TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 359

Сборник статей по

ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XXXV

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

ТАЛЛИН 1974

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 66.048

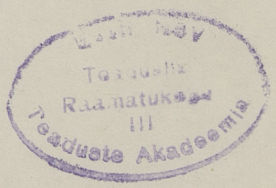
Сборник статей по

ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XXXУ

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

Таллин 1974



© ТПИ, Таллин, 1974

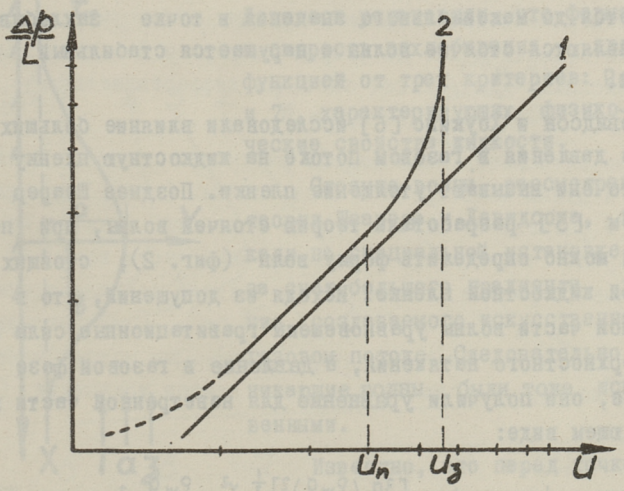
TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 532.59

А.А. Трейманн, Э.К. Сийрде

КРУПНЫЕ ВОЛНЫ ПРИ ДВУХФАЗНОМ ПРОТИВОТОЧНОМ ПЛЕНОЧНОМ ТЕЧЕНИИ

Волновое течение в пленочных колоннах привлекает внимание многих отечественных и зарубежных авторов [I - 3, 5, 6]. Объектом нашего исследования являлись крупные волны и их влияние на гидродинамику пленочной колонны. Под термином "крупные волны" мы подразумеваем волны, у которых амплитуда превышает не меньше чем в два-три раза среднюю толщину пленки. Одним из нерешенных вопросов является влияние крупных волн на такие показатели пленочной колонны, как перепад давления, скорость подвисания и захлебывания.



Фиг. 1. Перепад давления (Δp/L) в зависимости от линейной скорости газа (U).

На фиг. I изображена общая зависимость перепада давления от скорости газа в сухой колонне (кривая I) и в колонне с постоянной плотностью орошения (кривая 2) при противоточном пленочном течении. Скорость $u_п$ и $u_з$ являются точками подвисания и захлебывания колонны. Баттеруэрт в своей работе [4] показал, что при двухфазном течении перепад давления газового потока состоит из трех компонентов:

$$\Delta p_{об} = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3 , \qquad (I)$$

где Δp_1 – перепад давления от изменения количества движения, связанный с формой крупной волны;

Δp_2 – пьезометрический перепад давления;

Δp_3 – перепад давления от потери на трение.

Изменение количества движения в газовом потоке может быть вызвано изменением поперечного сечения потока или от изменения его плотности (испарение, конденсация и т.д.).

Над гребнями крупных волн уменьшается поперечное сечение, соответственно увеличивается скорость газовой фазы и уменьшается плотность газа. Этот компонент перепада давления в газовой фазе становится заметным в точке подвисания и увеличивается до максимального значения в точке захлебывания, где появляются стоячие волны и нарушается стабильный режим колонны.

Девидсон и Хоукинс [6] исследовали влияние больших градиентов давления в газовом потоке на жидкостную пленку и нашли, что они вызывают утолщение пленки. Позднее Шеарер с Девидсоном [5] разработали теорию стоячей волны, при помощи которой можно определить форму волн (фиг. 2), стоящих на падающей жидкостной пленке. Исходя из допущений, что в наветренной части волны уравновешены гравитационные силы и силы поверхностного натяжения, а давление в газовой фазе постоянное, они получили уравнение для наветренной части волны в следующем виде:

$$t = a + t_o - \left[\frac{3a}{2}\left(\frac{\rho_ж g}{T}\right)^2\right]^{\frac{1}{3}} \frac{x^2}{2} - \frac{\rho_ж g}{6T} x^3 . \qquad (2)$$

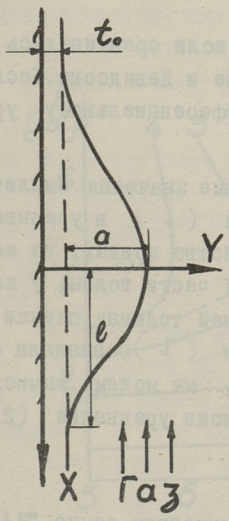
При рассмотрении подветренной части волны Шеарер и Девидсон учитывали кроме вышесказанных сил еще инерционные и вязкостные силы и вывели для этой части волны дифференциальное уравнение:

$$T\frac{d^3t}{dx^3}+\frac{\pi\rho_г u^2}{2l}\left(1+\frac{\pi t}{2l}\right)\frac{dt}{dx}+\rho_ж g-\frac{3\mu_ж Q}{t^3}+\frac{6}{5}\frac{\rho_ж Q}{t^3}\frac{dt}{dx}=0 \quad (3)$$

с начальными условиями при $x = 0$

$$t=a+t_o;\quad \frac{dt}{dx}=0;\quad \frac{d^2t}{dx^2}=-\left[\frac{3a}{2}\left(\frac{\rho_ж g}{T}\right)^2\right]^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Первый член в уравнении (3) характеризует влияние поверхностного натяжения, второй, третий и четвертый члены характеризуют соответственно инерционные, гравитационные и вязкостные силы, а последний член выражает скорость изменения количества движения. Решение этой системы уравнений (2, 3, 4) дает форму стоячей волны и условия её возникновения.



Фиг. 2. Параметры волны.

Анализом размерностей Шеарер и Девидсон установили, что форма волн и скорость захлебывания являются функцией от трех критериев: $Re_ж$, We и Z, характеризующих физико-химические свойства жидкости.

Стоячие волны, рассмотренные в теории Шеарера и Девидсона, возникали на специальной установке [5] за счет большого градиента давления, создаваемого искусственно в газовом потоке. Следовательно, возникающие волны были тоже искусственными.

Известно, что перед точками захлебывания в пленочных колоннах образуются стоячие волны. Поэтому Шеарер и Девидсон считали, что скорость, при которой амплитуда стоя-

чей волны начинает быстро увеличиваться, должна соответствовать скорости захлебывания в пленочных колоннах. Они сравнивали эти теоретические данные по скорости захлебывания с экспериментальными данными Уоллиса [9] и обнаружили положительное отклонение (10-80 %) для различных систем, что можно объяснить большими концевыми эффектами [10].

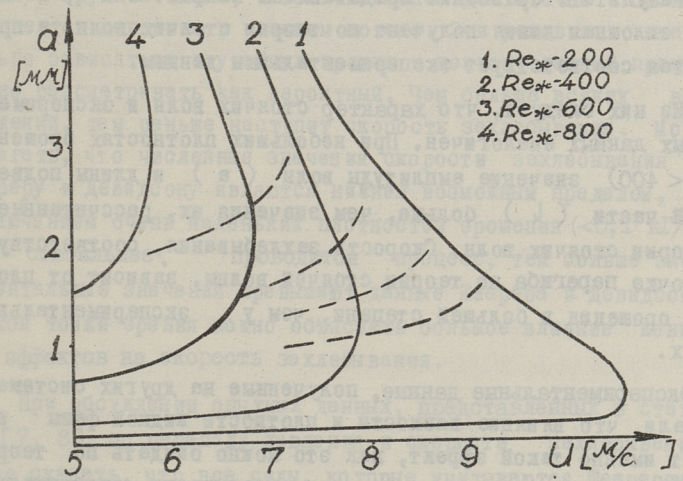
В связи с тем, что в пленочных колоннах стоячие волны образуются из движущихся крупных волн, мы попытались уточнить механизм их возникновения и влияние на перепад давления. При экспериментальном исследовании крупных волн мы использовали опытную установку, которая описана в статье [7]. Использованием длинных стабилизирующих частей для жидкости и газа мы пытались свести до минимума концевые эффекты. При исследовании характера волнового течения использовали опытные трубы различной длины и жидкости с различными физико-химическими свойствами: воду, гексан и растворы этилового спирта и глицерина. Профиль пленки сфотографировали и по полученным фотосъемкам определили амплитуду и длину крупных волн. При помощи киносъемки наблюдали скорость движения и возникновение крупных волн.

Экспериментальные профили крупных волн сравнивались с профилем стоячей волны по теории Шеарера и Девидсона. Последний вычислялся для условий опыта по дифференциальному уравнению (3) методом Рунге Кутта.*

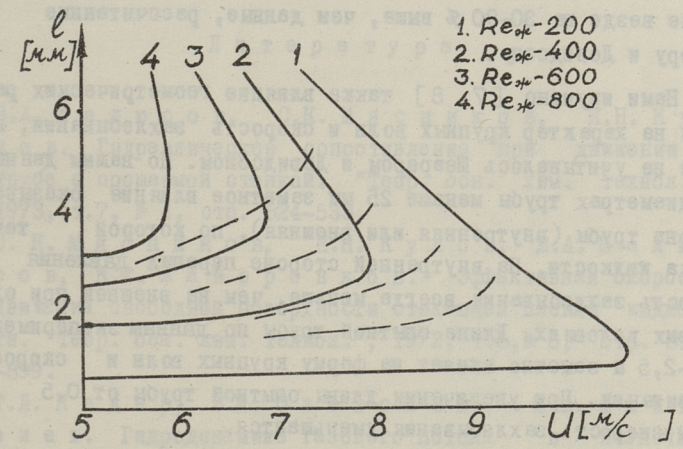
При вычислении были заданы различные значения амплитуды (a) и длины подветренной части волны (l) в уравнениях (3,4). В результате было получено семейство кривых, из которых выбрали такой профиль подветренной части волны, у которого точка перегиба находилась на средней толщине пленки по Нуссельту (t_o), а значения (x) и (l) совпадали с заданной точностью. Зная величину (a), мы можем вычислить форму наветренной части волны при помощи уравнения (2).

---

* Программа была составлена в алгоритмическом языке "МАЛГОЛ", вычисления проведены на ЭЦВМ "Минск-32".



Фиг. 3. Амплитуда волн (a) в зависимости от линейной скорости газа (u) для системы вода – воздух.



Фиг. 4. Длина подветренной части волны (l) в зависимости от линейной скорости газа (u) для системы вода – воздух.

Результаты сравнения представлены на фиг. 3 и 4, на которых сплошная линия получена по теории стоячих волн, а прерывистая соответствует экспериментальным данным.

Из них следует, что характер стоячих волн и экспериментальных данных аналогичен. При небольших плотностях орошения ($Re_{ж} < 400$) значение амплитуды волн (a) и длины подветренной части (l) больше, чем значения их, рассчитанные по теории стоячих волн. Скорость захлебывания, соответствующая точке перегиба по теории стоячей волны, зависит от плотности орошения в большей степени, чем у экспериментальных данных.

Экспериментальные данные, полученные на других системах, показали, что влияние вязкости и плотности жидкой фазы вызывает именно такой эффект, как это можно ожидать по теории стоячих волн. Экспериментальные и теоретически рассчитанные скорости захлебывания в системах, где жидкость имеет вязкость больше I сР и поверхностное натяжение выше 65 дин/см, при маленьких плотностях орошения (меньше 0,I кГ/м·с) почти совпадают. При больших плотностях орошения экспериментальные значения превышают теоретические до I00 %. В системах, где поверхностное натяжение меньше 30 дин/см, опытные данные везде на 30-90 % выше, чем данные, рассчитанные по Шеареру и Девидсону.

Нами изучено [7, 8] также влияние геометрических размеров на характер крупных волн и скорость захлебывания, которое не учитывалось Шеарером и Девидсоном. По нашим данным, при диаметрах трубы меньше 25 мм заметное влияние оказывает сторона трубы (внутренняя или внешняя), по которой течет пленка жидкости. На внутренней стороне перепад давления и скорость захлебывания всегда меньше, чем на внешней при одинаковых условиях. Длина опытной трубы по данным эксперимента до 2-2,5 м заметно влияет на форму крупных волн и скорость их движения. При увеличении длины опытной трубы от 0,5 до 2,5 м скорость захлебывания уменьшается.

В нижней части пленочных колонн крупные движущиеся волны в точке захлебывания становятся стоячими волнами. Для этого нужно возбуждение, вызывающее отрыв газового потока над

гребнем крупной волны, и возникновение достаточно больших градиентов давления в газовом потоке. Эти условия значительно зависят от случайных причин и поэтому данный процесс можно рассматривать как вероятный. Чем больше всяких возбуждений, тем раньше наступит скорость захлебывания. Можно полагать, что численные значения скорости захлебывания по Шеареру и Девидсону являются нижним возможным пределом, за исключением очень маленьких плотностей орошения (<0,I кГ/м·с). Чем стабильнее проводится процесс, тем больше экспериментальные значения превышают данные Шеарера и Девидсона. С этой точки зрения можно объяснить большое влияние концевых эффектов на скорость захлебывания.

При обсуждении опытных данных, представленных в статьях [7, 8] по перепаду давления и скорости захлебывания, можно сказать, что все силы, которые учитываются Шеарером и Девидсоном в уравнениях (2,3,4), влияют и на параметры крупных волн, возникающих в точке подвисания. В настоящее время не все инженерные уравнения по вычислению перепада давления в газовом потоке и скорости захлебывания учитывают влияние поверхностного натяжения и размеров колонн, что, как показано выше, является необходимым.

Литература

I. В.А. Малюсов, С.К. Мясников, Н.Н. Кулов. Гидравлическое сопротивление при движении в трубе с орошаемой стенкой. "Теор. осн. хим. технол.", I973, т.7, № 4, стр. 524-533.

2. С. К. Мясников, Н.Н. Кулов, В.А. Малюсов, Н.М. Жаворонков. Эффективная скорость движения свободной поверхности стекающей пленки жидкости. "Теор. осн. хим. технол.", I972, т.6,№ 6, стр. 893--899.

3. Т.Л. Кадер, В.М. Олевский, М.А. Дмитриев. Гидродинамика газового потока в пленочной трубчатой колонне при противоточном течении фаз. "Теор. осн. хим. технол.", I97I, т.5, № 2, стр. 259-266.

4. D. Butterworth, Two-phase gas-liquid pressure drop, "British Chem. Eng.", 1969, vol. 14, No.9, pp.89-92.

5. C.J. Shearer, J.F. Davidson. The investigation of a standing wave due to gas blowing upwards over a liquid film; its relation to flooding in wetted-wall columns. "J. Fluid. Mech.", 1965, vol. 22, part 2, pp.321-335.

6. J.F. Davidson, J.E. Howkins. Wave induction on a vertical water film by an accelerating airstream. "Proc. Roy. Soc.", 1957, vol.240, pp.29-41.

7. А.А. Трейманн, Э.К. Сийрде. О влиянии поверхностного натяжения на течение жидкостной пленки. "Тр. Таллинского политехн. ин-та", № 344, 1973, стр. 25-31.

8. А.А. Трейманн, Э.К. Сийрде. О влиянии волнообразования на скорость захлебывания в пленочных колоннах, "Тр. Таллинского политехн. ин-та", № 344, 1973, стр. 15-23.

9. G.B. Wallis. Flooding velocities for air and water in vertical tubes, "U.K.A.E.A., A.E.E.W.", 1961, R. 123.

10. R. Clift, C.L. Pritchard, R.M. Nedderman, The effect of viscosity on the flooding conditions in wetted wall columns, "Chem. Eng. Sci.", 1966, vol. 21, No. 1, pp. 87-95.

Обозначения

a - амплитуда волн

t_o - толщина пленки по Нуссельту

$\rho_ж$ - плотность жидкости

g - ускорение тяжести

T - поверхностное натяжение

l - длина подветренной части волны

$\rho_г$ - плотность газа

u - линейная скорость газа

$\mu_ж$ - динамическая вязкость жидкости

Q - плотность орошения

$Re_ж = \frac{4\rho_ж Q}{\mu_ж}$ - критерий Рейнольдса

$We = \frac{\rho_г u^2 t_o}{T}$ - критерий Вебера

$Z = \frac{T(\rho_ж/\mu_ж g)^{\frac{1}{3}}}{\mu_ж}$ - критерий физико-химических свойств жидкости.

A. Treimann, E. Siirde

Disturbance Waves in Countercurrent Film Flow

Summary

This paper describes the mechanism of flooding in a wetted wall column and the application of the theory of standing waves by Shearer and Davidson. The gas velocity for flooding is mainly a function from parameters of the disturbance waves, which are influenced by geometry of the wetted wall column.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 66.069.83

П.А. Тинт, Л.М. Пикков, Э.К. Сийрде

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ ЖИДКОЙ СТРУИ ПРОДОЛЬНЫМ ВОЗДУШНЫМ ПОТОКОМ

Распыление жидкости применяется во многих процессах химической технологии. Особое место занимает пневматическое распыление потоком контактируемого газа или пара, где в стадии интенсивного гидродинамического взаимодействия фаз коэффициенты тепло- и массоотдачи и градиенты движущих сил наивысшие. В таких процессах начальная стадия может занимать основную долю в общей эффективности.

Моделирование и расчет эффективности распылительных тепло- и массообменных аппаратов до настоящего времени базируется на эмпирике. Теория процессов переноса для отдельных капель изучена тщательно [1-2] , а для стадии образования межфазной поверхности она практически не изучена и ограничивается рассмотрением механизма дробления жидкости. Имеются теоретическое обоснование механизма распада свободной жидкой струи в неподвижном газе [3] , также исследования по разрушению отдельных капель [4-5] и жидкой струи продольным и поперечным газовым потоком высокой скорости [6] . Установлено, что в ходе дробления жидкой струи газовым потоком можно различить по крайней мере три стадии. Вначале на поверхности струи жидкости возникают небольшие возмущения в виде местных пульсаций. Под действием аэродинамических сил эти поверхностные возмущения развиваются дальше и из жидкости начинают вытягиваться жидкие пленки и нити, которые затем распадаются под действием поверхностного натяжения на отдельные капли. Продолжительность отдельных стадий разрушения капель в потоке газа изучена Майером [7] и Кочарко с сотрудниками [5] . Время τ_i [7] , необходимое для появле-

ния уноса первых частиц с омываемой газом поверхности капли, зависит от условий процесса

$$\tau_i = 45(\rho_t \nu_t^2 \mu_t)^{0,33}(\rho w^2)^{-1,33}. \qquad (I)$$

Время τ [5], необходимое для развития максимальной деформации и потери стабильности капли, может быть найдено по формуле

$$\tau = 2d\rho_t^{0,5}(\rho w^2)^{-0,5}, \qquad (2)$$

а время для полного раздробления капли

$$t \approx 2,5\tau. \qquad (3)$$

В аппаратах с пневматическими распылителями двухфазный поток образуется при разрушении сплошной струи жидкости, вытекающей из отверстия или насадки. Скорость газовой фазы при этом обычно бывает умеренная, чтобы не повышалось гидродинамическое сопротивление аппарата. Изучение механизма распыления жидкости в таких условиях и является задачей данной работы.

Опытная форсунка для наблюдения за процессом была изготовлена из стеклянного воздушного канала диаметром 25 мм и соосно вставленного в него металлического сопла диаметром отверстия 2,2 мм для прямоточной подачи жидкости. Опыты проводились с водой и водными растворами этилового спирта, растворами глицерина в воде и этиловом спирте. Пределы изменения параметров работы пневматической форсунки и физических свойств жидкостей приводятся в таблице I.

Таблица I

Характеристика гидродинамических и физических параметров распыления

Наименование параметра	Минимальное значение	Максимальное значение
I	2	3
Линейная скорость жидкости, вытекающей из сопла, м/с	0,44	I,49

I	2	3
Скорость воздуха в сечении канала, м/с	0	25
Плотность распыляемой жидкости, г/см^3	0,78	I,II7
Вязкость жидкости, спз	I,0	7,0
Поверхностное натяжение жидкости, дин/см	22,8	72,8



Фиг. 1 . Образование волн на поверхности жидкости (скорость воздуха 9,3 м/с).



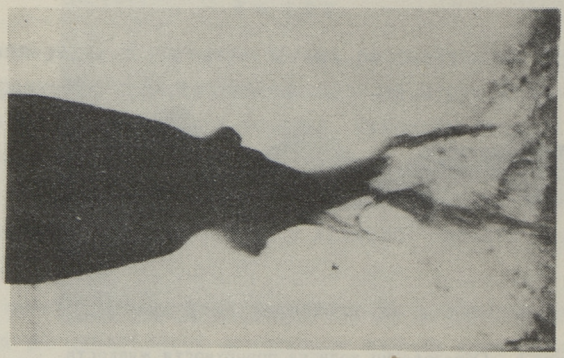
Фиг. 2. Расщепление струи (скорость воздуха 10,5 м/с).

Отдельные опыты при нулевой скорости воздуха проводились со скоростью жидкости до 4,3 м/с. Изучение процесса достигалось путем фотографирования при помощи импульсной лампы со временем вспышки I/5000 с .

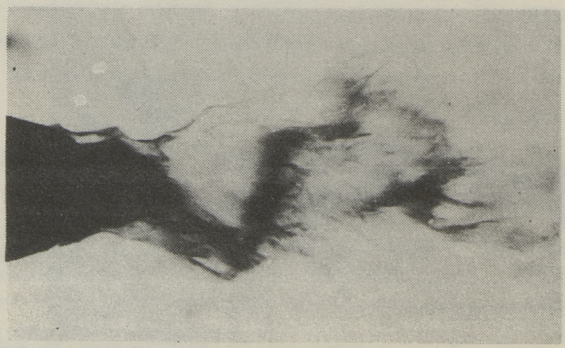
Анализ полученных снимков показал следующие механизмы разрушения:

I) образование волн - расщепление струи на крупные части - разрушение крупных частиц на более мелкие (фиг.I,2);

2) образование волн - отделение мелких частиц с гребней волн - образование пленки - разветвление пленки - разрушение пленки (фиг. 3,4).



Фиг. 3. Образование плёнки (скорость воздуха 12 м/с).

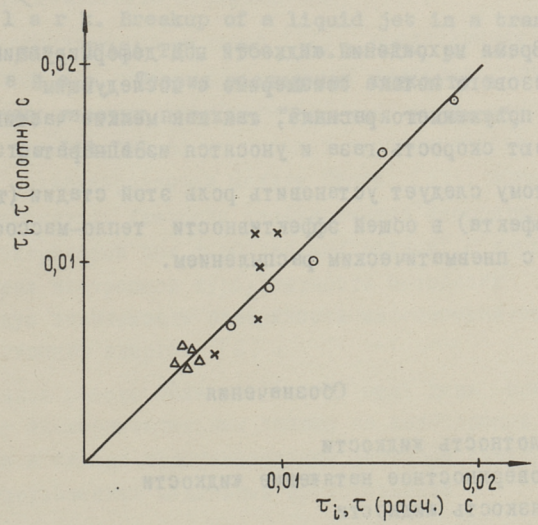


Фиг. 4. Разрушение плёнки (скорость воздуха 25,0 м/с).

Первый механизм распада, подобный распаду жидких струй в покоящемся воздухе, преобладает при малой линейной скорости воздуха (до 9-10 м/с). При скорости воздуха более 10 м/с преобладает второй механизм распада.

При дальнейшем увеличении скорости воздуха увеличивается скорость деформации жидкости и образующая пленка становится тоньше. Увеличение линейной скорости жидкости отодвигает границу механизмов распада в область более высоких скоростей воздуха.

Варьированием физических свойств жидкости было установлено, что увеличение как поверхностного натяжения, так и вязкости перемещает границу механизмов распыления в область более высокой скорости воздуха.



Фиг. 5. Корреляционная зависимость между опытными и рассчитанными значениями τ_i и τ:
o τ_i (при скорости воздуха 10,5 м/с)
× τ (" " " 15,5 м/с)
△ τ (" " " 25,0 м/с)

Принимая скорость нераздробленной струи близкой к скорости истечения жидкости из сопла, по длине невозмущенного и нераздробленного участка свободной струи было рассчитано время до наступления соответствующих фаз распыления. Оказалось возможным полученные результаты, аналогичные по смыслу τ_t и τ для отдельных капель, коррелировать соответствующими формулами (I) и (2), принимая d равным диаметру невозмущенной жидкой струи (фиг. 5).

Время до полного раздробления струи (3) в условиях эксперимента достигало значения 0,045 с.

На основе проведенного исследования механизма пневматического распыления жидкости можно предположить следующее:

I. Раздробление жидкости в потоке газа происходит вследствие разрушения и распада плёнки, поверхность которой соизмерима или больше общей поверхности полученного распыла.

2. Время нахождения жидкости под деформирующим воздействием газового потока соизмеримо с последующим временем контакта полученного распыла, так как мелкие частицы быстро приобретают скорость газа и уносятся из аппарата.

Поэтому следует установить роль этой стадии (т.н. концевого эффекта) в общей эффективности тепло-массообменного аппарата с пневматическим распылением.

Обозначения

ρ_t - плотность жидкости
ψ_t - поверхностное натяжение жидкости
μ_t - вязкость жидкости
ρ - плотность газа
w - скорость движения газа относительно жидкости
d - диаметр капли (струи)

Литература

1. Н.А. Фукс. Испарение и рост капель в газообразной среде. Изд. АН СССР, М., 1958.

2. D.R. Dickinson, W.R. Marshall. Jr. The rates of evaporation of sprays. "A.J.Ch.E. Journal", 1968, vol. 14, No. 4, pp. 541-552.
3. R.A. Castleman. The mechanisms of atomization of liquids. "Bureau of Standards Journal of Research", 1931, vol. 6, No. 3, pp. 369-376.
4. W.R. Lane. Shatter of drops in streams of air. "Ind. and Eng. Chem.", 1951, vol. 43, No. 6, pp. 1312-1317.
5. С.М. Кочарко, Б.Е. Гельфанд, С.А. Губин, А.А. Борисов. Динамика разрушения капель жидкости в газовом потоке. "ДАН СССР, Серия Математика-Физика", 1971, т. 198, № 1, стр. 71-73.
6. B.J. Clark. Breakup of a liquid jet in a transverse flow on gas. "NASA TN", 1964, No.D-2424, p. 46.
7. Е. Майер. Теория распыления жидкости в высокоскоростных газовых потоках. "Ракетная техника", 1961, № 12, стр. 143-146.

P. Tint, L. Pikkov, E. Siirde

Mechanism of Disintegration of a Liquid Jet in a Parallel Flow of Air

Summary

On the basis of a photographical analysis two different mechanisms of disintegration of a liquid jet in a parallel air flow have been determined. The mechanism depends on the relative velocity between the air and the liquid. A method for calculating the time of action of the air on the liquid jet has been developed.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 66.074.515.

Р.Р. Мунтер, Х.А. Лооритс, Э.Т. Лухакоодер

О МАССООТДАЧЕ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ В АБСОРБЕРЕ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Поведение газовых дисперсий в растворах электролитов заметно отличается от поведения их в чистых жидкостях [1,2]. Добавление неорганических солей к воде сильно уменьшает скорость коалесценции газовых пузырьков, почти не влияя на вязкость, плотность и поверхностное натяжение раствора. Указанное явление обусловлено возникновением электростатических сил на межфазовой поверхности.

Из многочисленных моделей [12] , предложенных для описания хемосорбции газа в турбулентной жидкости, особый интерес представляет модель Кинга [3] , которая основывается на теории Колмогорова об изотропной турбулентности [4] . Исходя из модифицированной модели Кинга [5] , можем теоретически рассчитать значения коэффициентов массоотдачи в растворах электролитов при турбулентном режиме. С другой стороны, теория изотропной турбулентности позволяет выводить обоснованную зависимость поверхности массообмена от плотности диссипации энергии [6] .

В данной работе была поставлена цель дать сравнительную оценку экспериментальным данным по хемосорбции кислорода воздуха в сильно турбулизованном растворе электролита на основе вышеуказанных модельных представлений.

Опытная аппаратура и методика

Опыты по хемосорбции проводились на системе с известной скоростью химической реакции: 0,5 М раствор сульфита

натрия – кислород воздуха в присутствии $I \cdot 10^{-3}$ М раствора катализатора ($CoSO_4$) [7] . Температура окисления поддерживалась постоянной (20 °С). В качестве механической мешалки использовалась разработанная нами высокоэффективная восьмилопастная коническая турбина [8] . Характеристика примененной аппаратуры и пределы опытов даны в таблице I.

Таблица I

Опытная аппаратура и пределы исследования

Параметр	Обозначение	Размерность	Значение
Диаметр аппарата	Д	м	0,23
Высота аппарата	Н	м	0,28
Диаметр мешалки	$d_м$	м	0,072
Число оборотов мешалки	n	об/мин	от 600 до 1800
Объем раствора	$V_ж$	$м^3$	0,012
Объемная скорость воздуха	G	$м^3/с$	$3 \cdot 10^{-4}$

При проведении опытов использовалась уже описанная нами в работе [9] методика, т.е. количество поглощенного кислорода определялось по изменению концентрации раствора йодометрическим методом. Мощность, потребляемая мешалкой, определялась по величине деформации пружинного динамометра с электрической передачей показаний. Результаты эксперимента обрабатывались следующим образом.

По изменению концентрации раствора сульфита в (гр/л·мин) определялись количество поглощенного кислорода М в (кмоль/с) и объемный коэффициент массопередачи K_{vap} в $\left(\frac{\text{кмоль} \cdot O_2}{м^3 \cdot с \cdot н/м^2}\right)$.

В качестве движущей силы принималось среднее логарифмическое из парциальных давлений кислорода воздуха при входе и выходе из аппарата. Исходя из уравнения аддитивности диффузионных сопротивлений, пренебрегая сопротивлением газовой фазы [7, 9] , выводились значения объемного коэффициента массоотдачи жидкости с учетом химической реакции $\beta'_ж \cdot a$:

$$\beta'_{ж} \cdot a = m_{ср} \cdot K_{vap} \ [c^{-1}], \qquad (I)$$

где $m_{ср} = I{,}58 \cdot I0^{8}\left[\frac{м^3 \cdot Н/м^2}{кмоль\ O_2}\right]$ – константа фазового равновесия;

a – удельная поверхность контакта $[м^2/м^3]$.

На основе количеств поглощенного кислорода M была рассчитана интегральная поверхность контакта A ($м^2$) по формуле [I0]:

$$M = A \cdot \frac{\bar{p}_{O_2}}{He\,RT}\sqrt{\frac{2}{3}K_2 \cdot D \cdot \frac{\bar{p}_{O_2}}{He\,RT}}, \qquad (2)$$

где $\bar{p}_{O_2}$ – логарифмическое среднее из парциальных давлений кислорода при входе и выходе из системы;

$He = 65$ (20 °C) – константа Генри;

$R = 8{,}3 \cdot I0^{3}\left[\frac{дж}{кмоль\ ^{o}К}\right]$ – газовая постоянная;

$K_2 = I{,}9 \cdot I0^{7}\left[\frac{м^3}{кмоль \cdot с}\right]$ – константа скорости химической реакции;

$D_{20^0} = I{,}6 \cdot I0^{-9}\ [м^2/с\ ]$ – коэффициент диффузии.

В результате деления значений интегральной поверхности контакта A на объем раствора $V_ж$ были получены значения удельной поверхности контакта $a = A/V_ж\ [м^2/м^3]$, которые позволяли определить истинный коэффициент массоотдачи жидкости

$$\beta'_{ж} = \frac{\beta'_{ж} \cdot a}{a}\ [м/с\ ].$$

Определенные экспериментальным путем значения $\beta'_{ж}$ сопоставлялись с рассчитанными по модифицированной модели Кинга [3, 5] значениями. Последние были определены, исходя из следующих теоретических соображений.

Принималось, что межфазовая поверхность непрерывно обновляется свежей жидкостью. Предполагалось, что перенос вещества осуществляется как турбулентной, так и молекулярной диффузией. Значения истинного коэффициента массоотдачи $\beta'_{ж}$ определялись по формуле [5]:

$$\beta'_{ж} = \psi \cdot (\alpha \cdot D^2)^{\frac{1}{3}} \quad [м/с], \qquad (3)$$

где ψ - безразмерный коэффициент массоотдачи, определяемый по графику в работе Кинга [3];

α - параметр, учитывающий влияние турбулентной диффузии на массоотдачу.

Для 0,5 М раствора Na_2SO_3 параметр α определяется по формуле [5]:

$$\alpha = 43{,}4 \cdot 10^5 \cdot P^{0{,}42} \left[\frac{I}{м \cdot с}\right], \qquad (4)$$

где P - плотность диссипации энергии $\left[\frac{кГм}{м^3 \cdot с}\right]$.

На основе значений удельной поверхности контакта и плотности диссипации энергии была выведена соответствующая степенная зависимость. Полученный показатель степени m оценивался с точки зрения теории изотропной турбулентности [4, II]. Согласно последней, при турбулентном перемешивании газа с жидкостью максимальный диаметр стабильных пузырей определяется следующей зависимостью:

$$d_п \sim \frac{\sigma^{0,6}}{P^{0,4} \cdot \rho_ж^{0,2}}, \qquad (5)$$

где σ - поверхностное натяжение;

$\rho_ж$ - плотность жидкости.

Учитывая, что поверхность контакта A пропорциональна диаметру пузырей $d_п$ во второй степени, а объем пространства смешения $V_ж$ в третьей степени, получим:

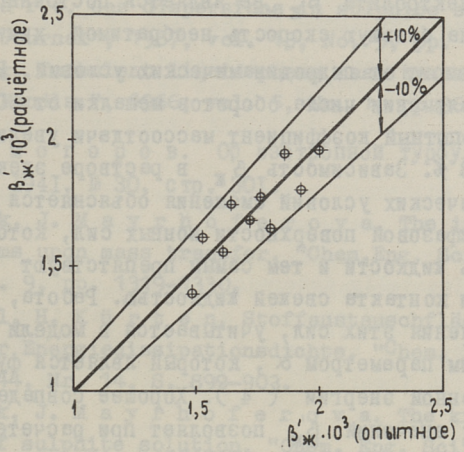
$$a = \frac{A}{V_ж} \sim \frac{d_п^2}{d_п^3} \sim d_п^{-1} \sim P^{0,4}. \qquad (6)$$

Таким образом, если во всех элементах объема реактора плотность диссипации энергии одинакова, то теоретически следует ожидать показатель степени в зависимости $a = f(P^m)$, $m = 0{,}4$.

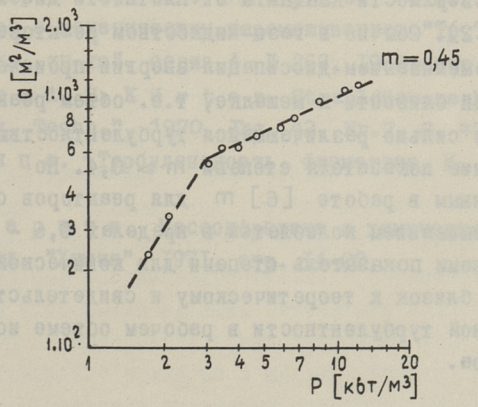
Результаты исследования

Опыты по хемосорбции кислорода воздуха в растворе сульфита натрия проводились в условиях сильной турбулизации сис-

темы (число оборотов мешалки изменялось от 600 до 1800 об/мин). Экспериментально определенные истинный коэффициент массоотдачи $\beta'_ж$ (I) и показатель степени m в зависимости $a = f(P^m)$ сопоставлялись с теоретическими значениями.



Фиг. 1. Корреляция опытных и расчетных значений истинного коэффициента массоотдачи $\beta'_ж$.



Фиг. 2. Зависимость удельной поверхности контакта a от плотности диссипации энергии P.

На фиг. I представлена корреляция экспериментально определенных значений истинного коэффициента массоотдачи $\beta'_ж$ с расчетными по модели Кинга. Расхождение не превышает - IO %. Истинный коэффициент массоотдачи при хемосорбции в растворе электролита $\beta'_ж$ не является постоянной величиной (несмотря на большую скорость необратимой химической реакции), а зависит от гидродинамических условий. В наших опытах при увеличении числа оборотов мешалки от 600 до I800 [об/мин] опытный коэффициент массоотдачи увеличивался примерно на 33 %. Зависимость $\beta'_ж$ в растворе электролита от гидродинамических условий смешения объясняется возникновением на межфазовой поверхности ионных сил, которые направлены вглубь жидкости и тем самым препятствуют обновлению поверхности контакта свежей жидкостью. Работа, необходимая для преодоления этих сил, учитывается в модели Кинга гидродинамическим параметром α, который является функцией от израсходованной энергии (4). Хорошее совпадение опытных и расчетных значений $\beta'_ж$ позволяет при расчете массоотдачи в абсорбере с турбинной мешалкой пользоваться выведенной по модели Кинга зависимостью (3).

Гидродинамическую картину смешения в исследованном абсорбере можно оценить, используя корреляционную зависимость удельной поверхности контакта от плотности диссипации энергии (фиг. 2). Обычно в газо-жидкостном реакторе с механическим перемешиванием диссипация энергии происходит в непосредственной близости к мешалке, т.е. объем реактора состоит из зон с сильно различающейся турбулентностью, вследствие чего значение показателя степени $m > 0,4$. По экспериментальным данным в работе [6] m для реакторов с механическим перемешиванием колеблется в пределах 0,6 - 0,7. Установленный нами показатель степени для конической турбины ($m = 0,45$) близок к теоретическому и свидетельствует о весьма однородной турбулентности в рабочем объеме исследованного абсорбера.

Литература

1. C.W. Foulk, J.N. Miller. An experimental investigation of air bubbles in electrolyte solutions, "Ind.Eng. Chem.", 1931, vol. 23, No. 9, pp. 1283-1286.
2. W.J. Howart. Gas dispersions in sulphite solutions, "A.J.Ch.E. Journal", 1967, vol. 13, No. 5, pp. 1007-1011.
3. J.C. King, Turbulent liquid-phase mass transfer, "Ind. Eng. Chem. Fundls.", 1966, vol. 5, No. 1, pp.360-365.
4. А.Н. Колмогоров. Об изотропной турбулентности. "ДАН СССР", 1941, № 30, стр. 301.
5. V. Linek, J. Mayrhoferova, The influence of surface films upon mass transfer, "Chem.Eng. Sci.", 1971, vol. 26, No. 9, pp. 1319-1330.
6. O. Nagel, H. Kürten. Stoffaustauschfläche als Funktion der Energiedissipationsdichte, "Chem. Ing. Techn.", 1972, Jhg. 44, Nr. 14, S. 899-903.
7. V. Linek, J. Mayrhoferova. The kinetics of oxidation of sulphite solution, "Chem. Eng. Sci", 1970, vol. 25, No. 8, pp. 787-800.
8. Х.А. Лооритс, Э.К. Сийрде. О технологической эффективности турбинных мешалок. "Тр.Таллинского политехн. ин-та", серия А, № 243, 1966, стр. 81.
9. Х.А. Лооритс, Э.К. Сийрде. О массопередаче в абсорбере с механическим перемешиванием. "Тр.Таллинского политехн. ин-та", серия А, № 263, 1968, стр. 3-11.
10. O. Nagerl, H. Kürten. Strahldüsenreaktoren, "Chem. Ing. Techn.", 1970, Jhg. 42, Nr.7, S. 474-478.
11. И.О. Хинце. Турбулентность. Физматгиз, М., 1963, стр. 350-406.
12. Дж. Астарита. Массопередача с химической реакцией. Изд. "Химия", 1971, стр. 14-20.

R. Munter, H. Loorits, E. Luhakooder

About Mass Transfer in the case of Chemisorption Mechanically Agitated Contactors

Summary

Experimentally determined values of the mass transfer coefficient K_L and exponent m in the relation $a \sim P^m$ (where a is the specific area and P dissipated power) have been compared with theoretically calculated ones.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

681.142:541.123

Ю.И. Каллас, Э.Э. Уйбо

О МЕТОДЕ ВИЛЬСОНА ДЛЯ РАСЧЕТА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ И ПАРОМ

Для математического моделирования процессов разделения смесей необходимы данные о равновесии между жидкостью и паром. В настоящей статье рассматриваются вопросы расчета равновесия конденсирующихся многокомпонентных смесей (МКС).

Методы расчета паро-жидкостного равновесия, базирующиеся только на свойствах чистых веществ, не имеют универсального характера. Они специализированы по характерным группам молекул и по концентрации [1,2]. Методы расчета равновесия МКС по данным о чистых компонентах и бинарных смесях дают хорошие результаты для широкого класса органических веществ. По данным работ [3,4,5,6] наилучшие результаты дает метод Вильсона, который и применён нами.

Программы для расчета равновесия составлены на языке МАЛГОЛ-72, исходя из алгоритмов, изложенных в монографии [4]. Первая программа предназначена для анализа экспериментального материала с целью определения параметров Вильсона. По существу это решение противоречивой системы нелинейных уравнений, где уравнений больше чем неизвестных. Система решена методом Пекама, для которого имеется стандартная процедура в языке МАЛГОЛ-72. Процедура решает систему путем минимизации среднеквадратического отклонения между расчетными и экспериментальными значениями общего давления. Время расчета параметров Вильсона для одной бинарной системы на ЭВМ "Минск-32" примерно 3 минуты. Вторая программа использует рассчитанные параметры Вильсона. По вектору состава жидкой фазы и давлению рассчитываются вектор состава паровой фазы и температура К - компонентной системы. Для решения соответствующей К уравнений с К неизвестными

необходим метод итерации. Время расчета на ЭВМ "Минск-32" примерно 10-15 секунд.

Таблица I

Параметры уравнения Вильсона и стандартные отклонения между расчетными и экспериментальными значениями общего давления

Компоненты		Паровая фаза неидеальная			Паровая фаза идеальная		
		Параметры Вильсона		$\sqrt{\frac{(P_{эп.}-P_{расч})^2}{N}}\times$	Параметры Вильсона		$\sqrt{\frac{(P_{эп.}-P_{расч})^2}{N}}\times$
I	2	$Л_{12}-Л_{11}$	$Л_{12}-Л_{22}$	×1000	$Л_{12}-Л_{11}$	$Л_{12}-Л_{22}$	×1000
Бензол	Ацетон	-187,95	546,89	2,40	102,07	277,07	17,6
	Этанол	181,58	1348,09	4,75	304,91	1406,46	6,7
	Этилбензол	-204,0	621,86	22,4			
	Н-Гексан	258,24	97,95	1,96	793,45	-255,66	16,8
	Метилциклопентан	241,70	41,84	2,22	494,50	-62,13	13,3
	Н-Пропанол	106,27	1280,94	15,2	124,60	1533,93	14,5
	Изопропанол	222,06		33,4	224,88	1397,51	22,5
	Н-Октан	153,31	258,26	5,95			
	Циклогексан	119,17	194,67	3,15	200,61	252,90	10,9
	Толуол	192,2	-158,54	2,75			
Толуол	Ацетон	-122,24	574,34	8,85	74,37	478,76	22,2
	Этанол	302,63	1289,14	7,16			
	Этилбензол	57,19	38,33	13,4			
	Циклогексан	153,70	55,32	5,12	608,65	-175,71	15,5
	Н-Гептан	153,62	131,33	1,82	556,57	-128,13	15,8
	Н-Октан	179,63	107,62	6,0			
	Изопропанол	295,12	775,45	8,4			
	Фенол	341,63	508,0	35,6			
	Фурфурол	-13,86	782,19	4,3			

Продолжение

Толуол	Метилциклогексан	I48,60	55,57	2,58	484,78	-I08,I3	I2,I
	Хлороформ	-87I,59	II48,28	6,70	-7I2,46	87I,03	I6,5
Этанол	Н-Гексан	2I84,69	328,36	7,65	239I,69	4I8,05	II,7
	Хлороформ	I748,04	-398,27	II,8	2075,I9	-345,96	3,5
	Метилциклопентан	2249,67	274,33	7,I5	2945,92	336,33	I2,7
	Циклогексан	2268,7I	290,24	2,7	2535,24	4I9,60	6,7
Циклогексан	Ацетон	742,98	57I,73	I5,7	II3I,26	556,93	I0,6
	Н-Гептан	-II8,I7	3I4,06	3,4	67,28	224,93	26,6
	Метилциклогексан	I776,82	-850,64	24,4	I594,35	-727,20	I8,4
	Метилциклопентан	-94,44	I42,I4	2,4	-24I,54	494,60	I3,0
	Н-Пропанол	I55,86	I794,49	9,6	I94,50	2I42,I8	9,3
	Изопропанол	I06,70	2I24,24	24,2	205,28	2353,6I	26,6
Ацетон	Хлороформ	8I,99	-446,0I	I4,6	286,99	-503,88	29,3
	Метанол	-I4I,24	546,23	3,52	-I68,77	752,49	9,3
	Изопропанол	I36,33	28I,70	4,8			
Н-Гексан	Н-Гептан	-370,55	662,0I	0,89			
	Н-Октан	-I84,60	346,47	I2,8			
	Н-Пентан	537,08	-3II,46	5,9			
	Хлороформ	I88,23	200,66	0,47	I86,36	3I9,45	6,9
Н-Гептан	Н-Октан	92,99	I3,98	4,82			
	Метилциклогексан	-262,40	334,2I	2,60	-407,7	8I2,I	I4,8

Фенол	Метилциклогексан	845,34	-37,I7	26,5

Таблица 2

Результаты расчетов равновесий жидкость-пар в многокомпонентных системах

Система	Паровая фаза неидеальная				Паровая фаза идеальная			
	Δy_i сред.	ΔT сред.	Δy_i макс.	ΔT макс.	Δy_i сред.	ΔT сред.	Δy_i макс.	ΔT макс.
Н-Гексан	0,0073		0,04I		0,0I76		0,056	
Метилциклопентан I7	0,0060		0,050		0,0079		0,059	
		0,22		0,62		0,86		2,2
Этанол	0,0080		0,0I8		0,0I60		0,056	
Бензол	0,0074		0,0I6		0,0086		0,024	
Бензол	0,0087		0,0I5		0,0I7		0,034	
Этанол 6	0,0056	0,20	0,0I7	0,3	0,0I4	0,56	0,028	0,74
Н-Гексан	0,0080		0,0I3		0,0I0		0,024	
Бензол	0,0024		0,0066		0,024		0,037	
Метилциклопентан I5	0,0025	0,28	0,0089	0,4	0,0I7	0,90	0,030	I,8
Н-Гексан	0,00I9		0,006I		0,0I7		0,044	
Бензол	0,0045		0,0I0		0,0I28		0,026	
Циклогексан I5	0,0047	0,09	0,009	0,I7	0,0I52	0,66	0,034	I,07
Метилциклопентан	0,0046		0,0I9		0,0092		0,020	
Бензол	0,0086		0,0I7		0,0I28		0,040	
Циклогексан I2	0,0075	0,29	0,023	0,70	0,0078	0,85	0,0I7	2,53
Этанол	0,0095		0,0I7		0,0II		0,026	
Циклогексан	0,004I		0,0I0		0,0I7I		0,035	
Н-Гептан II	0,0034	0,09	0,009	0,26	0,0I4	0,72	0,042	I,25
Толуол	0,0042		0,0I2		0,020		0,033	

Бензол		0,0147		0,029				
Циклогексан	7	0,0079	0,52	0,011	0,85			
Изопропанол		0,0175		0,035				
Ацетон		0,0130		0,047		0,0126		0,046	
Бензол	17	0,0105	0,55	0,021	1,4	0,0116	0,73	0,022	1,4
Циклогексан		0,0157		0,028		0,0154		0,040	
Н-Гептан		0,0071		0,013		0,016		0,031	
Метилциклогексан	11	0,0066	-	0,014	-	0,016	-	0,034	-
Толуол		0,0065		0,013		0,013		0,027	
Ацетон		0,0209		0,068		0,0176		0,052	
Хлороформ	10	0,0097	2,16	0,021	4,9	0,0096	1,58	0,024	2,9
Толуол		0,0276		0,060		0,0239		0,040	
Бензол		0,0825		0,157					
Толуол	6	0,0195	0,71	0,031	1,56				
Этилбензол		0,077		0,134					
Этанол		0,0086		0,021		0,0129		0,046	
Хлороформ	10	0,0096	0,57	0,028	1,47	0,0127	0,93	0,018	1,17
Н-Гексан		0,0086		0,018		0,0146		0,028	

Параметры Вильсона были определены для 41 бинарной системы, учитывая неидеальность паровой фазы и для 26 бинарных систем без учета неидеальности паровой фазы.* Экспериментальные данные о равновесии бинарных систем взяты из справочника [7]. Результаты расчетов приведены в таблице 1. Вычисленные параметры были использованы для расчета парожидкостного равновесия 3 и 4 компонентных систем (см. табл. 2, экспериментальные значения из справочника [7]).

* Уравнение Вильсона является решением строго термодинамического уравнения Гиббса-Дюгема, т.е. его можно использовать для термодинамического контроля равновесных данных. Критерием термодинамической совместимости является стандартное отклонение между расчетными и экспериментальными значениями общего давления.

По результатам наших расчетов можно сделать следующие выводы:

I) Если стандартное отклонение общего давления для каждой пары компонентов МКС меньше 0,0I ат, то среднее отклонение состава паровой фазы Δy_i (i = I...к) не более 0,0I мольной доли и среднее отклонение температуры ΔT не более 0,3 ^{0}К, т.е. точность удовлетворительная.

Если стандартное отклонение более 0,02 ат, то использовать такие экспериментальные данные не рекомендуется.

2) Учет неидеальности паровой фазы при низких давлениях дает некоторое повышение точности расчетов (см. табл.2).Исключением являются МКС, содержащие хлороформ и ацетон. Среднее отклонение расчетного состава паровой фазы от экспериментальных в случае учета неидеальности уменьшается от 0,0I6 мольных долей до 0,007, а отклонение температур от 0,82 ^{0}К до 0,42 ^{0}К. В точных экспериментальных исследованиях процессов разделения это может оказаться существенным.

Обозначения.

λ - параметры Вильсона
P - давление (атм)
T - температура (^{0}К)
y - мольная доля паровой фазы

Литература

I. J.L. Humphry, M. van Winkle. Different types of polar compounds as extractive solvents for hydrocarbon systems. Ind. Eng. Chem. Process Design., 7, 1968, p.581.

2. J.G. Helpinstill, M. van Winkle. Prediction of infinite dilution activity coefficient for polar-polar binary systems. Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 7, 1968, p. 213.

3. А.Г. Морачевский. Методы расчета равновесий между жидкостью и паром в многокомпонентных системах.ТОХТ, 3, I63 (I969), стр. I63-I80.

4. J.M. Prausnitz, C.A. Eckert, R.V. Orye, J.P. O'Connell, Computer calculations for multicomponent vapour-liquid equilibria. Prentice-Hall, INC.Englewood Cliffs, N.Y. 1967.

5. R.V. O r y e, J.M. P r a u s n i t z, Multicomponent equilibria with the Wilson equation. Ind. and Eng. Chem., 57, 1965, p. 18.

6. M.J. H o l m e s, M. van W i n k l e. Prediction of ternary vapour-liquid equilibria from binari data. Ind. and Eng. Chem., 62, 1970, p. 21A.

7. В.С. К о г а н, В.М. Ф р и д м а н, В.В. К а ф а р о в. Равновесие между жидкостью и паром. I,II ч. Изд. "Наука", М-Л., 1966.

J. Kallas, E. Uibo

Wilson Method for Multicomponent Vapour-Liquid Equilibrium Computation

Summary

Computer programs in MALGOL-72 for the calculation of Wilson parameters and prediction of a multicomponent equilibrium are discussed. Wilson parameters are estimated for 41 binary systems and the equilibrium for 14 multicomponent systems are obtained. Some conclusions on the precision of the method are given.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 661.632.11

М.А. Вейдерма, А.И. Ребане

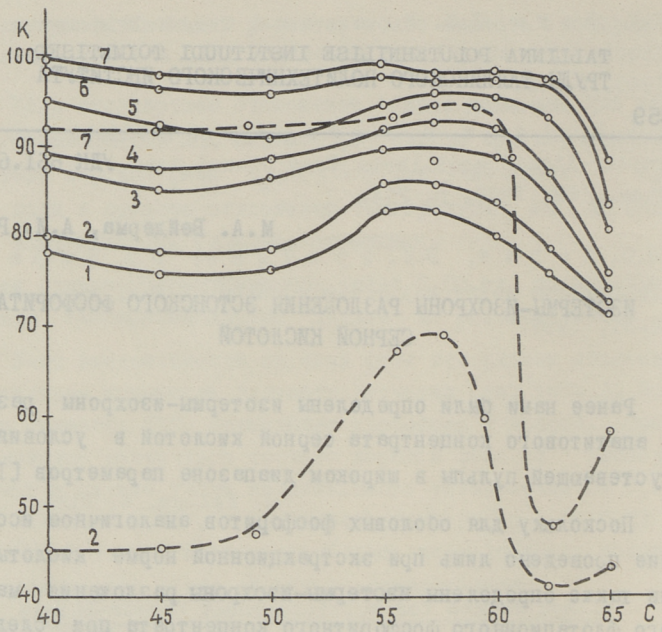
ИЗОТЕРМЫ-ИЗОХРОНЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭСТОНСКОГО ФОСФОРИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ранее нами были определены изотермы-изохроны разложения апатитового концентрата серной кислотой в условиях незагустевающей пульпы в широком диапазоне параметров [1].

Поскольку для оболовых фосфоритов аналогичное исследование проведено лишь при экстракционной норме кислоты [2], нами также определены изотермы-изохроны разложения маардуского флотационного фосфоритного концентрата при следующих значениях параметров процесса: концентрация серной кислоты - 40-65 %, норма кислоты - 110 и 125 % от стехиометрической для получения суперфосфата, температура - 75 и 90 °С. Разложение фосфорита проводилось в периодических условиях в течение 2 часов в термостатированном цилиндрическом реакторе объемом 700 мл при окружной скорости лопастной мешалки 2,3 м/с. Коэффициент разложения фосфорита в пульпе по водорастворимой P_2O_5 рассчитывали по данным анализа с применением магнезиального весового метода [3].

Исходный фосфорит содержал 31,3 % P_2O_5, 44,7 % CaO, 1,9 % Fe_2O_3, 0,6 % Al_2O_3, 3,9 % CO_2 и 3,0 % F. Гранулометрический состав: +160 мк - 9,7 %, -160+100 мк - 17,0 %, -100 +71 мк - 15,1 %, -71 мк - 58,2 %.

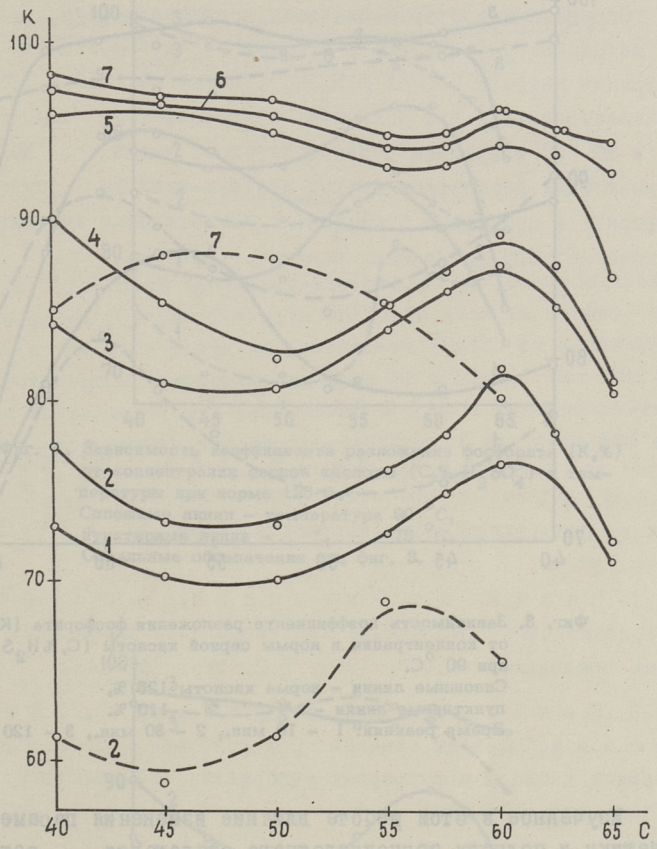
Изотермы-изохроны разложения фосфорита при 90 °С и нормах кислоты 110 и 125 % от стехиометрической приведены на фиг. 1 и 2. Ход кривых довольно сложен вследствие различия в свойствах кислоты в условиях кристаллизации сульфата кальция на частицах фосфата. В сравнении с результатами, полученными при разложении апатита, в данном случае достигается более глубокое и быстрое разложение сырья, а кривые разло-



Фиг. 1. Зависимость коэффициента разложения фосфорита (K,%) от концентрации серной кислоты (C,% H_2SO_4) при температуре 90 °C и норме кислоты 125 %.
Время реакции: 1 – 5 мин., 2 – 10 мин., 3 – 20 мин., 4 – 30 мин., 5 – 60 мин., 6 – 90 мин., 7 – 120 мин.
Пунктирная кривая – для апатита.

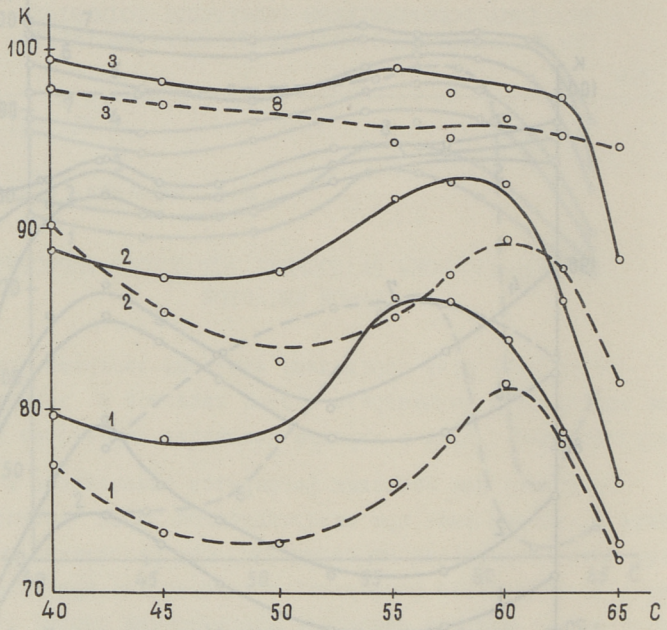
жения являются более плавными. При этом зона резкого падения коэффициента разложения передвигается в сторону более высоких концентраций кислоты.

Увеличение нормы кислоты от 110 до 125 % является наиболее эффективным при концентрациях кислоты 50-63 % (фиг.3), оптимальными концентрациями кислоты являются: при норме 110 % – около 60 %, при норме 125 % – 55-58 %. Таким образом, как и при разложении апатитового концентрата, с увеличением нормы кислоты оптимальная концентрация кислоты снижается. При концентрациях кислоты более 62-63 % увеличение ее нормы может ухудшать разложение фосфорита.



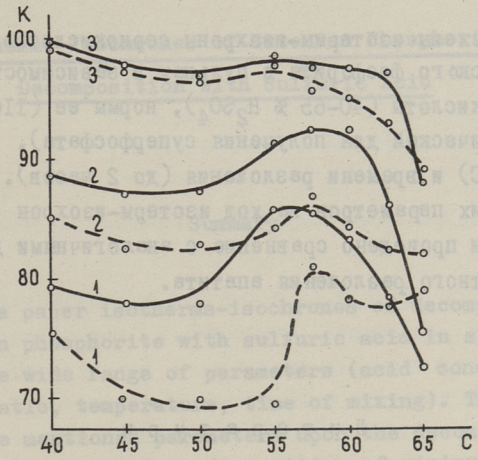
Фиг. 2. Зависимость коэффициента разложения фосфорита (K,%) от концентрации серной кислоты (C,% H_2SO_4) при температуре 90 °C и норме кислоты 110 %.
Обозначения см. фиг. 1.

Положительное влияние повышения температуры (фиг.4 и 5) является значительным в начальной стадии разложения фосфорита и при концентрациях кислоты менее 62-63 %. При длительном перемешивании (2 часа) влияние температуры на глубину разложения фосфорита является относительно небольшим.

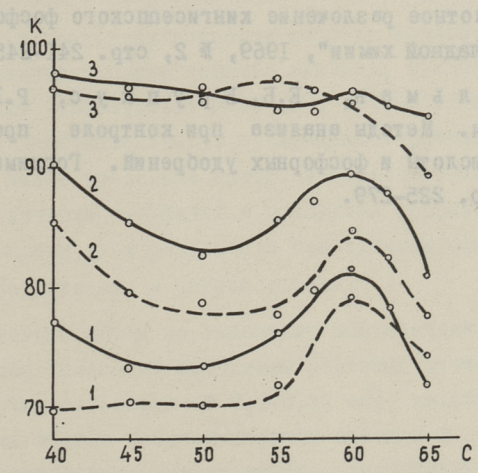


Фиг. 3. Зависимость коэффициента разложения фосфорита (K,%) от концентрации и нормы серной кислоты (C, % H_2SO_4) при 90 °C.
Сплошные линии – норма кислоты 125 %,
пунктирные линии – " " 110 %.
Время реакции: 1 – 10 мин., 2 – 30 мин., 3 – 120 мин.

Изученное в этой работе влияние изменения параметров на кинетику и полноту сернокислотного разложения эстонского фосфорита представляет интерес при выборе оптимальных условий для получения фосфорных удобрений и их полупродуктов из эстонских фосфоритов.



Фиг. 4. Зависимость коэффициента разложения фосфорита (K,%) от концентрации серной кислоты (C,% H_2SO_4) и температуры при норме 125 %.
Сплошные линии – температура 90 °C,
пунктирные линии – " 75 °C.
Остальные обозначения см. фиг. 3.



Фиг. 5. Зависимость коэффициента разложения фосфорита (K,%) от концентрации серной кислоты (C,% H_2SO_4) и температуры при норме 110 %.
Обозначения см. фиг. 4.

Выводы

Определены изотермы-изохроны сернокислотного разложения маардуского фосфорита в пульпах в зависимости от концентрации кислоты (40-65 % H_2SO_4), нормы ее (110 и 125 % от стехиометрической для получения суперфосфата), температуры (75 и 90 °С) и времени разложения (до 2 часов). Показано влияние этих параметров на ход изотерм-изохрон разложения фосфорита и проведено сравнение с аналогичными данными для сернокислотного разложения апатита.

Литература

1. М.А. Вейдерма, А.И. Ребане. Изотермы-изохроны разложения апатита серной кислотой. Тр. Таллинского политехнического института, Серия А, № 319, 1972, стр. 87-96.
2. М.Е. Позин, Д.Ф. Жильцова, А.А. Нарет. Сернокислотное разложение кингисеппского фосфорита."Журнал прикладной химии", 1969, № 2, стр. 241-245.
3. Ф.Н. Кельман, Е.Б. Бруцкус, Р.Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Госхимиздат, М., 1963, стр. 225-279.

M. Veiderma, A. Rebane

Isotherms-Isochrones of Estonian Phosphorite Decomposition with Sulfuric Acid

Summary

In this paper isotherms-isochrones of decomposition of the Estonian phosphorite with sulfuric acid in slurry are given in the wide range of parameters (acid concentration, acid rock ratio, temperature, time of mixing). The influence of the above mentioned parameters upon the decomposition degree of phosphorite and on disposition of minimums and maximums of isotherms-isochrones has been determined.

Выводы

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 620.193.4

Л.М. Унт, Х.О. Вильбок, Э.Я. Талиметс

О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СУЛЬФИДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Из опубликованных ранее работ [1,2,3,4] по исследованию коррозии стали под воздействием сульфатов выяснилось, что одним из компонентов в продуктах коррозии являются сульфиды. Результаты опытов, проведенных в пределах температур 650 — 900 °С в атмосфере аргона [1,2], показывают, что сульфатная сера сульфатов (K_2SO_4, Na_2SO_4, $CaSO_4$) почти полностью восстанавливается в сульфиды под воздействием железа. В настоящей работе представлены результаты исследований высокотемпературной коррозии стали под воздействием диоксида серы в зависимости от температуры в присутствии хлоридов щелочных металлов и золы горючих сланцев.

Так как в продуктах коррозии металла котлов, работающих на пылевидном топливе горючих сланцев, сульфидов (FeS, FeS_2) найдено относительно мало [5], возникает вопрос, происходит ли в действительности сульфидная коррозия? Если происходит, то какие вторичные процессы обусловливают содержание малых количеств сульфидов в продуктах коррозии. Ответы на данные вопросы дают результаты проведённых опытов, которые тоже представлены в данной статье.

Коррозионные опыты по выяснению воздействия диоксида серы на железо проводили следующим образом: навески порошкообразного железа (зёрна Ø 0,2-0,32 мм), железа с хлоридом калия или железа с золой горючих сланцев в фарфоровых лодочках помещали в кварцевую трубку, вытесняли воздух диоксидом серы и затем помещали кварцевую трубку с лодочкой в трубчатую печь, нагретую до температуры опыта и в течение 2-12 часов выдерживали в атмосфере диоксида серы.

По окончании опыта определяли прирост массы - содержание сульфидов йодометрически, содержание сульфатов (в растворе после определения сульфидов) весовым методом, содержание дисульфидов (марказита и пирита) по количеству определённого весовым методом сульфата из раствора, полученного обработкой азотной кислотой остатка, непрореагировавшего с соляной кислотой при определении сульфида. Свободная сера, которая в ходе опыта конденсировалась на холодной части кварцевой трубки, выходящей из трубчатой печи, определяли сжиганием её в токе воздуха и количество образовавшегося диоксида серы определяли йодометрически.

Результаты опытов представлены на фиг. I и 2 и в таблице I.

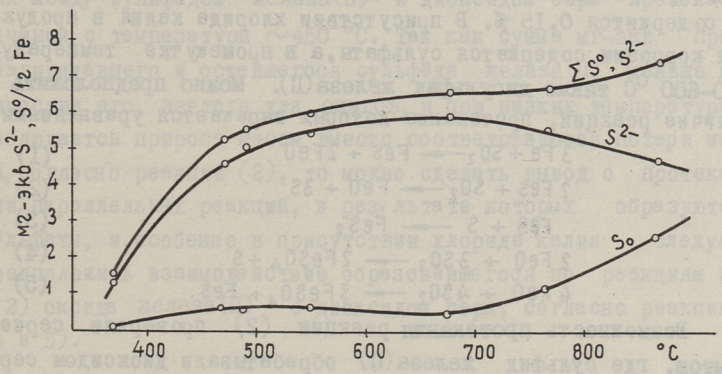
Таблица I

Коррозия железа в присутствии золы горючих сланцев в атмосфере SO_2

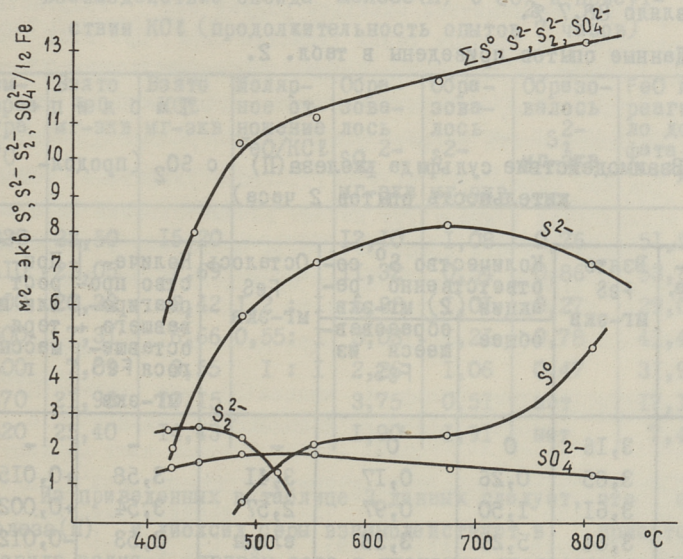
Температура, ^0C	Опыты, проведённые с непрокалённой золой			Опыты, проведённые с прокалённой при II50^0C золой		
	прирост массы в мг-экв SO_2	S^{2-} мг-экв	S^0 мг-экв	прирост массы в мг-экв SO_2	S^{2-} мг-экв	S^0 мг-экв
330	0,606	0,68	нет	-	-	-
370	-	-	-	I,6I3	I,6I8	нет
420	2,48	2,40	нет	-	-	-
475	4,39	3,52	0,6I	-	-	-
580	6,87	7,89	0,66	5,97	4,77	0,66
870	II,05	8,70	2,I3	9,I8	5,38	2,30

Примечание: продолжительность опытов 2 часа, данные рассчитаны на I г Fe.

Из данных, приведённых на фиг. I и 2 и в табл. I, следует, что сульфидная коррозия стали начинается при температуре около 300 ^0C и в присутствии хлорида калия протекает более интенсивно. Такой же вывод можно сделать и о коррозии



Фиг. 1 . Коррозия железа под воздействием SO_2.



Фиг. 2. Коррозия железа под воздействием SO_2 в присутствии KCl

в присутствии золы горючих сланцев, где в прокаленной золе хлориды присутствуют только в виде следов, в непрокалённой золе их содержится 0,I5 %. В присутствии хлорида калия в продуктах коррозии содержатся сульфаты, а в промежутке температур 300–600 °С также дисульфид железа(П). Можно предположить наличие реакций, протекание которых выражается уравнениями:

$$3\,Fe + SO_2 \longrightarrow FeS + 2\,FeO \qquad (I)$$

$$2\,FeS + SO_2 \longrightarrow FeO + 3S \qquad (2)$$

$$FeS + S \longrightarrow FeS_2 \qquad (3)$$

$$2\,FeO + 3SO_2 \longrightarrow 2\,FeSO_4 + S \qquad (4)$$

$$4\,FeO + 4SO_2 \longrightarrow 3\,FeSO_4 + FeS. \qquad (5)$$

Возможность протекания реакции (2) проверяли серией опытов, где сульфид железа(П) обрабатывали диоксидом серы с небольшой скоростью потока при различных температурах. Сульфид железа(П) приготовляли прокаливанием порошкообразного железа при температуре ~ 500 °С в токе сероводорода. В полученном продукте содержание сульфида железа(П) составляло 88,7 %.

Данные опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Взаимодействие сульфида железа(П) с SO_2 (продолжительность опытов 2 часа)

Температура, °С	Взято FeS мг-экв	Количество S^0 соответственно реакции (2) мг-экв		Осталось FeS мг-экв	Количество прореагировавшего + оставшегося FeS мг-экв	Прирост или потеря массы г
		общее	образовавшееся из FeS			
420	3,I6	0	0	-	-	-
470	3,65	0,26	0,I7	3,4I	3,58	+0,0I50
580	3,6I	I,50	0,97	2,57	3,54	+0,0025
870	3,84	5,29	3,53	следы	3,53	-0,0I27
580*	3,22	0,97	0,65	I,92	2,57	+0,0I08

* опыт проведён в присутствии хлорида калия.

Из данных, приведённых в таблице 2, следует, что реакция между сульфидом железа(II) и диоксидом серы протекает, начиная с температуры ~450 °С. Так как сумма мг-экв прореагировавшего и оставшегося сульфида железа(II) меньше количества его, взятого для опытов, и при низких температурах наблюдается прирост массы вместо соответствующей потери массы, согласно реакции (2), то можно сделать вывод о протекании параллельных реакций, в результате которых образуются сульфаты, и особенно в присутствии хлорида калия следует предположить взаимодействие образовавшегося по реакциям (1 и 2) оксида железа(II) с диоксидом серы, согласно реакциям (4 и 5).

Результаты опытов, проведённых для проверки возможности протекания предполагаемых реакций, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Взаимодействие оксида железо(II) с SO_2 в присутствии KCl (продолжительность опытов 7 часов)

Температура °С	Взято FeO мг-экв	Взято KCl мг-экв	Молярное отношение FeO/KCl	Образовалось SO_4^{2-} мг-экв	Образовалось S^{2-} мг-экв	Образовалось S_2^{2-} мг-экв	FeO прореагировало до сульфата %
320	23,50	15,20		12,10	1,08	0,76	51,5
410	21,05	7,69		11,32	0,54	0,86	53,8
500	20,32	8,42	1,2 : 1	5,88	1,01	0,27	29,0
500	7,31	6,66	0,55: 1	3,03	1,21	0,78	41,4
500	7,09	3,55	1 : 1	2,26	1,06	0,47	31,9
670	21,93	10,15		3,75	0,51	нет	17,1
820	25,40	14,43		1,90	1,91	нет	7,47

Из приведенных в таблице 3 данных следует, что оксид железа(II) и диоксид серы взаимодействуют в присутствии хлорида калия, причём сера в диоксиде диспропорционирует, образуя сульфаты и сульфиды, согласно уравнению (5). Выделение свободной серы и образование дисульфида при температурах 320-600 °С связано с реакциями (2, 3 и 4). Из опытов, проведенных при тех же температурах, но различных молярных

соотношениях хлорида калия и оксида железа(II), следует, что сульфата образуется тем больше, чем больше молярные отношения хлорида калия в системе. Сульфат железа(II) полностью разлагается при температуре выше 700 °С. По тому, что при 820 °С он присутствует в системе, можно сделать вывод об образовании термически устойчивого железо(II)-хлоросульфатного комплекса. Образовавшиеся хлоросульфатные комплексы имеют низкую температуру плавления. В опытах при 320 °С система спекалась и при более высоких температурах образовалась жидкая фаза.

Из аналогичных опытов, которые проводились только с оксидом железа(II), со смесями оксида железа(II) с сульфатом калия и оксида железа(III) с хлоридом калия, следует, что взаимодействия с диоксидом серы практически не наблюдается.

Проведённые опыты позволяют сделать вывод о том, что при коррозии металла котла хлориды щелочных металлов обусловливают разрушение защитной оксидной плёнки под воздействием содержащегося в дымовых газах диоксида серы. При этом образуются железо(II)-хлоросульфатные комплексы с низкой температурой плавления, которые способствуют прилипанию летучей золы на поверхность нагрева уже при температуре ~320 °С.

Так как образуются железо(II)-хлоросульфатные комплексы, исследовали температуру начала взаимодействия их с железом и механизм этого процесса. Опыты проводили в атмосфере диоксида углерода. Данные опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Взаимодействие сульфата железа(II) или железо(II)-хлоросульфатного комплекса с железом

Температура, °С / час	Взято $FeSO_4$ мг-экв	Взято KCl мг-экв	Взято Fe мг-экв	Образовалось S^{2-} мг-экв	Образовалось SO_2 мг-экв	$SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$ %
1	2	3	4	5	6	7
330/1	5,55	6,47	1,10	0,13	нет	2,31
490/1	5,59	6,72	1,17	3,96	нет	71,00
490/2	3,20	5,32	1,03	2,79	нет	87,00

1	2	3	4	5	6	7
490/I	5,30	-	I,25	2,70	0,67	5I,00
490/2	5,43	-	0,83	2,0I	0,9I	37,00
490/4	6,70	-	I,40	4,86	I,67	72,5

Из приведённых в таблице 4 данных следует, что сульфат железа(П) и железо(II)-хлоросульфатные комплексы действуют на железо, с точки зрения механизма сульфидной коррозии, уже начиная с температуры ~ 300 °С. В случае смеси сульфата железа(II) и хлорида калия жидкая фаза образуется уже при 330 °С, и так как в этом случае диоксид серы не выделяется, то из этого следует, что образующиеся при нагревании смеси комплексы термически устойчивы и должна непосредственно протекать реакция между сульфатной серой как окислителем и железом как восстановителем. Из опытных данных следует также, что чем больше масса железа (соответственно площадь) по отношению к массе сульфата железа(П), тем интенсивнее протекает процесс за это же время.

Из приведённых выше опытных данных можно сделать вывод об одной из причин присутствия относительно небольшого количества сульфидов в коррозионных продуктах на поверхностях нагрева котлоагрегатов, а именно: сульфиды, образовавшиеся в результате сульфидной коррозии, реагируют с диоксидом серы дымовых газов и образуется свободная сера. Свободная сера или уходит вместе с дымовыми газами, или взаимодействует с кислородом в зависимости от температуры и избытка воздуха, и образовавшийся диоксид серы снова участвует в коррозионном процессе.

В работающих котлоагрегатах металл котла находится в постоянном токе дымовых газов, содержащих диоксид углерода и водяные пары, вследствие чего можно предположить протекание следующих реакций

$$FeS + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2S \qquad (6)$$

$$K_2FeOS + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons K_2CO_3 + FeO + H_2S. \qquad (7)$$

В опытах, проведённых для проверки возможности протекания реакции (6), над сульфидом железа(П) пропускали

смесь диоксида углерода и водяных паров со скоростью 0,055 м/с в объёмном отношении I:I. Для получения указанного отношения выделяющийся из аппарата Киппа диоксид углерода барботировали через воду, нагретую до 90-92 °С.

Данные опытов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Взаимодействие сульфида железа(II) с водяными парами

Температура, °С / час	Взято FeS мг-экв	Выделилось H_2S мг-экв	Осталось FeS мг-экв
400/I	5,08	следы	-
580/I,5	7,85	2,I7	-
620/I	2,34	0,64	
+I		0,3I	
+I		0,I4	
+I		0,09I	
+I		0,056	
		Σ I,237	0,82I
800/I	3,22	2,25	
+I		0,44	
+I		0,I2	следы
		Σ 2,8I	

В таблице 6 приведены данные опытов, где над железом пропускали смесь диоксида углерода и водяных паров (I:I) с различными скоростями, содержащую 0,5-2,5 % диоксида серы. В этой же таблице приведены данные опытов, проведенных в присутствии железа и золы горючих сланцев или сульфата калия.

Из данных, представленных в таблице 5 и 6, следует, что при взаимодействии сульфидов с водяными парами выделяется сероводород. Реакция начинается с температуры ~400 °С, и чем выше температура, тем быстрее она протекает. Из данных таб-

Таблица 6

Сульфидная коррозия стали и улетучивание сероводорода с водяными парами

Температура °С / час	Система	Улетучилось H_2S мг-экв	Осталось S^{2-} мг-экв	Скорость пропускания смеси CO_2+H_2O м/с	Примечания
400/2	$Fe+CO_2+H_2O+SO_2$ (I %)	следы	0,I2	0,02I	
580/2	- " - $+SO_2$ (0,5%)	0,649	0,40	0,082	выделяется сера
580/2	- " - $+SO_2$ (2,5%)	0,470	I,52	0,02I	выделяется сера
870/2	- " - $+SO_2$ (I %)	0,690	0,64	0,02I	выделяется сера
580/2 x)	- " - $+SO_2$ (I %)	следы	2,32	0,02I	
545/2	$Fe+$зола(0,53мг-экв SO_4^{2-})	0,005	0,005	0,02I	
620/3	-"- (0,39мг-экв SO_4^{2-})	0,II	0,022	0,0I8	
800/3	-"- (0,55мг-экв SO_4^{2-})	0,I5	0,I5	0,0I8	
800/3	$Fe+K_2SO_4$(2,35мг-экв SO_4^{2-})	I,22	следы	0,0I8	

x) В этом опыте CO_2 барботировали через воду при температуре 20 °С.

лицы 6 следует, что сульфидная коррозия стали под действием диоксида серы или сульфатов является первичной реакцией и при взаимодействии сульфидов с водяными парами выделяется сероводород. В опытах с диоксидом серы выделяется сера, что обусловлено протеканием реакции

$$2\,H_2S + SO_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 3S,$$

вследствие чего количество определяемого в опытах улетучивающегося сероводорода меньше, чем сероводорода, образующегося в действительности. В какой степени образующийся сероводород или сера снова участвуют в коррозионном процессе, зависит от температуры металла котла и коэффициента избытка воздуха.

Литература

I. Б.К. Торпан, А.К. Сийрде, Э.К. Пийроя, Х.О. Вильбок. О высокотемпературной коррозии железа в присутствии сульфатов и хлоридов. Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 215, 1964, стр. 149-157.
2. Б.К. Торпан, А.К. Сийрде, Х.О. Вильбок. О высокотемпературной коррозии железа в присутствии некоторых сульфатов. Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 215, 1964, стр. 131-136.
3. Л. М. Унт. О высокотемпературной коррозии стали под воздействием сульфатов и золы сланцев в восстановительной атмосфере. Тр. Таллинского политехнического ин-та, серия А, № 303, 1971, стр. 97-103.
4. P.D. Miller, H.H. Krause, D.A. Vaughan, W.K. Boyd. The mechanism in high temperature corrosion in municipal incinerators. "Corrosion", USA, 1972, No. 7, pp. 274-281.
5. А.А. Отс. О процессах загрязнения топок при сжигании сланцев. Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 240, 1966, стр. 27-43.

L.Unt, H.Vilbok, E.Talimets

Über die sulfidische Hochtemperaturkorrosion der Stähle

Zusammenfassung

Es wurden bei Temperaturen 300-800°C Korrosionsprozesse der Stähle bei Anwesenheit von SO_2, SO_2 und Alkalichloriden, SO_2 und Brennschieferasche untersucht. Sulfidische Korrosion der Stähle beginnt bei 300°C. Bei Anwesenheit von Alkalichloriden entstehen bei Temperaturen 350-550°C auch Eisendisulfide und niedrigschmelzende Eisen(II)chlorosulfatokomplexe. Die entstehenden Sulfide bleiben nicht als Komponenten in den Korrosionsprodukten sonder reagieren weiter mit SO_2 und dem Wasserdampf, wobei Schwefel und Schwefelwasserstoff entstehen. Schwefel und Schwefelwasserstoff können wiederholt, je nach Temperatur und Sauerstoffgehalt der Rauchgase, korrodierend auf Stähle einwirken.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 543.257

А.Ю. Пиксарв, Х.Х. Хедреярв, А.Я. Ваарманн

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ В СЕЛЕНИДЕ КАДМИЯ С ПЛАТИНОВЫМ ВРАЩАЮЩИМСЯ ЭЛЕКТРОДОМ

Чувствительность фотосопротивлений, изготовленных из легированного хлорида селенида кадмия, зависит от содержания в нем хлорид-ионов. В связи с этим производство фотосопротивлений из CdSe , а также исследование их свойств требуют определения малых количеств хлорид-ионов.

Метод для определения малых количеств хлорид-ионов (от 2 до $1 \cdot 10^{-3}$%) в CdSe представлен И.П. Калинкиной и В.Б. Алесковским [1]. Х.Ю. Кокк, А.Л. Быстрицкий и В.Б. Алесковский [2] разработали метод для определения микро-количеств хлорид-ионов в микронавесках CdSe . В обоих названных методах необходимо при определении хлорид-ионов предварительно отделить их от соединений селена, что делает методы сложными и требующими времени. Авторы данной статьи в своей работе [3] показали неприменимость метода амперометрического титрования хлорид-ионов раствором $Hg_2(NO_3)_2$ на капельном ртутном электроде в присутствии селенистой кислоты, образующейся при реакции селенида кадмия с азотной кислотой.

В данной работе представляется аргентометрический амперометрический метод для титрования хлорид-ионов в присутствии селенистых соединений в сильно азотнокислой среде. Титрование проводится с платиновым вращающимся электродом. В этих условиях, как следует из приведенных ниже расчетов и из экспериментальной части работы, селенистая кислота мешающего действия на титрование не оказывает.

Произведения растворимости при 20 °C для AgCl и Ag_2SeO_3 соответственно равны [4]:

$L_{AgCl} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$ $L_{Ag_2SeO_3} = 9{,}8 \cdot 10^{-16}$

Концентрация SeO_3^{2-}-ионов в растворе зависит от общей концентрации селенистой кислоты и от кислотности среды. Константы диссоциации селенистой кислоты [5]

$$H_2SeO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSeO_3^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HSeO_3^-]}{[H_2SeO_3]} = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$HSeO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SeO_3^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][SeO_3^{2-}]}{[HSeO_3^-]} = 1 \cdot 10^{-8}.$$

Если общая концентрация S кислоты, одноименной с осадком, равна

$$S = [H_2SeO_3] + [HSeO_3^-] + [SeO_3^{2-}], \qquad (1)$$

то

$$[SeO_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 S}{K_1 K_2 + K_1[H^+] + [H^+]^2}. \qquad (2)$$

Осадок Ag_2SeO_3 начинает образовываться, если

$$[Ag^+] > \sqrt{\frac{L_{Ag_2SeO_3}(K_1 K_2 + K_1[H^+] + [H^+]^2)}{K_1 K_2 S}}. \qquad (3)$$

В случае использования навески 1 г CdSe и после растворения ее в окончательном объеме раствора, равном 20 мл, общая концентрация селенистой кислоты составляет S = 0,25 моль/л. В нейтральном растворе осаждение Ag_2SeO_3 начинается, соответственно формуле (3), если

$$[Ag^+] > \sqrt{\frac{9{,}8 \cdot 10^{-16}\ (4 \cdot 10^{-11} + 4 \cdot 10^{-10} + 1 \cdot 10^{-14})}{4 \cdot 10^{-11} \cdot 0{,}25}} =$$

$$= 2 \cdot 10^{-7}\ \text{г-ион/л}.$$

Концентрация Ag^+-ионов в эквивалентной точке титрования хлорид-ионов составляет:

$$[Ag^+] = \sqrt{L_{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-5}\ \text{г-ион/л}.$$

Следовательно, AgCl не осаждается селективно в нейтральной среде и титровать хлорид-ионов в присутствии селенит-ионов невозможно.

Зато в кислой среде, в которой $[H^+]$ = 1 г-ион/л, осадок Ag_2SeO_3 образуется согласно приведенному уравнению (3) только тогда, когда

$$[Ag^+] > 1 \cdot 10^{-2}\ \text{г-ион/л}.$$

Таким образом, если для титрования используют $AgNO_3$ с нормальностью не выше 0,01 н, осаждения Ag_2SeO_3 не происходит.

Экспериментальная часть

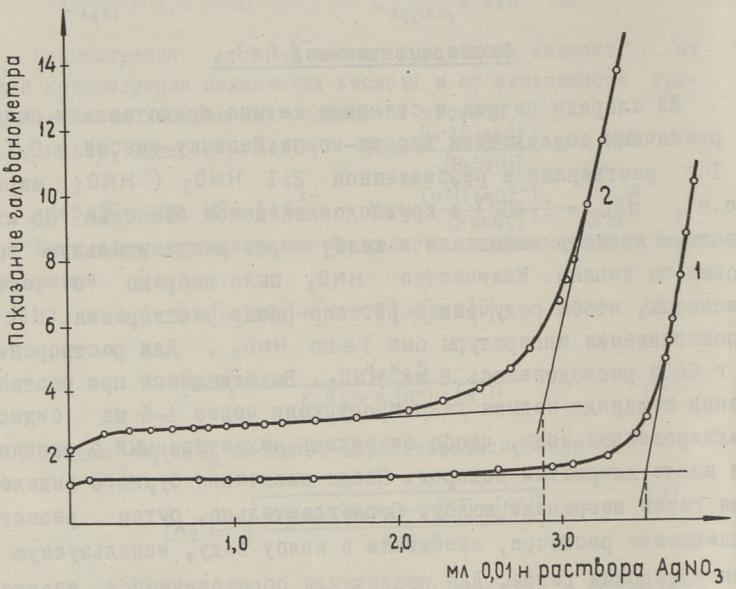
Из хлорида натрия и селенида кадмия приготовляли смеси с различным содержанием хлорид-ионов. Навеску смесей в 0,1 – 1 г растворяли в разбавленной 2:1 HNO_3 (HNO_3 марки "о.ч", $d_{15°C}$ = 1,422) в круглодонной колбе емкостью 35 мл. Азотную кислоту добавляли в колбу через разделительную воронку по каплям. Количество HNO_3 было выбрано с таким расчетом, чтобы полученный раствор после растворения CdSe и ополаскивания аппаратуры был 1 н по HNO_3. Для растворения 1 г CdSe расходовалось 8 мл HNO_3. Выделившиеся при растворении селенида кадмия газы пропускали через 4–6 мл бидистиллированной воды, чтобы задержать захватываемый с окислами азота хлористый водород. После окончания бурного выделения газов нагревали колбу. Последовательно, путем резкого охлаждения раствора, всасывали в колбу воду, используемую для абсорбции газов. Для разложения образовавшейся азотистой кислоты вводили через разделительную воронку несколько миллилитров 2 М раствора мочевины. Выделившийся при этом газообразный азот пропускали также через бидистиллированную воду. Колбу нагревали для окончания реакции.

К полученному раствору добавляли на каждые 10 мл 0,5-процентного раствора желатина и охлаждали раствор до комнатной температуры, а в случае малых содержаний хлорид-ионов – до 0 °С. Хлорид-ионы титровали 0,01 н или 0,005 н раствором $AgNO_3$ с платиновым электродом (диаметр 0,5 мм, длина 4 мм), вращающимся со скоростью 600 об/мин. Перед каждым опытом платиновый электрод промывали концентрированной азотной кислотой и ополаскивали бидистиллированной водой. В качестве электрода сравнения использовали ртутно-сульфатный электрод

$$Hg/Hg_2SO_4/\ H_2SO_4,\ 2\ н\ (м\text{-сульф.э.}).$$

При использовании каломельного электрода результаты могут быть повышенными, что обусловлено диффузией хлорид-ионов через агаровый гель в исследуемый раствор. На электроды накладывали внешнее напряжение

0,35 в, присоединяя платиновый электрод к отрицательному полюсу источника тока.



Фиг.1 . Кривые титрования хлорид-ионов раствором 0,01 н $AgNO_3$ в присутствии селенистых соединений. Температура 20 °С.
1 – разложены азотной кислотой 0,1016 г CdSe (сод. 1,23 % Cl^-) с конечным объемом раствора 35 мл.
2 – разложены азотной кислотой 1 ,0074 г CdSe (сод. 0,100 % Cl^-) с конечным объемом раствора 30 мл.

На фиг. I представлены кривые титрования для образцов, содержащих I,23 и 0,I00 % хлорид-ионов. Пробу для анализа брали в таком количестве, что концентрация хлорид-ионов в конечном объеме раствора составляла около 0,00I н. Титрование проводилось при комнатной температуре.

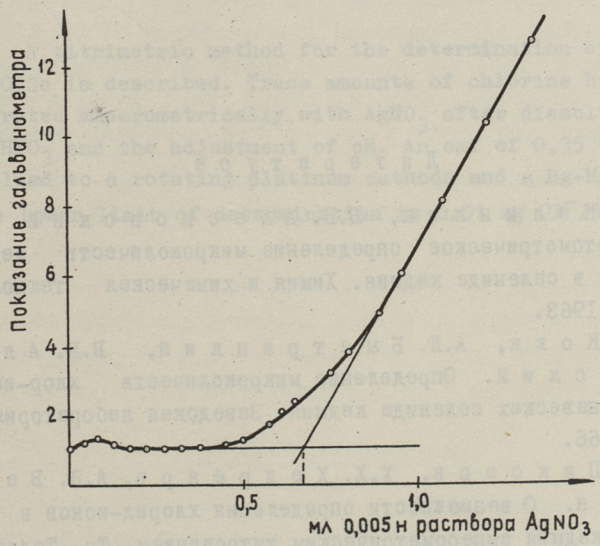
Несмотря на то, что содержание селенистых и кадмиевых соединений во второй пробе (фиг. I, кривая 2) примерно в десять раз больше, чем в первой (фиг. I, кривая I), кривые титрования в обоих случаях имеют почти одинаковый ход и имеют хорошо определяемые точки эквивалентности. Результаты титрования хорошо соответствуют действительным содержаниям хлорид-ионов в образцах (таблица I).

Таблица I

Определение хлорид-ионов в селениде кадмия

Введено Cl^- %	Число опытов	Среднее арифметическое, %	Дисперсия S^2	Точность $\pm \varepsilon_{0,95}$	Ошибка % отн.
I,23	8	I,22	$3,3\ I0^{-4}$	0,0I5	I,2
0,I00	6	0,I0I	$5,6\ I0^{-6}$	0,0023	2,3
0,0I26	6	0,0I24	$4,6\ I0^{-7}$	0,0007	5,7

Растворы, полученные при растворении селенида кадмия, содержащего хлорид-ионы в количестве сотых или тысячных долей от процента, титровали при 0 °С. В случае столь малых количеств хлорид-ионов нужно иметь в виду относительно большую растворимость хлорида серебра в воде при комнатной температуре. Растворимость хлорида серебра растет также по мере увеличения общей ионной силы раствора, что отражается



Фиг. 2. Кривая титрования хлорид-ионов раствором 0,005 н $AgNO_3$ в присутствии селенистых соединений при 0 °С. Разложены азотной кислотой 0,958 г CdSe (сод. 0,0126 % Cl^-) с конечным объемом 25 мл.

также на ходах кривых титрования (фиг. I). Растворимость хлорида серебра меньше при температуре 0 °С и поэтому оказывается возможным титрование растворов, в которых концентрация хлорид-ионов $I \cdot 10^{-4}$ г-ион/л и ниже (фиг. 2). При концентрациях хлорид-ионов ниже $5 \cdot 10^{-5}$н необходимо перед титрованием добавлять известное количество хлорид-ионов, а определяемую концентрацию рассчитывать по разности (метод добавки).

Выводы

Разработан аргентометрический амперометрический метод определения хлорид-ионов в селениде кадмия без предварительного отделения селенистых соединений. Хлорид-ионы титруют в сильнокислотной среде ($[H^+] = I$ г-ион/л) раствором нитрата серебра с платиновым вращающимся электродом. В качестве электрода сравнения применяется м-сульф.э. Приложенный на индикаторный электрод потенциал - 0,35 в (м-сульф.э.). Чувствительность метода 0,0I мг Cl^-/г CdSe.

Литература

I. И.П. Калинкин, В.Б. Алесковский. Спектрофотометрическое определение микроколичеств меди и хлора в селениде кадмия. Химия и химическая технология, 4,4, 1963.

2. Х.Ю. Кокк, А.Л. Быстрицкий, В.Б. Алесковский. Определение микроколичеств хлор-ионов в микронавесках селенида кадмия. Заводская лаборатория, 32, 4, 1966.

3. А.Ю. Пиксарв, Х.Х. Хедреярв, А.Я. Ваарманн. О возможности определения хлорид-ионов в селениде кадмия амперометрическим титрованием. Тр. Таллинского политехнического ин-та, № 323, 1972.

4. Stability constants of metal-ion complexes. The Chemical Society, London, 1964.

5. В.Г. Чухланцев, Г.П. Томашевский. Растворимость селенитов некоторых металлов. Журнал аналитической химии, I2,3, I957.

A. Piksarv, H. Hödrejärv, A.Vaarmann

Amperometric Titration of Chlorine Ions in Cadmium Selenide at a Rotating Platinum Electrode

Summary

A titrimetric method for the determination of chlorine in CdSe is described. Trace amounts of chlorine have been titrated amperometrically with $AgNO_3$ after dissolving CdSe in HNO_3 and the adjustment of pH. An emf of 0,35 volt was applied to a rotating platinum cathode and a $Hg-Hg_2SO_4$ anode. The lower limit of determination is 0.01 mg Cl^-/1 g CdSe.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 543.432:546.161

П.О. Луйга, Р.Г. Лийв, Р.Э. Отт,
А.К. Сийрде, К.Д. Хельп

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАНТАН-АЛИЗАРИН-КОМПЛЕКСАНА ПРИ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФТОРИДА В ВОЗДУХЕ И ГЛИНАХ

В последние годы для изучения загрязнённости окружающей среды фтористыми соединениями разработан ряд новых методов анализа. Однако использование таких методов, как применение селективных электродов, цирконий-эриохромцианинового комплекса и др., часто усложняется мешающими ионами и техническим оснащением лабораторий.

Определение фторида методом лантан-ализарин-комплексана (La/AC), разработанного Белчером и др. [1-3], до настоящего времени не потеряло своего значения, и разрабатываются варианты этого метода для использования их при определении микроколичеств фторида в окружающей среде [4,5].

Целью данной работы было достижение высокой чувствительности и воспроизводимости метода при определении фторида. Для этого было изучено влияние ряда факторов: соотношения лантана и ализаринкомплексана (АС), оптимальное количество буферного раствора, различные растворители и их концентрации, pH и влияние мешающих ионов. Измерения проводили в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

Методика исследования

При измерении использовали спектрофотометры фирмы Цейсс - в видимой области спектра „Specol" с 1 см стеклянными кюветами, в ультрафиолетовой области „Specord UV VIS" с 1 см кварцевыми кюветами.

Все растворы для анализа готовили так, как описано

Вестом и др. [5]. Только раствор АС готовили без буфера и АС синтезировали конденсацией по методу Манниха [I]. Чистоту синтезированного АС проверяли спектроскопически в видимой области спектра.

Раствор нитрата лантана(III) ($I \cdot 10^{-3}$ М): 0,0815 г оксида лантана обрабатывали минимальным количеством ~10-процентной азотной кислоты и разбавляли дистиллированной водой до 500 мл.

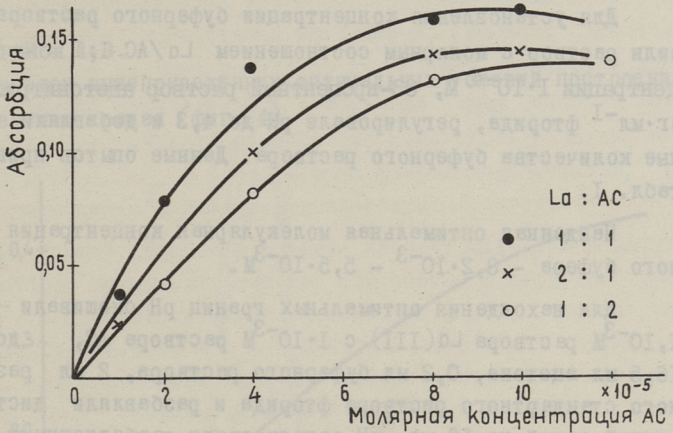
Раствор АС ($I \cdot 10^{-3}$М): к 0,2000 г ализаринкомплексана добавляли минимальное количество разбавленного гидроксида натрия и разбавляли дистиллированной водой до 500 мл.

Буферный раствор: 94 г ацетата натрия растворяли в дистиллированной воде, добавляли 168 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляли дистиллированной водой до 500 мл.

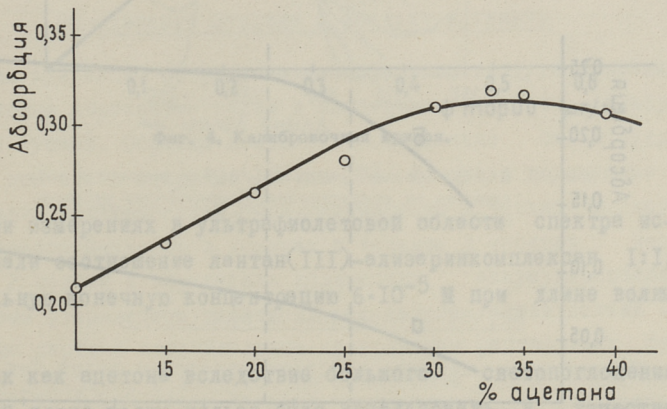
Стандартный раствор фторида: 0,1106 г фторида натрия растворяли в дистиллированной воде и разбавляли до 500 мл. Раствор содержал 100 $^{\mu г}$/мл фторида. Двадцатикратным разбавлением этого раствора получили рабочий раствор, содержащий 5 $^{\mu г}$/мл фторида.

Для нахождения оптимального молярного соотношения лантана(III) и АС брали La (III) и АС в различных количествах, добавляли 0,2 мл буферного раствора, 16,5 мл ацетонитрила, 2 мл разбавленного стандартного раствора и разбавляли водой до 50 мл. Оптическую плотность измеряли при 618 нм. Результаты опытов приведены на фиг. I. По фигуре видно, что оптимальное молярное соотношение La(III) и АС равно I:I, и их оптимальная концентрация в конечном растворе - $I \cdot 10^{-4}$М.

Исследуя различные растворители, такие как ацетон, ацетонитрил, метанол, этанол, пропанол, диоксан, диметилформамид, было найдено, что эффективность ацетона, ацетонитрила и диметилформамида примерно одинакова. Ацетон предпочтителен вследствие его доступности и низкой цены. Для нахождения оптимальной концентрации варьировали количество ацетона в растворе, содержащем La/АС в молярном соотношении I:I; 0,2 мл буферного раствора, 0,2 $^{\mu г}$/мл фторида и pH раствора доводили до 4,3.



Фиг. 1. Отношение концентраций растворов (La/AC) при 618 нм.



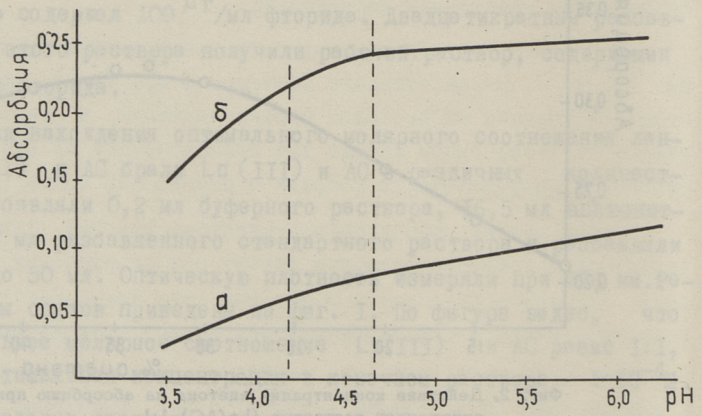
Фиг. 2. Действие концентрации ацетона на абсорбцию при отношениях растворов (La/AC) 1:1.

Данные опытов приведены на фиг. 2. По фигуре видно, что оптимальная концентрация ацетона - 33 %. Также выяснилось, что растворяющийся в воде органический растворитель способствует стабилизации окраски, окраска стабильна по истечении 20 минут и сохраняется 24 часа и более.

Для установления концентрации буферного раствора готовили раствор с молярным соотношением La/AC I:I конечной концентрации $I \cdot IO^{-4}$ М, 33-процентный раствор ацетонитрила, 0,2 $мг \cdot мл^{-I}$ фторида, регулировали pH до 4,3 и добавляли различные количества буферного раствора. Данные опытов приведены в табл. I.

Найденная оптимальная молекулярная концентрация ацетатного буфера - $8,2 \cdot IO^{-3}$ - $5,5 \cdot IO^{-3}$М.

Для нахождения оптимальных границ pH смешивали 5 мл I,IO^{-3}М раствора La(III) с $I \cdot IO^{-3}$М раствора AC, добавляли I6,5 мл ацетона, 0,2 мл буферного раствора, 2 мл разбавленного стандартного раствора фторида и разбавляли дистиллированной водой до 50 мл. pH регулировали разбавленными растворами HCI и NaOH. Данные опытов приведены на фиг. 3. По фигуре видно, что оптимальным является pH, равный 4,3.



Фиг. 3. Действие pH на абсорбцию а) пробный раствор, б) стандартный раствор.

Таким образом, оптимальными условиями являются следующие:

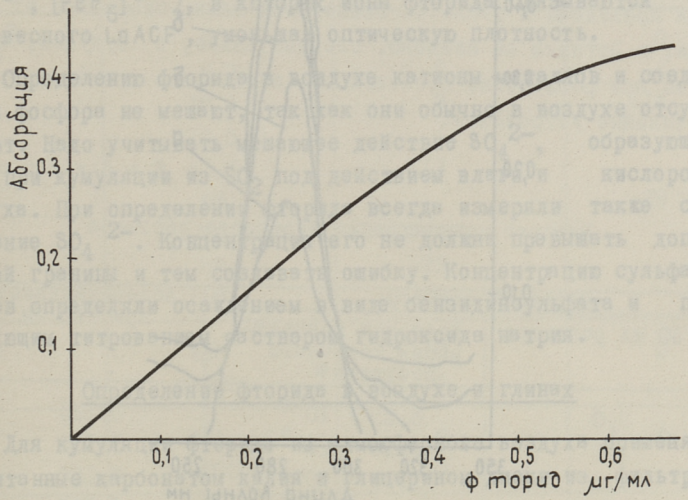
I. Молярные соотношения La (III) и AC - I:I и их конечная концентрация $I \cdot IO^{-4}$ М.

2. Концентрация буферного раствора в конечном растворе 5,50 - $8,25 \cdot IO^{-3}$ М в пересчёте на CH_3COONa.

3. Объёмная концентрация ацетона в конечном растворе 33 %.

4. pH - 4,3.

С учетом вышеприведенных оптимальных условий построена калибровочная кривая (фиг. 4).

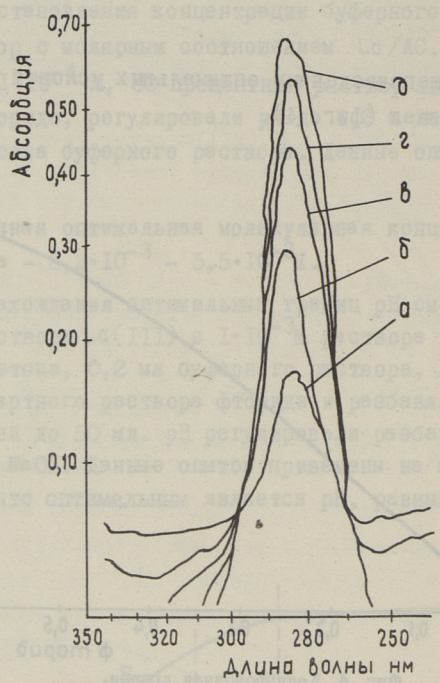


Фиг. 4. Калибровочная кривая.

При измерениях в ультрафиолетовой области спектра использовали соотношение лантан(III)-ализаринкомплексан I:I, оптимальную конечную концентрацию $6 \cdot 10^{-5}$ М при длине волны 280 нм.

Так как ацетона вследствие большого светопоглощения при этой длине волны нельзя было использовать, в качестве растворителя применяли метанол с конечной концентрацией 30 %, границы pH и концентрация буферного раствора оставлены без изменения.

Абсорбционные кривые (фиг. 5) получены при длинах волны 250-320 нм в пределах концентраций фторида 0,I-0,5 мг/мл.



Фиг. 5. Абсорбционные кривые (La/AC) - фторида в зависимости от концентрации. Концентрация фторида: а) 0,1 б) 0,2 в) 0,3 г) 0,4 д) 0,5 $\mu г$/мл.

Изучение влияния мешающих ионов

Исследовали мешающее действие некоторых ионов при определении фторида. Концентрация фторида равна 0,2$\mu г \cdot мл^{-1}$, оптическую плотность измеряли при 618 и 281 нм. Полученные данные приведены в табл. 2 и 3.

Из таблицы видно, что мешающие ионы могут создавать как положительную, так и отрицательную ошибку. Катионы обусловливают в основном положительную, а анионы - отрицательную ошибку, при этом ошибка тем больше, чем больше заряд иона. Al^{3+} и Fe^{3+} в малых концентрациях обусловливают положительную ошибку, в больших концентрациях - отрицательную ошибку.

Положительная ошибка этих ионов обусловлена очевидно тем, что с АС они образуют комплексные соединения, которые, действуя на АС, сдвигают равновесие в сторону большей оптической плотности. Причиной отрицательной ошибки при более высоких концентрациях можно считать образование комплексов (такик как $[AlF_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$), в которых ионы фторида связываются из равновесного LaACF, уменьшая оптическую плотность.

Определению фторида в воздухе катионы металлов и соединения фосфора не мешают, так как они обычно в воздухе отсутствуют. Надо учитывать мешающее действие SO_4^{2-}, образующегося при кумуляции из SO_2 под действием влаги и кислорода воздуха. При определении фторида всегда измеряли также содержание SO_4^{2-}. Концентрация его не должна превышать допустимой границы и тем создавать ошибку. Концентрацию сульфат-ионов определяли осаждением в виде бензидинсульфата и последующим титрованием раствором гидроксида натрия.

Определение фторида в воздухе и глинах

Для кумуляции фторида из атмосферного воздуха применяли пропитанные карбонатом калия и глицерином диски из фильтровальной бумаги. Образцы помещали в специально сконструированные для этого открытые домики [7]. Домики в количестве нескольких десятков штук были установлены в точках наблюдения. Образцы менялись в домиках в течение 3 месяцев через каждые 2 недели и определяли количество аккумулированного образцами фторида и сульфата. В результате исследований составлена карта с относительным содержанием растворимых фторидов и сульфитов в воздухе. По полученным данным были определены районы с повышенной концентрацией этих загрязнителей воздуха и обнаружены их источники. Одним из крупнейших загрязнителей воздушного бассейна г. Таллина фторидами оказался Химкомбинат Маарду. Значительно слабее загрязнены районы в окрестности Таллинского стекольного завода и Таллинского керамического завода.

Исследование причин выделения фторида на керамическом заводе показало, что фторид выделяется из глины как при высушивании (80 °С), так и при её обжиге – 120 г фторида в день в

пересчете на HF. Хотя абсолютные количества фторида невелики, и в настоящее время не загрязняют воздух выше установленных норм, представляют интерес возможности ликвидации фторида в отбросных газах. Имеются две возможности: использовать глину, свободную от летучих фторидов, или применять очистительное устройство. Данные анализов некоторых эстонских глин приведены в табл. 4. Видно, что глин, свободных от фторида, в Эстонии не найдено, следовательно, в будущем, особенно при расширении производств, необходимо применять очистительные устройства.

Таблица I

Влияние концентрации буферного раствора

Буферный раствор		Абсорбционность при 618 нм
мл/50 мл раствора	Молярная концентрация конечного раствора*	
3,0	$8,25 \cdot 10^{-2}$	0,125
2,0	$5,50 \cdot 10^{-2}$	0,135
1,0	$2,75 \cdot 10^{-2}$	0,150
0,5	$1,37 \cdot 10^{-2}$	0,155
0,3	$8,25 \cdot 10^{-3}$	0,160
0,2	$5,50 \cdot 10^{-3}$	0,160
0,1	$2,75 \cdot 10^{-3}$	0,140

* Рассчитано для ацетата натрия

Таблица 2

Действие мешающих ионов

Мешающий ион	Молярное соотношение	Изменение оптической плотности в %	
		618 нм	281 нм
1	2	3	4
SO_4^{2-}	28	0	0
	56	-3	-2
	112	-6	-10
SO_3^{2-}	160	0	-10
	320	0	-30

I	2	3	4
NO_2^-	58	0	0
NO_3^-	32000	0	
PO_4^{3-}	2,6	0	0
	5,3	0	-6
	I0,5	0	-I4
	I8,5	-6	
	44,5	-I3	
	53		-26
	74	-22	
	89	-28	
	I50	-I00	
Cl^-	450	0	0
	48000	0	
Na^+	435	0	0
	48000	0	
K^+	266	0	0
	32000	0	
NH_4^+	378	0	0
Mg^{2+}	8,4	0	
	25	+3	
	I00	+20	
Ca^{2+}	9,3	0	
	28	+2	
	97	+2I	

Таблица 3

Действие мешающих веществ

Мешающее вещество	Молярное соотношение	Изменение оптической плотности в % у 618 нм
$AlCl_3$	0,0055	+17
	0,011	+14
	0,022	+12
	0,044	+10
	0,11	+5
	0,22	+3
	0,44	-9
	0,66	-14
	1,1	-46
$FeCl_3$	0,28	+19
	0,46	+27
	0,92	+50
	1,9	+72
	2,8	+79
	4,6	+38
	9,2	+ 3
	28	- 5
	46	-12
	92	-20

Таблица 4*

Содержание фторида в эстонских глинах

Глина		Фторид в %
Кунда	Северная Эст.	0,141 ± 0,003 %
Тууди	Западная Эст.	0,062 ± 0,001 %
Пенийые	" "	0,092 ± 0 %
Юсу	Южная Эст.	0,096 ± 0,001 %

* Глины анализированы по методу Берцелиуса [6]. Конечное определение произведено по методу La/AC.

Литература

I. R. Belcher, M.A. Leonard, T.S. West. The preparation and analytical properties of NN-di(carboxymetyl) aminometyl derivatives of some hydroxyanthraquinones. J. Chem. Soc., London 1958, p. 2390.

2. R. Belcher, T.S. West, A study of the cerium^{III}-alizarin complexan-fluoride reaction. Talanta 1961, 8,p.853.

3. R. Belcher, T.S. West. A comparative study of some lathanon chelates of alizarin complexan as reagent for fluoride. Talanta 1961, 8, p. 863.

4. S.S. Yamamura, M.A. Wade, J.R. Sikes. Direct spectrophotometric fluoride determination. Anal. Chem. 34, 1962, 10, p. 1309.

5. P.W. West, G.R. Lyles, J.L. Miller. Spectrofotometric determination of atmospheric fluorides.Environ. Sci. Technol. 4, 1970, 6, p. 487.

6. В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. Изд. "Химия", М., 1966, стр. 1019-1023.

7. P. Luiga. Proceeding of the Third International Clear Air Congress, VDJ-Verlag, Düsseldorf 1973, S. C 130.

P. Luiga, R. Liiv, R. Ott, A. Siirde, K. Help

The Application of Lanthan-Alizarin Complexan for the Colorimetric Determination of Fluorides in Atmosphere and in Clays

Summary

The lanthan-alizarin complexan method for the determination of fluorides in atmosphere and in clays was investigated. Photocolorimetric measurements were made in both the visible and the ultraviolet region of the spectrum with spectrocolorimeter 'Specol' and with spectrophotometer 'Specord UV VIS'. Optimum conditions for using the lanthan-alizarin complexan method and the effect of diverse ions were determined.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 620.197.3.

Э.И. Рохумяги, М.Б. Фербер

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОРМОЖЕНИЯ КОРРОЗИИ ОБОРУДОВАНИЯ УСТАНОВОК МОНОЭТАНОЛАМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Для очистки газовых смесей от двуокиси углерода в качестве сорбента часто применяют 15-20 %-ные растворы моноэтаноламина (МЭА). Технологическая схема установок МЭА-очистки стандартная и опубликована в разных источниках [1,2]. Такой же способ для очистки конвертированного газа (CO_2-20,8; CO-3,5; H_2-56,5; N_2-18,5; CH_4-0,4 и Ar-0,3 об. %) от двуокиси углерода применяется на ЗАУ СПК им. В.И. Ленина "Кохтла-Ярве".

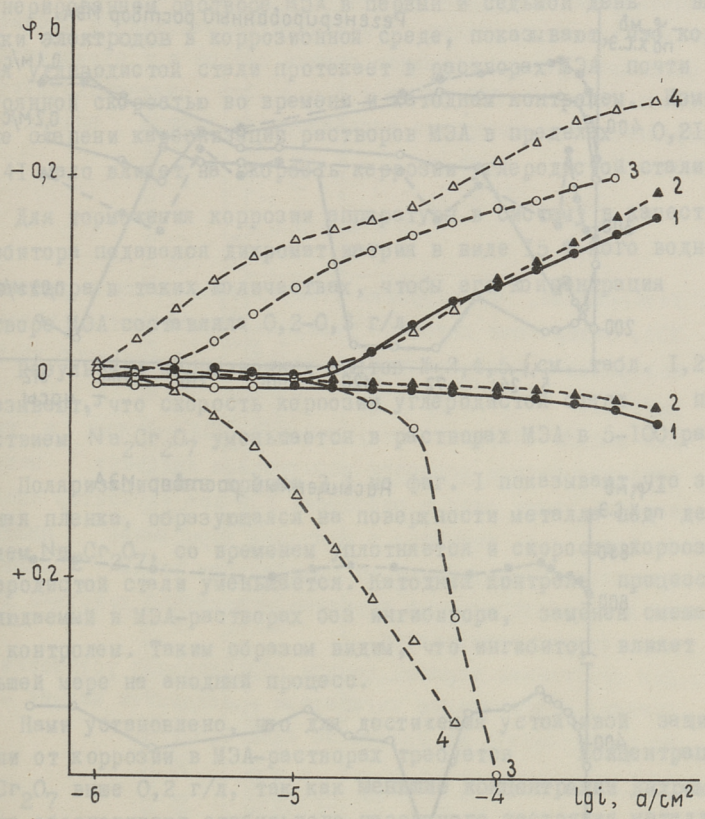
Несмотря на то, что МЭА сам по себе является ингибитором коррозии железа и углеродистой стали [3], растворы МЭА при очистке газов от CO_2 вызывают сильную коррозию оборудования, особенно в местах, где температура превышает 100 °С (десорберы, кипятильники и др.). Основными видами коррозии являются эрозия [4] и коррозионное растрескивание [5]; равномерная коррозия наблюдается в трубопроводах горячих регенерированного и насыщенного раствора МЭА [4]. Хотя этому вопросу в мировой литературе уделяется большое внимание, он остается пока не разрешенным. Основными причинами агрессивности МЭА-растворов считают наличие в них двуокиси углерода [1], продуктов окисления (муравьиной кислоты) и деградации МЭА (различных полиаминов, напр.гидроксиэтилэтиленамина) [2,6]. Для уменьшения коррозии оборудования разработаны некоторые технологические меры предосторожности. Например, не допускается контакт раствора МЭА с воздухом, проводится постоянная вакуум-разгонка раствора МЭА для удаления агрессивных компонентов [1,2] и т.д.

Одним из наиболее легко осуществимых способов защиты оборудования является применение ингибиторов коррозии [7-10]. В качестве последних рекомендуется применять ингибиторы пассивирующего типа, например, метаванадат натрия ($NaVO_3$) в концентрации 0,05-0,13 % [8]. Этот ингибитор не нашел широкого применения из-за дороговизны и дефицитности, а также из-за слабых ингибирующих свойств в промышленных условиях, как утверждают некоторые авторы [9].

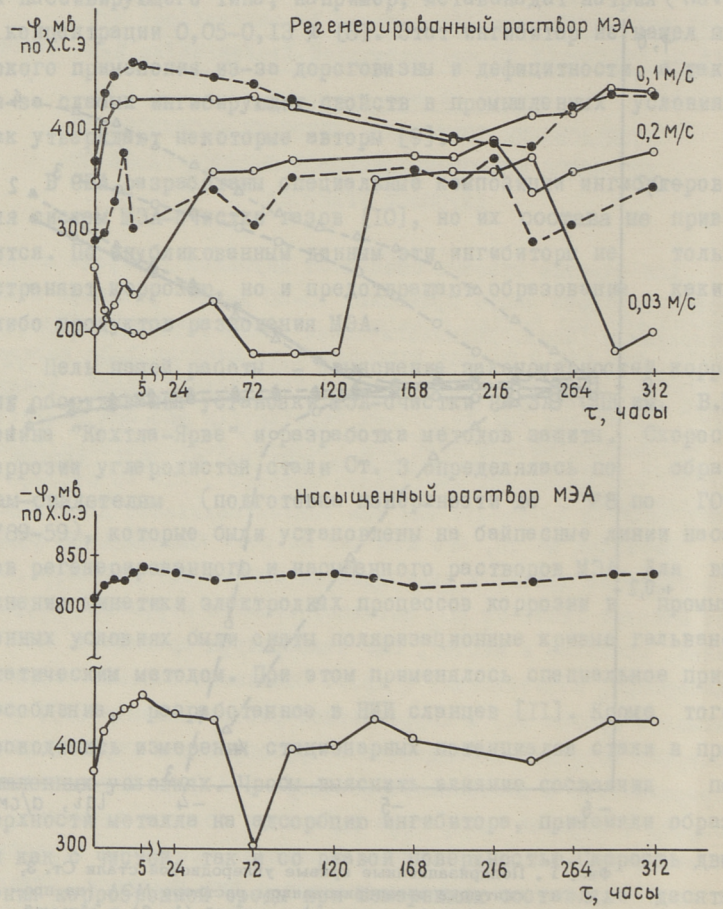
В США разработаны специальные композиции ингибиторов для систем МЭА-очистки газов [10], но их состава не приводится. По опубликованным данным эти ингибиторы не только устраняют коррозию, но и предотвращают образование каких-либо продуктов разложения МЭА.

Цель нашей работы - выяснение закономерностей коррозии оборудования установки МЭА-очистки на ЗАУ СПК им. В.И. Ленина "Кохтла-Ярве" и разработка методов защиты. Скорость коррозии углеродистой стали Ст. 3 определялась по образцам-свидетелям (подготовка поверхности до ▽8 по ГОСТ 2789-59), которые были установлены на байпасные линии насосов регенерированного и насыщенного растворов МЭА. Для выяснения кинетики электродных процессов коррозии в промышленных условиях были сняты поляризационные кривые гальваностатическим методом. При этом применялось специальное приспособление, разработанное в НИИ сланцев [11]. Кроме того, проводились измерения стационарных потенциалов стали в промышленных условиях. Чтобы выяснить влияние состояния поверхности металла на адсорбцию ингибитора, применяли образцы как с чистой, так и со ржавой поверхностью. Скорость движения коррозионной среды при измерениях составляла десятые доли м/с, температура при измерениях колебалась в пределах 55-65 °С (регенерированный раствор МЭА) и 45-55 °С (насыщенный раствор МЭА). Продолжительность отдельных опытов составляла 300-950 часов.

Результаты весовых испытаний показывают (табл. 1,2), что скорость коррозии углеродистой стали почти одинакова



Фиг. 1. Поляризационные кривые углеродистой стали Ст. 3, снятые в регенерированном растворе МЭА (на промышленной установке) в первый (1, 3) и седьмой (2, 4) день опыта: 1, 2 – без подачи ингибитора в систему, 3, 4 – при концентрации дихромата натрия 0,32 г/л.



Фиг. 2. Изменение стационарного потенциала (φ, мв) образцов из углеродистой стали Ст. 3 (— с очищенной до ▽ 8 поверхностью, --- со ржавой поверхностью) во времени (τ, часы) в регенрированном и насыщенном растворах МЭА, содержащих 0,2–0,5 г/л $Na_2Cr_2O_7$ при температуре 55–60 °С.

(0,35-0,39 мм/год) как в регенерированном, так и насыщенном растворе МЭА, причем коррозия имеет равномерный характер.

Поляризационные кривые (фиг. I, кривые I и 2), снятые в регенерированном растворе МЭА в первый и седьмой день выдержки электродов в коррозионной среде, показывают, что коррозия углеродистой стали протекает в растворах МЭА почти с постоянной скоростью во времени и катодным контролем. Изменение степени карбонизации растворов МЭА в пределах 0,2I - - 0,4I мало влияет на скорость коррозии углеродистой стали.

Для торможения коррозии аппаратуры в систему в качестве ингибитора подавался дихромат натрия в виде I5 %-ного водного раствора в таких количествах, чтобы его концентрация в растворе МЭА составляла 0,2-0,3 г/л.

Результаты коррозионных опытов № 3,4,5 (см. табл. I,2) показывают, что скорость коррозии углеродистой стали под действием $Na_2Cr_2O_7$ уменьшается в растворах МЭА в 5-I00 раз.

Поляризационные кривые 3,4 на фиг. I показывают, что защитная пленка, образующаяся на поверхности металла под действием $Na_2Cr_2O_7$, со временем уплотняется и скорость коррозии углеродистой стали уменьшается. Катодный контроль процесса, наблюдаемый в МЭА-растворах без ингибитора, заменен смешанным контролем. Таким образом видим, что ингибитор влияет в большей мере на анодный процесс.

Нами установлено, что для достижения устойчивой защиты стали от коррозии в МЭА-растворах требуется концентрация $Na_2Cr_2O_7$ выше 0,2 г/л, так как меньшие концентрации дихромата не обеспечивают стабильного пассивного состояния металла.

Изменение стационарного потенциала во времени показывает (фиг. 2), что в регенерированном растворе МЭА на образцах как со ржавой, так и с чистой поверхностью устанавливается потенциал одного порядка (при скорости движения среды 0,I м/с около 430 мв по х.с.э., при 0,2 м/с, - около 350 мв). Такой сравнительно низкий потенциал свидетельствует об адсорбции ингибитора как на ржавой, так и на чистой поверхности металла. Наблюдаемые резкие скачки потенциала в одну и

другую сторону свидетельствуют о каких-то процессах, протекающих на поверхности металла, а может быть, и о некоторой нестабильности защитной пленки.

Иная картина наблюдается в насыщенном растворе МЭА, где стационарный потенциал образцов с чистой поверхностью находится в тех же пределах, что и в регенерированном растворе, а потенциал ржавых образцов смещен сильно в отрицательную область (около - 800 мв по х.с.э.). Это свидетельствует о затрудненности адсорбции ингибитора на ржавой поверхности металла.

Выводы

1. Установлено, что коррозия углеродистой стали в растворах МЭА, содержащих двуокись углерода, протекает с катодным контролем и с постоянной скоростью во времени (0,35-0,39 мм/год).
2. Для защиты оборудования установки МЭА-очистки в качестве ингибитора коррозии испытывался дихромат натрия, который ведет себя в растворах МЭА как ингибитор анодного типа, т.е. вызывает в основном торможение анодного процесса. Образующаяся на поверхности стали защитная пленка уплотняется со временем и защитное действие дихромата натрия усиливается.
3. Для достижения хорошей защиты оборудования установки МЭА-очистки концентрацию ингибитора - дихромата натрия - надо поддерживать на уровне не ниже 0,3 г/л.

Таблица I

Результаты коррозионных испытаний углеродистой стали в регенерированном растворе МЭА без подачи и с подачей ингибитора ($Na_2 Cr_2 O_7$) в систему

№ опыта	Продолжительность опыта, час	Характеристика среды				Скорость коррозии, мм/год
		Молярное соотношение $\frac{CO_2}{МЭА}$	Смолистые вещества, г/л	Муравьиная кислота, г/л	$Na_2Cr_2O_7$, г/л	
I	330	0,24	9,65	0,2I	-	0,394
2	288	0,2I	9,00	0,2I	-	0,352
3	3I2	C,2I	8,75	0,3I	0,27	0,002
4	356	0,I9	9,70	0,35	0,30	0,070
5	960	0,2I	9,90	0,42	0,37	0,004

Таблица 2

Результаты коррозионных испытаний углеродистой стали в насыщенном растворе МЭА без подачи и с подачей ингибитора ($Na_2 Cr_2 O_7$) в систему

№ опыта	Продолжительность опыта, час	Характеристика среды				Скорость коррозии, мм/год
		Молярное соотношение $\frac{CO_2}{МЭА}$	Смолистые вещества, г/л	Муравьиная кислота г/л	$Na_2Cr_2O_7$, г/л	
I	330	0,400	9,65	0,2I	-	0,37I
2	288	0,400	9,00	0,2I	-	0,378
3	3I2	0,4I2	8,75	0,3I	0,27	0,005
4	336	0,403	9,70	0,35	0,30	0,I00
5	960	0,4I5	9,90	0,42	0,37	0,079

Литература

I. А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд. Очистка газа. Перевод с англ. Изд. "Недра", М., 1968, стр. 392.

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

3. А.И. Алцыбеева, С.З. Левин. Ингибиторы коррозии металлов. Изд. "Химия", Л., 1968, стр. 262.

4. В. Ф. Олисов. Эрозия и коррозия на установке очистки конвертированного газа от углекислоты растворами моноэтаноламина. Техническая и экономическая информация. Азотная промышленность, 1965, № 3, стр. 24.

5. И.Г. Гречко. Коррозия углеродистой стали в растворах моноэтаноламина. Оборудование, его эксплуатация, ремонт и защита от коррозии в химической промышленности. 1972, № 1, стр. 17.

6. E.N. Hawkes, B.F. Mago, Stop monoethanolamine CO_2 unit corrosion. Hydrocarbon Process, 1971, VIII, 50, No.8, p. 109.

7. А.Н. Калягина. Определение ингибирующего действия различных веществ на коррозию углеродистой стали в растворе моноэтаноламина. Техническая и экономическая информация. Азотная промышленность, 1966, № 3, стр. 75.

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

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

10. Новый замедлитель коррозии снижает издержки производства. Инженер - нефтянник, 1971, № 10, стр. 7.

11. Р.Э. Метсик, Х.Р. Тюрксон, Э.И. Рохумяги. Метод исследования коррозии в промышленных аппаратах. Защита металлов, т.3, № 5, 1967.

E.Rohumägi, M.Ferber

Inhibition of the corrosion of the monoethanolamine scrubbing unit of gases from carbon dioxide

Summary

The corrosional behaviour of carbonaceous steel in solutions of monoethanolamine used for scrubbing converted gas from carbon dioxide at the plant of nitrogenous fertilizers of the V.I. Lenin Oil Shale Processing Complex has been studied. It has been established that for diminishing the destruction of the apparatus, sodium dichromate ($Na_2Cr_2O_7$) could be used as an inhibitor of corrosion. The concentration of the substance should be above 0.2 g/l. Under the influence of $Na_2Cr_2O_7$ a film is formed on the metal surfaces. Its protective properties increase in the course of time. Cathode control of the corrosion process observed in monoethanolamine solutions is substituted by mixed control.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 66.096.5:62-501.72

Ю.Ю. Ребане, О.А. Аарна

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРОВ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ

Реакторы псевдоожиженного слоя (ПОС) нашли широкое применение в промышленности. С повышением требований к качеству проведения процессов в названных аппаратах стало необходимым создание математической модели всего аппарата, притом в удобной для расчетов на ЭЦВМ форме. Такое математическое описание нужно не только при решении задач управления, но и при улучшении технологических режимов и конструкции реактора.

При математическом моделировании химических процессов составляются уравнения баланса масс, энергии и количества движения, описывающих явления переноса. Такой способ составления модели позволяет описывать статику и динамику системы при помощи единого подхода, причем модель динамики не содержит дополнительных параметров по сравнению с моделью статики. Полученная динамическая модель известна в теории управления под названием уравнений состояний и, следовательно, пригодна к решению всех задач управления. Вследствие более общего вида модели количество параметров, определяемых из данных промышленных экспериментов, мало, и возможно широкое использование данных лабораторных исследований. Несмотря на хорошую разработанность общих основ составления таких моделей, при описании динамики управляемых процессов они нашли довольно ограниченное применение. Основываясь на теории псевдоожижения [1,2,5] в настоящей работе разработана математическая модель реактора ПОС, состоящая из уравнений макроскопических балансов масс и энергий в отдельных звеньях реактора.

Общий вид модели

В векторной форме записи модель многомерного объекта будет содержать нелинейные дифференциальные уравнения состояния и уравнения выходов (измеряемых величин):

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = F(u,x) \\ y = G(x) , \end{cases} \qquad (I)$$

где u,x,y - векторы входов, состояний и выходов.

Вектор-функцией $F(u,x)$ описаны макроскопические балансы масс, энергий или количества движения в отдельных звеньях. За звенья принимаем более простые конструктивные узлы реактора ПОС, где происходят физические и химические превращения вещества. Наиболее удобно рассматривать каждый псевдоожиженный слой самостоятельным звеном. Звенья связаны между собой потоками вещества (ожижающего агента, обрабатываемого материала, пыли). Принимая переменными состояния массу, температуру и концентрацию реагирующего вещества в каждом звене, выведем для каждого из них макроскопические балансы. Макроскопические уравнения баланса предполагаются вывести интегрированием микроскопических уравнений по всему объему. Тем самым получаем для звена модель с сосредоточенными параметрами. Но такой путь трудоемкий, и чаще всего его минуют. При составлении модели можно, если нет потери полезной информации, прямо выписать уравнения макроскопических балансов. Общая форма таких уравнений следующая:

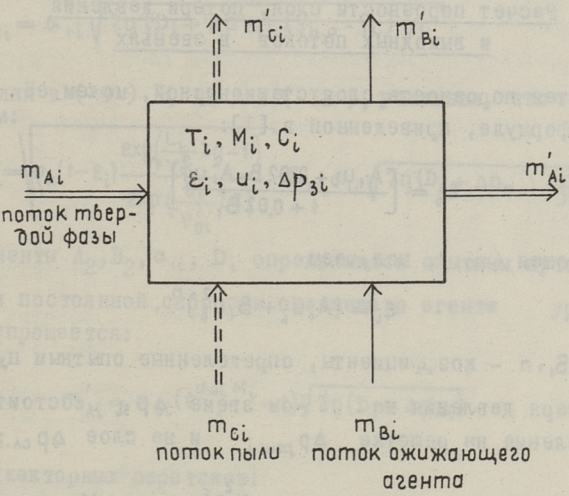
$$\begin{bmatrix}\text{Скорость}\\ \text{накопления}\\ \text{массы,}\\ \text{энергии}\end{bmatrix} = \sum \begin{bmatrix}\text{Скорость}\\ \text{входа}\\ \text{массы,}\\ \text{энергии}\end{bmatrix} - \sum \begin{bmatrix}\text{Скорость}\\ \text{выхода}\\ \text{массы,}\\ \text{энергии}\end{bmatrix} + \sum \begin{bmatrix}\text{Скорость}\\ \text{преобразований}\\ \text{массы, энергии}\\ \text{в процессе}\end{bmatrix}$$

Модель всего реактора будет состоять из моделей всех звеньев и описаний потоков между ними.

Уравнения тепловых и массовых балансов в звеньях

Рассматриваем случай, когда псевдоожиженный слой можно описывать как ёмкость идеального перемешивания, состояние

которого характеризуют: температура T, одинаковая во всем слое для твердой и газовой фазы, масса твердой фазы M, концентрация реагирующего вещества C, порозность слоя ε, потеря давления на звене Δp_{3i}, линейная скорость ожижающего агента u_i.



Фиг. 1. i-ое звено реактора ПОС.

На фиг. I приведены входные и выходные массовые потоки i-го звена. Уравнение массового баланса твердой фазы слоя записывается в общей форме:

$$\frac{dM_i}{dt} = m_{Ai} - m'_{Ai} + m_{Ci} - m'_{Ci} - m_{pi} . \qquad (2)$$

Уравнение теплового баланса, описывающее накопление тепла Q_i в i-ом слое, в общем случае задается в виде:

$$\frac{dQ_i}{dt} = q_{Bi} - q'_{Bi} + q_{Ai} - q'_{Ai} + q_{Ci} - q'_{Ci} - q_{pi} - q_{т.п.i} . \qquad (3)$$

На основе уравнений (2) (3), при допущении $C_{Ai} = \text{const}$, можно выписать скорость изменения температуры T:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{1}{C_{Ai} M_i}\left[q_{Ai} - (m'_{Ai} + m'_{Ci}) C_{Ai} T_i + q_{Ci} + q_{Bi} - q'_{Bi} - q_{pi} - q_{т.п.i}\right] . \qquad (4)$$

Из уравнений баланса масс можем вывести уравнение изменения концентрации реагирующего вещества в твердой фазе:

$$M_i \frac{dC_i}{dt} = m_{Ai}(C_{oi} - C_i) - m_{pi}(1 - C_i). \qquad (5)$$

Расчет порозности слоя, потери давления и выходных потоков в звеньях

Считая порозность слоя стационарной, можем её рассчитать по формуле, приведенной в [1]:

$$\varepsilon_i = \left[\frac{A_1 u_i + 0{,}02 B_1 A_1^2 u_i^2}{1 + 0{,}02 B_1}\right]^n \qquad (6)$$

или, упрощая (6), получаем

$$\varepsilon_i = (A_1 u_i + B_1 u_i^2)^n, \qquad (7)$$

где A_1, B_1, n - коэффициенты, определенные опытным путем.

Потеря давления на i -ом звене $\Delta p_{з.i}$ состоит из потери давления на решетке $\Delta p_{реш.i}$ и на слое $\Delta p_{сл.i}$:

$$\Delta p_{з.i} = \Delta p_{реш.i} + \Delta p_{сл.i} = \frac{u_i^2 \rho \xi_{реш.i}}{\rho_{H_2O} g} + \frac{M_i}{\rho_{H_2O} S_i}. \qquad (8)$$

Массовый поток выходящих из зоны гранул m'_{Ai} через боковые отверстия по трубообразному перетоку выражается следующим образом:

$$m'_{Ai} = \rho_i S_{пi} v_{пi}. \qquad (9)$$

На основе [1] плотность псевдоожиженного материала на уровне отверстия перетока, который находится выше плотного слоя, выражаем следующим образом:

$$\rho_i = (1 - \varepsilon_i)\rho_к \exp\left(-\frac{a_i - L_i}{v_{oi}^2} 2g\right). \qquad (10)$$

Средняя скорость выбросов выражается следующей формулой:

$$v_{oi} = A_2 u_i + B_2 u_i^2, \qquad (11)$$

где A_2, B_2 - коэффициенты пропорциональности.

Учитывая то, что при $L_i = 0$ справедливо $\rho_i = 0$,

уравнение (IO) преобразуется в следующий вид:

$$\rho_i = (1-\varepsilon_i)\rho_к \exp\left(\frac{L_i}{V_{0i}^2}2g - 1\right)\exp\left(-\frac{a_i}{V_{0i}^2}2g\right). \qquad (I2)$$

Применяя аналогию с истечением капельной жидкости из сосуда через отверстие, скорость движения псевдоожиженного материала по перетоку выражаем следующим образом:

$$v_{пi} = \alpha_{1i}\sqrt{2g(D_i + \Delta p_{пi})(\rho_{H_2O} - \rho_i)\rho_i^{-1}} \qquad (I3)$$

Подставляя в (9) (I2) и (I3), учитывая, что $\rho_{H_2O} \gg \rho_i$ получаем:

$$m'_{Ai} = \sqrt{\rho_к(1-\varepsilon_i)\frac{\exp\left(\frac{L_i}{V_{0i}^2}2g - 1\right)}{\exp\left(\frac{a_i}{V_{0i}^2}2g\right)}} \cdot S_{пi}\alpha_{1i}\sqrt{2g(D_i + \Delta p_{пi})\cdot\rho_{H_2O}} \qquad (I4)$$

Коэффициенты A_2, B_2, α_{1i}, D_i определяются опытным путем.

При постоянной скорости ожижающего агента уравнение (I4) упрощается:

$$m'_{Ai} = \alpha_{3i}\left(e^{\alpha_{4i}M_i} - 1\right)\sqrt{2g(D_i + \Delta p_{пi})}. \qquad (I5)$$

И для инжекторных перетоков:

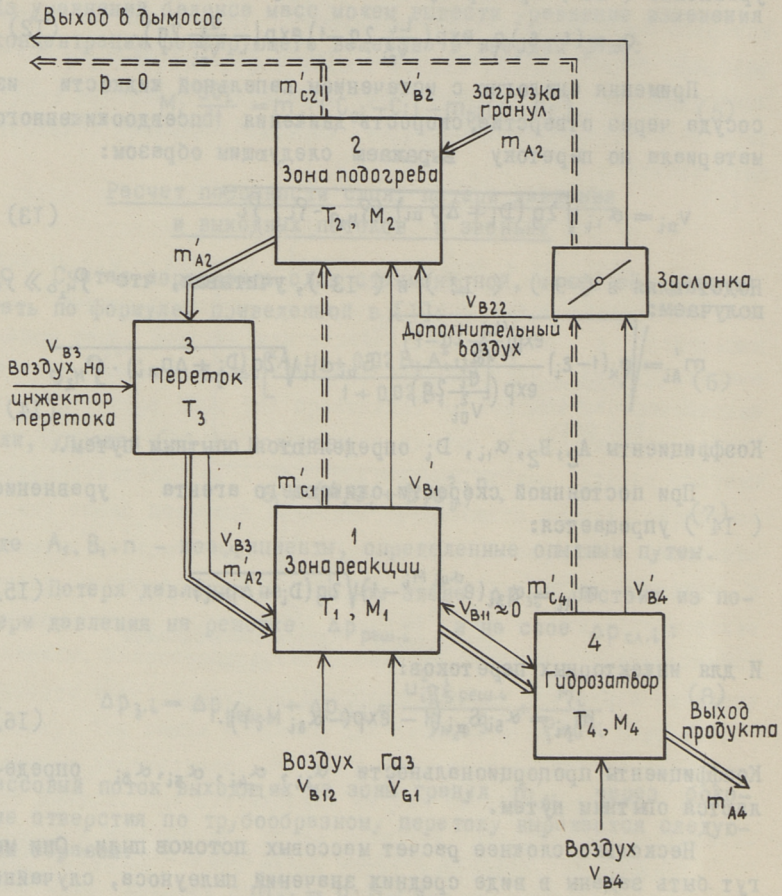
$$m'_{Ai} = \alpha_{5i}S_{пi}\left(1 - \exp(-\alpha_{6i}M_i)\right). \qquad (I6)$$

Коэффициенты пропорциональности α_{3i}, α_{4i}, α_{5i}, α_{6i} определяются опытным путем.

Несколько сложнее расчет массовых потоков пыли. Они могут быть заданы в виде средних значений пылеуноса, случайной величиной, регрессионными уравнениями или аналитическими выражениями.

Модель двухзонного реактора ПОС

Рассматриваем пример составления математической модели двухзонного реактора ПОС, в котором обрабатывается твердое вещество в виде мелких частиц (гранул). Реактор имеет две зоны (см. фиг. 2): верхнюю зону подогрева 2, нижнюю зону реакции I. Для улучшения условий выгрузки применяется гидрозатвор 4, где гранулы находятся тоже в псевдоожиженном состоянии. Эти зоны связаны между собой потоками ожижающего агента



Фиг. 2. Структурная схема реактора ПОС, ⟶ -газообразные потоки, ⟹ -потоки гранул, ⟹ -потоки пыли.

(воздуха) и обрабатываемого материала (гранул), движение которых осуществляется по принципу противотока. Гранулы поступают в зону подогрева 2, подогреваются в ней проходящими горящими газами и по перетоку 3 поступают в зону реакции I. Ввиду значительного противодавления переток осуществляется при помощи инжекционного устройства. В зоне реакции I в гранулах происходит химическая реакция. Движение материала

из зоны I в гидрозатвор 4 обусловлено перепадом давления между этими звеньями, который регулируется заслонкой на выходе из гидрозатвора. Кроме названного потока материала существует вынос материала из I, 2 и 4 в виде пыли и мелких частиц. Снизу в зону реакции и в гидрозатвор подаются стабилизированные потоки воздуха для ожижения гранул. Кроме того, для охлаждения датчиков и смотровых окон подается дополнительное количество воздуха v_{B22} . Для поддержания температуры T_I в зоне реакции сжигается топливо (газ, нефть). В дальнейшем инжекционный переток из 2 в I рассматриваем как емкость идеального перемешивания с постоянной массой.

Векторы состояния, выхода и входа объекта следующие:

$x = (T_I, T_2, T_3, M_I, M_2, M_4, C_I, T_4)$

$y = (\Delta p_{сл.I}, \Delta p_{сл.2}, p_{сл.4}, T_{II}, T_{22}, T_{33}, T_{44})$

$u = (m_{A2}, v_{BI2}, v_{GI}, v_{B22}, v_{B3}, v_{B4}, \xi_{засл.})$.

На основе (2), (4), (5), (6), (8), (I4), (I6) выведем систему уравнений состояния для всего реактора ПОС.

Уравнения состояния:

$$\begin{cases} \dfrac{dT_1}{dt} = \dfrac{1}{M_1 C_{A1}} \left[m'_{A2} (C_{A3} T_3 - C_{A1} T_1 - q_э) + K_1 v_{B12} C_B T_B + K_2 v_{G1} Q_y + \right. \\ \qquad \left. + K_3 v_{B3} T_3 - v'_{B1} C_{B1} T_1 (1 + K_4) - K_7 T_1 \right] \\ \dfrac{dM_1}{dt} = m'_{A2} - m'_{A1} - m'_{C1} - K_8 m'_{A2} \\ \dfrac{dC_1}{dt} = \dfrac{m'_{A2}}{M_1} (C_{01} - C_1) - \dfrac{K_8 m'_{A2}}{M_1} (1 - C_1) \\ v'_{B1} = K_1 v_{B12} + K_2 K_4 v_{G1} + K_3 v_{B3} \\ u_1 = \dfrac{T_1 + 273}{T_B + 273} \cdot \dfrac{v'_{B1}}{S_1} \end{cases}$$

$$\varepsilon_1 = \left[\frac{A_1 u_1 + 0{,}02\, B_1 A_1^2 u_1^2}{0{,}02\, B_1}\right]^n$$

$$m'_{A1} = \sqrt{\rho_к (1-\varepsilon_1) \exp\left(\frac{L_1 \cdot 2g}{v_{01}^2} - 1\right) \exp\left(-\frac{a_1}{v_{01}^2} 2g\right) \times}$$

$$\times\, S_{п1}\, \alpha_{11} \sqrt{2g\,(D_1 + (p_1 - p_2))\ \rho_{H_2O}}$$

$$p_1 = \left(\frac{T_{реш.2} + 273}{T_B + 273}\right) \frac{\rho_B v'^2_{B1}\ \xi_{реш.2} S_1^2}{\rho_{H_2O}\, g S^2_{реш.2}} + \frac{M_2}{\rho_{H_2O} S_2}$$

$$v_{01} = A_2 u_1 + B_2 u_1^2$$

$$T_{реш.2} = \frac{v'_{B1} \cdot C_{B1} T_1 + K_5 v_{B22} \cdot C_B T_B}{(v'_{B1} + K_5 v_{B22})\, C_{B2}}$$

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{1}{M_2 C_{A2}}\left[m_{A2}(C_A T_A - C_{A2} T_2) + v'_{B1} C_{B1} T_1 + K_5 v_{B22} C_B T_B - \right. \qquad \text{(I7)}$$

$$\left. - v'_{B2} C_{B2} T_2 + (m'_{C1} + K_8 m'_{A2}) \cdot (C_{A1} T_1 - C_{A2} T_2) - K_7 T_2\right]$$

$$\frac{dM_2}{dt} = m_{A2} + m'_{C1} - m'_{A2} - m'_{C2}$$

$$v_{B2} = v'_{B1} + K_5 v_{B22}$$

$$u_2 = \frac{T_2 + 273}{T_B + 273} \cdot \frac{v_{B2}}{S_2}$$

$$\varepsilon_2 = \left[\frac{A_1 u_2 + 0{,}02\, B_1 A_1^2 u_2^2}{1 + 0{,}02\, B_1}\right]^n$$

$$
\begin{cases}
p_2 = 0 \\
\dfrac{dT_3}{dt} = \dfrac{1}{M_3 C_{A3}}\left[m'_{A2}(C_{A2}T_2 - C_{A3}T_3) + K_3 V_{B3}(C_B T_B - C_{B3}T_3) - K_7 T_3\right] \\
\dfrac{dT_4}{dt} = \dfrac{1}{M_4 C_{A4}}\left[m'_{A1}(C_{A1}T_1 - C_{A4}T_4) + K_6 V_{B4}(C_B T_B - C_{B4}T_4) - K_7 T_4\right] \\
\dfrac{dM_4}{dt} = m'_{A1} - m'_{A4} - m'_{C4} \\
u_4 = \dfrac{T_4 + 273}{T_B + 273} \cdot \dfrac{K_4 V_{B4}}{S_4} \\
p_4 = \dfrac{V_4^2 \, \xi_{засл.} \, S_4^2 \, \rho_B}{2g \, S_{засл.}^2 \, \rho_{H_2O}} \cdot \dfrac{T_4 + 273}{T_B + 273} \\
m'_{A4} = \alpha_{34}\left(e^{\alpha_{44} M_4} - 1\right)\sqrt{(D_4 + p_4)\,2g}
\end{cases}
$$

Уравнения измерений выходов:

$$
\begin{cases}
\Delta p_{сл.1} = M_1 \dfrac{1}{\rho_{H_2O} S_1} \\
\Delta p_{сл.2} = M_2 \dfrac{1}{\rho_{H_2O} S_2} \\
\Delta p_{сл.3} = M_3 \dfrac{1}{\rho_{H_2O} S_3} \\
T_{11} = T_1 \\
T_{22} = T_2 \\
T_{33} = T_3 \\
T_{44} = T_4 \,,
\end{cases}
\qquad (I8)
$$

где $\Delta p_{сл.i}$ - перепад давления на i-ом слое в м.вод.ст.

Использование модели

Линеаризуя систему уравнений (I7) при векторе установившегося состояния x_0, которому соответствует вектор входа u_0, реализующий это установившееся состояние, переходим к линейной модели в матричной форме:

$$\begin{cases} \delta\dot{x} = A\delta x + B\delta u \\ \delta y = H\delta x, \end{cases} \qquad (I9)$$

где δ - означает малое отклонение соответствующего параметра x, u, y от его установившегося значения.

$$A = |a_{ij}|, \quad a_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j}, \quad i,j = 1,2,\dots,\kappa$$

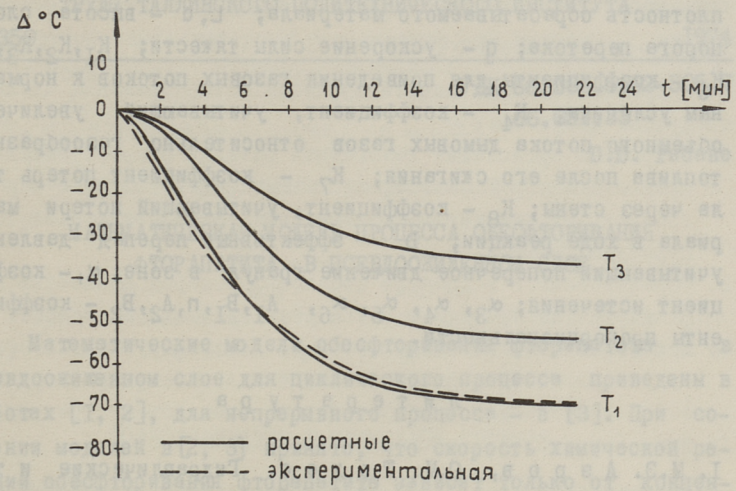
$$B = |b_{ij}|, \quad b_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial u_j}, \quad i = 1,2,\dots,\kappa, \; j = 1,2,\dots,n$$

$$H = |h_{ij}|, \quad h_{ij} = \frac{\partial G_i}{\partial x_j}, \quad i = 1,2,\dots,m, \; j = 1,2,\dots,\kappa,$$

где n, m, κ - количество входов, выходов и переменных состояния.

Нелинейная модель (I7) может быть использована для расчета разных режимов реактора, его динамических характеристик и при оптимизации. Линеаризированная модель (I9) используется для расчета передаточной матрицы реактора ПОС при изучении управляемости и наблюдаемости, при синтезе управления объектом.

После составления теоретической модели были поставлены опыты и рассчитаны по экспериментальным данным на ЭЦВМ неизвестные коэффициенты в (I7). Потом по модели были проведены расчеты статики и динамики реактора ПОС. Разница между измеряемыми и вычисленными переменными состояния не превышала I0 %, что лежит в пределах точности эксперимента. Рассчитанные и экспериментально снятые переходные характеристики температур при скачкообразном изменении расхода газа приведены на фиг. 3. Хорошее совпадение эксперимента с расчетами показывает адекватность модели.



Фиг. 3. Переходные характеристики температур при скачкообразном изменении расхода газа.

Индексы

i – номер звена (зоны); А – гранулы; В – газовая фаза; С – пыль; ' – апострофом обозначаются выходные потоки; з – зона; сл.-слои; реш.- решетка; засл.-заслонка; п – переток.

Обозначения

q – тепловой поток; $q_р$, $q_{т.п.}$ – поток теплоты, поглощаемый при реакции и передаваемый через стены реактора; Q – количество тепла; $Q_у$ – удельная теплотворная способность топлива; $q_э$ – тепловой эффект реакции; m – массовые потоки; $m_р$ – скорость поглощения вещества в ходе реакции; v, u – объемный расход и линейная скорость газовой фазы; T – температура; T_{ii} – показание измерительных приборов температуры; M – масса; ε – порозность слоя; C – концентрация вещества; C_A, C_B – теплоемкость твердой и газовой фазы; Δp – перепад давления; S – живое (поперечное) сечение; ξ – коэффициент сопротивления; ρ_{H_2O}, ρ – плотность воды и плотность

псевдоожиженного слоя на уровне перетока; $\rho_к$ - кажущаяся плотность обрабатываемого материала; L, d - высота слоя и порога перетока; g - ускорение силы тяжести; K_1, K_2, K_3, K_5, K_6 - коэффициенты для приведения газовых потоков к нормальным условиям; K_4 - коэффициент, учитывающий увеличение объемного потока дымовых газов относительно газообразного топлива после его сжигания; K_7 - коэффициент потерь тепла через стены; K_8 - коэффициент, учитывающий потери материала в ходе реакции; D - эффективный перепад давления, учитывающий поперечное движение гранул в зоне; α_1 - коэффициент истечения; α_3, α_4, α_5, α_6, A_1, B_1, n, A_2, B_2 - коэффициенты пропорциональности.

Литература

1. М.Э. Аэров, О.М. Тодес. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Изд. "Химия", Л., 1968.
2. А.И. Гелперин, В.А. Айнштейн, В.Б. Квашa. Основы техники псевдоожижения. Изд. "Химия", М., 1967.
3. П. Дерруссо, Р. Рой, Ч. Клоуз. Пространство состояний в теории управления. Изд. "Наука", М., 1970.
4. А.П. Бояринов, В.В. Кафаров. Методы оптимизации химической технологии. Изд. "Химия". М., 1969.
5. И.А. Буровой. Автоматическое управление процессами в кипящем слое. Изд. "Металлургия", М., 1969.

O. Aarna, J. Rebane

Mathematical Modelling of Fluidized Bed Reactor

Summary

A mathematical model of fluidized bed reactor has been developed. General principles for the development of these models have been presented, using the state space theory.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 359 1974

УДК 66.096.5:62-505.7
66.021.33

Ю.Ю. Ребане

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОБЕСФТОРИВАНИЯ ФТОРАПАТИТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Математические модели обесфторивания фторапатита в псевдоожиженном слое для циклического процесса приведены в работах [1, 2], для непрерывного процесса - в [3]. При создании моделей в [2, 3] принято, что скорость химической реакции обесфторивания фторапатита зависит только от концентрации водяного пара и не зависит от концентрации непрореагированного фторапатита в грануле фосфорита. Из этого следует, что по полученным моделям процесс обесфторивания может продолжаться и после разложения всего фторапатита. Поэтому эти модели пригодны только лишь в узком диапазоне изменения степени обесфторивания фторапатита.

Ввиду малости содержания водяного пара в порах гранул, относительно израсходованного на реакцию (менее 0,5 %), не целесообразно применять нестационарное решение уравнения диффузии водяного пара в грануле.

В настоящей статье рассматривается процесс обесфторивания фторапатита в реакторе псевдоожиженного слоя непрерывного типа. Реакция обесфторивания фторапатита происходит в пористой грануле при высокой температуре T. На границе "газ - твердое тело" происходит гетерогенная реакция, при которой поглощается диффундирующий в гранулу водяной пар и выделяется фтористый водород. При грануляции для увеличения скорости реакции к фторапатиту прибавляется ортофосфорная кислота H_3PO_4. Если считать реакцию необратимой, то суммарное стехиометрическое уравнение по [1] имеет вид:

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + H_2O \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + 2HF \qquad (I)$$

или, обозначая компоненты одиночными буквами:

$$A + B \rightarrow \text{обесфторенный фосфат} + C. \qquad (2)$$

При составлении модели процесса обесфторивания сделаем следующие допущения:

I. В грануле происходит гомогенная реакция второго порядка, скорость которой зависит от концентрации водяного пара в грануле, от степени обесфторивания фторапатита и от температуры гранулы.

2. Образовавшийся в грануле фтористый водород полностью диффундирует из гранулы и на скорость реакции не влияет.

3. Мольный поток водяного пара N_B, диффундирующего в гранулу через всю ее поверхность, и мольный поток фтора N_C, освободившегося в ходе реакции во всем объеме гранулы, равны.

$$N_C = N_B. \qquad (3)$$

4. Считаем, что время установления концентрационного поля водяного пара в грануле пренебрежимо мало по сравнению с временем изменения концентрации непрореагированного фторапатита.

5. Температуру во всей грануле принимаем одинаковой и равной средней температуре зоны реакции.

6. В зоне реакции находятся гранулы с различной степенью обесфторивания, закон распределения которых, по содержанию фтора, принимаем экспоненциальным.

$$F(C_A) = I - \exp\left(-\frac{C_A}{C_{Acp}}\right) \qquad (4)$$

Обесфторивание в псевдоожиженном слое

Уравнение изменения средней по зоне концентрации непрореагированного в гранулах фтора C_{Acp} имеет вид [4]:

$$\frac{dC_{Acp}(t)}{dt} = \frac{m_{bx}}{M}(C_{Ao} - C_{Acp}(t)) - m_p(C_{Acp}(t))(I - C_{Acp}(t)), \qquad (5)$$

В зоне реакции находятся гранулы с различным содержанием непрореагированного фторапатита. Согласно допущению I, скорость химической реакции зависит от степени обесфториваа-

ния. Следовательно, потоки выделившегося при реакции фтора в разных гранулах неодинаковые. Средний по зоне массовый поток фтора, выделившегося при реакции, на единицу массы гранул можно найти следующим образом:

$$m_p = \int_0^1 q(\eta) \cdot p(\eta)\, d\eta, \quad \text{где} \quad \eta = \frac{C_A}{C_{A0}}. \qquad (6)$$

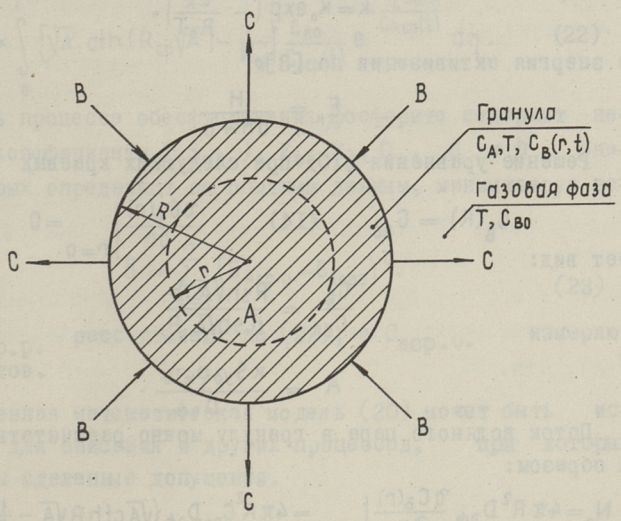
Плотность распределения гранул по содержанию фтора в зоне реакции на основе допущения 6 следующая:

$$p(\eta) = \frac{C_{A0}}{C_{Acp}} \exp\left(-\frac{\eta}{C_{Acp}/C_{A0}}\right). \qquad (7)$$

Определение выделившегося из гранулы потока фтора $q(\eta)$ требует более подробного описания процесса обесфторивания в отдельной грануле.

Обесфторивание в отдельной грануле

Рассмотрим отдельную гранулу (фиг. I), находящуюся в псевдоожиженном слое. Определим выделившийся при реакции из



Фиг. 1. Разрез гранулы.

одной гранулы со степенью обесфторивания η поток фтора $q_{(\eta)}$, который по допущению 3 можно рассчитать по потоку диффундирующего в гранулу водяного пара.

Уравнение баланса водяного пара в грануле имеет вид [3]:

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = -D_{эф}\left[\frac{\partial^2 \rho(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial r}\right] + q_B, \qquad (8)$$

где $$D_{эф} = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{R_0 T}\right). \qquad (9)$$

С учетом допущения 4 и при переходе к мольным единицам, получаем:

$$D_{эф}\left[\frac{\partial^2 C_B}{\partial r^2} + 2\frac{\partial C_B}{r\partial r}\right] + Q_B(C_A, C_B) = 0, \qquad (10)$$

где согласно допущению 1 :

$$Q_B = -k S_{уд} \rho_к C_B \eta. \qquad (11)$$

Эффективный коэффициент химической кинетики выражается в следующем виде:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_к}{R_0 T}\right), \qquad (12)$$

где энергия активизации по [3]:

$$E_к = \frac{H}{aH + b}. \qquad (13)$$

Решение уравнения (10) при следующих краевых условиях:

$$C_B(R) = C_{B0} \qquad (14) \qquad \left.\frac{\partial C_B(r)}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \qquad (15)$$

имеет вид:

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = \frac{R \operatorname{sh}\sqrt{A}\cdot r}{r \operatorname{sh}\sqrt{A}\cdot R}, \qquad (16)$$

где

$$A = \frac{k S_{уд} \rho_к \eta}{D_{эф}}. \qquad (17)$$

Поток водяного пара в гранулу можно рассчитать следующим образом:

$$N_B = 4\pi R^2 D_{эф}\left.\frac{\partial C_B(r)}{\partial r}\right|_{r=R} = 4\pi R^2 C_{B0} D_{эф}\left(\sqrt{A}\operatorname{cth} R\sqrt{A} - \frac{1}{R}\right) \qquad (18)$$

Делив (18) на массу гранулы и при переходе к массовым единицам, получаем:

$$q_{(\eta)} = M_A \frac{3 C_{B0}}{R \rho_к} D_{эф}\left[\sqrt{A}\operatorname{cth} R\sqrt{A} - \frac{1}{R}\right]. \qquad (19)$$

Окончательный вид модели

Подставляя в (6) (7) и (I9), получаем:

$$m_p = M_A \frac{3C_{Bo}}{R\rho_к} D_{эф} \int_0^1 \left[\sqrt{A}\,\mathrm{cth}(R\sqrt{A}) - \frac{1}{R}\right] \cdot \frac{C_{Ao}}{C_{Acp(t)}} \cdot e^{-\frac{\eta C_{Ao}}{C_{Acp(t)}}} d\eta . \quad (20)$$

В псевдоожиженном слое обрабатывается материал с различным гранулометрическим составом. Вместо радиуса R в дальнейших расчетах принимаем некоторое эквивалентное среднее значение $R_{ср}$:

$$R_{ср} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{R_i}},$$

где

$$R_i = \sqrt{R_{i1} \cdot R_{i2}} . \quad (2I)$$

Принимая $(I - C_{Acp}(t)) \approx I$ и подставляя (20) в (5), получаем:

$$\frac{dC_{Acp(t)}}{dt} = \frac{m_{bx}}{M}\left(C_{Ao} - C_{Acp(t)}\right) - M_A \frac{3C_{Bo}}{R_{ср}\rho_к} D_{эф} \times$$

$$\times \int_0^1 \left[\sqrt{A} \cdot \mathrm{cth}(R_{ср}\sqrt{A}) - \frac{1}{R_{ср}}\right] \frac{C_{Ao}}{C_{Acp(t)}} e^{-\frac{\eta C_{Ao}}{C_{Acp(t)}}} d\eta . \quad (22)$$

Модель процесса обесфторивания фосфорита содержит неизвестные коэффициенты ($S_{уд}$), E_D, K_0, D_0, a и b, значения которых определяют по опытным данным, минимизируя величины:

$$\delta = \sum_{i=1}^{n} \left(C_{Acp.p.} - C_{Acp.o}\right)^2 . \quad (23)$$

В (23) $C_{acp.p.}$ рассчитывают по (22), а $C_{acp.o.}$ измеряют в ходе опытов.

Полученная математическая модель (20) может быть использована для описания и других процессов, при которых справедливы сделанные допущения.

Обозначения

t – время; m_{bx} – входной массовый поток гранул в зону; M – масса гранул в зоне; A, C – фтор в непрореагированном фторапатите и во фтористом водороде; B – водяной пар;

C_{Acp}, C_{Ao}, C_A - средняя по зоне, в сырье и в отдельных гранулах мольная концентрация непрореагированного фтора; C_{Bo}, C_B - мольная концентрация водяного пара в газовой фазе зоны и в гранулах; ϱ_B, q_B - массовая плотность и скорость поглощения водяного пара в гранулах; M_A, M_B - молекулярный вес фтора и воды; T, ϱ_K, $S_{уд}$ - температура, кажущаяся плотность и удельная пористость гранул; R, r, R_{cp} - внешний, текущий и эквивалентный средний радиус гранулы; R_i, R_{i1}, R_{i2}, x_i - средний, минимальный, максимальный радиус и весовая доля i-ой фракции; E_D, E_K - энергия активации диффузии и химической кинетики; H - величина, характеризующая соотношение CaO/P_2O_5 в гранулах; a, b - эмпирические коэффициенты; R_o - универсальная газовая постоянная; $q(\eta)$, m_p - выделившиеся при реакции из одной гранулы и средний по зоне поток фтора, отнесенный к единице массы.

Литература

1. Р.О. Куузик. Канд. дис. Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова, Минск, 1971.
2. Ж.П. Знаменская. Математическое описание процесса обесфторивания апатита. Химическая промышленность № 11, 1970, стр. 826-828.
3. О. Аарна, Ю. Каллас, В. Крахт, А. Сидорук. Обесфторивание фторапатита в псевдоожиженном слое. Труды Таллинского политехнического института № 344, 1973, стр. 51-58.
4. Ю.Ю. Ребане, О.А. Аарна. Математическое моделирование реакторов псевдоожиженного слоя. Настоящий сборник, стр. 85.

J. Rebane

Mathematische Modelle für den Entfluorungsprozess des Fluorapatites in der Wirbelschichtanlage

Zusammenfassung

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

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 359 1974

УДК 631.855 : 661.632.2

М.А.Вейдерма, Э.Э.Аасамяэ, А.И.Ребане, Р.К.Равасоо

ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРФОСФАТА БЕЗ СКЛАДСКОГО ДОЗРЕВАНИЯ

Производству суперфосфата по классическому способу свойствен ряд недостатков. Основным из них является громоздкое и длительное складское дозревание суперфосфата, связанное с выделением в атмосферу фтористых соединений. Для сокращения продолжительности или ликвидации процесса дозревания выдвинуто много предложений, однако большинство из них не нашло практического применения.

Настоящая работа ставит своей целью разработку варианта получения суперфосфата без складского дозревания за счет интенсификации разложения фоссырья с применением двухстадийного смешения реагентов. На первой стадии природный фосфат разлагали с применением повышенной нормы серной кислоты оптимальной концентрации, а на второй - к полученной пульпе добавляли тонкоизмельченный фосфорит и более концентрированную серную кислоту. Дальнейшая переработка пульпы осуществлялась по схеме: камерное вызревание - гранулирование - сушка - нейтрализация. В результате без стадии дозревания камерного продукта получен суперфосфат с нормальными физическими свойствами при удовлетворительной степени разложения фосфатного сырья.

В качестве фосфатного сырья был использован апатитовый концентрат тонкого помола (остаток на сите 0,071 мм 8,8 %) и две пробы маардуского флотационного фосфоритного концентрата (31 % P_2O_5) с различной степенью измельчения (стандартный по ГОСТ 5716-65 и тонкоизмельченный - с остатком на сите 0,071 мм 18,1 %).

Смешение реагентов осуществляли в лабораторном реакторе периодического действия объемом 750 мл при окружной

скорости лопастной мешалки 2,3 м/с. Вначале апатит тонкого помола или фосфорит стандартного помола разлагали серной кислотой концентрации 57-60 % H_2SO_4*, взятой в количестве 110-150 % от стехиометрической нормы (для получения монокальцийфосфата) при температуре 90 °С в течение 30 минут (первая стадия смешения). Затем добавляли концентрированную серную кислоту (94 % H_2SO_4) и фосфорит тонкого помола с доведением суммарной концентрации кислоты (с учетом двух стадий смешения) до 63-65 % H_2SO_4 и суммарной нормы ее до стехиометрической. Продолжительность перемешивания на второй стадии была 2-3 минуты, при этом температура повышалась до 105-110 °. Полученную пульпу выдерживали в термостате в течение 1-2 часов при температуре воздуха 105-110°. Полученный камерный суперфосфат просеивали через сито с отверстиями 1,6 мм и гранулировали на лабораторном тарельчатом грануляторе. Влажные гранулы высушивали в термостате при температуре воздуха около 100° в течение 30-50 минут. Нейтрализация гранул осуществлялась газовым аммиаком или различными опудривающими добавками, из которых наилучшим оказался природный мел.

По данной, так называемой, поточно-камерной схеме нами обследованы два варианта получения суперфосфата. Первый вариант: на первой стадии смешения применяли апатит, а на второй - фосфорит (оба тонкого помола). Второй вариант: на обеих стадиях применяли фосфорит, но на первой стадии - фосфорит стандартного, а на второй - тонкого помола. Основные результаты этих исследований приведены соответственно в таблицах 1 и 2.

Опыты по первому варианту на первой стадии смешения провели при трех разных нормах кислоты: 118, 125 и 150 % от стехиометрической. Как следует из таблицы 1, с повышением нормы кислоты повышался и коэффициент разложения апатита в пульпе. При переработке пульпы разница в коэффициентах разложения сырья уменьшалась и в готовом нейтрализо-

* Оптимальные концентрации кислоты были установлены в работах М.А. Вейдерма и А.И. Ребане, опубликованных в Трудах Таллинского политехнического института, сер.А, № 319 (1972).

ванном продукте составляла I-2 %. С другой стороны, с повышением нормы кислоты на первой стадии смешения в указанном диапазоне увеличивалась доля фосфорита в фоссырье от 30 до 50 %, что приводило к некоторому снижению содержания усвояемой P_2O_5 в продукте. Суммарный коэффициент разложения фосфатного сырья в камерном и нейтрализованном гранулированном продукте составлял соответственно 87,5-88,7 и 90,4-92,6 %, а содержание усвояемой P_2O_5 в последнем I9,0--I9,4 %.

При нейтрализации сухих гранул мелом, содержание свободной P_2O_5 в нейтрализованном продукте снизилось до 2,0--3,4 %. Аммонизацию проводили до полной нейтрализации свободной кислотности. Введение нейтрализующей добавки (мела или аммиака) снижает коэффициент разложения в среднем на I %, а содержание усвояемой P_2O_5 – на 0,3-0,7 %. При аммонизации наблюдается некоторая ретроградация (отношение водорастворимой P_2O_5 к усвояемой 89-92 %, при нейтрализации мелом - 96-97 %). Однако, учитывая то, что в аммонизированном продукте содержится кроме P_2O_5 еще и I,4 % азота и суммарное содержание питательных элементов составляет 20,4--20,5 %, можем считать этот способ нейтрализации более перспективным. Кроме того, при аммонизации получаются более прочные гранулы с меньшей гигроскопичностью.

Расходный коэффициент I00 % H_2SO_4 на I тонну усвояемой P_2O_5 в нейтрализованном продукте по этому варианту на 40-50 кг больше, а расход P_2O_5 сырья на 30-50 кг меньше, чем в производстве гранулированного суперфосфата из апатита (по данным Маардуского химкомбината).

Опыты по второму варианту проводили при двух нормах кислоты (II0 и I25 %), с концентрацией кислоты 60 % H_2SO_4 на первой стадии разложения. Влияние нормы на степень разложения такое же, как при первом варианте. Все же в конечном продукте как степень разложения, так и содержание усвояемой P_2O_5 почти одинаковы и составляют соответственно 94,2-94,8 и I7,4-I7,6 %. С учетом аммиака в аммонизированном суперфосфате, содержание питательных элементов состав-

ляло 19,0-19,1 %. При аммонизации также наблюдалась некоторая ретроградация водорастворимой P_2O_5 (отношение водорастворимой P_2O_5 к усвояемой в аммонизированном суперфосфате 91,5 %, при нейтрализации мелом - 96,0-96,2 %). Расходный коэффициент P_2O_5 сырья из-за более высокой суммарной степени разложения несколько ниже, чем при первом варианте и составляет 1,05-1,06 тонны, расход серной кислоты на 8-10 % выше.

При применении фосфорита более низкого качества, содержащего, например, 27 % P_2O_5, содержание усвояемой P_2O_5 в суперфосфате снижается на 0,6-0,9 % (по первому варианту)и 1,5 % (по второму варианту).

Результаты исследований свидетельствуют о возможности реализации способа получения суперфосфата из апатита и фосфорита или же из одного фосфорита без складского дозревания.* Технологическая схема этого поточно-камерного способа отличается от известных схем по оформлению смесительного узла, отсутствию склада и методу его нейтрализации (опудривание гранул вместо введения добавки до грануляции или аммонизация). Новый способ получения суперфосфата позволяет повысить степень улавливания и утилизации фтористых соединений и улучшить санитарные условия производства.

---

* Авторское свидетельство СССР № 364581, заявл. 12/У 1971, опубл. 28/XII 1972.

Таблица 1

Характеристика суперфосфатов из апатита и фосфорита

№ п.п.	Показатель	Норма кислоты на I-ой стадии разложения, % от стехиом.				
		II8	I25	I50	I50	I50
I	2	3	4	5	6	7
I	Концентрация кислоты, %:					
	а) на I-ой стадии разложения	59,9	59,9	57,8	57,8	57,8
	б) суммарная	65	65	65	63	63
2	Доля конц. кислоты (в пересчете на I00 % H_2SO_4), %	2I,9	2I,9	28,9	2I,6	2I,6
3	Доля P_2O_5 фосфорита в фоссырье, %	28,8	32,3	48,5	43,7	43,7
4	Нейтрализующий агент	мел	мел	NH_3	мел	NH_3
5	Продолжительность камерного вызревания, час	I,5	I,5	I	I	I
6	Коэффициент разложения, %					
	а) на I-ой стадии разложения*	82,4	89,2	93,5	93,2	93,2
	б) на 2-ой стадии разложения*	80,4	80,4	80,2	83,7	83,7
	в) в камерном суперфосфате	88,7	87,7	87,5	88,0	88,0
	г) в высушенном суперфосфате	89,4	92,0	92,5	92,5	92,5
	д) в нейтрализованном суперфосфате	90,4	9I,4	9I,2	92,6	9I,2
7	Содержание усв. P_2O_5, %:					
	а) в камерном суперфосфате	I8,05	I7,4I	I6,77	I6,80	I6,80

* Примечание: Коэффициент разложения в пульпах (здесь и в табл. 2) рассчитан по водораств. P_2O_5, в остальных случаях – по усв. P_2O_5.

Таблица I
продолжение

I	2	3	4	5	6	7
	б) в высушенном суперфосфате	I9,70	I9,65	I9,30	I9,67	I9,67
	в) в нейтрализованном суперфосфате	I9,42	I9,I9	I9,08	I9,0I	I9,00
8	Содержание своб. P_2O_5, %					
	а) в камерном суперфосфате	9,47	9,67	9,28	8,98	8,98
	б) в высушенном суперфосфате	7,55	7,20	6,98	6,I4	6,I4
	в) в нейтрализованном суперфосфате	2,60	3,39	-	I,98	-
9	Содержание влаги, %:					
	а) в камерном суперфосфате	9,7I	I0,68	I0,93	II,78	II,78
	б) в высушенном суперфосфате	2,66	3,00	2,92	3,40	3,40
	в) в нейтрализованном суперфосфате	3,78	3,68	3,22	3,76	3,39
I0	Содержание азота в нейтрализованном суперфосфате, %	-	-	I,4	-	I,4
II	Расходные коэффициенты на I т усв. P_2O_5 в нейтрализованном суперфосфате, кг					
	а) серной кислоты (I00 % H_2SO_4)	I890	I9I0	I9I6	I870	I896
	б) P_2O_5 всего фоссырья	III0	I095	II00	I080	I096
	в) P_2O_5 фосфорита	320	354	532	47I	477

Таблица 2

Характеристика суперфосфатов из фосфорита

(Концентрация серной кислоты на первой стадии разложения 59,9 %, суммарная 65 %, продолжительность камерного вызревания I час)

№ п/п	Показатели	Норма кислоты на I-ой стадии разложения, %		
		II0	II0	I25
I	2	3	4	5
I	Доля конц. кислоты в пересчете на I00 % H_2SO_4, %	2I,5	2I,5	2I,5
2	Доля тонкого фосфорита в фоссырье, %	29,7	29,7	37,3
3	Нейтрализующий агент	мел	NH_3	мел
4	Коэффициент разложения, %			
	а) на I-ой стадии разложения, *	86,7	87,5	92,2
	б) на 2-ой стадии разложения *	82,2	85,2	84,7
	в) в камерном суперфосфате	9I,5	9I,4	92,9
	г) в высушенном суперфосфате	96,0	95,3	95,6
	д) в нейтрализованном суперфосфате	94,2	94,8	94,7
5	Содержание усв. P_2O_5, %			
	а) в камерном суперфосфате	I6,26	I6,I6	I6,44
	б) в высушенном суперфосфате	I8,I4	I7,9I	I8,02
	в) в нейтрализованном суперфосфате	I7,49	I7,6I	I7,40
6	Содержание своб. P_2O_5, %:			
	а) в камерном суперфосфате	9,I5	8,77	9,02
	б) в высушенном суперфосфате	7,60	7,48	7,66
	в) в нейтрализованном суперфосфате	4,49	-	3,54
7	Содержание влаги, %:			
	а) в камерном суперфосфате	II,45	I0,92	II,46
	б) в высушенном суперфосфате	4,43	4,2I	4,87
	в) в нейтрализованном суперфосфате	4,20	3,57	4,30

Таблица 2
продолжение

1	2	3	4	5
8	Содержание азота в нейтрализованном суперфосфате, %	-	I,5	-
9	Расходные коэффициенты на I т усв.P_2O_5 в нейтрализованном суперфосфате, кг			
	а) серной кислоты (I00 % H_2SO_4)	2050	2030	2070
	б) P_2O_5 фосфорита	I06I	I054	I057

M.Veiderma, E.Aasamäe, A.Rebane,
R.Ravasoo

Receiving superphosphate by flow method

S u m m a r y

In this paper results of investigations are given concerning a new flow method of producing single superphosphate by decomposition of apatite and Estonian phosphorite.In the first stage of mixing the phosphate rock is mixed with excess of sulphuric acid and in the second stage concentrated acid and finely ground rock is added. After den curing superphosphate is granulated, dried and ammoniated (or powdered with chalk).

Содержание

Стр.

I. А.А.Трейманн, Э.К.Сийрде. Крупные волны при двухфазном противоточном пленочном течении. 3

2. П.А.Тинт, Л.М.Пикков, Э.К.Сийрде. Изучение механизма разрушения жидкой струи продольным воздушным потоком I3

3. Р.Р.Мунтер, Х.А.Лооритс, Э.Т.Лухакоодер. О массоотдаче при хемосорбции в абсорбере с механическим перемешиванием 2I

4. Ю.И.Каллас, Э.Э.Уйбо. О методе Вильсона для расчета многокомпонентного равновесия между жидкостью и паром 29

5. М.А.Вейдерма, А.И.Ребане. Изотермы-изохроны разложения эстонского фосфорита серной кислотой 37

6. Л.М.Унт, Х.О.Вильбок, Э.Я.Талиметс. О высокотемпературной сульфидной коррозии стали.. 45

7. А.Ю.Пиксарв, Х.Х.Хедреярв, А.Я.Ваарманн. Амперометрический метод определения хлорид-ионов в селениде кадмия с платиновым вращающимся электродом 55

8. П.О.Луйга, Р.Г.Лийв, Р.Э.Отт, А.К.Сийрде, К.Д.Хельп. Применение лантан-ализарин-комплексана при колориметрическом определении фторида в воздухе и глинах 63

9. Э.И.Рохумяги, М.Б.Фербер. Исследование торможения коррозии оборудования установок моноэтаноламиновой очистки газов от двуокиси углерода 75

I0. Ю.Ю.Ребане, О.А.Аарна. Математическое моделирование реакторов псевдоожиженного слоя.. 85

Стр.

II. Ю.Ю.Ребане. Математическая модель процесса обесфторивания фторапатита в псевдоожиженном слое 97

I2. М.А.Вейдерма, Э.Э.Аасамяэ, А.И.Ребане, Р.К. Равасоо. Получение суперфосфата без складского дозревания I05

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XXXУ.
Процессы и аппараты химической технологии и технология неорганических веществ У. Таллинский политехнический институт. Редактор Э.Арумеэль. Техн. редактор Л.Лоопер. Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 26/XII 1973. Подписано к печати 14/У 1974. Бумага 60x90/16. Печ. л. 7,25 + + 0,5 прилож. Учетно-изд. л. 5,6. Тираж 350. МВ-01394. Зак. №343 .
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9.
Цена 56 коп.

Цена 56 коп.