

Ep. 6.7
344

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 344

Сборник статей по
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
XXXIII

(Процессы и аппараты химической технологии
и технология неорганических веществ 1У)

Таллин 1973

Ep. 6.1

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 344

1973

УДК 66.048

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XXXIII

(Процессы и аппараты химической технологии
и технология неорганических веществ 1У)

Таллин 1973



УДК 66.015.23

Э.К. Рейтер, Э.К. Сийрде

НЕСТАЦИОНАРНАЯ МОДЕЛЬ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ

Количество жидкости, испарившейся с поверхности капли за время контакта с газовой фазой τ_k выражается уравнением

$$G = \int_0^{\tau_k} \beta_2 \cdot F \cdot [Y_p(T_{10}) - Y_2] d\tau. \quad (1)$$

Для процесса нестационарного испарения, протекающего при изменяющейся температуре поверхности T_{10} , интеграл от (1) имеет вид

$$G = \beta_2 \cdot F \cdot \tau_k \cdot \left(b_0 + b_1 \frac{\int_0^{\tau_k} T_{10} d\tau}{\tau_k} - Y_2 \right), \quad (2)$$

предполагающий линейности температурной зависимости концентрации насыщенных паров

$$Y_p = b_0 + b_1 \cdot T_{10} \quad (3)$$

и постоянство геометрических размеров капли. Для большинства процессов термовлажностной обработки воздуха в распылительных аппаратах принятые допущения оправданы.

Интегральный член в (2) выражает среднеинтегральную температуру поверхности капли \bar{T}_{10}

$$\frac{\int_0^{\tau_k} T_{10} d\tau}{\tau_k} = \bar{T}_{10}. \quad (4)$$

Эту нестационарную температуру поверхности капли можно вычислить численными методами [1]. Однако ввиду большой вычислительной работы, требующей использования ЭЦМ, применение изложенной модели ограничено.

В настоящей работе рассмотрен вывод T_{10} испаряющихся капель аналитическими методами. Для этого нестационарное испарение капли отождествлено с ее внутренней температур-

ной релаксацией, выраженной дифференциальным уравнением:

$$\rho_1 c_1 \frac{\partial T_1}{\partial \tau} = \lambda_1 \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) \right] \quad (5)$$

с начальными и граничными условиями

$$\text{при } \tau = 0 \quad T_1 = T_{1н}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{при } r = R \quad \beta_2 \cdot L_1 [Y_p(T_1) - Y_2] &= \alpha_2 (T_2 - T_1) + \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r}, \\ T_{10} = T_{20} = T_0(\tau), \quad Y_0 &= f(T_{10}), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{при } r = 0 \quad \frac{\partial T_1}{\partial r} = 0. \quad (8)$$

Уравнение (5) описывает изменение температуры испаряющейся капли, предполагая распространение тепла в ней только теплопроводностью жидкости. Увеличение теплоотдачи в капле, обусловленное циркуляционными потоками жидкости в ней, можно учесть использованием вместо физического коэффициента теплопроводности λ_1 коэффициента эффективной теплопроводности $\lambda_{1э}$ [2].

Для аналитического решения дифференциального уравнения (5) с краевыми условиями (6)–(8) и с учетом допущения (3) плотность паров жидкости в газе выражают через температуру газа и температуру адиабатического насыщения T_m (температуру мокрого термометра)

$$Y_2 = \frac{\alpha_2}{\beta_2 L_1} \cdot (T_m - T_2) + b_0 + b_1 \cdot T_m. \quad (9)$$

После замены плотности Y_2 в граничном условии (7) выражением (9) и перегруппировки в нем, рассматриваемое условие записывается

$$-\lambda_1 \cdot \frac{\partial T_1}{\partial r} = (\alpha_2 + \beta_2 \cdot L_1 \cdot b_1) \cdot (T_{1к} - T_1), \quad (10)$$

учитывая при этом, что по окончании процесса температурной релаксации капля принимает температуру мокрого термометра.

Таким образом, задача нестационарного испарения капель приведена к форме уравнения нестационарной теплопроводности с граничными условиями третьего рода, где вместо коэффициента теплоотдачи α_2 внесен комплекс $(\alpha_2 + \beta_2 \cdot L_1 \cdot b_1)$, учи-

тывающий испарение жидкости с поверхности капель. Полученную задачу решают классическими методами [3].

Безразмерная температура поверхности испаряющейся капли выражается

$$\Theta = \frac{T_{10}(\tau) - T_{1H}}{T_{1K} - T_{1H}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot Fo), \quad (II)$$

где
$$B_n = \frac{2 \cdot \sin \mu_n \cdot (\sin \mu_n - \mu_n \cdot \cos \mu_n)}{\mu_n \cdot (\mu_n - \sin \mu_n \cdot \cos \mu_n)}, \quad (I2)$$

$$Fo = \frac{\lambda_1 \cdot \tau}{c_1 \cdot \rho_1 \cdot R^2}, \quad (I3)$$

μ_n - корни характеристического уравнения

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{1}{Bi_M - 1} \cdot \mu, \quad (I4)$$

Bi_M - модифицированный критерий Био для процесса испарения с поверхности капель

$$Bi_M = \frac{(\alpha_2 + \beta_2 \cdot L_1 \cdot b_1) R}{\lambda_1}. \quad (I5)$$

Изучение уравнения (II) показывает, что с увеличением Fo все члены бесконечной суммы в нем, начиная со второго, становятся пренебрежимо малыми по сравнению с первым и решение представляется только через первый член ($n = I$, регулярный режим). С применением методов теории регулярного теплового режима выведена связь между безразмерным временем температурной релаксации испаряющейся капли Fo_c и критерием Bi_M в виде

$$Fo_c = \frac{1}{Bi_M (1 - 0,219 \cdot Bi_M)}, \quad (I6)$$

позволяющая приближенно оценивать время релаксации испаряющейся капли жидкости.

Таким образом, среднеинтегральную температуру, входящую в модель испарения капли (2), можно найти путем интегрирования решения (II)

$$\bar{T}_{10} = T_{1K} - (T_{1K} - T_{1H}) \frac{Bi_1}{\mu_1 \cdot Fo} \cdot [1 - \exp(-\mu_1 \cdot Fo)]. \quad (I7)$$

Вычисление количества испарившейся жидкости с использованием полученной модели (G_1) проводилось в пределах вре-

мени температурной релаксации капле ($d = 1$ мм) в условиях свободного падения их при различных значениях ΔT_1 и параметрах воздуха.

Т а б л и ц а I

Исходные данные и результаты вычисления

№	$T_{ин}$	ΔT_1	T_2	$Y_2 \cdot 10^6$	$G_1 \cdot 10^5$	$G_2 \cdot 10^5$	$\frac{G_1}{G_2}$
I	20	2	40	11,7	1,43	1,41	1,015
2	28	2	100	2,4	4,12	4,04	1,021
3	30	2	110	3,1	4,40	4,29	1,023
4	20	5	40	16,6	0,850	0,838	1,013
5	20	5	50	12,4	1,05	1,62	1,017
6	20	5	60	8,3	2,40	2,35	1,020
7	20	5	70	4,3	3,15	3,09	1,020
8	28	5	100	8,8	3,48	3,40	1,023
9	30	5	110	10,0	3,70	3,61	1,025
10	28	38	100	21,3	2,43	2,36	1,028
11	30	10	110	23,3	2,54	2,46	1,031

Результаты вычислений представлены в таблице I и сопоставлены с уменьшением массы капли (G_2) согласно уравнению (I), которое решено методом численного интегрирования при тех же условиях.

Хорошее совпадение результатов обоих расчетных схем подтверждает, что аналитическое решение вида (II) при $n = 1$ дает точность, вполне удовлетворяющую требованиям инженерного расчета распылительной аппаратуры.

Обозначения

- T — температура °C,
- Y — концентрация пара жидкости в газе г/см³,
- α — коэффициент теплоотдачи кал/см².сек °C,
- β — коэффициент массоотдачи см/сек,
- F — площадь поверхности капли см²,
- τ — время сек,
- r — расстояние от центра капли,
- R — радиус капли см,

- λ - коэффициент теплопроводности среды кал/см²·сек·°С,
 c - удельная теплоемкость среды кал/г·°С,
 ρ - плотность среды г/см³,
 L - теплота испарения жидкости кал/г,
 G - количество жидкости г.

Индексы

- 1 - для жидкой фазы,
2 - для газовой фазы,
0 - для межфазной поверхности,
р - при насыщении,
н - в начале процесса,
к - в конце процесса.

Л и т е р а т у р а

1. Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 319, 9, 1972.
2. Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Сб. "Тепло- и массоперенос" Изд. "Наукова Думка", Киев, т. 2 1972.
3. А.В. Лыков. Теория теплопроводности. Госиздат технико-теоретической литературы, Москва, 1979, 1952.

E.Reiter, E.Siirde

Unsteady Model of Evaporation of Drops

S u m m a r y

A model of the evaporation of pure liquid drops has been described. The changing surface temperature of the drops during contact time has been taken into account.

УДК 66.069.82

Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде

О МЕХАНИЗМЕ ТЕПЛО-МАССООБМЕНА В ФОРСУНОЧНЫХ
КАМЕРАХ

Процессы тепло-массообмена, протекающие в форсуночных камерах установок кондиционирования воздуха, отличаются нестационарностью температур испаряющихся капель [1,2]. Поэтому упрощенные представления о механизме этого процесса и сделанные на их основе выводы могут не подтверждаться результатами опытов. Так, например, многими экспериментаторами установлено несоблюдение соотношения Льюиса (L) [1,3,4], вычисляемого с предположением противоточной схемы движения потоков [3].

В настоящей работе механизм тепло-массообмена в распылительных аппаратах изучается с помощью математической модели, основанной на методе расчета нестационарного испарения с поверхности капель.

По данной модели температурный и концентрационный профиль воздуха по длине аппарата вычисляется итерационным методом. В первом приближении, исходя из предполагаемого направления процесса, эти профили задаются.

Разделив дождевое пространство камеры на конечное число равных элементарных объемов, изменение количества тепла и влагосодержания воздуха в каждом элементе вычисляют по формулам:

$$\Delta Q = \sum_{p=1}^P \sum_{f=1}^F \alpha_{p,f} \cdot F_{p,f} \cdot (T_r - T_{p,f})$$

$$\Delta G = \sum_{p=1}^P \sum_{f=1}^F \beta_{p,f} \cdot F_{p,f} \cdot (Y_{p,f} - Y_r)$$

Поверхность контакта определяется по уравнению

$$F_{p,f} = F_f \cdot \Delta \tau_{p,f},$$

в котором скорость образования поверхности капель соответствующей фракции F_f вычисляется по полуэмпирической функции распределения поверхностей капель по размерам [5]. Конечно — разностная схема вычисления нестационарной температуры поверхности испаряющейся капли в случае постоянных параметров газового потока приведена в работе [6]. Эти же расчетные формулы применяются в данном случае в пределах небольшого промежутка времени $\Delta \tau$, в течение которого движение капли принимается равномерным. При этом, система уравнений движения капли в газе

$$m \cdot \frac{du_{kx}}{d\tau} = \pm \frac{\pi D^2}{8} \cdot \rho_r \cdot (u_r - u_{kx})^2 \cdot f_1$$

$$m \cdot \frac{du_{ky}}{d\tau} = -mg \pm \frac{\pi D^2}{8} \cdot \rho_r \cdot u_{ky}^2 \cdot f_2$$

при начальных условиях

$$u_{kx} = u_{kx0} \quad \text{и} \quad u_{ky} = u_{ky0} \quad \text{при} \quad \tau = 0$$

решают методом Рунге-Кутты.

Изменение температуры и влагосодержания воздуха в данном элементе вычисляют по формулам

$$\Delta T = \frac{\Delta G}{V \cdot \rho_r \cdot c_r}$$

$$\Delta X = \frac{\Delta G \cdot 10^3}{V \cdot \rho_r}$$

Средняя температура воды в поддоне аппарата определяется из теплового баланса системы

$$T_{B2} = T_{B1} + \frac{\sum_{z=1}^z \Delta Q^z - r \sum_{z=1}^z \Delta G^z}{G \cdot c_B}$$

Вычисленное по изложенной схеме изменение состояния воздуха по длине аппарата принимается исходным для следующего приближения. Расчетами установлено, что практически постоянный профиль температур и концентраций воздуха достигается после 3-4 итерации. Моделирование процесса проводилось на ЭЦВМ "Минск-22".

Расчеты проведены на базе типовой двухрядной форсуночной камеры, оснащенной механическими центробежными форсунка-

ми (производительность $G_B = 360$ л/час, диаметр выходного отверстия $d = 5$ мм). Форсунки первого ряда распыливают воду попутно потоку воздуха (скорость потока $u_r = 2,5$ м/сек), а второго - навстречу ему, плотность орошения от 0,39 до 1,44 кг/кг. В распыле выведено 5 фракций (средний диаметр от 0,16 до 1,76 мм).

Т а б л и ц а I

Исходные данные и результаты расчетов

№	Начальные параметры			Конечные параметры			α/β расчетное	Параметр T_0 [°]	α/β опытное [7]
	T_{r1}	χ_1	$T_{в1}$	T_{r2}	χ_2	$T_{в2}$			
1	30	9,5	40	30,8	20,8	35,5	0,051	1,91	0,09
2	30	9,5	25	26,0	14,1	23,8	0,498	0,55	0,45
3	30	9,5	15	22,7	10,9	15,6	0,098	-0,36	0,50
4	30	9,5	5	19,2	8,87	6,9	0,63	-1,27	0,30
5	22,9	8,7	5	15,2	8,13	6,52	0,96	-1,59	0,28
6	10	4,2	30	13,1	8,32	25,6	0,19	6,0	0,22
7	35	18,1	5	23,9	13,7	8,67	0,24	-2,34	0,26
8	30	9,5	25	23,5	16,9	24,0	0,32	0,55	0,45

В таблице I представлены исходные данные и результаты расчетов (коэффициенты тепло- и массообмена вычислены по формулам противоточной схемы). Приведены также значения соотношения L в зависимости от температурного параметра T_0 [7].

Из приведенных данных выясняется, что соотношение L близко к теоретическому в опытах, начальные условия которых отвечают самым крайним значениям параметра T_0 . В этих случаях изменение температуры воды мало влияет на направление процесса и поэтому он протекает как бы при неизменной температуре поверхности капель. Изотермичность поверхности испарения характерна и для адиабатического процесса, в котором соблюдение соотношения L доказано теоретически и экспериментально [8].

В большинстве рассмотренных случаев, однако, соотношение L не соблюдается. Так как расчет коэффициентов отдачи для аппарата проводят здесь, как и в статье [7] по противоточной схеме, которая не соответствует действительному рас-

пределению температур, то вывод соотношения L по этим коэффициентам имеет формальный характер. Следует отметить, что моделирование процессов форсуночной камеры с применением описанного алгоритма основывается на поверхностных коэффициентах отдачи, соответствующих соотношению Льюиса.

Обозначения

- T - температура $^{\circ}\text{C}$,
 Y - влагосодержание $\text{г}/\text{см}^3$,
 X - влагосодержание $\text{г}/\text{кг}$,
 α - коэффициент теплоотдачи $\text{кал}/\text{см}^2\text{сек}^{\circ}\text{C}$,
 β - коэффициент массоотдачи $\text{см}/\text{сек}$,
 F - поверхность контакта см^2 ,
 u - линейная скорость $\text{см}/\text{сек}$,
 V - расход воздуха $\text{см}^3/\text{сек}$,
 G - расход воды $\text{г}/\text{сек}$,
 D - диаметр капли см ,
 m - масса капли г ,
 ρ - плотность среды $\text{г}/\text{см}^3$,
 c - удельная теплоемкость среды $\text{кал}/\text{г}^{\circ}\text{C}$,
 r - теплота испарения $\text{кал}/\text{г}$,
 f - коэффициент сопротивления,
 L - соотношение Льюиса, $L = \alpha/\beta$,
 T_0 - температурный параметр, $T_0 = \frac{T_{в1} - T_{м1}}{T_{г1} - T_{м1}}$.

Индексы

- 1 - входная величина,
 2 - выходная величина,
 $в$ - для воды,
 $г$ - для воздуха,
 $м$ - для мокрого термометра,
 x, y - направления осей,
 p - номер форсунки,
 f - номер фракции,
 z - номер элемента,
 $к$ - для капли.

Л и т е р а т у р а

1. Е.Е. Карпис. Кондиционирование воздуха. Сб. трудов НИИ сан.техн., № 6, 5, 1960.
2. Е.С. Курнлев. Труды ЛТИХП, Пищепромиздат, т.4, 67, 1953.
3. Л.М. Зусманович. Кондиционирование воздуха. Сб. трудов НИИ сан.техн., № 15, 82, 1963.
4. Е.Е. Карпис. Кондиционирование воздуха. Сб. трудов НИИ сан.техн., № 15, 68, 1963.
5. Н. Треш. Вопросы ракетной техники, т.28, № 4, 108, 1955.
6. Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 319, 9, 1972.
7. О.Я. Кокорин. Кондиционирование воздуха. Сб. трудов НИИ сан. техн., № 27, 28, 1969.
8. А. Гоголин, Холодильная техника, № 1, 20, 1960.

E.Reiter, L.Pikkov, E.Siirde

About Mechanism of Heat and Mass

Transfer in Spray Columns

S u m m a r y

A method for calculating the parameters of interacting contact phases in spray columns has been presented. The results of modelling are compared with literature data on these columns.

УДК 532.54

А.А. Трейманн, Э.К. Сийрде

О ВЛИЯНИИ ВОЛНООБРАЗОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ
ЗАХЛЕБЫВАНИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ КОЛОННАХ

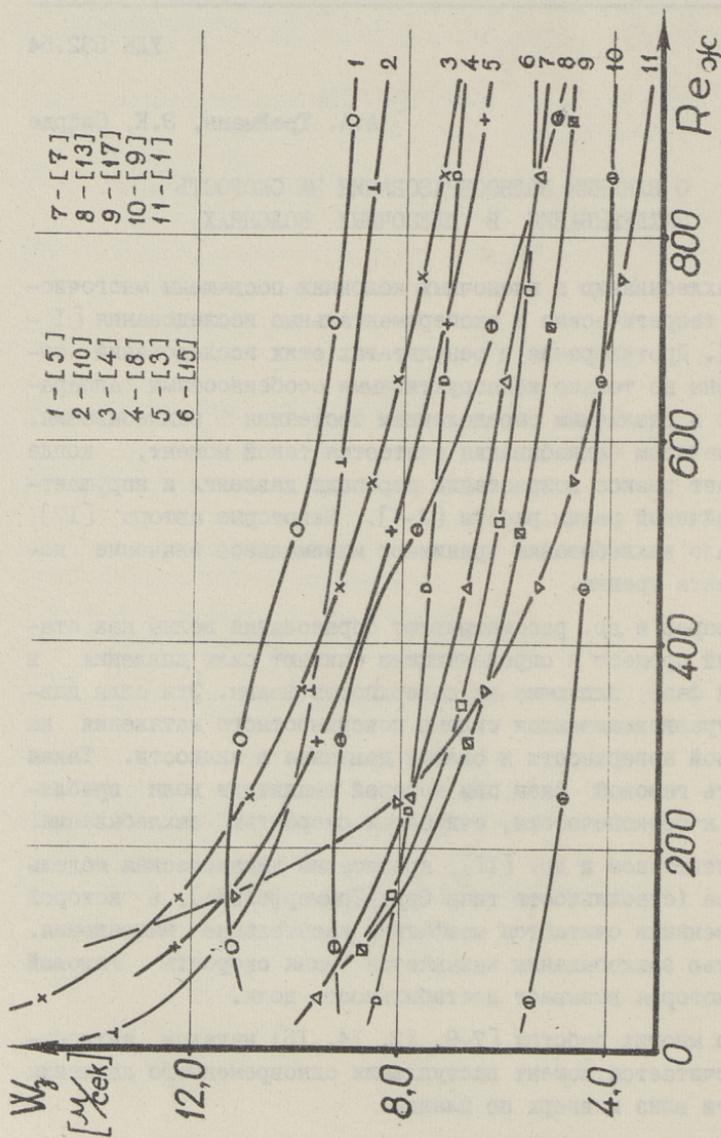
Захлебыванию в пленочных колоннах посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования [1 – 15, 17]. Противоречия в результатах этих исследований обусловлены не только конструктивными особенностями аппаратов, но и различным определением состояния захлебывания. Часто началом захлебывания считается такой момент, когда наступает резкое возрастание перепада давления и нарушается устойчивый режим работы [2–4]. Некоторые авторы [17] за начало захлебывания принимают минимальное значение коэффициента трения.

Шеарер и др. рассматривают образования волны как статический процесс и определяющими считают силы давления в газовой фазе, влияющие на поверхность волны. Эти силы давления уравновешиваются силами поверхностного натяжения на межфазной поверхности и силами давления в жидкости. Такая скорость газовой фазы, при которой амплитуда волн приближается к бесконечности, считается скоростью захлебывания.

Джеймсоном и др. [11], предложена динамическая модель процесса (стабильность типа Орра–Соммерфельда), в которой существенными считаются межфазные касательные напряжения. Скоростью захлебывания называется такая скорость газовой фазы, которая вызывает нестабильность волн.

Во многих работах [7–9, 12, 14, 15] началом захлебывания считается момент наступления одновременного движения жидкости вниз и вверх по пленке.

Разное понимание явления захлебывания обуславливает разнообразие расчетных формул для определения скорости за-



Фиг. 1. Скорость захлебывания (W_s) в зависимости от критерия $Re_{жс}$ для системы вода-воздух по данным различных авторов.

захлебывания. Рассчитанные по этим формулам скорости захлебывания приведены на фиг. 1. Как видно из фиг. 1, расхождение по скорости захлебывания, у различных авторов, очень большое. Изменение отдельных физико-химических параметров газа и жидкости в различной мере влияет на численные значения скорости захлебывания в формулах отдельных авторов.

Кроме плотности орошения и физико-химических параметров потоков на скорость захлебывания заметно влияют конструктивные особенности пленочных аппаратов. Устройство подвода и отвода жидкости сильно влияет на скорость захлебывания, им и объясняются существенные расхождения в результатах различных авторов. По общему мнению диаметр трубы не оказывает влияния, в случае если он достаточно большой ($d > 25$ мм) [6, 8, 13]. Влиянию длины колонны на скорость захлебывания до сих пор уделено очень мало внимания. Так как это представляет большой практический интерес, то мы пытались, в основном, уточнить именно этот вопрос.

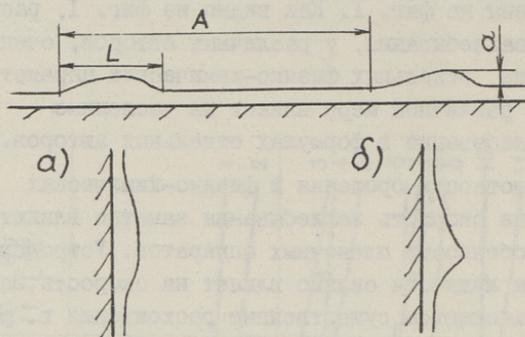
Аппаратура и методика опытов

При проведении опытов использовали установку, схема которой приведена в статье [16]. Так как целью являлось также измерение влияния длины трубы на скорость захлебывания, то при опытах применялись трубы различной длиной 0,5, 1,0 и 1,5 м. Физико-химические свойства использованных систем и методика опытов даны в статье [16].

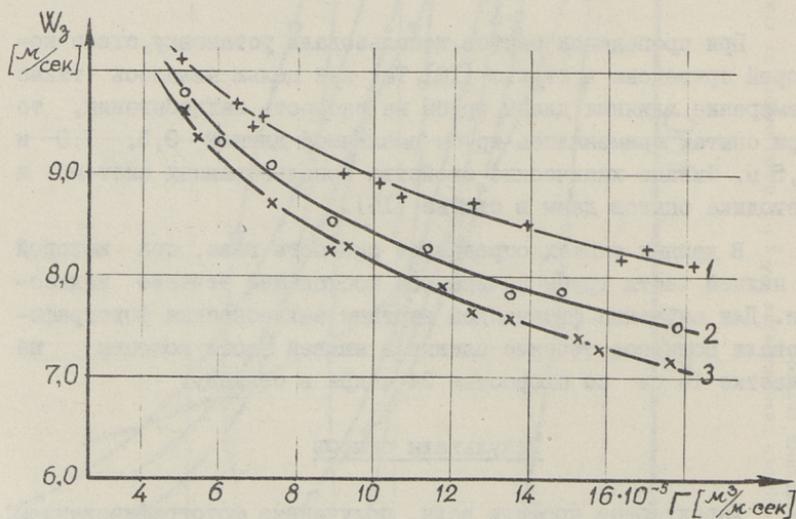
В данных опытах определяют скорость газа, при которой в нижней части трубы начинается восходящее течение жидкости. Для изучения физической картины захлебывания фотографировали волновое течение пленки в нижней части колонны на участке 16 см со скоростью 24 кадра в секунду.

Результаты опытов

Характерные профили волн, полученные фотографированием, представлены на фиг. 2. По полученным фотографиям измерили длину полуволны (L), амплитуду (d) и скорость движения (W_b) волн.



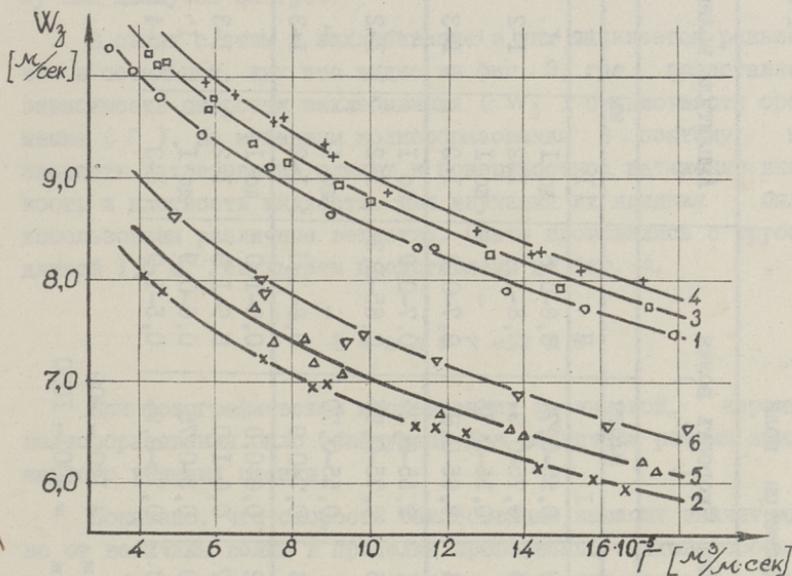
Фиг. 2. Параметры и характерные профили волн.



Фиг. 3. Скорость захлебывания (W_3) в зависимости от плотности орошения (Γ) с длиной опытной трубы:
 1 - 0,5 м; 2 - 1,0 м; 3 - 1,5 м,

При всех изученных трех длинах опытной трубы были обнаружены одинаковые закономерности волнового течения пленки.

В пределах скорости газа до ~ 5 м/сек поверхность пленки была почти гладкая. Были заметны только одиночные, с очень маленькой амплитудой волны ($d < 0,5$ мм). Появлялись они очень редко. С увеличением скорости газа (W_r) 5–7 м/сек можно было заметить две разные области ламинарного течения пленки в зависимости от критерия Рейнольдтса жидкости ($Re_{ж}$).



Фиг. 4. Скорость захлебывания (W_3) в зависимости плотности орошения (Γ) для следующих систем.

1. Вода - воздух.
2. Гексан - воздух.
3. 36% глицерин - вода - воздух.
4. 54% глицерин - вода - воздух.
5. 90% этиловый спирт - вода - воздух.
6. 52% этиловый спирт - вода - воздух.

При этом границей являлось значение $Re_{ж} = 300 \div 500$. При меньших значениях $Re_{ж}$ было обнаружено много маленьких волн (типа d на фиг. 2) с амплитудой до 1 мм и расстоянием между волнами (A) 40–60 мм. При больших значениях $Re_{ж}$ появляются уже более крупные волны с амплитудой 1–

Т а б л и ц а I

П а р а м е т р ы в о л н

Длина трубы	Скорость газа (w_r)	Длина полуволны (L)		Скорость волны (w_b)	Амплитуда волны (μ)		Число волн на 160 мм
		мм	мм		мм	мм	
0,5	4 - 7	I	II	I	I	I	I
		6-10	6-10	0,55-0,7	до I	I	2-3
		8-12	9-14	0,75-0,9	I-2	I-2	0,01
		8-12	-	0,55-0,75	до I	-	3-4
1,0	7 - 9	9-13	10-14	0,65-0,8	I-2	I-3	0,02
		6-10	6-11	0,55-0,75	до I	I	2-3
		8-12	9-15	0,75-0,95	I-2	I-2	0,02
		5-10	-	0,55-0,70	до I	-	4
1,5	4 - 6	8-12	9-16	0,7-0,9	I-2	I-3	0,05
		6-10	9-12	0,6-0,8	до I	I	2-3
		8-14	10-17	0,8-1,0	I-2	I-3	0,2
		6-10	6-10	0,5-0,75	до I	I	2
2-4	6 - 8	10-20	10-20	0,75-0,9	I-3	I-4	0,5

Примечание: I - Re_ж = 100 - 400
 II - Re_ж = 400 - 1000

3 мм и расстоянием между ними 150–200 мм, но профиль волны останется типа α . При дальнейшем увеличении скорости газа до начала захлебывания профиль волны заметно изменяется, становится типа δ и скорость движения волн уменьшается. Изложенная выше общая картина волнообразования, а также влияние длины трубы численно иллюстрируются в сводной таблице I. Из таблицы I видно, что при умеренных скоростях газа (4–6 м/сек) в трубе 1,5 м волны по амплитуде (α) и по длине полуволн (L) больше чем в остальных трубах и поэтому они движутся быстрее.

В связи с этим и захлебывание в них начинается раньше, чем в остальных, как это видно из фиг. 3, где представлена зависимость скорости захлебывания (W_3) от плотности орошения (Γ). На механизм волнообразования и поэтому на скорость захлебывания влияют и поверхностное натяжение, вязкость и плотность жидкости. Для изучения их влияния были использованы различные вещества. Опыт проводился с трубой длиной 1,0 м. Результаты представлены на фиг. 4.

З а к л ю ч е н и е

При фотографическом исследовании физической картины волнообразования было обнаружено два различных режима ламинарного течения пленки.

Показано, что скорость захлебывания зависит значительно от величины волны в пределах проведенных опытов, особенно при больших плотностях орошения. Величина волны и, следовательно, скорость захлебывания зависят от длины трубы.

Л и т е р а т у р а

1. П.Л. Капица. Ж. Э.Т.Ф., 18,19, 1948.
2. Ю.А. Авдониц, В.М. Олевский, Д.М. Попов. Труды ГИАП. Процессы и аппараты, 87, вып. I, часть 2, 1969.
3. В.А. Малюсов, Н.М. Жаворонков, Н.А. Малафеев, Р.Н. Ромейков. Хим. пром., №7, 53, 1962.

4. Ю.И. Дытнерский, Г.С. Борисов, Б.Г. Лукьянов, С.В. Музман. Хим. машиностр., №6, 18, 1963.
5. А.В. Соловьев, Е.И. Преображенский, П.А. Семенов. Хим. пром., № 8, 601, 1966.
6. H. Verschoor. Inst. Chem. Eng., 16, 66 (1938).
7. G.F. Hewitt, G.B. Wallis. Symp. on Multi-Phase Flow, Philadelphia, 62 (1963).
8. R. Clift, C.L. Pritchard, R.M. Nedderman. Chem. Eng., Sci., 21, 1, 87 (1966).
9. G.L. Shires, A.R. Pickering. Symp. on Two-Phase Flow, Exeter, 21-23 June 1965, vol. 2., B 501.
10. K. Feind. V.D.I. Forschungsheft, (1960).
11. A.G. Cetinbudaklar, G.J. Jameson. Chem. Eng. Sci., 24, 1669 (1969).
12. F.P. Staithorp, R.S.W. Batt. Trans. Instn. Chem. Engrs., 45, 9, 372 (1967).
13. C.J. Shearer, J.F. Davidson. J. Fluid Mech. 22, 2, 321 (1965).
14. E.Q. Bashforth, I.B.P. Fraser, H.P. Hutshison, R.M. Nedderman. Chem. Eng. Sci., 18, 1, 41 (1963).
15. Т. Ийима, Т. Кузуока. Chem. Eng. (Japan), 31, 12, 1240 (1967).
16. А.А. Трейманн, Э.К. Сийрде. См. наст. сб., стр. 25.
17. С.С. Кутателадзе, Ю.Л. Сорокин. Сб. ст. Вопр. теплодачи и гидр. двухфазных сред., Государственное энергетическое издательство, 315, 1961.

The Influence of Wave Formation on the Flooding
Point in Wetted-Wall Columns

S u m m a r y

The mechanism of flooding and the influence of the test tube's length on the flooding point has been studied.

УДК 532.613.5

А.А. Трейманн, Э.К. Сийрде

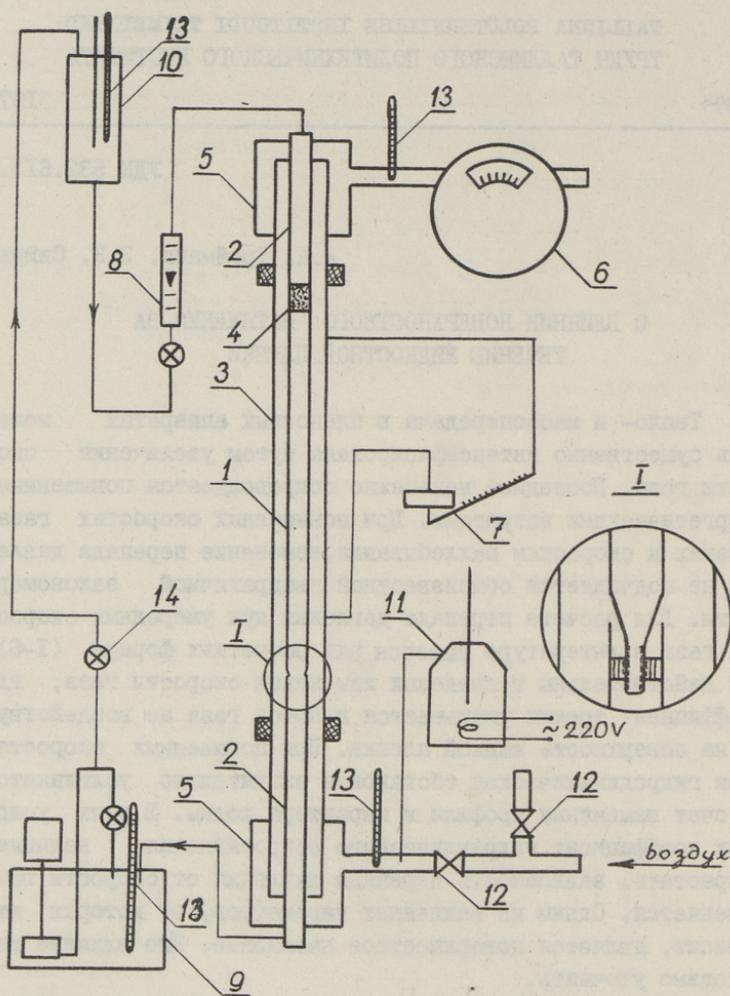
О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА
ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ПЛЕНКИ

Тепло- и массопередача в пленочных аппаратах может быть существенно интенсифицирована путем увеличения скорости газа. Последнее неизбежно сопровождается повышенными энергетическими затратами. При повышенных скоростях газа, близких к скоростям захлебывания, изменение перепада давления не подчиняется общеизвестной квадратичной закономерности. Для расчета перепада давления при умеренных скоростях газа в литературе имеется ряд расчетных формул (I-6). Они действительны в пределах изменения скорости газа, где коэффициент трения уменьшается и поток газа не воздействует на поверхность жидкой пленки. При повышенных скоростях газа гидродинамическая обстановка значительно усложняется за счет изменения профиля и характера волны. В этих условиях коэффициент гидравлического сопротивления начинает возрастать, зависимость перепада давления от скорости газа изменяется. Одним из важнейших параметров, от которых это зависит, является поверхностное натяжение. Его влияние необходимо уточнить.

Аппаратура и методика опытов

Для проведения опытов была построена установка, схема которой представлена на фиг. I. Основные размеры установки и условия опытов приведены в таблице I.

Для уменьшения влияния концевых эффектов на подачу жидкости в опытную трубу была использована двойная тонкая сетка, жидкость отводили через щель шириной 2 мм (см. фиг. I, вид I). Этой цели служили и стабилизирующие части перед



Фиг. 1. Схема опытной установки.

1 - опытная труба; 2 - стабилизирующая часть; 3 - внешняя труба; 4 - двойная сетка; 5 - промежуточный бак; 6 - газовый счетчик; 7 - наклонный манометр; 8 - ротаметр; 9 - термостат; 10 - стабилизирующий бак; 11 - бак насыщения; 12 - вентили; 13 - термометр; 14 - краны.

Т а б л и ц а 1

Условия опыта

№	Наименование	Размерность	Пределы изменения
1.	Диаметр внутренней трубы	мм	22,5
2.	Диаметр внешней трубы	мм	46,7
3.	Длина трубы	м	1,0
4.	Длина нижней стабилизирующей части	мм	850
5.	Длина верхней стабилизирующей части	мм	500
6.	Температура жидкости и воздуха	°C	17-22
7.	Плотность орошения	м ³ /м ² ·сек	0,00005-0,0003
8.	Критерий $Re_{ж}$ для жидкости		20-1500
9.	Критерий $Re_{г}$ для воздуха		5500-25000

вводом и выводом воздуха из опытной трубы. При проведении опытов фиксировалась определенная плотность орошения и постепенно увеличивали скорость газа до тех пор, пока жидкость из нижней части начинала подниматься вверх. В качестве жидкой фазы применялись растворы, физико-химические свойства которых приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

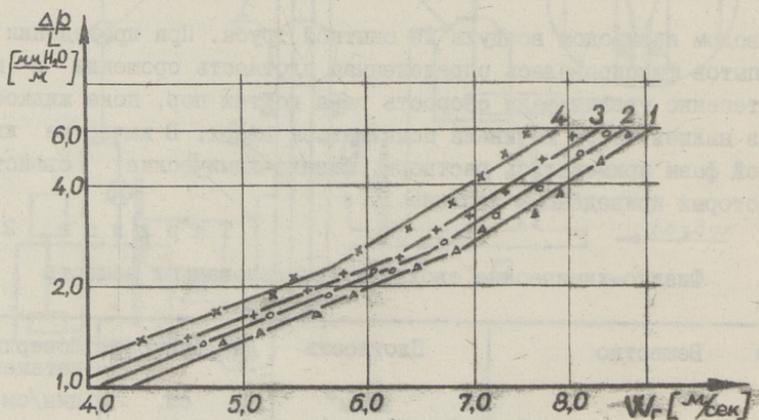
Физико-химические свойства использованных веществ

№	Вещество	Плотность кг/м ³	Дин. вязкость сп	Поверхн. натяжение дин/см
1.	Вода	998	1,0	72,8
2.	90 % этиловый спирт-вода	820-829	1,73-1,93	23,7-23,8
3.	52 % этиловый спирт-вода	904-917	3,19-3,29	29,2-29,5
4.	54 % глицерин-вода	1137-1143	7,19-7,42	71,0-71,1
5.	36 % глицерин-вода	1089-1090	2,94-2,99	71,8
6.	Гексан	670-671	0,348-0,351	19,7

При опытах регистрировали: температуру жидкости и воздуха перед вводом и после отвода из опытной трубы, расход жидкости и газа и перепад давления. При каждой серии опытов определили плотность, вязкость и поверхностное натяжение раствора. Для наблюдения волн пленку фотографировали при различных высотах трубы и при разных скоростях газа. Для определения перепада давления были предварительно измерены сопротивления сухих труб. Скорость газа была рассчитана на основе эквивалентного диаметра трубы, при котором толщина пленки была рассчитана по Нуссельдту.

Результаты опытов

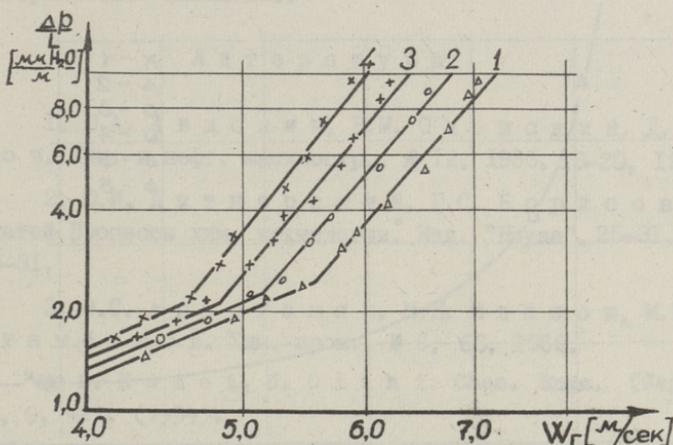
Для обсуждения результатов эксперимента были составлены для каждой исследованной системы графические зависимости перепада давления на единицу длины ($\Delta p/L$) от ско-



Фиг. 2. Перепад давления ($\Delta p/L$) в зависимости от скорости воздуха (W_r) для системы вода - воздух.

1. $Re_{ж} = 184$; 2. $Re_{ж} = 407$; 3. $Re_{ж} = 631$; 4. $Re_{ж} = 895$.

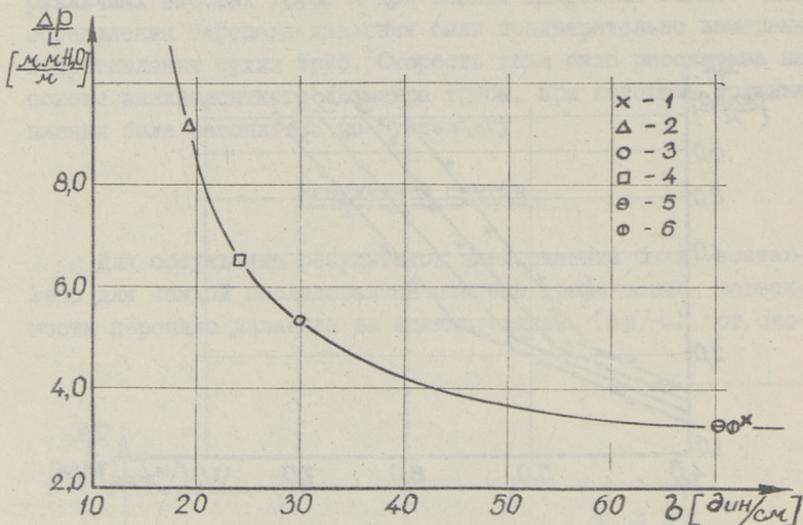
рости газа (w_r). Для двух характерных систем данные зависимости представлены на фиг. 2 и 3, где четко выражены две различные области изменения ($\Delta p/L$) от (w_r).



Фиг.3. Перепад давления ($\Delta p/L$) в зависимости от скорости воздуха (w_r) для системы 90% этиловый спирт - вода - воздух.
 1. $Re_{ж} = 159$; 2. $Re_{ж} = 270$; 3. $Re_{ж} = 387$; 4. $Re_{ж} = 458$.

Первый режим подчиняется закономерностям течения ламинарной жидкой пленки и турбулентной газовой фазы, второй режим характеризуется появлением одиночных крупных волн. Точки перегиба на фиг. 2 и 3 соответствуют точкам подвисания. Во втором режиме газовая фаза значительно влияет на характер волнового течения пленки. Как это следует из фотографий и из приведенных здесь фиг. 2 и 3, характер волнового течения и, следовательно, перепад давления заметно зависят от

поверхностного натяжения жидкости. На фиг. 4 представлена зависимость перепада давления от поверхностного натяжения для различных исследуемых систем, при постоянной толщине пленки и скорости газа.



Фиг. 4. Перепад давления ($\Delta p/L$) в зависимости от поверхностного натяжения (δ) для следующих систем:
 1. вода - воздух; 2. гексан - воздух; 3. 90% этиловый спирт - вода - воздух; 4. 52% этиловый спирт - вода - воздух; 5. 36% глицерин - вода - воздух; 6. 54% глицерин - вода - воздух.

При сравнении фигур 2 и 3 в режиме подвисяния выясняется, что угол наклона зависимости ($\Delta p/L$) от (w_r) в значительной мере определяется поверхностным натяжением и толщиной пленки жидкости. Особенно четко это выявляется в системах с малым поверхностным натяжением (15-40 дин/см), как видно из фиг. 4.

З а к л ю ч е н и е

Исследовано влияние газовой фазы на жидкостную пленку при скоростях газа, близких к скорости захлебывания.

Показано, что для систем с малым поверхностным натяжением одним из параметров, влияющих на характер волнообразования и, следовательно, на перепад давления, является поверхностное натяжение.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.А. Авдонин, В.М. Олевский, Д.М. Попов. Хим. и нефт. машиностр., № 12, 1965, 16-20, 1965.

2. Ю.И. Дытнерский, Г.С. Борисов. Сб. статей "Процессы хим. технологии." Изд. "Наука", 25-31, 1965. 25-31.

3. Э.С. Арустамян, М.Е. Иванов, М.К. Рустамбеков. Хим. пром., № 6, 68, 1969.

4. S. Kamei, J. Oishi. Chem. Engn. (Japan), 18, 9, 421, (1954).

5. В.А. Малюсов, Ч.М. Жаворонков, Н.А. Малафеев, Р.Н. Ромейков. Хим. пром., № 7, 519, 1962.

6. Ю.Х. Рюнкля, Э.К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 283, 39, 1969.

A.Treimann, E.Siirde

The Influence of Surface Tension on the Liquid Film Flow

S u m m a r y

Influence of gas flow on the liquid film at gas velocities near the flooding point is investigated. The experimental data are presented graphically in the form of pressure drop vs. surface tension.

УДК 532.54

Р.Л. Рейле, Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде

МИНИМАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ОРОШЕНИЯ ПРИ ОДНОФАЗНОМ
 ПЛЕНОЧНОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ (В ОТСУТСТВИИ
 ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА)

Необходимым условием для нормальной работы пленочного аппарата является наличие стабильной жидкостной пленки. Для сохранения последней требуется плотность орошения (Γ) больше некоторой минимальной ($\Gamma''_{\text{мин}}$).

Вопросы, связанные с определением момента обрыва пленки, т.е. $\Gamma''_{\text{мин}}$, пока недостаточно изучены.

Эмпирическое уравнение для расчета $\Gamma''_{\text{мин}}$ [1] справедливо лишь в ограниченных условиях, поэтому представляет интерес теоретическое решение проблемы.

В. Мургатройд [2,3], исходя из равновесия сил на месте обрыва пленки вывел уравнение:

$$\Gamma''_{\text{мин}} = 1,69 \left(\frac{\nu}{g} \right)^{\frac{1}{5}} \left[\frac{\sigma}{\rho} (1 - \cos \theta) \right]^{\frac{3}{5}}, \quad (1)$$

где физическое значение краевого угла смачивания θ не известно.

Так как $\theta \neq \theta_{\text{см}}$ [4], то Е.Рукенштейном [5] введено понятие динамического угла смачивания $\theta_{\text{дин}}$, причем при обрыве пленки $\theta_{\text{дин}} < \theta_{\text{см}}$. В результате полученное им уравнение отличается от уравнения Мургатройда (1) лишь появлением неизвестной постоянной α :

$$\Gamma''_{\text{мин}}^* = \frac{\Gamma''_{\text{мин}}}{(\alpha)^{\frac{1}{5}}}. \quad (2)$$

Из вышеприведенного следует, что надежного пути для определения минимальной плотности орошения не существует. Целью данной работы было выяснение возможностей применения теоре-

тически обоснованного уравнения Мургатройда (I) для расчета $\Gamma_{\text{мин}}''$.

Экспериментальное исследование проводилось на наружной поверхности вертикальных труб из нержавеющей стали ($d = 0,020$ м), стекла ($d = 0,016$ м) и винипласта ($d = 0,022$ м).

$\Gamma_{\text{мин}}''$ определялось постепенным уменьшением плотности орошения. Искусственным возмущением для фиксирования точки обрыва пленки применяли кратковременную струю воздуха, направленную перпендикулярно на текущую пленку и разрывающую пленку жидкости на участке $\#$. В опытах использовали воду и растворы этилового спирта (10, 20 и 30 вес. %). Данные о пределах изменения физико-химических свойств жидкостей приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Пределы изменения физико-химических свойств жидкостей

Плотность	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	0,948 - 1,0
Вязкость	$\mu \cdot 10^3$	$\frac{\text{н.сек}}{\text{м}^2}$	1,0 - 2,8
Поверхностное натяжение	$\sigma \cdot 10^3$	$\frac{\text{н}}{\text{м}}$	35,56 - 72,8

Во время обрыва пленки и во время смачивания созданного сухого участка визуально следили за поведением краевого угла смачивания. Применением фотографирования определяли углы натекания θ' и оттекания θ'' при движении отдельных капель на опытной трубе.

Изучение физической картины обрыва текущей пленки показало, что минимальная плотность орошения, при которой смачивается сухой участок трубы, является постоянной величиной для данной пары жидкость-твердая поверхность. Без искусственного возмущения пленка при $\Gamma < \Gamma_{\text{мин}}''$ входит в метаста-

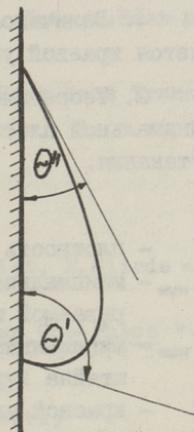
$\#$ В присутствии тепло- и массообмена возмущением является разница сил поверхностного натяжения в пленке, пытающаяся создать сухой участок.

бильное состояние и может обрываться под воздействием случайных возмущений на очень малых плотностях орошения. При этом значения краевого угла смачивания на границе сухого участка при возникновении последнего и при его смачивании не одинаковы ($\theta_1 > \theta_2$).

Можно предполагать, что при обрыве пленки (поверхность смаченная) играет важную роль угол оттекания θ'' (см.фиг.1)

Сравнение расчетных углов θ_p с углами оттекания θ'' и натекания θ' (экспериментально определяемые при движении каплей) показывает, что углы оттекания θ'' хорошо совпадают с расчетными значениями углов (см. табл. 2). Следовательно, уравнение (I) применимо для расчета $\Gamma_{\text{мин}}''$, если пользоваться значениями углов оттекания.

Расчет минимальных плотностей орошения описанным способом дал среднеквадратичное отклонение от опытных значений $\Gamma_{\text{мин}}'' \sim 10\%$.



Фиг. 1. Краевые углы смачивания при движении капли.

Таблица 2

Расчетные и опытные данные краевых углов смачивания

Характерная величина	Жидкость	[град.] [град.]	дист. вода	10 %	20 %	30 %
				этанол	этанол	этанол
Стальная труба						
Расчетный угол		θ_p	36,0	26,4	19,4	16,3
Угол натекания		θ'	67,0	56,0	43,5	32,2
Угол оттекания		θ''	36,1	22,7	17,8	14,8
Винилпластовая труба						
Расчетный угол		θ_p	38,0	27,0	22,4	17,0
Угол натекания		θ'	108,7	81,4	60,5	40,0
Угол оттекания		θ''	38,0	26,8	21,4	16,7

Стеклопипная труба					
Расчетный угол	θ_p	14,9	-	-	-
Угол натекания	θ'	25,4	-	-	-
Угол оттеkania	θ''	15,8	-	-	-

Выводы

1. Величиной, характеризующей точку обрыва пленки, является краевой угол оттеkania.

2. Теоретическое уравнение (I) применимо для расчета минимальной плотности орошения при использовании в нем угла оттеkania.

Обозначения

- Γ - плотность орошения [$\text{м}^2/\text{сек}$],
 $\Gamma_{\text{мин}}''$ - минимальная плотность орошения для сохранения необрываемой жидкостной пленки,
 $\Gamma_{\text{мин}}^*$ - минимальная плотность орошения по уравнению Э.Рукенштейна (ур. 2),
 θ - краевой угол смачивания в уравнении I,
 $\theta_{\text{ст}}$ - статический краевой угол смачивания, определяемый при растекании жидкостной капли на горизонтальной поверхности,
 $\theta_{\text{дин}}$ - динамический угол смачивания,
 θ' - угол натекания, появляющийся при движении капли на сухую поверхность,
 θ'' - угол оттеkania, появляющийся при движении капли со смаченной поверхности,
 θ_1 - угол на границе сухого участка в пленке при появлении его,
 θ_2 - угол на границе сухого участка в пленке при смачивании его,
 ν - кинематическая вязкость,
 g - коэффициент ускорения тяжести,
 σ - поверхностное натяжение,
 ρ - плотность,
 d - наружный диаметр труб.

Л и т е р а т у р а

1. Л.А. Жмай, В.М. Олевский, Труды ГИАП, Процессы и аппараты, Москва 5, 1969.
2. D.E. Hartley, W. Murgatroyd. Int. J. Heat Mass Transfer., 7, 1003 (1964).
3. W. Murgatroyd. Int. J. Heat Mass Transfer., 8, 297 (1965).
4. G.F. Hewitt, P.M.C. Lacey. Int. J. Heat Mass Transfer., 8, 781 (1965).
5. E. Ruckenstein. Int. J. Heat Mass Transfer., 14, 165 (1971).

R.Reile, J.Kallas, E.Siirde

The Minimum Wetting Rate in Annular One-Phase

Liquid Film Flow

(Without Heat and Mass Transfer)

S u m m a r y

Conditions for the breakdown of the liquid film, flowing on the outside surface of a tube, have been studied. It has been demonstrated that the contact angle for a wetted surface is the characteristic quantity which determines the breakdown point of the liquid film. The comparison of measured and calculated values of contact angles has shown that the Murgatroyd's theoretical equation can be used for the calculation of minimum wetting rate if the values of contact angles for wetted surface are known.

УДК 66.048

Ю.Х. Рюкля, Э.К. Сийрде

СОПРОТИВЛЕНИЕ ФАЗ МАССОПЕРЕДАЧЕ

В расчете процессов дистилляции и ректификации часто надо оценить долю сопротивления фаз в массопередаче [1, 2].

На процесс массопередачи влияют разные физико-химические, гидродинамические и тепловые факторы. Предлагаем методу оценки фазовых сопротивлений с учетом концентрации легколетучего компонента.

Распределение сопротивления фаз массопередаче выражается при использовании концепции аддитивности коэффициентов массоотдачи в паровой и жидкой фазе уравнением

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_n} + \frac{m}{\beta_{ж}} \quad (1)$$

Величина m влияет существенно на распределение сопротивления между фазами.

Для идеальной бинарной смеси концентрация легколетучего компонента в паровой фазе определяется уравнением

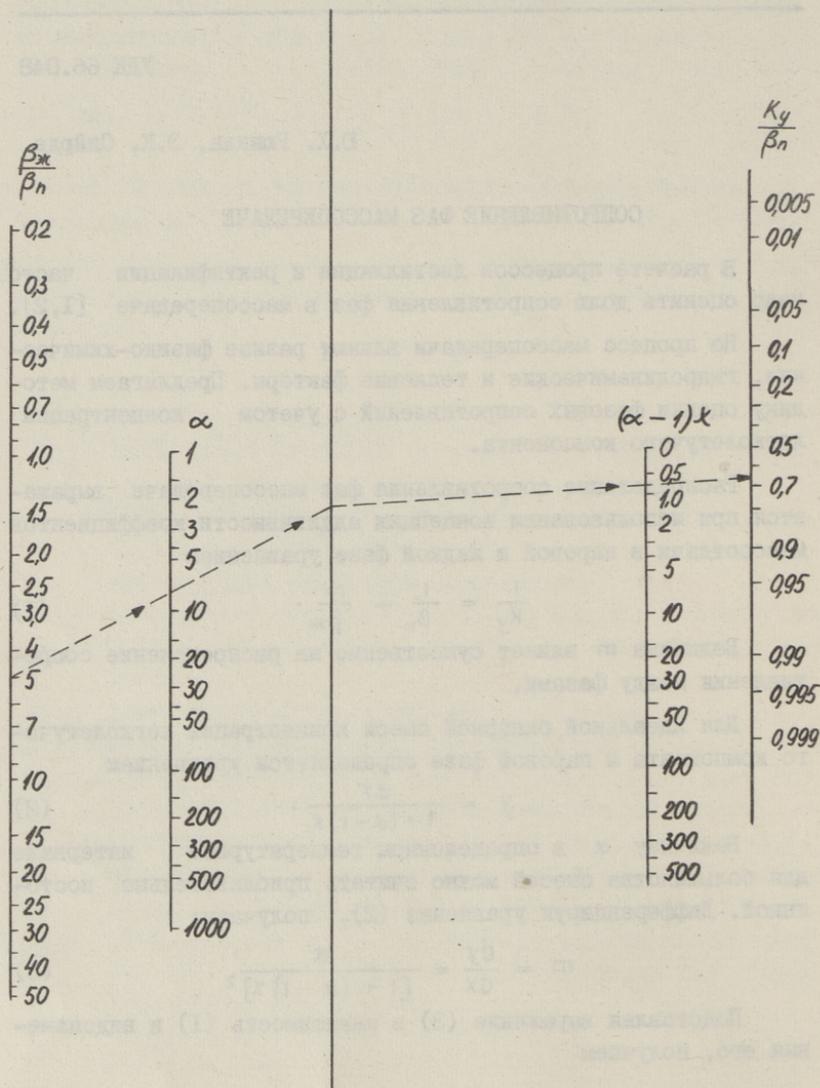
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (2)$$

Величину α в определенном температурном интервале для большинства смесей можно считать приблизительно постоянной. Дифференцируя уравнение (2), получаем:

$$m = \frac{dy}{dx} = \frac{\alpha}{[1 + (\alpha - 1)x]^2} \quad (3)$$

Подставляя выражение (3) в зависимость (1) и видоизменяя его, получаем

$$\frac{K_y}{\beta_n} = \frac{1}{1 + \frac{\beta_n \alpha}{\beta_{ж} [1 + (\alpha - 1)x]^2}} \quad (4)$$



Фиг. 1. Номограмма для решения уравнения (4).

Уравнение (4) характеризует относительную долю сопротивления паровой фазы в массопередаче в зависимости от относительной летучести α , соотношения коэффициентов массоотдачи в жидкой и паровой фазах $\beta_{ж}/\beta_{п}$ и концентрации легколетучего компонента в жидкой фазе x . Графическое решение уравнения (4) возможно при помощи номограммы (фиг. I).

В процессах массопереноса концентрация легколетучего компонента постоянно изменяется.

Изменение величины m в зависимости от x характеризуется производной m по x :

$$\frac{dm}{dx} = -\frac{2\alpha(\alpha-1)}{[1+(\alpha-1)x]^3} \quad (5)$$

Среднее значение величины тангенса угла равновесной кривой в пределах проведения процесса при изменении концентрации жидкой фазы от x_n до x_k выражается в виде

$$m_{cp} = \frac{\int_{x_n}^{x_k} \frac{\alpha dx}{[1+(\alpha-1)x]^2}}{x_n - x_k} = \frac{\alpha}{[1+(\alpha-1)x_n][1+(\alpha-1)x_k]} \quad (6)$$

При подстановке выражения (6) в зависимость (I), получаем

$$\frac{K_y}{\beta_p} = \frac{1}{1 + \frac{\beta_n \alpha}{\beta_{ж} [1+(\alpha-1)x_n][1+(\alpha-1)x_k]}} \quad (7)$$

Уравнение (7) характеризует относительную долю сопротивления паровой фазы в массопередаче при изменении концентрации жидкой фазы от x_n до x_k .

Приводим пример оценки фазовых сопротивлений по предлагаемой методике.

Принимаем относительную летучесть $\alpha = 7$, соотношение коэффициентов массоотдачи в фазах $\beta_{ж}/\beta_{п} = 5$, изменение концентрации легколетучего компонента в жидкой фазе от $x_n = 0,4$ до $x_k = 0,01$.

По уравнению (4) для концентрации жидкой фазы $x_n = 0,4$ по номограмме (фиг. I) $K_y/\beta_n = 0,89$, а для концентрации жидкой фазы $x_k = 0,01$ $K_y/\beta_n = 0,45$.

По уравнению (7) интегральное среднее значение доли сопротивления паровой фазы при изменении концентрации жидкой фазы от $x_n = 0,4$ до $x_k = 0,01$ составляет

$$\frac{K_y}{\beta_n} = \frac{1}{1 + \frac{7}{5 [1 + (7-1) \cdot 0,4] [1 + (7-1) \cdot 0,01]}} = 0,72.$$

Как видно, интегральное среднее значение доли сопротивления жидкой фазы (28 %) значительно отличается от арифметического среднего значения доли сопротивления жидкой фазы (33 %). Для правильной оценки средней доли сопротивления фаз в массопередаче при изменении концентрации жидкой фазы в определенном интервале необходимо использовать уравнение(7).

З а к л ю ч е н и е

Уравнения (4) и (7) могут быть применены для оценки распределения фазовых сопротивлений массопередаче для бинарных идеальных смесей. Уравнение (4) позволяет оценить локальное распределение сопротивлений при определенной концентрации, а уравнение (7) – среднюю долю сопротивления паровой фазы при изменении концентрации легколетучего компонента в жидкой фазе в определенном интервале.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Х. Рюнкла, Э.К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 243, 89, 1966.
2. Ю.Х. Рюнкла, Э.К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 283, 39, 1969.

Resistance of Phases to Mass-Transfer

S u m m a r y

The equation for describing parts of liquid and vapor-phase resistance to mass-transfer process has been found. A nomogram for the graphical solution of the equation has been given.

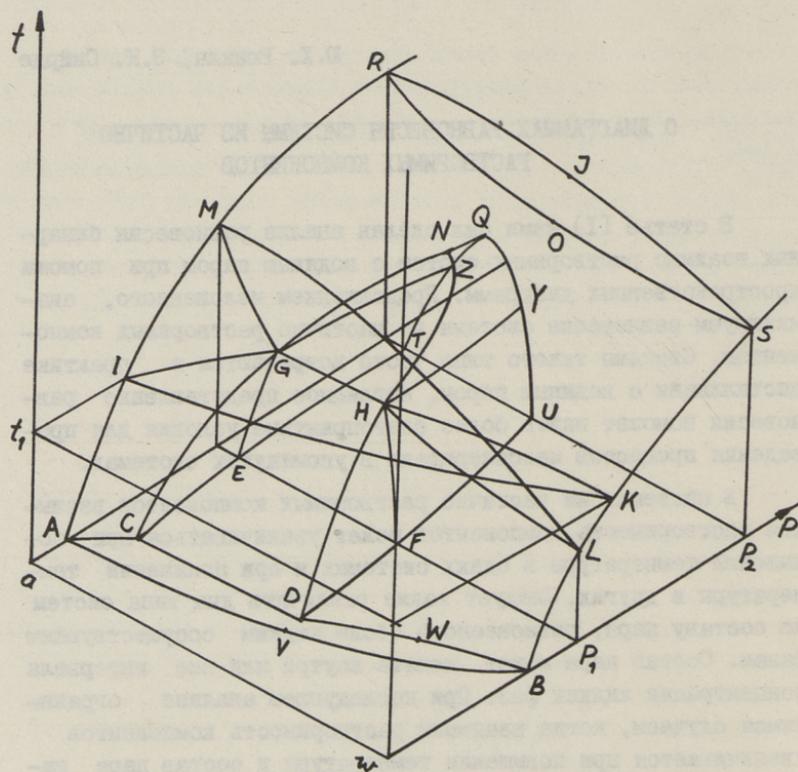
Ю.Х. Рюккла, Э.К. Сийрде

О ДИАГРАММАХ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ИЗ ЧАСТИЧНО
РАСТВОРИМЫХ КОМПОНЕНТОВ

В статье [1] нами был сделан анализ равновесия бинарных взаимно растворимых систем с водяным паром при помощи пространственных диаграмм. Продолжением изложенного, анализируем равновесие системы из частично растворимых компонентов. Системы такого типа часто встречаются в практике дистилляции с водяным паром, наглядное представление равновесия поможет найти более благоприятные условия для проведения процессов массопередачи в упомянутых системах.

В системах из частично растворимых компонентов взаимная растворимость компонентов может увеличиваться при повышении температуры в одних системах и при понижении температуры в других. Следует также различать два типа систем по составу пара, равновесного обоим жидким сосуществующим фазам. Состав пара может лежать внутри или вне интервала концентрации жидких фаз. При последующем анализе ограничимся случаем, когда взаимная растворимость компонентов увеличивается при повышении температуры и состав пара находится вне интервала составов жидких сосуществующих фаз. Примером такой системы может служить система фенол-вода.

Для системы, состоящей из двух частично растворимых компонентов u и w , изображены (фиг. 1) на плоскостях $u = I$ и $w = I$ кривые давления AR и BS - пара чистых веществ от температуры. Все значения равновесного давления насыщенного пара P_{uw} при различных условиях образуют кривую поверхность $ARJSBV$ (фиг. 1), которую в будущем будем называть поверхностью α .



Фиг. 1. Диаграмма равновесия системы из частично растворимых компонентов в координатах концентрация-давление-температура.

Равновесные состояния жидкой фазы при кипении определяются поверхностью $AROSBW$, которую в будущем будем называть поверхностью β .

Возможность существования одной или двух жидких фаз определяется поверхностью растворимости $CNDUQT$, которую в будущем будем называть поверхностью γ .

Множество \mathcal{A} фигуративных точек, для которых $t < t(\gamma)$, представляет условия существования двух жидких фаз, т.е. смеси раствора вещества σ в веществе w с раствором вещества w в веществе σ .

Фигуративные точки множества \mathcal{B} , находящиеся между плоскостью $\sigma = I$, поверхностью β и поверхностью γ , представляют условия существования раствора вещества w в веществе σ .

Фигуративные точки множества \mathcal{D} , находящиеся между плоскостью $w = I$, поверхностью β и поверхностью γ , представляют условия существования раствора вещества σ в веществе w .

Наличие двух жидких фаз при кипении имеет место, когда фигуративная точка находится на поверхности δ , которая образуется из изотерм, соединяющих фигуративные точки на ветвях линии l пересечения поверхностей β и γ .

На фиг. I линия $l = \beta \cap \gamma$ отмечена линией CGNHD, а поверхность δ определяется поверхностью CGNHD. Множество \mathcal{G} фигуративных точек, находящихся на поверхности δ , определяет условия нахождения в системе трех фаз — двух жидких и паровой фазы.

Множество \mathcal{E} фигуративных точек, находящихся между поверхностями α , β и δ , определяет наличие в системе жидкой и паровой фазы.

Множество \mathcal{F} фигуративных точек, находящихся в области $t > t(\alpha)$, определяет состояние системы из перегретых паров веществ σ и w .

Условия, определяющие равновесные состояния систем при $t = t_1 = \text{const}$, характеризуются линиями пересечения плоскости $t = t_1$ с поверхностями α , β , γ и δ . При этом образуются линия растворимости.

$$GZ = t_1 \cap \gamma, \quad HY = t_1 \cap \gamma,$$

линия жидкости

$$IG = t_1 \cap \beta, \quad GH = t_1 \cap \delta, \quad HK = t_1 \cap \beta$$

и линия пара

$$IK = t_1 \cap \alpha.$$

Все фигуративные точки на плоскости $t = t_1$ определяются свойствами множеств \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{D} , \mathcal{E} , \mathcal{F} и \mathcal{G} , к которым они принадлежат.

Условия, определяющие равновесные состояния системы при $P = P_1 = \text{const}$, характеризуются линиями пересечения плоскости $P = P_1$ с поверхностями α , β , γ и δ . При этом образуются линия растворимости (фиг. I)

$$EG = P_1 \cap \gamma, \quad HF = P_1 \cap \delta,$$

линия жидкости

$$MG = P_1 \cap \beta, \quad GH = P_1 \cap \delta, \quad HL = P_1 \cap \beta$$

и линия пара

$$ML = P_1 \cap \alpha.$$

Все фигуративные точки на плоскости $P = P_1$ определяются свойствами множеств A , B , D , E , F и G , к которым они принадлежат.

Например, фигуративные точки на изотерме GH принадлежат множеству G_j ($GH \in G_j$) и соответственно представляют случай равновесия двух жидких фаз с паровой фазой, находящейся на кривой ML при той же температуре.

Условия, определяющие равновесные состояния системы при $P = P_2 = \text{const}$, характеризуются линиями пересечения плоскости $P_1 = P_2$ с поверхностями α , β , γ и δ . В приведенном на фиг. I случае образуются линия растворимости

$$TQU = P_2 \cap \gamma,$$

линия жидкости

$$RQS = P_2 \cap \beta$$

и линия пара

$$RJS = P_2 \cap \alpha.$$

Как видно из фиг. I, условие $P_2 \cap \beta \cap \gamma$ определяет в данном случае пустое множество. Физический смысл этого обстоятельства состоит в том, что при температуре кипения компоненты системы u и w взаимно растворяются полностью.

При помощи вышеизложенной методики можно наглядно показать изменение условий равновесия в зависимости от параметров системы, выбрать более подходящие условия для проведения процессов массопередачи.

Л и т е р а т у р а

И. Ю. Х. Рюнкла, Э. К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, № 254, 83, 1967.

About the Equilibrium of the System of Partly
Reciprocally Dissolving Components

S u m m a r y

The equilibrium of the system of partly reciprocally dissolving components has been investigated by means of a diagram in coordinates: concentration-temperature-vapor pressure. The influence of variation of different factors on equilibrium is shown.

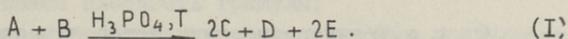
УДК 66.096.5:62-505.7

О.Аарна, Ю.Каллас, В.Крахт, А.Сидорук

ОБЕСФТОРИВАНИЕ ФТОРАПАТИТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ
СЛОЕ

Аппараты псевдооживленного слоя нашли широкое применение в химической промышленности. Поэтому практический интерес представляет математическое описание конкретных процессов в названных аппаратах. В настоящей статье рассмотрен процесс обесфторивания фторапатита в реакторе псевдооживленного слоя непрерывного типа.

Реакция обесфторивания фторапатита (А) происходит в пористой грануле при наличии проникающего в гранулу водяного пара (В). На границе "газ - твердое тело" происходит гетерогенная реакция, продуктами которой являются трикальцийфосфат (С), тетракальцийфосфат (D) и фтористый водород (E), который после образования покидает гранулу. Реакция происходит при высокой температуре Т. Для увеличения скорости протекания реакции в исходный материал при грануляции добавляется ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Суммарную реакцию, согласно [1], можно представить уравнением:



На основе работ [1, 2] можно предположить, что важную роль в процессе обесфторивания имеет диффузия водяного пара (В). Следовательно, необходимо анализировать процесс не только по уравнениям формальной кинетики, но и с точки зрения явлений переноса.

Обесфторивание в отдельной грануле

Ввиду неопределенности положения поверхности раздела фаз в пористой структуре гранулы в дальнейшем будем рас-

смагивать не реальную, а "эффективную" гранулу, являющуюся однородной средой компонентов А, В, С, D, Е, а также инертных компонентов. При составлении модели процесса в грануле приняты следующие допущения:

1. Температура гранул Т в объеме всего слоя одинакова.

2. В "эффективной" грануле происходит гомогенная реакция со скоростью q_A, q_B, q_C, q_D, q_E .

3. Массовая плотность "эффективной" гранулы (смесь 5-ти компонентов + инертные компоненты) - постоянная:

$$\rho = \sum_{i=1}^5 \rho_i + \rho_{ин} = \text{const.} \quad (2)$$

4. Перенос компонентов В и Е осуществляется только посредством диффузии, что возможно, если среднemasсовая скорость

$$v^* = 0.$$

5. Все потоки и изменения параметров возможны только в радиальном направлении (применяем сферические координаты).

6. Эффективные коэффициенты диффузии зависят от температуры слоя:

$$D_{эф} = D_0 e^{-\frac{E_D}{R_0 T}}, \quad (3)$$

где E_D - энергия активации диффузии;

R_0 - универсальная газовая постоянная.

7. Эффективные коэффициенты химической кинетики зависят от температуры:

$$k = K_0 e^{-\frac{E_k}{R_0 T}}, \quad (4)$$

где E_k - энергия активации, которая, в свою очередь, зависит от добавки ортофосфорной кислоты [I]:

$$E_k = \frac{H}{aH + b}, \quad (5)$$

где H - характеризует соотношение CaO/P_2O_5 в грануле;

a, b - эмпирические коэффициенты.

С учетом вышеизложенных допущений балансы вещества для всех компонентов имеют вид:

$$A : \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = q_A; \quad (6)$$

$$B : \quad \frac{\partial \rho_B}{\partial t} = -D_{\text{эфВ}} \left[\frac{\partial^2 \rho_B}{\partial r^2} + \frac{2\partial \rho_B}{r \partial r} \right] + q_B; \quad (7)$$

$$C : \quad \frac{\partial \rho_C}{\partial t} = q_C; \quad (8)$$

$$D : \quad \frac{\partial \rho_D}{\partial t} = q_D; \quad (9)$$

$$E : \quad \frac{\partial \rho_E}{\partial t} = D_{\text{эфЕ}} \left[\frac{\partial^2 \rho_E}{\partial r^2} + \frac{2\partial \rho_E}{r \partial r} \right] + q_E; \quad (10)$$

$$\text{для инертных компонентов:} \quad \frac{\partial \rho_{\text{ин}}}{\partial t} = 0, \quad (11)$$

где r — текущий радиус гранулы;
 t — время реакции.

Как видно, допущение 3 выполняется, если

$$n_B = -n_E \quad \left(\sum_{i=1}^5 q_i = 0 \right), \quad (12)$$

где n_B и n_E — массовые потоки компонентов В и Е.

Это обстоятельство удобно для описания выходящего потока компонента Е по входящему в гранулу потоку В, так как уравнение материального баланса для компонента В, с учетом того, что

$$Q_A = K S_{\text{уд}} \rho_K C_B, \quad (13)$$

где Q_A — мольная скорость обесфторивания фторapatита;
 $S_{\text{уд}}$ — удельная пористость гранулы;
 ρ_K — кажущаяся плотность гранулы;
 C_B — мольная концентрация компонента В в грануле;
 аналитически решимо.

Переходим к мольным единицам, после деления уравнения (7) на молекулярный вес водяного пара (компонента В) M_B получим:

$$\frac{\partial C_B(r, t)}{\partial t} = D_{\text{эфВ}} \left[\frac{\partial^2 C_B(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2\partial C_B(r, t)}{r \partial r} \right] - K S_{\text{уд}} \rho_K C_B(r, t). \quad (14)$$

При следующих краевых условиях:

$$C_B(R, t) = C_0; \left. \frac{\partial C_B(r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; C_B(r, 0) = 0 \quad (I5)$$

решение уравнения (I4) имеет вид [2]:

$$\frac{C_B(r, t)}{C_0} = \frac{R \operatorname{sh} \sqrt{\frac{K S_{y\delta} \varphi_K}{D_{\text{эфв}}}} \cdot r}{r \operatorname{sh} \sqrt{\frac{K S_{y\delta} \varphi_K}{D_{\text{эфв}}}} \cdot R} - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2 \mu R \sin \mu \frac{r}{R}}{\left(\mu^2 + R^2 \frac{K S_{y\delta} \varphi_K}{D_{\text{эфв}}} \right) r} \times e^{-\left(\mu^2 + \frac{K S_{y\delta} \varphi_K}{D_{\text{эфв}}} R^2 \right) \frac{D_{\text{эфв}}}{R^2} t}, \quad \mu = n \pi, \quad (I6)$$

где R — внешний радиус гранулы;

C_0 — начальная концентрация водяного пара в объеме аппарата.

Для упрощения последующих записей введем обозначения:

$$A = \frac{K S_{y\delta} \varphi_K}{D_{\text{эфв}}} \quad (I7)$$

Поток компонента В в гранулу, имеющую радиус R , определяется выражением

$$N_B(R, t) = 4 \pi R^2 D_{\text{эфв}} \left. \frac{\partial C_B(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (I8)$$

Интегрирование последнего выражения по времени с учетом (I6) и определяет количество компонента В, прошедшего за время реакции τ в "эффективную" гранулу радиусом R :

$$G_B(R, \tau) = \int_0^{\tau} N_B(R, t) dt = 4 \pi R^2 C_0 D_{\text{эфв}} \left[\tau (\sqrt{A} \operatorname{cth} \sqrt{A} - \frac{1}{R}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \mu^2 R}{D_{\text{эфв}} (\mu^2 + A R^2)^2} \left(1 - e^{-\left(\mu^2 + A R^2 \right) \frac{D_{\text{эфв}}}{R^2} \tau} \right) \right], \quad \mu = n \pi, \quad (I9)$$

Обесфторивание в псевдооживленном слое

Для перехода от модели отдельной гранулы к модели всего слоя целесообразно ввести понятие "средней эффективной" гранулы, т.е. эффективной гранулы, которая имеет среднее

время пребывания в слое и средневзвешенный по всем гранулам радиус. Для подобного взвешивания необходимо знать двухмерную функцию распределения гранул по величине радиуса и времени пребывания в слое $p(R, \tau)$.

Если считать функции распределения по времени пребывания гранул в слое $p(\tau)$ и по размерам гранул $p(R)$ независимыми: $p(R, \tau) = p(R) \cdot p(\tau)$, то $p(R)$ можно определить непосредственно после грануляции. На основании работы [1] можно предположить, что выходящие из гранулятора гранулы имеют нормальный закон распределения радиусов. Однако, поскольку в реакторе применяется для обработки узкая фракция гранул, то в первом приближении распределение радиусов в этой фракции можно принять равномерным:

$$p(R) = \frac{1}{R_2 - R_1} \quad \text{при } R_1 \leq R \leq R_2, \\ p(R) = 0 \quad \text{при } R < R_1 \text{ и } R > R_2. \quad (20)$$

Величины R_1 и R_2 в дальнейшем считаем известными.

С точки зрения времени пребывания "средней эффективной" гранулы в аппарате имеется две противоположные возможности: рассматривать слой идеального перемешивания или слой идеального вытеснения. Как известно, реальное положение — некоторое среднее между ними.

Для получения модели обесфторивания "средней эффективной" гранулы в предположении идеального вытеснения взвесим $G_B(R, \tau)$ из выражения (19) с функцией плотности вероятности $p(R)$ и интегрируем по R :

$$G_B(\tau_0) = \int_{R_1}^{R_2} p(R) \cdot G_B(R, \tau) \Big|_{\tau = \tau_0} dR = \\ = \frac{4\pi D_{\text{эфв}} C_0}{R_2 - R_1} \left[\tau_0 \left(\frac{2\sqrt{A}R^3 - 3R^2}{6} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\mu^4}{D_{\text{эфв}} A^2 (\mu^2 + AR^2)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\mu^2 R^2}{A} \cdot \frac{e^{-(\mu^2 + AR^2) \frac{D_{\text{эфв}} \tau_0}{R^2}}}{(\mu^2 + AR^2) D_{\text{эфв}}} + \frac{\mu^2 (A D_{\text{эфв}} \tau_0)}{D_{\text{эфв}} A^2} \ln(\mu^2 + AR^2) + \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\mu^2}{D_{\text{эфв}} A^2} e^{-AD_{\text{эфв}}\tau_0} \left(\ln \frac{D_{\text{эфв}} \mu^2 \tau_0}{R^2} + (-1)^n \cdot \left(\frac{D_{\text{эфв}} \mu^2 \tau_0}{R^2} \right)^n \frac{1}{n \cdot n!} \right) - \\
& - \frac{\mu^2 (AD_{\text{эфв}} \tau_0 - 1)}{D_{\text{эфв}} A^2} \left(\ln \frac{D_{\text{эфв}}}{R^2} \tau_0 - (-1)^n \frac{[(\mu^2 + AR^2) \frac{D_{\text{эфв}}}{R^2} \tau_0]^n}{n \cdot n!} \right) - \\
& - \tau_0 e^{-2nR\sqrt{A}} \left(\frac{R^2}{n} + \frac{R}{n^2 \sqrt{A}} + \frac{1}{2n^3 A} \right) \Bigg|_{R_1}^{R_2}, \tag{21}
\end{aligned}$$

где вместо τ подставляем среднее время пребывания гранул в слое:

$$\tau_0 = \frac{M}{m}, \tag{22}$$

где M — масса всех гранул в слое;
 m — расход материала в единицу времени.

Для получения аналитического решения в случае идеального перемешивания сначала взвесим выражение (19) по времени, учитывая, что функция плотности распределения в названном случае имеет вид:

$$p(\tau) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right), \tag{23}$$

а затем по размерам радиусов согласно выражению (20):

$$\begin{aligned}
\bar{G}_n &= \int_{R_1}^{R_2} \int_{\tau=0}^{\infty} p(R) \cdot p(\tau) \cdot G_b(R, \tau) d\tau dR = \\
&= \frac{4\pi D_{\text{эфв}} C_0}{R_2 - R_1} \left\{ \tau_0 \left(\frac{2\sqrt{A} R^3 - 3R^2}{6} \right) + \right. \\
&+ \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\mu^2 \tau_0}{A} \left(\ln(\mu^2 + AR^2) - \frac{AD_{\text{эфв}} \tau_0}{AD_{\text{эфв}} \tau_0 + 1} \times \right. \right. \\
&\times \left. \left. \ln \left[(\mu^2 + AR^2)(AD_{\text{эфв}} \tau_0 + 1) - \mu^2 \right] \right) - \right. \\
&\left. \left. - \tau_0 e^{-2nR\sqrt{A}} \left(\frac{R^2}{n} + \frac{R}{n^2 \sqrt{A}} + \frac{1}{2n^3 A} \right) \right] \right\} \Bigg|_{R_1}^{R_2}. \tag{24}
\end{aligned}$$

Реальный вход компонента В в "среднюю эффективную" гранулу G_p должен находиться между входами \bar{G}_b (21) и G_n (24). Следовательно:

$$G_p = x \cdot \bar{G}_n + (1-x) \bar{G}_b. \tag{25}$$

Таким образом, получено выражение для определения входящего в "эффективную среднюю" гранулу количества компонен-

та В, т.е. водяного пара. С учетом выражения (12) определяется также выход компонента Е (фтористый водород) из этой гранулы:

$$N_E = \frac{N_B \cdot M_B}{M_E}, \quad (26)$$

где N_E и N_B - потоки, а

M_E и M_B - молекулярные веса, соответственно для компонента Е и компонента В, а также, согласно уравнению реакции (I) - количество обесфторенного фторapatита (А) - G_{Ap} .

Модель процесса (25) с учетом выражения (21, 24, 20, 5, 4 и 3) включает целый ряд неизвестных коэффициентов: K_o , E_k , D_o , E_D , a , b , $S_{y\delta}$, ρ_k значения которых следует определить минимизацией некоторой меры отклонения

$$(G_{on} - G_{Ap}), \quad (27)$$

где G_{on} определяется в ходе экспериментального исследования.

В итоге, после определения всех названных выше постоянных получим модель процесса обесфторивания фторapatита в псевдооживленном слое.

Л и т е р а т у р а

1. Р.О. КуузиК. Канд. дис. Белорусский технологический институт им. С.М.Кирова, Минск, 1971.

2. Ж.П. Знаменская. Хим. пром., № II, 826-828, 1970.

O.Aarna, J.Kallas, W.Kracht, A.Sidoruk

Entfluorung des Fluorapatites in der

Wirbelschicht

Zusammenfassung

Es wird eine mathematische Beschreibung für den Entfluorungsprozess des Fluorapatites in der Wirbelschichtanlage ausgearbeitet. Die Lösung dieser Aufgabe gründet sich auf der Beschreibung des Prozesses in einem Fluorapatitsgranulat bei hydrotermischer Verarbeitung.

УДК 631.855:661.632.232

Э.Э. Аасамяэ, М.А. Вейдерма

ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА ПО ПОТОЧНОМУ
СПОСОБУ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОВЫШЕННОЙ НОРМЫ ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ

Существенным недостатком производства двойного суперфосфата по поточному способу является сравнительно низкая степень разложения вторичного фосфата (кингисеппского фосфорита), составляющая по промышленным данным 70-75 %. Теоретическим анализом процесса было показано, что полное разложение фосфата возможно при применении определенного избытка фосфорной кислоты по сравнению со стехиометрическим количеством [1]. В лабораторных исследованиях разложения маардуского фосфорита стандартного помола экстракционной фосфорной кислотой из апатитового концентрата в количестве 200-300 % от стехиометрической нормы были достигнуты коэффициенты разложения 90-95 % [1]. Однако полученные пульпы, содержащие большое количество воды и свободной фосфорной кислоты, непригодны для получения двойного суперфосфата обыкновенным поточным способом. Переработка таких пульп в удобрения может быть осуществлена циклическим способом [2, 3] либо прямой нейтрализацией избытка кислоты. Последний вариант, о котором отсутствуют данные в литературе, стал объектом наших исследований.

В качестве нейтрализующего агента были испытаны мел и аммиак, сырьем служил маардуский фосфоритный флотационный концентрат стандартной тонины помола (по ГОСТ 5716-65), содержащий 30,12 % P_2O_5 , 43,09 % CaO и 2,74 % R_2O_3 . Для его разложения применяли экстракционную фосфорную кислоту из апатитового концентрата - неупаренную (с концентрацией 30 % P_2O_5) или упаренную (36-38 % P_2O_5). Необходи-

мое количество кислоты определяли по данным ранее проведенного исследования для получения коэффициента разложения 90% [1]. Смешивание реагентов проводилось при 50 °С в течение 90 минут, затем следовали операции нейтрализации, смешения с ретуром, грануляции и сушки. Мел добавляли из расчета полной нейтрализации первого водородного йона свободной фосфорной кислоты в пульпе, а аммонизацию проводили до pH пульпы 4,5 - 5,0.

Сырье и продукты анализировались по стандартной методике [4].

Основные результаты экспериментов приведены в таблице.

Сравнение полученных результатов с данными опытов имитации обычного варианта получения двойного суперфосфата поточным способом показывает, что в первом случае показатели более высокие - содержание усвояемой P_2O_5 составляло 47-48 %, а коэффициент разложения фосфорита - 85-95 % (вместо 42-43 % и 71-74 % во втором случае). Кроме того, продукты, полученные с применением аммиака, содержат 6,6-7,6 % азота. Соотношение $P_2O_{5\text{ усв.}} : P_2O_{5\text{ общ.}}$ в них высокое - 97,5-99 %, соотношение $P_2O_{5\text{ водор.}} : P_2O_{5\text{ усв.}}$ в случае аммонизации несколько ниже (около 90 %) вследствие образования цитратнорастворимых соединений при более глубокой нейтрализации пульпы. Преимуществом продуктов по сравнению с обычным двойным суперфосфатом является более низкая кислотность или полное отсутствие ее. При их получении отпадает необходимость в опудривании гранул, как это имеет место при обычном поточном способе. Как известно, пудра легко отходит с гранул и вызывает запыленность при погрузке и разгрузке суперфосфата. Недостатком метода является относительно высокий коэффициент расхода P_2O_5 кислоты на единицу усвояемой P_2O_5 в продукте (860-890 кг/т вместо 730-750 кг/т у поточного способа), но он является более низким, чем в производстве преципитата или аммофоса.

Проведенное исследование показало перспективность варианта фосфорнокислотной переработки фосфорита с использованием повышенной нормы фосфорной кислоты и нейтрализацией последней мелом или аммиаком. Преимуществами этого варианта по сравнению с обыкновенным поточным способом получения двой-

Результаты экспериментов по переработке пульп,
полученных с применением повышенной нормы кислоты

Показатели	Средство нейтрализации и номер опыта			
	мел		аммиак	
	1	2	3	4
Концентрация кислоты, % P_2O_5	30,0	37,9	30,0	36,5
Норма кислоты, % к стехиом.	300	225	300	225
Коэффициент разложения фосфорита в пульпе, %	85,0	84,0	85,0	84,6
Отношение количества ретур к сухому продукту	2,0	1,5	1,6	1,1
Содержание в сухом продукте, %				
P_2O_5 общ.	48,17	48,40	48,84	48,65
P_2O_5 усв.	47,15	48,05	47,57	47,60
P_2O_5 водор.	44,26	46,08	42,54	42,69
P_2O_5 с вод.	3,26	5,55	0	0
Азот	-	-	7,56	6,60
H_2O	2,95	3,50	3,79	3,38
Соотношение в сухом продукте, %				
P_2O_5 усв. : P_2O_5 общ.	98,0	99,2	97,5	97,8
P_2O_5 водор. : P_2O_5 усв.	93,8	95,7	89,5	89,8
Коэффициент разложения фосфорита в сухом продукте по P_2O_5 усв., %	85,4	94,5	87,9	87,4
Расходные коэффициенты на 1000 вес. часть P_2O_5 усв. в продукте, вес. ч.				
P_2O_5 кислоты	886	878	893	862
P_2O_5 фосфорита	136	132	133	160
P_2O_5 в сумме	1022	1010	1026	1022
$CaCO_3$	520	432	-	-
NH_3	-	-	193	168

ного суперфосфата является возможность использования фосфорита стандартной тонины помола, более глубокое разложение фосфатного сырья и более высокое качество продукта.

Л и т е р а т у р а

1. Э.Э. А а с а м я э, М.А. В е й д е р м а. Хим.пром. № I, 56, 1971.

2. Н.В. И г н а т о в а. Исследование технологии получения монокальцийфосфата циклическим способом. Автореферат диссертации, МХТИ им. Д.И. Менделеева, Москва, 1968.

3. М.Е. П о з и н, Б.А. К о п ы л е в, Р.Ю. З и н ь к и др. Способ получения двойного суперфосфата. Авт. св. СССР № 216757.

4. Ф.Н. К е л ь м а н, Е.Б. Б р у ц к у с, Р.Х. О ш е р о в и ч. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. "Химия", 1965.

E.Aasamäe, M.Veiderma

Production of Double Superphosphate by Liquid Method Using Excess of Phosphoric Acid

S u m m a r y

In this paper results of investigations are given concerning neutralisation of slurry, received by decomposition of phosphate rock with 125-200% excesses of phosphoric acid. Calcium carbonate and ammonia as neutralisation agents are used. This method permits to produce double superphosphate with more high decomposition degree and more high content of available P_2O_5 than the ordinary liquid process.

УДК 543.849

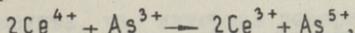
Л.И. Пец, А.Д. Миллер

УСКОРЕННЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ СЕРЕБРА В ПЕРСУЛЬФАТЕ КАЛИЯ

Возможность количественного определения микроколичеств серебра, катализатора окислительно-восстановительной реакции между персульфат-ионом и марганцем (II), показана в ряде работ [1-3]. Однако, как оказалось при разработке оптимальных условий и процедуры выполнения анализа [3], содержание серебра в продажном персульфате калия марок ч.д.а. и ч. колеблется в больших пределах. Это сильно снижает чувствительность метода, даже делает невозможным его применение при содержаниях несколько микрограммов серебра на 1 г персульфата калия и требует предварительного определения микроколичеств серебра в соли. Казалось возможным вновь использовать каталитические свойства серебра для его непосредственного определения в персульфате.

Для этой цели необходимо иметь персульфат калия, содержащий в грамме не более 0,1 мкг Ag. На фоне такого сравнительно чистого реагента можно определять соизмеримые и более высокие содержания серебра.

Необходимо было использовать независимый высокочувствительный метод для определения серебра в персульфате калия и сравнить с ним предлагаемый. Для этого нами использован с некоторыми изменениями кинетический метод, недавно разработанный для определения микроколичеств серебра в горных породах [4]. В этом методе ион серебра связывает йодид, катализатор реакции



чем уменьшает ее скорость, причем в известных пределах, при постоянной начальной концентрации йодиды, уменьшение скорости реакции (или ее глубины при фиксированном времени) свя-

зано с концентрацией серебра прямой зависимостью. При содержании серебра менее 0,2 мкг в определяемой пробе проводят добавку точно отмеренного раствора серебра, выводящую определяемую величину на оптимальную часть графика. После разложения пробы, для отделения от мешающих компонентов, серебро экстрагируют раствором дитизона в органическом растворителе, затем реэкстрагируют соляной кислотой, реэкстракт выпаривают и в остатке определяют серебро как было указано.

При работе с персульфатом калия его навеску предварительно прокаливали в кварцевой чашке, помещая в холодный муфель, подымая температуру до 700° в течение двух часов, выдерживая при 700° один час. Прокаленную навеску дважды смачивали хлорной кислотой (1:4) и выпаривали до влажных солей, затем выщелачивали 0,2 н хлорной кислотой, экстрагировали серебро дитизином и использовали кинетическое окончание метода определения так, как было описано [4]. Но промежуточную реэкстракцию серебра проводили не 0,6 н HCl, как указано ранее [4], а 0,3 н HCl. Было найдено, что 0,3 н соляная кислота реэкстрагирует серебро так же полно как и 0,6 н HCl и дает ту предельную концентрацию хлорид-ионов в растворе, при которой к реэкстракту можно еще непосредственно применить кинетическую реакцию $Mn^{2+} + S_2O_8^{2-}$ [3]. Избыток хлорида можно устранить выпариванием и последующим растворением в воде, но это усложняет ход анализа. Впоследствии, когда было установлено отсутствие влияния остатка основы на анализ, процедура прокаливания, экстракционной реэкстракции использовалась только с кинетическим окончанием по [4] для сравнения с нижеописанным гораздо более простым методом. Последний заключался в следующем: навеску анализируемого персульфата калия (1-5 г) растворяли в 100 мл бидистиллята. В пробирку емкость 10-15 мл добавляли aliquотную часть раствора анализируемого персульфата калия (0,2 - 1,0 мл), 1 мл фосфорной кислоты (1:6), 1 мл раствора $MnSO_4$ (1 г/л), доводили бидистиллятом объем до 8 мл и добавляли 5 г твердого персульфата, ранее проанализированного по методу [4] и содержащему менее 0,1 мкг/г^{*}). Раствор

* Нет необходимости знать точное содержание серебра в чистом персульфате, на фоне которого проводится анализ. Замеры оптической плотности проводятся относительно холостого опыта, чем снимается влияние следов серебра, переходящего в раствор из чистого персульфата.

перемешивали, помещали в кипящую водяную баню и выдерживали 8 минут по секундомеру. Затем быстрым охлаждением останавливали реакцию. Охлаждение достигалось сильным током водопроводной воды или погружением в ледяную баню. Охлаждение не только останавливает реакцию, но и замедляет самопроизвольный распад образовавшегося перманганата. Поэтому использование ледяной бани в момент остановки реакции и после отделения избытка твердого персульфата калия позволяет получить несколько более высокую чувствительность и лучшую воспроизводимость особенно вблизи порога чувствительности.

Растворы центрифугировали или быстро отфильтровывали через стеклянный фильтр при сильном отсасывании, колориметрировали в односантиметровом кювете на ФЭК-56 при $\lambda_{\text{эфф}} = 540 \text{ нм}$.

Выполнение анализа одного или серии растворов должно сопровождаться холостым и двумя-тремя эталонными растворами.

Результаты статистической обработки, проведенной по обоим методам, помещены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Метод основан на реакции	Общее количество анализов n	Среднее содержание мкг/г \bar{d}	Дисперсия S^2	Стандартное отклонение отдельного определения S	Число параллельных определений m	Доверительный интервал $t \cdot S$ $\epsilon = \frac{t \cdot S}{\sqrt{m}}$	Относительная погрешность среднего результата $\frac{\epsilon \cdot 100}{\bar{d}} \%$
$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-}$	13	8,05	0,4096	0,64	3	0,805	10,0
$Ce^{4+} + As^{3+}$	8	7,85	1,088	1,04	8	0,870	11,0

Необходимо отметить, что интервал доверительной вероятности среднего результата и относительная ошибка среднего результата для контрольного метода, основанного на реакции между церием (IV) и мышьяком (III), подсчитаны для полного

числа опытов, т.е. $n = m = 8$, в то время как для предлагаемого метода, предназначенного для более широкого применения (при определении серебра в персульфате), эти величины подсчитаны для трех параллельных определений ($m = 3$).

Из данных таблицы I видно, что средние содержания серебра, полученные обоими методами в одной и той же пробе персульфата, близки, однако метод, основанный на реакции между церием и мышьяком, обладает гораздо большей дисперсией и соответственно большим доверительным интервалом, чем предлагаемый. Кроме того, предлагаемый метод обладает экспрессностью. Время анализа трех образцов (в трех параллельных пробах) — два часа. Относительная погрешность среднего результата также приемлема для определения микроколичеств (I или больше мкг/г) и при трех параллельных лежит в пределах $\pm 10\%$. При содержании серебра в фоновом персульфате менее 0,03 мкг/г порог чувствительности определения может быть снижен до 0,5 мкг/г.

В ы в о д ы

Предложен ускоренный метод определения микроколичеств серебра в персульфате калия. Он основан на реакции между персульфатом и марганцем (II), катализируемой серебром. Реакция выполняется на фоне персульфата калия, чистого от серебра.

При содержании серебра в персульфате калия от I мкг/г определение выполняется с относительной ошибкой от среднего результата $\pm 10\%$.

Л и т е р а т у р а

1. A. L. Underwood, A. M. Burdill, L. B. Rogers. Anal. Chem. 24, 1597 (1952).
2. H. M. Nakagawa, H. W. Lakin. U.S. Geol. Profess. Paper. C 172, 525-c (1965).
3. Л. И. Пец, Труды ТПИ, серия А, № 319, 79, 1972.
4. Ю. И. Гроссе, А. Д. Миллер. В сб. "Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород", вып. 2, 52, 1971.

Accelerated Kinetic Method for Determining
Microamounts of Silver in Kalium Persulphate

S u m m a r y

A kinetic method based on the use of the catalytic reaction of the oxidation of manganese (II) ions with persulphate ions has been developed for determining microamounts of silver in kalium persulphate. The sensitivity of the method is 10!g/g the relative error not exceeding 10%.

С о д е р ж а н и е

	стр.
1. Э.К. Рейтер, Э.К. Сийрде. Нестационарная модель испарения капель.	3
2. Э.К. Рейтер, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. О механизме тепло- массообмена в форсуночных камерах.	9
3. А.А.Трейманн, Э.К. Сийрде. О влиянии волнообразования на скорость захлебывания в пленочных колоннах.	15
4. А.А. Трейманн, Э.К. Сийрде. О влиянии поверхностного натяжения на течение жидкостной пленки.	25
5. Р.Л. Рейле, Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде. Минимальная плотность орошения при однофазном пленочном течении жидкости (в отсутствии тепло- и массообмена).	33
6. Ю.Х. Рюккла, Э.К. Сийрде. Сопротивление фаз массопередаче.	39
7. Ю.Х. Рюккла, Э.К. Сийрде. О диаграммах равновесия системы из частично растворимых компонентов.	45
8. О.А. Аарна, Ю.И. Каллас, В.А. Крахт, А.Ф. Сидорук. Обесфторивание фторапатита в псевдоожигенном слое.	51
9. Э.Э. Аасамяэ, М.А. Вейдерма. Получение двойного суперфосфата по поточному способу с применением повышенной нормы фосфорной кислоты .	59
10. Л.И. Пец; А.Д. Миллер. Ускоренный кинетический метод определения микроколичеств серебра в персульфате калия.	63

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXXIII, Таллинский политехнический институт. Редактор Э.Сийрде. Технический редактор М.Иыэсте, Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 20/X1 1972. Подписано к печати 30/III 1973. Бумага 60x90/16. Печ. л. 4,25+ 0,25 прилож. Учетно-изд. л. 3,0. Тираж 350. МВ-03489. Заказ №240. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Цена 30 коп.

УДК 66.048

Сборник статей по
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
XXXIII

УДК 66.015.23

Нестационарная модель испарения капель. Рейтер, Э.К., Сийрде, Э.К. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 3-7.

Изложена модель испарения капель однокомпонентной жидкости, в которой учитывается изменение температуры поверхности капель в течение времени контактирования.

Таблиц I, библиографий 3.

УДК 66.069.82

О механизме тепло-массообмена в форсуночных камерах. Рейтер, Э.К., Пикков, Л.М., Сийрде, Э.К. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 9-13.

Предложен метод расчета параметров взаимодействующих фаз в форсуночных камерах. Результаты моделирования сопоставлены с литературными данными по испытанию этих аппаратов.

Таблиц I, библиографий 8.

УДК 532.54

О влиянии волнообразования на скорость захлебывания в пленочных колоннах. Трейманн, А.А., Сийрде, Э.К. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 15-23.

При фотографическом исследовании физической картины волнообразования было обнаружено два разных режима ламинарного течения пленки. Показано, что скорость захлебывания зависит значительно от величины волны в пределах проведенных опытов, особенно при больших плотностях орошения. Величина волны и, следовательно, скорость захлебывания зависят от длины трубы.

Фигур 4, таблиц 1, библиографий 17.

УДК 532.613.5

О влиянии поверхностного натяжения на течение жидкостной пленки. Трейманн, А.А., Сийрде, Э.К. Труды Таллинского политехнического института, № 344, стр. 25-31.

Исследовано влияние газовой фазы на жидкостную пленку при скоростях газа, близких к скорости захлебывания.

Показано, что для систем с малым поверхностным натяжением одним из параметров, влияющих на характер волнообразования и, следовательно, на перепад давления, является поверхностное натяжение.

Фигур 4, библиографий 6.

УДК 532.54

Минимальная плотность орошения при однофазном пленочном течении жидкости (в отсутствии тепло- и массообмена). Рейле, Р.Л., Каллас, Ю.И., Сийрде, Э.К. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 33-37.

Изучены условия обрыва жидкостной пленки, текущей по внешней поверхности трубы. Показано, что краевой угол оттекания является параметром, характеризующим точку обрыва пленки. Произведено сравнение опытных и расчетных данных краевых углов смачивания. Выяснено, что теоретическое уравнение Мургагройда применимо для расчета минимальной плотности орошения, если пользоваться углами оттекания.

Таблиц 2, библиографий 5.

УДК 66.048

Сопротивление фаз массопередаче. Рюнка, Ю.Х., Сийрде, Э.К. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 39-43.

Выведено уравнение для оценки относительной доли сопротивления паровой фазы массопередаче при изменении концентрации жидкой фазы от x_H до x_K . Приведена номограмма для графического расчета локального распределения сопротивлений.

Фигур 1, библиографий 2.

УДК 663.63.048

О диаграммах равновесия системы из частично растворимых компонентов. Рюнка, Ю.Х., Сийрде, Э.К. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 45-49.

В статье дана методика исследования равновесия системы из частично растворимых компонентов при помощи диаграммы в координатах концентрация - температура - давление. Показано влияние изменения параметров системы на равновесие.

Фигур 1, библиографий 1.

УДК 66.096.5:62-505.7

Обесфторивание фторapatита в псевдоожиженном слое. Аарна, О.А., Каллас, Ю.И., Крахт, В.А., Сидорук, А.Ф. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 51-58.

В статье представлен вывод математического описания процесса обесфторивания отдельной гранулы фторapatита, на основе которого затем составлена модель того же процесса в реакторе псевдоожиженного слоя непрерывного типа.

Библиографий 2.

Получение двойного суперфосфата по поточному способу с применением повышенной нормы фосфорной кислоты. Аасамяэ, Э.Э., Вейдерма, М.А. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 59-62.

Представлены результаты исследования фосфорнокислотной переработки фосфорита с применением повышенной нормы фосфорной кислоты (225-300% от стехиометрической) и последующей нейтрализацией пульпы мелом или аммиаком. Преимуществом этого варианта по сравнению с обыкновенным поточным способом получения двойного суперфосфата является возможность использования фосфорита стандартной тонины помола, более глубокое разложение фосфатного сырья и более высокое качество продукта.

Таблиц 1, библиографий 4.

Ускоренный кинетический метод определения микроколичеств серебра в персульфате калия. Пец, Л.И., Миллер, А.Д. Труды Таллинского политехнического института, 1973, № 344, стр. 63-67.

Предложен ускоренный метод определения микроколичеств серебра в персульфате калия, основанный на реакции между персульфат-ионом и марганцем (II), катализируемом серебром. Реакция проводится на фоне персульфата калия, чистого от серебра.

При содержании серебра в персульфате калия 1 мкг/г определение проводится с относительной ошибкой от среднего результата $\pm 10\%$.

Таблиц 1, библиографий 4.



Цена 30 коп.

22