

тепловые процессы): II Междунар. научн.-практ. конф. – М., 2005. – Т. 1. – С.127–130. 8. Сорочинский В.В. Тепломассообмен единичной зерновки в процессах сушки и охлаждения // Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы): II Междунар. научн.-практ. конф. – М., 2005. – Т. 1. – С.229–232. 9. Коваленко А.П., Горячова Е.М. Расчетно-экспериментальные исследования определения тепловых потоков в условиях теплообмена, осложненного массообменом // Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы): II Междунар. научн.-практ. конф. – М., 2005. – Т. 2. – С. 81–83. 10. Терзиев С.Г. Моделирование задач тепломассопереноса при взаимодействии дисперсных компонентов в аэрозольном потоке // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – Одеса, 2006. – Т.2, №28. – С.182–185. 11. Arun S. Mujumdar *Research and Development in Drying: Recent Trends and Future Prospects* // *Drying Technology*; December 2004; Volume 22, No 1. – P. 1 – 26. 12. Атаманюк В.М. Гідродинаміка і тепломасообмін під час фільтраційного сушіння дисперсних матеріалів: дис. ... д-ра техн. наук. – Львів, 2007.

УДК 66.097.004.18÷66

М.О. Мороз

Українська державна академія залізничного транспорту

ВПЛИВ ЕФЕКТУ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ КАВІТАЦІЇ НА АБСОРБЦІЮ NO_x

© Мороз М.О., 2013

Теоретично обґрунтовано й експериментально доведено вплив ефекту гідродинамічної кавітації на абсорбційні властивості води й водних розчинів нітратної кислоти стосовно NO_x та розкрито механізм кислотоутворення у результаті цього впливу. Проведено промислове випробовування на ПАТ “Сєверодонецьке об’єднання “Азот” з використанням на зрошення абсорбційної колони активованої води (після проходження кавітаційного пристрою), що дало змогу інтенсифікувати процес в абсорбційній колоні й частково знизити концентрацію NO_x з 0,11 до 0,08 % об. у відхідних газах абсорбції за рахунок збільшення ступеня переробки NO_x.

Ключові слова: нітратна кислота, гідродинамічна кавітація, абсорбція нітрогену, кислотоутворення.

The influence of the hydrodynamic cavitation on the absorption quality of water and water solutions of nitric acid as compared to NO_x was theoretically justified and experimentally proved. The mechanism of acid formation as a result of this influence was identified. The industrial test at the Severodonetsk Azot Association PJSC was carried out by the irrigation of absorption column of activated water (after using cavitation device). This allowed to intensify the process in the absorption column and lower concentration of NO_x from 0.11 to 0.08 % vol. in the absorption exhaust gas at the expense of increasing the NO_x processing degree.

Key words: Nitrate acidity, hydrodynamic cavitation, nitrogen absorption, acid formation.

Одними з основних видів мінеральних добрив є нітратні, ефективне виробництво яких неможливе без удосконалення технології нітратної кислоти, бо вони визначають розвиток аграрного комплексу України. Разом із створенням нових технологій доцільно модернізувати

існуючі технології для зниження собівартості продукції, що випускається, зменшення викидів шкідливих речовин за рахунок збільшення ступеня переробки NOx в HNO₃, і підвищення концентрації продукційної нітратної кислоти.

Одним із способів виконання цих завдань може бути використання ефекту гідродинамічної кавітації. Це технічне рішення може бути використане як під час реконструкції існуючих виробництв, так і під час створення нових.

Явище кавітації відоме вже більше як сто років і донині є процесом недостатньо вивченим. Кавітація – це явище у рідині, яке зумовлене пульсацією, утворенням з подальшим зростанням і “схлопування” пухирців рідини під час створення зниженого, а потім підвищеного тиску. Під час “схлопування” пухирців газу в об’ємі води усередині кожного пухирця розвивається тиск до 100 МПа, що призводить до нагрівання води та появи багатьох радикалів і окислювачів (H₂O₂, O₃ тощо), які також мають свій вплив на якість води і змінюють її властивості. Незалежно від способу створення кавітації під час руху кавітаційних пухирців відбувається багаторазове оновлення поверхні розділу фаз із утворенням поверхневого потенціалу, що може бути зумовлено або орієнтаційним ефектом, або присутністю іонів домішок. Додавання різних газів у пухирець може дуже змінювати виходи продуктів реакцій у пухирцях. Присутність в системі кисню призводить до значного утворення радикала HO₂^{*}, роблячи локальну область біля нього унікальним реактором для проведення різних реакцій і процесів. Попередні результати робіт у цьому напрямку опубліковані в [1–3]. Однак питання зміни фізичних властивостей води (реологічних, структурних, електромагнітних тощо) і їх впливу (на макрорівні) на хід і результат технологічних процесів на сучасному етапі вивчені недостатньо.

Під час дослідження такого явища, як кавітація, необхідно точно фіксувати стадії її появи і розвитку, для цього використовують різні методи. Вибір методу залежить від того, якою є мета дослідження. Найпростішими та найпоширенішими методами для фіксації явища кавітації є: візуальний, слуховий, вимірювання кавітаційного шуму і метод фіксації кавітації за гідравлічною характеристикою. Зміни властивостей води після кавітації можна визначити за рахунок змін рН, окислювально-відновного потенціалу тощо. Зміна фізико-хімічних властивостей води під дією зовнішніх силових впливів є сьогодні експериментально встановленим фактом. Як показали дослідження [2, 4–6], під дією кавітації у воді і водних розчинах відбуваються складні фізико-хімічні процеси, які класифікуються так:

- окисно-відновні реакції, які відбуваються у воді між розчиненими речовинами та продуктами розщеплення води, що виникають у кавітаційних пухирцях і переходять у розчин;
- реакції між розчиненими газами всередині кавітаційних пухирців;
- ланцюгові реакції у розчині, що ініціюються продуктами розщеплення у кавітаційних пухирцях домішками речовин.

Для інтенсифікації абсорбційних процесів особливий інтерес являє собою питання щодо використання кавітаційного режиму, за якого в рідині спостерігається порушення суцільності течії рідини, яке відбувається у тих ділянках потоку, де тиск, знижуючись, досягає деякого критичного значення, тобто розрив рідини під час створення в ній негативних тисків. Початок кавітації характеризується появою у рідкому безперервному середовищі найдрібніших парогазових пухирців, обсяг яких зростає у міру збільшення швидкості течії і відповідно зниження тиску. До теперішнього часу проводилися експерименти із впливу кавітації на різні хімічні процеси, зокрема пов’язані з абсорбцією газів [7]. У результаті проведених досліджень були розроблені методики із вибору дросельних пристроїв для проведення абсорбційних процесів, але класична теорія описання суті фізико-хімічних явищ, що відбуваються під час гідродинамічної кавітації, поки що не дала відповіді на питання, що нас цікавлять. Для їх з’ясування потрібно використовувати нові теоретичні та експериментальні підходи, дослідження теплофізичних параметрів абсорбційних процесів у режимі кавітації, внаслідок чого були **поставлені такі завдання** для подальших досліджень:

1. Аналіз і систематизація накопичених результатів проведених досліджень.
2. Розробка та розрахунок конструкції кавітатора.
3. Оцінка створення режиму розвиненої кавітації з використанням різних методів.

4. Визначення фізико-хімічних властивостей водних розчинів після гідродинамічної кавітації.
5. Дослідження абсорбційних властивостей активованої води, що зазнала гідродинамічної кавітації.

6. Розкриття механізму взаємодії активованої рідкої фази з NO_x .

Маючи вихідні дані для розрахунку дросельного пристрою для досліджень у лабораторних умовах, ми вибрали конструкцію і визначили основні геометричні параметри. На підставі досліджень, проведених різними авторами [8], із розрахунку оптимальних геометричних параметрів дросельних пристроїв були прийняті для розрахунку основні характеристики, які забезпечують ранній розвиток кавітації і дають змогу створити режим розвиненої кавітації. Як безрозмірний параметр, що характеризує кавітацію, використовують число кавітації K . Число кавітації характеризує інтенсивність кавітації, яка забезпечує певний фізико-хімічний вплив на рідку фазу [8, 9]. У процесі кавітаційної обробки число кавітації залежно від її рівня може варіюватися і залежно від появи кавітаційних каверн, чи “початкової кавітації” до максимальної їх кількості, або розвиненої кавітації, яка характеризує високий ступінь розвитку кавітаційних каверн, або “стійку кавітацію” в інтервалі максимальних значень числа кавітації. Отже, для розрахунку кавітатора як вихідні дані обиралися число кавітації, яке відповідає значенню 0,15. До вихідних даних також належить тиск на вході в кавітатор – до 2МПа, а також витрата рідини, що подається (H_2O або розчинів HNO_3), – 2 м³/год, що зумовлено параметрами проведення експериментальних досліджень.

Для виконання поставлених завдань були проведені **лабораторні дослідження**.

З метою додаткової інформації із зміни фізико-хімічних властивостей води після гідродинамічної кавітації були проведені дослідження води до і після проходження через кавітатор. Дослідження проводилися за електропровідністю, зміною рН і окислювально-відновним потенціалом за допомогою портативного тестера.

На наступному етапі вивчався вплив кавітованої води на процес абсорбції NO_x в лабораторній абсорбційній колоні. На цьому етапі досліджень суть експерименту полягала у підготовці (кавітуванні) води із подальшим використанням її для зрошення в абсорбційній колоні. Для цього була створена лабораторна установка з кавітатором із відповідними характеристиками, які забезпечують створення режиму кавітації для заданого об'єму рідкої фази для подачі її в лабораторну абсорбційну колону. Абсорбційна колона (одна масообмінна тарілка) мала такі характеристики: діаметр – 50 мм, висоту переливання рідкої фази – 100 мм, вільний переріз тарілки – 4 %.

Для визначення впливу ефекту гідродинамічної кавітації на абсорбційні властивості рідкої фази усі подальші експериментальні дослідження проводилися у дві серії: 1 – без впливу на рідку фазу і 2 – із кавітаційною обробкою рідкої фази. Дослідження проводилися у таких діапазонах технологічних параметрів: тиск у абсорбційній колоні – атмосферний, лінійна швидкість газового потоку – 0,3-0,5 м/с, концентрація вихідного газу по NO_x – 0,05–7 % об. Концентрація HNO_3 , що подається на зрошення, – від 0,9 до 45 % мас., температура – 283 – 313 К.

На підставі отриманих експериментальних даних побудовані залежності ступеня переробки NO від концентрації нітратної кислоти (рис. 1).

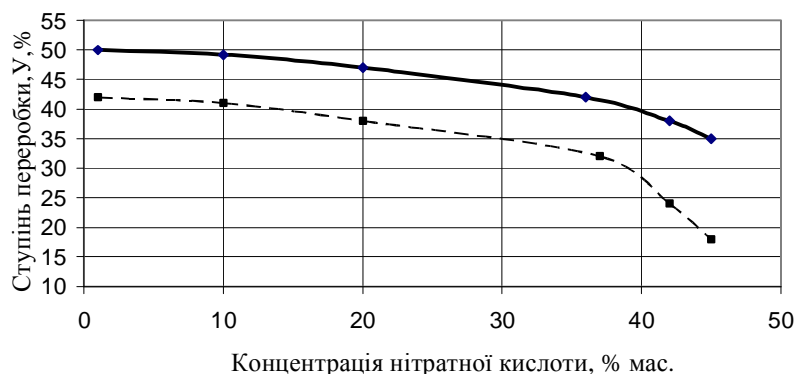


Рис. 1. Залежність ступеня переробки NO_x від концентрації HNO_3 : 1 – з кавітацією; 2 – без кавітації, із такими параметрами: $T = 290 - 293 \text{ K}$; $C_{\text{NO}_x} = 6,5 - 7 \text{ \% об.}$; $W = 0,3 \text{ м/с}$

Аналіз отриманих даних свідчить про вплив ефекту кавітації на ступінь переробки NO_x у бік її збільшення. Відзначено неоднорідний вплив кавітації за подачі в абсорбційну колону розчинів нітратної кислоти різної концентрації, що ілюструється наведеними графічними залежностями. У результаті встановлений вплив ефекту кавітації на абсорбційну здатність рідкої фази, ступінь переробки NO_x із використанням ефекту кавітації (збільшувався на 20–30 %). Найістотніший вплив спостерігався в області вищих концентрацій розчинів нітратної кислоти, що подаються в абсорбційну колону.

Значний інтерес являє собою визначення впливу лінійної швидкості газового потоку, а отже, і гідродинамічної обстановки на масообмінних елементах, на ступінь обробки NO водою і розчинами нітратної кислоти, що кавітуються. Для цього була проведена серія експериментів із різними лінійними швидкостями – від 0,3 до 0,5 м/с. Результати досліджень показано на рис. 2.

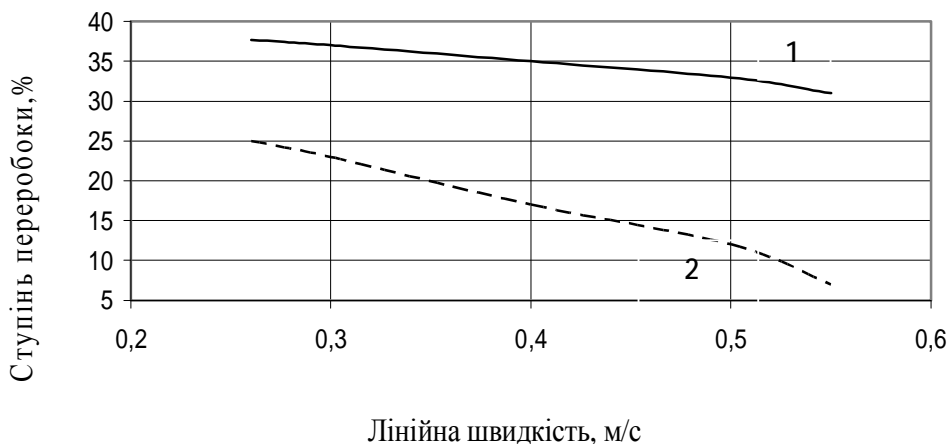
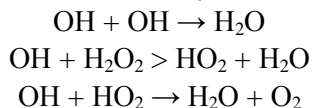


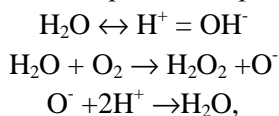
Рис. 2. Залежність ступеня переробки NO_x від лінійної швидкості газового потоку із такими параметрами: $C_{\text{HNO}_3} = 42 \%$ мас. $T = 285 - 287\text{K}$, $C_{\text{NO}_x} = 6,8 - 7 \%$ об.; 1 – з кавітацією; 2 – без кавітації

Як випливає з цих залежностей, загальновідома закономірність впливу лінійної швидкості на ступінь переробки NO_x зберігається, однак отримані абсолютні значення свідчать про можливе проведення процесу абсорбції кавітованою водою за вищих лінійних швидкостей. Так, порівнюючи отримані залежності, слід зазначити, що за лінійної швидкості 0,3 м/с кавітаційна обробка збільшує ступінь переробки на 15 %, а за лінійної швидкості 0,5 м/с збільшення становить вже 20 %. Отже, експериментально був підтверджений позитивний вплив кавітаційної обробки розчинів на їх абсорбційну здатність, а також встановлена можливість проведення процесу кислотоутворення за вищої лінійної швидкості.

На підставі опрацювання **експериментальних досліджень** можливо пояснити отримані позитивні результати за рахунок кавітаційного впливу такими реакціями:



Зміна структури води із утворенням вільних водневих зв'язків зумовлює її підвищену активність і реагентну здатність, зменшення окислювально-відновного потенціалу води, в результаті гідродинамічної обробки доводить протікання реакцій:



що виражається у підвищенні лужних властивостей. В такий спосіб прискорюється процес кислотоутворення за рахунок процесів, що перебігають в рідкій фазі, і що підтверджують наші експериментальні дослідження, та можна описати таким механізмом хімічних перевтілень у воді під дією кавітації (рис. 3).

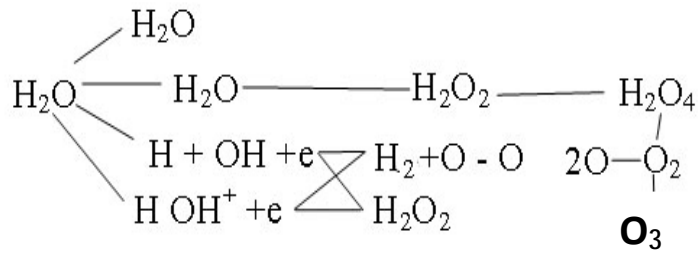
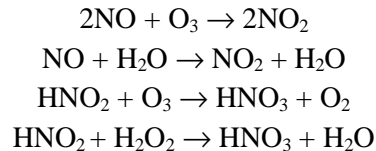


Рис. 3. Схема дисоціації молекул води під дією гідродинамічної кавітації

Тоді механізм кислотоутворення із використанням активованої води, з нашого погляду, можна подати в такому вигляді:



Для проведення досліджень у промислових умовах важливим питанням є визначення часу, за якого властивості активованої води не змінюються. Як було встановлено раніше стосовно нашої технології, активний стан води зберігається впродовж усього процесу переробки NO_x в HNO_3 .

Враховуючи вищенаведене, ми здійснили **промислові випробування** щодо впливу ефекту кавітації на процес абсорбції у промисловій абсорбційній колоні агрегата УКЛ на ПАТ “Северодонецьке виробниче об’єднання “Азот”. Дослідження проводились у кілька етапів, які надали можливість за різних зовнішніх кліматичних умов оцінити вплив вищевказаного чинника на процес кислотоутворення і основні показники відділення абсорбції.

Перша серія експериментів була проведена у жовтні. При цьому за рахунок кавітуючого пристрою здійснювалася обробка води із ємкості Е-403 в кількості 0,7 м³/год (із загального обсягу 5,2 м³/год), і далі подавалася – 75 % наверх абсорбційної колони і 25 % від загального обсягу – на вісімнадцяту тарілку. Дослідження проводилися на абсорбційній колоні четвертого агрегата – при цьому знімалися основні показники з навантаження, концентрації нітратної кислоти по тарілках та вмісту NO_x на виході з колони (табл. 1).

Таблиця 1

Результати дослідження впливу ефекту кавітації на показники в абсорбційній колоні

Дата проведення експерименту	$t_{\text{навк.ср.}}$, °С	Навантаження за аміаком, м ³ /год	Навантаження за подачею ГЗВ, л/ год	$C_{\text{HNO}_3 \text{ прод.}}$ % мас.	C_{NO_x} на виході з абсорбційної колони, % об.
04.10.	3	6350	5100	58,6	0,069
05.10.	4	6400	5100	59,2	0,069
06.10.	5	6350	5100	58,5	0,079
07.10.	3	6400	5200	58,6	0,072

Враховуючи отримані дані, можна зробити висновок, що 4 та 5 жовтня концентрація нітратної кислоти становила 59 % мас. При цьому вміст NO_x на виході з абсорбційної колони становив 0,069 % об., а за звичайного режиму (без кавітації) спостерігається зниження концентрації продукційної кислоти на 0,5 % мас., а концентрація NO_x знаходиться в інтервалі 0,079–0,072 % об. Дослідження проводилися за постійного навантаження щодо аміаку і за витратами глибокознесоленої води. Далі, в грудні того самого року були проведені додаткові дослідження за аналогічною методикою, при цьому 7 і 8 грудня агрегат працював без подачі води, що частково кавітується, а в наступну добу – 9 і 10 грудня – із кавітаційною обробкою. Результати досліджень наведені в табл. 2.

Результати дослідження впливу ефекту кавітації на показники абсорбційної колони

Дата проведення експерименту	$t_{\text{навк.сер.}}$, °C	Навантаження за аміаком, м ³ /год	Навантаження за подачею ГОВ, л/год	$C_{\text{HNO}_3 \text{ прод.}}$, % мас.	C_{NO_x} на виході з абсорбційної колони, % об.
07.12.	-1	6400	5200	58,8	0,071
08.12.	-3	6400	5200	58,3	0,073
	-3	6400	5200	58,9	0,073
09.12.	-2	6400	5200	59,0	0,060
	-2	6400	5200	59,2	0,062
10.12.	-2-3	6400	5200	58,9	0,065
	-2-3	6400	5200	59,3	0,064

Отже, в результаті досліджень підтверджені експериментальні дані, що отримані на лабораторній установці, щодо впливу ефекту кавітації на процес кислотоутворення, однак істотним недоліком під час промислових досліджень є неможливість кавітування усєї води із ємкості Е-403, яка подається в абсорбційну колону, через низьку продуктивність кавітатора, що необхідно врахувати під час подальших досліджень. Але навіть за неповної кавітації за обсягом води, що подається на зрошення абсорбційної колони, підтверджений позитивний ефект. Безумовно, активована частина води, що подається по ходу від вісімнадцятої тарілки до куба абсорбційної колони, витрачається на створення кислоти, і її кількість зменшується, а в зоні п'ятої тарілки – куб, безумовно, відбувається часткове окислення NO розчинами HNO₃, що не дає можливості значно підвищити концентрацію продукційної нітратної кислоти. Зміна складу рідкої фази при подачі частини кавітованої води в абсорбційну колону показана на рис. 4.

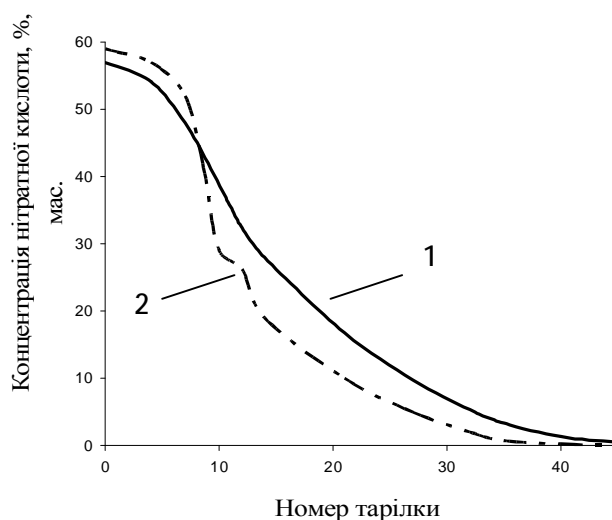


Рис. 4. Зміна концентрації HNO₃ за тарілками абсорбційної колони:

1 – стандартна робота агрегата; 2 – робота агрегата із подаванням кавітованої води

Висновки:

1. Теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений вплив гідродинамічної кавітації на абсорбційні властивості води та водних розчинів нітратної кислоти у відношенні NO_x.
2. Встановлено значний приріст ступеня переробки NO_x в нітратну кислоту за абсорбції водою, що пройшла кавітаційну обробку, порівняно із звичайною.
3. Здійснені теоретичні, лабораторні дослідження і промислові випробування дали змогу запропонувати використання попередньої кавітаційної обробки рідкої фази, що уможливило домогтися збільшення ступеня абсорбції NO_x, а отже, зниження їх вмісту у газах, що відходять.

4. Встановлений позитивний ефект може бути використаний у будь-яких інших виробництвах, як в технології, так і на стадії абсорбційного очищення, зокрема не тільки щодо NO_x , а й стосовно інших компонентів газових викидів.

1. Ивченко В.М. Кинетика кавитационного воздействия на элементы гидротехнических сооружений и гидроэнергетического оборудования / В.А. Кулагин, С.А. Есиков, Н.Л. Лаврик // Известия ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева. – 1987. – Т. 200. – С. 43 – 48. 2. Криволицкий А.С. Изменение физико-химических свойств воды под воздействием гидродинамической кавитации / А.С. Криволицкий, В.А. Кулагин // Социальные проблемы инженерной экологии, природопользования и ресурсосбережения // Матер. научн.-техн. конф. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. – Вып. 9. – С. 61 – 74. 3. Ульберг З.Р. Формирование поверхностного заряда коллоидных частиц и электрокинетические явления в водных дисперсиях / З.Р. Ульберг // Успехи коллоидной химии. – К.: Наук. думка, 1983. – С. 124 – 139. 4. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента / Х. Шенк. – М.: Мир, 1972. – 170 с. 5. Кулагин В.А. Суперкавитация в энергетике и гидротехнике: монография / В.А. Кулагин. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2000. – 107 с. 6. Теслеико В.С. Кинетика сонолюминесценции и образование коллоидных частиц при фокусировке ударных волн в жидкости / В.С. Теслеико, В.Е. Данилова, В.П. Сафонов // Акустика неоднородных сред. – Новосибирск, 1997. – Вып. 112. – С. 235 – 241. 7. Махоткин А.Ф. Химия и химическая технология / А.Ф. Махоткин, А.М. Шамсутдинов. – 1976. – Том 10. – 12 – 14 с. 8. Багдасарян В.С. Исследование и разработка научно-технических основ абсорбции газов в режиме кавитации / В.С. Багдасарян, И.М. Кассиль // Научно-технический отчет. – Ванadzор, 1992. – С. 43. 9. Ивченко В.М. Кавитационная технология / В.М. Ивченко, В.А. Кулагин, А.Ф. Немчин; под ред, акад. Г.В. Ловиновича. – Красноярск: КГУ, 1990. – 200 с.

УДК 665.63.048

О.І. Лазорко, П.І. Топільницький, В.В. Романчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ВИВЧЕННЯ ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

© Лазорко О.І., Топільницький П.І., Романчук В.В., 2013

Методом імпедансної спектроскопії досліджено захисні властивості інгібіторів корозії з нітроген- та оксигенгрупами на промисловому варіанті заліза Армко в 0,1 М розчині соляної кислоти з бутанолом. Визначено механізм блокувального ефекту досліджуваних речовин.

Ключові слова: корозія, інгібітори корозії, захист від корозії, імпедансна спектроскопія.

The inhibitory action of nitrogen- and oxygen-containing inhibitors has been investigated by impedance spectroscopy using commercial Armco iron in 0,1 M solution of hydrochloric acid with butanol. The mechanism of blocking effect of the studied compounds has been determined.

Key words: corrosion, corrosion inhibitors, corrosion protection, impedance spectroscopy.

Постановка проблеми. Метал обладнання установок переробки нафти під час експлуатації піддається сукупному впливу високих температур і тисків, корозійно-агресивних сполук,