

Авторефер.
№ 41

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

КИНШОВА Людмила Алексеевна

УДК 536.7.77.532.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ И ПРОДУКТОВ
КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ
ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ

01.04.11 - теплофизика и молекулярная физика

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Депозит 1984

Одесса - 1985

Работа выполнена на кафедре технологии воды и топлива
Одесского ордена Трудового Красного Знамени политехни-
ческого института

Научный руководитель

- доктор технических наук,
профессор ГРЕЧКО Н.Ф.

Официальные оппоненты

- доктор технических наук,
профессор ПЕТРОВ Л.Н.
кандидат технических наук,
доцент ТРОЦЕНКО А.В.

Ведущая организация

-Физико-химический институт
АН УССР им. А.В. Богатского
/г.Одесса/

Защита состоится "23" мая 1985г. в 10³⁰ час.
на заседании специализированного совета К 068.35.04 в
Одесском технологическом институте пищевой промышленности
имени М.В. Ломоносова, 270039, Одесса- 39, ул. Свердлова, 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского
технологического института пищевой промышленности им. М.В. Ломо-
носова.

Автореферат разослан "22" октября 1985г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат технических наук,

доцент

Одесский технол.
институт пище
л. институт
Б И Б Л И О Т Е К А

ЭЛЬКИН Г.И.

ОНАХТ

19.07.12

Термодинамический ан



v015135

V.015135

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Повышение эффективности использования энергетического оборудования (создание более совершенной технологии в различных отраслях народного хозяйства) требует точную информацию о растворимости различных неорганических веществ в воде и паре. В первую очередь — различных газов и металлов.

К настоящему времени накоплен некоторый экспериментальный материал по растворимости различных веществ в жидкостях. Однако эти экспериментальные данные приведены при низких температурах (25 – 50°С) и не учитывают влияние давления, рН среды.

Быстро развивающиеся отрасли народного хозяйства ставят новые задачи, что влечет за собой постановку весьма дорогостоящих экспериментов.

Поэтому необходимость в надежных теоретически обоснованных расчетных методах определения растворимости очевидна.

Таким образом актуальность темы диссертации определяется перспективностью применения расчетных методов определения растворимости неорганических веществ (в первую очередь газов и продуктов коррозии металлов), а также предлагаемой методики термодинамического анализа агрессивности среды.

Цель работы.

1. Создание методики определения растворимости газов в воде и паре в широком диапазоне изменения температуры и рН.
2. Создание методики определения растворимости в воде и паре продуктов коррозии железа, меди в широком диапазоне изменения температуры (25 – 350°С) и рН среды (от 6 + 12).
3. Разработка средств контроля агрессивности среды (E_h , рН и удельной электропроводности теплоносителя) и их экспериментальная проверка.

Научная новизна.

Впервые было получено уравнение для определения потенциальных параметров b_1 и ε_1/k для воды из наиболее надежных из приведенных в литературе экспериментальных данных по растворимости для газов O_2 , N_2 , H_2 , He, Xe, CH_4 .

Полученные параметры использованы для расчета констант Генри не только для газов O_2 , N_2 , H_2 , He, Xe, CH_4 , но и для Ne , Ar , Kr , по которым нет экспериментальных данных. Впервые получена обобщенная температурная зависимость $\ln K_r^* = f(T^*)$, которая может быть использована для получения растворимости любых химически не реагирующих газов в воде в широком диапазоне температур.

Была предложена методика расчета растворимости продуктов коррозии металлов в воде в широком диапазоне изменения температуры, pH среды, парциального давления газов H_2 и O_2 . Показана возможность расчета термодинамических свойств при высоких параметрах, используя данные при температуре $25^\circ C$.

Предложена методика термодинамического анализа многокомпонентных систем, представляющих интерес в энергетике и других отраслях народного хозяйства (вода - кислород, вода - водород, вода - кислород - водород, вода - аммиак, вода - гидразин, вода - перегреть водорода).

Предложен прибор контроля коррозионных процессов по показателям агрессивности среды (E_h , pH, удельной электропроводности).

Автор защищает

- результаты расчетно-теоретического определения потенциальных параметров b_1 и ε_1/k в широком диапазоне температур;
- результаты теоретического определения растворимости газов в водном теплоносителе;

- обобщенную температурную зависимость растворимости газов в воде и возможность её использования для предсказания растворимости неисследованных газов;
- методику расчета растворимости продуктов коррозии металлов в воде и паре в широком диапазоне изменения температуры (25 - 35°C), pH (6 + 12);
- методику термодинамического анализа многокомпонентных систем: вода - корректирующие добавки;
- прибор контроля коррозионных процессов по показателям агрессивности среды.

Практическая ценность

Полученные расчетные данные по растворимости газов и продуктов коррозии металлов могут быть использованы для оценки надёжности работы энергетического оборудования в различных областях народного хозяйства. Разработанная методика термодинамического анализа и результаты расчетов могут быть использованы при решении практических задач регулирования агрессивности водных сред и совместимости конструкционных материалов. Прибор контроля коррозионных процессов может быть использован для определения качества водного теплоносителя и агрессивности к конструкционным материалам без нарушения целостности конструкции.

Реализация результатов работы

Результаты работы использовались для повышения надёжности энергетического оборудования и создания прибора контроля коррозионных процессов. Предложенный прибор контроля коррозионных процессов по показателям E_h , pH, удельной электропроводности был внедрен на энергоблоке № 7 Бурштынской ГРЭС. Акт внедрения прилагается.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждались

на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава и научных сотрудников Одесского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института (Одесса, 1976, 1982 гг.); Республиканской научно-технической конференции "Молодые энергетики и электротехники в борьбе за технический прогресс и повышение эффективности производства" (Киев, 1976 г.); Всесоюзном научно-техническом совещании по теме "Организация водного режима, борьба с отложениями и коррозией, химический и радиохимический контроль на АЭС и задачи научных исследований" (Москва, 1976 г.).

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 130 страницах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников из 108 наименований. Работа содержит 44 таблиц и 11 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Расчетно-теоретическая методика растворимости

газов и оценка параметров парного потенциала

Леннард-Джонса [6 ; 12] для воды

Условием фазового равновесия в любой гетерогенной системе является, как известно, равенство химических потенциалов μ любого компонента во всех фазах системы. Для рассматриваемой системы раствор газ - жидкость, условие фазового равновесия записывается

$$\mu_2^g = \mu_2^l \quad / I /$$

где индекс 2 - относится к растворенному веществу; Ж - жидкая фаза; г - газовая фаза.

Химический потенциал растворенного вещества μ_2^g в сильно разбавленных растворах неэлектролитов можно представить в виде:

$$\mu_2^g = - \chi_2 + p \bar{v}_2 - kT \ln (\lambda_2^3 j_2) + kT \ln (N_2/V) \quad / 2 /$$

где χ_2 - потенциальная энергия взаимодействия растворенных молекул в бесконечно разбавленном растворе; P - давление; \bar{v}_2 - парциальный молекулярный объем растворенного вещества; Λ_2^3, j_2 - частичные функции молекулы для трансляционной и внутренних степеней свободы растворенного вещества; N_2 - число растворенных молекул в растворе; V - объем раствора; k - константа Больцмана; T - температура.

Если раствор разбавленный, то можно пренебречь взаимодействием растворенных молекул и тогда обратимая работа присоединения растворимой молекулы к раствору эквивалентна работе её присоединения к чистому растворителю. Для разбавленных растворов $V \approx N_1 \bar{v}_1$, где N_1 - число молекул растворителя; \bar{v}_1 - парциальный мольный объем растворителя.

Тогда $\frac{N_2}{V} \approx \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{1}{\bar{v}_1} \approx \frac{x_2}{\bar{v}_1}$, где x_2 - мольная доля растворенного вещества.

Произведем все преобразования, получим

$$\ln K_r = G_n/RT + G_b/RT + \ln(RT/\bar{v}_1) \quad / 3 /$$

Таким образом процедура расчета константы Генри сводится к задаче определения величин парциальных мольных свободных энергий образования полости в растворителе G_n и взаимодействия молекулы растворителя с растворенным газом G_b .

Используя статистическую теорию жидкостей, состоящих из твердых сфер, можно получить выражение для обратимой работы образования сферической полости в жидкости твердых сфер:

$$G_n = RT \left\{ \left[\frac{6y}{(1-y)} \right] \left[2 \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right)^2 - \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) \right] + \left[\frac{18y^2}{(1-y)^2} \right] \left[\left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right)^2 - \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right) + \frac{1}{4} \right] - \ln(1-y) \right\} + \pi \rho \sigma_1^3 \left[\frac{4}{3} \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right)^3 - 2 \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right) - \frac{1}{6} \right] \quad / 4 /$$

где R - универсальная газовая постоянная; σ_1 и σ_2 - диаметры молекул растворенного вещества, соответственно; $y = \pi \sigma_1^3 \rho / 6$; ρ - плотность жидкости; $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$.

Энергию взаимодействия неполярной молекулы растворенного

вещества с молекулой неполярного растворителя можно приближенно представить парным аддитивным потенциалом Леннард-Джонса [6; 12]

$$V(r) = -C_{дис.} \left(\frac{1}{r^6} - \frac{\sigma_{12}^6}{r^{12}} \right) \quad / 5 /$$

где константа дисперсионной энергии $C_{дис.}$ в членах эмпирически определяемых параметров потенциала Леннард-Джонса [6; 12]

$$C_{дис.} = 4 \varepsilon_{12} \sigma_{12}^6$$

σ_{12} - расстояние наибольшего сближения для молекул растворенного вещества и растворителя $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2)^{1/2}$ - глубина ямы потенциала взаимодействия системы растворитель - растворенное вещество. Для случая взаимодействия неполярной молекулы растворенного вещества с полярным растворителем, если предположить, что вклады валентных и дисперсионных сил в межмолекулярный потенциал $V(r)$ определяется потенциалом Леннард-Джонса [6; 12] потенциал можно представить в виде $V(r) = 4 \varepsilon_{12} \left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 - \frac{\mu_1 \alpha_2}{r^6} \right]$

Здесь последний член правой части уравнения учитывает вклад индукционных эффектов в потенциальную энергию взаимодействия; μ_1 - дипольный момент растворителя; α_2 - поляризуемость растворенного вещества.

Полученное выражение /6/ приводится к виду потенциала Леннард-Джонса [6; 12].

$$V(r) = -C \left[\frac{1}{r^6} - \frac{(\sigma'_{12})^6}{r^{12}} \right], \quad / 7 /$$

где

$$C = 4 \varepsilon'_{12} (\sigma'_{12})^6 + \mu_1^2 \alpha_2; \quad \sigma'_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \cdot \xi^{-1/6};$$

$$\varepsilon'_{12} = (\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2)^{1/2} \cdot \xi^2; \quad \xi = 1 + \frac{\alpha_2}{4\sigma_2^3} \cdot \frac{\mu_1^2}{\varepsilon_1 \cdot \sigma_1^3} \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{1/2}$$

при этом предполагается, что $\sigma'_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \approx (\sigma_1 \cdot \sigma_2)^{1/2}$.

В результате получаем выражение:

$$\ln K_r = -5,33 \left[\frac{\pi \rho C}{6 k T (\sigma'_{12})^3} \right] + \frac{\bar{G}_n}{RT} + \ln \left(\frac{RT}{V_1} \right) \quad / 8 /$$

Представилось возможным использовать уравнение /8/ для определения параметров парного потенциала Леннард-Джонса [6; 12]

σ_1 и ε_1/k для воды из экспериментальных данных по растворимости газов в воде.

В таблице I приведены для сравнения значения $\ln K_r$, представленные в литературе и рассчитанные по предлагаемой методике. Полуэмпирическая величина \bar{G}_B и использована для оценки эффективного числа ближайших соседей (молекул воды) β из соотношения:

$$\beta = \bar{G}_B / R(\epsilon_{12}/k) \quad / 9 /$$

Таблица I

Растворенный газ	$\ln K_r$ расч. по предложенной методике	$\ln K_r^P$ [Пьеротти]	$\ln K_r^P$ [Химмельбло]	Эффективное число ближайших соседей β
O ₂	10,47	10,72	10,60	9,9
N ₂	11,23	11,39	11,30	11,1
H ₂	11,25	11,18	11,10	7,2
He	11,63	11,90	11,54	9,0
Xe	9,23	9,57	9,20	13,8
CH ₄	10,89	10,64	10,57	10,1
Ne	11,70	11,69	11,02	9,7
Ar	10,57	10,61	10,33	11,5
K ₂	9,98	10,05	9,41	10,8

Обобщенная температурная зависимость
растворимости неполярных газов в воде

Полученная методика расчета растворимости газов в воде дала возможность получить усредненные значения потенциальных параметров для воды в зависимости от температуры. Зависимость эта представлена на рис. I. Успех полученной методики, а также то обстоятельство, что все взаимодействия (газ-газ, вода-вода, газ-вода) удалось представить единой функцией потенциальной энергии, позволили предположить возможность представления температурной зависимости констант Генри в обобщенных координатах $\ln K_r^* - T^*$,

где $\ln K_r^* = \frac{\ln K_r^p}{\ln K_r^o}$; $T^* = \frac{T}{\varepsilon_2/k}$

$\ln K_r^p$ - расчетное значение $\ln K_r$

$$\ln K_r^o = \lim_{\varepsilon_2/k \rightarrow 0} (\ln K_r) = \frac{\bar{G}_0}{RT} + \ln\left(\frac{RT}{v_1}\right)$$

Обобщенная зависимость $\ln K_r^*$ — T^* представлена на рис.2.

Растворимость продуктов коррозии металлов
(железо, медь) в воде в широком интервале

примечания температуры и pH

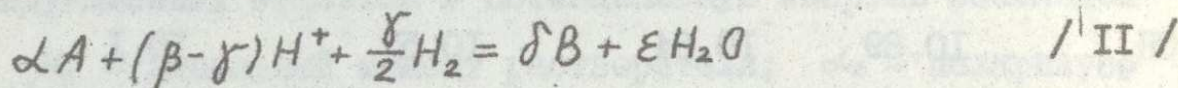
В системе металл - вода уравнение электрохимических реакций можно представить в виде $\alpha A + \beta H^+ + \gamma e^- = \delta B + \varepsilon H_2O$ / I0 /

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ и ε - стехиометрические коэффициенты

A - твердая фаза

B - продукт коррозии.

Уравнения реакций, протекающие с выделением газообразного водорода, в общем виде можно представить:



Если принять активность твердой фазы $a_A = 1$, а также использовать уравнение Нернста, то получим следующее уравнение для активности реакции:

$$\lg a_B = -\frac{\Delta G^o}{2,303RT\delta} + \frac{\beta}{\delta} pH_T$$
 / I2 /

где ΔG^o - изменение стандартной свободной энергии,

R - универсальная газовая постоянная.

Общая растворимость данного твердого вещества при данном pH_T , данной температуре и ионной силе, равна сумме ионных концентраций каждой индивидуальной реакции. Были рассмотрены все возможные реакции, протекающие в системе железо-вода (27 реакций) и медь-вода (29 реакций). Из всех реакций были выделены лишь те, которые дают устойчивые растворимые в воде ионы.

Полученные реакции представлены в таблице 2.

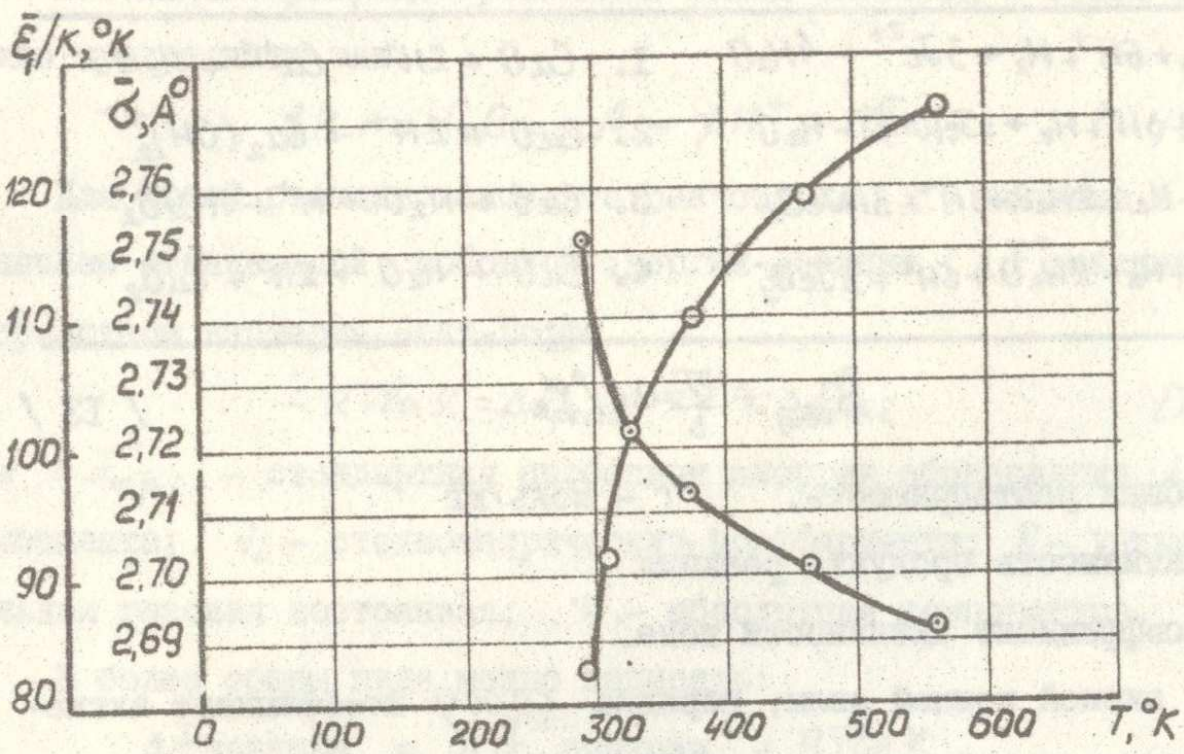


Рис.1. Зависимость параметров потенциальной функции Леннарда-Джонса [6 ; 12] для воды от температуры

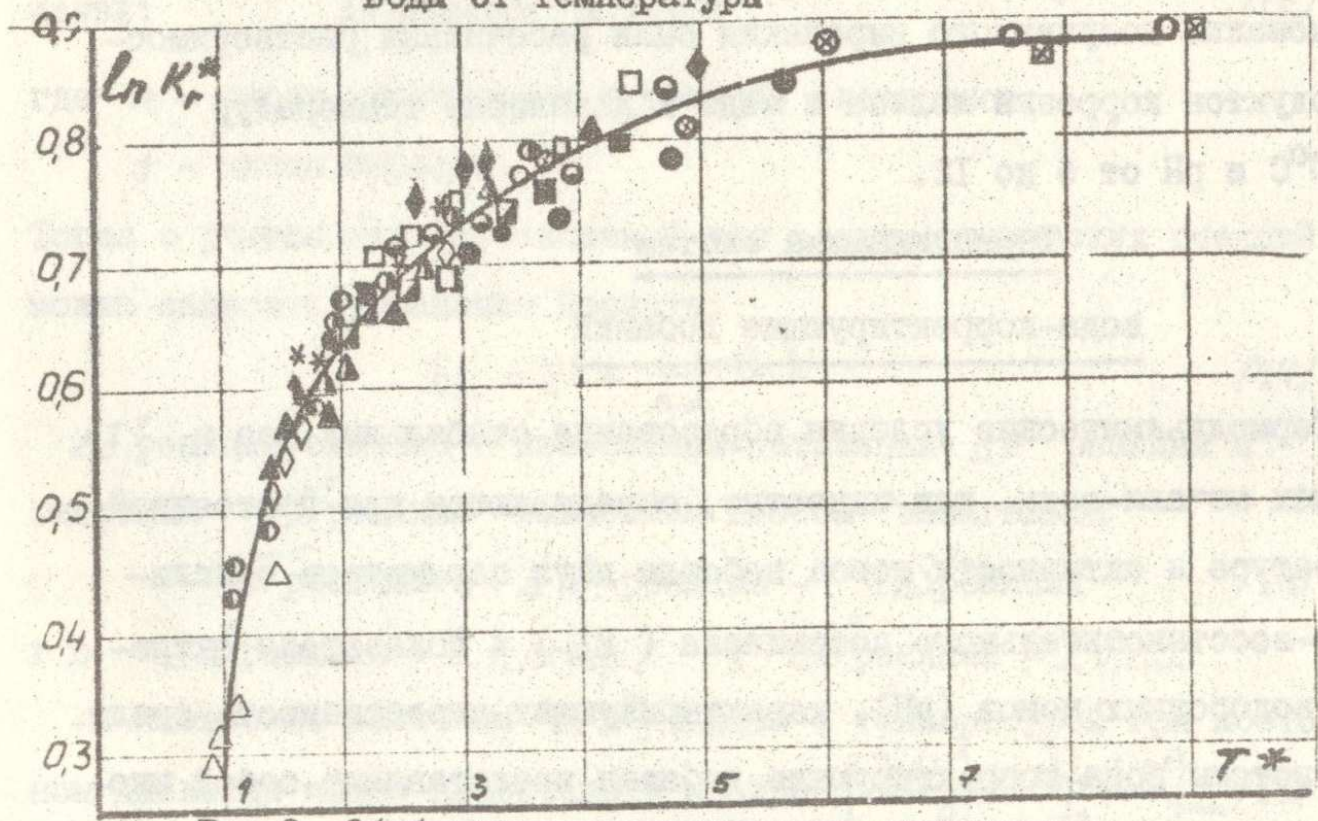
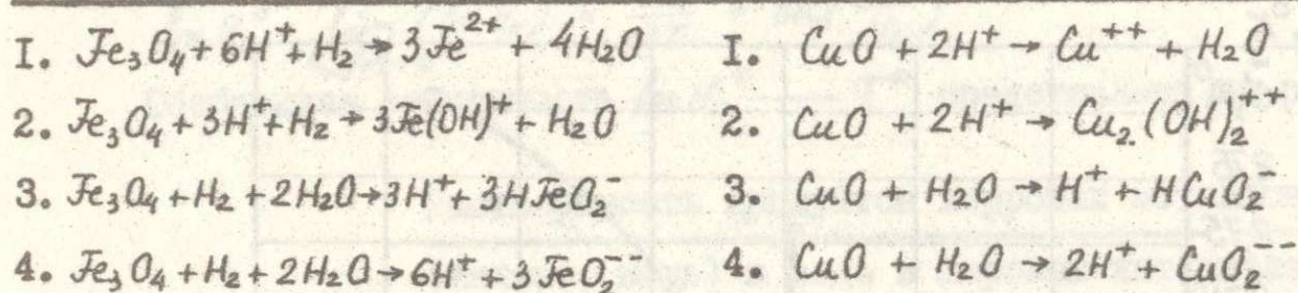


Рис.2. Обобщенная температурная зависимость растворимости газов в воде:

- Ne, ○ Ar, ○ Kr, ○ Rn, ● CO, □ NO, и CH₄, ▣ CF₄, △ CCl₄,
- △ C₂H₆, △ C₂H₄, ⊙ C₂H₂, ⊙ C₆H₆, ⊙ O₂, ⊙ N₂, ⊙ H₂, * Xe.

№ реак- ции	Система железо-вода	№ реак- ции	Система медь-вода
----------------	---------------------	----------------	-------------------



$$S_{общ.} = \sum_B a_B / \gamma_B$$

/ 13 /

$S_{общ.}$ - общая растворимость, г - моль/кг

a_B - активность продукта реакции

γ_B - коэффициент активности иона.

Для низкой ионной силы, порядка $< 0,001M$ коэффициент активности с достаточной степенью точности можно принять равным единице, $\gamma_B = 1$

Тогда, $S_{общ.} = \sum_B a_B$.

На основании полученного выражения были рассчитаны растворимости продуктов коррозии железа и меди в диапазоне температур 25-350°C и pH от 6 до 12.

Термодинамика систем

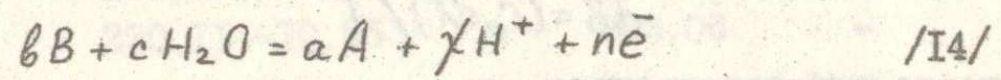
вода-корректирующие добавки

Термодинамические условия образования стабильных фаз в системах металл-вода, как известно, определяются при постоянной температуре и активности ионов набором двух параметров окислительно-восстановительного потенциала (E_h) и показателя активности водородных ионов (pH), характеризующих агрессивность среды.

Системы вода-корректирующие добавки представляют собой многокомпонентные химически и электрохимически реагирующие системы молекул и ионов. Для расчета зависимости E_h этих систем от

pH и концентрации корректирующих добавок необходимо располагать термодинамическими данными всех частиц, составляющих систему.

Потенциалобразующие реакции в таких системах в общем виде можно представить так:



Для любой реакции константа равновесия (K) связана с изменением стандартной свободной энергии реакции (ΔF° реакции) посредством изотермы Вант-Гоффа

$$-RT \ln K = \Delta F_{реакц.}^\circ = \sum \nu_i \Delta F_{собр. i}^\circ \quad /15/$$

где $\Delta F_{собр. i}^\circ$ - стандартная свободная энергия образования i -го компонента; ν_i - стехиометрические коэффициенты; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

В более общем виде можно записать:

$$\Delta F_{реакции} = \Delta F^\circ_{реакции} + RT \ln K$$

Между стандартной свободной энергией и стандартным электродным потенциалом (E°) электрохимической реакции существует связь:

$$\Delta F_{реакции}^\circ = n F E^\circ \quad /16/$$

где n - число участвующих в реакции электронов;

F - число Фарадея.

Тогда с учетом этих соотношений для электрохимических реакций можно записать уравнение Нернста:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K \quad /17/$$

ΔF° реакции связано с изменением энтальпии ΔH° реакции и энтропии ΔS° реакции уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta F_{реакции}^\circ = \Delta H^\circ_{реакции} - T \Delta S^\circ_{реакции} \quad /18/$$

где $\Delta H^\circ_{реакции} = \sum \nu_i \Delta H_{собр. i}^\circ$; $\Delta S^\circ_{реакции} = \sum \nu_i \Delta S_i$

Изменение величины $\Delta H^\circ_{реакции}$ с температурой при постоянном давлении можно представить в виде $\left[\frac{\partial (\Delta H^\circ_{реакции})}{\partial T} \right]_p = (\Delta C_p^\circ)_{реакции}$ /19/

где $(\Delta C_p^\circ)_{реакции} = \sum \nu_i C_{p_i}^\circ$, $C_{p_i}^\circ$ - мольные теплоемкости компонентов.

Интегрирование /19/ дает:

$$\Delta_T H^{\circ} \text{реакции} = \Delta_{298} H^{\circ} \text{реакции} + \int_{298}^T (\Delta_T C_p^{\circ}) \text{реакции} dT \quad /20/$$

Аналогичное выражение было получено и для энтропии. При $p = \text{const}$

$$dS = (C_p dT) / T$$

и после интегрирования:

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T \quad /21/$$

Тогда для величины $\Delta_T S^{\circ}$ реакции получим:

$$\Delta_T S^{\circ} \text{реакции} = \Delta_{298} S^{\circ} \text{реакции} + \int_{298}^T \Delta_T (C_p^{\circ}) \text{реакции} d \ln T \quad /22/$$

Зависимость величины $\Delta_T F^{\circ}$ реакции от температуры с учетом уравнений /18, 20 и 22/ можно представить:

$$\begin{aligned} \Delta_T F^{\circ} \text{реакции} = & \Delta_{298} F^{\circ} \text{реакции} - (T-298,15) \Delta_{298} S^{\circ} \text{реакции} + \\ & + \Delta_T H^{\circ} \text{реакции} - T \Delta_T S^{\circ} \text{реакции} \end{aligned} \quad /23/$$

Для многих чистых веществ (твердых, жидких и газообразных) теплоемкости представляются выражением

$$C_p^{\circ} = a + bT + cT^2 \quad /24/$$

Полученные термодинамические данные и коэффициенты уравнения /24/ для частиц в рассматриваемых системах: вода-кислород, вода-водород, вода-кислород-водород, вода-аммиак, вода-гидразин, вода-перекись водорода представлены в таблице 3.

Таблица 3

Частицы	$\Delta_{298} F_{\text{ср}}^{\circ}$		$\Delta_{298} H_{\text{ср}}^{\circ}$		S_{298}°	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-4}$
	Дж · моль ⁻¹	10 ⁻³	Дж · моль ⁻¹	10 ⁻³				
1	2	3	4	5	6	7		
H ₂ O	237,39	285,96	62,92	75,49	-	-		
H ₂	0	0	130,63	27,30	3,5	5,02		
O ₂	0	0	205,15	29,98	4,19	-16,75		
NH ₃	26,67	80,89	110,11	29,77	25,12	-15,49		
NH ₄ OH	263,98	366,93	180,03	-	-	-		
N ₂ H ₄	-131,88	-	-	-	-	-		

I	2	3	4	5	6	7
N_2	0	0	191,63	27,88	4,27	-
H_2O_2	131,76	191,25	-	-	-	-
OH^-	157,38	230,11	-10,55	-	723,06	-
HO_2^-	65,36	-	-	-	-	-
H^+	0	0	0	-	386,23	-
NH_4^+	79,55	132,89	112,92	-	406,12	-
$N_2H_5^+$	-86,63	-	-	-	-	-

Были получены уравнения для окислительно-восстановительного потенциала систем вода-кислород, вода-водород, вода-кислород-водород, вода-аммиак, вода-гидразин, вода-перекись водорода в широком диапазоне изменения температур.

Экспериментальное исследование окислительно-восстановительного потенциала E_h и величины рН водного теплоносителя при высоких температурах

Одним из наиболее важных показателей качества водного теплоносителя высокой чистоты является его агрессивность по отношению к конструкционным материалам. В настоящее время показано, что агрессивность водной среды может быть охарактеризована набором двух параметров — величиной рН и окислительно-восстановительным потенциалом E_h .

С целью исследования указанных показателей разработаны две экспериментальные установки.

На рис. 3 представлена схема лабораторной установки, позволяющей проводить исследования при атмосферном давлении и повышенных температурах. Для измерения потенциала систем использован гладкий платиновый электрод, изготовленный из листовой платины толщиной 0,2 мм, к которой контактной сваркой приваривалась платиновая проволока диаметром 1 мм. Проволока и место

сварки сплавлялись стеклом, что позволило надежно герметизировать ввод платинового электрода в ячейку. Определение производилось стеклянным электродом ЭСЛ-III-04, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-IM).

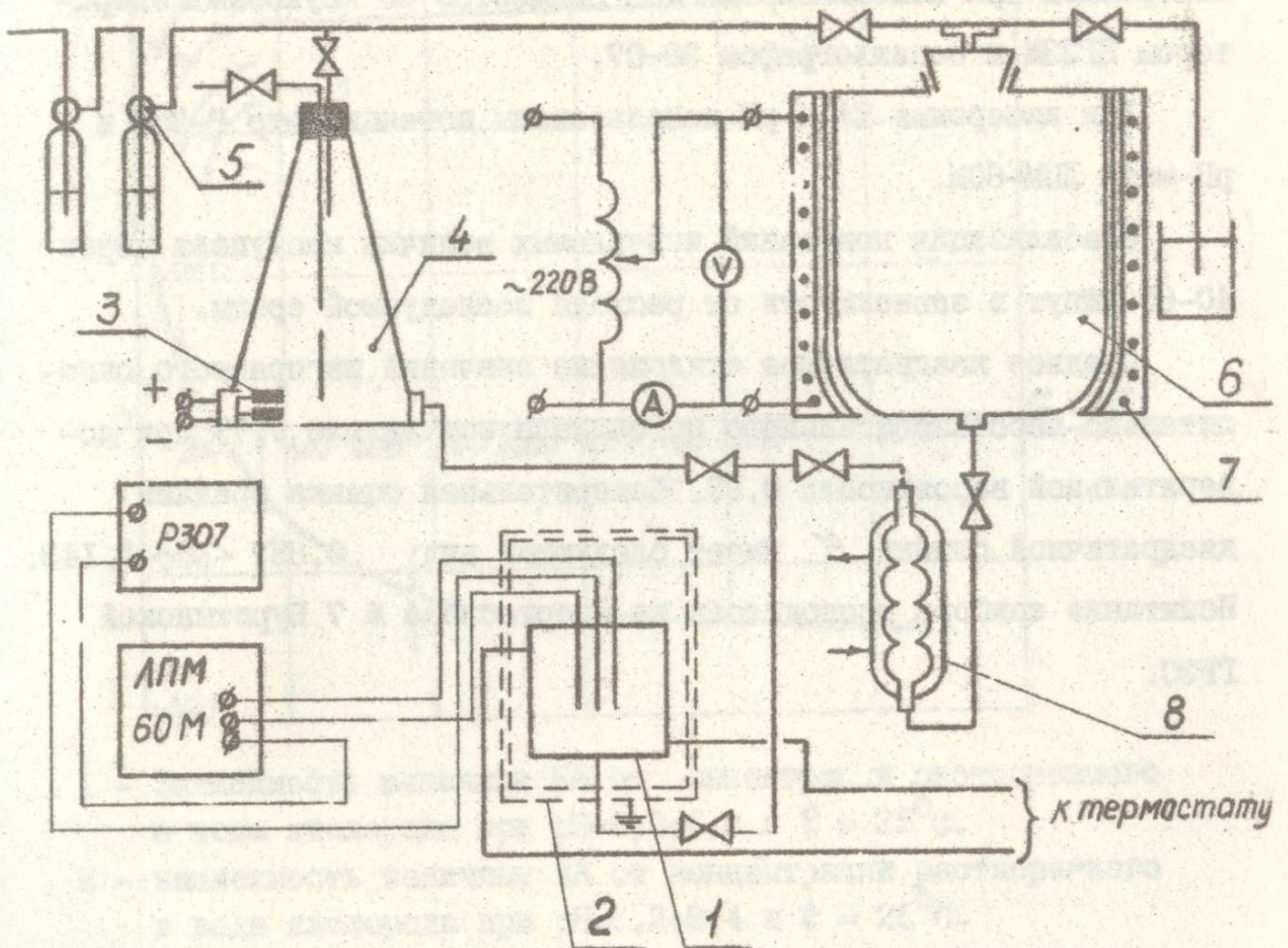
Измерение Э.д.с. производилось с помощью потенциометра Р-307 с использованием в качестве нуль-индикатора рН-метра ЛПМ-60М. Калибровка платинового электрода производилась по раствору смеси солей ферро- и ферроцианида калия, имеющих окислительный потенциал равный 0,272в при соотношении эквимоллярных концентраций 0,2. Калибровка стеклянных электродов производилась по трем буферным растворам при температуре опыта.

Поскольку величины E_h и рН зависят от концентраций растворенных в воде газов, то ввод электродов в измерительную ячейку тщательно герметизировался.

Для защиты системы измерения от воздействия электромагнитных полей и емкостного эффекта измерительная ячейка и все электрические соединения экранированы и заземлены.

Все элементы установки, соприкасающиеся в процессе эксперимента с исследуемой водой, изготовлены из кварца и фторпласта. Термостатирование исследуемых проб осуществляется при помощи ультратермостата УТ-15 с точностью $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Для наших исследований этого вполне достаточно, так как изменение температуры на $0,1^{\circ}\text{C}$ ведет к изменению Э.д.с. элемента, составленного из стеклянного и насыщенного хлорсеребряного электродов не более чем на 0,03 мв. Измерение Э.д.с. в описанной схеме установки проводилось с точностью $\pm 0,2$ мв.

Поскольку опыт измерения E пока ограничен, то представляет интерес влияние на эту величину растворенных кислорода и водорода. Результаты опытов приведены на рис.4.



1 - ячейка термостатированная, 2 - экран, 3 - электроды платиновые, 4 - ёмкость полиэтиленовая, 5 - сосуды Дрек-селя, 6 - ёмкость кварцевая, 7 - нагреватель, 8 - холо- дильник.

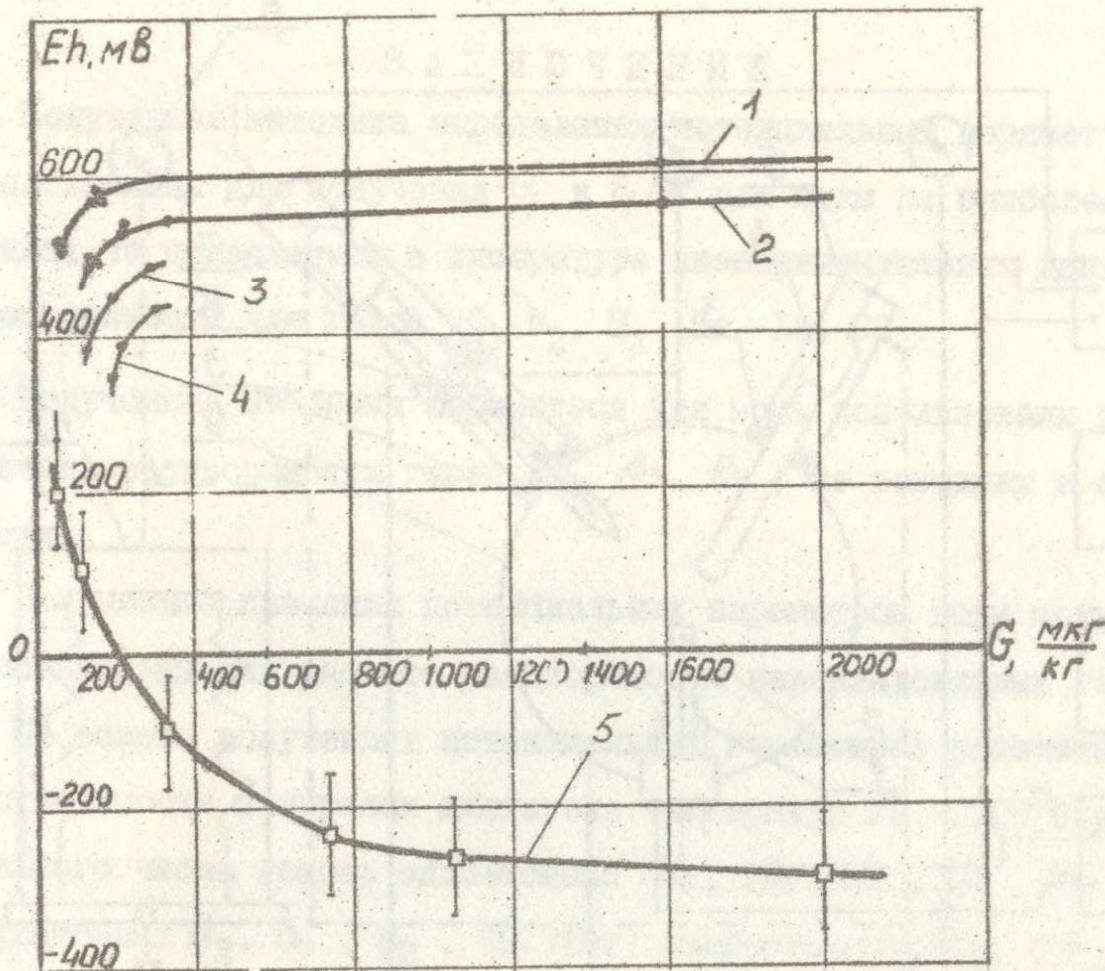
Рис. 3. Схема лабораторной экспериментальной установки

высоких температурах и давлениях был сконструирован прибор, представленный на рис. 5. Удельная электропроводность раствора измерялась при помощи моста Р-38 совместно со звуковым генератором ЗГЗЗМ и осциллографом ЭО-07.

Для измерения E_h и рН использованы потенциометр Р-307 и рН-метр ЛПМ-60М.

Стабилизация показаний измеряемых величин наступала через 40-60 минут в зависимости от расхода исследуемой среды.

Среднее квадратичное отклонение значений измеряемого окислительно-восстановительного потенциала составляло 7,79 при доверительной вероятности 0,99. Доверительная оценка средней квадратичной ошибки σ имеет следующий вид $0,857 < \sigma < 1,143$. Испытание прибора проводилось на энергоблоке № 7 Бурштинской ГРЭС.



1 - Зависимость величины E_h от концентрации растворенного в воде кислорода при $pH=6,8+6,9$ и $t = 25^{\circ}C$.

2 - зависимость величины E_h от концентрации растворенного в воде кислорода при $pH=8,2+9,4$ и $t = 25^{\circ}C$.

3 - зависимость величины E_h от концентрации растворенного в воде кислорода при $pH=8,8+9,3$ и $t = 60^{\circ}C$.

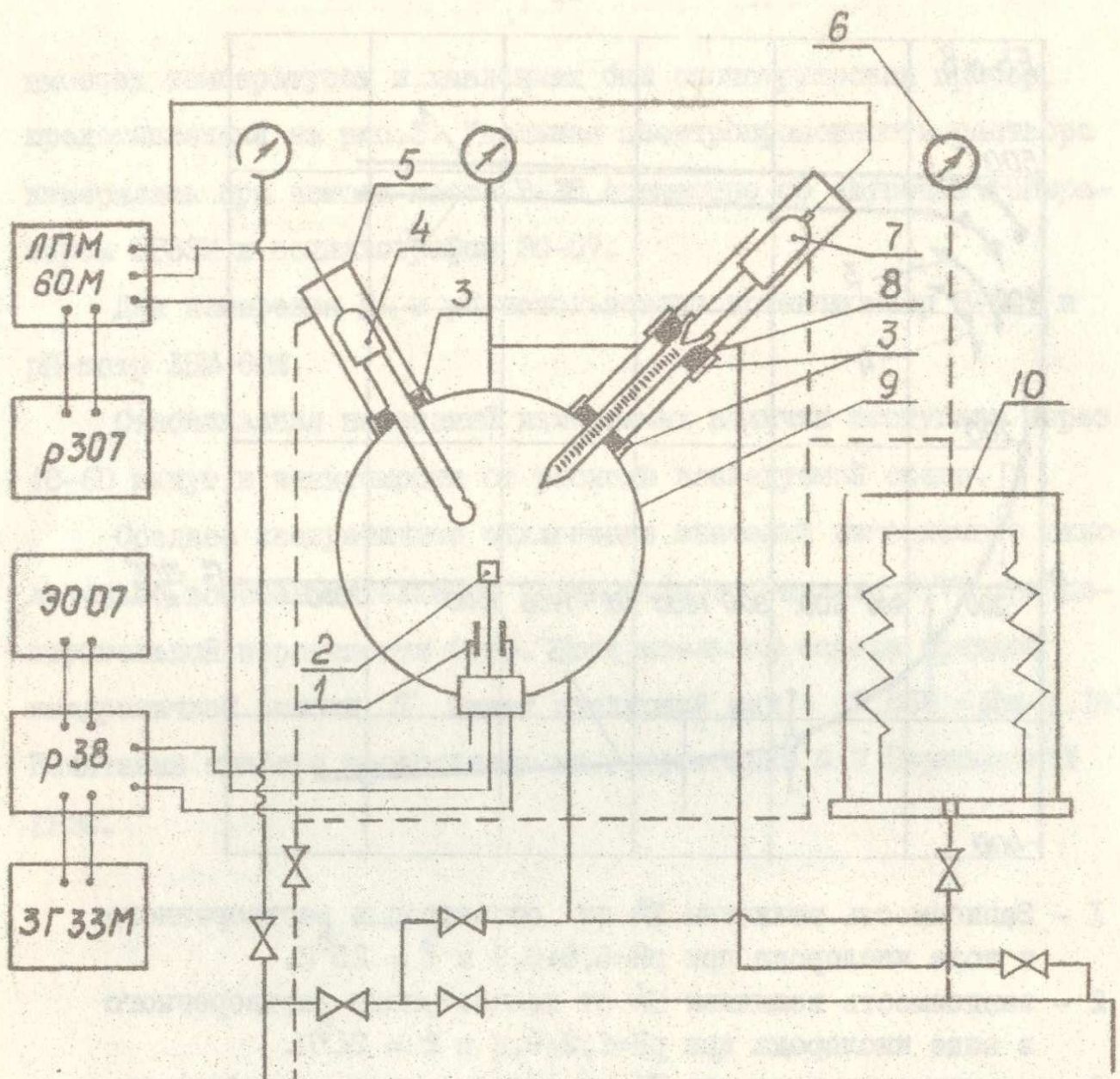
4 - зависимость величины E_h от концентрации растворенного в воде кислорода при $pH=8,8+9,3$ и $t = 80^{\circ}C$.

5 - зависимость величины E_h от концентрации растворенного в воде стехиометрической смеси кислорода и водорода при $pH=6,8+9,4$ и $t = 25^{\circ}C$.

○ - опытные данные по влиянию кислорода.

□ - опытные данные по влиянию стехиометрической смеси кислорода и водорода при $pH=6,8+9,4$ и $t = 25^{\circ}C$.

Рис. 4. Влияние концентрации кислорода и стехиометрической смеси кислорода и водорода на величину относительного окислительно-восстановительного потенциала E_h .



1 - электроды платиновые для измерения удельной электропроводности, 2 - электрод платиновый для измерения E_H , 3 - вставки тефлоновые, 4 - электрод стеклянный, 5 - гильза латунная, 6 - манометр образцовый, 7 - электрод вспомогательный, 8 - мост электролитический, 9 - цилиндр толстостенный, 10 - сильфон.

Рис. 5. Принципиальная схема прибора для измерений E_H и рН при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Полученная методика определения потенциальных параметров использована для получения σ_1 и ε_1/k для воды из наиболее надежных из приведенных в литературе экспериментальных данных по растворимости для газов $O_2, N_2, H_2, He, Xe, CH_4$.
2. Полученные значения параметров для воды использованы для расчета растворимости газов Ne, Ar, Kr , не вошедших в обработку.
3. Полученные значения потенциальных параметров воды могут быть использованы для расчета растворимости неисследованных газов.
4. На основе полученных потенциальных параметров рассчитаны растворимости в широком диапазоне температур 25 - 300°C для большого числа газов: одноатомных Ne, Ar, Kr, Xe, Rn ; двухатомных N_2, O_2, H_2, CO, NO ; многоатомных $CH_4, CF_4, CCl_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_6H_6$.
5. Получена обобщенная температурная зависимость $\ln K_T^* = f(T^*)$, которую можно с успехом использовать для прогнозирования неисследованных газов в воде с достаточной степенью точности в широком диапазоне температур.
6. Разработанная методика термодинамического анализа систем вода-кислород, вода-водород, вода-кислород-водород, вода-аммиак, вода-гидразин, вода-перекись водорода может быть использована для решения практических задач регулирования агрессивности водных сред и выбора совместимых конструкционных материалов.
7. Разработанная экспериментальная установка может быть использована для измерения показателю агрессивности водных растворов в различных областях народного хозяйства, что позволит регулировать, предотвращать процессы коррозии и экономить ценные конструкционные материалы.

Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:

1. Бланк Ю.И., Киншова Л.А. Расчетное определение растворимости газов в воде и оценка параметров потенциала Леьнард-Джонса. Азербайджанский химический журнал, 1975, № 4, с.81-86.
2. Бланк Ю.И., Киншова Л.А. Обобщенная температурная зависимость растворимости неполярных газов в воде. Журнал физической химии АН СССР, 1976, № 3, с. 75-79.
3. Тр. /ВНТС - Материалы Всесоюзного научно-технического совещания по теме "Организация водного режима, борьба с отложениями и коррозией, химический, радиохимический контроль на АЭС и задачи научных исследований". Бланк Ю.И., Киншова Л.А. Методика расчета и обобщенные температурные зависимости растворимости газов в различных растворителях АЭС.М.: Главатомэнерго, 1976, с. 128-134.
4. Некоторые вопросы термодинамики систем вода-корректирующие добавки /Ю.И.Бланк, Л.А.Киншова и др. Журнал Теплоэнергетика, 1978, № 9, с. 75-80.
5. Экспериментальное исследование E_h и pH водного теплоносителя при повышенных температурах /Ю.И.Бланк, Л.А.Киншова и др. Журнал Теплоэнергетика, 1979, № 2, с.61-63.

Blank