

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 303

СБОРНИК СТАТЕЙ

**ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
XXVII**

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



УДК 66.048

**СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

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

XXVII



Er. 10514

Сборник статей

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXVII

Таллинский политехнический институт

Редактор Э. С и й р д е

Техн. редактор Г. Г р и ш и н а

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 1/У11 70.

---

Сдано в набор 20/X11 70. Подписано к печати  
13/У 71. Бумага 60x90/16. Печ. л. 7,0 +  
прилож. 0,5. Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л.  
5,25. Тираж 350. МВ-05323. Зак. №374.  
Ротапринт ТПИ, Таллин, Коскла, 2/9.  
Цена 53 коп.

УДК 66.048:681.14

О.А.Аарна, Э.К.Сийрде

## ДИСКРЕТНЫЕ МОДЕЛИ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ

При математическом описании процессов разделения сложных смесей (СС) применяются два способа представления состава потоков: дискретный (многокомпонентный) и непрерывный [1,2]. В обоих случаях мы имеем дело с моделями  $\nu$ -компонентной смеси ( $\nu < \infty$ ), причем непрерывную модель считают более адекватной, хотя ее применение связано с большим объемом вычислений. При дискретном представлении состава компоненты СС объединяются в группы. Компоненты модели выбираются на основе фракционного состава СС (кривой ИТК) и могут быть гипотетическими. Главной причиной неточности дискретной модели является то, что она строится без сравнения свойств СС и ее модели в процессе разделения. В настоящей работе предлагается формализованная методика построения дискретной модели СС, которая свободна от этого недостатка. Сравнение поведения исходной смеси и ее дискретной модели происходит в процессе простой перегонки (дифференциальной дистилляции), что уменьшает объем экспериментальных работ по сравнению со снятием кривой ИТК [2] и позволяет использовать методику как при проектных расчетах, так и при оперативном управлении и оптимизации процессов разделения.

Задачу построения дискретной модели СС можно сформулировать следующим образом: найти вектор состава  $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ ,  $N \ll \nu$  такой, чтобы экспериментальная кривая простой перегонки (ПП) СС

$$v = v(T) \quad (I)$$

и расчетная кривая  $\Pi$  модельной смеси

$$v_d = v_d(T) \quad (2)$$

были бы наиболее близки в смысле заданной метрики. Поскольку (1), как правило, задается в виде вектора результатов измерений  $v(T) = (v(T_1), v(T_2), \dots, v(T_n))$ , то естественно выбрать мерой отклонения взвешенное среднеквадратическое:

$$I = \sum_{i=1}^n a_i (v_i - v_{di})^2, \quad (3)$$

причем  $\sum_{i=1}^n a_i = 1$ ,  $a_i \geq 0$ . Смесь  $x^*$ , реализующую минимум критерия (3), можно назвать наилучшей  $N$ -компонентной моделью данной СС (для выбранного набора компонентов). Выбор набора компонентов модели не поддается формализации и желательно использовать для этого данные об индивидуальном составе исходной смеси. В частности может представлять интерес случай, когда  $N-m$  компонентов из  $N$  ( $m \geq 2$ ) имеют известные концентрации, а определению подлежат лишь  $m-1$  значений  $x_j$ , поскольку один из  $x_j$  определяется из условия

$$\sum_{j=1}^N x_j = 1. \quad (4)$$

Для решения задачи построения модельной смеси произведем в (3) замену переменных

$$s_i = v(T_i) - v_d(T_i, x)$$

и будем рассматривать новые переменные как зависящие от вектора состава:

$$s_i = s_i(x). \quad (5)$$

Зависимости (5) нам неизвестны. Для их определения целесообразно использовать методы планирования эксперимента [3], разработанные для изучения диаграмм "состав-свойство", причем "эксперименты" проводятся на ЭЦВМ. В результате получим следующую задачу нелинейного планирования: найти вектор состава  $x^*$ , минимизирующий целевую функцию

$$I = \sum_{i=1}^n a_i s_i^2$$

при ограничениях (4), (5), и  $x \geq 0$ . Сюда могут быть прибавлены условия близости молекулярной массы и плотности СС и ее модели:

$$|M - M_a| \leq \varepsilon_1, \quad (6)$$

$$|\rho - \rho_a| \leq \varepsilon_2. \quad (7)$$

Необходимое число "экспериментов" зависит от принятой формы (5) и числа компонентов.

Алгоритм решения поставленной задачи состоит из следующих основных блоков:

- 1) составление модельных смесей для машинных экспериментов;
- 2) вычисление кривой ПП многокомпонентной смеси известного состава;
- 3) построение зависимостей (5);
- 4) решение задачи нелинейного планирования.

Для математического описания и расчета процесса ПП используют уравнение Рэля [2]. При этом независимой переменной является степень отгона (или доля остатка  $W$ ). Поскольку нас интересует получение зависимости (3), в которой аргументом является температура, то предпочтение следует отдать дискретной модели процесса ПП, которая получается в результате аппроксимации ПП последовательностью равновесных процессов однократного испарения (ОИ). При  $e^k \rightarrow 0$  последовательность процессов ОИ сколь угодно точно описывает непрерывный процесс ПП.

Уравнение покомпонентного материального баланса имеет вид:

$$(1 - W^k) x_D^k + W^k x_W^k = x_W^0. \quad (8)$$

Изменение состава остатка описывается уравнением ОИ

$$\sum_{j=1}^N \frac{x_{Wj}^{k-1}}{1 + e^k (K_j - 1)} = 1. \quad (9)$$

Мольная доля остатка вычисляется по формуле

$$W^k = (1 - e^k) W^{k-1}. \quad (10)$$

Для вычисления состава дистиллята можно использовать уравнение (8) в форме

$$x_D^k = \frac{x_w^0 - W^k x_w^k}{1 - W^k} \quad (II)$$

Система уравнений (9)-(II) описывает дискретный процесс ПП многокомпонентных смесей.

Процесс вычислений начинается для заданного  $x_w^0 = x_w |_{w=1}$  с температуры начала кипения, которая находится из уравнения

$$\sum_{j=1}^N x_{wj}^0 K_j(\tau) = 1 \quad (12)$$

методом последовательных приближений. Увеличивая на каждом шагу вычислений температуры на  $\Delta T^k$ , решение повторяется до выполнения условия  $(1 - W) \leq \varepsilon$ . В результате получается зависимость  $w = w(\tau)$ . При известных на каждом шагу составах дистиллята и остатка, переход к искомой зависимости (2) не представляет трудности. Для обеспечения равномерной точности вычислений следует работать с изменяющимся приращением температуры, удовлетворяющим условию  $e^k(\Delta T^k) \approx \text{const}$ . Как показали вычисления, для практических расчетов нет необходимости уменьшать  $e^k$  ниже 0,15 - 0,20.

Скорость расчета в основном лимитируется скоростью решения уравнения (9), не имеющего аналитического решения относительно  $e$ . Поскольку процесс ОИ подлежит обсчету десятки раз, то выбор наиболее экономичного метода решения уравнения (9) приобретает первостепенную важность. В

имеющихся алгоритмах расчета ОИ применяются метод Ньютона [4,5], линейная интерполяция [5] и метод половинного деления [6]. Если удовлетворены неравенства  $\sum_{j=1}^N x_j K_j$  и

$$\sum_{j=1}^N \frac{x_j}{K_j} > 1, \quad \text{то функция}$$

$$f(e) = \sum_{j=1}^N \frac{x_j}{1 + e(K_j - 1)} - 1 \quad (13)$$

имеет на отрезке  $(0, 1)$  единственный нуль, являющийся корнем уравнения (9). Анализ свойств функции (13) показывает, что

$$f'(e_0) = \frac{\partial f}{\partial e} \Big|_{f(e)=0} \geq 0,$$

причем равенство достигается при  $e_0 = 0$ . Аналитическую фор-



му зависимости  $f'(e_0)$  невозможно вывести, но анализ численных решений позволяет утверждать, что функция  $f'(e_0)$  является монотонно возрастающей, причем для  $e_0$ , близких к нулю, она имеет очень малую величину (порядка  $10^{-3}$ – $10^{-4}$ ). Обычно при решении уравнения (7) задаются точностью  $\varepsilon_0 = 10^{-4}$ , что при низких значениях  $e_0$  может привести к относительной ошибке 10% и больше. Поэтому желательно использовать критерий окончания счета, зависящий от  $e^k$

$$\varepsilon_k = \frac{\varepsilon_0}{e^k}$$

или же при достижении заданной точности  $\varepsilon_0$  проверить удовлетворимость условия

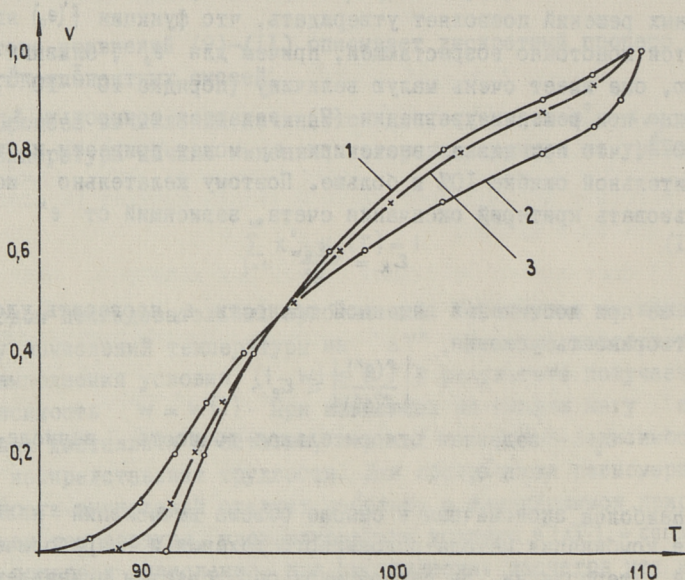
$$\left| \frac{f(e^k)}{f'(e^k)} \right| \leq \varepsilon_e,$$

где  $\varepsilon_e$  – заданная относительная точность вычисления  $e_0$ .

Наиболее экономичным в смысле объема вычислений является комбинация метода половинного деления и параболической интерполяции. На первом шагу определяется принадлежность корня уравнения (9) к полуинтервалу  $(0, 0,5)$  или  $(0,5, 1)$ , а точное решение находится параболической интерполяцией внутри этих интервалов. Для  $\varepsilon_0 = 10^{-4}$  функцию (13) необходимо вычислить лишь в 3 – 5 точках.

Стандартная методика проведения ПП не обеспечивает равновесных условий процесса. Для выяснения влияния явлений массопередачи на характер кривой (I) нами было проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных ПП смеси бензена (50% вес.) и толуена (50%) (см. фиг. I), которая по свойствам близка к идеальной, что позволило рассматривать константы фазового равновесия зависящими только от температуры и давления системы. При стандартной методике ПП расхождение экспериментальной (2) и расчетной (I) кривых около 10%. При непрерывном перемешивании обеих фаз и тепловой изоляции дистилляционной колбы ошибка не превышает 3% (кривая 3).

Алгоритм построения дискретной модели СС реализован на ЭЦВМ "Минск-22". Предварительный анализ характера зависимостей (5) показал, что при построении можно ограничиться приведенной квадратичной формой [3] :



Фиг. 1. Экспериментальные и расчетные кривые простой перегонки смеси бензена (50 % вес.) и толуена 50 %.

$$s_i = \sum_{j=1}^m b_j^i x_j + \sum_{k < l} b_{kl}^i x_k x_l \quad (I4)$$

Модельные смеси, составляющие план экспериментов в  $\{m, 2\}$ -решетке [3], должны иметь не менее двух компонентов. Поэтому в начале вычислений хотя бы один из  $x_j$  должен быть известным или заданным. Число "экспериментов", необходимое для построения зависимостей (I4) равно  $C_{m+1}^2$ , причем коэффициенты вычисляются по формулам

$$b_j^i = \frac{y_j^i}{u} ; \quad b_{kl}^i = \frac{4y_{kl}^i - 2y_k^i - 2y_l^i}{u^2} \quad (I5)$$

где  $u = \sum_{j=1}^m x_j$ , а

$y_j^i$  и  $y_{kl}^i$  - "измеренные" значения  $s_i$  для модельных смесей составов

$$x_j = (0, 0, \dots, u, \dots, 0, x_{m+1}, \dots, x_N)$$

и  $x_{kl} = (0, 0, \dots, \frac{u_j}{2}, 0 \dots 0, \frac{u_l}{2}, 0 \dots 0, x_{m+1}, \dots, x_n)$   
соответственно.

Поиск минимума критерия (3) происходит на  $m$ -мерном правильном симплексе с длиной ребра  $u$ . Использован дискретный алгоритм перебора, описанный в [7]. Учет ограничений (6), (7) происходит введением "штрафа".

Для уменьшения влияния ошибки аппроксимации зависимостей (5) квадратичными формами применяется последовательный алгоритм построения дискретной модели СС. После решения задачи нелинейного планирования для заданных ограничений (14) строится кривая  $v_d(x^*)$  и, если значение критерия (3) отличается от значения, полученного при решении задачи нелинейного планирования больше, чем в  $\gamma$  раз ( $\gamma = 1, 1,5$ ), то максимальный из  $x_j, j=1, 2, \dots, m$  вводится в заданную часть вектора состава,  $m$  уменьшается на единицу, и если  $m \geq 2$ , то решение повторяется.

Алгоритм был проверен при расчете эвапоратора установки пиролиза газбензина. Технологический режим в эвапораторе таков, что доля жидкой фазы очень мала (0,5-5%), причем ее величина очень чувствительна к изменениям состава высококипящей фракции сырья, экспрессный анализ которой затруднен. Вышеприведенный алгоритм позволяет проводить расчеты, используя только данные о содержании основных компонентов сырья (бензен, толуен) и кривую III сырья, снятую по усовершенствованной методике. Для расчетов использовалась 6-компонентная смесь:  $n$ -пентан, бензен, толуен,  $m$ -ксилен, нафтаден, антрацен. Математическая модель эвапоратора была принята в виде уравнения (7). Весовые коэффициенты  $u_i$  были сосредоточены в области, близкой к  $v = 1$ , чтобы обеспечить наилучшее совпадение кривых III в их концевой части.

Ввиду того, что в алгоритме расчета III и модели эвапоратора не учтены особенности реальных процессов массопередачи и отклонения от термодинамического равновесия, расхождение между расчетным и экспериментальным значениями доли жидкой фазы составляет 15-20%. Так в двух промышленных экспериментах наблюдались следующие выходы жидкой фазы: 3,27 и 4,79% вес. Соответствующие расчетные величины: 3,76 и

5,67%. Как видно, в обоих случаях расчетные значения выше. Эта систематическая ошибка объясняется тем, что в области, где  $\nu$  близка к единице, расчетная кривая III всегда расположена выше экспериментальной. Эти кривые будут в данной области лучше совпадать при увеличенном содержании высококипящих компонентов в модельной смеси. По-видимому для однотипных смесей эту систематическую погрешность можно устранить введением подходящим образом выбранной коррекции экспериментальной кривой III **СС**. Очевидна и надобность в разработке более точных моделей процессов ПП и ОИ, учитывающих особенности массопередачи.

### О б о з н а ч е н и я

- $\alpha$  - весовой коэффициент,
- $e$  - мольная доля отгона в процессе ОИ,
- $\varepsilon$  - заданная точность вычислений,
- $I$  - критерий оптимальности,
- $K$  - константа фазового равновесия,
- $M$  - молекулярная масса,
- $p$  - число точек измерения,
- $\nu$  - число компонентов **СС**,
- $N$  - число компонентов дискретной модели,
- $\rho$  - плотность,
- $T$  - температура,
- $V$  - доля (мольная, весовая или объемная) дистиллята в процессе ПП,
- $W$  - мольная доля остатка,
- $x$  - мольная доля компонента

### И н д е к с ы

- $d$  - расчетный параметр,
- $D$  - параметр дистиллята,
- $i$  - точка измерения,
- $j$  - произвольный компонент,
- $k$  - шаг вычислений,
- $O$  - исходное значение параметра,
- $W$  - параметр остатка.

## Л и т е р а т у р а

1. К.Ф. Богатых, А.А. Кондратьев, Д.Д. Зыков. Теорет.осн.хим. технол., 3, № 6, 8II, 1969.

2. Ф.Б. Петлюк, М.Х. Ямпольская, В.М. Платонов. Теорет. осн. хим. технол., 3, № I, 3. 1969.

3. Новые идеи в планировании эксперимента. Сб. под ред. В.В. Налимова, стр. 177-190, Наука. М., 1969.

4. В.М. Платонов, Б.Г. Берго. Разделение многокомпонентных смесей, Химия, М., 1965.

5. Ч.Д. Холланд. Многокомпонентная ректификация. Химия. М., 1969.

6. С.П. Гнусова, В.А. Воезовик. Сб. Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 2, Киев, 1967.

7. Программы для ЭЦВМ "Минск - 22", вып. 7, стр. 72, АН ЭССР, Институт кибернетики, 1969.

O.Aarna, E. Siirde

### Discrete Models of Complex Mixtures

#### S u m m a r y

A formal approach of discrete modelling of complex mixtures for the purposes of evaluation of their distillation processes has been proposed.

The discrete model of complex mixture minimizes the weighted square-mean deviation between experimental differential distillation (DD) curve of the complex mixture and computed DD curve of the discrete model mixture. Recursive computing algorithm for steady-state DD of multicomponent mixture has been given and problems of the model-building procedure realization on digital computer have been discussed.



УДК 66.092.1

О.А. Аарна

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПИРОЛИЗА СЛОЖНЫХ  
СМЕСЕЙ

Нефть, а также многие продукты переработки нефти, газа и твердых топлив имеют настолько сложный состав, что их рассмотрение как многокомпонентных смесей индивидуальных веществ не представляется возможным. Такие смеси принято называть сложными [1]. Для упрощения математического представления состава сложных смесей (СС) применение нашли два типа моделей СС: дискретная, в которой компоненты исходной смеси объединяются в группы или фракции, являющиеся обобщенными компонентами, и непрерывная с множеством компонентов мощности континуума. В дискретной модели СС характеризуется вектором состава, в непрерывной модели — соответствующей функцией распределения  $(\Phi P) \times (\alpha)$ .

Математическое описание процессов разделения СС, основанное на непрерывной модели потоков, получило определенное развитие [1,2,3]. При этом параметром распределения  $\alpha$  является относительная летучесть. Примечательно, что в случае уравнений процесса, линейных и однородных относительно  $\Phi P$ , соответствующие математические описания процесса для дискретной и непрерывной модели потоков формально совпадают с заменой суммирования на интегрирование [1].

Математическое описание процессов химического превращения СС на основе непрерывной модели потоков встречает гораздо большие трудности. Хотя для некоторых типов реакций непрерывных смесей разработана формальная кинетика [4], выбор подходящего параметра распределения вовсе не является

тривиальным и зависит от природы конкретной задачи. Если ФР  $\chi(\beta)$  характеризует состав СС в процессе химического превращения, то, например, при математическом описании процессов полимеризации параметром распределения  $\beta$  служит число молекул мономера [5], которое формально может принимать любые действительные значения больше единицы.

Для математического описания процесса пиролиза целесообразно выбирать параметром распределения отношение скорости разложения рассматриваемого точечного компонента к скорости разложения некоторого эталонного компонента:

$$\beta = \frac{k(T)}{k_e(T)} = \beta(T). \quad (1)$$

Определенный таким образом параметр можно назвать относительной скоростью разложения (ОСР) (или в общем превращения). ОСР может принимать значения  $0 \leq \beta < \infty$ . Если изменение констант скорости подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (2)$$

то ОСР является постоянной и равной отношению соответствующих стерических факторов

$$\beta = \frac{A}{A_e},$$

тогда и только тогда, если энергии активации равны:

$$\Delta E = \Delta E_e.$$

С вычислительной точки зрения применение понятий типа ОСР и относительной летучести в расчетах процессов химического превращения и разделения дискретных и непрерывных смесей оправдано, если их можно считать постоянными (не зависящими от технологического режима процесса). Это может быть обосновано в случае смесей из членов одного гомологического ряда и при изотермическом протекании процесса.

При рассмотрении кинетики процессов пиролиза принято делить реакции пиролиза на первичные и вторичные [6]. Первичными называются реакции пиролиза, протекающие при низкой степени разложения (0,1-0,5). Кинетика этих реакций хорошо описывается дифференциальными уравнениями первого порядка.



Первичное разложение точечного компонента с ОСР  $\beta$  (далее для сокращения — компонента  $\beta$ ) описывается уравнением

$$\frac{dx(\beta)}{dt} = -k(T)x(\beta) = -\beta k_e(T)x(\beta). \quad (3)$$

Если пиролизу подвергается СС, то параллельно с разложением компонента  $\beta$  происходит и его образование как продукта разложения более сложных компонентов. Пусть доля компонента  $\beta$  в числе продуктов разложения компонента  $\alpha$  при температуре  $T$  задается весовой функцией  $w(\alpha, \beta, T) \geq 0$ , характеризующей распределение продуктов первичного разложения. В таком случае понятие ОСР позволяет описывать бесконечную систему параллельных реакций первичного пиролиза СС одним интегро-дифференциальным уравнением:

$$\frac{dx(\beta)}{dt} = k_e(T) \left[ \int_0^{\infty} w(\alpha, \beta, T) \alpha x(\alpha) d\alpha - \beta x(\beta) \right], \quad (4)$$

с начальной ФР  $x(\beta) |_{t=0} = x_0(\beta)$ ,  $0 \leq \beta < \infty$  при интегральных ограничениях

$$\int_0^{\infty} x(\beta) d\beta = 1, \quad (5)$$

$$\int_0^{\infty} w(\alpha, \beta, T) d\beta = 1, \quad (6)$$

определяющих материальный баланс реакционной системы. Уравнение (4) в общем не решается аналитически.

Вторичные процессы пиролиза представляют собой очень сложную систему последовательно-параллельных реакций с кинетикой, которая не подчиняется закономерностям первого порядка. Применение понятия ОСР для математического описания этих процессов затруднительно.

Если в (4) для всех компонентов с  $\beta \geq \beta_0$ ,  $w(\alpha, \beta, T) \equiv 0$ , то их первичный пиролиз описывается уравнением (3) с начальной ФР  $x_0(\beta)$  при ограничении (5). Компоненты с  $\beta \geq \beta_0$  составляют ту часть исходной СС, которая подвергается лишь разложению и отсутствует в числе продуктов пиролиза. Поэтому содержание этих компонентов в смеси  $\int_{\beta_0}^{\infty} x(\beta) d\beta$  уменьшается во времени. Аналитическое решение уравнения (3) не вызывает затруднений и имеет вид:

$$x(\beta, \tau) = x_0(\beta) \exp\left(-\beta \int_0^{\tau} k_e(T) dt\right), \quad (7)$$

причем  $\beta \geq \beta_0$ ,  $T = f(\tau)$ . Удобной характеристикой глубины пиролиза является степень разложения:

$$\psi(\beta, \tau) = 1 - \frac{x(\beta, \tau)}{x_0(\beta)} = 1 - \exp\left(-\beta \int_0^{\tau} k_e(T) dt\right). \quad (8)$$

Уравнение (8) можно использовать для определения ОСР компонентов смеси из экспериментальных данных:

$$\beta = -\left(\int_0^{\tau} k_e(T) dt\right)^{-1} \ln(1 - \psi). \quad (9)$$

Наиболее подходящим для экспериментального определения значений ОСР следует считать изотермический реактор идеального вытеснения.

Формально уравнения (3) - (9) применимы и для дискретной смеси с обобщенными компонентами, однако в силу того, что в процессе пиролиза средняя молекулярная масса таких обобщенных компонентов изменяется, степень разложения (8) не остается инвариантной относительно начального распределения, как это характерно для реакций первого порядка.

Наиболее серьезной проблемой при построении математической модели кинетики первичного пиролиза СС является определение конкретного вида весовых функций  $w(\alpha, \beta, T)$ . К настоящему времени нет удовлетворительной теоретической модели, позволяющей предсказать распределение продуктов первичного разложения компонентов в смеси, а тем более протекание вторичных реакций. Теория Райса [7] и ее дальнейшие модификации [8,9] дают удовлетворительные результаты при описании пиролиза индивидуальных углеводородов (главным образом алканов) на небольшую глубину. Понятие ОСР может служить хорошей основой для систематизации экспериментальных данных о пиролизе многокомпонентных и сложных смесей.

## П р и л о ж е н и е

Экспериментально был изучен пиролиз смеси сланцевого газбензина и низкокипящей фракции (до 150°C) пиролизных смол в промышленной трубчатой печи. Поскольку целью пиро-

лиза в данном случае является освобождение смеси от насыщенных углеводородов [10], то исследовалось главным образом разложение n-алканов.

Учитывая, что средняя степень разложения n-алканов  $C_5$  и выше находится в пределах 0,4–0,7, а их доля в числе продуктов первичного разложения незначительна, можно предполагать, что пиролиз этой фракции исследуемой смеси описывается уравнением (3). Считая трубчатую печь реактором идеального вытеснения, а реакционную смесь идеальной газовой средой, можно для вычисления времени реакции использовать формулу

$$\tau(l) = \frac{44V}{G \rho_0} \int_0^l \frac{\bar{M}(\lambda) p(\lambda)}{T(\lambda)} d\lambda, \quad (10)$$

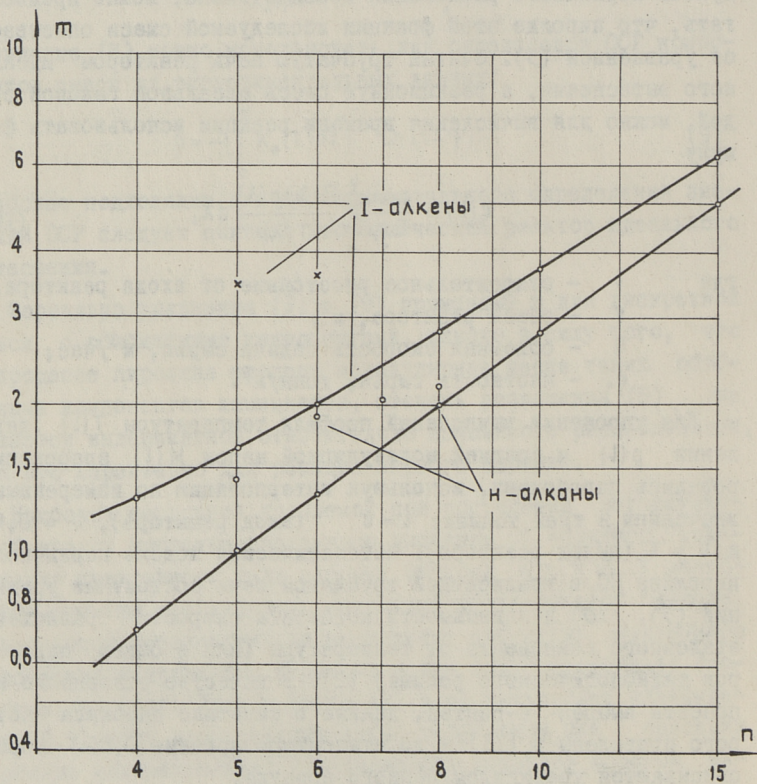
где  $l$  – относительное расстояние от входа реактора;  
 $V$  – объем реактора,  $m^3$ ;  
 $G$  – объемная скорость подачи сырья,  $m^3/\text{час}$ ;  
 $\rho_0$  – плотность сырья,  $\text{тонн}/m^3$ .

Для упрощения вычислений профили температуры  $T(l)$ , давления  $p(l)$  и средней молекулярной массы  $\bar{M}(l)$  аппроксимировались параболой, используя интерполяцию по измеренным значениям в трех точках:  $l=0$  (вход реактора),  $l=0,408$  и  $l=1$  (выход реактора). Математическая модель первичного пиролиза  $CC$  в градиентной трубчатой печи состоит из уравнений (3), (10) и зависимости константы скорости разложения эталонного компонента от температуры (или в общем параметров технологического режима) (2). В качестве эталонного компонента выбран n-пентан, данные о кинетике пиролиза которого приведены в [11] и до степени разложения 0,85 хорошо описываются уравнением первого порядка.

Для получения статической модели процесса пиролиза  $CC$  в трубчатой печи как зависимости степени разложения от параметров технологического режима и ОСР:

$$\Psi = f(G, p, T, \beta) \quad (11)$$

использован метод типа Монте-Карло. Уравнения (8) и (10) решались совместно численным интегрированием на ЭЦВМ при заданных значениях технологических параметров, которые принимали равномерно распределенные случайные значения из со-



Фиг. 1. Относительные скорости разложения основных компонентов газбензина

ответствующих интервалов. Результаты 100 машинных "экспериментов" подвергались регрессионному анализу, причем математическая модель процесса искалась в виде полной квадратичной формы. Кроме зависимости (II) находили зависимости

$$\beta = g(G, p, T, \psi) \quad (I2)$$

и

$$\tau(i) = h(G, p, T, \beta). \quad (I3)$$

Точности квадратичных регрессионных моделей после оценивания на 5%-ом уровне значимости соответственно 5,4% для (II), 7,2% для (I2) и 1% для (I3). Эти точности можно для технологических расчетов считать удовлетворительными.

Регрессионное уравнение (I2) использовалось для оценки ОСР компонентов смеси по результатам экспериментов. ОСР основных неароматических компонентов исследованной смеси представлены на фиг. I рядом с графиками, характеризующими ОСР чистых углеводородов относительно н-пентана, заимствованными из [II].

Полученные результаты позволяют утверждать, что ОСР исследованных компонентов в смеси выше, чем ОСР соответствующих чистых веществ в тех же условиях пиролиза. Это хорошо согласуется с радикально-цепной теорией пиролиза, согласно которой наличие в смеси легко разлагающихся компонентов ускоряет разложение более устойчивых.

### Л и т е р а т у р а

1. J.R. В о w s h a n, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2004, (1949).
2. В.И. А с т а х о в, Е.В. В с е м и р н о в, Д.Д. З н - к о в. *Нефть и газ*, № 6, 65 (1967).
3. К.Ф. Б о г а т ы х, А.А. К о н д р а т ь е в, Д.Д. З н к о в. *Теорет.осн.хим.технол.*, 3, №6, 8II (1969).
4. R. A r i s, G.R. G a v a l a s, *Phil. Trans. Roy. Soc., Ser. A*, 260, (1112), 351 (1966).
5. R. Z e m a n, N. A m u n d s o n, *A.I. Ch. E.J.*, 2, 297, (1963).

6. А.Д. С т е п у х о в и ч. Сб. Химическая кинетика и цепные реакции. Наука, 1966.

7. F.O. R i c e, J. Am. Chem. Soc., 53, 1959 (1931).

8. F.O. R i c e, K.F. H e r z f e l d e r, J. Am. Chem. Soc., 56, 284, (1934).

9. A. K o s s i a k o f f, F.O. R i c e, J. Am. Chem. Soc., 65, 590 (1943).

10. С.С. С е м е н о в. Доклад на симпозиуме ООН по разработке и использованию горючих сланцев. Таллин, 1968.

II. S.V. Z d o n i k, E.J. G r e e n, L.P. H a l l e e, Oil and Gas J., July 10, 192 (1967).

O.Aarna

## Mathematical Description of Complex

### Mixtures Pyrolysis

#### S u m m a r y

The term of relative decomposition rate (RDR) has been defined. Using this term it is possible to describe an infinite system of parallel reactions of primary pyrolysis with a single linear integro-differential equation. Pyrolysis of a complex mixture of hydrocarbons in a gradient tubular reactor has been investigated and the RDRs of principal components have been determined.

УДК 66.048.6.015.23/24

Э.О.Тали, Э.К.Сийрде, Э.Н.Теаро

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ  
 ПАРОМ

(Сообщение I)

Большое влияние на процесс двухфазной дистилляции с водяным паром имеет скорость тепло- и массообмена между паровой и жидкой фазами.

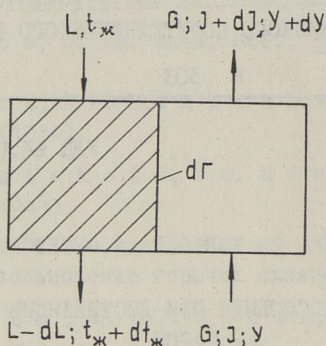
Многими авторами [1-5] исследован тепло- и массообмен между инертным газом и испаряющейся жидкостью. Так Ф. Бошнякович [1] подробно описывает различные возможные варианты совместного тепло- и массообмена в системе инертный газ - жидкость. Тепло- и массообмен при больших движущих силах рассматривается в работе А. Ерквиста [2]. Влияние изменения состояния газовой фазы в процессе испарения на тепло- и массообмен между жидкостью и газом анализируются Э.Шлюндером [3]. На основе работ названных исследователей в данной статье рассматриваются процессы тепло- и массообмена в условиях двухфазной дистилляции с водяным паром.

Предположим, что дистилляция происходит при адиабатическом установившемся режиме, то есть теплообмен с окружающей средой отсутствует. Выделим элементарный объем жидкости и пара с площадью раздела фаз  $dF$  (см. фиг. I).

Общий тепловой и материальный балансы для элементарного объема будут:

$$\pm G dJ + C_{pж} d(L \cdot t_{ж}) = 0 \quad (1)$$

$$\pm G dY + dL = 0. \quad (2)$$



Фиг. 1. Тепло- и массообмен при дистилляции с водяным паром.

Тепловой и материальный баланс для жидкой фазы в элементарном объеме:

$$\beta(y^* - y) r dF + \alpha(t_{ж} - t_n) dF + LC_{рж} dt_{ж} = 0, \quad (3)$$

$$\beta(y^* - y) dF = \pm G dy. \quad (4)$$

Из уравнений (I-4) после преобразований можно получить уравнений:

$$\pm G \frac{dJ}{dF} = \beta(y^* - y)(r + C_{рж} t_{ж}) + \alpha(t_{ж} - t_n). \quad (5)$$

Так как теплосодержание паровой фазы определяется формулой

$$J = r_0 y + C_{рв} y t + C_{рн} t, \quad (6)$$

а для пара в состоянии идеального газа можно написать

$$r = r_0 - (C_{рж} - C_{рв}) t_{ж}, \quad (7)$$

то движущую силу теплоотдачи  $(t_{ж} - t_n)$  можно выразить через теплосодержание и концентрацию паровой фазы в следующем виде:



$$t_{ж} - t_{п} = \frac{(J^* - J) - (y^* - y)(r_0 + C_{pb} t_{ж})}{C_{pb} y + C_{pn}} \quad (8)$$

При перестановке выражения (8) в уравнение (5), получаем после простых преобразований:

$$\pm G \frac{dJ}{dY} = \beta \left\{ (y^* - y) + (\Phi - 1) \left[ (J^* - J) - (y^* - y)(r + C_{pж} t_{ж}) \right] \right\}, \quad (9)$$

где

$$\Phi = \frac{\alpha}{B(C_{pb} y + C_{pn})}$$

Уравнение (9) показывает, как изменяется теплосодержание, а уравнение (4) состав паровой фазы в процессе дистилляции. Из уравнений (4) и (8) получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dJ}{dY} = \frac{J^* - J}{y^* - y} \left\{ 1 + (\Phi - 1) \left[ 1 + \frac{r + C_{pж} t_{ж}}{(J^* - J)/(y^* - y)} \right] \right\}, \quad (10)$$

которое определяет ход изменения состояния паровой фазы при тепло- и массообмене в системе водяной пар - жидкость.

В литературе коэффициент  $\Phi$  часто называется коэффициентом Льюиса [1,4].

На диаграмме теплосодержание - состав ( $J - Y$  диаграмма) решения уравнения (10) представляется кривой линией, которая наглядно изображает ход изменения состояния паровой фазы в процессе.

При  $\Phi = 1$  соблюдается так называемое соотношение Льюиса [2]:

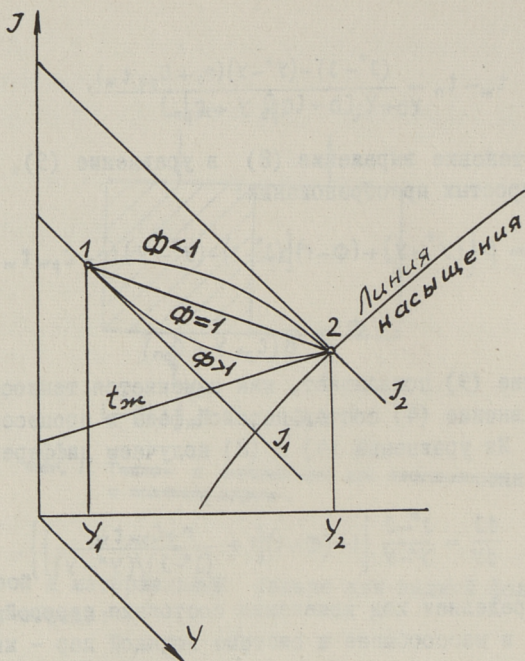
$$\frac{\alpha}{\beta} = C_{pn} + C_{pb} y.$$

В этом случае уравнение (10) упрощается:

$$\frac{dJ}{dY} = \frac{J^* - J}{y^* - y}.$$

Соотношение Льюиса можно применять только для системы вода - воздух при умеренных температурах [1,2].

При  $\Phi > 1$  теплообмен между жидкостью и паром происходит относительно интенсивнее, чем массообмен, а при  $\Phi < 1$  массообмен происходит быстрее. Ход изменения состояния пара для этих случаев при постоянной температуре жидкости и при полном насыщении паровой фазы приведен на фиг. 2.



Фиг. 2. Ход изменения состояния паровой фазы на  $J$ - $y$  диаграмме при различных значениях коэффициента  $\phi$ .

Процесс теплоотдачи при вынужденной конвекции описывается критериальными уравнениями следующего типа [4] :

$$Nu = A \cdot Re^m Pr^n. \quad (II)$$

Поскольку при дистилляции совместные процессы массо- и теплообмена протекают в идентичной гидродинамической обстановке, то можно считать условия приближенной аналогии между этими процессами соблюденными. Двухфазная дистилляция с водяным паром является процессом односторонней диффузии, при которой массоотдачу описывает критериальное уравнение в виде [3] :

$$y_{cp} Sh = A Re^m Sc^n, \quad (I2)$$

где

$$y_{cp} = \frac{y^* - y}{\ln(1 + y^*) / (1 + y)}$$

Разделив уравнение (II) на уравнение (I2), получаем:

$$\frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{\rho_1}{\gamma_{cp}} = \frac{\lambda}{D} \cdot \left( \frac{p_r}{s_c} \right)^n = \rho C_p \left( \frac{a}{D} \right)^{1-n}.$$

Из этого выражения после преобразований получаем формулу для определения коэффициента Льюиса:

$$\Phi = \frac{\alpha}{\beta (C_{pn} + \gamma C_{pb})} = \left( \frac{a}{D} \right)^{1-n} \cdot \frac{1 - \bar{\gamma} \frac{C_{pb}}{C_{pn}}}{1 + \bar{\gamma}} \cdot \frac{\gamma_{cp}}{1 + \gamma \frac{C_{pb}}{C_{pn}}} \quad (I3)$$

или в общем виде:

$$\Phi = Le^{1-n} \cdot f_1(\bar{\gamma}) \cdot f_2(\gamma, \gamma^*), \quad (I4)$$

где

$$Le = \frac{a}{D}; \quad \bar{\gamma} = \frac{\gamma^* + \gamma}{2}.$$

Число Льюиса  $Le$  определяется также по средней концентрации паровой фазы  $\bar{\gamma}$ . По литературным данным [1, 4] показатель степени при числе Льюиса находится в пределах от 0,5 до 0,67. Число Льюиса в основном зависит от концентрации паровой фазы, но весьма мало от температуры. Функции  $f_1(\bar{\gamma})$  и  $f_2(\gamma^*, \gamma)$  тоже зависят от концентрации паровой смеси.

Поэтому в первом приближении можно считать, что коэффициент Льюиса зависит только от концентрации паровой смеси. Тогда дифференциальное уравнение (IO) при условиях  $t_w = \text{const}$ ,  $J^* = \text{const}$ ,  $\gamma^* = \text{const}$  и при граничных условиях: если  $\gamma = \gamma_1$ , то  $J = J_1$ , если  $\gamma = \gamma_2$ , то  $J = J_2$  имеет следующее решение [3]:

$$\frac{J_2 - J^*}{\gamma_2 - \gamma^*} = \frac{J_1 - J^*}{\gamma_1 - \gamma^*} \left\{ 1 + [(1-A)(e^{-F(\gamma)} - 1)] \right\}, \quad (I5)$$

где

$$A = \frac{\Gamma + C_{pж} t_{ж}}{(J_1 - J^*) / (\gamma_1 - \gamma^*)}$$

и

$$F(\gamma) = \int_{\gamma_1 - \gamma^*}^{\gamma_2 - \gamma^*} \frac{\Phi(\gamma) - 1}{\gamma - \gamma^*} d\gamma.$$

Принимая, что в пределах изменения состава пара коэффициент Льюиса  $\Phi$  зависит от состава линейно:

$$\Phi(\gamma) = \Phi(\gamma^*) - \left[ \Phi(\gamma^*) - \Phi(\gamma_1) \right] \frac{\gamma - \gamma^*}{\gamma_1 - \gamma^*},$$

получим для функции  $e^{-F(y)}$ :

$$e^{F(y)} = \left( \frac{y - y^*}{y_1 - y^*} \right)^\Phi \exp \left[ \Phi (y^* - \phi(y_1)) \left( 1 - \frac{y - y^*}{y_1 - y^*} \right) \right]. \quad (16)$$

Заменяя в уравнении (15) теплосодержания  $J$  через температуры и составы паровой смеси, получим другой вид уравнения (15):

$$\frac{t_{n2} - t_{ж}}{y_2 - y^*} = \frac{t_{n1} - t_{ж}}{y_1 - y^*} \frac{C_{pb} y_1 + C_{pn}}{C_{pb} y_2 + C_{pn}} \left[ 1 - (e^{-F(y)} - 1) \right]. \quad (17)$$

Если нам известна эффективность дистилляционного аппарата, то по уравнениям (15-17) можно определить состояние, т.е. температуру и состав пара при выходе из аппарата.

Температуру, которую приобретает дистиллируемая жидкость в аппарате (температура дистилляции), можно определить из общего материального и теплового баланса аппарата:

$$G(y_1 - y_2) = L_1 - L_2 \quad (18)$$

и

$$G J_1 + L_1 C_{pж} t_{ж1} = G J_2 + L_2 C_{pж} t_{ж2} + Q. \quad (19)$$

Из уравнений (18-19) получим:

$$t_{ж2} = \frac{G(J_1 - J_2) + L_1 C_{pж} t_{ж1} - Q}{L_2 C_{pж}}. \quad (20)$$

Таким образом, задаваясь температурой дистилляции в аппарате  $t_{ж2}$  и зная эффективность аппарата, по уравнениям (15-19) можно вычислить все параметры дистилляции.

#### Обозначения

- $\lambda$  - коэффициент теплопроводности,
- $C_p$  - молярная теплоемкость,
- $D$  - коэффициент диффузии,
- $J$  - относительное молярное теплосодержание паровой фазы,
- $L$  - расход жидкости,
- $l$  - характерный размер,
- $G$  - расход водяного пара,
- $t$  - температура,

- $\Gamma$  - теплота парообразования,
- $Y$  - относительная молярная доля,
- $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи в паровой фазе,
- $\beta$  - коэффициент массоотдачи в паровой фазе,
- $\nu$  - кинематическая вязкость пара,
- $\rho$  - плотность паровой смеси.

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}; Re = \frac{wL}{\nu}; Pr = \frac{\nu}{\alpha}; Sh = \frac{\beta \cdot l}{D}; Sc = \frac{\nu}{D}.$$

### И н д е к с ы

- $\Pi$  - паровая фаза,
- $\mathcal{J}$  - жидкая фаза,
- $b$  - дистиллируемое вещество,
- $z$  - газовая фаза,
- $1, 2$  - соответственно начальное и конечное состояние паровой фазы,
- $*$  - равновесное состояние для паровой фазы,
- $0$  - состояние паровой фазы при нормальных условиях.

### Л и т е р а т у р а

1. F. B ö š n j a k o v i č. Technische Thermodynamik. 2. Teil 4. Aufl. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1965.
2. A. J e r n q v i s t. Trans. of Chalm. University of Technology Gothenburg, No. 297, 1965.
3. E. U. S c h l ü n d e r. Chem. Ingr.-Techn. 35, 3, 169 (1963).
4. Т. Х о б л е р. Теплопередача и теплообменники. Госхимиздат. 1961.
5. Л. Д. Б е р м а н. Испарительное охлаждение циркуляционной воды. Госэнергоиздат. 1957.

E. Tali, E. Siirde, E. Tearo

Heat and Mass Transfer in the Steam

Distillation Process

S u m m a r y

In the present paper a relation between heat and mass transfer in the case of superheated steam distillation process is discussed. A differential equation describing the change of the state of vapour during the process is derived. With the assumption that temperature of the liquid under distillation is uniform, a solution of the equation is given.

УДК 66.048.6.015.23/24

Э.О.Тали, Э.К.Сийрде, Э.Н.Теаро

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ  
ПАРОМ

(Сообщение II)

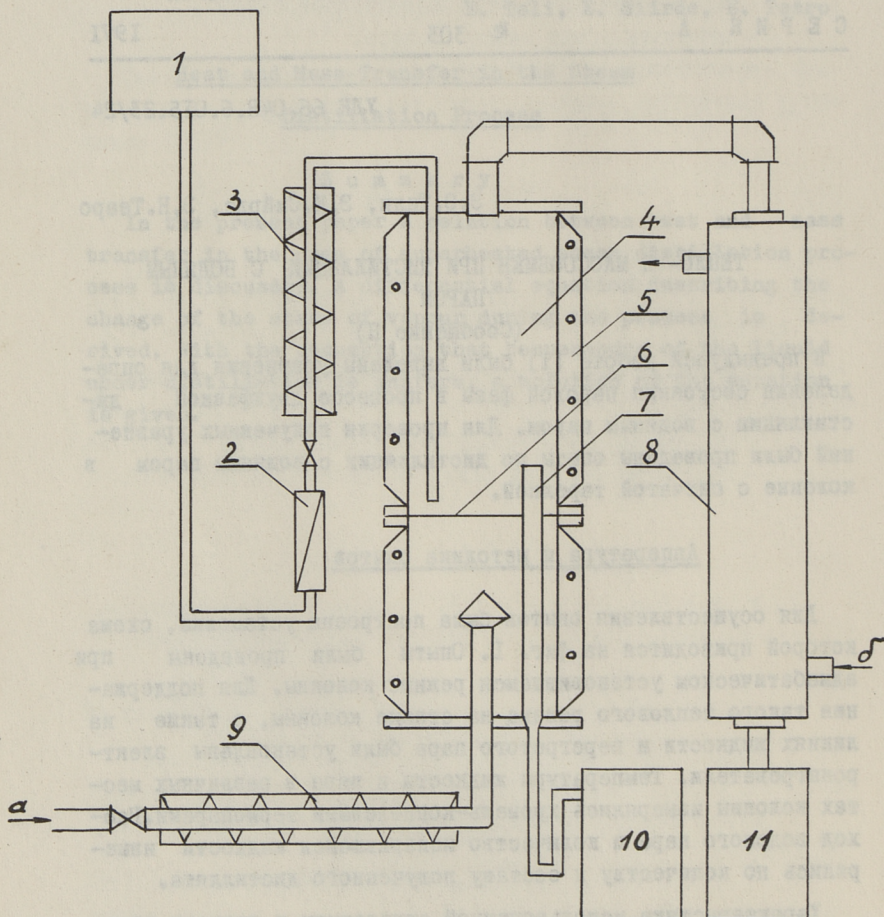
В предыдущей работе [I] были выведены уравнения для определения состояния паровой фазы в процессе двухфазной дистилляции с водяным паром. Для проверки полученных уравнений были проведены опыты по дистилляции с водяным паром в колонне с ситчатой тарелкой.

Аппаратура и методика опытов

Для осуществления опытов была построена установка, схема которой приводится на фиг. I. Опыты были проведены при адиабатическом установившемся режиме колонны. Для поддержания такого теплового режима на стенке колонны, а также на линиях жидкости и перегретого пара были установлены электронагреватели. Температуры жидкости и пара в различных местах колонны измерялись хромель-копелевыми термопарами. Расход водяного пара и количество испарившейся жидкости измерялись по количеству и составу полученного дистиллята.

Характеристика использованной аппаратуры и пределы изменения параметров даны в таблице I.

Основные физико-химические величины для веществ, которые применялись при опытах, приведены в таблице 2. Из-за отсутствия некоторых экспериментальных данных по свойствам веществ многие физико-химические величины вычисляли при помощи полуэмпирических формул.



Фиг. 1. Схема опытной установки:

1-напорный бак, 2-ротаметр, 3-подогреватель жидкости,  
 4-колона, 5-нагревательное устройство, 6-ситчатая тарелка,  
 7-перелив тарелки, 8-конденсатор дистиллята, 9-перегреватель  
 водяного пара, 10-сборник остатка, 11-сборник дистиллята, а - водяной пар, б - охлаждающая вода



## Основные параметры и пределы измерения

№	Параметр	Единица измерения	Пределы измерения
1	Диаметр колонны	мм	150
2	Высота колонны	мм	650
3	Высота перелива тарелки	мм	25; 50; 75; 110
4	Свободная площадь тарелки	%	2,5; 5,0; 9,5
5	Диаметр отверстий тарелки	мм	2; 3; 4,5
6	Расход жидкости	кг/сек	$2,0 \cdot 10^{-3}$ - $9,1 \cdot 10^{-3}$
7	Расход водяного пара	кг/сек	$1,2 \cdot 10^{-3}$ - $8,6 \cdot 10^{-3}$
8	Скорость водяного пара в свободном сечении колонны	м/сек	0,2 - 1,2
9	Температура водяного пара при входе		150 - 320
10	Начальная температура жидкости		96 - 140

Теплоемкость паров дистиллируемых веществ была найдена по методу Мергрелиана [2], а теплопроводность паровых смесей - по методу Линдсея и Бромлея [2]. Коэффициенты диффузии в системе водяной пар - дистиллируемое вещество были найдены по формуле Слаттери [2].

Т а б л и ц а 2

## Физико-химические свойства использованных веществ

№	Вещество	Температура кипения	Плотность кг/м <sup>3</sup>	Молекулярная масса кг/кмоль
1	Скипидар	156	860	136
2	Тетралин	207	966	132
3	Нитробензол	211	1200	123
4	О-ксилол	144	864	106

Результаты опытов

По опытным данным определяли эффективность ситчатой тарелки по теплообмену

$$E_{\tau} = \frac{J_2 - J_1}{J_1 - J^*}$$

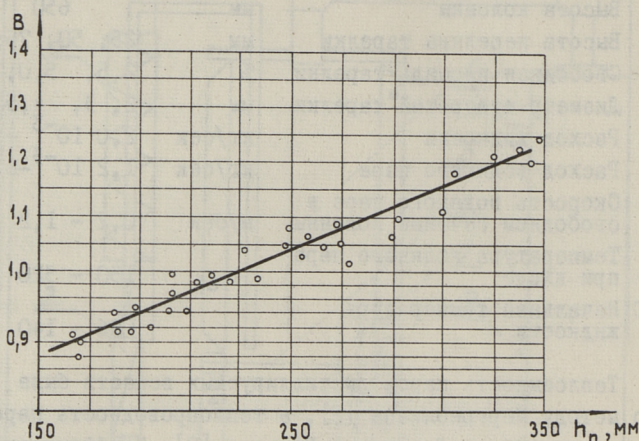
и по массобмену

$$E_m = \frac{y_2 - y_1}{y_1 - y^*}$$

Теплосодержание паровой смеси вычисляли по уравнению

$$J = r_0 y + C_{pb} y t + C_{pn} t, \quad (I)$$

в котором за базовые состояния (для которых теплосодержание равно нулю) были выбраны вода при 0°C (273,15 К) и дистиллируемое вещество при 0°C (273,15 К).



Фиг. 2. Зависимость поправочного коэффициента В от высоты пенного слоя на ситчатой тарелке

С другой стороны уравнение (I5) [I] позволяет определить соотношение  $\frac{1-E_T}{1-E_m}$  теоретически. После простых преобразований можно привести его к виду:

$$\frac{1-E_T}{1-E_m} = 1 + (1-A)(e^{-F(y)} - 1), \quad (2)$$

где

$$A = \frac{r + C_{pж} t_{ж}}{(J_1 - J^*) / (y - y^*)}$$

Определение функции  $e^{-F(y)}$  требует знания коэффициента Льюиса  $\Phi$ , который можно вычислить по формуле (I3) [I]. В пределах изменения состава паровой смеси в наших опытах зависимость коэффициента  $\Phi$  от состава оказалась почти линейной, и в первом приближении для вычисления функции

$e^{-F(y)}$  применяли уравнение (16) [1]. Корреляция опытных данных по уравнению показала, что между опытными и расчетными результатами наблюдается заметное расхождение (до 50%). При выведении уравнения (15) [1] исходили из материальных и тепловых балансов для элементарного объема, а особенности процесса барботажа на тарелке в целом не учитывали. По данным многих авторов [4,5] важнейшим показателем, который характеризует процесс барботажа на тарелке, является высота паро-жидкостного слоя на тарелке. Анализ опытных данных показал, что соотношение

$$\frac{1-E_T}{1-E_M}$$

зависит от высоты паро-жидкостного слоя. В связи с этим в теоретическое уравнение (2) был введен поправочный коэффициент  $B$ , для которого была установлена следующая эмпирическая зависимость:

$$\log B = 0,846 \cdot 10^{-3} h_n - 0,194. \quad (3)$$

Высота слоя пены  $h_n$  может быть вычислена по формуле, предложенной Эдулджи [6]:

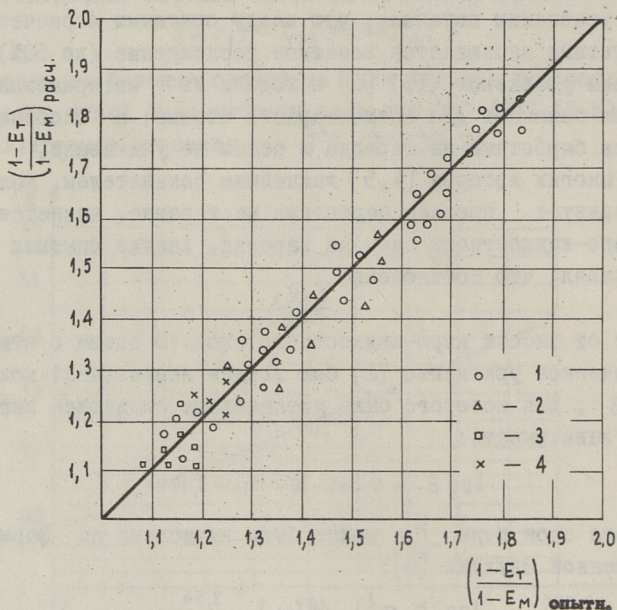
$$\log (h_n \sigma^{1/3}) = f(w_0) - \frac{2,54}{h_\sigma}.$$

Таким образом, для практических расчетов ситчатых тарелок можно предложить уравнение:

$$\frac{1-E_T}{1-E_M} = [1 + (1-A)(e^{-F(y)} - 1)] \cdot B, \quad (4)$$

где  $B$  определяется уравнением (3).

Корреляция опытных данных по уравнению (4) приведена на фиг. 3. Как видно из корреляции, уравнение (4) описывает опытные данные с отклонением не более 15%.



Фиг. 3. Корреляция опытных и расчетных данных.  
 1-скипидар, 2-нитробензол, 3-тетралин, 4-о-ксилол.

### З а к л ю ч е н и е

Проверена применимость теоретического уравнения для расчета опытных данных. Для улучшения корреляции введен поправочный коэффициент и найдена эмпирическая зависимость коэффициента от высоты пены на тарелке.

### О б о з н а ч е н и я

- $C_p$  — молярная теплоемкость,
- $E$  — эффективность тарелки, по паровой фазе,
- $J$  — относительное теплосодержание паровой смеси,
- $h_n$  — высота слоя пены на тарелке,
- $r$  — теплота испарения,
- $t$  — температура,
- $w_0$  — скорость паровой смеси в отверстиях тарелки,
- $Y$  — относительная молярная доля вещества в паровой фазе,
- $\sigma$  — поверхностное натяжение.

## И н д е к с ы

- б - дистиллируемое вещество,
- ж - жидкая фаза,
- п - водяной пар,
- 1,2 - соответственно начальное и конечное состояние,
- \* - равновесное состояние для паровой фазы,
- 0 - состояние паровой фазы при нормальных условиях.

## Л и т е р а т у р а

1. Э.О. Т а л и, Э.К. С и й р д е. Труды ТПИ, серия А, № 303 (наст.сб.), стр. 21.
2. Р. Р и д, Т. Ш е р в у д. Свойства газов и жидкостей. Гостоптехиздат, 1964.
3. С. Б р е т ш н а й д е р. Свойства газов и жидкостей. М.-Л. Изд. "Химия", 1966.
4. В.М. Р а м м. Абсорбция газов. Изд. "Химия", 1966.
5. А.Г. К а с а т к и н, Д.М. П о п о в, Ю.И. Д ы т - н е р с к и й. Хим.пром. № 2, 123, 1962.
6. Н.Е. Е d u l j e e. Brit. Chem. Engng. 3, № I, 14 (1958).

E. Tali, E. Siirde, E. Tearo

### Heat and Mass Transfer in the Steam

#### Distillation Process

#### S u m m a r y

Heat and mass transfer in the process of distillation with superheated steam in the sieve plate column has been experimentally investigated. The effect of the foam height on plate efficiencies related to mass and heat transfer has been determined.



УДК 66.048.37:532.51

М.А.Рохумяги, Э.К.Сийрде

### ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИНЧАТЫХ ТАРЕЛОК

Пластинчатые тарелки имеют ряд конструктивных и эксплуатационных преимуществ перед контактными устройствами других типов [1-3]. Благодаря этому расширяется их применение главным образом в сланцеперерабатывающей промышленности, где к началу 1970 г. находилось в эксплуатации 25 аппаратов с этими тарелками диаметром от 1 до 4 м.

Для проектирования и дальнейшего более широкого применения пластинчатых тарелок необходимы данные об их гидродинамических и массообменных характеристиках. При этом первостепенное значение имеют гидродинамические характеристики, так как они определяют производительность и гидравлическое сопротивление аппарата и обычно тесно связаны с эффективностью массообмена.

Тарелки с плоскими пластинами диаметром до 1,2 м исследованы рядом авторов [4-11]. Опыты проводились, в основном, в колонне с одной рабочей тарелкой. Поэтому полученные зависимости не всегда могут быть перенесены на аппараты большего диаметра с совместно работающими тарелками без учета масштабных факторов. Кроме того, применяемые в промышленности пластинчатые тарелки отличаются от исследованных в вышеуказанных работах конструктивным оформлением рабочей площади и устройством перелива [12,13].

В настоящей статье приводятся данные исследования гидродинамики пластинчатых тарелок с клапанным переливом на

стендовой установке [14]\*. Были испытаны тарелки размерами  $1 \times 0,18$ ,  $2 \times 0,23$  и  $4 \times 0,23$  м длиной рабочей площади соответственно 0,70, 1,40 и 2,80 м. По длине рабочей площади конструкция стендовой тарелки была полной копией промышленной тарелки соответствующего диаметра. В зависимости от длины они собирались из одного, двух или четырех решеток и одного переливного клапана (фиг. 1) и имели свободное сечение соответственно 0,0154, 0,0362 и 0,0724 м<sup>2</sup>, что составляло 12,9% от рабочей площади. Сравнительным испытанием промышленной тарелки диаметром 4 м и опытной тарелки сечением  $4 \times 0,23$  м было установлено, что влиянием ширины рабочей площади на гидродинамику можно в данном случае пренебречь [15].

Тарелки испытаны на системе воздух-вода при средних расходных скоростях газа в щелях до 20 м/сек и интенсивностях жидкостного потока, отнесенных к ширине рабочей площади, от 5 до 70 м<sup>3</sup>/м.ч. В опытах замерялись перепад давления в начале (со стороны поступления жидкости), в середине и в конце тарелки, перепад давления по длине тарелки, температуры и давления потоков на входе и выходе из колонны. При испытании одиночной тарелки газ под тарелку подавался равномерно по всему сечению колонны, а в опытах с тремя и четырьмя тарелками преимущественно под начало нижней тарелки таким образом, чтобы условия входа газа во все тарелки были приблизительно одинаковыми.

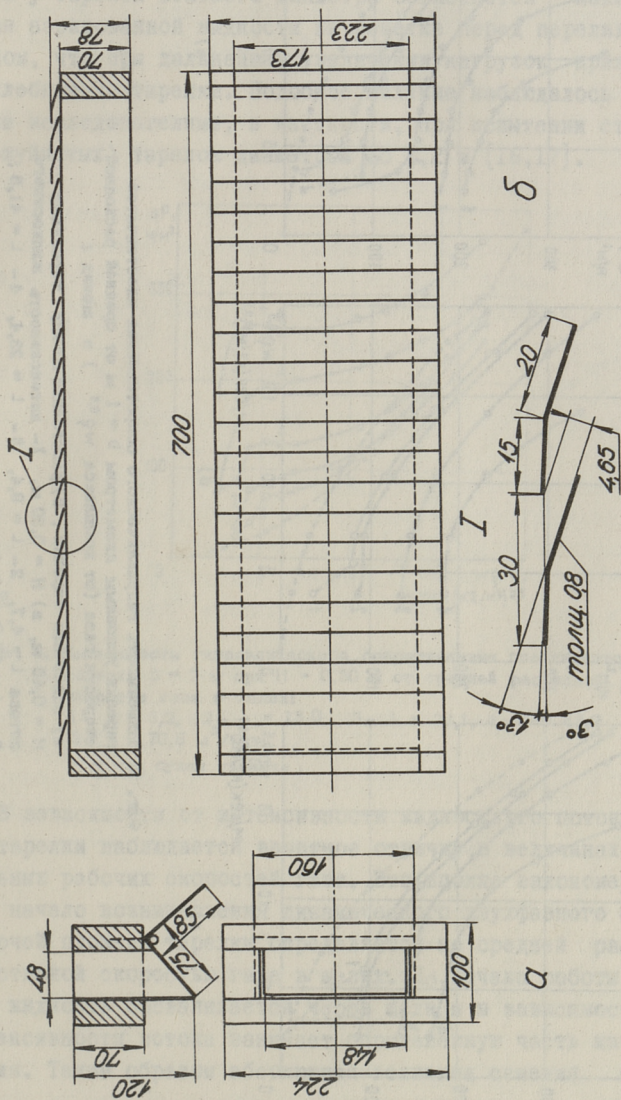
Гидродинамические режимы, возникающие при взаимодействии фаз на пластинчатой тарелке, достаточно подробно описаны в вышеуказанных работах. Наши исследования подтверждают существование барботажного (в том числе с частичным провалом жидкости) струйного и капельного режимов.

Однако, несмотря на существование одних и тех же гидродинамических режимов взаимодействия фаз, общая гидродинамическая картина на тарелке в целом заметно зависит от диаметра тарелки и расстояния между ними. При работе одиночной тарелки гидродинамическая картина по всей длине тарелки, кроме начального участка, в принципе одинаковая и

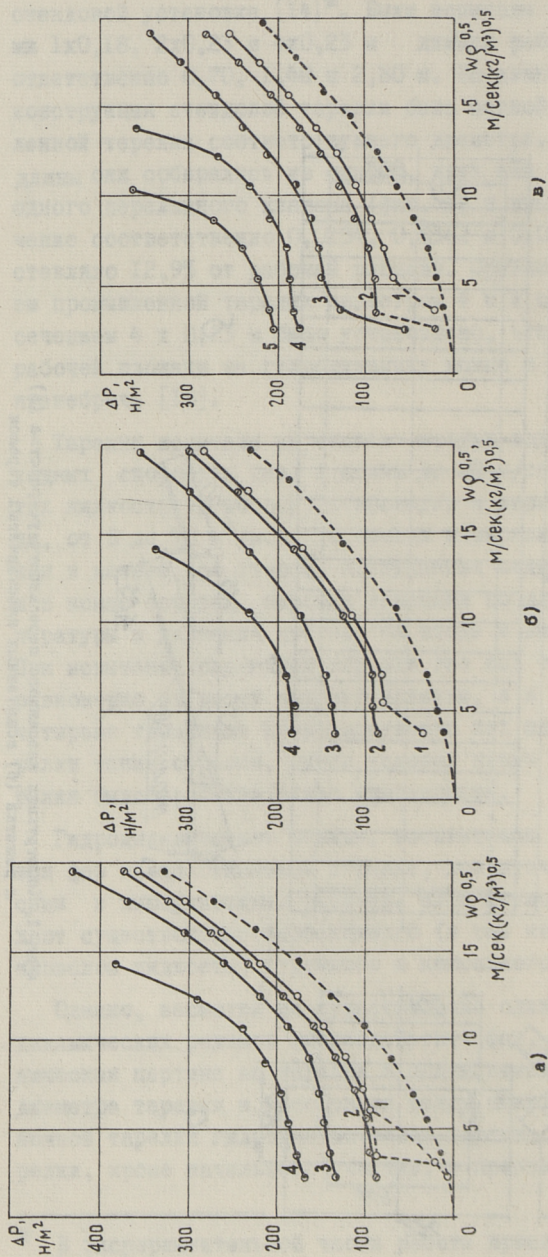
---

\* В экспериментальной части работы принимал участие Ю.Э. Коткас.





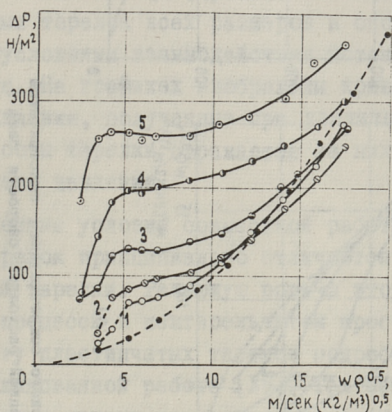
Фиг. 1. Конструкция клапанного переливного устройства (а) и решетки (б) испытанных пластинчатых тарелок



Фиг. 2. Зависимость гидравлического сопротивления пластинчатой тарелки условным диаметром  $D = 1$  м от средней расходной скорости газа (от комплекса  $wQ^{0,5}$ ) в щель:

а) одиночная тарелка, б) расстояние между тарелками  $H = 0,45$  м, в)  $H = 0,30$  м, 1 - интенсивность жидкостного потока  $L = 4,7$ , 2 -  $L = 8,4$ , 3 -  $L = 23,4$ , 4 -  $L = 41,5$ , 5 -  $L = 65,0$  м³/м².ч.  
 - - - - - сухая тарелка.

мало зависит от диаметра колонны. Об этом свидетельствуют зависимости гидравлического сопротивления (фиг. 2, а и 4, а), которые имеют аналогичный характер и по абсолютной величине близки для всех испытанных тарелок. Более резкий рост сопротивления при высоких плотностях орошения и скоростях газа у тарелок меньшего диаметра объясняется накоплением слоя аэрированной жидкости на решетке перед переливным клапаном, что при дальнейшем увеличении нагрузок приводит к захлебыванию тарелки. Подобное явление наблюдалось и другими исследователями, в частности, при испытании струйных (чешуйчатых) тарелок диаметром до 1,2 м [16,17].

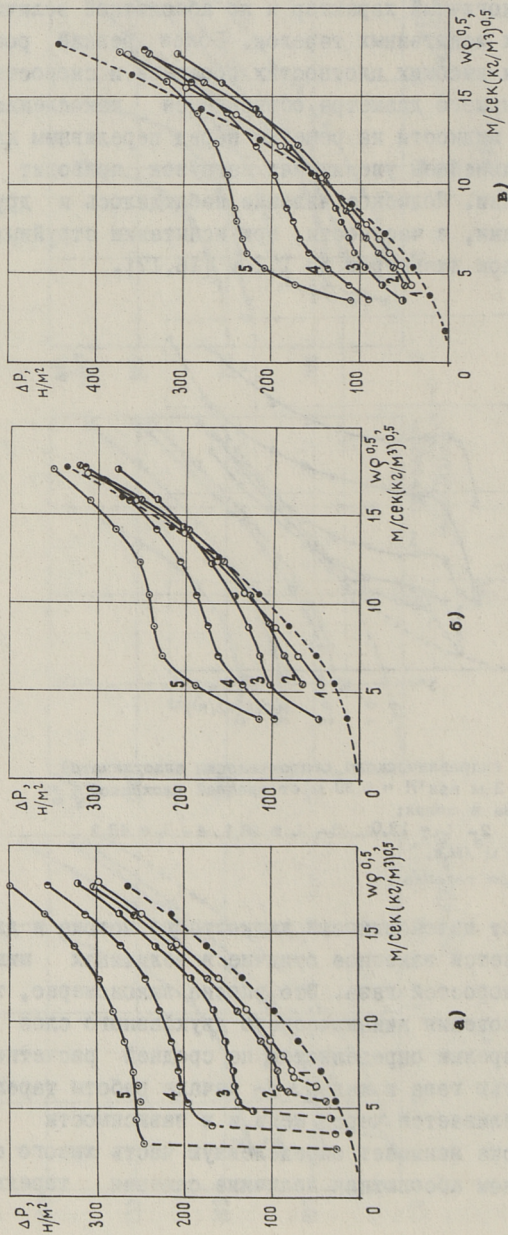


Фиг. 3. Зависимость гидравлического сопротивления пластинчатой тарелки  $D = 2$  м при  $H = 0,30$  м от средней расходной скорости газа в щелях:

1 -  $L = 5,2$ , 2 -  $L = 13,0$ , 3 -  $L = 26,1$ , 4 -  $L = 45,2$ ,  
5 -  $L = 70,5$  м<sup>3</sup>/м.ч.

- - - - сухая тарелка .

В зависимости от интенсивности жидкостного потока и длины тарелки наблюдается заметное отличие в величинах минимальных рабочих скоростей газа. Это вполне закономерно, так как начало возникновения динамического двухфазного слоя на рабочей площади тарелки определяется не средней расчетной, а истинной скоростью газа в щелях. До начала работы тарелки вся жидкость проваливается через щели и в зависимости от интенсивности потока занимает определенную часть живого сечения. Таким образом абсолютная величина сечения тарелки,



Фиг. 4. Зависимость гидравлического сопротивления пластинчатой тарелки  $D = 4$  м от средней расходной скорости газа в щели:

- а) одиночная тарелка, б)  $H = 0.45$  м, в)  $H = 0.80$  м  
 1 -  $L = 5.2$ , 2 -  $L = 10.3$ , 3 -  $L = 26.1$ , 4 -  $L = 45.1$ ,  
 5 -  $L = 70.5$  м/м.т.  
 --- сухая тарелка.

свободная для прохода газа, увеличивается с увеличением длины тарелки и уменьшением интенсивности жидкостного потока на единицу ширины тарелки. Анализ экспериментальных данных показывает, что независимо от длины тарелки и интенсивности жидкостного потока, работа тарелок начинается практически при одинаковых скоростях газа в свободных от жидкости щелях, равных 6,5–7 м/сек.

После вступления в работу тарелка продолжает работать при более низких средних расходных скоростях, чем скорости, соответствующие началу работы (см. фиг. 2, а, кривая I пунктиром). Такое явление гистерезиса наблюдалось при испытании одиночных тарелок всех размеров и оно связано со специфическими условиями взаимодействия потоков на пластинчатой тарелке. На графиках изображены кривые гидравлического сопротивления, полученные при увеличении скорости газа. Начало работы тарелки отражается на них скачкообразным ростом предела давления.

Гидродинамические условия совместной работы нескольких пластинчатых тарелок принципиально отличаются от условий работы одиночной тарелки. Решающую роль в этом играют гидродинамические процессы в межтарельчатом пространстве. Их влияние на работу пластинчатых тарелок подробно рассмотрено в ранее опубликованной работе [15]. Там объяснено также явление пересечения кривых сопротивления орошаемых и сухих тарелок, наблюдаемое у тарелок диаметром 2 и 4 м при расстоянии между тарелками 0,30 и 0,45 м.

Кроме количественных показателей, выраженных в виде зависимостей гидравлического сопротивления от скорости газа и плотности орошения, влияние масштабных факторов отражается также на характере гидродинамического режима и пределах рабочего диапазона тарелки. Если одиночная тарелка диаметром 4 м при интенсивностях жидкостного потока 5,2 и 10,3 м<sup>3</sup>/м.ч работает вполне устойчиво и равномерно при скоростях газа в щелях выше 6,5–7 м/сек, то на совместно работающих тарелках наблюдается следующая картина. При средних расходных скоростях газа 6,5–7 м/сек начинает работать только средняя часть тарелки. В конце рабочей зоны жидкость попадает через щели на нижнюю тарелку уже на некотором расстоянии от начала рабочей площади. При увеличе-

нии скорости газа до 9–10 м/сек постепенно вступает в работу и передняя часть тарелки, а в конце тарелки основная масса жидкости находится во взвешенном состоянии и движется вместе с потоком газа. Некоторая часть жидкости в виде сплошного или вспененного слоя находится на решетке и проваливается через нее. При этом наблюдается явно выраженный эффект инжекции, обусловленный отрицательным перепадом давления в конце тарелки.

Влияние расстояния между тарелками на гидродинамический режим работы тарелок диаметром 1 м незначительное и отражается в основном на высоте контактного слоя, который у совместно работающих тарелок несколько ниже. Зато гидравлическое сопротивление последних при средних и высоких скоростях газа и низких плотностях орошения намного ниже сопротивления одиночной тарелки. Это объясняется более низким коэффициентом сопротивления при входе газа в решетку и частичным использованием кинетической энергии газа, выходящего из контактного слоя нижележащей тарелки, для прохождения данной тарелки [15].

С увеличением интенсивности жидкостного потока гидродинамический режим на совместно работающих тарелках различного диаметра постепенно уравнивается и приближается к режиму работы одиночной тарелки. Однако, ввиду того, что при высоких плотностях орошения и низких скоростях газа тарелки большого диаметра работают с частичным провалом жидкости, остается заметное отличие в величинах гидравлического сопротивления в начале рабочего диапазона.

Сравнение гидродинамических характеристик тарелок различного диаметра при  $H = 0,30$  м показывает, что при низких интенсивностях жидкостного потока и больших скоростях газа гидравлическое сопротивление тарелки диаметром 4 м в 1,5–2 раза превышает сопротивление тарелки диаметром 1 м. Из этого можно сделать важный практический вывод, что пластинчатые тарелки большого диаметра, работающие на низких и средних плотностях орошения, целесообразно снабжать поперечными перегородками, секционирующими поток газовой фазы в межтарельчатом пространстве. Эксплуатация секционированных тарелок диаметром 3,5 м в процессах охлаждения газа показывает, что кроме более низкого сопротивления достигается также некоторое увеличение эффективности теплообмена.

Применение вышеуказанного конструктивного решения у пластинчатых тарелок большого диаметра имеет значение и с точки зрения проблем масштабного перехода [18-21]. Устранение влияния диаметра тарелки на коэффициент масштабного перехода для гидродинамических процессов позволяет сократить затраты времени и средств на проведение исследований аппаратов большого диаметра, в том числе и по массопередаче, поскольку последняя тесно связана с гидродинамикой.

### З а к л ю ч е н и е

Исследованием пластинчатых тарелок различного размера и с различным расстоянием между ними установлено сильное влияние масштабных факторов на гидродинамические характеристики тарелок данного типа, обусловленное специфическими гидродинамическими процессами в межтарельчатом пространстве. По этой причине зависимости, полученные при экспериментальном исследовании одиночной тарелки данного диаметра, не могут быть перенесены на тарелки другого диаметра и на совместно работающие тарелки с конечным расстоянием между ними. С целью устранения влияния масштабных факторов пластинчатые тарелки большого диаметра целесообразно снабжать поперечными секционирующими перегородками, уменьшающими длину пути движения однонаправленного потока в межтарельчатом пространстве.

### Л и т е р а т у р а

1. М.А. Рохумяги. Булл. Сланцевая и химическая промышленность, № 2/3, 1966, 27.
2. М.А. Рохумяги. Добыча и переработка горючих сланцев (Тр. Института сланцев), вып. 16, "Недра", 1967, 123.
3. М.А. Рохумяги. Кокс и химия, 1968, №7, 33.
4. Ю.И. Дытнерский И, А.Г. Касаткин. Хим. пром. 1961, №5, 354.
5. Чэнь Бин - Чжень. Канд. диссертация, МХТИ (1962).

6. А.Г. Касаткин, Ю.И. Дытнерский, Чэнъ Бин-Чжэнъ. ЖПХ, 35, № 6, 1266, 1962.

7. Д.И. Масумов, А.Н. Плановский, Ю.И. Дытнерский, П.Г. Боярчук. Азерб. нефт. х-во, 1965, № 10, 36.

8. И.П. Слободяник, В.Б. Гашкевич. Изв. вуз. Пищ.технол., 1965, № 6, 120, № 1, 1966, 164.

9. Д.Н. Масумов. Канд. диссертация. МИХМ, 1966.

10. U.J. Dytnerwski, A.N. Planowski, D.I. Masumov. Chem. Techn., 19, No. 12, 727 (1967).

11. А.Н. Плановский, Ю.И. Дытнерский, Д.И. Масумов. Тепло- и массоперенос в технол. процессах и аппаратах хим. производств. "Наука и техника", Минск 1968, 90.

12. М.А. Рохумяги. Авт. св. СССР № 176244.

13. Ю.И. Дытнерский. Авт. св. СССР № 162813.

14. М.А. Рохумяги, Н.Д. Серебрянников. Булл. Горючие сланцы 1967, № 6, 21; Техн. и экон. инф. Оборуд., его эксплуат., ремонт и защита от коррозии в хим. пром. Вып. 2, НИИТЭХИМ, 1968, 19.

15. М.А. Рохумяги. Добыча и переработка горючих сланцев (Тр. Института сланцев), вып. 18. "Недра", 1969, 75.

16. И.А. Александров, В.И. Шейнман, Б.З. Абримов, Ю.З. Вольшонок. Химия и технол. топлив и масел, 1963, № 4, 44.

17. В.А. Анистратенко, В.Н. Стабников. Изв. вуз. Пищ.технол., 1964, № 1, 128.

18. А.М. Розен. Хим. пром., 1965, № 2, 85.

19. П.Г. Романков. Вестник АН СССР, 1965, № 6, 54.

20. А.М. Розен, В.С. Крылов. Хим. пром., 1966, № 1, 51; Теор. основы хим. технол., 1, № 3, 297 (1967).

21. А.М. Розен, Л.С. Аксельрод, В.В. Дильман. Теор. основы хим. технол., 1, № 4, 446 (1967).



Hydraulic Characteristics of the

Inclined-grid Trays

S u m m a r y

This paper presents the results of investigations of hydraulics of inclined-grid tray. The influence of tray length and tray spacing on the total pressure drop were studied using an air-water system with the following range of variables investigated: tray length, 1,2 and 4 m; air velocity in holes, up to 20 m/s; liquid rate, 5 to 70 m<sup>3</sup>/h·m of weir length; tray spacing, 0.3 and 0.45 m. The same variables were also investigated on a single tray. The typical results of experiments in form of diagrams are presented. It was found that there is a marked effect of tray length and spacing on the pressure drop characteristics.



УДК 532.54

А.А.Трейманн, В.Я.Миккал, Э.К.Сийрде

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА  
ПРЕДЕЛЬНУЮ НАГРУЗКУ В ПЛЕНОЧНЫХ КОЛОННАХ

В пленочных аппаратах при противоточном движении фаз по достижении определенного предела скорости газовой фазы наступает состояние, когда раздельное движение потоков становится невозможным. Начало влияния газового потока характеризуется торможением жидкости потоком газа, вследствие чего скорость течения жидкости уменьшается, а толщина ее пленки и количество удерживаемой жидкости увеличивается.

При дальнейшем увеличении скорости газа с поверхности жидкости срываются первые капли, а затем наступает прямоточное движение фаз. Описанные явления ограничивают скорость в промышленных противоточных пленочных аппаратах.

В настоящее время для расчета скорости захлебывания в пленочных аппаратах часто используется уравнение типа:

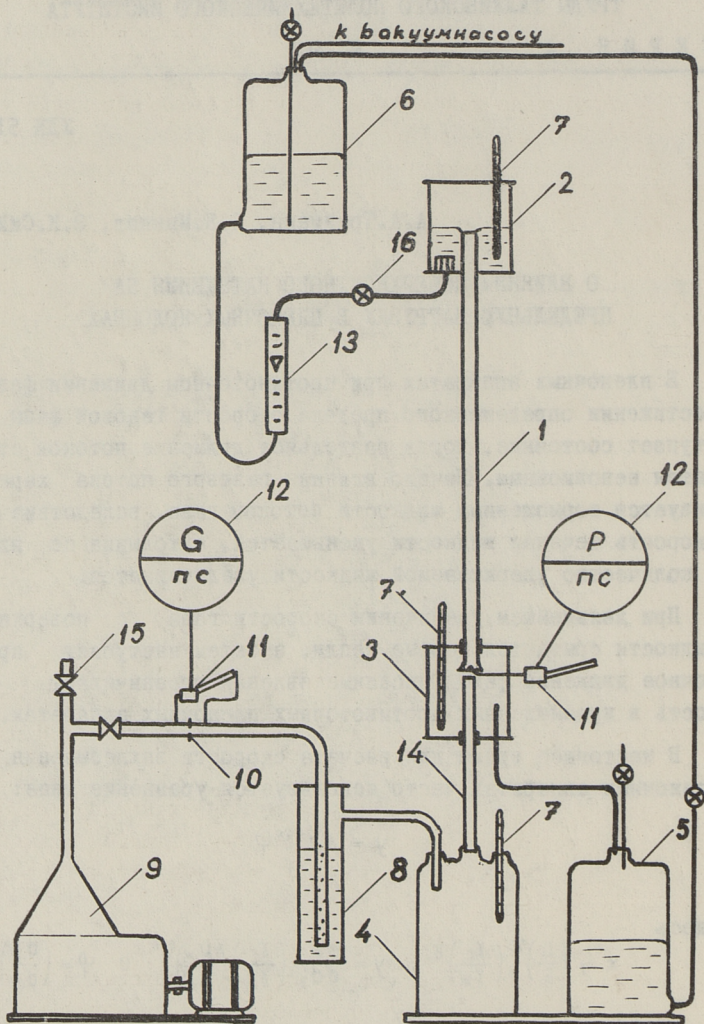
$$y = A e^{-4x} \varphi. \quad (I)$$

Здесь

$$x = \left(\frac{L}{G}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\gamma_r}{\gamma_{ж}}\right)^{\frac{1}{8}}, \quad y = \frac{w_r^2}{g d_э} \left(\frac{\gamma_r}{\gamma_{ж}}\right) \left(\frac{\mu_{ж}}{\mu_b}\right)^{0,16} \quad \text{и} \quad \varphi = \left(\frac{d_э}{d_{ст}}\right)^{4,5},$$

где  $w_r$  — скорость газа м/сек,  
 $L$  — расход жидкости кг/ч,  
 $G$  — расход газа кг/ч,  
 $d_{ст}$  — стандартный диаметр трубы, равен 25 мм.

В практической части принимал участие Т.Вайкла.



Фиг. 1. Схема опытной установки

- |                              |  |
|------------------------------|--|
| 1. Опытная труба             | 10. Диафрагма                                |
| 2. Распределительная коробка | 11. Наклонный манометр                       |
| 3. Приемник                  | 12. Самопишущий мост                         |
| 4. Промежуточный бак воздуха | 13. Ротаметр                                 |
| 5. Промежуточный бак         | 14. Стабилизирующая труба для потока воздуха |
| 6. Сборник жидкости          | 15. Вентили                                  |
| 7. Термометр                 | 16. Краны                                    |
| 8. Бак насыщения             |  |
| 9. Воздуходувка              |  |

По работам многих исследователей [1] можно считать, что значение коэффициента  $A$  равняется 2,95. Рядом исследователей [7,8] обнаружено влияние поверхностного натяжения на гидродинамику пленочного течения.

Следовательно, касательные напряжения на поверхности между фазами должны зависеть от поверхностного натяжения. При теоретическом рассмотрении происходящего явления на межфазной поверхности Нуссельтом [2], а позднее Семеновым [3] Брауером [4], Авдониным и др. [1] было использовано выражение безразмерного граничного напряжения сдвига  $\tau^* = \frac{\tau}{\sigma\gamma}$ , которое характеризует отношение силы, приложенной по касательной к пленке со стороны газа к силе тяжести

$$\tau = \frac{\Delta p d_3}{4l}, \quad (2)$$

где  $\delta$  — толщина пленки, м,  
 $l$  — длина трубы, м,  
 $d_3$  — эквивалентный диаметр трубы, равный  $d - 2\delta$  м.

Задачей экспериментальной части было изучение влияния поверхностного натяжения на касательные напряжения при предельной скорости фаз.

Кроме того пытались установить, существует ли разница между растворами, поверхностное натяжение которых понижено за счет добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ) или других веществ.

Схема использованной опытной установки представлена на фиг. 1. В таблице 1 указаны характерные данные установки и параметры использованных режимов, а физико-химические свойства системы представлены в таблице 2.

Для определения перепада давления и скорости воздуха использовали два наклонных манометра, в которых в качестве датчика была смонтирована проволока сопротивления. Рабочей жидкостью в наклонном манометре служила ртуть.

Вторичным прибором использовался самопишущий автоматический мост. При проведении опытов увеличивали скорость воздуха при постоянной плотности орошения до момента, когда в верхней части опытной трубы образовывалась пробка жидкости, через которую происходил барботаж воздуха. При

визуальном рассмотрении картина движения жидкости соответствовала описаниям, приведенным в литературе [1].

Т а б л и ц а I  
Основные параметры и пределы их изменения

№	Параметр	Обозначение	Единица изменения	Пределы изменения
1.	Диаметр трубы	d	мм	20,0 и 24,3
2.	Длина трубы	l	мм	1020 и 1035
3.	Скорость газа	w	м/сек	4 - 10
4.	Поверхностное натяжение	$\delta$	дн/см <sup>2</sup>	28 - 72
5.	$Re_{ж} = \frac{4\Gamma}{\gamma}$	$Re_{ж}$	-	40 - 460
6.	$Re_{г} = \frac{wd}{\gamma_{г}}$	$Re_{г}$	-	5000-16000

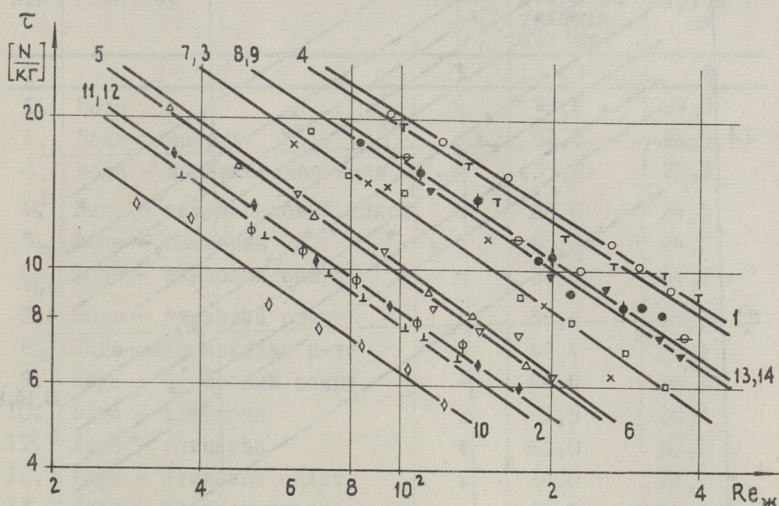
Т а б л и ц а 2

Физико-химические свойства системы

Физико-химические свойства Система	Уд.вес жидкости	Дин. вязкость жидкости	Поверх. натяжение жидкости	Температура жидкости	Темп. воздуха
	кг/м <sup>3</sup>	кг/м сек 10 <sup>-3</sup>	дн/см	°C	°C
Вода - воздух	1000	1,048-1,132	72	17-19	16,5-18,5
Вода + ПАВ - воздух					
1. ПАВ-валериановая кислота	996	1,112-1,141	35-47	15-16	16,5-18,5
2. ПАВ-октадецил	998	1,035-1,088	62,8	16-17	15,5-16,5
Вода+бутанол-воздух	995	1,04-1,08	44,8-51,7	17,5-18,5	17,5-18,0
Вода+глицерин-воздух	1070-1110	3,12-4,68	61,5-65	17-17,5	17-17,5
Вода+этиловый спирт - воздух	833	1,6	28-49,6	15,5-16,5	15,0-15,5

Толщина пленки была вычислена по известному уравнению Нуссельта [2]. На фиг. 2 представлена зависимость гранично-

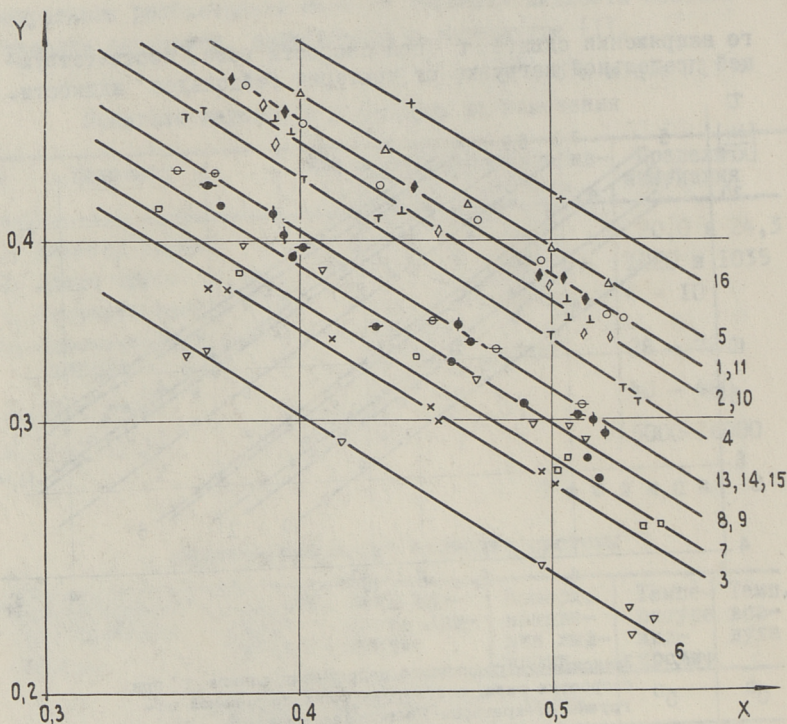
го напряжения сдвига  $\tau^*$  при скорости газа, соответствующей предельной нагрузке от критерия Рейнольдса жидкости.



Фиг. 2. Зависимость критического напряжения сдвига  $\tau^*$  при скоростях газа, соответствующих предельной нагрузке от критерия Рейнольдса жидкости

Из графика (Фиг. 2) видно, что критическое напряжение сдвига  $\tau^*$  зависит от вязкости и от поверхностного натяжения. Разницы между растворами, у которых поверхностное натяжение понижено за счет добавления к воде бутилового или этилового спиртов и растворами с поверхностно-активными веществами, не видно.

На графике (Фиг. 3) видно, что при обработке экспериментальных данных по уравнению (I) с понижением поверхностного натяжения увеличиваются отклонения от системы вода - воздух. Экспериментальные данные для системы вода-воздух хорошо совпадают с опытными данными Борисова [6].



Фиг. 3. Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (1)  
 x - данные Борисова (16)

### Выводы

1. Понижение поверхностного натяжения вызывает уменьшение скорости воздуха соответственно предельной нагрузке.

2. Понижение поверхностного натяжения за счет добавления ПАВ не вызывает какого-либо специфического эффекта.



Условные обозначения

№ п.п	Раствор	Обозначение	Поверхностное натяжение дин/см	Диаметр трубы мм
1	2	3	4	5
1.	Вода	○	72,8	24,3
2.	Вода-глицерин	⊥	61,5	24,3
3.	Вода - валериановая к-та	×	35,2	24,3
4.	Вода - октадециловый спирт	т	62,8	24,3
5.	Вода - глицерин	△	65,0	24,3
6.	Вода - этиловый спирт	▽	28,0	24,3
7.	Вода - этиловый спирт	□	39,6	24,3
8.	Вода-валериановая к-та	●	47,4	24,3
9.	Вода - бутиловый спирт	▼	44,8	24,3
10.	Вода - глицерин	◇	61,5	20,0
11.	Вода - глицерин	◆	65,0	20,0
12.	Вода - этиловый спирт	φ	28,0	20,0
13.	Вода - бутиловый спирт	⊖	51,7	24,3
14.	Вода - этиловый спирт	⊕	49,6	24,3
15.	Вода - бутиловый спирт	⊙	49,5	24,3

Л и т е р а т у р а

1. Ю.А. Авданин, В.М. Олевский, Д.М. Попов. Химия и технология прод.орг.синтеза.Процессы и аппараты. Труды ГИЛП, 87-97(1969).

2. W.L. Nusselt, V.D.I. 60, 541-546 (1916).

3. П.А. Семенов, ЖТФ, 4, 427 (1944).

4. Н. Брауер, V.D.I. Forschungsheft 457, (1956).

5. В.А. Малюсов, Н.М. Жаворонков, Н.А.Малафеев, Р.Н. Ромейков. Хим.пром., 7, 519 (1962).

6. Г.С. Борисов. Автореферат диссертации, МХТИ им. Менделеева 1965 г.

7. Т. Iijima, Т. Кузюка, Chem. Eng. (Japan), 32, 3, 264-267, (1968).

8. В.Г. Левиц. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз. М. (1959).

A. Treimann, V. Mikkal, E. Siirde

On the Action of Surface Tension on the  
Operating Conditions in the Wetted-  
Wall Columns

S u m m a r y

In this paper the action of the velocity gas flow within the operating condition limits in the case of wetted-wall columns has been discussed. Shear stress is correlated with the viscosity and surface tension.

УДК 532.55

К.М.Соо, Э.К.Сийрде

### О ПЕРЕПАДЕ ДАВЛЕНИЯ ПРИ ВОСХОДЯЩЕМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТНОЙ ПЛЕНКИ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ ТРУБЕ

Теоретический анализ течения жидкостной пленки в присутствии газового потока произведен П.А. Семеновым [1,2] Выведенное им уравнение определяет зависимость перепада давления от основных параметров, характеризующих гидродинамику пленочного аппарата.

Однако экспериментальная проверка этой зависимости [2,3 4] показала, что последняя действительна только при сравнительно небольшой толщине жидкостной пленки (до 0,15 мм) и скорости газовой фазы, следовательно, и при небольших расходах жидкости (менее  $1,0 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/сек воды на 1 м периметра трубы при восходящем прямотоке фаз).

Приблизительно в таких же пределах применимы также уравнения, определяющие толщину пленки и перепад давления через гидравлическое сопротивление сухой трубы и расход жидкости [3].

Обобщенные зависимости для определения коэффициента гидравлического сопротивления в случае двухфазного потока в вертикальной трубе были получены Х. Брауером [5]. Но, как отмечает сам автор, при прямоточном восходящем течении фаз наблюдается значительное отклонение практических данных от расчетных, поэтому зависимости применимы только для нисходящего течения жидкостной пленки.

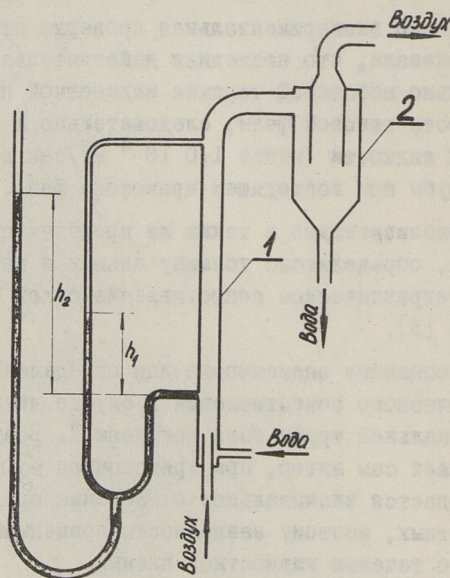
Для области средних и больших расходов жидкости при ее восходящем пленочном течении в литературе приводятся только отдельные экспериментальные данные о перепаде давления

в зависимости от расхода жидкости (воды) и скорости газа (воздуха) [5,6,7]. Сведения о влиянии диаметра трубы и физических параметров жидкости на перепад давления вообще отсутствуют. Учитывая увеличение коэффициента теплоотдачи и тепловой нагрузки испарителя с поднимающейся пленкой при возрастании расхода жидкости [8], большой практический интерес представляет работа таких испарителей именно в области больших расходов жидкой фазы.

Нами были проведены лабораторные опыты по определению перепада давления при восходящем течении жидкостной пленки и воздуха в вертикальной стеклянной трубе в зависимости от удельного расхода и вязкости жидкости, скорости воздуха и диаметра трубы.

### Экспериментальная часть

Схема опытной установки изображена на фиг. 1. Основные размеры установки и условия опытов приведены в таблице I.



Фиг. 1. Схема установки для определения перепада давления при восходящем течении жидкостной пленки

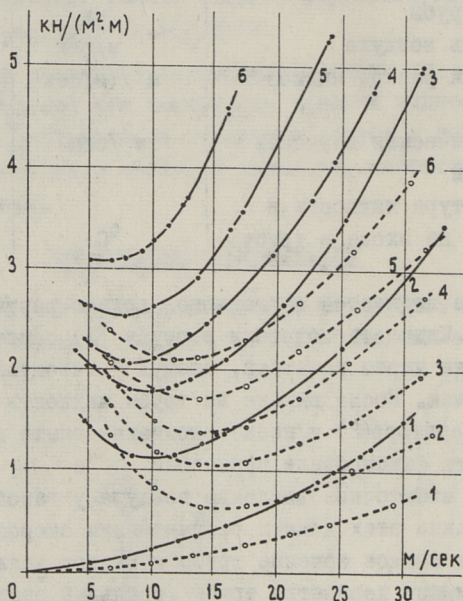
Основные размеры опытной установки и условия  
опытов

№ п.п.	Наименование показателя	Единица измерения	Величина
1	Диаметр трубы	мм	9,0; 13,0 19,3
2	Длина трубы	мм	1400
3	Скорость воздуха	м/сек	5-30
4	Удельный расход жидкости	м <sup>3</sup> /(м/сек)	(0,05-5,4)х х 10 <sup>-4</sup>
5	Кинематическая вязкость жидкости	м <sup>2</sup> /сек	(1,0-36,0)х х 10 <sup>-6</sup>
6	Температура жидкости и воздуха на входе в трубу	°С	18 - 20

В качестве жидкостей применялись вода и растворы глицерина в воде. Жидкость подавали в трубу (I) самотеком из напорного бачка через ротаметр, воздух - газодувкой через газовый счетчик. После выхода из трубы жидкость отделяли от воздуха в сепараторе(2) и после окончания опыта взвешивали. Во время опыта фиксировали показания  $h_1$  и  $h_2$  жидкостных манометров и избыточное давление воздуха у газового счетчика. На основании этих данных рассчитывали скорость воздуха, отнесенную на полное сечение трубы и расход жидкости, отнесенный на единицу периметра трубы (удельный расход).

Результаты опытов в системе воздух-вода представлены на фиг. 2, 3 и 4. Из фиг. 2 видно, что при небольших скоростях воздуха перепад давления с увеличением скорости воздуха уменьшается. В этой области еще не существует устойчивого восходящего пленочного течения жидкости. Поскольку толщина пленки, а также количество жидкости в трубе уменьшаются с ростом скорости воздуха и в данной области определяющим фактором для величины перепада давления является гидростатическое давление, то перепад давления уменьшается с увеличением скорости движения воздуха. При дальнейшем увеличении скорости определяющими компонентами общего перепада давления становятся потери давления на трение и образование профиля скоростей на поверхности пленки, увеличивающиеся с ростом скорости воздуха.

Минимум значения общего перепада давления находится в пределах скоростей воздуха 7-15 м/сек и перемещается в сторону меньших скоростей при увеличении расхода воды и уменьшении диаметра трубы.

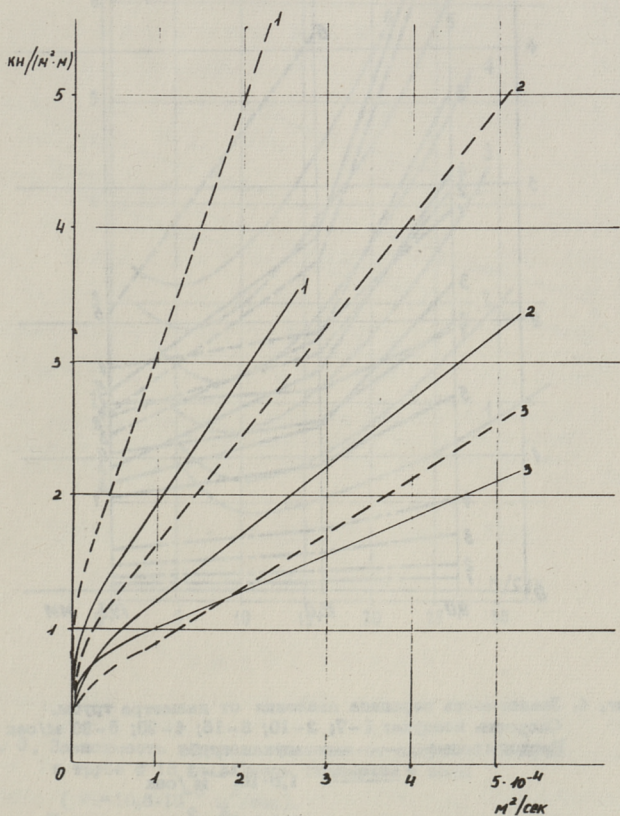


Фиг. 2. Зависимость перепада давления от скорости воздуха.

—  $\phi 9,0$  мм, расход воды: 1—сухая труба, 2—0,30;  
3—0,80; 4—1,27; 5—1,60; 6— $2,35 \cdot 10^{-4}$  кв.м/сек,  
- - -  $\phi 19,3$  мм; расход воды: 1—сухая труба; 2—0,52;  
3—1,55; 4—2,60; 5—3,60; 6— $4,90 \cdot 10^{-4}$  кв.м/сек.

Результаты опытов на трубах различного диаметра (фиг. 4) показывают, что с уменьшением диаметра перепад давления при постоянных значениях удельного расхода воды и скорости воздуха значительно возрастает.

Опыты по определению влияния вязкости жидкости на перепад давления проводились в трубе диаметром 13 мм. Сравнение фиг. 5 и 2 показывает, что характер зависимости перепада давления от скорости воздуха не изменяется при увеличении вязкости жидкости, но при этом сильно возрастает абсолютная величина перепада давления и его минимум перемещается в сторону меньших скоростей.

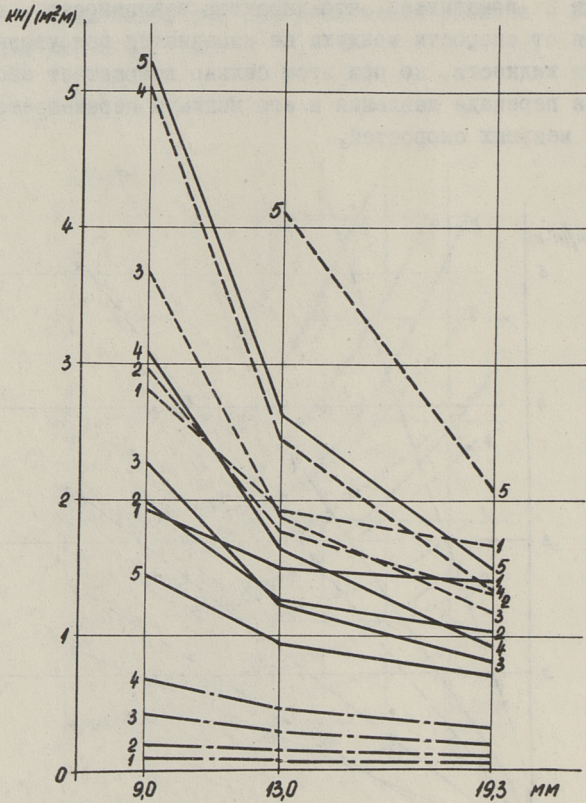


Фиг. 3. Зависимость перепада давления от расхода воды.

диаметр трубы: 1-9,0; 2-13,0; 3-19,3 мм

скорость воздуха: — 10 м/сек

--- 20 м/сек

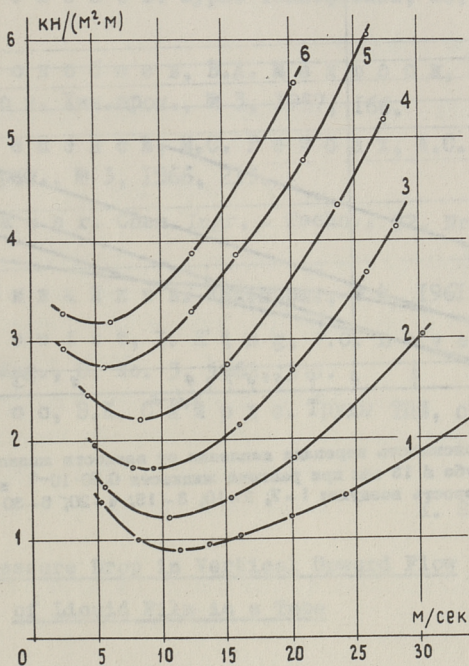


Фиг. 4. Зависимость перепада давления от диаметра трубы.  
 Скорость воздуха: 1-7; 2-10; 3-15; 4-20; 5-30 м/сек  
 Расходы воды: — — — — — сухая труба

—————  $1,0 \cdot 10^{-4} M^2/сек$

-----  $2,0 \cdot 10^{-4} M^2/сек$





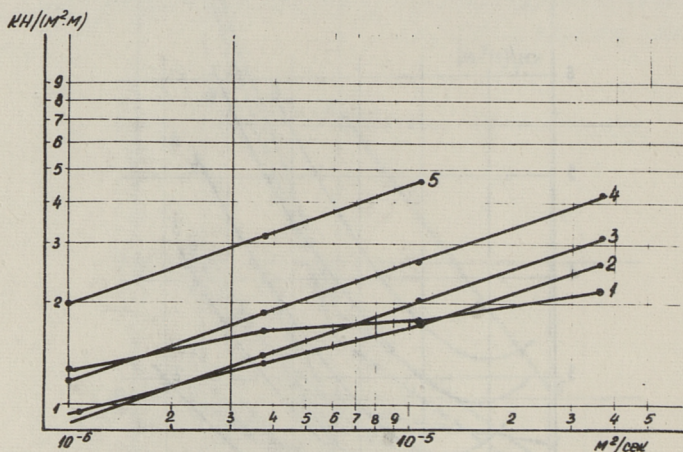
Фиг. 5. Зависимость перепада давления от скорости воздуха в трубе  $\phi$  13 мм. Смесь глицерина и воды

( $\nu = 10,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$ ).

Расход жидкости: 1-0,045; 2-0,191; 3-0,501; 4-0,777;

5-1,13; 6- $1,41 \cdot 10^{-4}$  кв.м/сек.

На фиг. 6 показана зависимость перепада давления от вязкости жидкости в логарифмических координатах. Графики являются прямыми линиями при скоростях воздуха, соответствующих устойчивому пленочному течению жидкости (область, в которой перепад давления увеличивается с ростом скорости воздуха).



Фиг. 6. Зависимость перепада давления от вязкости жидкости в трубе  $\phi$  13 мм при расходе жидкости  $0,50 \cdot 10^{-4}$  кв.м/сек. Скорость воздуха: 1-7; 2-10; 3-15; 4-20; 5-30 м/сек

### З а к л ю ч е н и е

Рядом опытов доказано, что при восходящем течении жидкости и воздуха в вертикальной трубе:

1) минимум перепада давления, отвечающий началу образования устойчивого пленочного режима, находится в пределах скоростей воздуха 6-15 м/сек и перемещается в сторону меньших скоростей при увеличении удельного расхода и вязкости жидкости и уменьшении диаметра трубы;

2) в области устойчивого пленочного режима перепад давления увеличивается с ростом скорости воздуха, удельного рас-

хода и вязкости жидкости и с уменьшением диаметра трубы.

## Л и т е р а т у р а

1. П.А. Семенов. Журн. техн. физики, 14, № 7-8, 1944.
2. П.А. Семенов. Журн. техн. физики, 20, № 8, 1950, 980.
3. Б.И. Конобеев, В.А. Малысов, Н.М. Жаворонков. Хим.пром., № 3, 1957, 166.
4. П.А. Семенов, М.С. Рейбах, А.С. Горшков. Хим.пром., № 3, 1966, 213.
5. Н.В. Грауер. Chem. Ingr. - Techn., 32, Nr. 11, 1960, 719.
6. Л.Я. Живайкин. Хим.пром., № 4, 1961, 280.
7. G.F. Hewitt, I. King, P.C. Lovelgrove. Brit. Chem. Eng., 8, No. 5, 1963, 311.
8. К.М. Соо, Э.К. Сийрде. Труды ТПИ, серия А, №283, 1969, 55.

K. Soo, E. Siirde

### Pressure Drop in Vertical Upward Flow of Liquid Film in a Tube

#### S u m m a r y

Measurements of pressure drop are presented for air-liquid upward flow in glass tubes having an internal diameter of 9.0, 13.0 and 19.3 mm. As liquid phase water and glycerine aqueous solutions were used. Specific liquid rates varied up to  $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 / (\text{m} \cdot \text{sec})$  and air velocities up to 30 m/sec.

It is shown that, conditions being steady, the higher the air velocities, liquid rates and the viscosity of the liquid, and the smaller the tube diameter, the higher is the resulting pressure drop. Dependence of pressure drop on the above factors is presented in graphs.



УДК 66.074.1

А.О.Халлинг, Э.К.Сийрде

УЛАВЛИВАНИЕ ТУМАНА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ В АППАРАТЕ  
С СИТЧАТОЙ ТАРЕЛКОЙ

(Сообщение I)

В процессе охлаждения парогазовой смеси сланцевых газогенераторов образуется полидисперсный смоляной туман. Поверхностью конденсации смолы служат твердые частицы сланцевой пыли, сажи, золы и солей.

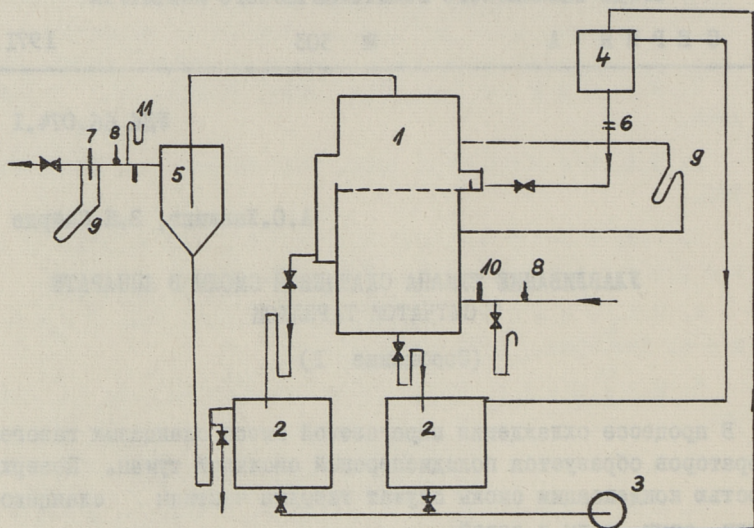
Опыты по изучению возможностей использования аппаратов с ситчатыми тарелками для улавливания смоляного тумана и механических примесей из парогазовой смеси сланцевых газогенераторов проводились на СПК им. В.И.Ленина.

Аппаратура, методика эксперимента и обработка  
данных

Для изучения влияния гидродинамических факторов и геометрических размеров тарелки на степень туманоулавливания нами была построена опытная установка, схема которой представлена на фиг. I.

Опытный аппарат прямоугольного сечения 400 x 250 мм, высотой 2000 мм был подключен к байпасной линии парогазовой смеси из пустотелого скруббера в поверхностный водяной холодильник.

Схема установки для определения содержания смоляного тумана в парогазовой смеси, которая подключалась к газопроводу



Фиг. 1. Схема опытной установки :

1 - опытный аппарат, 2 - емкости, 3 - насос, 4 - напорный бак, 5 - каплеуловитель, 6 - место установки диафрагмы, 7 - расходомер газа, 8 - термометры, 9 - дифференциальные манометры, 10 - места подключения установок определения содержания смоляного тумана, 11 - водяной манометр.

до и после опытной установки, представлена на фиг. 2. Парогазовая смесь из центра газопровода ( $\phi$  200 мм) засасывалась в установку воздушным эжектором. Туманообразная смола улавливалась в электрофильтрах с электрическим обогревом. Температура парогазовой смеси на выходе из электрофильтров поддерживалась на 3-5<sup>0</sup>С выше температуры парогазовой смеси в газопроводе. В водяном холодильнике парогазовая смесь охлаждалась до 23-25<sup>0</sup>С. Во время опытов регистрировалось атмосферное давление. Количество уловленной туманообразной смолы, фенольной воды и легкой смолы определялось взвешиванием с точностью 0,5 г.

Эффективность туманоулавливания на опытной установке в целом ( с каплеуловителем ) и в опытном аппарате оценивалась через соответствующие степени туманоулавливания (I,2)

$$\eta_0 = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100 = \frac{G_0}{c_1 V} \cdot 100; \quad \eta_a = \frac{G_a}{c_1 V} \cdot 100,$$

где

$c_1 = \frac{G_{1c}}{V_{1n}}$ ;  $c_2 = \frac{G_{2c}}{V_{2n}}$  — содержания смоляного тумана в парогазовой смеси до и после опытной установки, кг/м<sup>3</sup>,

$G_0$  — количество уловленной смолы на опытной установке, кг,

$V$  — количество пропущенной через опытную установку парогазовой смеси, м<sup>3</sup>,

$G_a$  — количество смолы, уловленной в опытном аппарате, кг,

$G_{1c}$ ;  $G_{2c}$  — количество уловленной смолы до и после опытной установки в электрофильтрах, кг,

$V_{1n}$ ;  $V_{2n}$  — объемы парогазовой смеси, пропущенной через установки, рассчитывались по формуле:

$$V_n = \frac{V_0(273+T_1)(B-P_2)}{(273+T_4)(B-P_1)} + \frac{G_b R (273+T_1)}{18(B-P_1)},$$

где  $V_0$  — объем охлажденного газа по газосчетчику, м<sup>3</sup>,

$(273+T_1)$  — температура парогазовой смеси в газопроводе после опытной установки, °К,

$(273+T_4)$  — температура охлажденного газа в газосчетчике, °К,

$(B-P_2)$  — давление газа в газосчетчике, мм.рт.ст.,

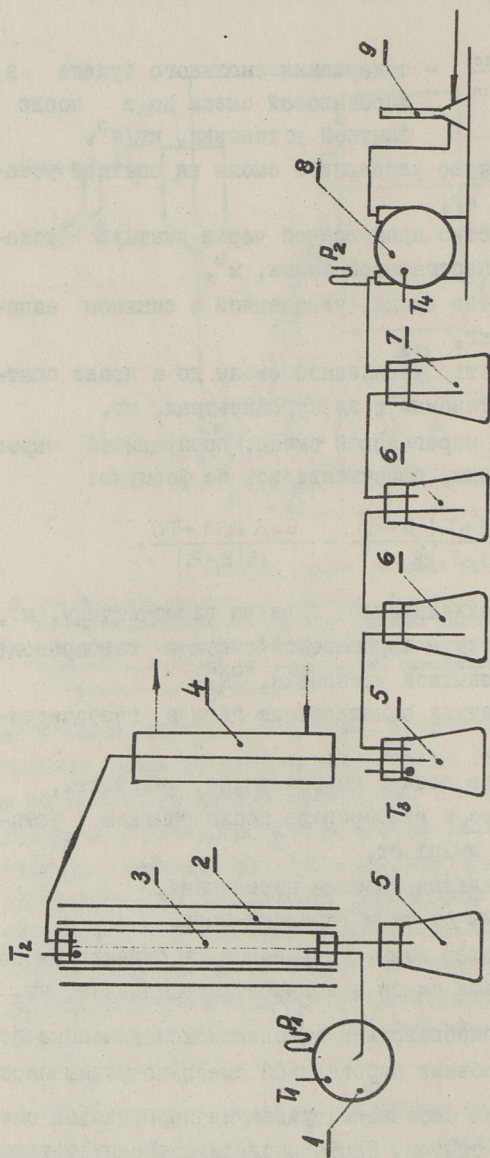
$(B-P_1)$  — давление в газопроводе после опытной установки, мм.рт.ст.,

$R$  — универсальная газовая постоянная, 62,32 мм рт.ст.м<sup>3</sup>/град кг-моль,

$G_b$  — количество воды, полученной от охлаждения парогазовой смеси в водяном холодильнике, кг.

Количество сконденсировавшейся в водяном холодильнике легкой смолы в расчетах объема парогазовой смеси не учитывалось.

Всего по улавливанию смоляного тумана из парогазовой смеси было проведено 150 опытов. Опыты проводились с пустотельным аппаратом (без тарелки), без подачи и с подачей орошения на тарелку. Оросительными жидкостями применялись генераторная



Фиг. 2. Схема установки определения содержания смоляного тумана в газовой смеси :

- 1 - газопровод, 2 - обогревательный кожух электрочистителя,
- 3 - электрочиститель, 4 - водной холодильник кожух электрочистителя,
- 5 - приемник продукции, 6 - абсорберы  $H_2S$ , 7 - каплеуловитель,
- 8 - газосчетчик, 9 - эжектор,  $T_1$  - место измерения температуры,  $P_2$  - место измерения давления.



смола ( $\rho = 980 \text{ кг/м}^3$  при  $80^\circ\text{C}$ ) и смоловодная смесь в соотношении  $\frac{\text{смола}}{\text{вода}} = 1$ .

Пределы изменения геометрических размеров тарелок и параметров режимов приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Пределы изменения геометрических размеров тарелок и параметры режимов

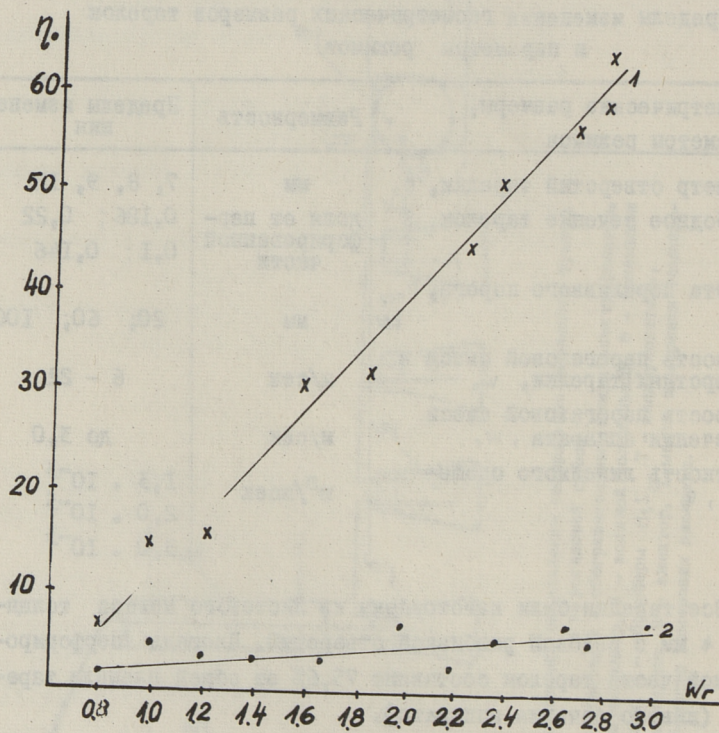
Геометрические размеры, параметры режимов	Размерность	Пределы изменения
Диаметр отверстий тарелки, $d_0$	мм	7, 8, 9, 12
Свободное сечение тарелок, $S$	доля от перфорированной части	0,186; 0,22 0,1; 0,146
Высота переливного порога, $h_{\text{пер}}$	мм	20; 60; 100;
Скорость парогазовой смеси в отверстиях тарелки, $w_0$	м/сек	6 - 22
Скорость парогазовой смеси в сечении аппарата, $w_r$	м/сек	до 3,0
Плотность линейного орошения, $q$	м <sup>3</sup> /мсек	1,3 · 10 <sup>-3</sup> 2,0 · 10 <sup>-3</sup> 3,0 · 10 <sup>-3</sup>

Все тарелки были изготовлены из листового железа толщиной 4 мм с рядовой разбивкой отверстий. Площадь перфорированной части тарелок составила 75,6% от общей площади тарелок (живого сечения аппарата).

### Результаты опытов

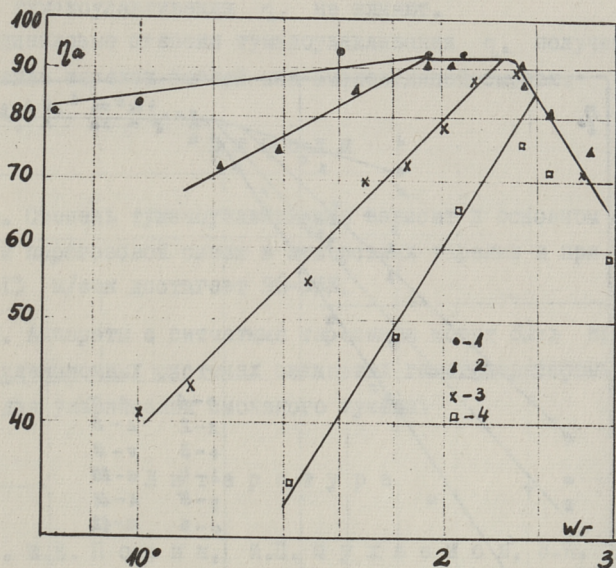
В опытах с цустотельным аппаратом на опытной установке улавливалось при изменении скорости парогазовой смеси в сечении опытного аппарата  $w_r = 0,8-3,0$  м/сек 2-6% тумана от его количества, содержащегося в парогазовой смеси, а в опытах с неорошаемой тарелкой 6-60%, в т.ч. в каплеуловителе 4-52% (фиг. 3). Резкий рост степени туманоулавливания  $\eta_0$  в опытах с неорошаемой тарелкой при увеличении скорости парогазовой смеси объясняется укрупнением тумана за счет соуда-

рения и налипания частиц при прохождении парогазовой смеси через отверстия тарелки. Подобное явление наблюдали и другие исследователи при улавливании смоляного тумана с помощью диафрагм (3).



Фиг. 3. Зависимость степени туманоулавливания от скорости нагреваемой смеси в сечении опытного аппарата:

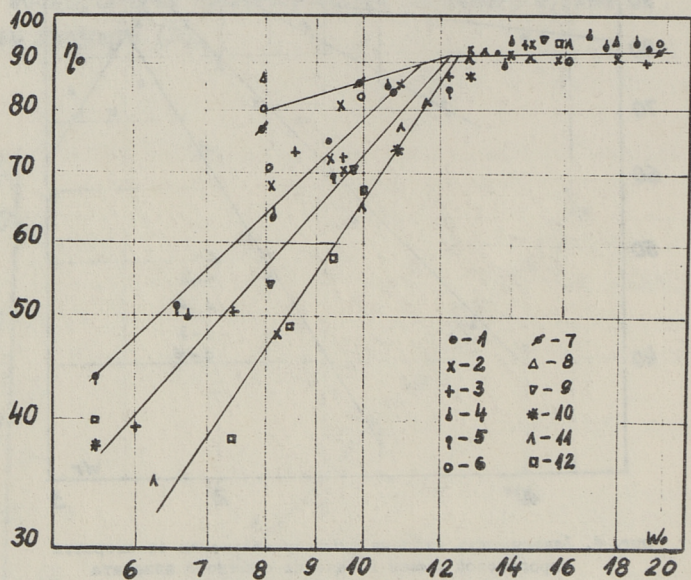
- 1 - опыты с неоросаемой тарелкой ( $S = 0,146$ ,  $d = 0,007$ ),
- 2 - опыты с пустотелым аппаратом.



Фиг. 4. Зависимость степени туманоулавливания от скорости парогазовой смеси в сечении опытного аппарата  
 1 -  $S = 0,1$ ; 2 -  $S = 0,146$ ; 3 -  $S = 0,186$ ;  
 4 -  $S = 0,22$ .

Результаты опытов с орошаемыми тарелками (фиг. 4,5) показывают, что степень туманоулавливания в опытном аппарате  $\eta_a$  зависит в первую очередь от скорости парогазовой смеси в отверстиях тарелки  $w_0$  при  $w_0 < 13$  м/сек, от скорости парогазовой смеси в сечении аппарата  $w_r$  и от свободного сечения тарелки  $S$  при  $w_0 < 13$  м/сек. Снижение  $\eta_a$  при  $w_r > 2,3$  м/сек. происходит за счет уноса смолы с тарелки. Влияние свободного сечения  $S$  на  $\eta_a$  объясняется различием структуры газожидкостного слоя на тарелках.

Остальные параметры: диаметр отверстий  $d_0$ , высота переливного порога  $h_{пер}$ , плотность линейного орошения  $q_l$  при изменении их в указанных (таблица I) пределах на сте-



Фиг. 5. Зависимость степени туманоулавливания от скорости парогазовой смеси в отверстиях тарелки при различных  $d_0, S, h_{\text{пер}}, q$ . Система: парогазовая смесь - смола

1. $S = 0,146;$	$q = 1,3 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,02$
2. $S = 0,146;$	$q = 1,3 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,06$
3. $S = 0,146;$	$q = 1,3 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,1$
4. $S = 0,146;$	$q = 2,12 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,06$
5. $S = 0,146;$	$q = 3,0 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,06$
6. $S = 0,1;$	$q = 1,3 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,02$
7. $S = 0,1;$	$q = 3,0 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,02$
8. $S = 0,1;$	$q = 0,3 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,1$
9. $S = 0,186;$	$q = 1,3 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,02$
10. $S = 0,186;$	$q = 3,0 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,06$
11. $S = 0,22;$	$q = 1,3 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,02$
12. $S = 0,22;$	$q = 3,0 \cdot 10^{-3};$	$h_{\text{пер}} = 0,02$

пень туманоулавливания  $\eta_0$  не влияют.

Одинаковые степени туманоулавливания  $\eta_0$  получены при орошении тарелок смолой или смоловодяной смесью.

### В ы в о д ы

1. Степень туманоулавливания зависит в основном от скорости парогазовой смеси в отверстиях тарелки и при  $w_0 > 13$  м/сек достигает 90-93%.

2. Аппараты с ситчатыми тарелками могут быть применены в конденционных системах сланцевых газогенераторных станций для улавливания смоляного тумана.

### Л и т е р а т у р а

1. М.Е. Позин, И.П. Мухленов, Э.Я. Тарат Пенный способ очистки газов от пыли, дыма и тумана. Госхимиздат, 1953.

2. М.Е. Позин, И.П. Мухленов, Е.С. Тумаркина, Э.Я. Тарат. Пенный способ обработки газов и жидкостей. Госхимиздат, 1955.

3. М.Е. Позин, И.П. Мухленов, Э.Я. Тарат. Пенные газоочистители, теплообменники и абсорберы. Госхимиздат, 1959.

4. E. P i i k. Dissertatsioonitöö tehniliste teaduste kandidaadi teadusliku astme taotlemiseks. Tallinn, 1964.

A. Halling, E. Siirde

Cleaning Shale Oil Mist in Apparatus with  
an Overflow-weir Type Perforated Plate

S u m m a r y

For cleaning shale oil mist formed in the process of cooling the vapour and gas mixture an apparatus with a perforated plate irrigated with shale oil or oil water mixture can be used. Fewer mechanical impurities can be found in the shale oil cleaned by irrigating with the oil water mixture. This is due to the fact that mechanical impurities partially dissolve in water. As a result of intensive agitation of the shale oil mixture on the plates the water extracts about 1.3 per cent of watersoluble phenols from the shale oil.

УДК 66.074.1

А.О.Халлинг, Э.К.Сийрде

УЛАВЛИВАНИЕ ТУМАНА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ В АППАРАТЕ  
С СИТЧАТОЙ ТАРЕЛКОЙ  
(Сообщение II)

Для улавливания смоляного тумана, образующегося в процессе охлаждения парогазовой смеси сланцевых газогенераторов, могут быть использованы орошаемые смолой или смоловодной смесью аппараты с ситчатыми тарелками.

Содержание смоляного тумана в парогазовой смеси, поступающей в туманоуловители, зависит от технического выхода смолы, удельного расхода теплоносителя, температуры улавливания тумана и от конструкций и технологического режима предыдущей аппаратуры.

Во время наших опытов концентрация смоляного тумана в парогазовой смеси, поступающей на опытную установку, была в пределах 0,060 – 0,070 кг/м<sup>3</sup> парогазовой смолы. В предыдущей аппаратуре улавливалось из парогазовой смеси 0,011–0,013 кг/м<sup>3</sup> парогаз. смеси смоляного тумана. Содержание легкой смолы, конденсирующейся при охлаждении парогазовой смеси от 80°C до 25°C было 0,023 – 0,025 кг/кг сухого газа. Влажностное состояние парогазовой смеси изменялось в пределах 0,254 – 0,29 кг/кг сухого газа.

Из вышеизложенного следует, что основное количество (90%) от содержащегося в парогазовой смеси смолы находится при 80°C в виде тумана и 10% (без учета смоляных паров, конденсирующихся ниже 25°C) в виде паров.





дяной смеси, выводимой из цикла туманоулавливателя, добавлять более легкую смолу из аппаратов охлаждения парогазовой смеси, стоящих после туманоуловителей. Характеристика легкой смолы, конденсировавшейся при охлаждении от 80 до 25°С и очищенной от смоляного тумана парогазовой смеси, приведена в графе 3 табл. I.

Характеристика фенольной воды, полученной при орошении опытного аппарата смоловодной смесью (соотношение  $\frac{\text{смола}}{\text{вода}} = 1$ ), приводится ниже.

Содержание, кг/м<sup>3</sup>:

суммарных фенолов	12,8
летучих фенолов	0,52
летучих кислот в пересчете на $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,65
$\text{Cl}^-$	1,43
pH воды, выводимой из системы	4,5

Благодаря интенсивному перемешиванию водосмоляной смеси на тарелках, вода экстрагирует из смолы 1,28% (в пересчете на смолу) водорастворимых фенолов.

Уловленная в аппаратах с ситчатыми тарелками продукция при орошении их смоловодной смесью соответствует полностью требованиям, предъявленным в настоящее время к смоле и фенольной воде сланцевых ГТС.

Cleaning Shale Oil Mist in Apparatus  
with an Overflow-weir Perforated Plate

S u m m a r y

Shale oil mist is formed in the process of cooling the oil vapour and gas mixture leaving a gas generator. The formation of small oil droplets is initiated upon particles of mechanical impurities which act as condensation nuclei. It is essential to remove the heavy oil mist and mechanical impurities before the oil vapour and gas mixture passes to water-cooled tube condensers, where water vapour is condensed.

Tests showed that overflow-weir type perforated plates can advantageously be used for these purposes, with shale oil and oil-water mixture as the irrigating medium. At gas velocities in plate openings about 12 - 13 m/sec up to 90 - 93 per cent of oil mist was removed. Plate openings in the range of 0.007 - 0.012 m and the overflow-weir height in the range of 0.02 - 0.1 m practically did not affect the oil mist removal efficiency.

УДК 620.193.01

В.А. Калласт

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КИПЕНИЯ

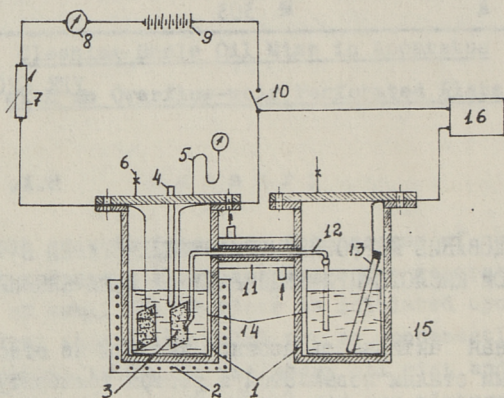
Коррозионная активность азотной кислоты по отношению к хромоникелевым сталям повышается с ростом температуры. Скорость и механизм коррозии хромоникелевых сталей в растворах азотной кислоты до температуры кипения включительно изучены и освещены в литературе довольно подробно. Данные же о коррозионном и электрохимическом поведении хромоникелевых сталей в растворах азотной кислоты при более высоких температурах почти отсутствуют или являются недостаточно четкими.

В данной работе предложен автоклав для электрохимических исследований при высоких температурах и давлениях с электродом сравнения внутри автоклава (фиг. 1).

В стеклянном сосуде одного цилиндра находятся азотная кислота и электроды, электрохимическое поведение которых изучается. Обогрев цилиндра автоклава осуществляется с помощью нагревательной спирали, которая намотана вокруг цилиндра и тщательно теплоизолирована асбестовым шнуром.

В стеклянном сосуде другого цилиндра находится электрод сравнения — каломельный электрод с насыщенным раствором КСl. Фторопластовый электролитический мостик заполнен 1 н раствором  $KNO_3$ .

Цилиндры связаны между собой соединительной трубкой, которая постоянно охлаждается водопроводной водой.



Фиг. 1. Схема установки для снятия поляризационных кривых при повышенных температурах и давлениях:  
 1 - автоклав; 2 - обмотка нагрева, изоляции; 3 - образец стали; 4 - трубка для измерения температуры; 5 - манометр; 6 - вентиль; 7 - магазин сопротивлений; 8 - миллиамперметр; 9 - аккумулятор; 10 - переключатель; 11 - охлаждающая рубашка; 12 - электролитический мост; 13 - каломельный электрод; 14 - стаканы; 15 - насыщенный раствор KCl; 16 - потенциометр типа Р-307.

Фланцы автоклава полностью изолированы прокладкой из фторопласта. В верхних фланцах имеются 4 штуцера, во фланце одного цилиндра имеется 3 штуцера, у другого - 1 штуцер. Два штуцера для входа и выхода газа, третий для манометра и четвертый - для измерения температуры.

Давление в автоклаве создается азотом.

### Результаты исследования

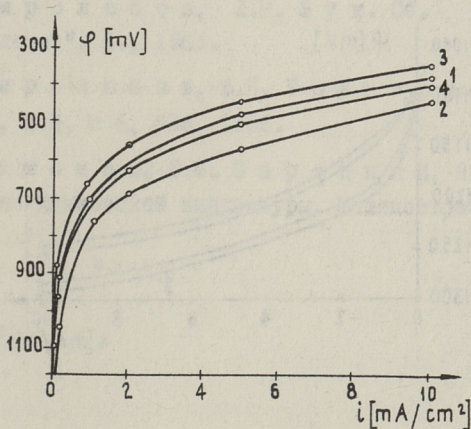
Потенциалы коррозии нержавеющей сталей в азотнокислых средах могут находиться не только в области пассивации, а и в области перепассивации [1]. Резкое возрастание скорости

коррозии нержавеющей стали в кипящей азотной кислоте с концентрацией выше 7–8 моль (выше 40%) является следствием начала коррозии по механизму перепассивации. По данным Е.Н.Миролюбова перепассивация всех сплавов железо–хром начинается при  $-1,15$  в [2]. По В.С. Пахомову повышение температуры уменьшает область пассивного состояния хромоникелевых сталей, так как рост температуры сдвигает потенциалы активирования сталей в положительную сторону, а потенциалы перепассивации – в отрицательную [3].

Было изучено коррозионное поведение стали X18H10T и X23H28M2T в 30%-ном растворе азотной кислоты (табл. I).

Из опытных данных следует, что температурный градиент стационарного потенциала равен  $2,0-2,5$  мв на  $1^{\circ}\text{C}$ .

Изучение катодных и анодных поляризационных кривых показывает, что повышение температуры облегчает катодный и анод-



Фиг. 2. Анодные поляризационные кривые нержавеющей сталей X18H10T и X23H28M2T в 30%-ном растворе азотной кислоты:

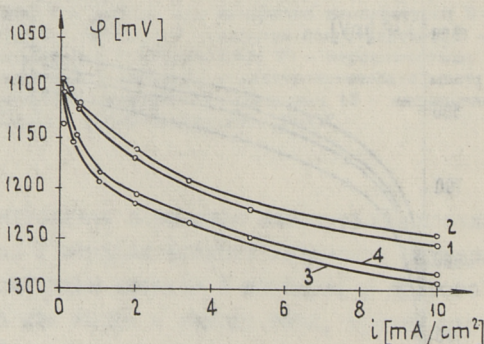
- 1) X18H10T,  $t^{\circ} = 135^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 15$  атм
- 2) X18H10T,  $t^{\circ} = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 15$  атм
- 3) X23H28M2T,  $t^{\circ} = 135^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 15$  атм
- 4) X23H28M2T,  $t^{\circ} = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 15$  атм

ный процессы, что характеризуется сдвигом поляризационных кривых: катодных в положительную, а анодных в отрицательную сторону (фиг. 2 и 3)

Т а б л и ц а I

Сталь	Температура азотной кислоты, °C	Стационарный потенциал (в)	Потенциал перепассивации (в)	Скорость коррозии мм/год
X18H10T	135	1,09	находится в области перепассивации	0,96
	150	1,12	—"	1,26
X23H28M2T	135	1,12	1,16	0,11
	150	1,14	находится в области перепассивации	0,0305

Повышение количества хрома и никеля в нержавеющей стали (X23H28M2T) способствует сдвигу анодных поляризационных



Фиг. 3. Катодные поляризационные кривые нержавеющей сталей X18H10T и X23H28M2T в 30%-ном растворе азотной кислоты:

- 1) X18H10T,  $t^{\circ} = 135^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 15$  атм
- 2) X18H10T,  $t^{\circ} = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 15$  атм
- 3) X23H28M2T,  $t^{\circ} = 135^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 15$  атм
- 4) X23H28M2T,  $t^{\circ} = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 15$  атм

кривых и потенциала перепассивации в положительную сторону на 20–30 мв. Этим объясняется более высокая коррозионная стойкость нержавеющей стали X23H28M2T, чем X18H10T.

### В ы в о д ы

1. Разработана установка и методика для исследования коррозии металлов электрохимическими методами при высоких температурах и давлениях.

2. Установлено, что при температуре 135–150°C сталь X18H10T в 30%-ном растворе  $\text{HNO}_3$  находится в области перепассивации. Сталь X23H28M2T находится при температуре 135°C еще в области пассивации. Температура перехода в область перепассивации у стали X23H28M2T равна 150°C.

### Л и т е р а т у р а

1. Е.Н. Миролобов, Л.М. Жук. Сб. "Коррозия металлов и сплавов", М., 1963.

2. Е.Н. Миролобов, В.П. Розыграев. Защита металлов, т.2, № 6, 636, 1966.

3. В.С. Пахомов, Е.М. Зарецкий, Я.И. Клинов. Коррозия химической аппаратуры. Машиностроение, 1964.

The Investigation of Corrosion of Stainless Steel  
in the Solution of Nitrogen Acid at the Tempera-  
tures above the Boiling-point

S u m m a r y

A methodics and a device for investigation of the high-temperature corrosion of metals by electrochemical method has been worked out.

It is established, that in the solution of  $\text{HNO}_3$  (30%) at the temperature from 135 to 150°C the steel X18H10T is in the state of transpassivity. Under the same conditions the steel X23H26M2T is still passive. The transition of the steel X23H26M2T to the state of transpassivity takes place at 150°C.



УДК 620.193.01

Э.Я. Талиметс

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ  $SO_2$ , НА ПРОЦЕСС  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ  
ЗОЛЫ СЛАНЦЕВ, СУЛЬФАТНОЙ И ХЛОРИДНОЙ СМЕСЕЙ

По известным данным среднее содержание серы в органической части сланца 1,76% [1], а содержание сульфатной серы в минеральной части сланца-кукерсита только 0,06 ÷ 0,20%. Значительное содержание серы в золе сланцев  $SO_{3\text{ общ.}} = 2,5 ÷ 9\%$  [2] показывает, что большая часть горючей серы сланцев соединяется в условиях топочных процессов с основными оксидами или силикатами и остается в золе.

Сравнивая средние данные по химическому составу шлака и золы с данными по среднему составу сланцев И.П.Эпик [2] получил более высокую среднюю степень улетучивания горючей серы ( $k_s = 0,35 ÷ 0,45$ ), чем полученная по данным химического анализа дымовых газов, взятых перед экономайзером ( $k_s = 0,04 ÷ 0,14$ ). Очевидно, кроме реакций с летучей золой и со шлаком в топке,  $SO_2$  связывается и с отложениями на поверхностях нагрева, где и по данным Х.Х.Аппо [3] со временем увеличивается содержание  $SO_3$ . Влияние температуры, времени нагревания и содержания в воздухе  $SO_2$  на процесс сульфатизации изучены И.П. Эпиком с сотрудниками [2, 4]. В данной работе исследовалось влияние  $SO_2$ , содержащейся в окислительной ( $SO_2 + \text{воздух}$ ) атмосфере, на процесс высокотемпературной коррозии железа при воздействии сульфатов и хлоридов. Последние являются самыми коррозионно-активными составляющими в зольных отложениях.

## Экспериментальная часть

В атмосфере диоксида серы и воздуха были проведены опыты по определению потери веса образцов из армо железа в присутствии золы сланцев (I)\*, сульфатной смеси (II)  $\text{CaSO}_4$  - 57%,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 43% с добавкой 20% порошка металлического железа и хлоридной смеси (III)  $\text{KCl}$  - 98%,  $\text{NaCl}$  - 2%. Условия проведения опытов были следующие: расход газов  $\text{SO}_2$  - 0,4 л/час, воздух - 12 л/час, время проведения опытов - 5 часов и температурный интервал исследования 580-780°C.

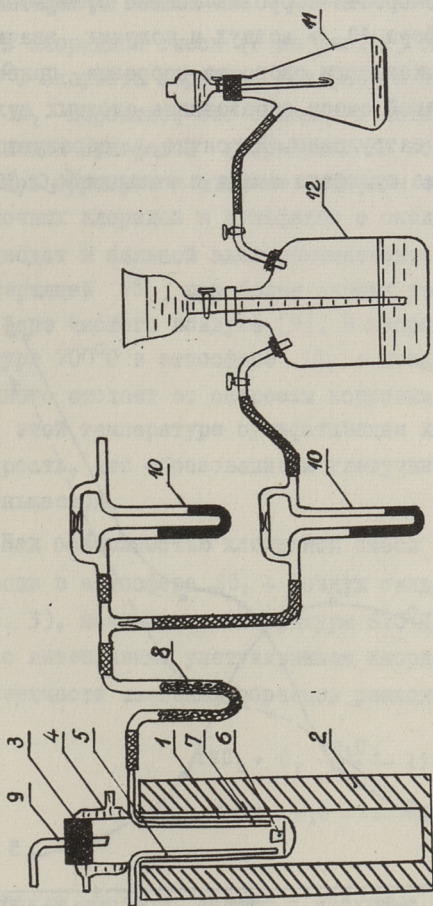
Опыты проводили в кварцевой ампуле (I на фиг. I), помещенной в электромuffleльную печь (2). Ампула была герметично закрыта резиновой пробкой (3), которая охлаждалась водяной рубашкой (4). На дне ампулы на одном уровне с термопарой (5) находились тигли (6) с образцами. Смесь газов подводилась в печь по кварцевой трубке (7) через осушитель (8) (U-образная трубка с хлоридом кальция) и отсасывалась водяным насосом через кварцевую трубку (9) в бутылку с раствором гидроокиси натрия. Расход газов ( $\text{SO}_2$  и воздух) измерялся предварительно откалиброванными реометрами (10). Изготовление и калибровка реометров проводились по схеме Грошева [6].  $\text{SO}_2$  получали в реакторе (II) из насыщенного раствора сульфита натрия и концентрированной серной кислоты [7]. Газ сохранялся в газометре (12) над слоем парафинового масла для устранения растворения газа в воде.

### Результаты опытов и их обсуждение

По результатам опытов определения потери веса при различных температурах построены кривые на фиг. I и 2.

В сульфатной смеси при температурах 650 ÷ 700°C происходит некоторое ускорение процесса коррозии. Количественные показатели потери веса в атмосфере  $\text{SO}_2$  + воздух при этих

\* Методика определения потери веса и химический состав золы см. в статье [5].

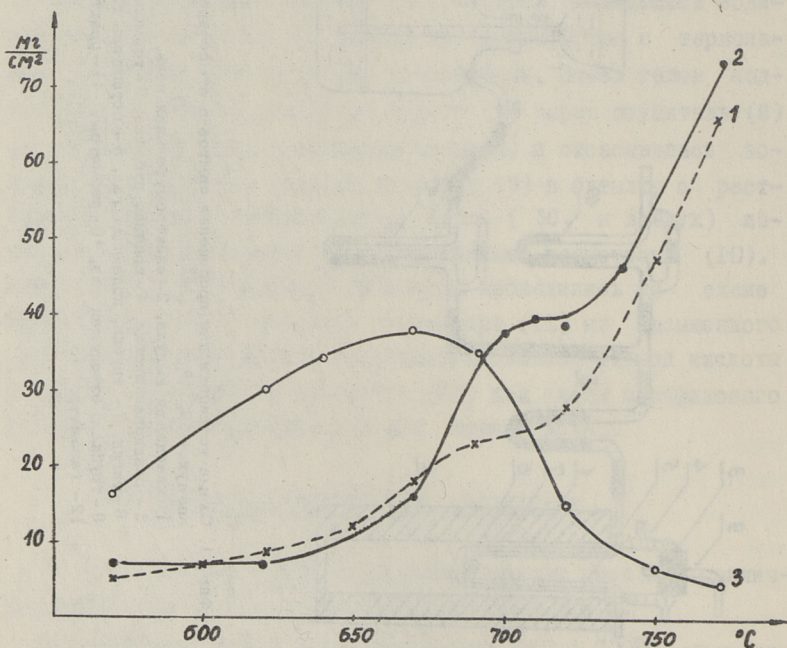


Фиг. 1. Схеме установки для проведения опытов в атмосфере

воздух + SO<sub>2</sub> :

- 1 - кварцевая ампула, 2 - электромуфельная печь,  
 3 - резиновая пробка, 4 - водяная рубашка, 5 - термометра,  
 6 - тигли, 7 - трубка, подающая газ, 8 - осушитель газа,  
 9 - трубка, отводящая газ, 10 - реометры, 11 - реактор,  
 12 - газометр.

температурах выше, чем соответствующие данные в атмосфере воздуха [5]. Очевидно, это связано с образованием сложных сульфатов типа  $K_3Fe(SO_4)_3$ . Сравнение результатов, полученных нами, с результатами Вилккерта [8 и 9], который провел опыты определения скорости коррозии железа сульфатами натрия и калия в атмосфере  $SO_2$  + воздух и получил значительно более высокие показатели скорости коррозии, приводит к выводу, что в данной смеси образование сложных сульфатов, указанных выше, затруднено. Вероятно, образуются более устойчивые двойные сульфаты калия и кальция  $[K_2Ca_2(SO_4)_3]$ .

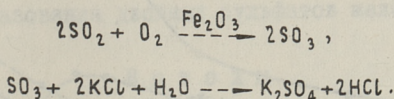


Фиг. 2. Температурная зависимость скорости коррозии армко железа в сланцевой золе (1) в сульфатной смеси (2) и в хлоридной смеси (3) в атмосфере воздух +  $SO_2$  (3% об.).

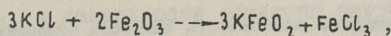
Над поверхностью сульфатной смеси (2 на фиг. 3) потери веса образцов намного меньше, чем у образцов, полностью погруженных в смесь. Ускорение процесса коррозии около 700°C и следующее за этим торможение процесса в интервале температур 720 ÷ 740°C вероятно связано с минимальным контактом между образцами и поверхностью смеси.

В хлоридной смеси (3 на фиг. 2) при температурах ниже 700°C скорость коррозии ускоряется при добавлении к воздуху SO<sub>2</sub>. Вероятно, это связано с активизацией свежесформированных сульфатов хлоридами. На поверхности железных образцов образуются двойные сульфаты и различные эвтектики щелочных хлоридов и сульфатов с оксидом железа. Все это приводит к сильной электрохимической коррозии в атмосфере, содержащей SO<sub>2</sub>, при более низких температурах, чем в атмосфере чистого воздуха [5]. В хлоридной смеси при температуре 700°C в атмосфере SO<sub>2</sub> + воздух скорость коррозии немного отстает от скорости коррозии в воздухе. Очевидно, при этой температуре сульфатизация хлоридов имеет такую скорость, что образование и улетучивание хлоридов железа уменьшается.

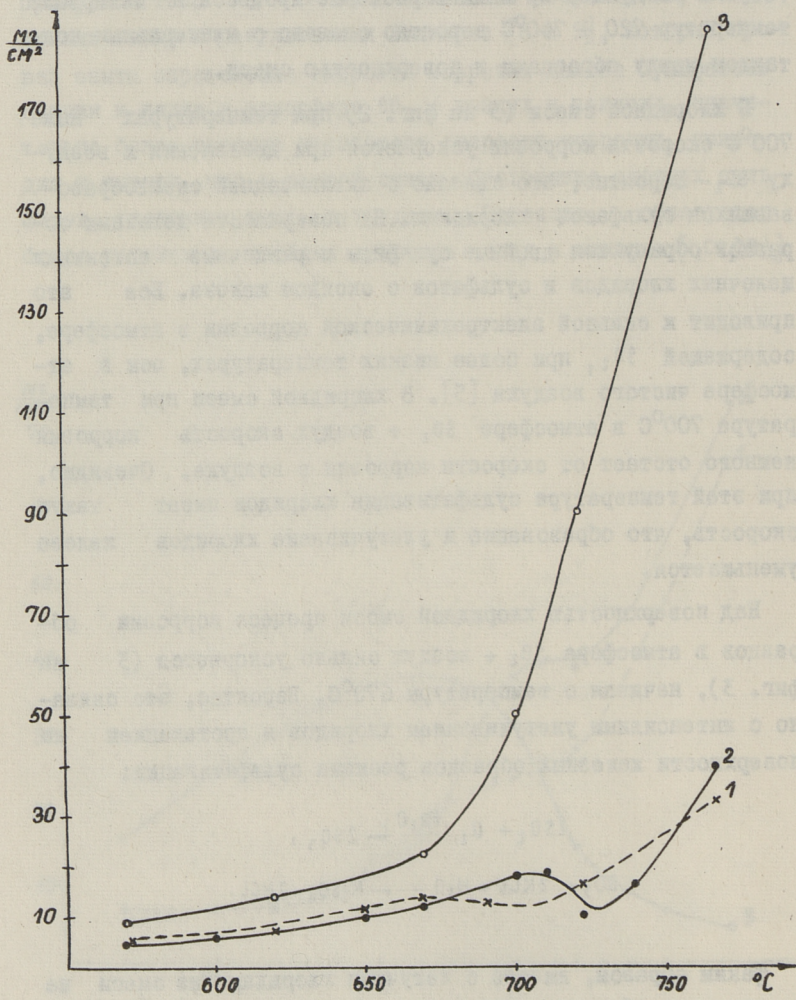
Над поверхностью хлоридной смеси процесс коррозии образцов в атмосфере SO<sub>2</sub> + воздух сильно ускоряется (3 на фиг. 3), начиная с температуры 670°C. Вероятно, это связано с интенсивным улетучиванием хлоридов и протеканием на поверхности железных образцов реакции сульфатизации:



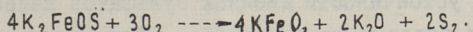
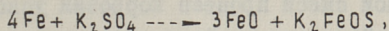
Таким образом, вместе с летучими хлоридами из смеси на поверхности образцов образуются и молекулы сульфатов. Защитный оксидный слой уничтожается хлоридами:



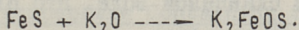
и железо взаимодействует с сульфатами:



Фиг. 3. Температурная зависимость скорости коррозии армко железа над поверхностью сланцевой золы (1), сульфатной смеси (2) и хлоридной смеси (3) в атмосфере воздух + SO<sub>2</sub> (3% об. ).



Образующаяся свободная сера реагирует с железом, образуя сульфид железа, и процесс образования тиоферратов продолжается:



В золе, в атмосфере  $\text{SO}_2 + \text{воздух}$ , потери веса образцов (I на фиг. 2) мало отличаются от соответствующих величин в атмосфере воздуха. Следует только отметить заметное ускорение процесса коррозии при температурах устойчивости и плавления ( $650\text{--}700^\circ\text{C}$ ) двойных сульфатов железа и калия. Так двойные сульфаты не являются главной причиной коррозии, то дальнейшее повышение температуры не приводит к уменьшению скорости коррозии, как это наблюдается в опытах с золами серосодержащих углей [10].

Потери веса образцов, которые находились в печи над поверхностью золы в атмосфере  $\text{SO}_2 + \text{воздух}$ , (I на фиг. 3) при всех температурах меньше, чем в атмосфере воздуха. Вероятно, это связано с сульфатизацией поверхностных слоев золы, которые препятствуют улетучиванию щелочных хлоридов. Тем самым уменьшается и влияние компонентов, улетучивающихся из золы, на процесс коррозии. Однако и здесь наблюдается повышение скорости коррозии в интервале температур  $650\text{--}700^\circ\text{C}$ . Очевидно, на образцах над поверхностью золы тоже создаются условия образования двойных сульфатов железа и калия.

## В ы в о д ы

I. Добавление к воздуху  $\text{SO}_2$  (3% по объему) ускоряет процесс коррозии хлоридами при условиях, когда имеется одновременный контакт образцов как с хлоридами, так и с газовой атмосферой. При полном расплавлении хлоридной смеси диффузия  $\text{SO}_2$  к поверхности образцов затруднена, и она не оказывает влияния на скорость коррозии.

2. В сульфатной смеси процесс коррозии ускоряется при температурах устойчивости двойных сульфатов железа и калия, в образовании которых участвует  $SO_2$ . При температуре выше  $750^{\circ}C$  становится активным и сульфат кальция.

3. Добавление к воздуху  $SO_2$  мало влияет на скорость коррозии железа в сланцевой золе. Это связано с содержанием в сланцевой золе сульфата кальция, который препятствует образованию коррозионно-активных двойных сульфатов железа и калия и вместе с щелочными хлоридами ускоряет процесс коррозии после разложения указанных двойных сульфатов.

### Л и т е р а т у р а

1. Х.Т. Раудсепп, А.С. Фомина, Б.К. Торпана, Х.К. Норман. Труды ТПИ, серия А, № 59, 1954.

2. И.П. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата, Таллин, 1961.

3. Х.Х. Арро. О роли отдельных компонентов золы нагаровских углей и эстонских сланцев в процессах загрязнения и коррозии поверхностей нагрева. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд.техн.наук, Таллин 1968.

4. Х.Х. Арро, И.П. Эпик. Труды ТПИ, серия А, № 132, 1958.

5. Э.Я. Талиметс. Материалы конференции по процессам в минеральной части энергетического топлива, стр.62-69, 1969.

6. А.П. Грошев. Технический анализ. Гос. научн.техн. изд. хим. литературы, 1933.

7. Ю.В. Карякин. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947.

8. K. W i s k e r t. BWK 16, Februar Nr. 2, 1964.

9. K. W i s k e r t. Erdöl und Kohle. Erdgas. Petrochemie. 17.Jahrgang. Aug. Nr. 8, 633-637, 1964.

10. Хорн, Стрит. Энергетические машины и установки. Труды Американского общества инженеров-механиков (русский перевод), 2, стр.71, 1969.



The Influence of Atmosphere Containing SO<sub>2</sub> on the  
High-temperature Corrosion of Iron in the Presence  
of Oil-shale Ash and Mixtures of Sulphates and  
Chlorides

S u m m a r y

The corrosion rate of armco iron has been investigated in oil-shale ash and in mixtures of sulphates (CaSO<sub>4</sub> - 57%, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 43%) and chlorides (KCl - 98%, NaCl - 2%) in the air containing about 3 per cent of sulphur dioxide (by volume). The experiments were carried out at temperatures from 560 to 770°C.

In the mixture of chlorides, which has not completely melted and where there is a good access of gases to the specimens the corrosion rate of armco iron is increased by adding sulfur dioxide to the air.

In the mixture of sulphates and in the oil-shale ash there occurs a rise in the corrosion rate at temperatures ranging from 650 to 700°C, where potassium ferric sulphates are stable and melted. But the influence of potassium ferric sulphates on the corrosion rate is insignificant since the calcium sulphate hinders the formation of potassium ferric sulphates. At the temperatures higher than 750° C the process of corrosion is accelerated by the calcium sulphate especially in the presence of alkaline chlorides in the oil-shale ash.



УДК 620.193.01

Л.М. Унт

О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ ПОД  
ВОЗДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФАТОВ И ЗОЛЫ СЛАНЦЕВ В  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

В данной статье приводятся результаты исследования, которое было проведено с целью выяснения сущности процессов коррозии, наблюдаемых в котельных агрегатах, работавших на пылевидном горючем сланце.

При сжигании твердого топлива в топке имеют место зоны восстановления и в том случае, если сжигание происходит и при избытке воздуха. При наличии зон неполного сгорания образуется окись углерода и водяной пар, который реагирует с углеродом топлива, образуя водород и окись углерода.

Цель проведенного эксперимента — исследование восстановительного действия окиси углерода и водорода на сульфатную серу в зависимости от температуры и роль образовавшихся продуктов в коррозии стали.

Экспериментальная часть

Водород, реагируя с сульфатами, находящимися в золе, образует летучие продукты — диоксид серы, элементарную серу или сероводород, которые, взаимодействуя с металлом котла, дают сульфид железа (II). Такая предполагаемая схема процесса допускает участие сульфатов в коррозии стали котлоагрегата и в случае отсутствия непосредственного контакта между сульфатами и сталью. Для выявления восстановительного действия окиси углерода и водорода на сульфаты была проведена серия опытов, в которых сульфаты калия, натрия и кальция

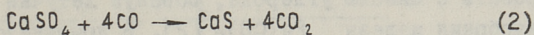
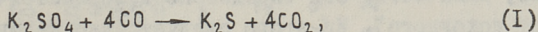
## Восстановление сульфатов окисью углерода

Тем- пера- тура °С	Используемый сульфат									
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			CaSO <sub>4</sub>			
	В % от исходно- го об- наруж. в лодочке с солью	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом	Общее колич- ество восста- новле- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	В % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом	Общее колич- ество восста- новле- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	В % от исходно- го об- наруж. в лодочке с солью	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом	Общее колич- ество восста- новле- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	В % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом
700	1,86	6,38	8,24	27,86	33,68	61,54	10,90	2,64	14,54	10,90
750	31,22	37,60	68,88	41,80	48,37	90,17	49,71	3,01	52,72	49,71
800	28,73	66,24	94,97	46,15	53,10	99,25	76,40	3,83	80,23	76,40
850	4,16	94,15	98,31	37,50	61,15	98,65	81,05	9,70	90,75	81,05
900	0,69	98,25	98,94	24,95	73,12	98,17	79,15	15,30	94,45	79,15
950	0,62	98,20	98,80	23,70	76,16	99,86	74,70	21,12	95,82	74,70

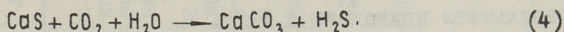
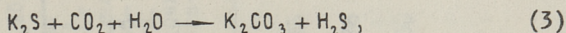
или содержащая их зола сланцев и измельченное железо не соприкасались между собой и выдерживались в течение двух часов в печи при заданной температуре. Методика проведения опытов аналогична использованной в работе [1].

Результаты опытов, проведенных в атмосфере окиси углерода, приведены в таблице I.

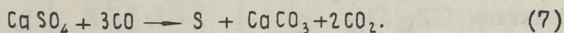
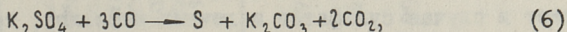
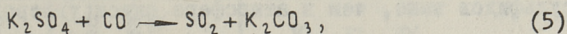
Из опытных данных видно, что восстановительное действие окиси углерода заметно уже при  $700^{\circ}\text{C}$  и при более высоких температурах резко возрастает. Образование сульфидов в обеих лодочках объясняется восстановительным действием окиси углерода на сульфаты. Первоначально образующиеся сульфиды



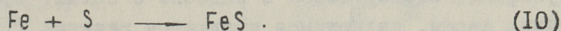
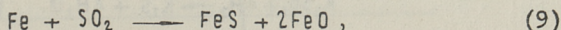
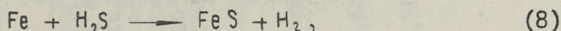
под воздействием влаги (газ не высушен) и диоксида углерода дают сероводород



Кроме того, возможно также образование диоксида серы и элементарной серы по реакциям:



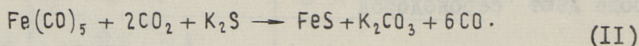
Образующиеся в результате приведенных реакций сера, сероводород и диоксид серы реагируют с железом:



Восстановление сульфатной серы в диоксид серы подтверждается данными анализа. Привес в лодочке с железом превышает возможный привес в результате протекания только реакции (8), т.е. протекает и реакция (9).

Как видно из таблицы I, сульфаты щелочных металлов, начиная с 800°C и выше, восстанавливаются с образованием диоксида серы, серы и соответствующих сульфидов, а сульфат кальция восстанавливается в основном до CaS (образование сульфидов в лодочке с железом происходит вследствие образования сероводорода по реакции (4) .

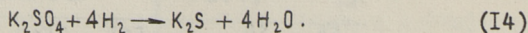
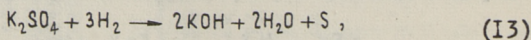
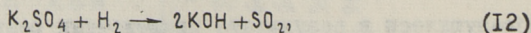
В опытах железо было обнаружено и в лодочке с сульфатами, количество его определено колориметрически (около I,5% от исходного). Из этого следует, что железо должно реагировать с окисью углерода, образуя летучий продукт пентакарбонил железа  $Fe(CO)_5$  [2]. В лодочке с солью в присутствии диоксида углерода протекает реакция с образованием  $FeS$



Аналогичные опыты проводились в атмосфере водорода и результаты приведены в табл. 2.

Из табличных данных видно, что восстановление сульфатной серы щелочных металлов и кальция начинается при температуре выше 650°C и при 700°C количество образовавшихся сульфидов выше, чем в атмосфере окиси углерода.

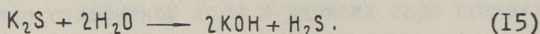
Количество сульфида в лодочке с железом сильно возрастает в случае сульфатов щелочных металлов, так как железо реагирует с газообразными продуктами, образовавшимися по реакциям (I2, I3)



Сульфиды, образующиеся в лодочке с солью, реагируют с водяным паром, являющимся продуктом реакций (I3, I4), и образуется также сероводород

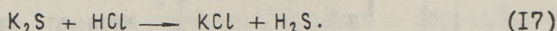
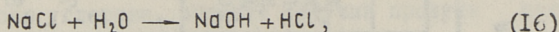
## Восстановление сульфатов водородом

Тем- пера- тура °С	Используемый сульфат											
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				CaSO <sub>4</sub>			
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с солью	Общее количе- ство восста- новлен- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с солью	Общее количе- ство восста- новлен- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом	Общее количе- ство восста- новлен- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом	Общее количе- ство восста- новлен- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом	Общее количе- ство восста- новлен- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с желе- зом	Общее количе- ство восста- новлен- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %
700	52,10	77,65	47,70	34,85	7,21	82,55	2,36	79,93	9,57	82,76	93,08	
800	5,62	94,87	32,27	62,76	95,53	2,83	89,20	3,88	93,08	93,08	93,08	
900	3,98	99,72	30,20	67,50	97,70	3,88	97,70	3,88	93,08	93,08	93,08	



Сульфат кальция с повышением температуры восстанавливается до CaS и реакция с водяным паром почти не протекает, поэтому в данном случае сульфиды обнаружены в лодочке с солью.

Присутствие хлоридов не вносит больших изменений в процессы, протекающие с чистыми сульфатами в атмосфере окиси углерода (табл. 3). Однако в атмосфере водорода (табл. 4) содержание сульфидов в лодочке с железом значительно выше, чем в опытах в атмосфере окиси углерода в присутствии хлоридов и без них. Это объясняется протеканием следующих реакций [3]:



Т а б л и ц а 3

Восстановление сульфатов окисью углерода  
в присутствии хлоридов

Температура °C	Используемая соль					
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl			K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходного, обнаруж. в лодочке с солью	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходного обнаруж. в лодочке с железом	Общее к-во восста- новлен- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с солью	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходно- го об- наруж. в лодочке с железом	Общее к-во восста- новлен- ного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %
700	28,45	18,00	46,45	12,82	12,92	45,74
800	52,40	32,40	84,80	52,00	26,81	78,81
900	9,94	88,80	98,70	0,69	97,80	98,49

Опыты, проведенные в атмосферах окиси углерода и водорода с золой (содержащей 9,88% SO<sub>3</sub> и 6,45% SO<sub>3</sub>) показали, что и в этом случае протекает восстановление сульфатной серы в сульфидную и образование сульфидов в лодочке с железом, т.е. сульфаты участвуют в коррозии железа и без непосредственного



их контакта. Восстановление начинается с более низких температур (около 400°C). Сульфиды обнаружены преимущественно в лодочке с золой, что объясняется содержанием соединений кальция (CaO и др.) в золе и образованием сульфида кальция.

Т а б л и ц а 4

Восстановление сульфатов водородом в присутствии хлоридов

Температура °C	Используемая соль					
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl			K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходного обнаруж. в лодочке с солью	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходного обнаруж. в лодочке с железом	Общее К-во восстановленного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходного обнаруж. в лодочке с солью	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в % от исходного обнаруж. в лодочке с железом	Общее К-во восстановленного SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в %
700	27,85	70,20	98,05	3,64	94,10	97,74
800	16,61	79,50	96,11	3,50	95,17	98,67
900	2,99	96,20	99,15	2,87	97,02	99,89

В ы в о д ы

Сульфидная коррозия котлометалла при сжигании сульфатосодержащих топлив возможна и без непосредственного контакта сульфатов и стали при наличии зон восстановления.

Л и т е р а т у р а

1. Б.К. Торпан, А.К. Сийрде, Х.О. Вильбок. О высокотемпературной коррозии железа в присутствии некоторых сульфатов. Труды ТПИ, серия А, № 215, 1964.
2. Г. Р е м и. Курс неорганической химии. Москва, 1966.
3. I.W. Mellor. Comprehensive treatise in inorganic and theoretical chemistry. London, 1927.

L. Unt

Sulfat- und Brennschieferasche-  
Korrosion der Stähle bei hohen Temperaturen.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wurden Sulfatkorrosionsprozesse der Stähle bei hohen Temperaturen untersucht und festgestellt, daß Sulfidkorrosion auch dann stattfindet, wenn die Sulfate und der Stahl miteinander nicht kontaktieren.

УДК 54-386.541.49-546.882

Л.И. Пец

О РАСТВОРИМОСТИ ГИДРООКСИ НИОБИЯ В ЛИМОННОЙ  
КИСЛОТЕ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ЗНАЧЕНИИ pH

Растворимость гидроокиси ниобия в лимонной кислоте была изучена при кипячении, в результате чего было получено соединение с эмпирической формулой  $NbC_6H_9O_{10}$  [1].

В данной работе изучалась растворимость свежеприготовленной гидроокиси ниобия в разбавленных растворах лимонной кислоты, при значениях pH 0,9; 1,8; 2,3, при температуре 20°.

Экспериментальная часть

Гидроокись ниобия получена прибавлением азотной кислоты до pH 2-3 к определенному объему с известной концентрацией раствора ниобата калия. Осадок многократно промывался и центрифуговался. В работе [2] показано, что гидроокись ниобия, полученная таким образом, характеризуется хорошо измеримой и воспроизводимой растворимостью.

Определение растворимости проводилось следующим образом.

Свежеприготовленный осадок  $NbO(OH)_3$  помещался в раствор лимонной кислоты с определенным значением pH раствора. Кислотность создавалась азотной кислотой, для поддержания постоянной ионной силы раствора ( $\mu = 0,5$ ) добавлялся раствор нитрата калия. Общий объем раствора с осадком составлял 50 мл.

Опыты проводились при температуре  $20 \pm 0,5^{\circ}$  с периодическим взбалтыванием. После установления равновесия (60 секунд) осадки отделялись от жидкости центрифугированием и фильтрованием. После такой обработки растворы не показывали эффекта Тиндала.

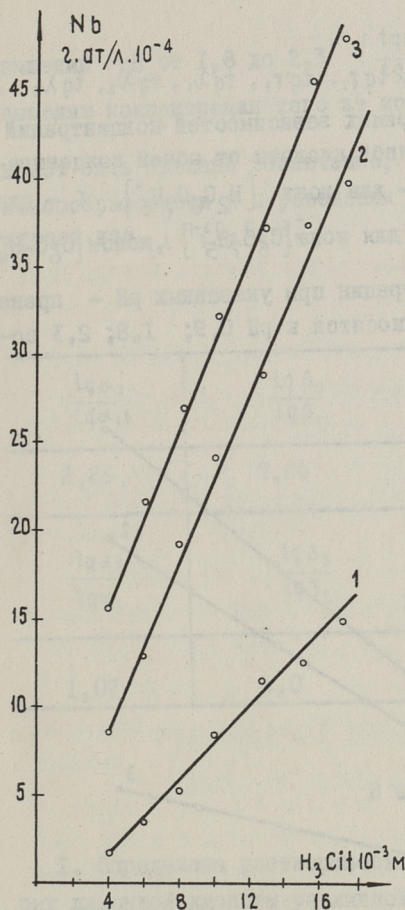
Концентрация ниобия в растворах определялась роданидным методом [3] после выпаривания аликвотной части, обработки серной кислотой, сплавления и растворения в винной кислоте.

Концентрация цитрат-иона определялась в исходном растворе двумя методами: йодометрически [4] и ванадометрически [5]. Обоими методами получены близкие по значениям результаты.

Анализ осадков показал полное отсутствие в нем цитрат-иона. Следовательно, в отличие от других систем, например, ниобий-тарtrat [6], в данной системе не образуется малорастворимое соединение Nb-цитрат.

Результаты опытов приведены на фиг. 1. При каждой из заданных величин pH (0,9; 1,8; 2,3) растворимость гидроокиси ниобия при данной температуре находится в прямой зависимости от общей концентрации лимонной кислоты. При увеличении общей концентрации лимонной кислоты (при определенном pH), концентрация продуктов диссоциации также увеличивается прямолинейно. Проведен расчет форм лимонной кислоты, исходя из констант диссоциации, при значениях pH 0,9; 1,8; 2,3. Для одного из ионов  $[H_2C_6O_7H_5^-]$  результаты представлены графически на фиг. 2. При повышении pH доля всех продуктов диссоциации возрастает, но не равноценно; одновременно это приводит к увеличению гидроксил-ионов в растворе и конкуренции с цитрат-ионами.

Константы нестойкости цитратных комплексов ниобия косвенно подсчитаны лишь для некоторых форм [8]. Косвенным критерием существования того или иного комплекса в растворе может явиться сравнение отношения тангенсов углов наклона прямых зависимостей растворимости гидроокиси ниобия от общей концентрации лимонной кислоты при двух значениях



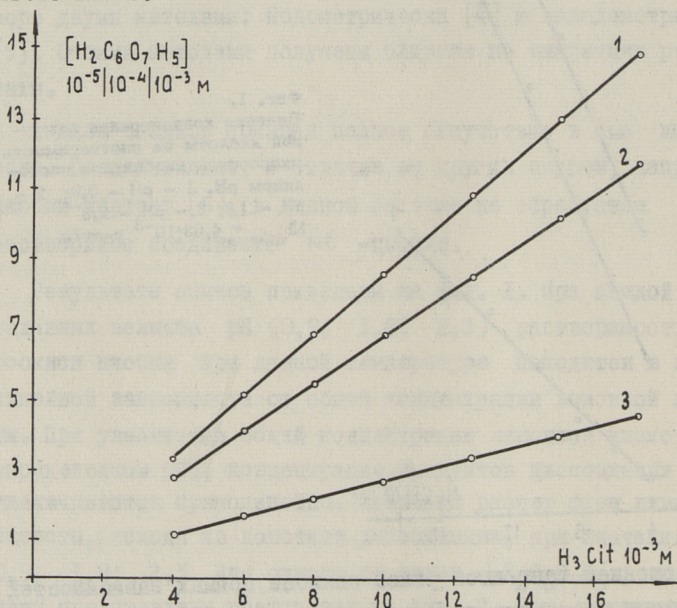
Фиг. 1.  
 Влияние концентрации лимонной кислоты на растворимость гидроокиси ниобия при постоянном рН. 1 - рН - 0,9; 2 - рН - 1,8; 3 - рН - 2,3  
 $Nb_{\text{общ}} = 4,63 \cdot 10^{-3}$  г-ат/л.

рН с отношением тангенсов углов наклона прямых зависимостей концентрации продуктов диссоциации от общей концентрации лимонной кислоты при тех же рН. Полученные отношения не могут быть равными, так как действие рН, как указано выше, двойственно, но они будут наиболее близки в том случае, когда рост растворимости обусловлен ростом основного иона комплексобразователя.

Приняты следующие обозначения  $tg \alpha_1, tg \alpha_2, tg \alpha_3$  - тангенсы углов наклонов прямых растворимости при рН 0,9; 1,8; 2,3 соответственно.

$\text{tg } \beta_1, \text{tg } \beta_2, \text{tg } \beta_3, \text{tg } \gamma_1, \text{tg } \gamma_2, \text{tg } \gamma_3, \text{tg } \lambda_1, \text{tg } \lambda_2, \text{tg } \lambda_3$

— тангенсы углов наклона прямых зависимостей концентраций продуктов диссоциации лимонной кислоты от общей концентрации лимонной кислоты,  $\beta$  — для иона  $[\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^-]$ ,  $\gamma$  — для иона  $[\text{HC}_6\text{O}_7\text{H}_5^{2-}]$  и  $\lambda$  — для иона  $[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^{3-}]$ , ионом  $[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4^{4-}]$  из-за его ничтожной концентрации при указанных рН — пренебрегаем. Индексы 1, 2, 3 относятся к рН 0,9; 1,8; 2,3 соответственно.



Фиг. 2. Расчет концентрации иона 1-рН - 0,9, 2-рН - 1,8, 3-рН - 2,3.

Исходя из данных, приведенных на фиг. 1 и 2, рассчитаны отношения тангенсов  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ . Аналогично рассчитаны и отношения тангенсов  $\beta, \gamma, \lambda$ . Расчетные данные приведены в таблице I.

Из результатов таблицы I видно, что относительное повышение растворимости гидроокиси ниобия при переходе от рН 0,9 к рН 1,8  $\left(\frac{\text{tg } \alpha_2}{\text{tg } \alpha_1}\right)$  наиболее близко к относительному повышению концентрации иона  $[\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_7\text{O}_5^-]$  —  $\left(\frac{\text{tg } \beta_2}{\text{tg } \beta_1}\right)$ , а при по-

вышении рН от 1,8 до 2,3  $\left(\frac{\text{tg}\alpha_3}{\text{tg}\alpha_2}\right)$  к относительному по-  
 вышению концентрации того же иона  $\left(\frac{\text{tg}\beta_3}{\text{tg}\beta_2}\right)$ . Отсюда

может быть сделано заключение, что основную роль в комп-  
 лексообразовании и переведении гидроокиси ниобия в раствор  
 играет ион  $[\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^-]$ .

Т а б л и ц а I

$\frac{\text{tg}\alpha_2}{\text{tg}\alpha_1}$	$\frac{\text{tg}\beta_2}{\text{tg}\beta_1}$	$\frac{\text{tg}\gamma_2}{\text{tg}\gamma_1}$	$\frac{\text{tg}\lambda_2}{\text{tg}\lambda_1}$
2,26	7,84	64,0	484
$\frac{\text{tg}\alpha_3}{\text{tg}\alpha_2}$	$\frac{\text{tg}\beta_3}{\text{tg}\beta_2}$	$\frac{\text{tg}\gamma_3}{\text{tg}\gamma_2}$	$\frac{\text{tg}\lambda_3}{\text{tg}\lambda_2}$
1,07	4,0	16,1	66,6

### В ы в о д ы

1. Определена растворимость гидроокиси ниобия в раство-  
 рах лимонной кислоты различной концентрации при трех зна-  
 чениях рН (0,9; 1,8; 2,3).

2. Сопоставлением прямолинейных кривых зависимости ра-  
 створимости от концентрации лимонной кислоты, при пе-  
 переходе от меньшего значения рН к большему, с прямолинейны-  
 ми кривыми зависимости концентрации продуктов диссоциации  
 лимонной кислоты от общей ее концентрации при тех же зна-  
 чениях рН, дает возможность предположить, что главную роль  
 в образовании растворимого комплекса ниобия в указанных  
 условиях играет ион  $[\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^-]$ .

1. F. Fairbrother, J. Taylor. J. Chem. Soc., 4946 (1956).
2. А.К. Бабко, В.В. Лукачина, Б.И. Набиванец. ЖНХ 8, 1839 (1963), 10, 864, (1965).
3. И.П. Алимарин, Р.Л. Подвальная. ЖАХ, I, 30, (1946).
4. И.М. Кольтгоф. Объемный анализ, т.3, 1961, стр.329.
5. З.П. Суранова. Труды Одесского университета. Сб. химического факультета 4, 65 (1954).
6. Б.И. Набиванец, В.В. Григорьева, Г.В. Молодид. Укр.хим. ж. 33, 502 (1967).
7. А. Окач, Z. Kolarik. Chim. listy, 51, 2247 (1957).
8. И.В. Пятницкий, Е.С. Середя. Укр. хим. ж. 34, 1162 (1968).

L.Pets

Zur Lösbarkeit des Hydroxids des Niobiums  
in Zitronensäure bei verschiedenen pH.-Größen

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der vorliegenden Arbeit wurde die Lösbarkeit des frisch zubereiteten Hydroxids des Niobiums in schwachen Lösungen der Zitronensäure bei pH.-Größen 0,9 : 1,8 : 2,3 untersucht.

Die Gegenüberstellung geradliniger Kurven der Abhängigkeit des Hydroxids des Niobiums von der Konzentration der Zitronensäure den geradlinigen Kurven der Abhängigkeit der Produkte der Dissoziation der Zitronensäure bei den gleichen pH.-Größen gibt zur Annahme Anlaß, daß das Ion  $[H_2C_6O_7H_5^-]$  bei der Bildung des lösbaren Komplexes die Hauptrolle spielt.



## С о д е р ж а н и е

	Стр.
1. О.А. А ар н а, Э.К. С и й р д е. Дискретные модели сложных смесей. . . . .	3
2. О.А. А ар н а. Математическое описание пиролиза сложных смесей. . . . .	13
3. Э.О. Т а л и, Э.К. С и й р д е, Э.Н. Т е а р о. Тепло- и массообмен при дистилляции с водяным паром (Сообщение I). . . . .	21
4. Э.О. Т а л и, Э.К. С и й р д е, Э.Н. Т е а р о. Тепло- и массообмен при дистилляции с водяным паром (Сообщение II). . . . .	29
5. М.А. Р о х у м я г и, Э.К. С и й р д е. Гидродинамические характеристики пластинчатых тарелок. . . . .	37
6. А.А. Т р е й м а н н, В.Я. М и к к а л, Э.К. С и й р д е. О влиянии поверхностного натяжения на предельную нагрузку в пленочных колоннах	49
7. К.М. С о о, Э.К. С и й р д е. О перепаде давления при восходящем течении жидкостной пленки в вертикальной трубе . . . . .	57
8. А.О. Х а л л и н г, Э.К. С и й р д е. Улавливание тумана сланцевой смолы в аппарате с ситчатой тарелкой (Сообщение I). . . . .	67
9. А.О. Х а л л и н г, Э.К. С и й р д е. Улавливание тумана сланцевой смолы в аппарате с ситчатой тарелкой (Сообщение II). . . . .	77
10. В.А. К а л л а с т. Исследование коррозии нержавеющей сталей в азотной кислоте при температурах выше кипения. . . . .	81

11. Э.Я. Т а л и м е т с. Влияние атмосферы, содержащей $SO_2$ , на процесс высокотемпературной коррозии железа в присутствии золы сланцев, сульфатной и хлоридной смесей. . . . .	87
12. Л.М. У н т. О высокотемпературной коррозии стали под воздействием сульфатов и золы сланцев в восстановительной атмосфере . . . . .	97
13. Л.И. П е ц. О растворимости гидроокиси ниобия в лимонной кислоте при различном значении рН . .	105





Цена 53 коп.