

Ep. 6.7  
397

TALLINNA POLÜTEHNILISE  
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 397

СБОРНИК СТАТЕЙ  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ  
XL

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



Ep.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED  
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 397

1976

УДК 66.048

Сборник статей  
по  
**ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ**

**XL**

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

Таллин 1976



## ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДЕФОРМИРУЕМОЙ СРЕДЕ

## I. Термодинамический аспект проблемы

На уровне элементарных явлений все диффузионные технологические процессы представляют собой релаксационные явления, то есть приближение системы к концентрационному равновесию, которое было нарушено созданием неравномерности на макроскопическом уровне процесса соответствующей организацией фаз. Необратимое приближение к равновесию, протекающее в основном при постоянной температуре, давлении и объеме, приводит к уменьшению свободной энергии системы и поэтому протекает спонтанно. Несмотря на это, в технологических аппаратах диффузионные процессы проводятся с расходом значительных количеств механической энергии, которая приводит к ускорению спонтанно протекающей релаксации системы. Энергия, рассеиваемая при этом, дает определенный вклад в уменьшение свободной энергии  $G$  и увеличение энтропии  $S$  системы. Поэтому уравнение

$$-\frac{dG}{d\tau} = T \frac{dS}{d\tau} = \sum_i J_i X_i \geq 0, \quad (1)$$

составленное на принципах термодинамики неравновесных процессов [1], содержит, как минимум, два вида термодинамических потоков  $J$  и термодинамических сил  $X$ , соответствующих процессам диффузии одного компонента и передачи импульса. Введением линейных коэффициентов Онзагера, уравнение (1) принимает вид:

$$-\frac{dG}{d\tau} = T \frac{dS}{d\tau} = \sum_{i,k} L_{i,k} X_i X_k \geq 0. \quad (2)$$

Так как термодинамические силы рассматриваемых потоков компонента и импульса имеют различный тензорный ранг, то, согласно принципу Кюри, коэффициенты взаимодействия между силами и потоками этих явлений из зависимости (2) выпадают [1]. Следовательно, диссипация механической энергии не име-

ет прямой связи с диффузионным потоком, а ускоряющее воздействие ее может проявляться только косвенно, через увеличение термодинамической силы диффузии, которой является градиент концентрации.

## 2. Модель деформированного диффузионного слоя

Для анализа связи между механическими воздействиями и интенсивностью массоотдачи на свободной межфазной поверхности представим механическое воздействие в виде избыточного давления, действующего локально на одну из контактирующих фаз со стороны межфазной поверхности. В результате этого среда переходит в напряженное состояние, характеризуемое девиатором тензора напряжений  $P$ , один из взаимно ортогональных главных компонентов которого направлен нормально межфазной поверхности, а касательные компоненты отсутствуют. Скорость деформации среды от  $P$  представляется тензором  $\dot{S}$ , содержащим только диагональные компоненты  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$ ,  $\epsilon_{zz}$ . Деформационное движение среды от  $\dot{S}$  характеризуется вектором  $\bar{V}$ . При этом

$$\bar{V} = \dot{S} \cdot r = \epsilon_{xx} dx + \epsilon_{yy} dy + \epsilon_{zz} dz = v_x + v_y + v_z, \quad (3)$$

где  $dx, dy, dz$  - компоненты радиус-вектора  $r$  рассматриваемой точки.

В случае несжимаемой среды

$$\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0. \quad (4)$$

Если прикреплять начало координатной системы к поверхности раздела фаз, то наблюдается движение среды из глубины фазы со скоростью  $v_x$ , затухающей по мере приближения к поверхности, и одновременное перемещение его со скоростями  $v_y$  и  $v_z$ , достигающими максимум на межфазной поверхности, согласно фиг. I. Диффузия компонента около поверхности в таких условиях описывается уравнением, учитывающим конвективный компонент потока. Принимая

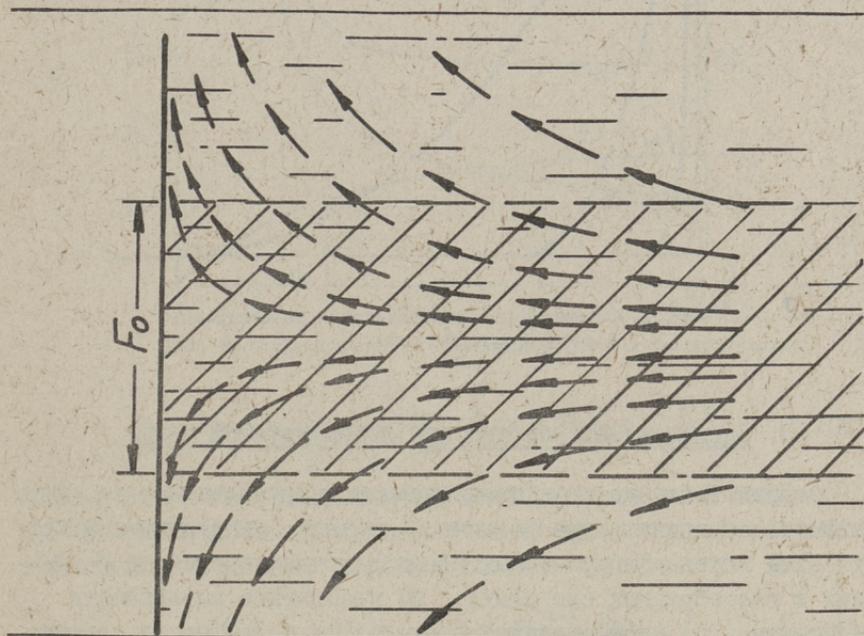
$$\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad (5)$$

получаем уравнение баланса компонента в виде

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (6)$$

где, на основе (3),

$$v_x = \varepsilon_{xx} \cdot x. \quad (7)$$



Фиг. 1. Деформационное движение в диффузионном слое.

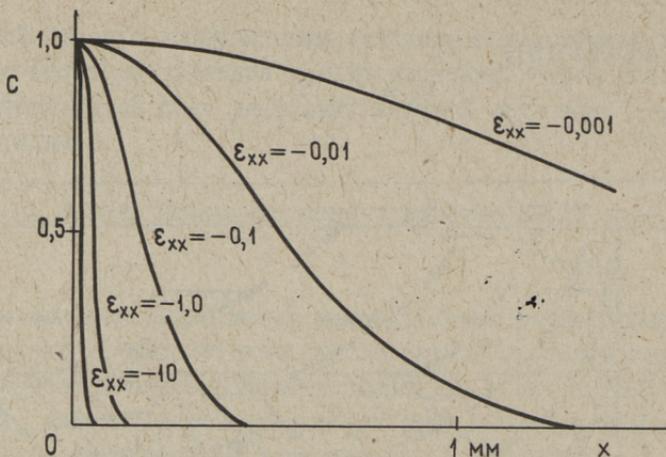
Как видно из фиг. 1 и по (6), деформация противодействует распространению концентрационных возмущений в глубину фазы. В случае больших значений  $\varepsilon_{xx}$  это приводит к быстрому наступлению установившегося состояния, которое характеризуется крутыми профилями концентрации в узкой приповерхностной зоне, согласно фиг. 2.

На фиг. 2 изображено стационарное распределение безразмерной концентрации кислорода при абсорбции его водой.

Стационарное распределение концентраций в деформированном слое можно рассчитать уравнением

$$c = c_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_{xx}}{2D} x^2\right), \quad (8)$$

где  $c_0$  - концентрация компонента на поверхности.



Фиг. 2. Стационарные распределения концентрации в деформируемой среде.

### 3. Скорость массопереноса в деформируемой среде

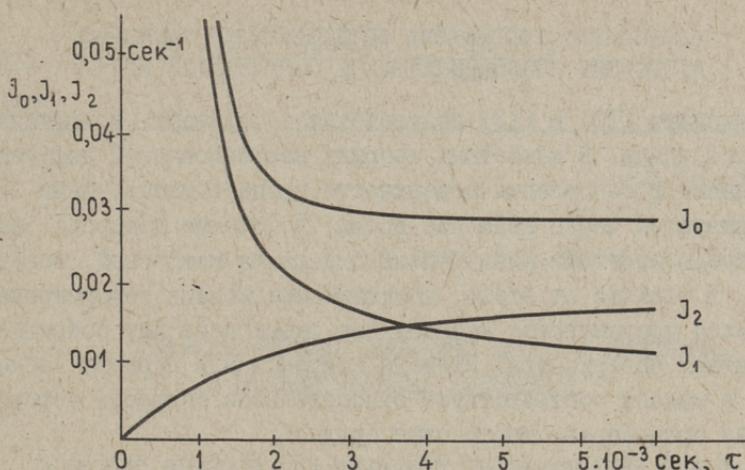
Представление о деформированном диффузионном слое позволяет объединить два различных явления, участвующих в механизме интенсифицированных релаксационных процессов в жидких и газообразных системах: а) увеличение поверхности контакта, б) перемешивание среды около поверхности контакта.

Определяем скорость передачи компонента сперва для элемента диффузионного слоя  $F_0$ , имеющего постоянные размеры поверхности, несмотря на непрерывное расширение среды, заполняющей эту поверхность (фиг. 1).

Поток субстанции  $J_0$ , поглощаемый элементом  $F_0$ , расходуется на повышение ее концентрации в диффузионном слое ( $J_1$ ) и выносится конвективно в направлениях  $y$  и  $z$  за пределы элемента со скоростью  $J_2$

$$J_0 = J_1 + J_2 = \frac{d}{dt} (F_0 \int_0^{\infty} c dx) + F_0 \varepsilon_F \int_0^{\infty} c dx. \quad (9)$$

Из условия (4) вытекает, что скорость деформации поверхности  $\varepsilon_F$  равняется обратной величине линейной деформации  $\varepsilon_{xx}$ . Изменения во времени потоков  $J_0$ ,  $J_1$  и  $J_2$ , вычисленные по (9) для случая  $\varepsilon_F = 10^2$ , показаны на фиг. 3. По мере установления стационарного распределения в диффузионном слое



Фиг. 3. Формирование стационарного режима массопередачи.

$$J_0 - J_2 = F_0 \varepsilon_F \int_0^{\infty} c_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_{xx}}{2D} x^2\right) dx = F_0 c_0 \varepsilon_F \sqrt{\frac{\pi D}{2\varepsilon_F}}. \quad (10)$$

Общее количество компонента  $G$ , поглощаемое всей деформируемой и возрастающей поверхностью за время  $\tau$  в условиях стационарного режима, определяется интегралом

$$G = \int_0^{\tau} J_2 d\tau = \int_0^{\tau} F \varepsilon_F c_0 \sqrt{\frac{\pi D}{2\varepsilon_F}} d\tau. \quad (11)$$

В экстремальном случае, когда контактная поверхность у рассматриваемого элемента среды увеличивается по мере ее образования в деформации,

$$G = G_1 = \int_0^{\tau} F \varepsilon_F c_0 \sqrt{\frac{\pi D}{2\varepsilon_F}} d\tau = F_0 c_0 \varepsilon_F \sqrt{\frac{\pi D}{2\varepsilon_F}} (e^{\varepsilon_F \tau} - 1). \quad (12)$$

В другом экстремальном случае, когда в системе одновременно с образованием поверхности происходит ее релаксация с такой же скоростью и общая поверхность не изменяется,

$$G = G_2 = \int_0^{\tau} F_0 c_0 \varepsilon_F \sqrt{\frac{\pi D}{2\varepsilon_F}} d\tau = F_0 c_0 \varepsilon_F \sqrt{\frac{\pi D}{2\varepsilon_F}} \tau. \quad (13)$$

Релаксацию поверхности можно рассматривать как деформацию с обратным знаком тензора  $\dot{\xi}$  и, следовательно, движение в обратном направлении по сравнению с фиг. I. Таким образом, перемешивание фазы является результатом локальных деформаций противоположного направления. Комплекс

$$\varepsilon_F \sqrt{\frac{\pi D}{2\varepsilon_F}} = \sqrt{\frac{\pi D \varepsilon_F}{2}} \quad (I4)$$

в выражениях (I2) и (I3) соответствует фазовому коэффициенту массоотдачи. В известных теориях нестационарной диффузии, проникания и обновления поверхности процесс массоотдачи характеризуется через конечное время, в течение которого элемент среды конечных размеров находится на межфазной поверхности. В отличие от этого, предлагаемая модель деформированного слоя предполагает непрерывное расширение или сокращение контактной поверхности. Времени контакта или периоду обновления в модели соответствует относительная скорость деформирования приповерхностного слоя среды.

### Л и т е р а т у р а

1. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М., "Мир", 1974.

2. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М., "Наука", 1973, 848 с.

L. Pikkov

### Diffusional Processes in Deformed Media

#### Summary

The diffusional process of the component has been observed in a continuous medium under the conditions of simultaneous deformation of the medium. Deformation results in acceleration of the diffusional relaxation through enlarging the diffusional surface and increase of the concentration gradient.

УДК 66.069.83

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

ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕДАЧИ МАССЫ И ИМПУЛЬСА  
В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЯХ

В работе авторов [2] выполнен теоретический анализ процессов переноса, протекающих в монодисперсном аэрозоле.

При распылении жидкостей пневматическими форсунками получается полидисперсный распыл, в котором размер капель колеблется в широких пределах.

В данной работе будет показано влияние капель разного диаметра и их объемной части в аэрозоле на обмен массы и импульса. Анализируется возможность использования метода расчета по среднему объемно-поверхностному диаметру капель вместо спектра распределения.

При анализе исходим из допущения, что образование распыла полностью закончено до начала рассматриваемого движения двухфазного потока.

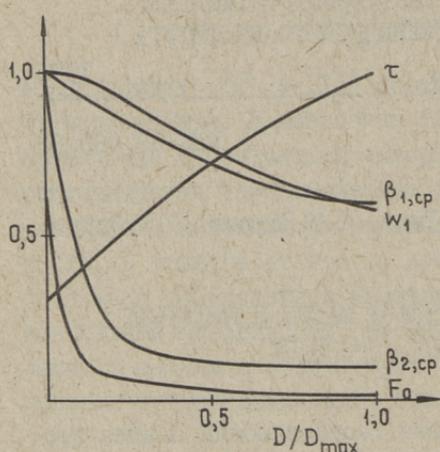
Общая скорость массообмена и обмена импульса рассчитывается как сумма по отдельным группам капель различного диаметра, учитывая их объемную часть в спектре.

Скорость массоотдачи в жидкой фазе  $G_{1,i}$  для отдельных групп капель определяется уравнением

$$G_{1,i} = Q_1 \cdot \Delta c_{1,i}, \quad (1)$$

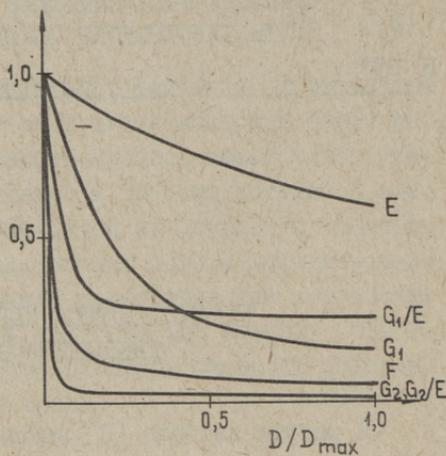
где изменение концентрации обмениваемого компонента в капле определяется из решения дифференциального уравнения диффузии для шара [3]:

$$\Delta c_{1,i} = (c^* - c_{1,0}) \cdot \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{(n \cdot \pi)^2} \cdot \exp \left[ - (n \cdot \pi)^2 \cdot \frac{D_1 \cdot \tau_i}{R_i^2} \right] \right\}. \quad (2)$$



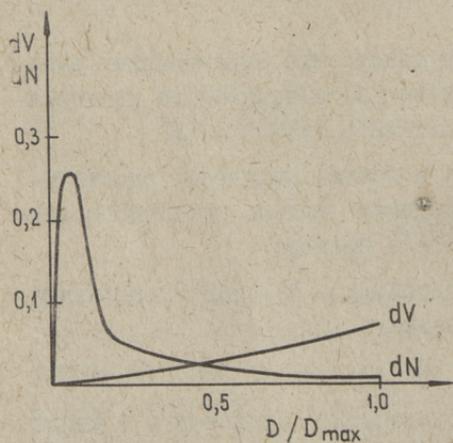
Фиг. 1. Зависимость  $\tau$ ,  $F_0$ ,  $\beta$ ,  $w_1$  от размера:

- $\tau$  - время пребывания,
- $F_0$  - скорость образования поверхности,
- $\beta_{1, \text{ср}}$  - средний коэффициент массоотдачи в жидкой фазе,
- $\beta_{2, \text{ср}}$  - средний коэффициент массоотдачи в газовой фазе,
- $w_1$  - линейная скорость капли.

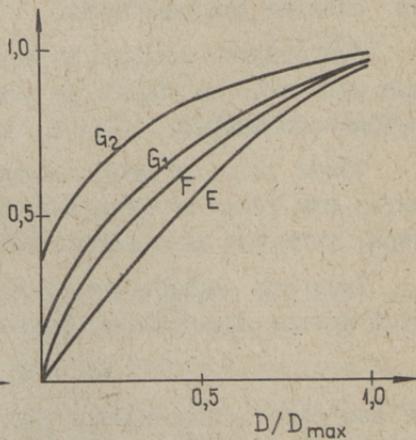


Фиг. 2. Зависимость  $F$ ,  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $E$  от размера капель:

- $F$  - поверхность массообмена,
- $E$  - расходуемая газом энергия,
- $G_1$  - скорость массоотдачи в жидкой фазе,
- $G_2$  - скорость массоотдачи в газовой фазе.



Фиг. 3. Распределение числа капель по диаметру ( $dN$ ) и по объему ( $dV$ ).



Фиг. 4. Зависимость  $F$ ,  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $E$  от размера капель с учетом их объемного распределения.

Сравнение уравнения (I) с уравнением

$$G_{1,i} = \frac{6 \cdot Q_1 \cdot \Delta C_{1,i, \text{ср}}}{D_i} \cdot \beta_{1,i, \text{ср}} \cdot \int_0^x \frac{1}{w_{1,i}} dx, \quad (3)$$

которое определяет скорость массоотдачи через среднюю движущую силу и средний коэффициент массоотдачи, позволяет вывести этот коэффициент для произвольного участка пути пролета.

Скорость массообмена в газовой фазе для отдельных групп капель определяется при помощи уравнения

$$G_{2,i} = \frac{6 \cdot Q_1 \cdot \Delta C_{2,i, \text{ср}}}{D_i} \cdot \int_0^x \beta_{2,i} \frac{1}{w_{1,i}} dx, \quad (4)$$

где коэффициент массоотдачи определяется по уравнению Маршала [2], а концентрация обмениваемого компонента и движущая сила массоотдачи в газовой фазе условно принимаются постоянными.

Увеличение импульса капли диаметром  $D_i$ , которая ускоряется газовым потоком, выражается уравнением

$$E_i = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_2}{D_i} \cdot \int_0^x \xi \cdot (w_{1,i,x} - w_{1,0})^2 dx. \quad (5)$$

Поверхность массообмена  $F_i$ , образуемая каплями одной группы, в произвольном участке от 0 до X пути потока выражается

$$F_i = \frac{6 \cdot Q_1}{D_i} \cdot \int_0^x \frac{1}{w_{1,i}} dx. \quad (6)$$

Эффективность использования энергии газового потока определяется соотношением  $G_1/E$  и  $G_2/E$ .

Для среднего диаметра полидисперсной системы вышеизложенные характеристики выражаются:

$$G_{1,D_0} = Q_1 \cdot \Delta C_{1,D_0}, \quad (7)$$

$$G_{2,D_0} = \frac{6 \cdot Q_1 \cdot \Delta C_{2,D_0, \text{ср}}}{D_0} \cdot \int_0^x \beta_{2,D_0} \frac{1}{w_{1,D_0}} dx, \quad (8)$$

$$E_{D_0} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_2}{D_0} \cdot \int_0^x \xi (w_{1,D_0,x} - w_{1,0})^2 dx, \quad (9)$$

$$F_{D_0} = \frac{6 \cdot G_1}{D_0} \cdot \int_0^x \frac{1}{w_{1,D_0}} \cdot dx. \quad (10)$$

Анализ массообменных и энергетических характеристик двухфазного потока на базе приведенных выше уравнений (I)–(10) выполнен для скоростей газа от 32 до 75 м/с и для начальной скорости капель жидкости 0,62 м/с. Спектры капель в аэрозолях, полученных пневматическим распылением жидкости при указанных условиях, по экспериментальным определениям охватывают диаметры от 5 до 295 микрон и распределение их подчиняется модифицированному логарифмически–нормальному закону [1].

На фиг. 1 и 2 представлен ряд характеристик двухфазного потока монодисперсных аэрозолей. Характеристики представляют собой средние значения для пути пролета капель от 0 до 250 мм при скорости газа 32,8 м/с. Дисперсность аэрозоля характеризуется безразмерным диаметром  $D/D_{\max}$ , где в качестве  $D_{\max}$  взят наибольший диаметр капель, встречающийся при указанном режиме, 295 микрон.

На фиг. 4 представлены эти зависимости с учетом распределения, которое показано на фиг. 3.

Ошибка, которая будет сделана при расчете с помощью среднего диаметра спектра в процентах от суммарной по спектру, представлена в таблице I.

Т а б л и ц а I

Сравнение расчетов по спектру распределения капель и по среднему объемно–поверхностному диаметру

$w_2$ , м/с	$\frac{G_{1,D_0} - G_1}{G_1}$ %	$\frac{G_{2,D_0} - G_2}{G_2}$ %	$\frac{E_{D_0} - E}{E}$ %	$\frac{F_{D_0} - F}{F}$ %
32,8	+3,1	-0,7	+8,4	+0,9
52,3	+3,9	+1,8	+6,3	+0,7
75,0	+4,5	-3,5	+7,8	-0,8

Анализ представленных зависимостей показывает, что монодисперсные аэрозоли ведут себя иначе, чем полидисперсные. Для зависимостей обмена массы и импульса от размера капель без учета объемного распределения в спектре наивысшие зна-

чения достигаются при меньших диаметрах капель. Наоборот, эти зависимости с учетом распределения показывают, что влияние капель больших диаметров оказывается лимитирующим в данном процессе, так как их объемная часть гораздо больше.

Сравнение результатов расчета по спектру распределения капель и по среднему диаметру позволяет сделать вывод, что в подобных расчетах можно использовать средний объемно-поверхностный диаметр спектра с ошибкой менее 10 %.

#### О б о з н а ч е н и я

- $D_i$  - коэффициент диффузии в жидкой фазе,
- $R$  - радиус капли,
- $\tau$  - время пребывания,
- $c$  - концентрация обмениваемого компонента,
- $Q$  - объемная скорость,
- $w$  - линейная скорость,
- $D_0$  - средний объемно-поверхностный диаметр.

#### И н д е к с ы

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

#### Л и т е р а т у р а

1. Тинт П.А., Пикков Л.М., Сийрде Э.К. Корреляция распределения капель при пневматическом диспергировании. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 360.

2. Тинт П.А., Пикков Л.М., Сийрде Э.К. Анализ процессов массообмена в двухфазном потоке, полученном пневматическим распыливанием жидкости. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 360.

3. Ликов А.В. Теория теплопроводности. М., Гостехиздат, 1952, с. 187.

P. Tint, L. Pikkov, E. Siirde

Analysis of Mass and Impulse Transfer  
Processes in Polydisperse Systems

Summary

In a theoretical analysis mass transfer, transfer of impulse and their ratio have been studied. The spray is polydisperse and its formation is completely finished before the two-phase flow begins. The possibility of the use of the Sauter mean diameter has been investigated.

УДК 66.069.83

П.А.Тинт, Л.М.Пикков, Э.К.Сийрде

ПРОЦЕССЫ ОБМЕНА ПРИ ПНЕВМАТИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ  
 С ПОСЛЕДУЮЩИМ ТЕЧЕНИЕМ ДВУХФАЗНОГО ПОТОКА

До настоящего времени изучение распылительных массообменных аппаратов базируется на экспериментальном определении суммарного массообменного эффекта аппарата, который складывается из массообменных эффектов в зонах распыления жидкости, движения двухфазной системы и сепарации. При более подробном изучении следует рассматривать эти стадии в отдельности, определить их долю в общем процессе. Некоторые аспекты этой проблемы рассмотрены в работах [1-3].

В данной работе изучается обмен массы и импульса в двух первых стадиях процесса при пневматическом распылении, то есть отдельно в зоне распыления жидкости и в зоне движения двухфазного потока. Удельное значение стадии диспергирования в общей эффективности определяется путем сравнения экспериментальных данных для аппарата в целом с данными по второй стадии.

Для описания обмена в двухфазном потоке составлена математическая модель, состоящая из уравнения движения капель в двухфазном потоке

$$m \cdot w_{1,T} = \left( \frac{\xi \cdot F_k \cdot \rho_2 \cdot (w_2 - w_{1,T})}{2} + m \cdot g \right) \cdot dx \quad (1)$$

и уравнения для определения средней концентрации обмениваемого компонента в капле для процессов обмена, лимитируемых сопротивлением жидкой фазы [6]

$$\Delta c_{1,T} = c_{1,T} - c_{1,T,H} = (c^* - c_{1,T,H}) \cdot \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2} \cdot \exp\left(-\mu_n^2 \cdot \frac{D_1 \cdot \tau_T}{R_0^2}\right) \right\} \quad (2)$$

Эти уравнения, дополненные экспериментальными данными по спектрам распределения капель и краевыми условиями, позволяют определить изменение средней концентрации жидкости и общий массообменный эффект для второй стадии. Также можно вывести такие характеристики, как коэффициент массоотдачи, отнесенный к объему жидкой фазы, по уравнению:

$$K_{жв,т} = \frac{G_{1,т}}{Q_1 \cdot \tau_T \cdot \Delta c_{1,т,ср}} \quad (3)$$

Расходуемая газом на ускорение жидких капель энергия для отдельной капли выражается

$$E_{i,т} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_2}{D_i} \cdot \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \xi \cdot (w_2 - w_{1,т})^2 \cdot x_T \quad (4)$$

и для спектра капель

$$E_T = \sum_{i=1}^M E_{i,т} \cdot dV_i \quad (5)$$

Потери мощности газа, отнесенные к объему жидкой фазы, определяли для отдельной капли по уравнению

$$N_{i,т} = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_2}{D_i} \cdot \xi \cdot (w_2 - w_{1,т})^2 \cdot x_T / \tau_T \quad (6)$$

и для спектра капель

$$N_T = \sum_{i=1}^M N_{i,т} \cdot dV_i \quad (7)$$

Массообмен определяется по среднему объемно-поверхностному диаметру спектра и обмен импульса по спектру распределения числа капель по объему [4]. Блок-схема вычислительного механизма представлена на фиг. 1.

В первом приближении в расчетах задаются начальные условия, которые являются начальными для целого процесса:

$$\begin{cases} c_{1,т,н} = c_{1,0}, \\ E_{т,н} = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Значение величин  $w_{1,т,н}$  и  $x_{т,н}$  в начале двухфазного потока определялось анализом снимков процесса диспергирования [5]. Допущено, что средняя скорость капель в начале движения двухфазного потока  $w_{1,т,н} = w_{1,0}$ , то есть равна на начальной скорости жидкой фазы, а длина зоны диспергирования  $x_0$ , в зависимости от режима распыления, равняется 1 -

2 см. На основе этих начальных условий рассчитывается конечная концентрация и перепад давления газовой фазы в конце аппарата  $C_{i,T,K}$  и  $E_{T,K}$ . Далее определяют  $C_{i,g}$  и  $E_g$  по уравнениям

$$\begin{cases} C_{i,g} = C_{\text{опыт}} - C_{i,T,K}, \\ E_g = E_{\text{опыт}} - E_{T,K}. \end{cases} \quad (9)$$

Начальные данные повторного расчета:

$$\begin{cases} C_{i,T,H} = C_{i,g}, \\ E_{T,H} = E_g. \end{cases} \quad (10)$$

Расчет повторяется до совпадения с заданной точностью параметров  $C_{i,T}$  и  $E_T$  на конце второй зоны с экспериментальными данными, получая, таким образом, эффект первой зоны.

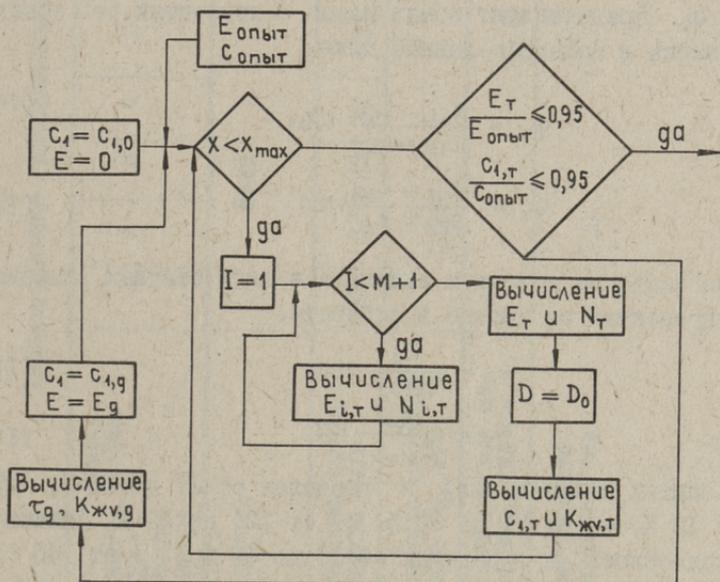
Время процесса диспергирования определяется

$$\tau_g = x_g / w_{i,0}, \quad (11)$$

$K_{жв}$  и  $N$  в зоне диспергирования можно определить по уравнениям

$$K_{жв,g} = \frac{C_{i,g} - C_{i,0}}{\tau_g \cdot \Delta C_{i,g,ср}}, \quad (12)$$

$$N_g = \frac{E_g}{\tau_g}. \quad (13)$$



Фиг. 1. Блок-схема вычисления обмена массы и импульса.

В экспериментальной части работы изучалась абсорбция кислорода воздуха водой, которая является процессом, лимитируемым сопротивлением массообмену в жидкой фазе и допускает применение вышеизложенной расчетной модели. Опыты проводились с водой и водными растворами, имеющими температуру мокрого термометра для избежания тепловых эффектов. Изменение концентрации кислорода в жидкой фазе определялось при помощи электрохимических датчиков. Характеристика гидродинамических свойств жидких растворов представлена в таблице I.

При эксперименте определяли суммарный обмен в аппарате данной длины (0,01 м) в виде изменений средней концентрации кислорода в воде и в виде перепада давления газа в аппарате. Доли переданного вещества в обеих стадиях процесса выражаются в виде  $\varphi_g^*$ ,  $\varphi_g$  и  $\varphi_T^*$ ,  $\varphi_T$ , где  $\varphi_g^*$  и  $\varphi_T^*$  представляют обмен массы в процентах от насыщения соответственно в стадии диспергирования и в стадии течения двухфазного потока:

$$\varphi_g^* = \frac{C_{1,g} - C_{1,0}}{C_1^* - C_{1,0}} \cdot 100, \quad (I4)$$

$$\varphi_T^* = \frac{C_{1,T} - C_{1,g}}{C_1^* - C_{1,0}} \cdot 100, \quad (I5)$$

$\varphi_g$  и  $\varphi_T$  представляют обмен массы в процентах от общего обмена массы в аппарате данной длины

$$\varphi_g = \frac{C_{1,g} - C_{1,0}}{C_{1,T} - C_{1,0}} \cdot 100, \quad (I6)$$

$$\varphi_T = \frac{C_{1,T} - C_{1,g}}{C_{1,T} - C_{1,0}} \cdot 100. \quad (I7)$$

Удельное значение передачи импульса в двух стадиях выражается в процентах от общего в аппарате.

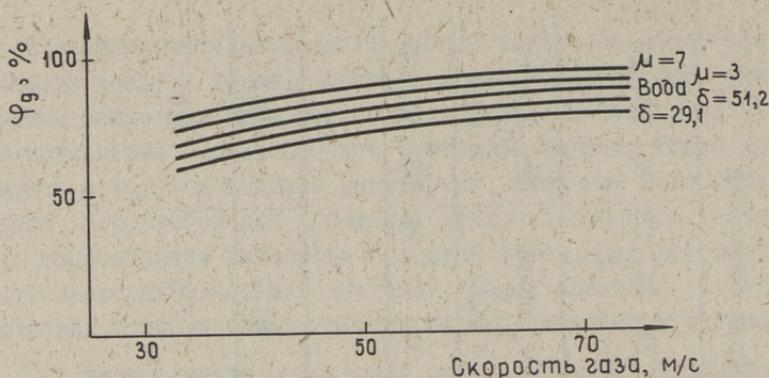
$$e_g = \frac{E_g}{E_{\text{опыт}}} \cdot 100, \quad (I8)$$

$$e_T = \frac{E_T}{E_{\text{опыт}}} \cdot 100. \quad (I9)$$

В опытах получены  $\varphi_g^*$  в пределах от 17 до 58 %,  $\varphi_T^*$  от 5 до 12 %,  $\varphi_g$  от 71 до 87 %,  $\varphi_T$  от 12 до 28 %. Значение  $e_g$  колебалось в пределах от 16 до 60 %,  $e_T$  от 40 до 83 %. На фиг. 2 показана зависимость доли первой стадии из суммарного эффекта массопередачи ( $\varphi_g$ ) при абсорбции кисло-

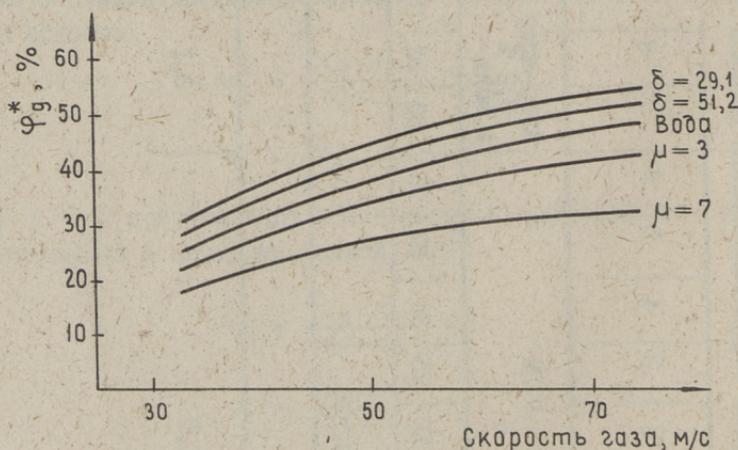
Характеристика гидродинамических режимов и физических свойств жидкостей

Номер наименования параметра	Жидкость																	
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Линейная скорость воздуха, м/с	Вода																	
	33	52	75	33	52	75	33	52	75	33	52	75	33	52	75	33	52	75
Линейная скорость жидкости, м/с	0,25																	
Поверхностное на- тяжение, дин/см	0,6																	
	72,8																	
Кинематическая вязкость, стз	1,0																	
	3,1						7,0						1,4					
51,2																		
29,1																		
2,0																		



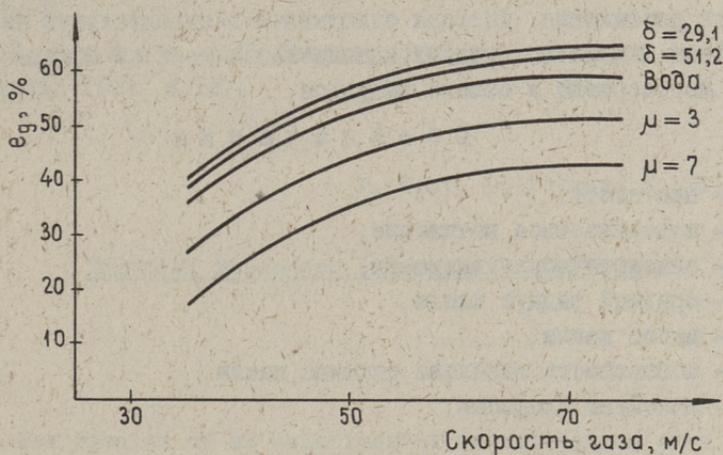
Фиг. 2. Зависимость эффекта массообмена в стадии диспергирования  $\varphi_g$  от линейной скорости газа.

рода воздуха водой и различными водными растворами. Там же показано влияние поверхностного натяжения и вязкости.

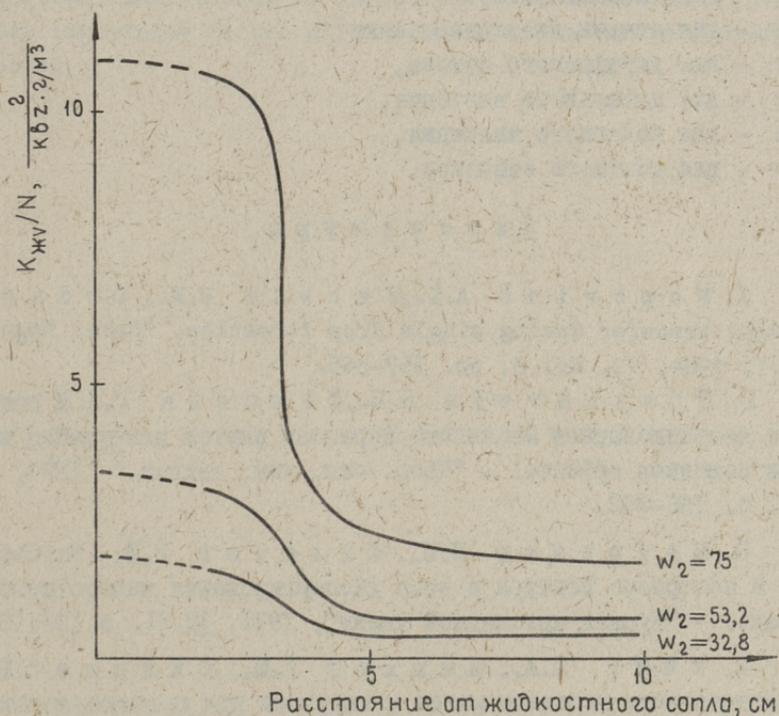


Фиг. 3. Зависимость эффекта массообмена в стадии диспергирования  $\varphi_g^*$  от линейной скорости газа.

На фиг. 3 показана зависимость  $\varphi_g^*$  от линейной скорости газа. Удельное значение передачи импульса в стадии диспергирования ( $e_g$ ) показано на фиг. 4. Изменение соотношения объемного коэффициента массообмена и мощности по длине аппарата представлено на фиг. 5 для абсорбции кислорода чистой водой.



Фиг. 4. Зависимость обмена импульса в первой стадии  $E_g$  от линейной скорости газа.



Фиг. 5. Изменение  $K_{жв}/N$  по по длине аппарата.

По полученным данным видно, что на стадию непосредственного распыления, которая охватывает незначительную часть из объема аппарата, падает значительная доля из общего эффекта массообмена и обмена импульса.

#### Обозначения

- $\rho$  - плотность,
- $\delta$  - поверхностное натяжение,
- $\mu$  - кинематическая вязкость,
- $R_0$  - средний радиус капли,
- $m$  - масса капли,
- $F_k$  - поверхность миделева сечения капли,
- $w$  - линейная скорость.

#### Индексы

- 1, ж - для жидкой фазы,
- 2 - для газовой фазы,
- g - для стадии диспергирования,
- т - для двухфазного потока,
- н - для начального значения,
- к - для конечного значения,
- опыт - для опытного значения.

#### Литература

1. P o r o v i c h A. T., J e r v i s R. E., T r a s s O. Mass transfer during single drop formation. "Chem. Engng. Sci.", 1964, 19, No. 5, pp. 357-365.

2. Б р о у н ш т е й н Б. И., Ф и ш б е й н Г. А. К вопросу о нестационарном механизме переноса внутри движущейся капли и конечном эффекте. - "Теор. осн. хим. технол." 1974, 8, № 2, с. 196-202.

3. М а т р о з о в В. И., Ф и л а т о в Н. Н. Массообмен в абсорбере Вентури в зоне диспергирования жидкостного потока. - "Журнал прикладной химии", 1975, 48, №1, с. 103-108.

4. Т и н т П. А., П и к к о в Л. М., С и й р д е Э. Ю. Характеристики передачи массы и импульса при полидисперсном диспергировании жидкостей. - См. наст. сб. с. 9.

5. Т и н т П. А., П и к к о в Л. М., С и й р д е Э. К. Изучение механизма разрушения струи продольным воздушным по-

током. -"Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 359,  
с. 13-19.

Б. Л н к о в А.В. Теория теплопроводности. М., Гос-  
техиздат, 1952, с.187.

P. Tint, L. Pikkov, E. Siirde

Transfer Processes in Pneumatic Sprayer

Summary

The results of an experimental investigation of a pneumatic sprayer of low pressure have been given. The mathematical model for transfer processes in two-phase flow has been described. The stadium of dispersion has been found to be of great importance in the effectiveness of the whole transfer process.



УДК 66.944:021.32

Р.Р. Мунтер, Э.К. Сийрде

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРЯМОТОЧНОГО СИТЧАТОГО РЕАКТОРА

В настоящее время в практике водоподготовки и особенно очистки сточных вод все больше начинает применяться озон. Озонирование является сложным массообменным процессом, включающим в себя абсорбцию озона водой с последующей химической реакцией с находящимися в воде компонентами. Эти процессы значительно усложняются одновременным распадом озона. Большинство окислительных процессов в воде озонотом протекает в диффузионной области, так как скорость реакций и разложения озона в воде во много раз превышает скорость массопередачи озона из газовой фазы в воду. Для смешения озона с водой нами был предложен прямоточный смесительный аппарат, секционированный ситчатыми перегородками и работавший при высокоинтенсивном режиме массообмена [1]. Чтобы математически рассчитать и оптимизировать химический реактор, необходимо иметь гидродинамическую модель реактора. Наиболее близкой к реальности моделью для секционированных аппаратов является ячеечная модель с обратным потоком. Данная модель была предложена рядом авторов применительно к различным видам реакционной и массообменной аппаратуры [2-4].

В данной работе рассматривается применение ячеечной модели с обратным потоком с учетом неравенства объемов фаз в различных ячейках для расчета хемосорбционных процессов в диффузионной области. Ввиду сложности окислительных процессов озонотом в качестве модельной системы был выбран кислород воздуха - раствор сульфита натрия в присутствии катализатора [5].

Для математического описания процесса полагаем следующее:

1. Режим стационарный.
2. Объемы ячеек одинаковы по высоте колонны.
3. Жидкость и газ идеально перемешаны в пределах каждой ячейки.
4. Объемный коэффициент массопередачи постоянный по высоте аппарата.
5. Константа равновесия Генри постоянная.
6. Обратное перемешивание выражается постоянными коэффициентами обратного перемешивания  $\alpha$  (для жидкости) и  $\beta$  (для газа).

Схема модели, соответствующая принятым допущениям, показана на фиг. I. Уравнения модели с нулевыми начальными условиями имеют следующий вид:

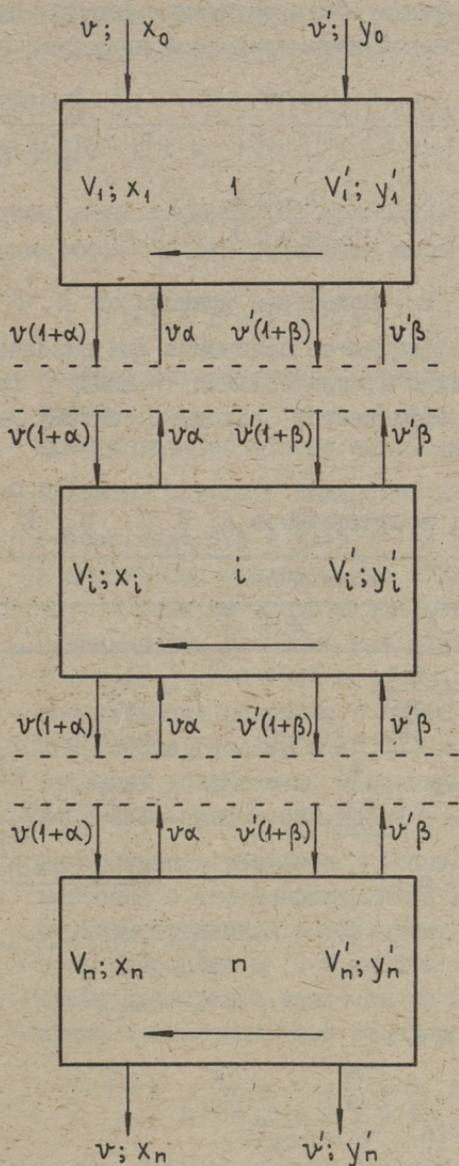
$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(V_1 \cdot x_1) &= v \cdot x_0 + v \cdot \alpha \cdot x_2 - v(1+\alpha) \cdot x_1 - d \cdot K_{VL} \cdot V_1 \cdot (y_{p,1} - y_1), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{d}{dt}(V_i \cdot x_i) &= v(1+\alpha) \cdot x_{i-1} + v \cdot \alpha \cdot x_{i+1} - v(1+2\alpha) \cdot x_i - d \cdot K_{VL} \cdot V_i \cdot (y_{p,i} - y_i), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{d}{dt}(V_n \cdot x_n) &= v(1+\alpha) \cdot x_{n-1} - v(1+\alpha) \cdot x_n - d \cdot K_{VL} \cdot V_n \cdot (y_{p,n} - y_n); \end{aligned} \quad (I)$$


---


$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(V'_1 \cdot y'_1) &= v' \cdot y_0 + v' \cdot \beta \cdot y'_2 - v'(1+\beta) \cdot y'_1 - K_{VL} \cdot V_1 \cdot (y_{p,1} - y_1), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{d}{dt}(V'_i \cdot y'_i) &= v'(1+\beta) \cdot y'_{i-1} + v' \cdot \beta \cdot y'_{i+1} - v'(1+2\beta) \cdot y'_i - K_{VL} \cdot V_i \cdot (y_{p,i} - y_i), \\ \dots \dots \dots \\ \frac{d}{dt}(V'_n \cdot y'_n) &= v'(1+\beta) \cdot y'_{n-1} - v'(1+\beta) \cdot y'_n - K_{VL} \cdot V_n \cdot (y_{p,n} - y_n). \end{aligned}$$

Имея в виду, что стехиометрический коэффициент  $d$  для реакции окисления сульфита ( $2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$ ) равен двум и концентрация реагента В (газа) в жидкости в  $i$ -й ячейке равна нулю за счет большой скорости необратимой химической реакции, можно записать соответствующие системы уравнений в стационарных условиях для различного числа ячеек  $n = 2, 3, 4$ .

Полученные системы уравнений решались методом последовательных подстановок, результаты были выражены в виде расчетных зависимостей степени конверсии по жидкой фазе от па-



Фиг. 1. Схема ячеечной модели с обратным потоком.

раметров модели. На основе частных решений для  $n = 2, 3, 4$  и т.д. можно получить общую расчетную формулу путем применения метода неполной математической индукции:

$$f = 1 - \frac{x_n}{x_0} = \frac{2 \cdot y_0 [A \cdot K_{VL}^n \cdot \tau \cdot (\tau')^{n-1} \cdot \varphi^{n-1} + \dots + B \cdot K_{VL}^3 \cdot \tau \cdot (\tau')^2 \cdot \varphi^2 + C \cdot K_{VL}^2 \cdot \tau \cdot \tau' \cdot \varphi + D \cdot K_{VL} \cdot \tau] + C \cdot K_{VL}^2 \cdot (\tau')^2 \cdot \varphi^2 + D \cdot K_{VL} \cdot \tau' \cdot \varphi + E}{x_0 [A \cdot K_{VL}^n \cdot (\tau')^n \cdot \varphi^n + \dots + B \cdot K_{VL}^3 \cdot (\tau')^3 \cdot \varphi^3 + C \cdot K_{VL}^2 \cdot (\tau')^2 \cdot \varphi^2 + D \cdot K_{VL} \cdot \tau' \cdot \varphi + E]}, \quad (2)$$

где  $A, B, C, D, E$  — некоторые функции от  $\beta, \varphi_i, m_c$ .

Значения коэффициентов полиномов для различных  $n \leq 4$  приведены в таблице I, при больших  $n$  ввиду громоздкости выражений для коэффициентов исходную систему целесообразно решить на ЦВМ.

Т а б л и ц а I

Выражения коэффициентов  $A, B, C, D, E$

Число ячеек		
n = 2	n = 3	n = 4
$C = \frac{a}{m_c}$	$B = \frac{a \cdot b}{m_c^2}$	$A = \frac{abc}{m_c^3}$
$D = \gamma(a+1)$	$C = \frac{ab\alpha + \gamma(a+b)}{m_c}$	$B = \frac{a\alpha\alpha(b+1) + b \cdot \gamma(a+c)}{m_c^2}$
$E = m_c \cdot \gamma$	$D = \gamma^2(a+b+1)$	$C = \frac{a\alpha\alpha^2 + \alpha \cdot \gamma(ab+c) - a\beta\gamma c + \gamma^2(a+b+bc)}{m_c}$
	$E = m_c \cdot \gamma^2$	$D = \gamma^3(a+b+c+1)$
		$E = m_c \cdot \gamma^3$

Примечание:

$$a = \frac{V_1}{V_2}; \quad b = \frac{V_3}{V_2}; \quad c = \frac{V_4}{V_2}; \quad \gamma = 1 + \beta$$

$$\alpha = 1 + 2\beta; \quad \varphi = \frac{1 - \varphi_2}{\varphi_2}$$

В формулу (2) не входит коэффициент обратного перемешивания жидкости  $\alpha$ . Это объясняется тем, что функции  $\xi_i$  и  $\varphi_i$  в уравнениях модели (I), учитывающие химические и массообменные процессы в сплошной и дисперсной фазах, в случае хемосорбционных процессов в диффузионной области

не зависят от концентрации реагента А ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) в сплошной фазе  $x_i$ . В этом случае функции  $\zeta_i$  и  $\psi_i$  имеют вид:

$$\begin{aligned} \text{для жидкой фазы: } \zeta_i &= d \cdot K_{VL} \cdot V_i \cdot (y_{p,i} - y_i); \\ \text{для газовой фазы: } \psi_i &= K_{VL} \cdot V_i \cdot (y_{p,i} - y_i). \end{aligned} \quad (3)$$

Выведенная общая формула (2) позволяет рассчитать степень конверсии жидкости при различных параметрах модели.

### Обозначения

- $\alpha = \frac{v \cdot \alpha}{v}$  — коэффициент обратного перемешивания для жидкости,
- $\beta = \frac{v' \cdot \beta}{v'}$  — коэффициент обратного перемешивания для газа,
- $v, v'$  — объемные скорости жидкости и газа, л/с,
- $V_i, V'_i$  — объемы жидкости и газа в  $i$ -й ячейке, л,
- $x_0, y_0$  — концентрация реагента А в жидкости и реагента В в газе на входе в аппарат, мол/л,
- $x_i, y'_i$  — концентрация реагента А в жидкости и реагента В в газе в  $i$ -й ячейке, мол/л,
- $y_i$  — концентрация реагента В (газа) в жидкости в  $i$ -й ячейке, мол/л,
- $K_{VL}$  — объемный коэффициент массопередачи,  $\text{с}^{-1}$ ,
- $m_c$  — константа равновесия,  $\frac{\text{мол/л}}{\text{мол/л}}$ ,
- $y_{p,i}$  — концентрация реагента В (газа) в жидкости, равновесная с его концентрацией в газе  $y'_i$ , мол/л,
- $d$  — стехиометрический коэффициент,
- $\varphi_i$  — газосодержание в  $i$ -й ячейке, долях,
- $\tau = \tau_2$  — время пребывания жидкости во второй ячейке, с,
- $\tau' = \tau'_2$  — время пребывания газа во второй ячейке, с.

### Л и т е р а т у р а

1. Мунтер Р.Р., Сийрде Э.К. Массообмен в системе газ-жидкость в прямоточном ситчатом аппарате. Сообщение II. — "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", серия А, № 238, 1966, с. 75.

2. Кац М.Б., Генин Л.С. Изучение продольного перемешивания жидкости в прямоточных барботажных реакторах. "Хим. пром.", 1966, № II, с. 50-55.

3. Кафаров В.В., Выгон В.Г., Гордеев Л.С. Математический анализ ячеечной модели с обратным перемешиванием между ступенями. - "ТОХТ", 1968, т.П, № I, с. 69-75.

4. Кафаров В.В., Фалин В.А. Методика расчета хемосорбционных процессов в секционированных барботажных реакторах. - Известия вузов. "Химия и химическая технология", 1969, т. XII, № 10, с. 1432-1436.

5. Linek V., Maughferova. The kinetics of oxidation of sulphite solution. "Chem. Eng. Sci.", 1970, vol. 25, No. 8, pp.787-800.

R. Munter, E. Siirde

About Modelling of Cocurrent Flow  
Multistage Bubble Reactor

Summary

A method for calculating the parameters of chemisorption in cocurrent flow multistage bubble reactor on the base of cascade model with axial dispersion has been presented.

УДК 518.5:533.27+532.27

О.А.Аарна, Ю.И.Каллас, Э.Э.Уйбо

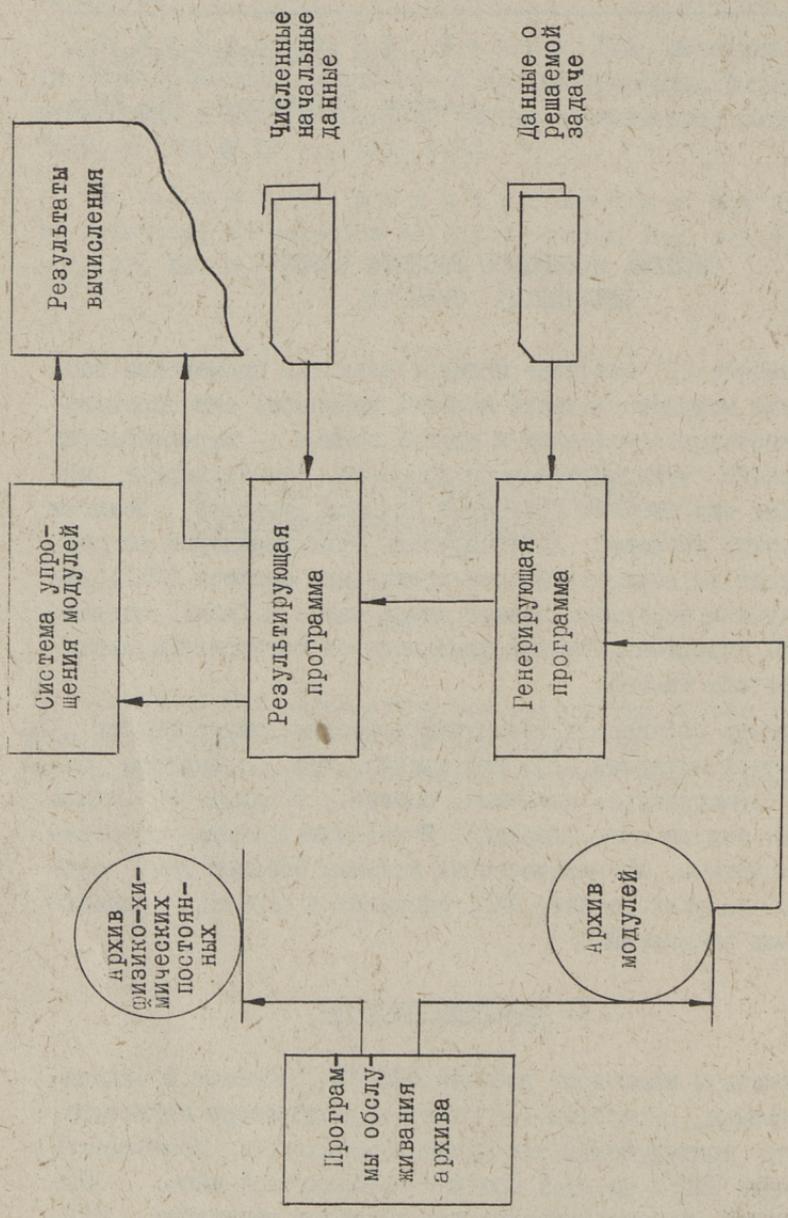
### СИСТЕМА МАШИННОГО РАСЧЕТА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В работе [1] показана целесообразность применения теоретических моделей (моделей явлений переноса) для определения оптимального состояния и других важных характеристик непрерывного технологического процесса. Теоретические модели имеют вид системы уравнений баланса вещества, энергии и количества движения. Достоверность этих уравнений во многом зависит от точности физико-химических свойств (ФХС), характеризующих перерабатываемую смесь газов и (или) жидкостей. ФХС являются сложными функциями от температуры, давления и состава смесей.

Решение балансовых уравнений возможно долгосрочными итеративными методами [2]. Это значит, что параметрон состояния (температура, давление, состав), а также ФХС, изменяются на каждом шаге итерации. В настоящей статье описывается подсистема, предназначенная главным образом для составления модулей расчета ФХС, входящих в систему решения балансовых уравнений.

#### 1. Описание системы

В системе машинного расчета ФХС [3] работают 4 отдельные программы, а система [4] имеет иерархическую структуру. Последний подход позволяет лучше использовать возможность современных ЭВМ и по этой причине используется нами. Все подпрограммы системы (исключением являются некоторые подпрограммы обработки текста) написаны на языке ФОРТРАН для ЭВМ "Минск-32" и для машин типа ЕС.



Фиг. 1. Блок-схема системы.

Система состоит из следующих основных частей (фиг. 1):

- 1) архив физико-химических постоянных основных компонентов,
- 2) архив модулей,
- 3) генерирующая программа.

Архив физико-химических постоянных содержит необходимую информацию (молекулярные массы, постоянные Антуана, Леннарта-Джонса, Стокмайера и т.п.) для расчета ФХС компонентов. При составлении архива максимально использованы экспериментальные данные. Для обслуживания архива используется специальная программа из архива модулей.

Архив модулей состоит из следующих частей:

- 1) модули для расчета ФХС компонентов (табл. I),
- 2) модули для расчета ХФС смесей (табл. I),
- 3) модули для ввода и вывода информации и редактирования,
- 4) информация о связях между модулями.

Т а б л и ц а I

Свойства смесей, расчет которых реализован  
в системе

Кодифицирующий номер свойства	Газ (Г) и жидкость (Ж)	Свойства
I,7	Г, Ж	Мольный объем и плотность
2,12	Г, Ж	теплоемкость
3,9	Г, Ж	энтальпия
4,14	Г, Ж	теплопроводность
5,13	Г, Ж	вязкость
6,15	Г, Ж	коэффициент взаимной диффузии
8	Г, Ж	равновесный состав пара и жидкости
10	Г, Ж	энтальпия парообразования
11	Г, Ж	поверхностное натяжение

Система машинного расчета работает нижеописанным образом: Согласно таблице I задаются номера нужных свойств (данные о решаемой задаче). Генерирующая программа, исполь-

зую архив модулей, создает результирующую программу. Последняя работает совместно с архивом ФХС. По вводным численным начальным данным (вектор концентраций, температура, давление) можно произвести прямой расчет интересующих нас ФХС, но к системе подключена система упрощения модулей [2] (см. фиг. 1). Последняя позволяет аппроксимировать ФХС в заданном интервале температуры, давления и состава полиномами Чебышева, квадратичными формами или сплайнами.

## 2. О расчетных методах

При выборе расчетных методов в систему мы исходили из принципа обеспечения теоретических балансовых молекул модулями расчета ФХС с инженерной точностью в широком диапазоне параметров состояния. Из-за применения упрощающей системы вопросы времени расчета и памяти ЭВМ не рассматривались.

Большинство уравнений расчета ФХС имеют теоретический или полутеоретический характер. Они обоснованы термодинамическими принципами и теорией растворов. Только некоторые формулы расчета получены прямо по экспериментальным данным.

Плотность чистых газов рассчитывается по уравнению состояния Бенедикта-Вебба-Рубина [5]. Плотность чистых жидкостей коррелирована по экспериментальным данным и по уравнению Бенедикта-Вебба-Рубина. Плотность является наиболее изученным свойством и ошибки при ее определении не превосходят 3%. Для расчета свойств смесей используют псевдокритический метод и принцип аддитивности (при экспериментальных данных).

Расчет наиболее важных теплофизических свойств, как энтальпия, теплоемкости и энтальпия парообразования, обоснован на аддитивно-групповом методе Андерсона, Байера и Ватсона определения теплоемкости идеального газа при нулевом давлении. Переход на вычисление остальных свойств совершен учет влияния температуры и давления в конкретных условиях [5,6]. Точность получаемых результатов удовлетворяет инженерные требования.

Для расчета поверхностного натяжения выбрано уравнение Маклеода-Сагена [5]. Для расчета теплопроводности газов и жидкости используется соответственно модифицированный метод Эйкена и метод Шеффи и Джонсона [5]. Ошибка не превышает 10 %. Вязкость газов определяется по методу Стил-Тодоса [5]. Для расчета вязкости жидкостей используется модифицированный нами метод Томаса [5]. Для определения коэффициентов диффузии в газовых смесях использован метод Чена [5], в жидких смесях метод Фуллера, Шеттлера и Гиддингса [7].

Более совершенным является в системе расчет парожидкостного равновесия. Для определения констант равновесия углеводородных смесей используется метод Чао-Сидера [5]. Для смесей, содержащих неуглеводородные компоненты, используется метод Вильсона [8]. Для полярных смесей и смесей, состоящих из трех фаз, в системе предусмотрен метод NRTL [9].

Эти методы позволяют рассчитывать константы равновесия с погрешностью до 10 % в широком диапазоне температур и давлений.

По литературным данным вышеотмеченные методы являются наиболее общими. В каждом конкретном случае можно из архива модулей выбрать специфический метод расчета.

### З а к л ю ч е н и е

В настоящее время архив физико-механических постоянных содержит информацию о 30 углеводородах и обеспечивает моделирование установки пиролиза нефти и сланцевого газобензина.

Но составленная нами система машинного расчета не предназначена для определения ФХС только указанных выше смесей. Системой могут пользоваться все организации, интересующиеся расчетом ФХС, так как она имеет следующие основные достоинства:

- 1) простое включение в архив новых компонентов,
- 2) простое включение в систему новых расчетных модулей.
- 3) обеспечение теоретических моделей упрощенными зависимостями расчета ФХС.

## Л и т е р а т у р а

1. А а р н а О.А. Моделирование непрерывных технологических процессов на ЭВМ. I. О математических моделях непрерывных технологических процессов. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 387, с. 105-115.

2. А а р н а О.А. Моделирование непрерывных технологических процессов на ЭВМ. II. Организация модельных расчетов. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1975, № 387, с. 115-123.

3. Y e n L.C., C a n t w e l l K.R., G i l e s R.L. A general-purpose physical data system for computer process calculations. Ind. and Eng. Chem. 60, 1968, pp.70-73.

4. Н е и т м а н R.E., H a r r i s G.H. Estimation of physical properties by minimum error analysis. Ind. and Eng. Chem. 60, 1968, pp. 51-59.

5. Р и д Р., Ш е р в у д Т. Свойства газов и жидкостей. Л. "Химия", 1971.

6. J o h n s o n D.W., S o l v e r C.P. Mixture properties by computer. Hydrocarbon Processing, No. 1, 1969, pp. 127-133.

7. J o h n s o n D.W., S o l v e r C.P. Mixture properties by computer. Hydrocarbon Processing, No. 3, 1969, pp. 113-122.

8. К а л л а с Ю.И., У й б о Э.Э. О методе Вильсона для расчета многокомпонентного равновесия между жидкостью и паром. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974 № 359, с. 29-35.

9. R e n o n H., P r ä u s n i t z I.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChE J., 14, 1968, pp. 135-144.

System for Computer Calculation  
of Physical Properties

Summary

A system for computer calculation of physical properties of liquid and gas mixtures is described. General correlations of systems are based on thermodynamical principles or on experimental data. Information of 30 selected hydrocarbons is included. The system has been presented in the FORTRAN language for computer Minsk-32 and ES-1020.



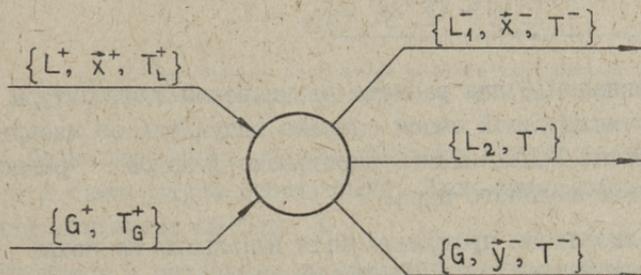
УДК 66.048.6015.23/24

Р.Л. Рейле, Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИНТЕГРАЛЬНОГО КОНТАКТА  
ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ С НАСЫЩЕННЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ  
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

Дистилляция с водяным паром, используемая в химической технологии, является одним из методов разделения. Применение водяного пара позволяет понизить температуру дистилляции и использовать теплосодержание пара для проведения процесса перегонки. Поэтому данный вид дистилляции является объектом ряда исследований [1, 2]. В настоящей статье рассматривается дистилляция с водяным паром многокомпонентной смеси. Представляется математическая модель интегрального контакта в стационарном состоянии.

Интегральным контактом или теоретической тарелкой называется контакт, выходящие из которого жидкостная и паровая фазы имеют равновесный состав и температуру. Схема интегрального контакта изображена на фиг. 1



Фиг. 1. Схема интегрального контакта.

В случае  $n$ -компонентной смеси процесс характеризуется следующими независимыми уравнениями (допускается отсутствие однофазных компонентов в дистиллируемой жидкости).

1. Общий материальный баланс.

$$L^+ + G^+ - L_1^- - L_2^- - G^- = 0. \quad (1)$$

2. Баланс воды и  $n-1$  компонентов

$$G^+ - L_2^- - G^- \cdot y_0^- = 0, \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L^+ \cdot x_1^+ - L_1^- \cdot x_1^- - G^- \cdot y_1^- = 0 \\ L^+ \cdot x_2^+ - L_1^- \cdot x_2^- - G^- \cdot y_2^- = 0 \\ \dots \dots \dots \\ L^+ \cdot x_{n-1}^+ - L_1^- \cdot x_{n-1}^- - G^- \cdot y_{n-1}^- = 0. \end{array} \right. \quad (3)$$

3. Условие

$$\sum_{i=1}^n x_i^- = 1.$$

4. Общий тепловой баланс

$$H_L^+ \cdot L^+ + H_G^+ \cdot G^+ - H_{L,1}^- \cdot L_1^- - H_{L,2}^- \cdot L_2^- - H_G^- \cdot G^- = 0. \quad (4)$$

Равновесные составы фаз и температура кипения смеси при заданном давлении процесса  $P$  трехфазной перегонки с водяным паром определены следующей системой уравнений:

$$y_i^- = \frac{1}{P} \gamma_i f_{0,i}^L \cdot x_i^- \quad i = 1, \dots, n, \quad (5)$$

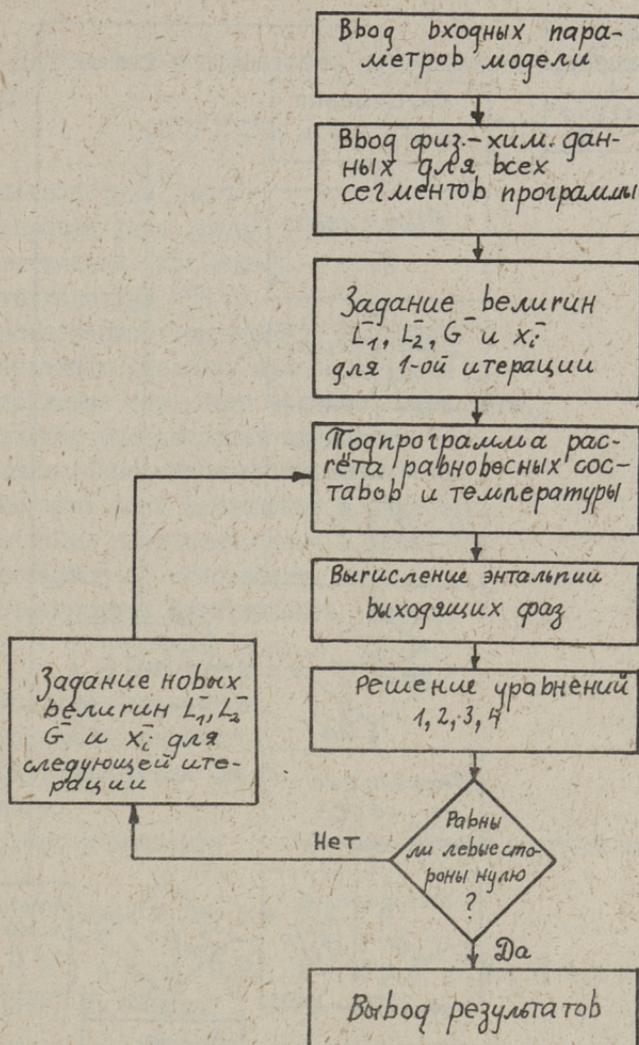
$$y_0^- = f(P, T_p), \quad (6)$$

$$\sum_{i=0}^n y_i^- = \sum_{i=1}^n y_i^- + y_0^- = 1. \quad (7)$$

В уравнении (5) для расчета равновесной температуры и состава дистиллируемой смеси сделано допущение об идеальности паровой фазы. Уравнением (6) определено фазовое равновесие относительно водяного пара.

Вычислительные программы были выполнены на языке ФОРТРАН на ЭВМ "Минск-32". Блок-схема программы расчета представлена на фиг. 2.

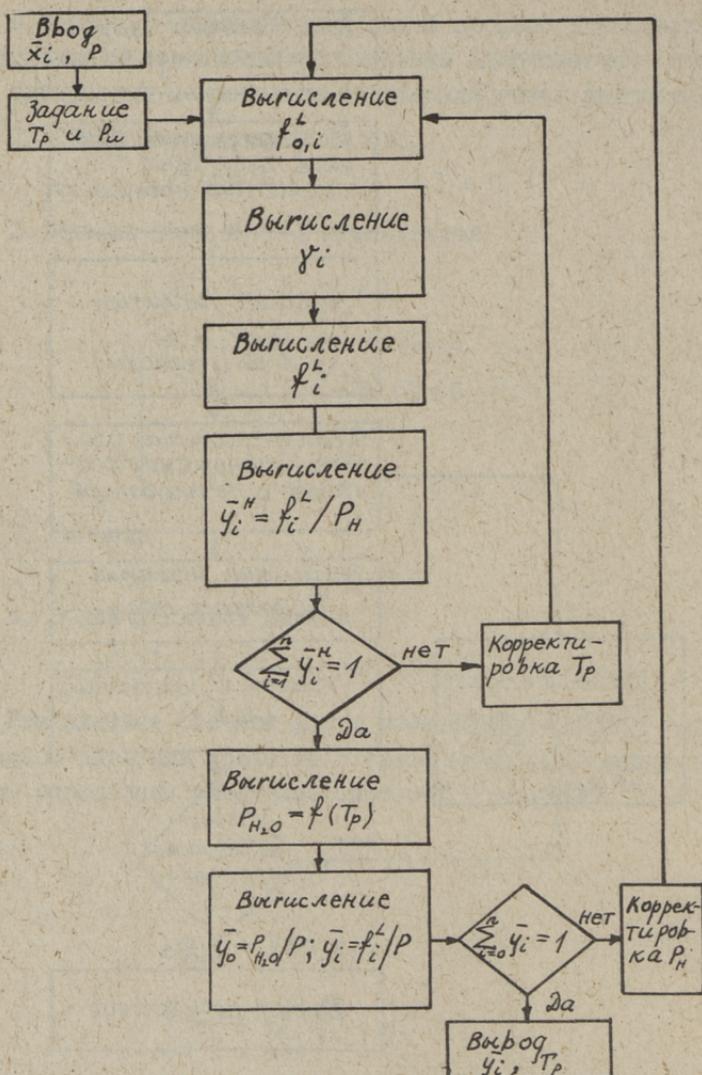
Итерационный расчет модели производился при помощи подпрограммы решения нелинейных систем уравнений методом Нью-



Фиг. 2. Блок-схема программы расчета интегрального контакта при дистилляции с водяным паром.

тона. Отдельную часть модели составил расчет равновесных составов и температуры дистилляции. Блок-схема подпрограммы расчета приведена на фиг. 3.

Входными и выходными параметрами подпрограммы явились переменные  $x_i$ ,  $y_i$  и  $T_p$  основной программы. Учет неидеальности жидкой фазы, то есть расчет коэффициентов активности производился методом Вильсона [3].



Фиг. 3. Блок-схема подпрограммы расчета температуры кипения и равновесного состава дистилляции с водяным паром.

Разработанная модель интегрального контакта дистилляции с водяным паром многокомпонентных смесей дает возможность по входным количествам фаз, концентрациям и энтальпиям вычислять все выходные параметры контакта. Модель может быть использована при расчете дистилляции с насыщенным водяным

паром и для оценки коэффициента насыщения [I] работающих установок.

### Обозначения

- L - жидкая фаза [моль],
- G - паровая фаза [моль],
- H - энтальпия [кал-моль],
- T - температура [°K],
- T<sub>p</sub> - равновесная температура кипения [°K],
- P - заданное давление процесса [атм.],
- P<sub>n</sub> - давление без учета водяного пара [атм.],
- $\vec{X}$  - вектор концентрации жидкости,
- $\vec{Y}$  - вектор концентрации пара,
- x - мольная доля компонента в жидкости,
- y - мольная доля компонента в паре,
- $\gamma$  - коэффициент активности,
- f<sub>0</sub> - стандартная фугитивность [атм.].

### Индексы

- + - входящие параметры,
- - выходящие параметры,
- 1 - дистиллируемая смесь,
- 2 - вода,
- i - номер компонента (i = 0 обозначает водяной пар).

### Литература

1. С и й р д е Э.К., Те а р о Э.Н., М и к к а л В.Я. Дистилляция. М., "Химия", 1971, 215 с.
2. Т а л и Э.О. Исследование совместного тепло- и массообмена при дистилляции органических веществ с водяным паром. Диссертация. Таллин, 1974, 141 с.
3. П р а у з н и ц Дж. М. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. М., "Химия", 1971, 214 с.

R. Reile, J. Kallas, E. Siirde

Mathematical Model of Integral Contact  
for Multicomponent Steam Distillation

Summary

This paper describes the mathematical model of integral contact for multicomponent steam distillation process. The calculation of three-phase liquid-vapour equilibrium of multicomponent mixture has been given. The activity coefficients for liquid phase have been computered by Wilson's method. The programs have been written in FORTRAN for the computer MINSK-32.

УДК 66.048.6015.22/23/24

Р.Л.Рейле, Ю.И.Каллас, Э.К.Сийрде

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНЫХ ПОТОКОВ ПРИ  
ДИСТИЛЛЯЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ИНЕРТНОГО КОМПОНЕНТА

Дистилляция в присутствии инертного компонента находит наибольшее применение в виде перегонки с водяным паром. Однако многие проведенные исследования не дают полного описания данного процесса. Только в последнее время появились работы [1], в которых рассматривается совместный тепло- и массообмен при дистилляции с водяным паром чистых жидкостей. Но более обширный интерес представляет расчет перегонки многокомпонентных смесей. В качестве первого приближения в данном направлении была представлена модель интегрального контакта [2]. Однако известно, что в реальных условиях при контактировании фаз равновесие не достигается. К тому же, для моделирования переноса при сложном процессе (например, барботаж) необходимо иметь модель локального переноса. Исходя из этого рассмотрены явления переноса на межфазной поверхности газ-жидкость. Составлена математическая модель локального межфазного переноса массы, тепла и количества движения, учитывая положение на межфазной поверхности при дистилляции с перегретым водяным паром двухкомпонентной смеси. Используются допущения двухплечной теории переноса.

Схема переносимых потоков представлена на фиг. I. Надо отметить, что толщины гипотетических пленок  $\delta_i$  в уравнениях массопередачи различны для каждого компонента в обеих фазах; они отличаются также от  $\delta_i$  в уравнениях отдачи тепла и количества движения.

Потоки в жидкости относятся к двухкомпонентной смеси и описываются тремя независимыми уравнениями [3]:

### 1. Уравнение массоотдачи

$$\left(x_{p,1} - \frac{N_1^L}{N_1^L + N_2^L}\right) \cdot \exp\left[-(N_1^L + N_2^L) \frac{\delta_1^L}{c \mathfrak{D}_{1,2}^L}\right] + \frac{N^L}{N_1^L + N_2^L} - x_{L,1} = 0. \quad (1)$$

### 2. Уравнение теплоотдачи

$$1 + \frac{(T_L - T_p)(N_1^L \cdot C_{p1}^L + N_2^L \cdot C_{p2}^L)}{q^L} - \exp\left[(N_1^L \cdot C_{p1}^L + N_2^L \cdot C_{p2}^L) \frac{\delta_2^L}{\lambda^L}\right] = 0. \quad (2)$$

### 3. Уравнение отдачи количества движения

$$1 + \frac{(v_L - v_p)(N_1^L \cdot M_1 + N_2^L \cdot M_2)}{\tau^L} - \exp\left[(N_1^L \cdot M_1 + N_2^L \cdot M_2) \frac{\delta_3^L}{\mu^L}\right] = 0. \quad (3)$$

Паровая фаза является трехкомпонентной смесью, в которой отсутствует межфазный поток инертного компонента ( $N_3 = 0$ ). Так как массовый диффузионный поток для идеальной газовой смеси имеет форму [3]

$$j_i = \frac{c^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i \cdot M_j \cdot \mathfrak{D}_{i,j} \nabla x_j \quad i = 1, \dots, n, \quad (4)$$

где  $\mathfrak{D}_{i,i} = 0$ , то в данном случае имеем:

$$\left\{ \begin{aligned} N_1^G &= y_{G,1}(N_1^G + N_2^G) - c \cdot \mathfrak{D}_{1,2} \frac{dy_2}{dz} - c \cdot \mathfrak{D}_{1,3} \frac{dy_3}{dz} = \text{const}, \end{aligned} \right. \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{aligned} N_2^G &= y_{G,2}(N_1^G + N_2^G) - c \cdot \mathfrak{D}_{2,1} \frac{dy_1}{dz} - c \cdot \mathfrak{D}_{2,3} \frac{dy_3}{dz} = \text{const}. \end{aligned} \right. \quad (6)$$

Коэффициенты диффузии  $\mathfrak{D}_{i,j}$  относятся к паре компонентов  $i-j$  в многокомпонентной смеси и их связь с соответствующими бинарными коэффициентами диффузии в бинарной смеси  $\mathfrak{D}_{i,j}$  известна [4].

Решение системы дифференциальных уравнений (5) и (6) дает описание массоотдачи для паровой фазы и потока в паровой фазе определены следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} & \left[\mathfrak{D}_7 \left(y_{p,1} - \frac{N_1^G}{N_1^G + N_2^G}\right) - \mathfrak{D}_5 \left(y_{p,2} - \frac{N_2^G}{N_1^G + N_2^G}\right)\right] \cdot \exp\left[(N_1^G + N_2^G)(\mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_2) \delta_1^G\right] + \\ & + \left[\mathfrak{D}_5 \left(y_{p,2} - \frac{N_2^G}{N_1^G + N_2^G}\right) - \mathfrak{D}_6 \left(y_{p,1} - \frac{N_1^G}{N_1^G + N_2^G}\right)\right] \cdot \exp\left[(N_1^G + N_2^G)(\mathfrak{D}_1 - \mathfrak{D}_2) \delta_2^G\right] + \\ & + \frac{N_1^G}{N_1^G + N_2^G} - y_{G,1} = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\left[\mathfrak{D}_7 \left(y_{p,1} - \frac{N_1^G}{N_1^G + N_2^G}\right) - \mathfrak{D}_5 \left(y_{p,2} - \frac{N_2^G}{N_1^G + N_2^G}\right)\right] \cdot \mathfrak{D}_3 \exp\left[(N_1^G + N_2^G)(\mathfrak{D}_1 + \mathfrak{D}_2) \delta_3^G\right] +$$

$$+ [\mathfrak{D}_5 \left( y_{p,2} - \frac{N_2^G}{N_1^G + N_2^G} \right) - \mathfrak{D}_6 \left( y_{p,1} - \frac{N_1^G}{N_1^G + N_2^G} \right)] \cdot \mathfrak{D}_4 \cdot \exp[(N_1^G + N_2^G)(\mathfrak{D}_1 - \mathfrak{D}_2) \delta_4^G] - \frac{N_2^G}{N_1^G + N_2^G} - y_{G,2} = 0. \quad (8)$$

Все коэффициенты  $\mathfrak{D}_1 \div \mathfrak{D}_7$  в уравнениях (7) и (8) зависят только от произведения общей мольной концентрации и бинарных диффузионных коэффициентов в многокомпонентной смеси, то есть от  $c \cdot \mathfrak{D}_{i,j}$ .

## 2. Уравнение теплоотдачи

$$1 + \frac{(T_p - T_G)(N_1^G \cdot c_{p1}^G + N_2^G \cdot c_{p2}^G)}{q^G} - \exp[(N_1^G \cdot c_{p1}^G + N_2^G \cdot c_{p2}^G) \frac{\delta_5^G}{\lambda^G}] = 0. \quad (9)$$

## 3. Уравнение отдачи количества движения

$$1 + \frac{(V_p - V_G)(N_1^G \cdot M_1 + N_2^G \cdot M_2)}{\tau^G} - \exp[(N_1^G \cdot M_1 + N_2^G \cdot M_2) \frac{\delta_6^G}{\mu^G}] = 0. \quad (10)$$

Уравнения (1), (2), (3) и (7), (8), (9), (10) описывают потоки массы, тепла и количества движения в жидкой и паровой фазах. Дополнение данных уравнений условиями на межфазной поверхности дает полную математическую модель процесса. Принято, что на межфазной поверхности имеют место следующие условия:

$$N_1^L = N_1^G, \quad (11)$$

$$N_2^L = N_2^G, \quad (12)$$

$$q^L = q^G - \Delta H_1 \cdot N_1^L - \Delta H_2 \cdot N_2^L, \quad (13)$$

$$\tau^L = \tau^G. \quad (14)$$

Равновесие фаз в трехкомпонентной и двухфазной смеси определено тремя степенями свободы: заданным давлением процесса  $P$ , мольной долей одного компонента  $x_{p,1}$  и межфазной температурой  $T_p$ . Равновесные составы определены следующей системой уравнений:

$$y_{p,1} = f(x_{p,1}; T_p; P), \quad (15)$$

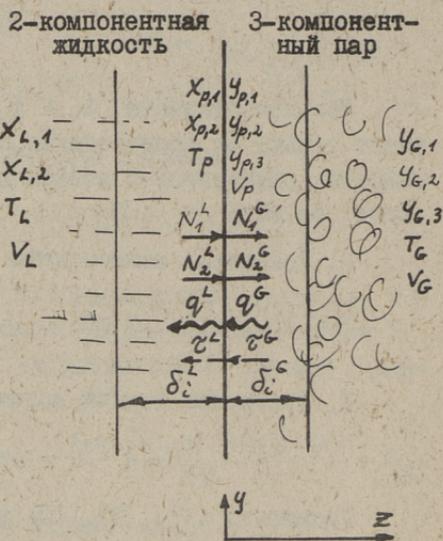
$$y_{p,2} = f(x_{p,2}; T_p; P), \quad (16)$$

$$x_{p,1} + x_{p,2} = 1, \quad (17)$$

$$y_{p,1} + y_{p,2} + y_{p,3} = 1. \quad (18)$$

Учет неидеальности жидкой фазы, то есть расчет коэффициентов активности проводился методом Вильсона аналогично предыдущей статье [2].

Для произведения вычислений по данной модели была составлена программа расчета, блок-схема которой представлена на фиг. 2. Программа определяет величины локальных потоков массы ( $N_1$  и  $N_2$ ), тепла ( $q^L$ ) и количества движения ( $\tau$ ), переносимые через межфазную поверхность. Программирование производилось на языке ФОРТРАН для ЭВМ "Минск-32". Итерационный расчет модели производился при помощи подпрограммы решения нелинейных систем уравнений модифицированным методом Ньютона.

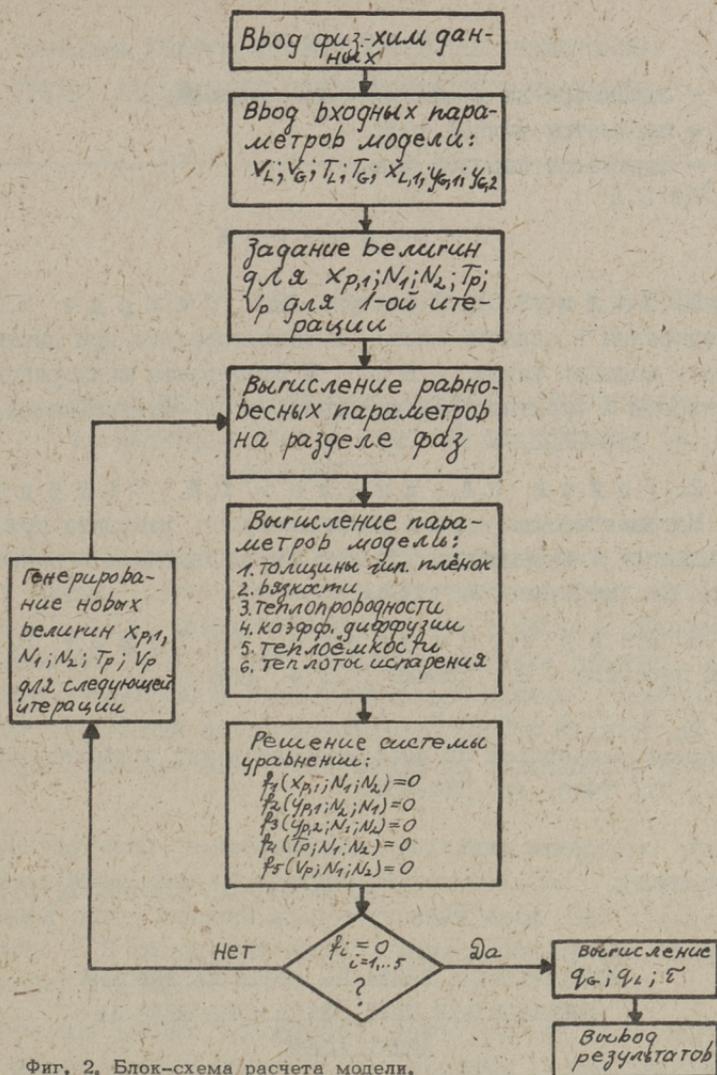


Фиг. 1. Схема потоков на межфазной поверхности.

Разработанная модель является необходимой частью при моделировании работы конкретного аппарата, так как величинами локальных потоков массы, тепла и количества движения определена эффективность процесса перегонки с водяным паром. Данная модель позволяет также переходить к расчету дистилляции в присутствии инертного компонента многокомпонентных смесей.

### Обозначения

- $N$  - поток массы [моль/с.см<sup>2</sup>],
- $q$  - поток тепла [кал/с.см<sup>2</sup>],
- $\tau$  - поток количества движения [г/с.см],
- $\mathfrak{D}$  - бинарный диффузионный коэффициент в многокомпонентной смеси [см<sup>2</sup>/с],
- $D$  - бинарный диффузионный коэффициент в бинарной смеси [см<sup>2</sup>/с],
- $P$  - давление [атм],
- $M$  - молекулярная масса [г],
- $\Delta H$  - теплота испарения [кал/моль],



Фиг. 2. Блок-схема расчета модели.

- T — температура [°K],  
 C<sub>p</sub> — теплоемкость [кал/моль-град],  
 C — общая мольная концентрация [моль/см<sup>3</sup>],  
 x — мольная доля компонента в жидкой фазе,  
 y — мольная доля компонента в паровой фазе,  
 δ — толщина гипотетической пленки [см],  
 λ — теплопроводность [кал/см.кал.град],  
 v — скорость [см/с],  
 μ — динамическая вязкость [г/см.с].

## И н д е к с ы

- p - параметры на межфазной поверхности,  
L - параметры жидкой фазы,  
G - параметры паровой фазы.

## Л и т е р а т у р а

1. Т а л и Э.О., Т е а р о Э.Н., С и й р д е Э.К. Исследования в области массо- и теплопередачи при дистилляции с водяным паром. - В сб. III Всесоюзная конференция по теории и практике ректификации, ч. I, Северодонецк, 1973, с. 258-261.

2. Р е й л е Р.Л., К а л л а с Ю.И., С и й р д е Э.К. Математическая модель интегрального контакта при дистилляции с насыщенным водяным паром многокомпонентной смеси. См. наст. сб. с. 39-44.

3. Б е р д Р., С т ю а р т В., Л а й т ф у т Е. Явления переноса. М., "Химия", 1974, 688 с.

4. C u r t i s C.F., H i r s c h f e l d e r J.O. Transport properties of multicomponent gas mixtures. J.Chem. Phys., 17, 1949, pp. 550-558.

R. Reile, J. Kallas, E. Siirde

### Mathematical Model of Local Fluxes for Distillation with Inert Component in Vapor Phase

#### Summary

The equations for simultaneous mass, heat and momentum transfer for conditions where two-component liquid has been distilled with superheated steam have been given in this paper. The program for calculation of local fluxes of interphase mass, heat and momentum transfer has been described.

Ю. А. Трууса, Х. Я. Саар, М. А. Вейдерма

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА  
ПО КАМЕРНО-ПОТОЧНОЙ СХЕМЕ ИЗ МААРДУСКИХ  
ФОСФОРИТОВ

Целью настоящей работы являлось исследование прогрессивного камерно-поточного метода получения двойного суперфосфата [1, 2] из маардуских фосфоритов в широком диапазоне содержания  $P_2O_5$  в них. Основное внимание уделено определению оптимального технологического режима камерного процесса, применяя экстракционную фосфорную кислоту из апатитового концентрата, полученную из Кедайньского химзавода.

Для изучения в лабораторных условиях камерного процесса (с применением аппаратуры периодического действия) применялся ортогональный композиционный план (тип  $2^4$ , 1 центральная, 8 звездочных точек). Ошибка определена по трем внеплановым опытам.

С учетом данных проведенной ранее работы [3] изучалось влияние четырех факторов (см. таблицу I) при следующих фиксированных параметрах: температура вводимой фосфорной кислоты  $50^\circ C$ , время смешения в реакторе 40 с, время камерного вызревания 1,5 часа, температура камерного вызревания  $90^\circ C$ .

В результате математической обработки полученных данных выведены, в виде трех регрессионных уравнений, зависимости между основными технологическими показателями и приведенными в таблице I факторами при 95-процентном уровне вероятности по критерию Стьюдента. Все уравнения описывают соответствующие зависимости по критерию Фишера адекватно.

Т а б л и ц а I

## В а р ь и р у е м ы е ф а к т о р ы и с с л е д о в а н и я

Ф а к т о р	Обозначение	Интервал варьирования	Уровни факторов				
			-I, 4I4	-I	0	+I	+I, 4I4
Содержание $P_2O_5$ в фосфоритной муке, %	$x_1$	3	22,0	23,2	26,2	29,2	30,4
Удельная поверхность фосфоритной муки, $см^2/г$	$x_2$	425	1300	1475	1900	2325	2500
Концентрация фосфорной кислоты, % $P_2O_5$	$x_3$	1,7	46,1	46,8	48,5	50,2	50,9
Норма фосфорной кислоты, % от метрической	$x_4$	10	96	100	110	120	124

I. Свободная кислотность камерного продукта ( $y_1$ ), %  $P_2O_5$ :

$$\begin{aligned}
 y_1 = & 13,81 (\pm 0,523) + 0,47 (\pm 0,067) (x_1 - 26,2) - \\
 & - 0,00215 (\pm 0,00046) (x_2 - 1900) - 0,0306 \\
 & (\pm 0,0115) (x_3 - 48,5) + 0,1397 (\pm 0,0162) \\
 & (x_4 - 110) + 0,000886 (\pm 0,000171) (x_1 - 26,2) \\
 & (x_2 - 1900) + 0,0113 (\pm 0,0107) (x_3 - 48,5) \\
 & (x_4 - 110) + 0,0000172 (\pm 0,000017) (x_2 - 1900)^2.
 \end{aligned}$$

Все линейные эффекты значимы. Увеличение содержания полезного вещества в фосфорите ( $x_1$ ) и нормы фосфорной кислоты ( $x_4$ ) повышают содержание свободной кислотности; увеличение концентрации фосфорной кислоты ( $x_3$ ) и удельной поверхности фосфоритной муки ( $x_2$ ), наоборот, снижают свободную кислотность камерного продукта. Причем влияние  $x_1$  и  $x_4$  более существенно, что видно с положительного знака перед парными взаимодействиями.

2. Содержание усвояемой  $P_2O_5$  в камерном продукте ( $y_2$ ), %:

$$y_2 = 44,366(\pm 0,767) + 0,827(\pm 0,095) (x_1 - 26,2) + \\ + 0,00094 (\pm 0,00067) (x_2 - 1900) + 0,245 (\pm 0,169) \\ (x_3 - 48,5) + 0,1054 (\pm 0,0238) (x_4 - 110) + \\ + 0,000056 (\pm 0,0000216) (x_1 - 26,2) (x_2 - 1900) \\ (x_4 - 110) - 0,00192 (\pm 0,000514) (x_1 - 26,2) \\ (x_3 - 48,5) (x_4 - 110)$$

Все линейные эффекты значимы и положительны. Наиболее влиятельный из них  $x_2$ , на что указывает положительное тройное взаимодействие. Отрицательное тройное взаимодействие  $x_1 x_3 x_4$  указывает на слабое влияние концентрации фосфорной кислоты ( $x_3$ ).

3. Коэффициент разложения фосфоритной муки в камерном продукте ( $y_3$ ), %

$$y_3 = 72,23 (\pm 0,436) + 0,330 (\pm 0,0542) (x_1 - 26,2) + \\ + 0,0033 (\pm 0,00039) (x_2 - 1900) + 1,162 (\pm 0,096) \\ (x_3 - 48,5) + 0,191 (\pm 0,0136) (x_4 - 110) + \\ + 0,103 (\pm 0,0357) (x_1 - 26,2) (x_3 - 48,5) - \\ - 0,0188 (\pm 0,0051) (x_1 - 26,2) (x_4 - 110) + \\ + 0,000313 (\pm 0,00026) (x_2 - 1900) (x_3 - 48,5) + \\ + 0,031 (\pm 0,0089) (x_3 - 48,5) (x_4 - 110) - \\ - 0,069 (\pm 0,0286) (x_1 - 26,2)^2 + 0,178 (\pm 0,088) \\ (x_3 - 48,5)^2$$

Все линейные эффекты значимы и положительны.

Увеличение содержания  $P_2O_5$  в фосмуке ( $x_1$ ) на 1% (абс) приводит к увеличению коэффициента разложения на 0,3%, по-видимому, из-за большей доступности поверхности частиц фосфатного минерала кислоте. Как и следовало ожидать, увеличение удельной поверхности фосмуки ( $x_2$ ) и нормы фосфорной кислоты ( $x_4$ ) повышает коэффициент разложения. Так, увеличение удельной поверхности фосмуки в пределах интервала ее варьирования повышает коэффициент разложения на 1,6%, а нормы кислоты — на 1,9%. Линейный эффект от повышения концентрации кислоты ( $x_3$ ) на 1%  $P_2O_5$

составляет 1,2 % по коэффициенту разложения. Все парные взаимодействия, включающие концентрацию кислоты ( $x_1$   $x_3$ ;  $x_2$   $x_3$  и  $x_3$   $x_4$ ), положительны и укрепляют положительное влияние линейных эффектов.

Парное взаимодействие  $x_1$   $x_4$  отрицательное, в основном за счет содержания  $P_2O_5$  в фосфорите, что подтверждается отрицательным квадратичным членом, содержащим  $x_1$ . Это может быть объяснено недостаточным содержанием жидкой фазы в системе при сниженном содержании  $P_2O_5$  в фосмуке. В этом случае эффект от увеличения нормы кислоты является более сильным, чем от применения фосмуки более высокого качества.

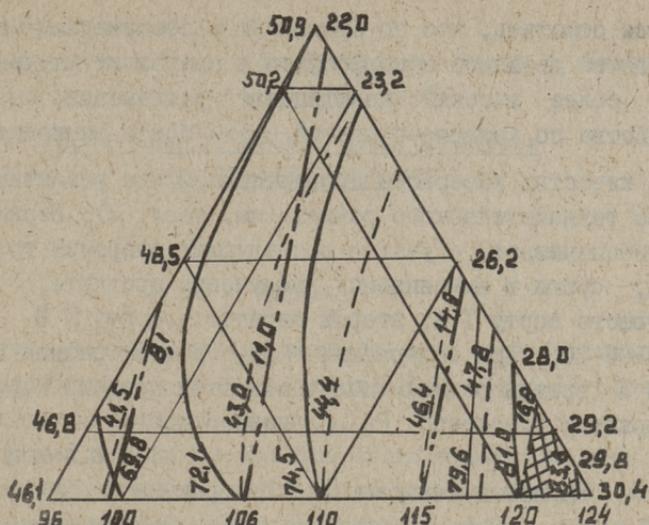
Из трех выходных параметров для выбора оптимальных условий лимитирующим оказывается содержание свободной кислотности ( $y_1$ ), которое наряду с влагосодержанием камерного продукта определяет его физические свойства. Содержание свободной кислотности выше 16–17 %  $P_2O_5$  и влаги выше 14 % превращает камерный продукт в липкую массу, не поддающуюся дальнейшей переработке.

Результаты математической обработки экспериментальных данных представлены в виде зависимости между параметрами  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_4$  (при постоянстве  $x_3 = 2500 \text{ см}^2/\text{г}$ ) на трехугольной диаграмме (фиг. 1). Область диаграммы, в которой продукт из-за плохих физических свойств не пригоден к дальнейшей обработке, заштрихована.

Исходя из результатов исследования определены оптимальные условия камерного процесса: содержание  $P_2O_5$  в фосмуке 29–30 %, удельная поверхность ее не менее  $2500 \text{ см}^2/\text{г}$ , норма фосфорной кислоты 120–124 % от стехиометрической, концентрация ее 50–50,5 %  $P_2O_5$ .

Полученный при выявленных оптимальных условиях камерный продукт гранулировали, сушили и нейтрализовали газообразным аммиаком.

Состав продукта при норме фосфорной кислоты 124 % от стехиометрической, концентрации ее 50,2 %  $P_2O_5$ , содержании в фосфоритной муке 30,4 %  $P_2O_5$  и удельной поверхности ее  $2477 \text{ см}^2/\text{г}$  приведен в таблице 2.



Фиг. 1. Треугольная диаграмма для выбора факторов  $x_1, x_3, x_4$  при  $x_2 = 2500 \text{ см}^2/\text{г}$ :  
 Сплошными кривыми обозначен коэффициент разложения фосфорита, %; пунктирными – содержание свободной  $\text{P}_2\text{O}_5$ , %; штрих-пунктирными – содержание усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$ , %.

Т а б л и ц а 2

Аналитические показатели двойного суперфосфата

Показатель	Двойной суперфосфат		
	камерный	гранулиро- ванный сушеный	нейтрализо- ванный
Общая $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	46,83	47,90	47,65
усвояемая $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	44,45	47,00	46,80
водорастворимая $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	37,12	42,11	40,92
свободная $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	16,07	15,70	3,95
влажносодержание, % $\text{H}_2\text{O}$	13,80	4,98	4,89
$\text{NH}_3$ , %	—	—	3,07
коэффициент разложения фосфата, %	81,60	84,65	83,69

Надо отметить, что по сравнению с бескамерным методом производства двойного суперфосфата в настоящем случае достигнут более высокий коэффициент разложения, а схема производства по камерно-поточной схеме более рациональна.

По качеству камерного продукта возможно различить три варианта технологического режима (см. табл. 3). Первый вариант обеспечивает, с учетом последующих операций гранулирования, сушки и аммонизации, получение продукта, соответствующего сорту I Б, второй вариант – сорту II Б (по ГОСТ 16306-70). При содержании  $P_2O_5$  в фосфоритной муке ниже 24 % (третий режим) получение стандартного продукта по содержанию усвояемой  $P_2O_5$  невозможно.

Т а б л и ц а 3

Варианты технологического режима

Вариант	Входные факторы				Выходные факторы		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
I	26-30	1900-2500	49-50	II4-II4	I6-I7	44-45	80-83
II	23,5-27	1900-2500	48-51	I00-I24	I4-I6	42-44	75-80
III	22-24	1300-2500	46-51	96-I24	I3-I4	39-42	66-75

Таким образом, в работе доказана применимость маардуских фосфоритов для получения двойного суперфосфата по камерно-поточной схеме.

#### Л и т е р а т у р а

1. Р е п е н к о в а Т.Г. и др. Хим.пром., № 7, 509 (1975).
2. Ц ы р л и н Д.Л., П о т а п о в а Е.Л. Хим.пром., № 3, 131 (1974).
3. В е й д е р м а М.А., А с а с а м я э Э.Э., Л у т с и у с Л.Р. Хим.пром., № 10, 750 (1971).

Y. Truusa, H. Saar, M. Veiderma

Production of Double Superphosphate  
by Combined Method

Summary

Mathematical planning methods are used for describing the cooking-process in manufacturing double superphosphate from phosphate rock of Maardu.

Optimum conditions for the cooking-process are found from regressive equations. This method permits to produce double superphosphate from phosphorite with a lower  $P_2O_5$  content.



УДК 543.432, 546.185, 631.851

М.Э.Пылдме, Ю.Х.Пылдме, Г.С.Борисова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТА УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫМ  
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ФОТОКОЛОРИМЕТРИИ

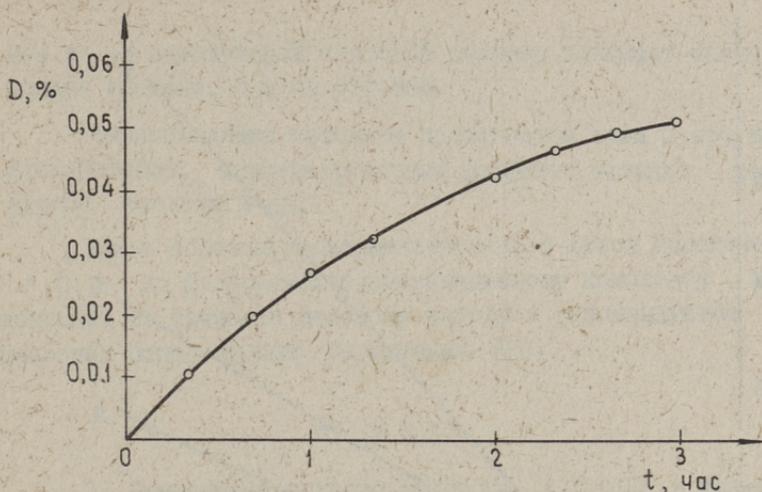
В настоящее время при определении  $P_2O_5$  в фосфатном сырье и его продуктах широко применяется метод дифференциальной фотоколориметрии по фосфорномолибденованадиевому комплексу (ФМВК). Простота и быстрота проведения анализа дают ему преимущества по сравнению с классическим весовым методом. Разработанные методики [1,2,3] отличаются в основном по способам обработки пробы, приготовлению реактивов, интервалам калибровочного графика, используемой при фотометрировании длине волны.

В данной работе для выяснения точности метода растворяли пробы в различных смесях кислот и измеряли поглощение при длинах волн света, предлагаемых в литературе.

Стандартный раствор  $P_2O_5$  и реактивы для колориметрирования готовили по методике, описанной в [2]. Оптическую плотность определяли в кюветах с толщиной слоя 10 мм на спектроколориметре "СПЕКОЛ", имеющем спектральную ширину полосы света 11 нм и в фотоколориметре ФЭК-56М (ширина пропускания фильтров - 80-100 нм). В качестве источника света использовали ртутную лампу. В отличие от приведенных в литературе методик, в которых измерения проводятся по отношению к раствору сравнения, содержащему известное количество  $P_2O_5$ , в данных исследованиях в качестве сравнения применяли водный раствор  $K_2Cr_2O_7$ . ФМВ комплекс и раствор  $K_2Cr_2O_7$  имеют относительно близкие максимумы поглощения, 315 и 349 нм соответственно [4], но окраска последнего практически стабильна. Это позволяет не учитывать изменения интенсивности окраски пробы и "нулевого" раствора [5]: достаточно производить колориметрирование определяемых и

Содержание  $P_2O_5$  в фосфорите при весовом и колориметрическом методах определения (в %)

n	Растворитель пробы									
	Царская водка					Смесь $HClO_4$ и $HNO_3$				
	Весовой метод	Колориметрический метод					"СПЕКОЛ" метод			
"СПЕКОЛ" 390 нм		"СПЕКОЛ" 425 нм	ФЭК-56М с.ф. 3	ФЭК-56М с.ф. 4	"СПЕКОЛ" 390 нм	"СПЕКОЛ" 425 нм	ФЭК-56М с.ф. 3	ФЭК-56М с.ф. 4	ФЭК-56М с.ф. 3	ФЭК-56М с.ф. 4
1	30,35	30,14	29,52	30,24	30,29	29,78	29,86	29,98	29,98	29,83
2	30,20	30,09	29,18	30,01	29,46	30,01	29,62	30,12	30,12	29,96
3	30,22	30,05	29,28	30,12	30,04	30,03	30,24	30,06	30,06	30,03
4	30,24	30,12	29,86	30,11	29,32	29,86	29,76	30,17	30,17	30,03
5	30,06	29,90	29,42	29,95	29,92	30,04	29,88	30,19	30,19	29,90
6	30,40	30,00	29,59	30,20	29,46	30,11	30,14	30,23	30,23	30,38
7	30,11	29,88	29,40	29,66	29,83	30,11	30,16	30,37	30,37	30,18
8	30,18	30,11	29,27	30,12	29,38	30,01	29,89	30,37	30,37	30,45
9	30,08	29,72	29,13	30,10	29,94	30,12	30,06	30,45	30,45	30,09
10	30,14	29,94	29,50	30,14	29,83	29,97	29,86	30,16	30,16	30,33
$\Sigma/n$	30,20	30,00	29,42	30,06	29,75	30,00	29,95	30,21	30,21	30,12
$\pm \varepsilon, \%$	0,250	0,305	0,500	0,373	0,739	0,390	0,444	0,332	0,332	0,475



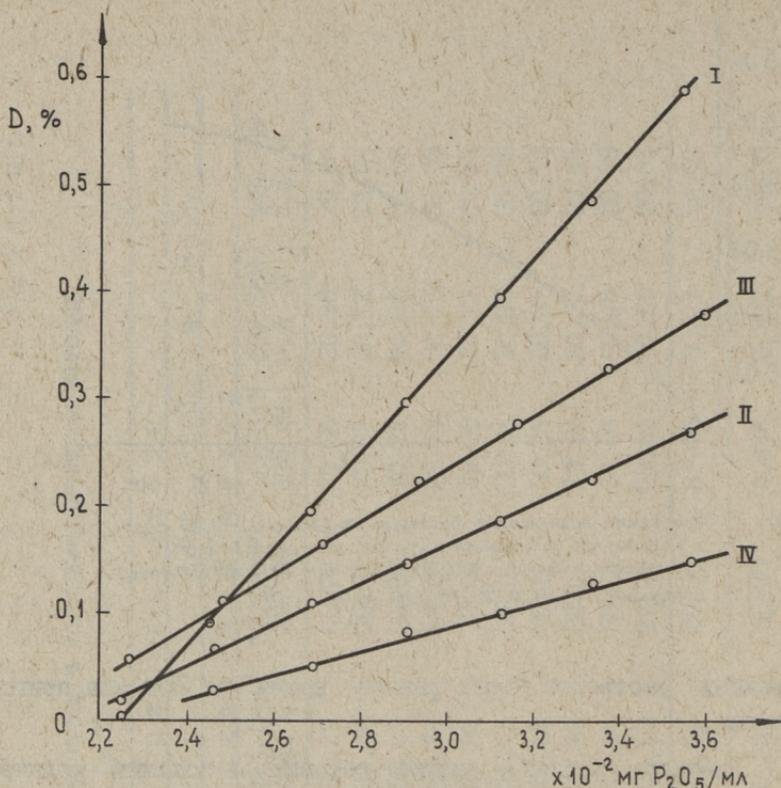
Фиг. 1. Изменение поглощения раствора  $K_2Cr_2O_7$  ( $C=0,30$  г/л) в результате испарения воды из открытой кюветы: (относительно закрытой кюветы;  $l=10$  мм, влажность воздуха 75 %, "СПЕКОЛ" 390 нм).

эталонных растворов через равное время от момента приготовления.

Раствор  $K_2Cr_2O_7$  можно готовить в больших количествах и использовать длительное время. Отпадает необходимость построения нового калибровочного графика при использовании реактивов одного приготовления.

Изучено также влияние испарения воды из открытых кювет на оптическую плотность (фиг. 1). Из данных на фигуре 1 следует, что для устранения увеличения поглощения света в результате повышения концентрации при испарении, кюветы с растворами сравнения должны быть закрыты крышками и не содержать воздуха. Последнее достигается при полном заполнении кювет надвиганием крышки на раствор.

При измерении поглощения ФМВ комплекса, образованного в присутствии  $HNO_3$  [2], для различных длин волн получены следующие калибровочные графики (фиг. 2). Если исходить из угла наклона, то наиболее точные результаты получаются измерениями на "СПЕКОЛ" при 390 нм и на ФЭК-56М со светофильтром № 3. Использование  $HClO_4$  для создания рН раствора [1] приводило к незначительному уменьшению угла наклона соответствующих калибровочных графиков.



Фиг. 2. Калибровочные графики для определения  $\text{P}_2\text{O}_5$  по фосфорно-молибденованадновому комплексу при измерении в присутствии  $\text{HNO}_3$  на: I - "СПЕКОЛ" 390 нм; II - "СПЕКОЛ" 420 нм; III - ФЭК-56М, с.ф. № 3; IV - ФЭК-56М, с.ф. № 4.

Для анализа использовали маардуский фосфорит. В одной пробе определяли  $\text{P}_2\text{O}_5$  весовым методом и колориметрически, растворяя навески в царской водке [6] и в смеси  $\text{HClO}_4$  с  $\text{HNO}_3$  [1]. По определенным из десяти навесок оптическим плотностям вычисляли относительную ошибку  $\epsilon$  используя формулы, приведенные в [7]. Результаты объединены в таблицу I. Данные таблицы >I подтверждают вывод, сделанный выше по калибровочным графикам.

Скорость растворения пробы в смеси  $\text{HClO}_4$  с  $\text{HNO}_3$  намного больше чем в царской водке, но широкое применение  $\text{HClO}_4$  ограничено высокой ценой реактива. Хотя измерение поглощения ФМВ комплекса на спектроколориметре "СПЕКОЛ" при 390 нм дает наименьшую ошибку, колориметрирование на

нем из-за однолучевой световой системы занимает значительно больше времени, чем на ФЭК-56М.

Вышеописанная методика применяется нами и при анализе фторапатитов, конденсированных фосфатов кальция, полифосфорной кислоты и др.

Таким образом, усовершенствованный метод определения  $P_2O_5$  по фосфоромолибденованадиевому комплексу мало уступает по точности весовому методу и рекомендуется при массовых определениях содержания  $P_2O_5$ .

### В ы в о д ы

1. Применение водного раствора  $K_2Cr_2O_7$  в качестве сравнения повышает точность и скорость определения фосфатного аниона.

2. При измерении на фотоколориметре ФЭК-56М наиболее точные результаты получены при использовании ртутной лампы и светофильтра № 3.

3. При дифференциальной фотоколориметрии кюветы с растворами сравнения должны быть закрыты крышками.

### Л и т е р а т у р а

1. Г е е А., Р e i t z V.R. Analytical chemistry. 25, 1953, 9, pp. 1320-1324.

2. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты (практическое руководство). Ленинград, 1968, с. 12-13.

3. К а л м ы к о в С.И., М а л а х о в а К.И., Ш е в ч е н к о Н.П. - "Изв. АН Каз.ССР, сер. хим." 1971, № 3, с. 1-3.

4. Ш а р л о Г. Методы аналитической химии. М., "Химия", 1966, 875 с.

5. П а н т е л е е в а Е.П., Ч е р е п а н о в а Э.В. Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л., "Химия", 1970, с. 256-262.

6. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., "Химия", 1965, с. 256.

7. Вильбок Х.О., Пылдме М.Э. - ЖАХ, 1972, № 4, с. 783-786.

M. Pyldme, J. Pyldme, G. Borissova

Determination of Phosphate by Modified  
Differential Photocolorimetry

Summary

Phosphate has been determined by molybdivanadophosphate complex and measured in various wave lengths. Absorbance of standard and unknown solutions has been determined against  $K_2Cr_2O_7$  water solution. Cells with  $K_2Cr_2O_7$  solution have been closed. The highest precision has been obtained at 390 nm with spectrophotometer "Spekol" and at filter No. 3 with the photometer FEK-56M.

УДК 543.064:546.883

Э.Х. Арумээль, Х.О. Вилбок, Л.И. Пец

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ФОСФОРА  
НА КОЛЛЕКТОРАХ  
Сообщение I

Анализ ряда чистых и сверхчистых веществ, а также некоторых природных объектов, требует определения микроколичеств фосфора. Их определение из-за низкой чувствительности существующих методов анализа невозможно без предварительного отделения и концентрирования. Одним из удобных, быстрых методов концентрирования, дающим возможность повысить чувствительность определения многих элементов на 2-3 порядка, является соосаждение с коллектором. Для отделения малых количеств фосфора предложены некоторые неорганические коллекторы [1]. Целью данной работы было изучение возможности концентрирования микроколичеств фосфора на  $\text{CaCO}_3$ , смесях  $\text{CaCO}_3 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Экспериментальная часть

Исследование возможности концентрирования микроколичеств фосфора методом соосаждения проводили с карбонатом кальция и с двумя смешанными коллекторами карбонатом кальция - гидроксидом железа и гидроксидом магния - гидроксидом железа.

В водный раствор (объемом 0,5-1 л), при значении  $\text{pH} \sim 7$ , вводили эталонный раствор фосфора от 5-50 мкг, который приготавливался из перекристаллизованного препарата  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Осаждение проводили по следующим методикам.

Способ концентрирования - осаждение вещества, образующего коллектор, избытком осадителя.

При использовании в качестве коллектора карбоната кальция к пробе добавляли 5,0 мл 0,5М раствора  $\text{CaCl}_2$  по каплям при перемешивании 7 мл 1М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Через минуту приливали еще 5 мл  $\text{CaCl}_2$  и перемешивали в течение 2 мин. При осаждении смешанного коллектора  $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$  перед добавлением вводили 1 мл 0,036М раствора хлорида железа. Конечное значение рН растворов 10, после отстаивания декантации осадок отфильтровывали, прокаливали (0,5 - 1 часа при  $t = 800^\circ$ ) и растворяли в различных кислотах в зависимости от конечного колориметрического метода анализа.

Колориметрическое определение проводили по желтому фосфорнованадиевомолибденовому и по синему фосфорномолибденовому комплексам [2, 3]. В случае первого определения осадок коллектора растворяли в 3,5 мл 2,5 м  $\text{HNO}_3$  (концентрация фосфора становится в  $3 \cdot 10^2$  раза выше первоначальной) и использовали кинетический вариант метода анализа. Колориметрирование проводили на ФЭК-56М, с ртутно-кварцевой лампой накаливания СВД-120А, фильтр № 3, кювета 20 мм.

В присутствии ионов кальция, как это имеет место при анализе природных вод или при использовании карбоната кальция как коллектора, невозможно использовать в качестве реактивов сернокислые растворы, так как в ходе анализа выкристаллизовывается малорастворимый сульфат кальция.

Для вышеупомянутых случаев была изучена возможность проведения реакции в солянокислой среде. Осадок коллектора растворяли в 10 мл 1М соляной кислоты, использовали 2,5-процентный раствор молибдата натрия в 3М соляной кислоте и в качестве восстановителя - 1-процентный раствор аскорбиновой кислоты. При определении среда должна быть от 0,7-0,8М по соляной кислоте.

При использовании в качестве коллектора смеси  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  добавляли 10 мл 0,25М раствора  $\text{MgCl}_2$ , 2 мл 0,5М раствора хлорида железа и при перемешивании приливали 10 мл 1М раствора  $\text{NaOH}$ . После осаждения осадка раствор сифонировали, оставшийся раствор с осадком центрифугировали, растворяли в 10 мл 1М  $\text{HCl}$ . Раствор переносили в калиброванную пробирку. Для восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  добавляли 2 мл 1М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Определение проводилось по синему фосфорномолибденовому комплексу. Колориметрирование проводили на ФЭК-56, фильтр № 8, кювета 30 мм.

Все реактивы предварительно перекристаллизовывали, растворы готовили на бидистилляте. Используемые беззольные фильтры предварительно необходимо проверять на содержание фосфора.

Результаты опытов показали, что при использовании данных методик осаждение микроколичеств фосфора происходит на 95-100 %. Проверка методик при анализе природной воды методом добавок подтвердила полученные результаты.

Было исследовано влияние ряда факторов на величину осаждения фосфора с коллекторами  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Наблюдалось отсутствие зависимости величины осаждения от объема пробы (от 50 до 1000 мл) и от изменения веса коллектора (от 125 до 1000 мг). Изменение продолжительности контактирования осадка с раствором, присутствие посторонних электролитов (осаждение в природной воде), изменение температуры в диапазоне от 4 до  $70^\circ$ , старение коллектора с микроколичествами фосфора в течение 14 суток не приводили к изменению степени осаждения фосфора с данными коллекторами.

Изучение осаждения фосфора на готовых осадках проводилось следующим образом. В пробу, содержащую микроколичества фосфора (40 мкг), всыпали навеску готового коллектора и в течение определенного времени непрерывно перемешивали. Результаты анализов приведены в таблице I. В случае п. I и 3 проводился анализ коллектора, в п. 2 и 4 - раствора после отделения коллектора.

### Обсуждение результатов

Механизм поглощения микроколичеств элемента осадком зависит от состояния последнего в растворе. Исследования радиохимиков показали, что в сильно разбавленных растворах, в зависимости от химических свойств и экспериментальных условий, радиоэлементы могут быть в растворе в виде простых и комплексных ионов или коллоидов. Вероятно, аналогично ведут себя и нерадиоактивные элементы.

Соотношение между различными формами ионов фосфора в интервале pH осаждения коллектора приведено в таблице 2. Доминирующими являются два иона -  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ , первый в начале осаждения, второй - в конце.

Т а б л и ц а 1  
Величина осаждения фосфора на готовых осадках

№ п.п.	Характер осадка	Объем пробы, мл	Величина на-вески коллек-тора, г	рН	Время контакти-рования и сте-пень осаждения, %		
					1 час	2 часа	3 часа
1.	Свежеосажденный СаСО <sub>3</sub>	1000	0,5	8,2	90-95	-	-
			0,5	9,5	90-95		
2.	СаСО <sub>3</sub> Магазинный реактив	70	0,5	8,2	17	20	23
			1,0	8,5	17	-	25
			2,0	8,5	23	-	35
3.	Свежеосажденный СаСО <sub>3</sub> + Fe(OH) <sub>3</sub>	1000	0,5	8,2	90-95	-	-
			0,5	9,5	90-95	-	-
4.	Природный известняк (СаО=53% MgO=0,62% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,25%)	70	0,5	8,2	34	37,5	40
			1	8,6	53	-	66
			2	8,6	78	-	90

Т а б л и ц а 2  
Расчетные концентрации различных форм ионов фосфора в зависимости от рН раствора (в %)

рН	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	[HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]
6	2,45 · 10 <sup>-6</sup>	5,83	94,16	1,24 · 10 <sup>-2</sup>
7	1,6 · 10 <sup>-4</sup>	38,3	61,6	0,8 · 10 <sup>-3</sup>
8	0,36 · 10 <sup>-2</sup>	86,1	13,8	1,83 · 10 <sup>-5</sup>
9	0,41 · 10 <sup>-1</sup>	98,5	1,5	0,21 · 10 <sup>-6</sup>
10	0,42	99,5	1,6 · 10 <sup>-1</sup>	0,21 · 10 <sup>-8</sup>
12	29,5	70,5	1,14 · 10 <sup>-3</sup>	0,15 · 10 <sup>-12</sup>

Одним из важнейших факторов, определяющих поглощательную способность сорбентов, являются их структура. Поэтому при изучении осаждения необходимо изучать структуру, формирование и старение осадков. Образующиеся в растворе осадки  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_3$  вначале состоят из шарообразных или бесформенных частиц аморфной структуры. Постепенно внутри аморфной частицы формируются кристаллические образования. Дальнейшие морфологические изменения связаны с ростом кристаллов различной величины. В свежеполученном виде осадки имеют неустойчивую структуру - нестабильную модификацию со слоистой решеткой. В процессе старения осадков их адсорбционная способность уменьшается.

Как показали результаты опытов, в случае карбоната кальция имеет место соосаждение, так как поглощение микроколичеств фосфора происходит в момент образования осадка. При этом возможно образование химических соединений и твердых растворов. В работе [4] на примере коллекторов гидроксидов показано, что соосаждение гидроксидов металла - микрокомпонента происходит даже в том случае, если не достигается величина произведения растворимости. Вероятно, это возможно не только для гидроксидов металлов, но и для других соединений. Отсюда можно предположить, что соосаждение фосфора связано с образованием соединений типа гидрофосфатов, при этом не только в виде самостоятельной твердой фазы, а возможно и поверхностных соединений.

Изучение сорбции на готовых осадках карбоната кальция показало, что количество сорбированного фосфора зависит от характера осадка. Свежеосажденный  $\text{CaCO}_3$  великолепно сорбирует из большого объема в течение короткого времени. Магазинный реактив адсорбционными свойствами не обладает - это старые осадки, потерявшие свои адсорбционные свойства. Природный известняк, вероятно, сорбирует благодаря присутствию соединений железа. Сорбция на свежеприготовленных осадках меньше, что можно объяснить отсутствием прохождения коллоидной стадии образования осадка в растворе. Введение дополнительного коллектора  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  кроме функции коллектора выполняет еще роль коагулянта  $\text{CaCO}_3$  и осаждение осадка заметно ускоряется.

## Выводы

1. В целях концентрирования фосфора из разбавленных растворов и природных вод предложено проводить соосаждение с карбонатом кальция, гидроокисью магния-гидроокисью железа, карбонатом кальция-гидроокисью железа.

2. Разработаны методики определения в предлагаемых коллекторах фосфора.

## Литература

1. Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С. и др. Аналитическая химия фосфора. М., "Химия", 1974, 82 с.

2. Дорохова Е.Н., Арслакова Н.В., Прохорова Г.В. Кинетический метод определения фосфата с использованием реакции образования молибденованадиевофосфорной кислоты. Вестник Московского ун-та, 1973, 14, № 1, с. 87-91.

3. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л., "Химия", 1966, 878 с.

4. Чуйко В.Т. Основные способы концентрирования следов металлов соосаждением, их теоретическое обоснование и применение в химическом анализе. Дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук, Тернополь, 1962.

E. Arumeel, H. Vilbok, L. Pets

### Concentration of Microamounts of Phosphorus on Collectors

#### Summary

Conditions have been found for quantitative coprecipitation of microamounts of phosphorus by precipitation of calcium carbonate, calcium carbonate and ferric hydroxides, magnesium hydroxides and ferric hydroxides from strongly diluted solutions. A method is suggested for photometric determinations of the phosphorus in natural water.

К. Д. Хельп, А. К. Сийде, Р. Э. Отт

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ  
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА В  
ФОСФАТНОМ СЫРЬЕ

В последние годы все шире стали применять ионоселективные электроды при анализах [1-3].

Мембранные ионоселективные электроды чувствительны, избирательны, просты в употреблении и особенно перспективны в областях производственного контроля, но они могут быть широко применены также во всех областях науки.

В данной работе изучалась возможность использования фторселективного электрода для определения содержания фтора в эстонском фосфорите и в кормовых фосфатах на базе этих же фосфоритов и апатитов.

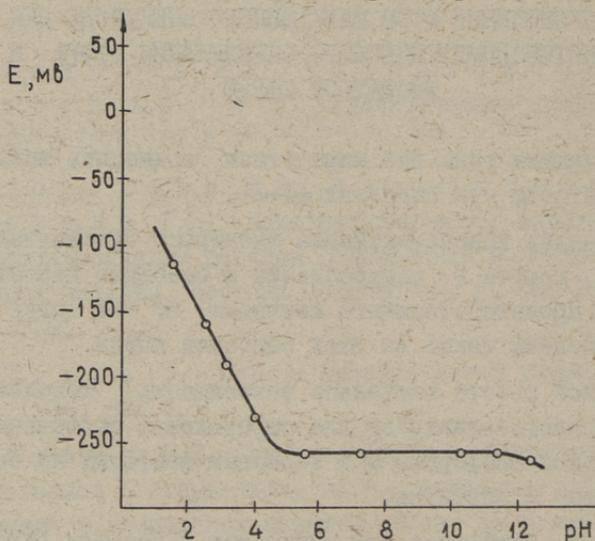
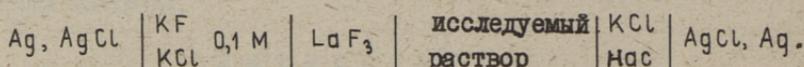
Фтор из фосфорита был переведен в раствор гидролитическим способом. Для сравнения результатов определения при использовании фторселективного электрода определили содержание фтора в тех же растворах при титровании с  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  и фотоколориметрическим методом с помощью лантан-ализарин-комплексона ( $\text{La}/\text{AC}$ ) [4]. Все пробы фосфорита взяты из одной партии. Пробы кормовых фосфоритов растворяли в 60% хлорной кислоте и из полученных растворов определяли фтор также с помощью фторселективного электрода.

Экспериментальная часть

Конструктивно фторселективный электрод был выполнен в виде трубки из полистирола диаметром 10 мм, длиной 14 мм, в нижней части которой при помощи силиконового уплотнения был закреплен диск из монокристалла  $\text{LaF}_3$  диаметром

6 мм, толщиной 1,5 мм. Внутреннее пространство электрода заполнено эквивалентной смесью 0,1 М KF и KCl. В качестве вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный полуэлемент. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВА-ГМЗ.

Таким образом, гальваническая цепь имела вид:



Фиг. 1. Зависимость электродного потенциала  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора NaF от pH раствора.

Измерения проводили на потенциометре, pH - 340, работающем в режиме милливольтметра. Для установления зависимости электродного потенциала такого гальванического элемента от активности фторидионов в растворе построили калибровочные кривые: электродный потенциал (точнее электродвижущая сила элемента) - отрицательный логарифм активности фторидиона. Электрод хранили в 0,01 М растворе NaF. Перед работой электрод промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Время установления равновесного потенциала от 1 до 15 мин (в концентрированных растворах достигается равновесный потенциал быстрее). Растворы для построения калибровочных кривых готовили последовательным разбавлением исходного 1М раствора NaF.

Постоянная ионная сила растворов для построения калибровочных кривых и для исследуемых растворов была достигнута прибавлением в одинаковых соотношениях 3М ацетатного буферного раствора. Выбор указанной величины ионной силы исключает влияние коэффициента активности, который составляет  $\sim 0,99$  для одновалентных ионов. Это упрощает переход от активности в концентрации.

Для установления необходимого значения pH растворов при потенциометрическом определении фтора был проведен ряд опытов, с помощью которых определили соответствующие потенциалы для растворов с константным содержанием фтора и ионной силой при различных значениях pH раствора. Как видно из чертежа, потенциал фторидионов  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  М раствора можно измерить в пределах pH 5,0 - 11,0. Для потенциометрического определения пипетировали в 50 мл полиэтиленовый стакан 20 мл раствора (гидропирилизата), прибавили 5 мл ацетатного буферного раствора и фторидселективным электродом определили значение потенциала. В таблице I приводится статистическая обработка результатов этих анализов.

Для определения содержания фтора в кормовых фосфатах применяли также фторселективный электрод. Для перевода фтора в раствор кормовые фосфаты обрабатывали 60-процентным водным раствором хлорной кислоты [5, 6]. В 100 мл колбу вносили около 1 г кормового фосфата, 10 мл 60-процентного раствора  $\text{HClO}_4$ , 50 мл лимоннокислого буферного раствора с комплексообразователем диаминоциклогексаннитрауксусной кислотой (CDTA). pH полученного раствора довели приливанием 0,2 М раствора  $\text{NaOH}$  до  $6,8 \pm 0,1$  и объем раствора дистиллированной водой до метки. 20 мл этого раствора перенесли в ячейку с магнитной мешалкой и измерили значение потенциала спустя 3-5 минут. Лимоннокислый буферный раствор был получен растворением 40 г лимоннокислого калия и 4,0 г комплексона CDTA в 1 литре воды [7]. pH полученного раствора довели до  $7,0 \pm 0,1$  0,2М раствором  $\text{KOH}$ . Для составления калибровочной кривой использовался исходный стандартный раствор, полученный смешиванием растворов определенного количества трифосфата кальция в 100 мл 60-процентного раствора  $\text{HClO}_4$  и соответствующего количества водного раствора фторида натрия. pH полученного раст-

Статистическая обработка результатов определения фтора в эстонском  
фосфорите различными методами

№ п.п.	Наименование статистических характеристик	Обозначения	Титрованием 0,01 г раствором Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Колориметрическим методом с применением La/AC комплекса	С помощью фторселективного электрода
1.	Число определений	n	6	6	6
2.	Средний результат (содерж. F в %)	$\bar{x}$	3,25	3,24	3,24
3.	Стандартное отклонение отдельного результата (средняя квадратическая ошибка)	$s_x$	0,0447	0,0343	0,0386
4.	Дисперсия	$s^2$	0,00199	0,00117	0,00149
5.	Критерий Стьюдента при вероятности P = 0,95	t	2,57	2,57	2,57
6.	Доверительный интервал	$\Delta \bar{x}$	0,045	0,039	0,040
7.	Интервал среднего результата	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	3,25±0,045	3,24±0,039	3,24±0,040

вора довели до 3,5–4,5 с добавлением 0,2М КОН. Дистиллированную воду добавили до объема 1 литра. Концентрация полученного раствора по трифосфату кальция  $1 \cdot 10^{-4}$  М и по фториду натрия  $1 \cdot 10^{-1}$  М. Остальные стандартные растворы получили разбавлением исходного раствора. Ко всем растворам подлили перед потенциометрическим определением одинаковые объемы лимоннокислого буферного раствора.

Средний элементарный состав кормовых фосфатов

SiO <sub>2</sub>	3,27 %
CaO	47,77 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68 %
MgO	0,37 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,05 %
F <sup>-</sup>	0,24 %

Для определения содержания фтора кормовые фосфаты прокаливали с карбонатами, а полученный после соответствующей обработки раствор титровали Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [8].

В таблице 2 приводится статистическая обработка результатов определения содержания фтора в кормовых фосфатах.

Т а б л и ц а 2

Статистическая обработка результатов анализа на фтор кормового фосфата

№ п.п.	Наименование статистических характеристик	Обозначение	Величина
1.	Число определений	n	6
2.	Средний результат (содерж. F в %)	$\bar{x}$	0,27
3.	Стандартное отклонение отдельного результата (средняя квадратическая ошибки)	S <sub>x</sub>	0,0023
4.	Дисперсия	s <sup>2</sup>	0,00044
5.	Критерий Стьюдента при вероятности p = 0,95	t	2,57
6.	Доверительный интервал	$\Delta \bar{x}$	0,0024
7.	Интервал среднего результата	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	0,27 $\pm$ 0,0024

## Обсуждение результатов

Данные статистической обработки результатов определения фтора различными методами показывают, что ионоселективный метод дает хорошие результаты и по точности уступает только  $\text{La}/\text{AC}$  фотоколориметрическому методу. Метод с применением фторселективного электрода имеет преимущества благодаря своей экспрессности. Продолжительность всего анализа 10–15 минут, вместо 25–30 минут при других анализах. Кроме того, фторселективный электрод очень прост в применении и метод исключает применение дефицитных и неустойчивых реагентов.

На основании данных опытов можно сказать, что с помощью хлорной кислоты и комплексона СДТА вполне возможно содержащийся в кормовых фосфатах фтор перевести в раствор. Но процесс растворения довольно продолжительный (15 – 20 мин) и требует дефицитных материалов.

## Л и т е р а т у р а

1. Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста, М. "Мир", 1972.

2. Стенина Н.И., Лапшанова Н.С., Шведов В.Б. Определение фтора с использованием селективного электрода. – Труды УНИХИМ, вып. 28. Свердловск, 1973.

3. Oliver R.T., Clayton A.G. Direct determination of fluoride in miscellaneous fluoride materials with the Orion fluoride electrode. Anal. Chem. Acta 51, 1970, pp. 409–415.

4. Лу́йга П.О., Лийв Р.Г., Отт Р.Э., Сийрде А.К., Хельп К.Д. Применение лантан-ализарин-комплексана при колориметрическом определении фторида в воздухе и глинах. – "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 359, с. 63–74.

5. Evans L., Hoyle R.D., Mascakill J.B. An accurate and rapid method of analysis for fluo-

rine in phosphate rocks. New Zealand J. Sci. 13, 1970, pp. 143-148.

6. Evans L., Hoyle R.D., Mascall J.B. Fluoride analysis of phosphatic fertilisers. New Zealand J. Sci. 14, 1971, pp. 851-855.

7. Potensiometrisk bestemmelse av fluorid. Norsk standard NS 4770.

8. Гиллебранд З.Г., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическим анализам. М., "Химия", 1966, с. 1019-1023.

K. Help, A. Siirde, R. Ott

Potentiometrical Determination of Fluoride in the Phosphate Rocks with the Fluorid Ion Electrode

Summary

Fluoride ion activity electrode has been applied to determine fluoride ion concentration in phosphate rock and feed phosphate. The samples are dissolved in perchloric acid and buffered with citrate buffer containing CDTA as a complexing agent.



УДК 543.3.063+546.817

Р.Э. Отт

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУБМИКРОКОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА  
В ВОДЕ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

Для определения субмикроконцентраций в настоящее время используются три метода: масс-спектрометрия, нейтронная активация и атомная абсорбция (АА). Из них наиболее часто употребляется метод АА вследствие простоты и малой емкости аппаратуры ( $0,5 \times 1 \text{ м}^2$ ).

АА представляет собой физико-химический метод, основанный на абсорбции атомов при определенной, соответствующей этому элементу длине волны. Так как атомы данного элемента абсорбируют различные длины волн, то предотвращается мешающее влияние других элементов.

Атомизация происходит при высокой температуре ( $1500 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) путем термической диссоциации. Для нагревания используются 2 метода: пламенная атомизация и беспламенная. При пламенной атомизации раствор, содержащий определяемый элемент, распыляется в пламя, получаемое горением смеси газов: этил - воздух, этил - закись азота, пропан - воздух, бутан - воздух, водород - воздух. Состав горючей смеси зависит от определяемого элемента, то есть от длины волны его определения и легкости термической диссоциации.

Для определения каждого элемента необходимы соответствующие катодные лампы. В настоящее время таким образом можно определить 71 элемент.

Методом беспламенной АА вещество нагревают в относительно закрытой системе, обычно в атмосфере аргона. Нагрев пробы происходит в танталовой лодочке или графитовой кювете (лодочке) электричеством. Вещество может находиться в

твердой или жидкой фазе. При нагревании в закрытой системе достигается более высокая концентрация атомов на пути луча, проходящего через кювету. Это повышает чувствительность метода в  $10-10^3$  раз.

Например, в случае определения концентрации свинца пламенная атомная абсорбция составляет  $10^{-8}$  г/г, а беспламенная -  $3 \cdot 10^{-11}$  г/г. В последнем случае чувствительность примерно в 300 раз больше. Этим методом определяют концентрацию около 40 элементов. Методом пламенной АА требуется около 5 мл раствора исследуемого вещества и методом беспламенной АА - 0,010-0,10 мл. Продолжительность определения в обоих случаях составляет несколько минут.

### Экспериментальная часть

Концентрацию свинца пытались определить в питьевой воде города Таллина. Для увеличения концентрации свинца использовали экстракцию свинца дитизоном в  $CCl_4$ .

#### Р е а к т и в ы

1. Раствор дитизона в  $CCl_4$  - 0,01 %
2. Раствор гидроксилamina ( $NH_2OH \cdot HCl$ ) - 20 %
3. Раствор калий-натрий виннокислый - 33 %
4. Раствор натрия лимоннокислый - 30 %
5. Раствор аммиака - 20 %
6. Раствор  $HCl$  - 0,05 н

Реактивы (1-5) очищались от свинца предварительной экстракцией раствором дитизона. В делительную воронку наливали 100 мл исследуемой воды и добавляли 1 мл раствора гидроксилamina, 1 мл раствора  $Na-K$ -тартрата и 5 мл  $Na$ -цитрата. Затем прибавляли раствор аммиака до  $pH = 8.5$ . Полученный раствор подвергали 4-кратной экстракции, используя каждый раз 5 мл раствора дитизона. Соединенные экстракты дитизона дважды встряхивали с 3 мл 0,05 н  $HCl$ . При этом свинец переходит в водную фазу. Из этого раствора определяли концентрацию свинца методом беспламенной атомной абсорбции.

Аппаратура: Перкин-Элмер. Модель 503 с графитной кюветой ХГА-74. Использовали катодную лампу для определения свинца с длиной волны 283,3 нм, щель 0,7 нм. В графитовую кювету, наполненную аргоном, впрыскивали 0,020 мл подготовленного раствора и нагревали по режиму:

сушка при 120 °С	30 с
минерализация при 500 °С	30 с
атомизация при 2200 °С	15 с

Концентрацию свинца рассчитывали по высоте пика, полученного на самописце и сравнивали с калибровочным графиком. Результаты опытов показали, что питьевая вода города Таллина содержит  $3,8 \text{ мкг.л}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ .

При интеркалибрации в лаборатории Боденсее получено  $3,7 \text{ мкг.л}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ . Для сравнения питьевая вода Хельсинки содержит  $4 \text{ мкг.л}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ .

### Обсуждение результатов

С помощью графитовой кюветы достигается большая чувствительность, чем с помощью танталовой лодочки, поскольку последняя находится в относительно открытой системе. В последнем случае торцы кюветы открыты и такой же величины отверстие для введения пробы, поэтому в кювете не удастся получить высокой атомной концентрации, вследствие чего не используются охлаждение и кварцевые стекла в торцах кюветы. Графитовая кювета требует охлаждения, и аргон вводится через торцы, чтобы испаряющаяся жидкость не конденсировалась на кварцевых стеклах.

Если применять для впрыскивания шприцы, которыми пользуются при хроматографии, то получаются нестабильные результаты. По-видимому, на конце металлической иглы остаются капли жидкости, которые при микроколичестве жидкости дают большую ошибку. Следует использовать специальные микрошприцы из пластмассы.

Увеличение концентрации свинца испарением требует много времени и при определении пламенной атомной абсорбции дает неправильные результаты. Причина этого явления "light scattering", то есть из-за большой минерализации ра-

створа в пламени кристаллизуются соли, которые рассеивают свет. В итоге получаются завышенные результаты.

При беспламенной АА следует использовать самописец, потому что номерная часть аппаратуры не в состоянии за такое короткое время дать последние цифры, ввиду чего получаются заниженные результаты.

При беспламенной АА пробу можно сразу, без предварительного концентрирования, впрыскивать в кювету. Это быстрый метод: на одно определение затрачивается только около 3 мин, но при определении субмикрoконцентрации величина ошибки больше.

Сравнивая метод АА с фотокolorиметрическим методом, увидим, что они различаются как по чувствительности, так и по скорости анализа. Чувствительность при АА в  $10^3$  раз больше. При использовании фотокolorиметрического метода требуется 14 реактивов и предварительное удаление мешающих ионов, что особенно неудобно.

## В в о д и

Для определения субмикрoконцентрации свинца в питьевой воде пригодна беспламенная атомная абсорбция. Концентрация свинца в питьевой воде гор.Таллина равна  $3,8 \text{ мкг.л}^{-1}$ .

## Л и т е р а т у р а

1. E d i n g e r R.D. A review of water analysis by atomic absorption. Atomic Abs. Newsletter, vol. 12, No. 6, 1973, pp. 151-157.
2. Л у р ь е Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М., "Химия", 1971, с.296-300.
3. И в а н ч е в Г. Дитизон и его применение. М., ИИЛ, 1961, с. 283-319.
4. М а р ч е н к о З. Фотометрическое определение элементов. М., "Мир", 1971, с. 339-345.

Determination of Submicroconcentration  
of Lead in Water by Atomic Absorption

Summary

Lead was concentrated in drinkwater with chelating agent dithizone in  $\text{CCl}_4$  and later carried into the water layer by aid of dil.  $\text{HCl}$ .

Finally the lead concentration was determined by using Perkin-Elmer Model 503 with HGA-74.

The lead concentration in drinkwater of Tallinn was found to be  $3,8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

By intercalibration in the Bodensee laboratory the lead concentration  $3,7 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  was found. Also it was found, that the lead concentration in Helsinki drinkwater was  $4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .



УДК 620.197.3

В. А. Калласт, Э. Я. Талиметс, М. Пальги

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ  
ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Очистку поверхностей стальных деталей от оксидов перед их гальванической обработкой часто производят раствором серной кислоты.

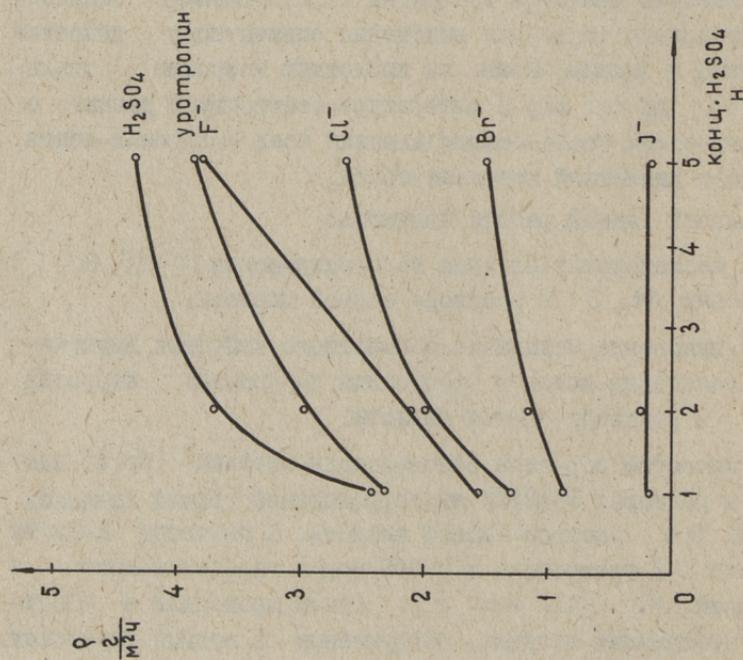
Для предохранения перетравления, а также для уменьшения как расхода кислоты, так и водородной хрупкости металла к травительным растворам добавляют ингибиторы.

Давно известным ингибитором коррозии стали в растворе серной кислоты является уротропин [1, 2, 3]. Немало исследований проведено также для выяснения совместного действия уротропина и йодида калия на кислотную коррозию стали [4, 5, 6, 7, 8]. До сих пор в литературе отсутствуют данные о систематическом исследовании влияния всех галогенид-ионов на процесс кислотной коррозии стали.

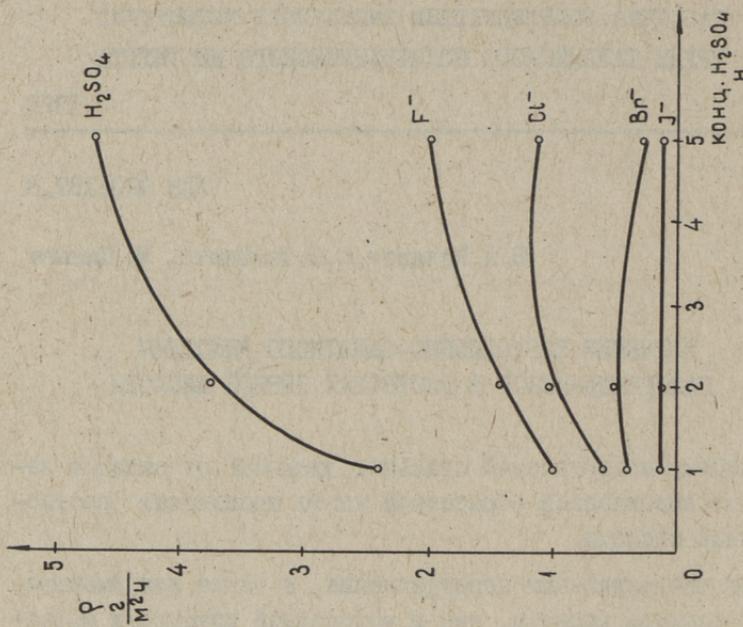
Задачей данной работы являлось:

- 1) исследование влияния галогенид-ионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) на коррозию Ст. 3 в растворе серной кислоты;
- 2) выяснение механизма совместного действия вышеуказанных галогенид-ионов и уротропина на процесс коррозии Ст. 3 в растворе серной кислоты.

В качестве образцов использовали стальные (Ст. 3) пластинки в размерах 50x25x2 мм. Коррозионной средой являлась 1, 2 и 5 н раствор серной кислоты. К раствору кислоты добавляли 1 % уротропина и 0,006 мол/л галогенид-ионов в виде солей  $KF$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$ . Опыты проводили в специальных стеклянных сосудах, погруженных в водный термостат.



Фиг. 1. Зависимость скорости коррозии Ст. 3 от концентрации серной кислоты в присутствии уротропина и галогенид-ионов.



Фиг. 2. Зависимость скорости коррозии Ст. 3 от концентрации серной кислоты в присутствии смеси уротропина с галогенид-ионами.

При получении поляризационных кривых гальваностатическим способом в качестве электрода сравнения применялся ртутно-сульфатный электрод [9]. Опыты в атмосфере азота и кислорода проводили в автоклавах при комнатной температуре.

По окончании всех видов опытов вычисляли ингибиторные эффекты  $\delta$ :  $\delta = \rho_0 / \rho$ ,

$\rho_0$  - скорость коррозии стали в неингибированной среде г/м<sup>2</sup>.ч,

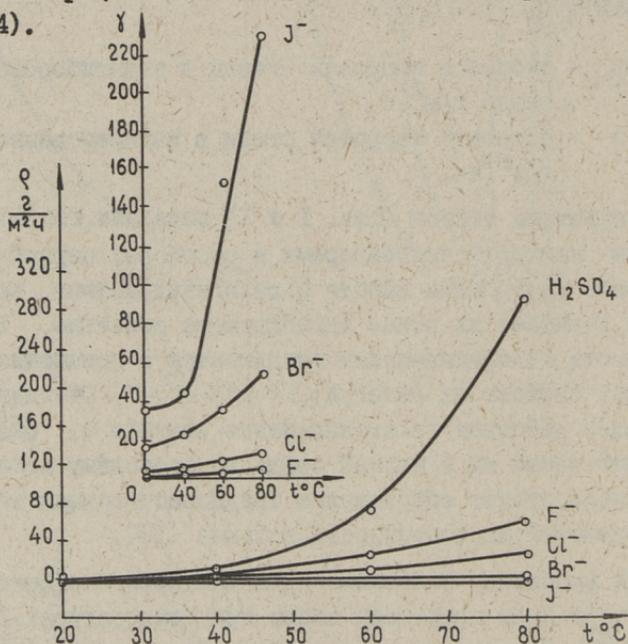
$\rho$  - скорость коррозии стали в ингибированной среде г/м<sup>2</sup>.ч.

Результаты опытов (фиг. 1 и 2) показали, что все галогенид-ионы являются ингибиторами в растворах серной кислоты. Применение уротропина вместе с галогенид-ионами во всех случаях повышает их общее ингибирующее действие. Защитная способность галогенид-ионов уменьшается с повышением окислительных свойств их молекул:  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ . Очевидно, ингибирующее действие галогенид-ионов связано с окислением некоторой части их в кислой среде до свободных молекул, которые способствуют образованию труднорастворимых комплексных соединений на поверхности металла [10].

Для выяснения зависимости ингибиторного эффекта от температуры были проведены опыты при температурах 20, 40, 60 и 80 °С. Результаты опытов (фиг. 3) показали резкое увеличение скорости коррозии стали при температурах выше 60 °С. Самым эффективным ингибитором оказалась смесь йодида калия с уротропином. При температуре 80 °С в 1 и 5 н растворах серной кислоты ингибиторный эффект вышеуказанной смеси соответственно 140 и 230.

По литературным данным известно, что уротропин теряет свои защитные свойства при температурах выше 40 °С [11]. Результаты наших опытов показали, что в растворах серной кислоты при температурах выше 40 ° ингибиторный эффект уротропина вместе с йодидом калия не падает, а даже повышается (фиг. 3). Подобное увеличение защитного действия наблюдается и в растворах кислоты, содержащих уротропин вместе с бромидом калия, только численные значения ингибиторного эффекта меньше. Защитное действие уротропина вместе с хлоридом или фторидом калия практически не зависит от температуры.

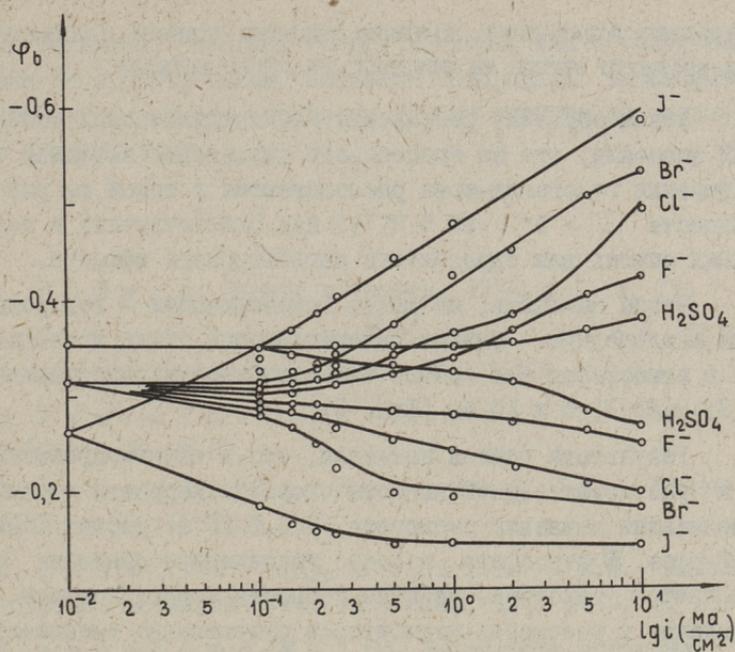
Для выяснения химизма защитного действия ингибиторных комбинаций измерялись начальные потенциалы и сняты поляризационные кривые стали. Результаты опытов, выраженные в виде поляризационных кривых, показали, что все исследованные ингибиторы влияют на катодную реакцию коррозии, то есть они замедляют процесс восстановления ионов водорода на катоде (фиг. 4).



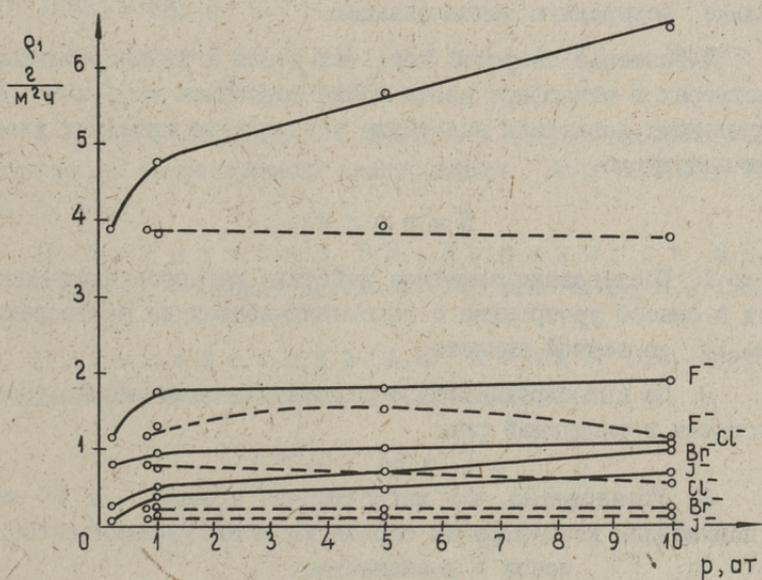
Фиг. 3. Зависимость скорости коррозии ( $\rho$ ) и ингибиторного эффекта ( $\gamma$ ) Ст. 3 от температуры в 5 н растворах серной кислоты в присутствии смеси уротропина с галогенид-ионами.

Сравнение значений начальных потенциалов как в неингибированных, так и в ингибированных растворах серной кислоты показывает, что все галогенид-ионы вместе с уротропином облагораживают потенциал стали. Очевидно, галогенид-анионы ( $\text{A}^-$ ), адсорбированные на поверхности металла вместе с катионным ингибитором — уротропином ( $\text{R}^+$ ), принимают участие в образовании поверхностно-молекулярного соединения  $\text{Fe}(\text{A}-\text{R})$ . Образование вышеуказанного соединения является причиной облагораживания потенциала стали и в результате этого замедляется катодный процесс выделения водорода.

Нужно отметить, что йодид-ионы больше, чем другие галогенид-ионы, влияют на процесс анодного растворения металла.



Фиг. 4. Поляризационные кривые Ст. 3 в 5N растворах серной кислоты в присутствии смеси уротропина с галогенид-ионами.



Фиг. 5. Зависимость скорости коррозии Ст. 3 от давления кислорода (—) и азота (---) в 5N растворах серной кислоты в присутствии смеси уротропина с галогенид-ионами.

Вероятно йодид-ионы, имеющие высокую степень поляризуемости, адсорбируют также на анодных участках металла.

Таким образом, результаты электрохимических исследований показали, что по способности уменьшения катодной деполаризации галогенид-ионы располагаются в такой же ряд активности ( $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ), как было получено в коррозионных опытах для определения ингибиторного эффекта.

Чтобы выяснить, на какую деполаризацию — водородную или кислородную — влияют галогенид-ионы, были проведены опыты в атмосферах как азота, так и кислорода под давлением 0,2; 0,8; 1; 5 и 10 ат (фиг. 5).

Результаты опытов показали, что в неингибированных I и 5 н растворах серной кислоты скорость коррозии стали при увеличении давления кислорода от 0,2–10 ат растет примерно в 2 раза. В атмосфере азота с увеличением давления сопровождается некоторое падение скорости коррозии стали. Добавление к растворам ингибиторов существенно уменьшает скорость коррозии стали. Только в атмосферах кислорода значення ингибиторных эффектов значительно меньше чем в атмосферах азота. Очевидно, исследованные ингибиторы замедляют только водородную деполаризацию.

Уменьшение скорости коррозии стали в ингибированных растворах в атмосфере азота можно объяснить тем, что при повышенных давлениях выделение водорода на катодных участках замедлено.

#### В ы в о д ы

1. Исследовано защитное действие как галогенид-ионов, так и смесей уротропина с галогенид-ионами на растворение Ст. 3 в серной кислоте.
2. По ингибирующей способности галогенид-ионы располагаются в следующий ряд:  
$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$
3. Установлено, что ингибиторный эффект  $I^-$  и  $Br^-$  ионов с повышением концентрации серной кислоты увеличивается, а  $Cl^-$  и  $F^-$  ионов — уменьшается.
4. Доказано, что ингибиторный эффект смеси уротропин + KI при повышении температуры увеличивается.

5. Показано, что как галогенид-ионы, так и галогенид-ионы вместе с уротропином уменьшают водородную деполяризацию катодного процесса, но не оказывают влияния на кислородную деполяризацию.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ио́фа З.А. Защита металлов. 1974, № I, с. 17.
2. Семиколенов Г.Ф., Подобоев Н.И. Сб. Ингибиторы коррозии металлов, М., 1972, с. 68.
3. Y a m a s i t a M., Y o k o y a m a T. Jaapani patent 16224, 29.08.63.
4. Балезин С.А., Новиков С.К. Ученые зап. МГПИ, т.63, 1951, с. 28.
5. Балезин С.А., Журавлев И.М. Ингибиторы коррозии металлов. Уч. зап. МГПИ, М., 1960, с. 199.
6. Анощенко И.П. Сб. Ингибиторы коррозии, 1957, № 2, с. 45.
7. Ио́фа З.А., Рождественская Г. ДАН СССР, 1953, № 88, с. 5.
8. Миндюк А.К., Савицкая О.П. Защита металлов, 1972, 8, № 5, с. 583.
9. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М., "Металлургия", 1966, с. 43.
10. Засыпкина В.Е., Ключников Н.Г. Сб. Ингибиторы коррозии металлов. Уч. зап. МГПИ, М., 1962, с. 35.
11. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехники. М., 1962.

V. Kallast, E. Talimets, M. Palgi

Investigation of the Protective Behaviour  
of Halogen Ions in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions

Summary

The protective behaviour of halogen ions and the halogen ions accompanied by urotropin have been studied on the steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions.

The inhibiting action of the compounds mentioned has been determined by measuring corrosion rates and by tracing polarization curves.

The efficiencies of the above stated inhibitors were found in the following order: I<sup>-</sup> Br<sup>-</sup> Cl<sup>-</sup> F<sup>-</sup>.

Polarization measurements reveal that the inhibition is principally governed by cathodic polarization.

УДК 66.742.001.57:662.76

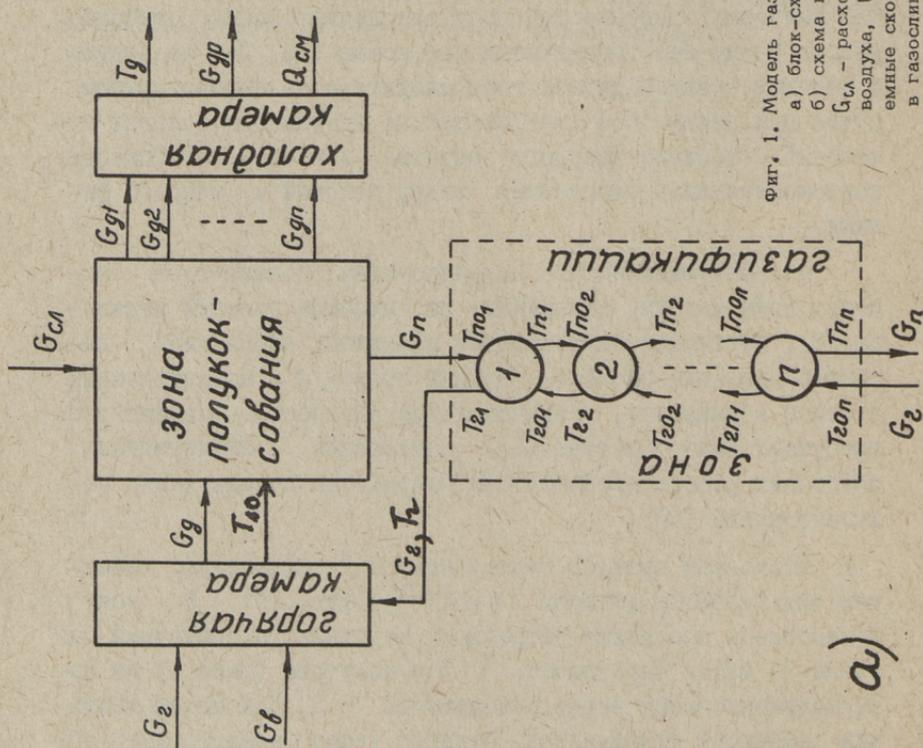
О.А. Аарна, А.А. Аксельрод, Г.И. Орлов

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗОНЫ ГАЗИФИКАЦИИ  
В ГАЗОГЕНЕРАТОРЕ С ПОПЕРЕЧНЫМ ПОТОКОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

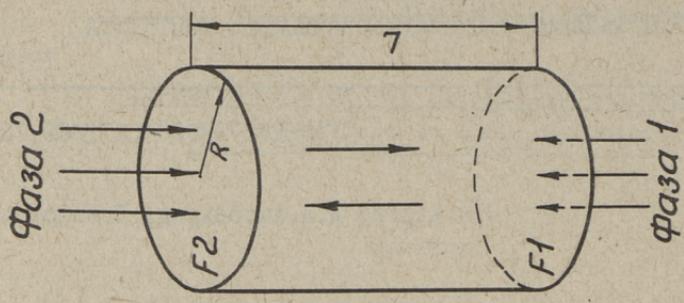
Газогенераторы являются основными агрегатами термической переработки сланца. Конструктивно они состоят из четырех частей: зоны полукоксования, горячей и холодной камер, зоны газификации (фиг. 1а). Эффективность процесса термического разложения во многом зависит от глубины извлечения летучих продуктов в шахте полукоксования. Для изучения особенностей полукоксования сланца наиболее удобен режим без газификации полукокса [1]. По сравнению с обычным режимом работы газогенератора на паровоздушном дутье при режиме без газификации не происходит больших изменений в составе твердого остатка, и в зоне газификации совершается лишь теплообмен между газовой и твердой фазами.

Для математического моделирования газификатора использованы методы, основанные на описании явлений переноса [2], преимуществами которых являются: глобальный характер описания процесса, единый подход к моделированию статистики и динамики, незначительное количество параметров, требующих экспериментального определения. Аналогичными способами решена проблема при разработке модели зоны полукоксования [3].

Исследуем процесс теплообмена в газификаторе, имеющем вид цилиндра объемом  $V = \pi R^2 l$  (фиг. 1б). В зону теплообмена поступают встречными потоками генераторный газ (фаза 1) через поверхность  $F_1$  и полукокк (фаза 2) из зоны полукоксования через поверхность  $F_2$ . При своем движении полукокк охлаждается, отдавая тепло генераторному (об-



а)



б)

Фиг. 1. Модель газогенератора:  
 а) блок-схема основных частей газогенератора;  
 б) схема газификации;

$G_{cl}$  - расход сланца,  $G_2$  - расход обратного газа,  $G_f$  - расход воздуха,  $G_n$  - объемная скорость подачи полукокса,  $G_{gl}$  - объемные скорости выхода парогазовой смеси,  $T_g$  - температура в газослыве,  $G_{gp}$  - выход генераторного газа,  $G_{cm}$  - выход смолы.

ратному) газу, который поступает в горячую камеру, где служит для приготовления теплоносителя.

Воспользуемся способом, описанным в [3], и аппроксимируем зону теплообмена ячейками идеального перемешивания (фиг. 1а). При составлении модели приняты следующие допущения:

- межфазные тепловые потоки подчиняются закону охлаждения Ньютона;

- физико-химические свойства фаз в ячейках постоянны.

С учетом сделанных допущений уравнения состояния фаз  $i$ -ой ячейки имеют вид

$$\frac{d(c_{2i} \rho_{2i} T_{2i})}{dt} = (c_{20i} \rho_{20i} T_{20i} - c_{2i} \rho_{2i} T_{2i}) \frac{u_2}{m v_i} + K(T_{n_i}, T_{2i})(T_{n_i} - T_{2i}) \quad (I)$$

$$\frac{d(c_{n_i} \rho_{n_i} T_{n_i})}{dt} = (c_{n0i} \rho_{n0i} T_{n0i} - c_{n_i} \rho_{n_i} T_{n_i}) \frac{u_n}{v_i(1-m)} - K(T_{n_i}, T_{2i})(T_{n_i} - T_{2i}),$$

где  $c_2, c_n$  - удельные теплоемкости фаз,

$\rho_2, \rho_n$  - массовые плотности фаз,

$T_{20}, T_{n0}$  - начальные температуры фаз,

$K(T_2, T_n)$  - объемный коэффициент теплообмена,

$\frac{u_2}{m v_i}, \frac{u_n}{v_i(1-m)}$  - средние времена пребывания фаз в ячейке,

$m$  - порозность слоя полукокса,

$u_n, u_2$  - объемные скорости подачи полукокса и обратного газа.

Первое уравнение системы (I) описывает баланс энергии в фазе I, а второе - баланс энергии в фазе 2. Система уравнений состояния может быть использована для получения линеаризованной модели динамики каждой  $i$ -ой ячейки.

В стационарном состоянии  $\frac{d(c_{2i} \rho_{2i} T_{2i})}{dt}$  и  $\frac{d(c_{n_i} \rho_{n_i} T_{n_i})}{dt}$

равны нулю и (I) превращается в систему нелинейных алгебраических уравнений

$$f(x, u) = 0, \quad (2)$$

где  $f$  - вектор-функция  $2n$ -размерности,  
 $x$  -  $(T_{21}, T_{22}, \dots, T_{2n}, T_{n1}, T_{n2}, \dots, T_{nn})$   $2n$ -компонентный вектор состояния,  
 $u$  -  $(T_{20}, \dots, T_{20n}, T_{n0}, \dots, T_{n0n})$   $2n$ -компонентный вектор управления.

Согласно фиг. 1а уравнениями связи между ячейками будут:

$$T_{ni} = T_{n0i+1}, \quad T_{2i} = T_{20i-1}.$$

Решение системы (2) дает установившиеся значения температур обратного газа и полукоска в каждой ячейке и на выходе из зоны теплообмена. Таким образом, мы получаем количественную характеристику теплового потока, поступающего в горячую камеру. При решении вопроса расширения области применения модели максимально использовались литературные данные об удельных теплоемкостях, коэффициенте теплопередачи и их зависимостях от параметров процесса. Коэффициент теплопередачи определен по уравнению Митюрева [4]. Удельная теплоемкость для газа принята  $c_2 = c_{20} = 0,29$  ккал/кг град С, для полукоска  $c_n = c_{n0} = 0,45$  ккал/кг.град С [5]. Плотность газа  $\rho_2 = \rho_{20} = 1,24$  кг/м<sup>3</sup>. Плотность полукоска  $\rho_n = \rho_{n0}$  изменялась в пределах 1100-1200 кг/м<sup>3</sup>. Объем  $i$ -ой ячейки  $v_i = \pi \cdot 1,45^2 \cdot 3,83$  л/л.

Система (2) решена методом Ньютона-Рафсона [6], алгоритм которого имеет вид:

$$x_{(k+1)} = x_k - \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_k^{-1} f(x, u), \quad (3)$$

где  $x_k$  - начальное приближение вектора состояния:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \begin{pmatrix} -\frac{u_{21} \rho_{21} c_{21}}{m v_1} - K(T_{n1}, T_{21}) & K(T_{n1}, T_{21}) & 0 & 0 & 0 \\ K(T_{n1}, T_{21}) & -\frac{u_{n1} \rho_{n1} c_{n1}}{(1-m)v_1} - K(T_{n1}, T_{21}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{u_{2n} \rho_{2n} c_{2n}}{m v_1} - K(T_{n1}, T_{2n}) & K(T_{n1}, T_{2n}) & 0 \\ 0 & 0 & K(T_{n1}, T_{2n}) - \frac{u_{nn} \rho_{nn} c_{nn}}{(1-m)v_1} - K(T_{n1}, T_{2n}) & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Исследование стационарного состояния зоны теплообмена проведено с помощью цифрового моделирования на ЭВМ "Минск-32". Входным параметрам  $u_1, u_2, \varphi_1$  придавались такие же значения, как и в балансовых испытаниях газогенератора в режиме без газификации полукокса [3].

В результате анализа решений системы (2) определено минимальное число ячеек  $n=3$ , аппроксимирующих зону теплообмена. Сходимость метода Ньютона-Рафсона достигается за 20 итераций. Температуры обратного газа на выходе из зоны при машинных расчетах определяются в пределах 450-600 °С, что хорошо согласуется с практическими данными.

### З а к л ю ч е н и е

Разработанная модель зоны газификации в режиме теплообмена в принципе правильно описывает происходящие в ней процессы и может быть применена при исследовании динамики и статики процесса термической переработки сланца в газогенераторах.

Число ячеек, аппроксимирующих зону теплообмена, равно трем, а размерность вектора состояния - 6, что значительно снижает объем вычислительных работ и способствует возможности применения модели для управления процессом.

Математическое описание зоны газификации удачно согласуется с описанием других узлов газогенератора, в частности, зоны полукоксования, что позволяет разработать единую модель всего газогенератора.

### Л и т е р а т у р а

И. Ефимов В.М., Волков Т.М., Пийк Э.Э., Роккс И.Х. Освоение режима полукоксования сланца в газогенераторах без газификации полукокса. - В кн. Добыча и переработка горючих сланцев, Л., "Недра", 1967, с. 79-89.

2. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena, John Wiley & Sons, 1961.

3. Аарна О., Каллас Ю., Крахт В. Математическая модель процесса полукоксования сланца в газогенераторах.

нераторе поперечного потока. - "Горючие сланцы", 1973, № 3, с. 18-26.

4. М и т р е в А.К. Труды ВНИИПС, вып. 7. М., Гостоптехиздат, 1959, с. 21.

5. С к р и н н и к о в а Г.Н., Ш е в к у н о в Н.Д. Теплофизические свойства сланцев и продуктов их термической переработки. - СССР, ВНИИНефтехим. Таллин, 1968, Симпозиум ООН, Секция II.

6. П о л а к Э. Численные методы оптимизации. М., "Мир", 1974, с. 57-60.

O. Aarna, A. Akselrod, G. Orlov

Mathematical Model of the Oil-shale  
Gas Generators Gasification Zone

Summary

Mathematical model of the cross-flow oil-shale gas generators gasification zone has been developed. This model is based on the heat transfer laws. A network of ideal mixing reactors has been used for modelling the gasification zone. Results of stationary state analysis are presented.

## С о д е р ж а н и е

1.	Л.М. Пикков. Диффузионные процессы в деформируемой среде. . . . .	3
2.	П.А. Тинт, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Характеристика передачи массы и импульса в полидисперсных аэрозолях. . . . .	9
3.	П.А. Тинт, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде. Процессы обмена при пневматическом диспергировании с последующим течением двухфазного потока. . . .	15
4.	Р.Р. Мунтер, Э.К. Сийрде. Моделирование прямо-точного ситчатого реактора. . . . .	25
5.	О.А. Аарна, Ю.И. Каллас, Э.Э. Уйбо. Система машинного расчета физико-химических свойств. . .	31
6.	Р.Л. Рейле, Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде. Математическая модель интегрального контакта при дистилляции с насыщенным водяным паром многокомпонентной смеси. . . . .	39
7.	Р.Л. Рейле, Ю.И. Каллас, Э.К. Сийрде. Математическая модель локальных потоков при дистилляции в присутствии инертного компонента. . . .	45
8.	Ю.А. Трууса, Х.Я. Саар, М.А. Вейдерма. Исследование получения двойного суперфосфата по камерно-поточной схеме из маардуских фосфоритов. . . . .	51
9.	М.Э. Пылдме, Ю.Х. Пылдме, Г.С. Борисова. Определение фосфата усовершенствованным методом дифференциальной фотоколориметрии. . . . .	59
10.	Э.Х. Арумээль, Х.О. Вильбок, Л.И. Пец. Концентрирование микроколичеств фосфора на коллекторах. . . . .	65
11.	К.Д. Хельп, А.К. Сийрде, Р.Э. Отт. Применение фторселективного электрода для потенциометрического определения фтора в фосфатном сырье. . .	71
12.	Р.Э. Отт. Об определении субмикромикроконцентрации свинца в воде методом атомной абсорбции. . . .	79

13. В.А. Калласт, Э.Я. Талиметс, М. Пальги. Изучение коррозионно-защитного действия галогенид-ионов в растворах серной кислоты. . . . . 85
14. О.А. Аарна, А.А. Аксельрод, Г.И. Орлов. Математическая модель зоны газификации в газогенераторе с поперечным потоком теплоносителя. . . . . 93



Таллинский политехнический институт. Труды ТПИ № 397.  
СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XI.  
Редактор Э. Аазамяэ. Технический редактор Л. Лоопер.  
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 9 дек. 1975 года.  
Подписано к печати 13 мая 1976 года. Бумага 60x90/16.  
Печ. д. 6,25+0,5,прил. Уч.-изд. л. 5,33. Тираж 350. МВ-01220.  
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскля, 2/9. Зак. № 550

Цена 53 коп.



Цена 53 коп.

84