

1. Миргород Ю. А. Кооперативный эффект в водных растворах дифильных молекул.— Коллоид. журн., 1980, 42, № 2, с. 367—370.
2. Ho P. C., Ho C.-H., Kraus K. A. Solubility of toluene in aqueous sodium alkylbenzenesulfonate solutions.— J. Chem. and Eng. Data, 1979, 24, N 2, p. 115—118.
3. Buntin C. A., Sepulveda L. Hydrophobic and coulombic interaction in the micellar binding of phenols and phenoxide ions.— J. Phys. Chem., 1979, 83, N 6, p. 680—683.
4. Чешко Ф. Ф., Миргород Ю. А., Дистанов Б. Г. Синтез индивидуальных изомеров *n*-децилбензолсульфоната натрия и *n*-гексилнафталинсульфоната натрия.— Журн. орган. химии, 1968, 4, № 4, с. 441—451.
5. Миргород Ю. А., Пчелин В. А. Исследование гидрофобного взаимодействия в бинарных системах *s*-алкилтиурионийхлориды — тетрабутиламмонийиодид.— Коллоид. журн., 1974, 36, № 5, с. 977—980.
6. Bondi A. Van der Waals volumes and radii.— J. Phys. Chem., 1964, 68, N 16, p. 441—451.
7. Ben-Naim A., Wilf W. A direct measurement of intramolecular hydrophobic interactions.— J. Chem. Phys., 1979, 70, N 2, p. 771—777.

Сумский филиал
Харьковского политехнического института

Поступила
30 июня 1982 г.

УДК 538.221

К ТЕОРИИ ЗАХВАТА ЧАСТИЦ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ КОЛЛОИДОВ И СУСПЕНЗИЙ НАМАГНИЧЕННЫМИ ШАРАМИ

А. В. Сандуляк

Одним из главных показателей качества жидких сред является степень их чистоты по отношению к примесям, в том числе железосодержащим; они часто являются доминирующими вследствие непрерывной и прогрессирующей во времени коррозии оборудования, оказывая существенное, а при повышенных требованиях — решающее влияние на качество и сортность жидких сред. Среди них, прежде всего, жидкий аммиак, аммиачная вода, конденсаты, содержащие преимущественно ферромагнитную фракцию таких частиц, причем их размеры составляют десятые и сотые доли микрометра. Осаждение этих частиц целесообразно осуществлять в сильном и неоднородном магнитном поле, возникающем, например, в порах намагниченной шариковой насадки.

Магнитный захват частиц осуществляется в окрестности точек контакта шаров, при этом ключевыми, но малоизученными параметрами, характеризующими магнито-сорбционные свойства насадки, являются эквивалентный радиус зоны захвата r_0 и эффективное сечение σ . Значения этих параметров обусловлены конкуренцией целого ряда сил, действующих на частицы: магнитной \vec{F}_m , стоковой \vec{F}_c , инерционной \vec{F}_i , тяжести \vec{F}_T и выталкивающей \vec{F}_B . Величина магнитной силы зависит от вещества частицы — магнетика, степени неоднородности поля, наличия токов проводимости и зарядов. При отсутствии или незначительном проявлении последних двух факторов для однородного магнетика справедливо следующее выражение силы [1]: $\vec{F}_m = \mu_0 \kappa W h \cdot \text{grad } h$, где μ_0 — абсолютная магнитная проницаемость вакуума; κ — магнитная восприимчивость частицы; W — ее объем; h — напряженность магнитного поля в месте нахождения частицы. Остальные силы в общем виде могут быть записаны таким образом:

$$\vec{F}_c = 3\pi\delta\eta(\vec{V} - \vec{V}_c) \cdot k_\Phi, \quad \vec{F}_i = \rho_c W d\vec{V}_c/d\tau, \quad \vec{F}_T = \rho_c W \vec{g}, \quad \vec{F}_B = -\rho_j W \vec{g},$$

где δ — эквивалентный эффективный диаметр частицы; η — динамическая вязкость жидкости; \vec{V} и \vec{V}_c — скорости жидкости и частицы; k_Φ — динамический коэффициент формы частицы (в среднем для тел с со-

отношением осей $0,25-4$ ($k_{\Phi}=1,15$); $\rho_{ж}$ и $\rho_{ч}$ — плотности жидкости и частицы; τ — время; g — ускорение свободного падения.

Для вывода выражений, характеризующих радиус зоны захвата и эффективное сечение, сравним немагнитные силы F_c , $F_{и}$, F_T , F_B , когда частица находится в окрестности границы зоны магнитного захвата. С погрешностью, не превышающей одного порядка оцениваемых величин сил, примем, что, во-первых, при попадании частицы в зону захвата она «зависает» в ней; во-вторых, при подходе частицы к зоне захвата ее скорость соизмерима со скоростью несущей компоненты (жидкости), а радиус траектории движения и путь торможения соизмеримы с r_0 .

Тогда оценочные значения сил F_c и $F_{и}$ можно определить по следующим зависимостям $F_c \approx 3\pi\delta\eta V_n$ (V_n — средняя скорость жидкости в порах), $F_{и} \approx \frac{\pi}{6} \delta^3 \rho_{ч} V_n^2 / 2r_0$. Величина результирующей

двух сил F_T и F_B равна: $F_{T,B} = \frac{\pi}{6} (\rho_{ч} - \rho_{ж}) \delta^3 g$.

Оценочные данные сил, представленных этими выражениями, при различных размерах частиц (от 0,01 до 100 мкм) приведены на рис. 1; данные получены при $\rho_{ч}=5100$ кг/м³ (магнетит), $\rho_{ж}=1000$ кг/м³, $\eta=10^{-3}$ н·с/м², $V_n=0,14$ м/с, $R=2,5 \cdot 10^{-3}$ м и $r_0=0,25 R=0,6 \cdot 10^{-3}$ м (R — радиус шара). При размерах частиц 0,01—10 мкм инерционными и массовыми силами можно пренебречь, так как они на 2—9 порядков меньше стоксовых сил. Их учет оправдан лишь для грубодисперсных частиц, размеры которых превышают 50 мкм, то есть когда значения этих сил отличаются не более чем на 1—2 порядка.

Таким образом, магнитный захват частиц осуществляется в результате конкуренции в основном двух сил — магнитной F_M и стоксовой F_c . Тот факт, что гидродинамическая сила, действующая на частицу, является стоксовой, подтверждается оценочными данными чисел Рейнольдса жидкости в зазорах между контактирующими шарами $Re_{\Delta} = V_n \cdot \Delta / \nu$, где ν — кинематическая вязкость жидкости; $\Delta = r_0^2 / R$ — величина зазора между контактирующими шарами, которая для характерных $r_0/R=0,25$ и $R=2,5$ мм равна 0,16 мм. Тогда при ориентировании даже на среднерасходную скорость в насадке V_n , например $V_n = 0,14$ м/с (при скорости фильтрования $V_{\Phi}=0,06$ м/с [2, 3]), оценочные значения $Re_{\Delta} \approx 20$. Фактические значения Re_{Δ} в околосредней области шаров исчисляются единицами, поскольку «среднерасходная» скорость жидкости в щелевом канале, именно вблизи точек контакта шаров, значительно меньше величины V_n . Еще меньше число Рейнольдса при обтекании жидкостью осаждаемых частиц [3].

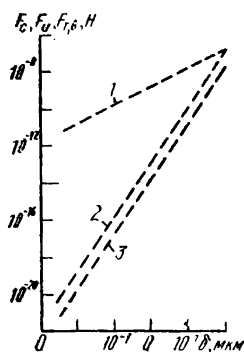


Рис. 1. Оценка стоксовой (1), инерционной (2) и массовой сил (3), действующих на частицы в зависимости от их размеров.

Для сопоставления магнитной и стоксовой сил, действующих на осаждаемые частицы в порах шариковой среды, необходимо располагать развернутыми выражениями этих сил. В работе [3] предложена модель «поканального» намагничивания шариковой среды с усредненной магнитной проницаемостью эффективных каналов. При дальнейшем анализе этой модели получена эпюра магнитной проницаемости каналов намагничивания:

$$\tilde{\mu} = \frac{h}{H} = \frac{\mu}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{r}}{R} \right)^2 (0,96\mu - 1)} \quad (1)$$

и найдено уточненное выражение магнитной силы захвата:

$$F_m = \mu_0 \kappa W \frac{\mu^2 H^2}{R} \frac{\hat{r}}{R} (0,96\mu - 1) \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{r}}{R} \right)^2 (0,96\mu - 1) \right]^3, \quad (2)$$

где \hat{r} — удаление интересующей нас точки, лежащей в плоскости симметрии поровой прослойки между контактирующими шарами, от точки контакта; μ — магнитная проницаемость материала шаров; H — напряженность намагничивающего поля.

Уточнены также выражения для скорости жидкости, пересекающей грань ячейки шариковой насадки вдоль линии, равноудаленной от поверхностей контактирующих шаров [3]:

$$V = 16V_\phi \left(\frac{\hat{r}}{R} \right)^2 \quad (3)$$

и для стоксовой силы при «зависании» частицы (в случае равенства магнитной и стоксовой сил):

$$F_c = 55\pi\delta\eta V_\phi \left(\frac{\hat{r}}{R} \right)^2. \quad (4)$$

Приравнявая уравнения (2), (4) и заменяя в них величину \hat{r} на граничную \hat{r}_* , находим трансцендентное уравнение по отношению к радиусу зоны захвата в плоскости симметрии поровой прослойки между контактирующими шарами (радиусу пояса зоны захвата):

$$\frac{\hat{r}_*}{R} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{r}_*}{R} \right)^2 (0,96\mu - 1) \right]^3 = \frac{\mu_0 \kappa H^2 \delta^2}{330\eta V_\phi R}. \quad (5)$$

Последнее уравнение может быть использовано для машинного счета радиуса \hat{r}_* . Однако его можно представить и в явном виде путем логарифмической линеаризации левой части последнего уравнения, обозначенной через \hat{k} :

$$\hat{k} = \frac{\hat{r}_*}{R} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{r}_*}{R} \right)^2 (0,96\mu - 1) \right]^3. \quad (6)$$

Выражение (6) в координатах $\sqrt[3]{\hat{k}} - \frac{\hat{r}_*}{R}$ для соответствующих $H(\mu)$ приведено на рис. 2 (точки). При этом учтены следующие обстоятельства. Первое — возможный эквивалентный радиус зоны захвата $r_0/R \approx 0,2-0,5$, а согласно [3], $r_0/\hat{r}_* \approx 1,3$; следовательно, практический диапазон изменения \hat{r}_*/R лежит в пределах $0,1-0,4$. Второе — при прочих постоянных условиях с ростом H величина \hat{r}_*/R увеличивается.

Заменим выражение (6) степенной зависимостью вида

$$\sqrt[3]{\hat{k}} \sim H^{m_1} \left(\frac{\hat{r}_*}{R} \right)^{m_2} \quad (7)$$

с показателями степени при H и \hat{r}_*/R — m_1 и m_2 . Как показали расчеты, для отдельных диапазонов \hat{r}_*/R и H показатели степени m_1 и m_2 из-

меняются в основном в пределах $m_1=0,3-0,6$ и $m_2=0,7-1,3$, при этом удобно принять $m_1=0,42$ и $m_2=1$, при которых выражения (6) и (7) в принятом диапазоне удовлетворительно согласуются (см. рис. 2, точки и штриховые линии). Тогда выражение (7) можно записать

$$\hat{k} = 8 \cdot 10^{-9} \bar{H}^{1,25} \left(\frac{\hat{r}_*}{R} \right)^3, \quad (8)$$

где \bar{H} — приведенная к безразмерному виду напряженность поля (величина напряженности поля, деленная на 1 А/м). Далее из выражения

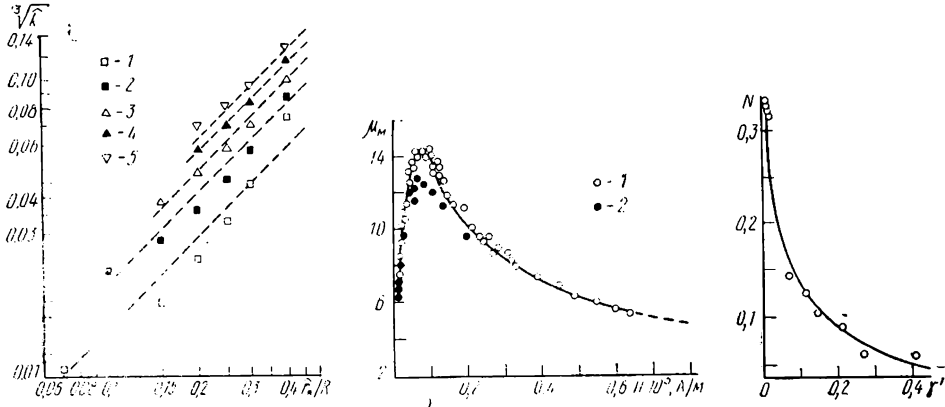


Рис. 2. Логарифмическая линеаризация параметра $3\sqrt{\hat{k}}$: 1— $H=30$ кА/м ($\mu=45,4$); 2—60(24); 3—90(16,6); 4—120 (12,9); 5—150(10,6).

Рис. 3. Магнитная проницаемость магнетита: 1 — по [4]; 2 — по [5].

Рис. 4. Зависимость размагничивающего фактора частиц магнетита от их объемной концентрации (по [7]).

(8) найдем величину \hat{r}_*/R и вместо \hat{k} подставим правую часть уравнения (5), заменив H на \bar{H} . Тогда после вычислений при $\mu_0=4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м получим выражение для радиуса пояса зоны магнитного захвата:

$$\frac{\hat{r}_*}{R} = \left[\frac{a_r \mu \delta^2 \bar{H}^{0,75}}{\eta V_\Phi R} \right]^{1/3}, \quad (9)$$

где $a_r = 0,47$ кг/м \cdot с 2 — расчетный коэффициент. Следовательно, при попадании частицы в область $\frac{\hat{r}}{R} \leq \frac{\hat{r}_*}{R}$ осуществляется ее захват.

Найдем эффективное сечение зоны захвата σ_0 при условии, что она имеет цилиндрическую либо сферическую поверхность радиуса r_0 . Тогда нетрудно показать, что величина σ_0 в диаметральной сечении этой зоны запишется в виде $\sigma_0 \cong 2r_0^3/3R$. Эффективное сечение σ характерной ромбической ячейки (координационное число — восемь) равно $4\sigma_0$. С учетом (9), а также связи между r_0 и \hat{r}_* получим

$$\sigma = \frac{5,86 a_r \mu \delta^2 \bar{H}^{0,75} \cdot R}{\eta V_\Phi}. \quad (10)$$

Согласно (10), $\sigma \sim R$, что подтверждается соответствующими экспериментальными данными [3].

Используя (10), оценим эффективный размер осаждаемых частиц:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{\sigma \eta V_\Phi}{5,86 a_r \mu \bar{H}^{0,75} \cdot R}} \quad (11)$$

Для расчета δ необходимо определить магнитную восприимчивость осаждаемых частиц κ . В работах [4, 5] приведены результаты измерений магнитной проницаемости вещества магнетита μ_m в магнитном поле до $H=20-65$ кА/м (рис. 3); при $H=60-65$ кА/м $\mu_m=5-6$. В околоконтактной области шаров магнитное поле более чем на порядок превышает указанную величину и, судя по характеру зависимости μ_m-H , в таких полях $\mu_m=2-3$. Однако это значение μ_m является магнитной проницаемостью вещества магнетита, магнитную восприимчивость частиц κ можно определить по формуле [6]

$$\kappa = \frac{\mu_m - 1}{1 + N(\mu_m - 1)}, \quad (12)$$

где N — размагничивающий фактор частиц.

Для частиц, находящихся в зоне захвата (или вблизи нее), когда плотность их упаковки $\gamma' \approx 0,1$, $N=0,1-0,2$ (рис. 4) [7] и в соответствии с выражением (12) $\kappa=1,5-2$.

Таким образом, при характерных значениях $\eta=(0,3-0,4) \cdot 10^{-3}$ н.с./м², $\sigma=0,3 \cdot 10^{-6}$ м² ($R=3$ мм, $H=70$ кА/м, $V_{\phi}=0,056$ м/с), согласно (11), эффективный размер осаждаемых частиц оценивается величиной $\delta=0,29-0,34$ мкм; это значение δ находится в пределах действительных размеров примесных железосодержащих частиц [3].

1. Тамм И. Е. Основы теории электричества.— М.: Наука, 1966.—624 с.
2. Сандуляк А. В., Яцков Н. В., Шепель Н. И. Влияние диаметра шаров на эффективность магнитного осаждения железосодержащих примесей жидкого аммиака.— Журн. физ. химии, 1982, 56, № 5, с. 1271—1273.
3. Сандуляк А. В., Федоткин И. М. Магнитная седиментация ферромагнитной дисперсной фазы суспензий и зольей в гранулированных пористых средах.— Хим. технология, 1981, № 2, с. 59—64.
4. Петрова Г. Н. Идсальное намагничение как одна из причин высокого остаточного намагничивания горных пород.— Изв. АН СССР, 1948, 12, № 5, с. 475—487.
5. Филиппов М. В. Сопротивление и расширение взвешенного слоя магнетита в магнитном поле.— Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 12, с. 47—51.
6. Кондорский Е. И. К теории магнитных свойств конгломератов и порошков.— Изв. АН СССР, 1950, 14, № 4, с. 294—301.
7. Петрова Г. Н. Исследование порошкообразных магнетитов.— Там же, 1948, 12, № 6, с. 549—556.

Украинский институт
инженеров водного хозяйства

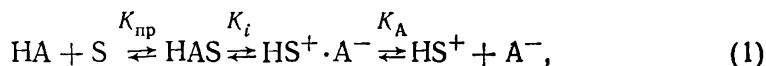
Поступила
13 сентября 1982 г.

УДК 541.122.22

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИССОЦИАЦИЮ КИСЛОТ В ДВОЙНЫХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

М. И. Булейшвили, Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак

В соответствии со следствием из основного уравнения Н. А. Измайлова [1] зависимость обычной константы K_A^{06} ассоциации Н-кислот, диссоциирующих по схеме



описывается уравнением

$$\ln K_A^{06} = \ln K_{SH^+} - \ln K_a + \frac{A_K}{RT} - \frac{e^2 N}{r \cdot RT} (1 - 1/\epsilon) - \frac{\Sigma E_{\text{сольв}}}{RT}, \quad (2)$$

где $K_{пр}$ — константа равновесия присоединения молекул кислоты к молекулам растворителя; K_i — константа ионизации аддукта; A_K — теплота конденсации кислоты; K_a — константа собственной кислотности; K_{SH^+} — константа равновесия присоединения протона к молекуле рас-