u^*, t) \right] \iff \right. \\ \left. \iff \left[ \underset{u \in \Omega}{\text{extr}} I(x, z, u, t) = I(x, z, u^*, t) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Ставим задачу нахождения всех КО, эквивалентных данному критерию  $I_0(x, z, u, t)$ . Обозначим множество всех КО, эквивалентных данному критерию  $I_0(x, z, u, t)$ , через  $J_0$ . Из определения вытекает следующее строение множества  $J_0$ :

$$J_0 = \left\{ I(x, z, u, t) : \forall x(t) \in X \forall z(t) \in Z \left[ \underset{u \in \Omega}{\text{extr}} I(x, z, u, t) = I(x, z, u^*, t) \right] \right\}. \quad (2)$$

где  $u^*$  имеет смысл, приданный ему в (1). Очевидно, что  $I_0(x, z, u, t) \in J_0$ , т. е. множество  $J_0$  непустое, если только существует оптимальная стратегия (1).

### Теорема

Все критерии оптимальности  $I(x, z, u, t)$ , полученные из  $I_0(x, z, u, t)$  в результате линейного преобразования

$$I(x, z, u, t) = c_1(\tau) I_0(x, z, u, t) + c_2(\tau), \quad (3)$$

являются эквивалентными, если  $c_1(\tau)$  и  $c_2(\tau)$ , не зависящие от векторфункции  $u(t)$ , ограниченные измеримые функции параметра  $\tau$ , причем  $c_1(\tau) \neq 0$ .

Подставляя (3) в (2), получим:

$$J = \left\{ I(x, z, u, t) : \forall x(t) \in X \forall z(t) \in Z \left[ \underset{u \in \Omega}{\text{extr}} (c_1(\tau) L_0(x, z, u, t) + c_2(\tau)) = \right. \right. \\ \left. \left. = c_1(\tau) \text{extr} L_0(x, z, u, t) + c_2(\tau) = c_1(\tau) L_0(x, z, u^*(t)) + c_2(\tau) = I(x, z, u^*(t)) \right] \right\},$$

что и доказывает справедливость теоремы.

В общем множество  $J$  является некоторым подмножеством множества  $J_0$ . Нетрудно заметить, что множество имеет мощность континуума. Таким образом приведенную теорему можно рассматривать как теорему о достаточных условиях эквивалентности КО  $I_0(x, z, u, t)$  и  $I(x, z, u, t)$ .

Важно отметить, что для построения множества  $J$  не требуется знание оптимальной стратегии (1). Нахождение общих алгоритмов построения множества  $J_0$  не представляется возможным без знания оптимальной стратегии (1), что лишает их практического значения.

В случае задачи нелинейного программирования [4] условие эквивалентности КО имеет простой геометрический смысл. Рассмотрим следующую задачу: найти вектор  $x^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)$ , придающий экстремум целевой функции

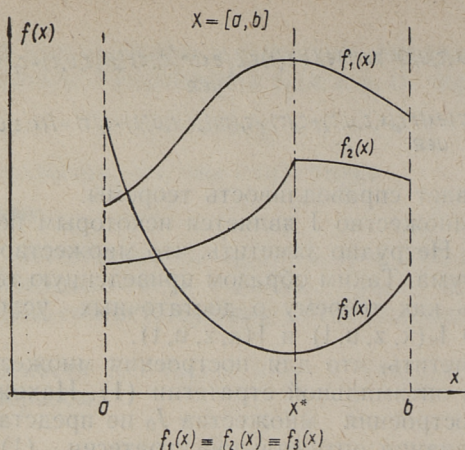
$$\underset{x \in X}{\text{extr}} f_0(x_1, x_2, \dots, x_n) = f_0(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)$$

при ограничениях, определяющих допустимое множество  $X$ :

$$\begin{aligned} g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &\geq 0 \\ g_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &\geq 0 \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ g_m(x_1, x_2, \dots, x_n) &\geq 0 \end{aligned}$$

Эквивалентными будут все целевые функции  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , экстремум которых достигается на прямой  $n+1$ -мерного евклидова пространства  $E_{n+1} = (x_1, x_2, \dots, x_n, f(x_1, x_2, \dots, x_n))$ , являющейся нормалью  $n$ -мерного гиперпространства  $E_n = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  в точке  $x^*$ . Одномерный случай иллюстрирован на фиг. 1.

Теорема о достаточных условиях эквивалентности КО позволяет привести КО к некоторой минимальной форме. Для этого следует полагать:  $c_1(\tau) = 1$ ,  $c_2(\tau) = 0$ . Учитывая, что задачи оптимизации решаются, как правило, только численными методами, требующими многократного вычисления КО, станет ясным, что подобная минимизация дает выигрыш в объеме вычислений.



Фиг. 1. Эквивалентные целевые функции (одномерный случай)

Доказательство независимости функций  $c_1(\tau)$  и  $c_2(\tau)$  от управляющих воздействий может в некоторых случаях оказаться довольно сложным, т. к. зависимость может быть неявной. Следует отметить тривиальный случай

$$c_i(\tau) = \text{const}, \quad i = 1, 2, \quad (4)$$

который предложен в [3] для упрощения КО. На практике применение условия (4) очень удобно, но позволяет построить только некоторое подмножество  $J'$  множества  $J$ .

Часто в качестве КО системы управления используют показатели ее экономической эффективности, такие как себестоимость и прибыль. Поэтому представляет определенный интерес выяснение условий, при которых задачи минимизации себестоимости и максимизации прибыли являются эквивалентными. Вышеприведенная теорема указывает достаточные условия такой эквивалентности.

Рассмотрим в качестве примера случай производства  $n$  видов продукции. Обозначим количество  $i$ -го продукта через  $Q_i$  и стоимость единицы  $i$ -го продукта через  $H_i$ . В таком случае соотношение между себестоимостью  $C$  и прибылью  $\Pi$  имеет вид:

$$C = \sum_{i=1}^n H_i Q_i - \Pi.$$

Как следует из теоремы,  $C \equiv \Pi$ , если

$$\sum_{i=1}^n H_i Q_i = c(\tau),$$

где  $c(\tau)$  — функция, не зависящая от управляющих воздействий. Так как количества продуктов  $Q_i$  в общем зависят от управляющих воздействий, то достаточным условием эквивалентности будет

$$\sum_{i=1}^n H_i Q_i = const,$$

являющийся частным случаем (4). Заметим, что в силу достаточности условия (4) не исключено наличие эквивалентных функционалов  $S$  и  $\Pi$ , для которых (4) не выполняется.

Для характеристики эффективности химических реакторов используются понятия выхода целевого продукта  $\Phi_r$ , селективности  $\varphi_r$  и степени превращения  $x_a$ , которые определяются следующим образом:

$$\Phi_r = \frac{c_r}{c_0},$$

$$\varphi_r = \frac{c_r}{c_0 - c},$$

$$x_a = \frac{c_0 - c}{c_0},$$

где  $c_0$  — начальная концентрация исходного реагента,  
 $c$  — конечная концентрация исходного реагента,  
 $c_r$  — концентрация целевого продукта на выходе из реактора.

Нетрудно заметить [5], что

$$\Phi_r = x_a \varphi_r.$$

Достаточным условием эквивалентности  $\Phi_r \equiv \varphi_r$  является независимость степени превращения  $x_a$  от принятых управляющих воздействий, которыми могут быть конструктивные и технологические параметры реактора. Очевидно эквивалентность селективности и выхода целевого продукта в качестве КО химического реактора возможно лишь в исключительных случаях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Фельдбаум. Основы теории оптимальных автоматических систем. Наука, М. 1966.
2. А. Я. Лернер. Большие системы и задачи теории автоматического управления, в сб. Автоматическое оперативное управление производственными процессами. Наука, М. 1965.
3. В. М. Добкин. Выбор экономических критериев оптимизации режимных и конструктивных параметров реакторов. Хим. пром., № 3, стр. 168—173, 1968.
4. Ч. Карр, Ч. Хоув. Количественные методы принятия решений в управлении и экономике. Мир, М. 1966.
5. В. В. Кафаров. Методы кибернетики в химии и химической технологии. Химия, М. 1968.

*O. Aarna*

### **Equivalence of the Performance Criterions**

#### Summary

A formal definition of the term equivalence of the performance criterions is proposed and sufficient conditions of the equivalence are brought out in this work. These sufficient conditions make it possible to give the performance criterion some minimal form, which enables to diminish computing time in the numerical optimization procedures. Analysis of the different performance criterions enables to establish sufficient conditions of their equivalence, which makes it possible to treat optimization problems with equivalent performance criterions like single problem with performance criterion in the minimal form. Some examples are given to illustrate the application of the performance criterions equivalence sufficient conditions.

УДК 661.632.001.5

*Э. Э. Аасмяэ, М. А. Вейдерма*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ФОСФОРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФОРИТА В НЕЗАГУСТЕВАЮЩИХ ПУЛЬПАХ

Фосфорнокислотное разложение природных фосфатов с целью получения двойного суперфосфата широко используется в практике. Однако систематических физико-химических исследований этого процесса с применением различного сырья еще сравнительно мало. Это особенно относится к поточному методу производства двойного суперфосфата, при котором разложение фосфата остается относительно низким [1].

Ранее нами исследовано разложение Маардуского фосфорита чистой фосфорной кислотой в незагустевающих пульпах [2]. Опыты с применением разных образцов экстракционной фосфорной кислоты показали, что коэффициент разложения фосфорита на 10—30% ниже, чем при использовании чистой фосфорной кислоты равной концентрации.

Ухудшение разложения фосфорита вызывается наличием примесей в экстракционной фосфорной кислоте. Изучение влияния этих примесей (F,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MgO,  $SO_3$ ) на фосфорнокислотное разложение флотационного фосфоритного концентрата Маардуского химического комбината стало предметом серии экспериментов, результаты которых излагаются в настоящей статье.\* Аналогичное исследование проведено ранее Н. Думитреску и др. для вьетнамского апатита по камерному варианту получения двойного суперфосфата [3]. Т. И. Завертяевой и Л. Е. Берлиным исследована растворимость фосфатов железа и алюминия, образующихся при производстве двойного суперфосфата из егорьевских фосфоритов поточным методом [4].

\* В экспериментальной части работы принимали участие А. И. Ребане, Р. К. Равасоо.

Для проведения опытов были приготовлены из чистой фосфорной кислоты образцы, содержащие одну определенную примесь (при 2—3-х различных концентрациях) или комбинацию примесей — фтора с окислами железа, алюминия и магния. Предельные концентрации примесей в образцах были выбраны по максимальному их содержанию в экстракционной фосфорной кислоте, полученной из загрязненных фосфоритов. В качестве примесей были использованы: раствор  $H_2SiF_6$  (техн.), свежеприготовленная гидроокись железа или алюминия, окись магния (реакт.) и серная кислота (реакт.).

Опыты проводились при двух концентрациях фосфорной кислоты — 30 и 37,5%  $P_2O_5$ . Использованный образец Маардуского фосфорита содержал (в процентах):  $P_2O_5$  — 30,70, CaO — 43,94, MgO — 1,20,  $Fe_2O_3$  — 2,23,  $Al_2O_3$  — 0,77, F — 2,92. Тонина помола фосфорита соответствовала ГОСТу 5716—65.

Разложение фосфорита проводили в термостатированном реакторе при температурах 30 и 70°C в течение 90 минут. Фосфорную кислоту брали всегда по стехиометрической норме с учетом содержания CaO,  $P_2O_5$  и  $R_2O_3$  в фосфорите и первого водородного иона в кислоте. Норма кислоты по водородному иону была во всех опытах одна и та же.

Характеристика примененных кислот, а также их нормы приведены в табл. 1—2. Степень нейтрализации кислоты  $z$  рассчитана по формуле

$$z = \frac{[H]_0 - [H]_1}{[H]_0} \cdot 100\%,$$

в которой  $[H]_0$  и  $[H]_1$  соответственно концентрация первого водородного иона в чистой и загрязненной кислоте. Следует отметить, что экспериментально определенная степень нейтрализации примерно соответствует расчетной, исходя из условия образования в кислоте  $H[Fe(HPO_4)_2]$ ,  $H[Al(HPO_4)_2]$  и  $Mg(H_2PO_4)_2$ . Расход щелочи при титровании смеси фосфорной и серной кислот совпадает с теоретическим, рассчитанным по содержанию обеих кислот в смеси. При титровании смеси фосфорной и кремнефтористоводородной кислот имеется также совпадение, если учесть, что последняя переходит в конечном счете во фтористый натрий.

По окончании опыта полученную пульпу анализировали на содержание общей, усвояемой и водорастворимой  $P_2O_5$  весовым магнезиальным методом, а свободную кислотность титрованием [5]. Результаты весового анализа служили для расчета



**Характеристика и нормы кислот при исследовании влияния  
отдельных примесей**

Содерж. $P_2O_5$ , в %	Примесь	Содерж. примеси, в % (вес)	Концентр. первого водородн. иона, в %	Степень нейтрализа- ции, в %	Норма $P_2O_5$ кис- лоты (вес. ч.)	
					на 1 вес. часть $P_2O_5$ фос- форита	на 100 вес. ч. фосфо- рита
30	—	—	0,423	0	2,72	83,5
	F	1	0,476	—12,5	2,42	74,3
		2	0,530	—25,3	2,17	66,6
		3	0,582	—37,6	1,98	60,8
	$Fe_2O_3$	1	0,410	3,0	2,81	86,2
		2	0,398	5,9	2,89	88,7
	$Al_2O_3$	0,5	0,406	4,0	2,83	86,9
			0,400	5,6	2,88	88,5
	MgO	1	0,374	11,6	3,08	94,5
		3	0,281	33,6	4,10	125,9
	$SO_3$	2	0,472	—11,6	2,44	74,9
		5	0,548	—29,6	2,10	64,5
37,5	—	—	0,526	0	2,73	83,8
	F	1	0,581	—10,4	2,48	76,1
		2	0,636	—20,9	2,26	69,4
		3	0,677	—28,7	2,13	65,4
	$Fe_2O_3$	1	0,521	1,0	2,76	84,7
		2	0,504	4,2	2,86	87,8
	$Al_2O_3$	0,5	0,513	2,5	2,80	86,0
			0,503	4,4	2,86	87,8
	MgO	1	0,474	9,9	3,04	93,3
		3	0,402	23,6	3,58	109,9
	$SO_3$	2	0,576	— 9,5	2,50	76,7
		5	0,651	—23,7	2,21	67,8

коэффициента разложения фосфорита по усвояемой и водорастворимой  $P_2O_5$ .

### Обсуждение результатов

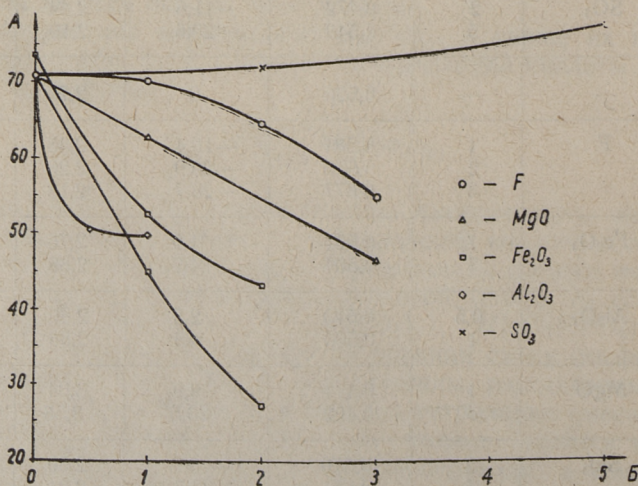
Результаты опытов по изучению влияния отдельных примесей на коэффициент разложения фосфорита в пульпе представлены на фиг. 1—4. Для опытов с добавкой  $Fe_2O_3$  коэффициенты разложения даны как по усвояемой, так и по водорастворимой  $P_2O_5$ . В остальных случаях они приведены только по водорастворимой  $P_2O_5$  (по усвояемой  $P_2O_5$  коэффициент разложения на 2—5% выше).

Точки на оси ординат получены в опытах с применением чистой фосфорной кислоты (30 и 37,5%  $P_2O_5$ ). В этом случае жидкая фаза содержала за счет разложения примесей фосфорита 0,16—0,27%  $Fe_2O_3$ , 0,06—0,14%  $Al_2O_3$  и до 1% F.

По характеру полученных на фиг. 1—4 кривых примеси можно подразделять на две группы:

1)  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  — всегда снижают коэффициент разложения фосфорита по мере увеличения содержания примеси в кислоте;

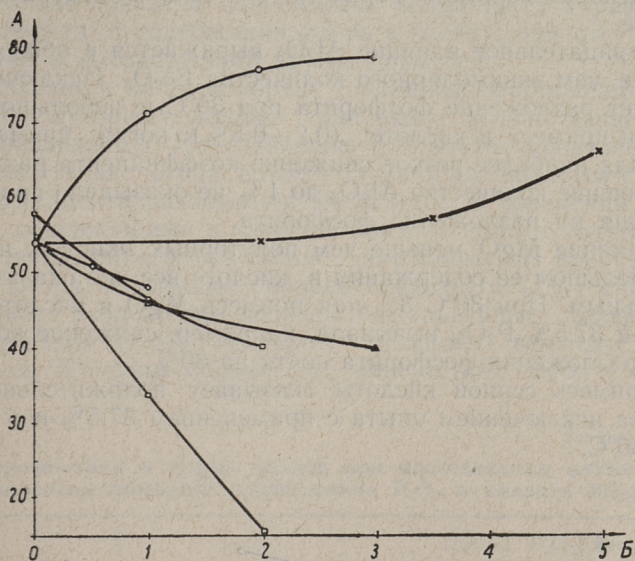
2) F,  $SO_3$  — снижают или повышают коэффициент разложения в зависимости от концентрации кислоты или температуры опыта.



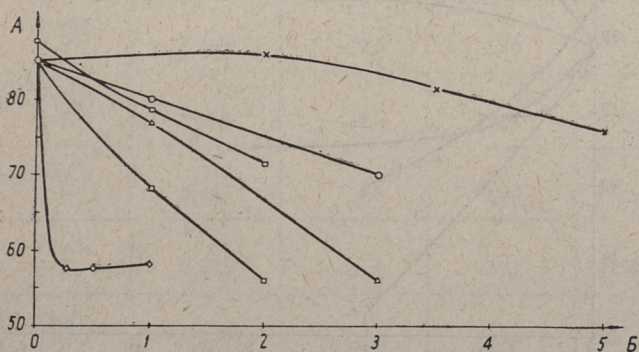
Фиг. 1. Влияние примесей в отдельности при концентрации кислоты 30%  $P_2O_5$  и температуре 30°. А — коэффициент разложения фосфорита, в %, Б — содержание примеси в кислоте, в % (вес.).

В случае добавки  $Fe_2O_3$  верхняя кривая показывает коэффициент разложения фосфорита по усв.  $P_2O_5$ , нижняя — по водораств.  $P_2O_5$ .

В большинстве опытов, особенно при  $70^{\circ}\text{C}$ , наибольшее влияние на разложение оказывала примесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При содержании в кислоте 1% (вес.)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  коэффициент разложения фосфорита по водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  снижается на 17—25% по сравнению с чистой кислотой. В изученном диапазоне зависи-



Фиг. 2. Влияние примесей в отдельности при концентрации кислоты 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и температуре  $70^{\circ}$ . Обозначения см. фиг. 1



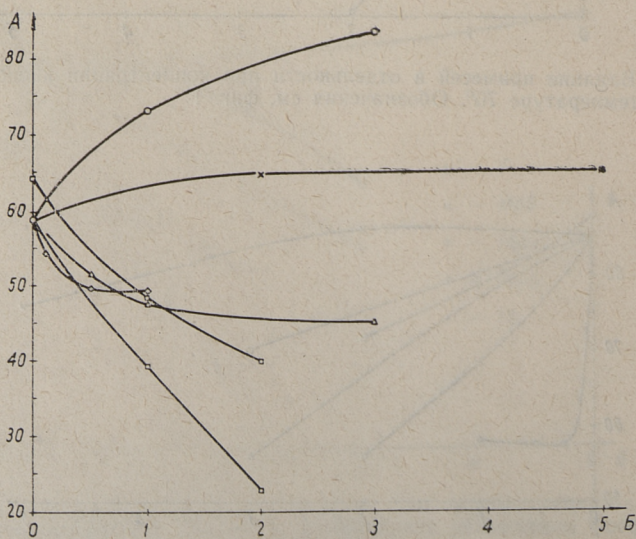
Фиг. 3. Влияние примесей в отдельности при концентрации кислоты 37,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и температуре  $30^{\circ}$ . Обозначения см. фиг. 1.

мость между содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в кислоте и коэффициентом разложения фосфорита в пульпе имеет почти прямолинейный характер. На содержание усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$  примесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  влияет в меньшей степени, но все же сильнее, чем другие примеси. От общего содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пульпе 70—90% находится в цитратнорастворимой форме и 10—30% в водорастворимой форме.

Отрицательное влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выражается в общем случае слабее, чем эквимольного количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Исключение составляет разложение фосфорита при 30°C и небольшом содержании примеси в кислоте (0,2—0,5%), когда примесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вызвала наиболее резкое снижение коэффициента разложения. Увеличение количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 1% не оказывало практически влияния на разложение фосфорита.

Влияние  $\text{MgO}$  меньше чем полуторных окислов, но может при большом ее содержании в кислоте все же оказаться значительным. При 30°C 3%-ная примесь  $\text{MgO}$  в кислоте, содержащей 37,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , вызвала, например, снижение коэффициента разложения фосфорита почти на 30%.

Примесь серной кислоты оказывает положительное влияние, за исключением опыта с применением 37,5%-ной кислоты при 30°C.



Фиг. 4. Влияние примесей в отдельности при концентрации кислоты 37,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и температуре 70°. Обозначения см. фиг. 1

Наиболее разнообразным является влияние кремнефтористоводородной кислоты. Примесь последней в фосфорной кислоте при 30°C снижает, а при 70°C повышает коэффициент разложения фосфорита.

Результаты опытов с комплексами примесей приведены на фиг. 5—6, где показана зависимость коэффициента разложения фосфорита от содержания фтора в кислоте при отсутствии или постоянном содержании других примесей.

Добавление к кислоте наряду с кремнефтористоводородной кислотой полуторных окислов или окиси магния меняет ход кривых разложений. По сравнению с опытами, проведенными с примесью только фтора, во всех случаях наблюдается снижение коэффициента разложения фосфорита. В сравнении с системами, содержащими в качестве примеси только полуторные окислы, добавление фтора влияет по-разному. В присутствии  $Fe_2O_3$  и фтора небольшая добавка последнего (1%) снижает коэффициент разложения фосфорита, дальнейшее увеличение его содержания до 3%, наоборот, повышает величину этого показателя. В случае совместного присутствия  $Al_2O_3$  и фтора

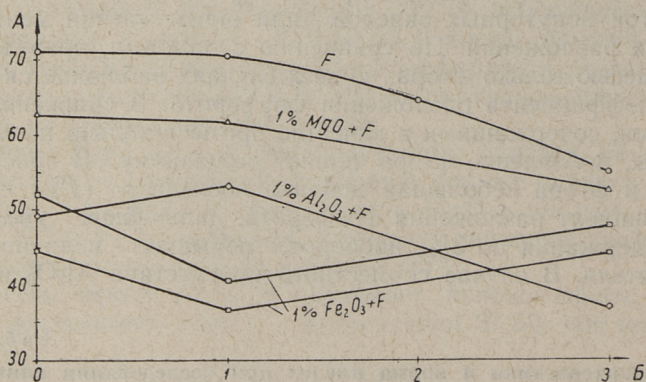
Таблица 2

**Характеристика и норма кислот при исследовании влияния комплексов примесей (содержание  $P_2O_5$  в кислоте 30%)**

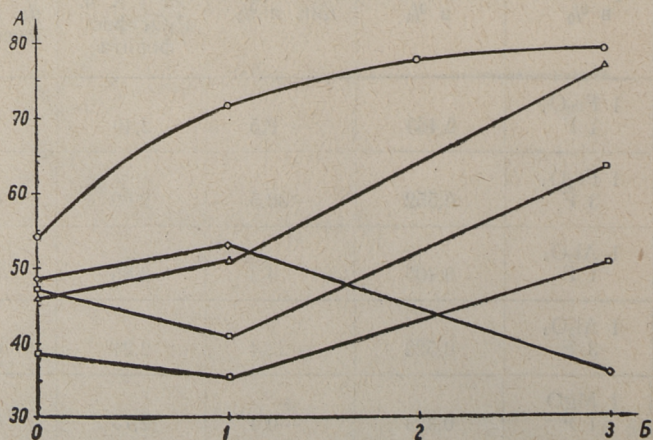
№ п/п	Содержание примесей, в %	Конц. [H] <sup>+</sup> , в %	Степень нейтрализации, в %	Норма $P_2O_5$ кислоты (вес. части)	
				на 1 в. ч. $P_2O_3$ фосфорита	на 100 в. ч. фосфорита
1	1 $Fe_2O_3$ 1 F	0,463	— 9,5	2,49	76,5
2	1 $Fe_2O_3$ 3 F	0,552	—30,5	2,09	64,2
3	1 $Al_2O_3$ 1 F	0,405	4,3	2,85	87,5
4	1 $Al_2O_3$ 3 F	0,522	—23,4	2,21	67,9
5	1 MgO 1 F	0,424	—0,4	2,73	83,8
6	1 MgO 3 F	0,531	—25,5	2,17	66,6

наблюдается противоположное явление. Влияние фтора в системах, содержащих  $MgO$ , является при  $70^{\circ}C$  положительным, при  $30^{\circ}C$  — отрицательным.

Для оценки влияния совокупности примесей на результаты фосфорнокислотного разложения фосфорита были проведены параллельные опыты с экстракционной фосфорной кислотой из апатита и ее имитацией. Последняя изготовлена искусственно с таким расчетом, чтобы содержание  $P_2O_5$ , F (в виде  $H_2SiF_6$ ),



Фиг. 5. Влияние комплексов примесей при концентрации кислоты 30%  $P_2O_5$  и температуре  $30^{\circ}$ . А. — коэффициент разложения фосфорита, в %, Б — содержание фтора в кислоте, в % (вес.)



Фиг. 6. Влияние комплексов примесей при концентрации кислоты 30%  $P_2O_5$  и температуре  $70^{\circ}$ . Обозначения см. фиг. 5

SO<sub>3</sub> (в виде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ней было бы таким же, как в экстракционной фосфорной кислоте. Результаты этих опытов показывают (см. табл. 3) хорошую сходимость как в свойствах этих кислот, так и в коэффициентах разложения фосфорита. Это свидетельствует о том, что примеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F и SO<sub>3</sub> являются определяющими в данном процессе. Влияние других примесей, содержащихся в экстракционной фосфорной кислоте, значительно ниже.

Выполненное исследование позволяет предполагать, что снижение коэффициента разложения фосфорита под влиянием примесей вызвано совместным действием следующих основных факторов.

1. Расширением поля кристаллизации дикальцийфосфата по сравнению с чистой системой CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O, что приводит к торможению разложения фосфата за счет образования пленки этой соли на частицах фосфорита.

Таблица 3

**Результаты опытов разложения маардуского фосфорита экстракционной кислотой и ее «имитацией»**

№ п/п	Используемая кислота	Характеристика фосфорной кислоты					Коэффициент разложения фосфорита*, в %	
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , в %	H <sup>+</sup> , в %	z, в %	Нормы P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (вес. ч.)		по усв. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	по водор. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
					на 1 в. ч. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> фосфорита	на 100 в. ч. фосфорита		
1	Чистая	30,00	0,423	0	2,72	83,5	73,5	71,0
							58,0	54,0
2	Экстракционная**	29,34	0,504	—19,2	2,23	68,5	42,8	42,2
							40,4	36,4
3	«имитация»**	29,34	0,519	—22,7	2,17	66,6	45,5	44,2
							43,2	40,2

\* В числителе — при температуре 30°, в знаменателе — при температуре 70°.

\*\* Содержание F—1,80%, SO<sub>3</sub>—1,66%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,36%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,46%.

2. Образованием соединений, содержащих фосфор в цитратнорастворимой или водонерастворимой формах.

3. Ухудшением гидродинамических условий смешения фосфорита с фосфорной кислотой (увеличение вязкости, уменьшение доли жидкой фазы и т. д.).

Анализ влияния факторов первой группы возможен на базе физико-химического анализа соответствующих систем. Однако это затрудняется недостатком данных по этим системам. Если, например, система  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  хорошо исследована многими авторами, то из четверных систем на ее основе в литературе представлены лишь системы  $\text{CaO—MgO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—F—H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$  [6—9], а системы с большим числом компонентов не изучены.

По литературным данным соединения магния оказывают сильное высаливающее действие на фосфаты кальция вследствие значительного расширения полей кристаллизации последних уже при небольшом количестве примеси [6]. Это является причиной ухудшения разложения фосфорита в наших опытах.

Системы  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—CaSiF}_6\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$  изучены при 60—70°C [7]. По данным С. Я. Шпунт наличие свободной кремнефтористоводородной кислоты (в количестве 6,0—6,5% F) в фосфорной кислоте при 70°C повышает коэффициент разложения фосфата. В наших опытах указанное положительное влияние наблюдалось уже при более низком содержании  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в смеси.

Примесь серной кислоты почти не изменяет условий насыщения в системе  $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  [9], но приводит к уменьшению содержания ионов кальция в фазовом комплексе и, следовательно, к увеличению активности жидкой фазы. Обнаруженное ухудшение разложения фосфорита под влиянием примеси при концентрации кислоты 37,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и температуре 30°C может быть вызвано влиянием пленок кристаллов сульфата кальция, образующихся на зернах фосфорита.

Полуторные окислы образуют в производстве двойного суперфосфата с фосфат- и другими ионами полностью  $[(\text{Fe}, \text{Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{CaFe}_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{CaAlH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{CaAl}_6\text{H}_4(\text{PO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  и др.] или частично  $[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{H}_8(\text{PO}_4)_4]$  цитратнорастворимые соли, которые не растворяются в воде [10, 11]. Этим и объясняется резкое снижение коэффициента разложения фосфорита по водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  и в меньшей степени по цитратнорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В присутствии фтора образуются также комплексные соли типа  $\text{AlF}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  [12], которые, в свою очередь, меняют условия разложения фосфорита. Сильное влияние последних хорошо видно из наших данных, приведенных на фиг. 5 и 6.



В практических условиях примеси соединений магния, железа и алюминия в кислоте значительно увеличивают степень нейтрализации, а с тем и норму фосфорной кислоты на разложение фосфата. Особенно это имеет место в присутствии окиси магния, 3%-ная примесь которой, например, увеличивает норму кислоты на 30—50%. Одновременно, под действием этих примесей, при стехиометрической норме фосфорной кислоты, снижается коэффициент разложения фосфорита. Поэтому расход кислоты на получение 1 тонны водорастворимой  $P_2O_5$  в пульпе, как показывают расчеты на базе наших опытных данных, может возрастать на 15—20% и более. Для уменьшения расхода кислоты экономически выгодным может стать предварительный обжиг низкокачественных фосфоритов (до экстракции), применение дополнительных химических или физико-химических методов для облагораживания сырья или для очистки фосфорной кислоты. Примеси свободной серной или кремнефтористоводородной кислоты в фосфорной кислоте могут в определенных условиях, в особенности при повышенных температурах, способствовать разложению фосфорита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Репенкова. Труды научно-технической конференции «Оболочные фосфориты как сырье для химической промышленности». Таллин, 1968, стр. 77.
2. Э. Аасамая, М. Вейдерма, А. Ребане. Там же, стр. 135.
3. Н. Думитреску, И. Н. Шокин, Е. Л. Яхонтова. Труды МХТИ им. Менделеева, вып. 51, 157 (1966).
4. Т. И. Завертяева, Л. Е. Берлин. Техн. и экон. информация «Промышленность удобрений и серной кислоты», № 4, 15 (1966).
5. Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошеревич. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химия», 1965.
6. М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус. Суперфосфат, физико-химические основы производства. Госхимиздат, 1956.
7. С. Я. Шпунт. В кн. «Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей». Изд. «Наука», 1966, стр. 32.
8. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, М. М. Талмуд. ЖПХ. **40**, № 7, 1406, № 10, 2220 (1967).
9. A. N. Campbell, J. W. Coutts. Ind. Eng. Chem., **40**, № 7, 1295 (1948).
10. H. L. Marshall, W. L. Hill. Ind. Eng. Chem., **44**, № 7, 1537 (1952).
11. J. D. Hatfield. Superphosphate: its History, Chemistry and Manufacture. Washington 1964, p. 184.
12. Р. Ю. Зинюк, Б. А. Копылев, М. Е. Позин. Хим. пром, № 1, 37 (1967).

**About the Influence of Impurities on Decomposition of  
Phosphorite in Phosphoric Acid**

Summary

The dependence of the decomposition coefficient of Estonian phosphorite in phosphoric acid (30 and 37,5%  $P_2O_5$ ) upon impurities has been studied. Experimental data are given concerning the influence of single impurities and fluorine complexes at two temperatures (30 and 70°C). The deleterious effect on the decomposition degree of phosphorite caused by the presence of  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  or  $MgO$  has been established. The addition of sulphuric acid or  $H_2SiF_6$  at higher temperature is favourable.

УДК 620.197.3.

*В. А. Калласт, Ю. Я. Меренди,  
 Л. В. Мельникова, К. Д. Хельп,  
 Х. Я. Арро*

### О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В последние годы широкое распространение в качестве ингибиторов коррозии получили соли различных органических оснований и неорганических кислот. Ряд исследователей [1] считает, что при защите от коррозии органические основания, в том числе и амины, выполняют лишь роль переносчика кислотного остатка, защитные же действия обусловлены только взаимодействием остатка с металлом. По мнению других авторов [2] органические основания принимают непосредственное участие в формировании защитной пленки.

С целью выяснения роли органического основания в защите металлов от коррозии, исследовались следующие ингибиторы:

хроматгексаметилендиамин (ХрГМДА)  $(\text{CH}_2)_6 \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \text{CrO}_4$ ,

хроматциклогексиламин (ХрЦА)  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \text{NH}_2 \text{CrO}_4$ ,

молибдатгексаметилендиамин (МоГМДА)  $(\text{CH}_2)_6 \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_3 \end{matrix} \text{MoO}_4$

хромат калия —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,

молибдат натрия —  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и вольфрамат натрия —  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Органические соли были нами синтезированы [3]. В качестве металлов использовались сталь-20 и чугун СЧ21-40. Ингибирующее действие хроматов и молибдатов изучалось в дистиллированной воде, в 0,1% растворах иодистого калия, сульфата натрия и хлорида натрия.

## Результаты исследования

Опыты показали, что органические хроматы (ХрГМДА, ХрЦА) и хромат калия в дистиллированной воде имеют одинаковую предельную защитную концентрацию — 0,10 ммоль/л.

В присутствии сульфат- и иод-ионов неорганические хроматы и молибдаты менее эффективны, чем их органические аналоги (табл. 1, 2, 3).

Следовательно, органическая часть в ингибиторе создает дополнительную защиту. На основе работ Мэкстеда [4] можно

Таблица 1

**Эффективность защиты стали-20 в 0,1% растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии хроматов разной концентрации**

Ингибитор	Эффективность защиты стали-20 в 0,1% растворе Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , при концентрации ингибитора, ммол/л					
	0,25	1,0	5,0	10,0	25,0	50,0
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	—	31	81	85	100	100
ХрГМДА	—	28	92	100	100	100
ХрЦА	—	32	93	100	100	100

Таблица 2

**Эффективность защиты стали-20 в 0,1% растворе KI в присутствии хроматов разной концентрации**

Ингибитор	Эффективность защиты стали-20 в 0,1% растворе KI, при концентрации ингибитора, ммол/л					
	25,0	1,0	5,0	10,0	25,0	50,0
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	—	75	85	100	100	100
ХрГМДА	—	93	100	100	100	100
ХрЦА	—	93	100	100	100	100

Таблица 3

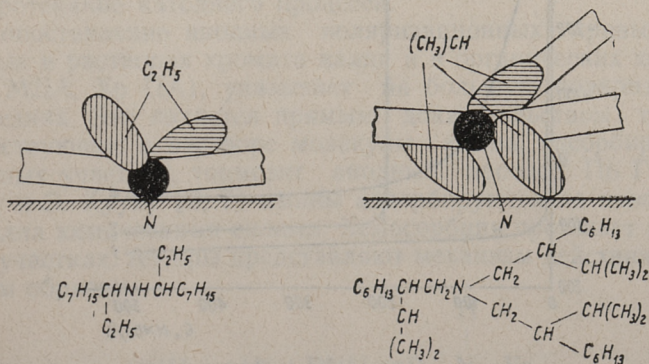
**Эффективность защиты стали-20 в 0,1% растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии молибдатов разной концентрации**

Ингибитор	Эффективность защиты стали-20 в 0,1% растворе Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , при концентрации ингибитора, ммол/л					
	0,1	1,0	5,0	10,0	25,0	50,0
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	—	—	96	98	100	100
МоГМДА	—	—	99	100	100	100

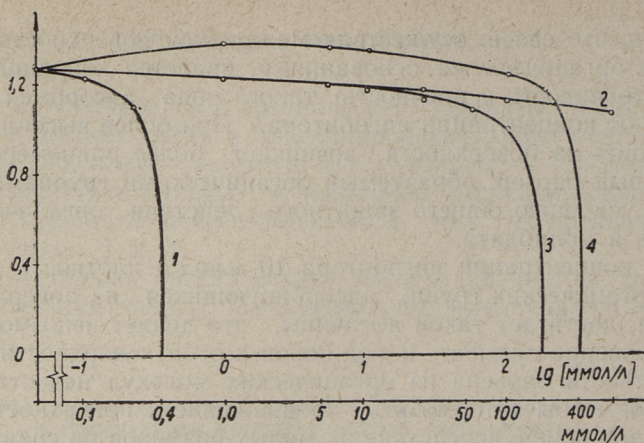
полагать, что связь, осуществляемая между поверхностью металла и органическими основаниями, является координационной. Устойчивость и прочность такого рода адсорбции часто зависит от концентрации ингибитора. При более высоких концентрациях на поверхности возникает более равномерный и устойчивый барьер, образуемый органическими группами. Это ведет к усилению общего защитного действия органического хромата и молибдата.

При концентрации ингибитора 10 ммол/л плотность барьера из органических групп, адсорбирующихся на поверхности металла, достигает такой величины, что делает невозможным проникновение сульфат- и иод-ионов к этой поверхности.

Плотность барьера из органических молекул недостаточна для того, чтобы затормозить продвижение к поверхности металла хлор-ионов, вследствие их малых размеров по сравнению с сульфат-, иод-ионами. Этим можно объяснить одинаковое защитное действие органических и неорганических хроматов и молибдатов в присутствии хлор-ионов. Эффективность ингибиторного действия аминов зависит от их молекулярной массы и структуры молекул. С. Фудзии и К. Арамакий [5] показали, что эффективность аминов в морской воде зависит и от положения боковой цепи относительно аминогруппы. В этом случае, когда боковая цепь ответвляется в непосредственной близости к атому азота, адсорбируемость амина уменьшалась вследствие пространственных затруднений, препятствующих сближению аминогруппы к поверхности металла. Например, 1-этил-октиламин более эффективен, чем третично-2-изопропил-октиламин (фиг. 1).

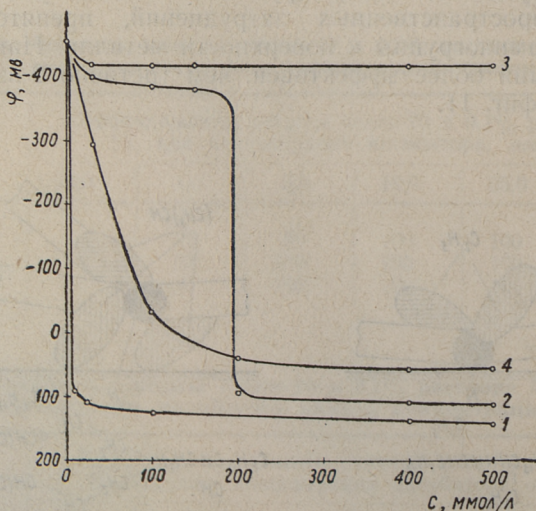


Фиг. 1. Зависимость адсорбции амина от боковой цепи поблизости к атому азота (по Фудзии)



Фиг. 2. Зависимость скорости коррозии чугуна от концентрации  $K_2CrO_4$ , ХрГМДА (1),  $Na_2MoO_4$  (2), МоГМДА (3),  $Na_2WO_4$  (4)

Как следует из фигуры 2, молибдат натрия не является ингибитором для чугуна. Вольфрамат натрия дает при высоких концентрациях (400 ммол/л и больше) защиту на чугуне. Интересно отметить, что чугун защищается и МоГМДА. Это является доказательством того, что пассивирующее действие ин-



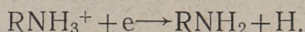
Фиг. 3. Влияние добавки хроматов (1), МоГМДА (2), молибдата натрия (3), вольфрамата натрия (4) к дистиллированной воде на электродный потенциал чугуна

гибитора зависит не только от природы аниона, но и от природы катиона.

Скорость коррозии чугуна в растворе молибдата натрия практически не зависит от количества введенного в раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и примерно равна скорости коррозии чугуна в воде. Это отражено также на фиг. 3, где потенциал коррозии чугуна фактически не изменяется с изменением концентрации молибдата натрия и равен потенциалу при коррозии в воде.

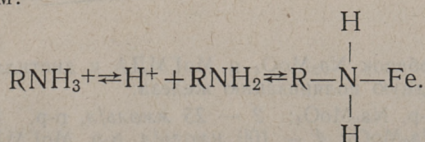
У МоГМДА при концентрации 200 ммол/л (предельная защитная концентрация) и выше коррозия не идет, и на кривой потенциал — время наблюдается резкий сдвиг потенциала в положительную сторону.

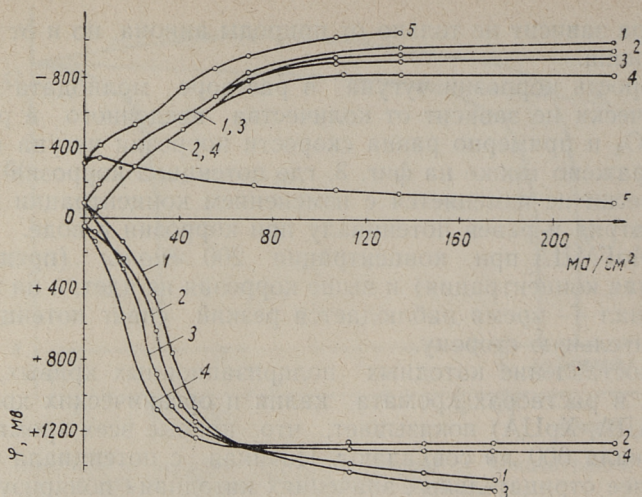
Сопоставление катодных поляризационных кривых, полученных в растворах хромата калия и органических хроматов (ХрГМДА, ХрЦА) показывает, что кривые всех хроматов до потенциала 600 мв совпадают. Начиная с потенциала 600 мв и в более отрицательных значениях катодная поляризуемость железа в органических хроматах уменьшается на 100—150 мв, различие выступает в области выделения водорода. Следовательно, амины уменьшают перенапряжение выделения водорода. Уменьшение перенапряжения выделения водорода при участии аминов можно объяснить тем, что катионы аминов, адсорбируясь на катоде, восстанавливаются по схеме:



Таким образом, катионы аминов могут являться переносчиком водородных ионов, могут способствовать их разряду. На участок, где скорость катодного процесса контролируется реакцией ионизации кислорода или скоростью диффузий кислорода, катионы амина в растворах хроматов не оказывают влияния на протекание катодного процесса.

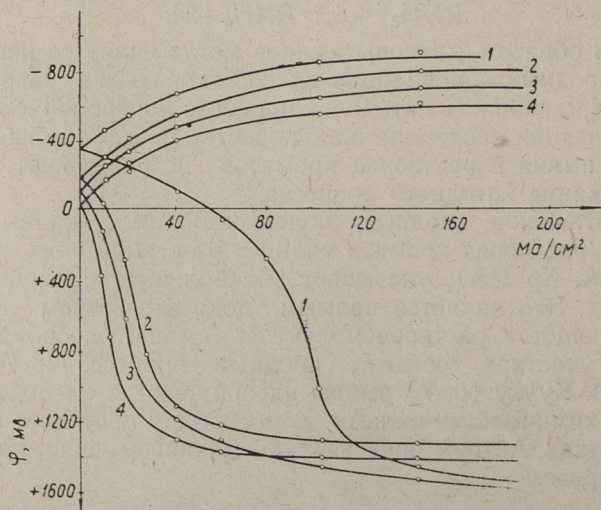
Сопоставление анодных поляризационных кривых, полученных в растворах хромата калия и в органических хроматах (ХрГМДА, ХрЦА), указывает на большую поляризуемость последних. Это является прямым доказательством того, что существующие в растворе молекулы амина, адсорбируясь на анодных участках, тормозят анодный процесс. По Г. Хакерману и Э. Кууку [6, 7] амины адсорбируются на поверхности металла химическими силами. Хемосорбция протекает на анодных участках. Авторы представляют механизм действия аминов таким образом:





Фиг. 4. Влияние добавок  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и ХрГМДА к дистиллированной воде на катодную и анодную поляризацию железа:

1 — 25 ммоль/л, р-р,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 2 — 100 ммоль/л, р-р,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 3 — 25 ммоль/л, р-р, ХрГМДА; 4 — 100 ммоль/л, р-р, ХрГМДА; 5 — 0,1%, р-р,  $\text{NaCl}$



Фиг. 5. Влияние добавок  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и МоГМДА к дистиллированной воде на катодную и анодную поляризацию железа:

1 — 25 ммоль/л, р-р,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; 2 — 25 ммоль/л, р-р, МоГМДА; 3 — 100 ммоль/л, р-р,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; 4 — 100 ммоль/л, р-р, МоГМДА



Аналогичные результаты получаются при сравнении ингибиторного действия молибдата натрия и МоГМДА (фиг. 4, 5).

Исследование влияния на катодный процесс поляризации железа добавок молибдата натрия и МоГМДА в дистиллированной воде показали, что на поляризационных кривых нет никаких задержек, которые указывали бы на участие молибдата натрия в процессе поляризации. Следовательно, молибдат-ионы в нейтральных или слабощелочных средах не восстанавливаются на железном катоде. Полярографические исследования на капельном ртутном электроде подтверждают это: молибдаты не дают волны восстановления в нейтральных и слабощелочных средах.

В присутствии МоГМДА восстановление кислорода на железе протекает при более положительных потенциалах, чем в растворах молибдата натрия. Это связано с подавлением анодной реакции вследствие образования адсорбционных защитных слоев из катионов и молекул амина на поверхности железа и, благодаря этому, со сдвигом общего потенциала в растворах МоГМДА, по сравнению с растворами молибдата натрия, в более положительную сторону.

Как показывают полученные результаты, пассивирование образцов железа в растворах МоГМДА происходит при меньших плотностях тока, чем в растворах молибдата натрия. Следовательно, МоГМДА является более сильным ингибитором, чем молибдат натрия.

### Выводы

Аминогруппа не является только носителем ингибирующего аниона ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ), она сама участвует в защите от коррозии. В растворах МоГМДА защита чугуна от коррозии достигается в основном аминогруппой, поскольку молибдат-ион не обеспечивает защиту чугуна от коррозии.

В растворах сульфата натрия и иодистого калия эффективность хромат- и молибдат-аминов примерно в два раза выше, чем соответственно у хромата калия или молибдата натрия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wachter, T. Skei, N. Stillmann. Corrosion, 7, 9, 284, 1951
2. С. А. Балезин, С. Д. Бесков, Л. И. Кочеткова. Ученые записки МГПИ имени В. И. Ленина, т. 49, вып. 6, 110, 1957.
3. В. А. Калласт, Г. Р. Гасан-заде. Сборник. Методы консервации металлических изделий с помощью ингибиторов. Изд. Московский дом Научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, № 3, стр. 13, 1961.
4. Е. Мэкстед. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, стр. 100, 1955.
5. S. Fujii, K. Aramaki. Ann. Univ. Ferrara, ser. 5, suppl. 3, 215, 1961.
6. N. Haskerман, E. Cook. J. Elektrochem. Soc. 97, 1, 1950.
7. Н. Хакерман. Химия и химическая технология, № 12, 1954.

*V. Kallast, J. Merendi, L. Melnikova, K. Help, H. Arro*

### Zusammenfassung

#### **Forschung des Wirkungsmechanismus der organischen und anorganischen Inhibitoren**

Zwecks der Aufklärung der Rolle von organischen Basen zum Schutz der Metalle gegen der Korrosion wurden folgende Inhibitoren erforscht — Hexamethylendiaminchromat, Zyklohexylaminchromat, Hexamethylendiaminmolybdat (HMDAMO), Kaliumchromat, Natriummolybdat und Natriumwolframat.

Die Experimente zeigten, daß die Aminogruppe nicht nur der Träger des inhibierenden Anions ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) ist, sondern sie selbst nimmt am Schutz der Metalle gegen der Korrosion teil.

In HMDAMO — Lösungen wird der Schutz des Roheisens gegen der Korrosion am meisten von der Aminogruppe erreicht, weil das Molybdat den Schutz gegen der Korrosion nicht sichert.

In Natriumsulfat- und Kaliumjodid-Lösungen ist die Effektivität der Chromat- und Molybdatamine ungefähr zweimal höher als entsprechend bei Kaliumchromat und Natriummolybdat.

УДК 620.193.01

Э. Я. Талиметс

**О ВЛИЯНИИ ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ  
НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ЗОЛЫ СЛАНЦЕВ**

Совершенствование методов исследования процессов коррозии дает все больше возможностей для выяснения механизма коррозии и причин ее появления. Наряду с аналитическими методами исследования в последнее время в изучении высокотемпературной коррозии успешно применялись и электрохимические методы исследования [1—6]. Во всех этих случаях коррозионной средой являлись расплавленные соли. Хотя и зола сланцев представляет собой при температуре 800°C сложную гетерогенную систему, значительное содержание жидкой фазы в золе [7] позволяет провести в ней электрохимические измерения.

Для исследования механизма и кинетики коррозии железа армко и сталей 12Х1МФ, IX18Н9Т и X25Т в чистой сланцевой золе и в золе с добавкой 7%  $K_2SO_4$  или 5%  $KCl$  в данной работе использовали метод построения поляризационных кривых и метод определения потери веса. Коррозионная активность добавленных компонентов установлена нами и многими исследователями коррозии в золе [7—11]. Первоначальное содержание в золе хлора 0,56% и  $SO_3$ —8,42%. Температурой опытов была выбрана 800°C, так как высокотемпературные воздухоподогреватели будут работать при температурах 750—850°C.

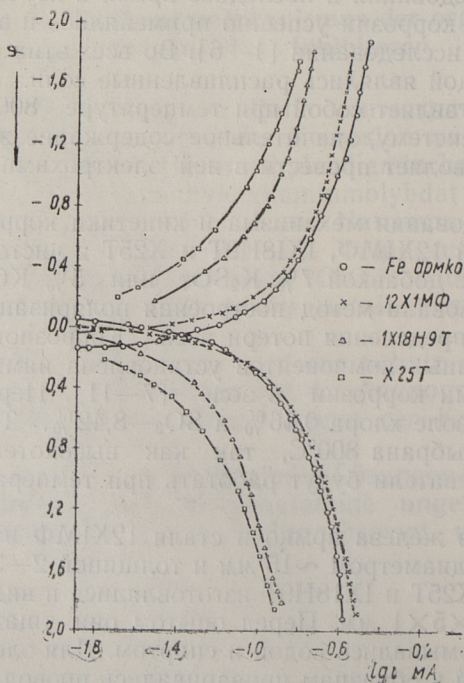
Образцы из железа армко и стали 12Х1МФ изготавливались в виде дисков диаметром ~15 мм и толщиной 2—3 мм. Образцы из сталей X25Т и IX18Н9Т изготавливались в виде пластинок размерами 20×5×1 мм. Перед опытом они тщательно полировались и промывались водой и спиртом. Для электрохимических измерений к образцам приваривались провода из соответствующих сортов проволок диаметром 0,4 мм.

При поляризации в качестве электрода сравнения применялся серебряный электрод сравнения [12], а вспомогатель-

ным электродом служила платиновая жесьть. В качестве источника тока использовался аккумулятор с напряжением 80 в. Силу тока измеряли амперметром М 1104, напряжение потенциометром Р307. Опыты проводили в электромуфельной печи с автоматическим регулятором температуры с точностью регулирования  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

По экспериментальным данным построенные поляризационные кривые (фиг. 1 и 2) показывают, что в чистой сланцевой золе и в золе с добавкой 7%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  коррозионная стойкость уменьшается в ряду Х25Т, 1Х18Н9Т, 12Х1МФ и железо армко. В золе с добавкой 5%  $\text{KCl}$  процесс коррозии значительно усиливается. При этом сталь 1Х18Н9Т устойчивее стали Х25Т и железо армко устойчивее стали 12Х1МФ.

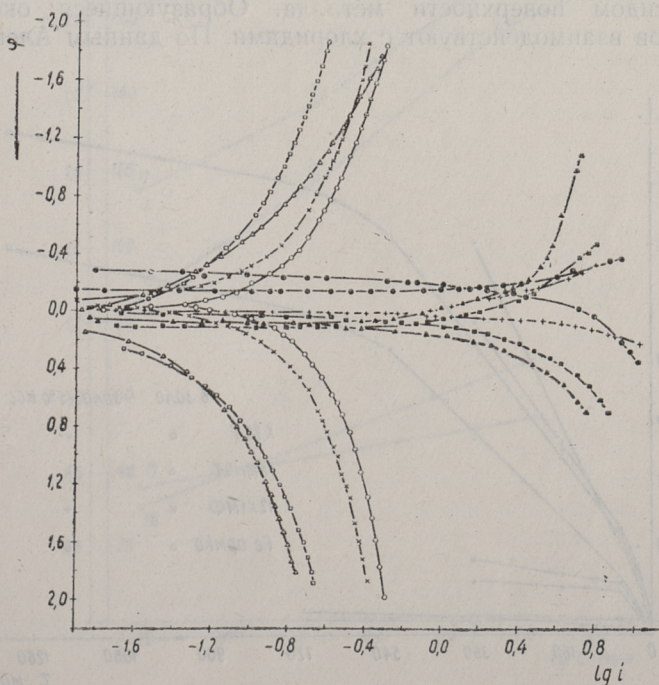
Результаты экспериментальных данных по кинетике коррозионного процесса дают аналогичную картину (фиг. 3). Определения потери веса образца в золе с добавкой 7%  $\text{K}_2\text{SO}_4$



Фиг. 1. Кривые анодной и катодной поляризаций железа армко и сталей 12Х1МФ и Х25Т в сланцевой золе при температуре  $800^\circ\text{C}$

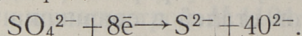
проведены только в 6-часовых опытах. Результаты показывают примерно пропорциональный прирост ( $\sim 1,3$  раза) коррозионных потерь всех сортов сталей в сравнении с потерями веса в чистой золе.

Последовательность исследуемых сортов сталей и железа армо по коррозионной устойчивости в золе и в золе с добавкой сульфата калия особенно ярко выражается на катодных кривых. Вероятно, в процессе электрохимической коррозии катодным деполяризатором является сульфат-ион, который на железе восстанавливается интенсивнее, чем на легированных сталях. Аналогичные результаты получены методом химического анализа при изучении восстановительного действия железа армо и разных сортов сталей на сульфат-ион в золе и в сульфатных смесях [13]. Таким образом, в данной работе полученные результаты подтверждают данные, полученные другим методом исследования и позволяют предполагать од-



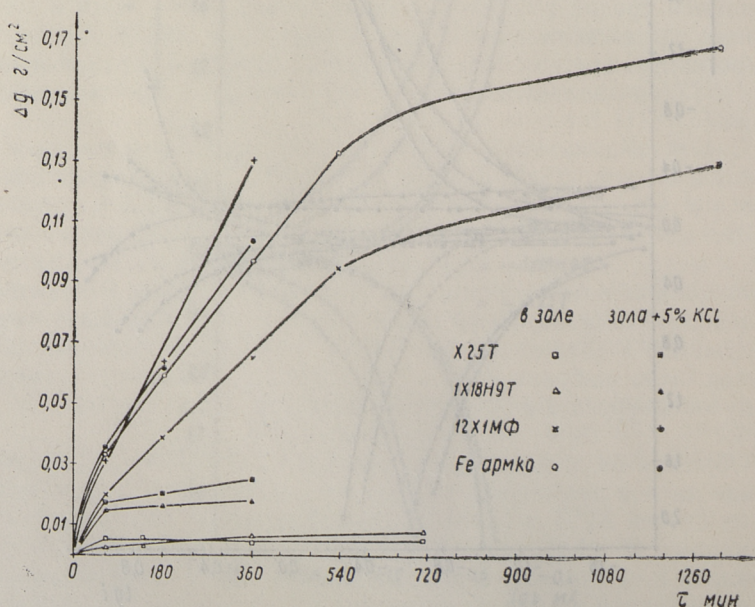
Фиг. 2. Поляризационные кривые в золе с добавкой 7%  $K_2SO_4$  и в золе с добавкой 5%  $KCl$  (черные точки) при температуре 800°C. Условия обозначения на фиг. 2 и 3 одинаковые

ним этапом в механизме коррозии катодное восстановление сульфат-иона на сульфид-ион:



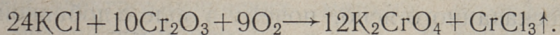
При умеренном содержании хлор-иона в золе (0,56%) присутствие сульфат-ионов (содержание которых намного превышает содержание хлор-ионов) препятствует хемосорбции  $\text{Cl}^-$  и активизирующее действие хлор-иона подавляется. Ткачук и Воронин [14] нашли, что в хлорид-иона содержащем растворе наличие хрома в составе нержавеющей сталей, главным образом, определяет пассивирующее действие сульфат-ионов.

При увеличении содержания хлорид-иона добавлением 5%  $\text{KCl}$  увеличивается интенсивность как анодного растворения, так и катодных процессов деполяризации. Это объясняется образованием низкоплавких соединений и легколетучивающихся продуктов коррозии, которые способствуют ускоренному поступлению деполяризаторов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}_2$  и др.) к незащищенной оксидом поверхности металла. Образующиеся оксиды металлов взаимодействуют с хлоридами. По данным Алексан-

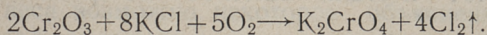


Фиг. 3. Коррозия железа армка и сталей 12X1MФ, 1X18H9T и X25T в сланцевой золе и в золе с добавкой 5%  $\text{KCl}$  при температуре 800°C

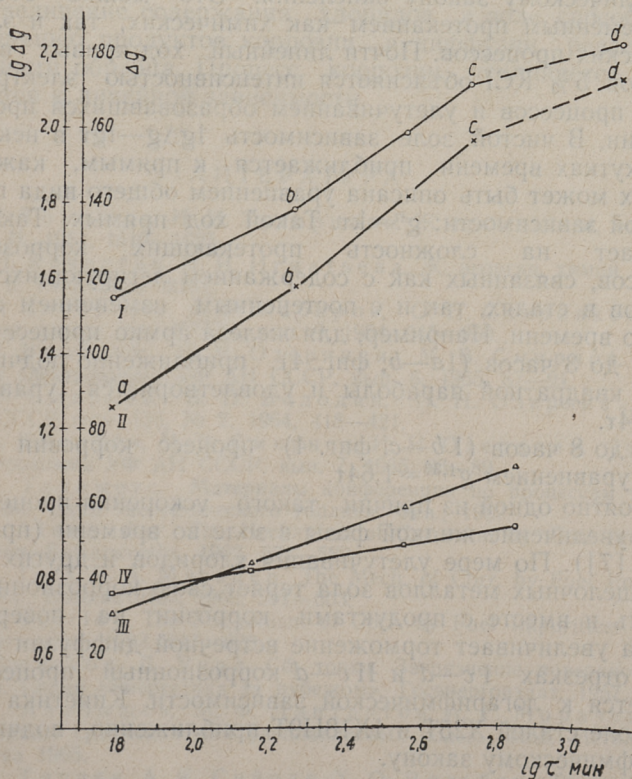
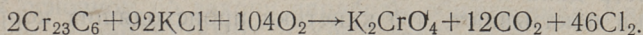
дера [8] образуются улетучивающиеся соединения хромил-хлорида  $\text{CrO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ , хлорида хрома и оксида хрома (III). Он предлагает реакцию:



Возможны реакции и с улетучиванием хлора:



Наличие карбида хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  значительно уменьшает коррозионную стойкость сталей. Вероятно протекает реакция, предложенная Пикерингом, Бекком и Фонтана [15]:



Фиг. 4. Коррозия в золе железа армо (I) и стали 12Х1МФ (II) в координатах  $\lg g - \lg \tau$  и сталей 1Х18Н9Т (III) и Х25Т (IV) в координатах  $g - \lg \tau$  при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Условные обозначения на фиг. 4 одинаковые с обозначениями на фиг. 3

Ясно выраженная межкристаллитная коррозия на поверхности образцов из стали 12Х1МФ подтверждает интенсивное протекание такой реакции.

Из вышесказанного ясно, почему в золе с добавкой 5% КСl увеличивается скорость коррозии стали Х25Т по сравнению со сталью 1Х18Н9Т и стали 12Х1МФ по сравнению с армко железом.

Для изучения кинетики коррозии по данным, полученным из опытов определения потери веса, построены кривые привеса образца ( $\Delta g$ ) в зависимости от времени ( $\tau$ ) (фиг. 3). Та же зависимость дана и в логарифмических координатах (фиг. 4). Графики показывают, что кинетика происходящих коррозионных процессов подчиняется не точно линейному и не точно параболическому закону окисления. Это можно объяснить одновременным протеканием как химических, так и электрохимических процессов. Почти линейный ход кривых в золе с добавкой 5% КСl объясняется интенсивностью электрохимических процессов и улетучиванием образовавшихся продуктов коррозии. В чистой золе зависимость  $\lg \Delta g - \lg \tau$  в некоторых промежутках времени приближается к прямым, каждая из которых может быть описана уравнением общего вида параболической зависимости:  $g^m = k\tau$ . Такой ход прямых. Такой ход указывает на сложность протекающих коррозионных процессов, связанных как с содержанием легирующихся компонентов в сталях, так и с постепенным изменением состава золы во времени. Например, для железа армко процесс коррозии с 1 до 3 часов (1а—b, фиг. 4) приближенно подчиняется закону квадратной параболы и удовлетворяется уравнением  $g^2 = 2,04\tau$ .

С 3 до 8 часов (1b—c, фиг. 4) процесс коррозии описывается уравнением  $g^{1,38} = 1,64\tau$ .

Вероятно одной из причин такого ускорения процесса является увеличение жидкой фазы в золе во времени (примерно до 6 ч [7]). По мере улетучивания хлоридов и других соединений щелочных металлов зола теряет свою коррозионную активность и вместе с продуктами коррозии на поверхности образца увеличивает торможение встречной диффузии реагентов. В отрезках I c—d и II c—d коррозионный процесс приближается к логарифмической зависимости. Кинетика коррозии в золе сталей Х25Т и 1Х18Н9Т приближенно подчиняется логарифмическому закону.



## Выводы

1. В работе полученные данные подтверждают возможность применения электрохимических методов исследования при изучении механизма коррозии в золе. В данном случае по построенным поляризационным кривым и по опытам определения потери веса возможно некоторое объяснение механизма коррозии в золе и вместе с этим и предусмотрение устойчивости разных сортов сталей в золе в зависимости от содержания в ней хлорид-иона и сульфат-иона.

2. Процесс коррозии железа армко и стали 12Х1МФ происходит в основном по закону параболы общего вида. Кинетика окисления сталей 1Х18Н9Т и Х25Т приближенно подчиняется логарифмическому закону роста пленок.

3. Увеличение содержания хлоридов в золе способствует улетучиванию продуктов коррозии и диффузии реагентов к поверхности образца. Процесс коррозии усиливается и приближается к линейной зависимости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Н. И. Тугаринов. Ж. прикл. химии, том XXX, вып. II, 1957, 1619—1625.
2. В. П. Кочергин, Н. И. Игнатъева. Ж. неорган. химии, том VI, вып. 9, 1961, 2126—2131.
3. В. П. Кочергин, А. В. Кабиров, О. Н. Скорнякова. Ж. прикл. химии, том XXVII, вып. 9, 1954, 945—950.
4. В. П. Володин, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов. Труды ин-та электрохимии УФ АН СССР, вып. 6, 1965, 87—91.
5. М. В. Смирнов, В. П. Володин, И. Н. Озеряная. Докл. АН СССР, том 155, № 2, 1964, 418—421.
6. В. П. Володин, М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная. Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР, вып. 7, 1965, 83—89.
7. Э. Я. Талиметс. Материалы конференции по процессам в минеральной части энергетического топлива. Фев., 1969.
8. P. A. Alexander. The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities. London, Butterworths, 1963, 571—582.
9. L. N. Toft, R. A. Marsden. The Mech. of Corr. by Fuel Impurities. London, Butterworths, 1963, 591—603.
10. H. T. Shirley. The Mechanism of Corr. by Fuel Impurities. London, Butterworths, 1963, 617—628.
11. П. Джексон, Д. Уорд. Сб. топки. Загрязнение поверхности нагрева. Серия «Энергетика за рубежом». Госэнергоиздат, 1957, 36—51.
12. А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский. Электроды сравнения для расплавленных солей. Изд. Metallургия, Москва 1965.
13. Б. К. Горпан, А. К. Сийрде, Х. О. Вильбок. Труды Таллинского политехнического ин-та, серия А, № 215, 1964, 131—136.
14. С. В. Ткачук, Н. Н. Воронин. Ж. физ. химии, том 32, 1958, 201—206.
15. H. W. Pickering, F. H. Beck, M. G. Fontana. ASME, Preprint Nr. 232, 1960.

**The Influence of Alloying Components on the Corrosion Mechanism and Kinetics of Steels in the Medium of Oil-shale ash**

Summary

The corrosion rate of steels 12X1MΦ, 1X18H9T, X25T and armco iron has been investigated in pure oil-shale ash and in oil-shale ash containing 5% KCl or 7% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The test methods include electrochemical ones, i. e. by determining the current density / potential curve, and classical methods, i. e. by measuring weight losses. In pure oil-shale ash and in oil-shale ash containing 7% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> the corrosion rate decreases in the following order: armco iron, 12X1MΦ, 1X18H9T and X25T. Armco iron is more resistant in oil-shale ash containing 5% KCl than the steel 12X1MΦ, whereas the steel X25T damaged more than 1X18H9T. On the basis of experiments made the mechanism and kinetics of the corrosion process in oil-shale ash has been explained.

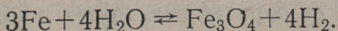
УДК. 620.193.4

*Э. Х. Арумеев, Х. О. Вильбок,  
А. К. Сийрде, Л. М. Унт***О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ  
В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТОВ И ОКСИДОВ СЕРЫ**

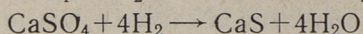
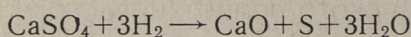
В настоящей статье приводятся результаты исследования, проведенного с целью выяснения сущности процессов коррозии, наблюдаемых в котельных агрегатах, работающих на пылевидном горючем сланце. Результаты ранее проведенных нами исследований опубликованы в Трудах ТПИ [1, 2, 3].

На поверхностях нагрева котельных агрегатов, работающих на пылевидном сланцевом топливе, образуются отложения, богатые сульфатами. В случае, если в дымовых газах нет кислорода, горение топлива происходит без избытка воздуха или имеются зоны восстановления, то при реакции водяных паров с металлом образуется водород. Водород, взаимодействуя с сульфатами золы, образует летучие продукты — диоксид серы, свободную серу или сероводород. Они реагируют с металлом котлоагрегата и образуют сульфид железа. Такая предполагаемая схема процесса допускает участие сульфатов в коррозии стали котлоагрегата и в случае отсутствия непосредственного контакта между сульфатами и сталью. Для выяснения возможности вышеуказанных предположений была проведена серия опытов в атмосфере влажного аргона, при которых сульфаты, зола сланцев и измельченная сталь не соприкасались друг с другом.

Результаты приведены в табл. 1. Они доказывают, что при одновременном нагревании сульфатов натрия, калия, кальция или золы сланцев и стали 20 в отдельных лодочках в течение двух часов в атмосфере аргона происходит восстановление сульфатов в сульфиды. В лодочке со сталью образуется сульфид железа. По-видимому, должны образовываться диоксид серы или свободная сера, которые, реагируя со сталью, дают сульфид. Единственным восстановителем в данной системе может быть водород, образующийся при реакции находящегося в аргоне водяного пара со сталью:



При реакциях водорода с сульфатами



вода образуется вновь и цикл реакции повторяется. При опытах с аргоном, осушенным пропусканием сквозь трубки с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , результаты показывают образование значительно меньшего количества сульфида железа, чем в опытах с влажным аргоном. Протекание реакции и в случае осушенного аргона (хотя и замедленной) заставляет предположить, что полное удаление влаги пропусканием над  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  не было достигнуто.

Таблица 1

**Коррозия стали 20 при наличии сульфатов в атмосфере аргона и отсутствие контакта между ними (нагревание в отдельных лодочках)**

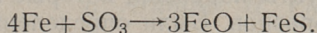
Температура, °С	Используемый сульфат	Из всей серы в сульфате перешло в сульфидную, в %	В лодочке со сталью найдено образовавшейся сульфидной серы, в % от исходной серы в сульфатах	Примечания
700	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	9,45; 9,82	2,94; 3,14	В лодочке с сульфатом масса сплавилась
700	$\text{K}_2\text{SO}_4$	нет	нет	В лодочке с сульфатом масса сплавилась
815	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1,58; 2,32	32,1; 33,4	
820	$\text{K}_2\text{SO}_4$	7,83; 6,65 6,60	5,15; 7,53; 7,42	В этом случае аргон осушен $\text{CaCl}_2$ и $\text{P}_2\text{O}_5$
820	$\text{K}_2\text{SO}_4$	8,05; 12,2	61,3; 52,5	
850	$\text{K}_2\text{SO}_4$	24,8; 22,6	23,6; 24,5	
820	$\text{CaSO}_4$	22,7; 21,6	5,12; 5,62	
870	$\text{CaSO}_4$	25,4; 26,1	8,64; 8,24	
600	зола сланцев с 9,88% $\text{SO}_3$	нет	нет	
700	—, —	42,3; 41,7	3,22; 4, 11	
800	—, —	70,8; 62,8	30,3; 37,4	

Результаты проведенных опытов показывают, что при использовании сланцев в виде энергетического топлива при наличии в топке восстановительного или нейтрального режима, находящиеся в золе сульфаты участвуют в коррозионном про-

цессе металла котлоагрегата даже при отсутствии непосредственного контакта между ними при температурах выше 650°C.

Нами была также исследована реакция между триоксидом серы со сталью. Опыты проводились в атмосфере аргона; при этом в кварцевую трубку, запаянную с одного конца, помещали сначала лодочку с  $K_2S_2O_7$  или с  $Fe_2(SO_4)_3$  для образования  $SO_3$ , а затем две лодочки с измельченной сталью марки 20. Трубка вакуумировалась, наполнялась аргоном и помещалась в трубчатую печь, нагретую до температуры опыта, и выдерживалась там два часа. Определялось увеличение веса стали и содержание сульфидной серы.

Согласно результатам опытов (в которых для получения  $SO_3$  использовали  $K_2S_2O_7$ ) реакция  $SO_3$  со сталью начинается приблизительно при 400°. Содержание сульфидной серы в продуктах коррозии в процентах от прироста веса составляет при 400°C 15,4—16,4%, при 500°C 26,5—28,4% и только при 700° содержание сульфидов серы достигает максимально возможного предела — 40% от прироста веса. При этой температуре  $SO_3$  реагирует полностью по уравнению



Ниже 700° остается в системе  $SO_2$ . Было исследовано влияние присутствия сульфатов щелочных металлов на ход реакции триоксида серы со сталью. В этом случае содержание сульфидной серы в процентах от прироста веса составляло при 500° в присутствии  $Na_2SO_4$  66,5% и в присутствии  $K_2SO_4$  46,8%. Следовательно, образующиеся при реакции  $SO_3$  с сульфатами дисульфаты реагируют со сталью уже при более низких температурах, по сравнению с данными, полученными нами [1] при исследовании действия сульфатов на сталь, согласно которым реакция  $Na_2SO_4$  со сталью начинается при 600°C и реакция с  $K_2SO_4$  при 650°C.

При температурах 700—950°C  $SO_3$  получили разложением  $Fe_2(SO_4)_3$ . В этих опытах содержание сульфидной серы в процентах от прироста веса оказалось ниже теоретически возможной; при 700° 21,5—22,4%, при 800° 21,8—23,4%, при 900° 22,6—26,6% и при 950° 25,4—31,8%. Остаток разложения  $Fe_2(SO_4)_3$  был черный и по потере веса содержал  $FeO$ . По-видимому, при реакции между сталью и триоксидом серы в условиях наших опытов  $SO_3$  сперва восстанавливается до  $SO_2$ , который реагирует дальше со сталью с образованием сульфида железа, а также с оксидом железа (III), образовавшимся в результате разложения  $Fe_2(SO_4)_3$ . При этом оксид железа (III) восстанавливается до оксида железа (II) и  $SO_2$  переходит

в  $\text{SO}_3$ . Таким образом происходит перенос кислорода от оксида железа (III) к стали и в продуктах коррозии содержание сульфидной серы снижается ниже теоретически возможного.

На основании результатов опытов можно заключить, что при содержании в дымовых газах  $\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_2$  на металл корродирующим образом действует главным образом  $\text{SO}_3$ , восстанавливаясь до  $\text{SO}_2$ , который в результате воздействия содержащихся в золе соединений железа (III) или же действия избытка кислорода в газах окисляется до  $\text{SO}_3$  быстрее, чем может прореагировать  $\text{SO}_2$  с металлом котла.

В наших ранее опубликованных работах [1, 3] было показано, что образующийся при действии сульфатов на железо в присутствии воздуха сульфид железа частично диффундирует в железо и поэтому не подвергается дальнейшему окислению. Нами была проведена серия опытов для установления скорости диффузии образующегося сульфида железа и изменения механических свойств стали. Образцы из стали марки 20 подвергались действию  $\text{SO}_2$  при температурах от  $600^\circ$  до  $900^\circ\text{C}$  в течение двух часов. В результате действия  $\text{SO}_2$  на поверхности образцов образуются продукты коррозии, которые легко отделяются после охлаждения образцов. Были определены вес продуктов коррозии и содержание сульфидной серы в них, а также прочность при растяжении, относительное удлинение образцов и содержание серы в металле. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

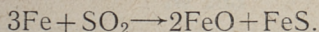
Коррозия стали марки 20 при действии  $\text{SO}_2$

Температура, $^\circ\text{C}$	Прокорродировало, в % (по уменьшению веса образца)	Содержание сульфидной серы в продуктах коррозии, %	Прочность при растяжении, кг/мм <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %
600	0,93	11,3	48,1/48,6	26,0/25,7
700	2,84	11,0	44,2/44,8	29,0/27,6
800	6,45	13,8	45,5/46,7	30,7/28,0
900	10,8	13,8	43,5/46,2	29,3/25,7

В графах прочности и удлинения первое число показывает соответствующую величину после нагревания на воздухе, второе — в среде диоксида серы.

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что прочность на растяжение и удлинение практически не изменяется, не изменяется также и содержание серы в стали. Таким обра-

зом, скорость диффузии сульфида железа в металле протекает значительно медленнее скорости реакции:



Теоретическое содержание серы в продуктах коррозии по данной реакции равно 13,83%; оно достигается в опытах, проведенных при 800° и 900°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Торпан, А. К. Сийрде, Х. О. Вильбок. Труды ТПИ, серия А, № 215, 1964.
2. А. Ю. Пиксарв, Х. Я. Арро, В. Ю. Варес. Там же.
3. Б. К. Торпан, А. К. Сийрде, Э. К. Пийроя, Х. О. Вильбок. Там же.

*E. Arumeel, H. Vilbok, A. Siirde, L. Unt*

### **The high-temperature Corrosion of Steel in the Presence of Sulphates and Sulphur Oxides**

#### Summary

The high-temperature corrosion of steel in the presence of sulphates, sulphur dioxide and sulphur trioxide has been studied. The corrosion tests were carried out in the atmosphere of argon. The reaction of sulphur trioxide with resulting formation of a sulphide starts at a temperature of 400°. At temperatures ranging from 400° to 700° sulphur dioxide as a byproduct, is formed. About a temperature of 700° sulphur trioxide reacts completely yielding oxides and sulphide. The reaction between potassium sulphate and steel takes place at a temperature about 150° higher as compared with the same reaction in the presence of sulphur trioxide. In parts of steel not exposed to the influence of corrodents (sulphates, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) the content of sulphur in steel remained unchanged, i. e. the diffusion of sulphur compounds from the corroded surface into steel did not take place and the tensile strength of steel was not reduced.





УДК 620.193.4

*Э. Х. Арумеев, Х. О. Вильбок,  
А. К. Сийрде, Л. М. Унт*

## ОБРАЗОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ СУЛЬФАТОФЕРАТОВ

На основании исследований [1, 2, 3, 4 и др.] о причинах и условиях загрязнения конвективных поверхностей котлоагрегатов, работающих на пылевидном сланцевом топливе, следует, что плотные и твердые слои обогащаются соединениями калия. В опубликованной нами работе [5] причиной обогащения соединениями калия считается образование сульфатоферратов. Соединения калия из летучей золы (KCl и др.) связываются с поверхностью нагрева и, реагируя с оксидом железа (III) и  $SO_2$ ,  $SO_3$  и  $H_2O$  из дымовых газов, образуют сульфатоферраты.

Целью данной работы было исследовать условия образования сульфатоферратов и их устойчивость в зависимости от температуры и парциального давления  $SO_2$  и  $SO_3$ , а также дать объяснение о начальной стадии загрязнения поверхности нагрева котлоагрегатов, работающих на сланцевом топливе.

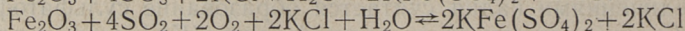
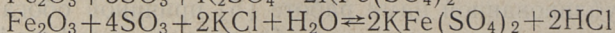
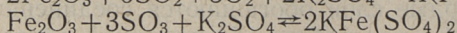
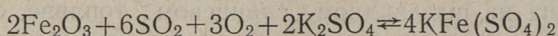
### О методике работы

Исследовались системы  $Fe_2O_3 + K_2SO_4 + SO_2$  или  $SO_3$ ,  $Fe_2O_3 + KCl + SO_2$  или  $SO_3$  и  $Fe_2O_3 + CaSO_4 + SO_2$  или  $SO_3$ . Оксид железа (III) готовили из порошка железа прокаливанием его на воздухе при  $900^\circ C$ . Измельчали и прокаливали его вновь до постоянного веса. Из расчетов по приросту веса конечный продукт содержал 80,3%  $Fe_2O_3$  и 19,7%  $Fe_3O_4$ . Растворимость приготовленного оксида в 2 н HCl в течение 30 минут на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании 2—2,2%. Для опыта смешивали приготовленный оксид железа (III) с сульфатом калия в молярном отношении 1:1, с хлоридом калия в молярном отношении 1:2 и с сульфатом кальция в молярном отношении 1:1. Для отдельного опыта брали навеску, содержащую 0,2 г  $Fe_2O_3$  и прокаливали в трубчатой

печи при температурах в пределах 200—900°C в токе воздуха, содержащего SO<sub>2</sub> (0,2—2%) или SO<sub>3</sub> (0,3—6%) со скоростью 10 л в час в течение двух часов. Определяли прирост веса, содержание сульфатионов, содержание оставшихся хлоридов в опытах с хлоридами. Определяли растворимость в 2 н HCl в течение 30 минут на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании и для проверки — оставшийся нерастворимым Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Растворимость в опытах с хлоридом определяли в 2 н HNO<sub>3</sub>, чтобы можно было определить оставшиеся в системе хлориды.

### Результаты опытов и обсуждение их

Результаты, полученные в проведенных опытах, представлены на фиг. 1, из которой следует, что в пределах температур 200—800°C в присутствии SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> происходят реакции:

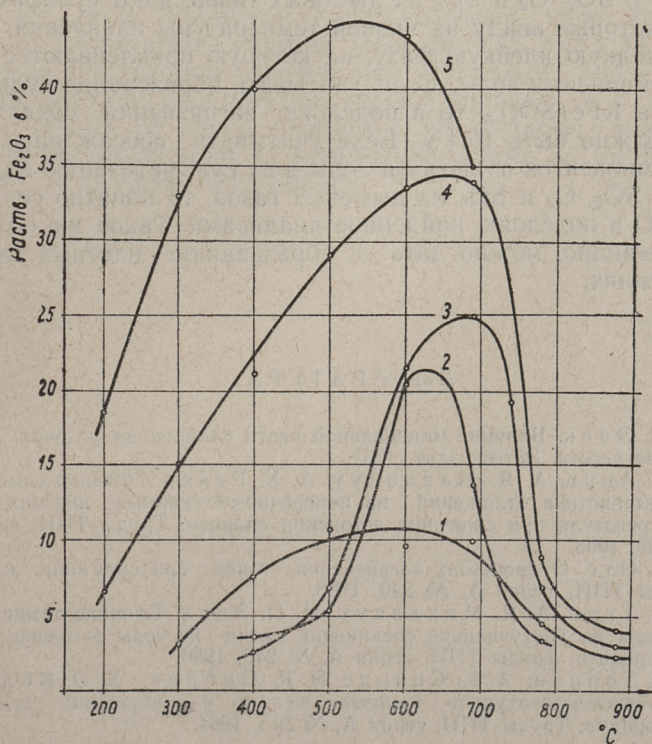


или соответственно образуется K<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. При температуре 900°C образования сульфатоферратов больше не происходит из-за их термической неустойчивости. При температурах 200—400°C в опытах по определению растворимости молярное отношение SO<sub>2</sub> или SO<sub>3</sub> к растворенному оксиду железа (III) больше трех. Следовательно, при температурах 200—400°C скорость реакции образования дисульфата больше скорости реакции оксида железа (III) с дисульфатом. При температурах 400—650°C молярное отношение прореагировавшего оксида железа (III) к SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>, принимавших участие в реакции в газовой фазе, равно одному к трем, что указывает на образование сульфатоферратов и их устойчивость в пределах этих температур. При температурах 650—800°C соответствующее молярное соотношение меньше, чем 1:3. Очевидно, что при 650—800°C реакции протекают также в отношении 1:3, но образовавшиеся сульфатоферраты в этом интервале температур более неустойчивы термически. Образующаяся при разложении модификация оксида железа (III) в условиях опыта растворима в 2 н HCl. Поэтому по данным опыта молярное отношение меньше, чем 1:3. Последнее подтверждается также тем, что оксид железа (III), образовавшийся при разложении сульфата железа (III), почти полностью растворяется в 2 н HCl на кипящей водяной бане в течение 30 минут.

В системе (фиг. 1) 2KCl + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (0,3% SO<sub>3</sub> в воздухе) оксид железа (III) реагирует намного меньше, чем в системе

$K_2SO_4 + Fe_2O_3 + 0,3\% SO_3$ , так как в первом случае сначала должен образоваться сульфат калия, затем дисульфат, который реагирует с оксидом железа (III). Для подтверждения последней возможности в опытах, проведенных при  $600^\circ C$ , в течение четырех часов при прежней скорости пропускания воздуха, содержащего  $0,3\% SO_3$ , прореагировало  $26\%$  от взятого для опыта оксида железа (III). Системы с образовавшимися сульфатоферратами жидкие в пределах температур  $600-800^\circ C$ . При температурах  $400-600^\circ C$  системы спекшиеся.

При температуре  $600^\circ C$  проводили опыты с системой  $K_2SO_4 + Fe_2O_3$ . Здесь в четырехчасовых опытах, со скоростью продуваемого воздуха  $10 л$  в час, содержащего  $0,2\% SO_2$ , оксида железа (III) прореагировало в среднем  $11,3\%$ .



Фиг. 1. Зависимость образования сульфатоферратов от температуры и парциального давления  $SO_2$ ,  $SO_3$ :

1 — в системе  $2KCl + Fe_2O_3 + SO_3 + H_2O$  ( $0,3\%$   $SO_3$  в воздухе); 2 — в системе  $2KCl + Fe_2O_3 + SO_2$  ( $2\%$  в воздухе); 3 — в системе  $K_2SO_4 + Fe_2O_3 + SO_2$  ( $2\%$  в воздухе); 4 — в системе  $K_2SO_4 + Fe_2O_3 + SO_3$  ( $0,3\%$  в воздухе); 5 — в системе  $K_2SO_4 + Fe_2O_3 + SO_3$  ( $6\%$  в воздухе)

Это показывает, что и при довольно малом парциальном давлении  $\text{SO}_2$  образуются сульфатоферраты.

При опытах, проведенных с системой  $\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{воздух}$ , содержащий такое же количество  $\text{SO}_2$  или  $\text{SO}_3$ , при тех же температурах, выяснили, что в этой системе никакой реакции не происходит.

На основании результатов опытов можно дать объяснение связывания летучей золы с поверхностью нагрева котлоагрегатов, работающих на пылевидном сланце.

Сначала на поверхности нагрева отлагаются хлориды и другие летучие соединения щелочных металлов, которые, реагируя с содержащимися в дымовых газах  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , переходят в сульфаты. Сульфаты, реагируя с оксидом железа (III) и с  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_3$  из дымовых газов, дают сульфатоферраты, которые ввиду их низкой температуры плавления, образуют жидкую клейкую фазу, на которую приклеиваются твердые компоненты золы. Если учитывать образование сульфатоферрата  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ , то в подслоях загрязнения содержание  $\text{K}_2\text{O}$  должно быть 16,4%. Если учитывать соосаждение твердых компонентов из летучей золы и их сульфатизацию под действием  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_3$  из дымовых газов, то понятно содержание  $\text{K}_2\text{O}$  в подслоях, найденное анализами. Такое же объяснение, очевидно, можно дать и образованию плотных слоев в отложениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

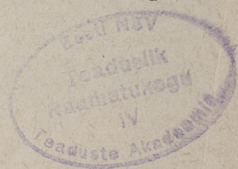
1. И. П. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. Эстгосиздат, 1961.
2. Х. Х. Арро, А. Я. Махлапуу, А. Х. Рейер. Физико-химическая характеристика отложений на поперечно-обтекаемых ширмах пароперегревателя при сжигании эстонских сланцев. Труды ТПИ, серия А, № 209, 1963.
3. А. А. Отс. О процессах загрязнения топок при сжигании сланцев. Труды ТПИ, серия А, № 240, 1966.
4. Х. П. Таал, А. Я. Махлапуу, И. П. Эпик. Влияние температуры и среды на улетучивание соединений калия из золы эстонских горючих сланцев. Труды ТПИ, серия А, № 240, 1966.
5. Б. К. Торпан, А. К. Сийрде, Э. К. Пийроя, Х. О. Вильбок. О высокотемпературной коррозии железа в присутствии сульфатов и хлоридов. Труды ТПИ, серия А, № 215, 1964.

## On the Formation and Stability of Double Ferric Sulphates

### Summary

This paper presents the result of investigation of potassium ferric sulphates formation and stability in reaction of iron (III) oxide with sulphates, chlorides ( $K_2SO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $KCl$ ), sulphur dioxide or trioxide. The experiments were carried out at temperatures from  $200^\circ$  to  $900^\circ$  in air containing sulphur dioxide about 0.2—2 p.c. (vol) and sulphur trioxide about 0.3—6 p.c. (vol). Potassium ferric sulphates form and are stable at temperatures ranging from  $200^\circ$  to  $750^\circ$ . In these conditions the reaction between iron (III) oxide and calcium sulphate does not give potassium ferric sulphate.

The results of above mentioned investigation enable to describe the initial stage of settlings formation on the heating surfaces of oil-shale fired boilers.



СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXIII

(Процессы и аппараты химической технологии  
и технологии неорганических веществ I)

Таллинский политехнический институт

Редактор Э. Сийрде

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 19 V 1969. Подписано к печати 15 XII  
1969. Бумага 60×901/16. Печатных листов 7,25.  
Учетно-издательских листов 5,5. Тираж 400.  
МВ-10199. Заказ № 3481. Типография  
«Коммунист», Таллин, ул. Пикк, 2.

Цена 55 коп.

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXIII

(Процессы и аппараты химической технологии  
и технологии неорганических веществ I)

УДК 66.048.6.015.23/24

**1. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. — Анализ процессов тепло- и массопередачи при дистилляции с водяным паром (стр. 3)**

В работе произведен теоретический анализ тепловых и диффузионных процессов при испарении жидкости в движущийся поток инертного газа (пара). Получено математическое описание процесса испарения. Анализом ее выработана методика для расчета процесса дистилляции с водяным паром в массообменных аппаратах. Указана возможность одновременного определения фазовых коэффициентов тепло- и массопередачи при экспериментах.

2 фигуры, 1 таблица.

УДК 66.048.6.012.7

**2. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. — Определение коэффициента насыщения на тепловой диаграмме при дистилляции с водяным паром (стр. 13)**

Предложен способ сопоставления диаграмм  $p-t$ ,  $l-x$  и  $t-x$  для несмешивающихся систем в случае процесса дистилляции с насыщенным водяным паром. Разработан метод определения коэффициента насыщения на полученной комплексной диаграмме. Коэффициент насыщения определяется на диаграмме по температуре или составу паровой фазы.

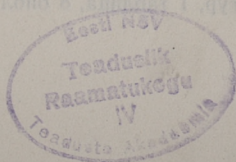
1 фигура, 1 таблица, 3 библ.

УДК. 66.048.6.012.7

**3. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. — О коэффициенте насыщения в колонном аппарате с тарелками провального типа (стр. 19)**

Проведенные исследования процесса дистилляции в аппарате с тарелками провального типа показали, что в случае массопередачи, лимитируемой сопротивлением газовой фазы, влияние свойств жидкости на коэффициент насыщения  $\phi$  может быть выражено диффузионным критерием Прандтля или «критерием состава»  $\left(\frac{M_A P_A}{M_B P_B}\right)$ .

3 фигуры, 16 библ.



**4. Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. — О коэффициенте полезного действия при дистилляции с водяным паром в пневматической форсунке типа трубы Вентури (стр. 25)**

На основе экспериментального исследования процесса дистилляции с перегретым водяным паром в пневматической форсунке типа трубы Вентури составлена эмпирическая зависимость коэффициента полезного действия массообменного процесса, которая учитывает влияние основных гидродинамических и физических факторов.

4 фигуры, 1 таблица, 8 библ.

УДК 66.048.5/6

**5. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. — О массообмене при дистилляции с перегретым водяным паром при пониженных давлениях (стр. 31)**

Исследована массопередача при дистилляции летучих жидкостей с перегретым водяным паром при давлениях 80—250 мм рт. ст. Теоретически выведена форма критериального уравнения для данного процесса и экспериментально найдены константы уравнения.

4 фигуры, 2 таблицы, 6 библ.

УДК 66.048.6

**6. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. — О массообмене при дистилляции двухкомпонентной смеси в токе инертного газа и перегретого пара (стр. 39)**

При исследовании массопередачи в процессе дистилляции с перегретым водяным паром в токе инертного газа системы из двух летучих компонентов показано теоретически, что условия на границе раздела двух фаз влияют на сопротивление массопередачи в жидкой фазе. Выведено критериальное уравнение, характеризующее зависимость коэффициента массопередачи от гидродинамических и физико-химических факторов и экспериментально определены его коэффициенты.

5 фигур, 2 таблицы, 8 библ.

УДК 532.54

**7. А. А. Трейманн, В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. — Захлебывание в пленочных аппаратах при условиях умеренного вакуума (стр. 47)**

Исследовано захлебывание пленочных трубчатых аппаратов в условиях умеренного вакуума в зависимости от скорости газа. Предложена формула для ее расчета.

5 фигур, 3 таблицы, 5 библ.

УДК 66.047.3

**8. К. М. Соо, Э. К. Сийрде. — О теплоотдаче к поднимающейся в вертикальной трубе жидкостной пленке (стр. 55)**

В статье приведены результаты исследования теплоотдачи от обогреваемой водяным паром вертикальной стенки трубы испарителя к поднимающейся в потоке воздуха водяной пленке в интервале удельных расходов воды  $(0,4 \div 5,2) \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{сек})$  и скоростей воздуха  $6 \div 26 \text{ м/сек}$ . Установлено, что в указанных пределах изменения параметров тепловая нагрузка испарителя возрастает с увеличением расхода воды и скорости воздуха, а коэффициент теплоотдачи — с увеличением расхода воды и уменьшением скорости воздуха.

6 фигур, 1 таблица, 8 библ.



**9. X. A. Лооритс, P. P. Мунтер, Э. К. Сийрде. — О поверхности контакта фаз в абсорбере с механической мешалкой и в прямоточном ситчатом аппарате (стр. 63)**

Рассмотрен вопрос определения поверхности фазового контакта в двух абсорберах различной конструкции: в прямоточном ситчатом аппарате и в реакторе с мешалкой. Выведены расчетные уравнения для определения удельной поверхности контакта и затраченной мощности.

3 фигуры, 1 таблица, 9 библ.

УДК 66.012

**10. O. A. Аарна. — Эквивалентность критериев оптимальности (стр. 71)**

В работе дано формальное определение понятия эквивалентности критериев оптимальности и выведены достаточные условия эквивалентности. Применение достаточных условий эквивалентности позволяет свести критерий оптимальности к некоторой минимальной форме, что сокращает объем вычислений при численном решении задач оптимизации. При анализе различных вариантов критериев оптимальности можно установить достаточные условия их эквивалентности, что позволяет рассматривать задачи оптимизации с эквивалентными критериями оптимальности в виде одной задачи с критерием оптимальности в минимальной форме. В качестве иллюстрации выведены достаточные условия эквивалентности себестоимости и прибыли, а также показателей эффективности химических реакторов — выхода целевого продукта и селективности.

1 фигура, 5 библ.

УДК 661.632.001.5

**11. Э. Э. Аасамъяэ, М. А. Вейдерма. — Исследование влияния примесей на фосфорнокислотное разложение фосфорита в незагустевающих пульпах (стр. 77)**

Изучено влияние добавок  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $F(H_2SiF_6)$  и  $SO_3(H_2SO_4)$  в отдельности и совместно на степень разложения маардуского фосфорита фосфорной кислотой. Установлено, что в присутствии полуторных оксидов и  $MgO$  активность кислоты понижается, норма ее возрастает, а разложение ухудшается. Замена части фосфорной кислоты на серную влияет положительно. Примесь  $H_2SiF_6$  способствует разложению при повышенной температуре.

8 фигур, 3 таблицы, 12 библ.

УДК 620.197.3

**12. B. A. Калласт, Ю. Я. Меренди, Л. В. Мельникова, К. Д. Хельп, X. Я. Арро. — О механизме действия ингибиторов органического и неорганического происхождения (стр. 89)**

Исследование ингибиторных свойств хроматгексаметилендиамина (ХрГМДА), хроматциклогексиламина (ХрЦА), хромат калия и молибдатгексаметилендиамина (МоГМДА), молибдата натрия в нейтральных средах по стали и чугуна показали, что аминогруппа не является только носителем ингибирующего аниона ( $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ), а сама участвует в защите от коррозии.

В 0,1% растворах сульфата натрия и йодистого калия эффективность хромат- и молибдат-аминов примерно в два раза выше, чем соответственно у хромата калия или молибдата натрия.

В растворах МоГМДА защита чугуна от коррозии достигается в основном амино-группой, поскольку молибдат-ион не обеспечивает защиту чугуна от коррозии.

5 фигур, 3 таблицы, 7 библ.

**13. Э. Я. Талиметс. — О влиянии легирующих компонентов на механизм и кинетику высокотемпературной коррозии сталей в присутствии золы сланцев (стр. 97)**

Для изучения механизма и кинетики коррозии железа армко и сталей 12X1MФ, 1X18H9T, X25T в чистой сланцевой золе и в золе с добавкой 7%  $K_2SO_4$  или 5%  $KCl$  при температуре 800°C в данной работе используются методы построения поляризационных кривых и определения потери веса.

Доказано, что в чистой сланцевой золе и в золе с добавкой 7%  $K_2SO_4$  скорость коррозии уменьшается в ряду железо армко, 12X1MФ, 1X18H9T и X25T. В золе с добавкой 5%  $KCl$  железо армко устойчивее стали 12X1MФ, и 1X18H9T устойчивее X25T.

Дано некоторое объяснение механизма коррозии в золе сульфат- и хлорид-ионами.

Показано, что кинетика коррозионного процесса железа армко и стали 12X1MФ в золе приближенно описывается уравнением параболы общего вида. Кинетика коррозионного процесса сталей 1X18H9T и X25T приближенно подчиняется закону логарифмической зависимости. Коррозионный процесс всех испытанных сортов сталей в золе с увеличенным содержанием хлорид-иона приближается к линейной зависимости.

4 фигуры, 15 библи.

УДК 620.193.4

**14. Э. Х. Арумеев, Х. О. Вильбок, А. К. Сийрде, Л. М. Унт. — О высокотемпературной коррозии стали в присутствии сульфатов и оксидов серы (стр. 105)**

Представлены результаты исследовательской работы о высокотемпературной коррозии стали в присутствии сульфатов и  $SO_2$ ,  $SO_3$ . Коррозионные опыты проводились в атмосфере аргона. Реакция с  $SO_3$  с образованием сульфидов начинается при температуре около 400°C. В пределах температур 400—700°C в качестве побочного продукта образуется  $SO_2$ , начиная с температуры 700°C  $SO_3$  реагирует полностью, образуя оксиды и сульфид. Реакция между сульфатом калия и сталью начинается при температуре, примерно на 150° выше, чем такая же реакция в присутствии  $SO_3$ . При коррозии металла в присутствии сульфатов  $SO_2$  и  $SO_3$  в непрокорродировавшей стали содержание серы не увеличивается и прочность стали на растяжение не изменяется. Из этого следует, что скорость процесса диффузии является несущественной.

2 таблицы, 3 библи.

УДК 620.193.4

**15. Э. Х. Арумеев, Х. О. Вильбок, А. К. Сийрде, Л. М. Унт. — Образование и устойчивость сульфатоферратов (стр. 111)**

Представлены результаты по исследованию образования и устойчивости сульфатоферратов при реакции оксида железа (III) с сульфатами, хлоридами ( $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $CaSO_4$ ) и диоксидом или триоксидом серы. Исследования проводились в пределах температур 200—900°C, с содержанием в объемных процентах  $SO_2$  0,2—2% и  $SO_3$  0,3—6% в воздухе.

Показано, что сульфатоферраты калия образуются и устойчивы в пределах температур 200—750°C. С сульфатом кальция при данных условиях сульфатоферраты не образуются. Результаты работы позволяют объяснить начальную стадию образования отложений на поверхностях нагрева котлоагрегатов, работающих на сланцевом топливе.

1 фигура, 5 библи.



Цена 55 коп.