

Для восстановления сорбционной способности материала на основе бентонита содовой активации и модифицированных соляной кислотой сосновых опилок была проведена его регенерация раствором соды концентрацией 100 мг/л. На регенерированном сорбенте была изучена эффективность извлечения ионов меди. Результаты экспериментов представлены на рисунке 7.

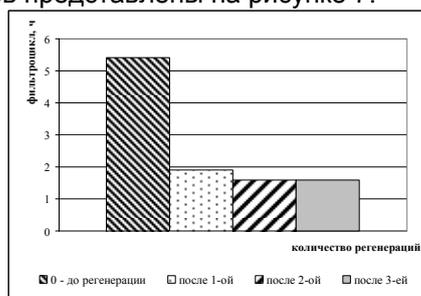


Рисунок 8. Продолжительность фильтроцикла.

Как видно из рисунка 7, характер кривых аналогичен до и после регенерации. При этом после каждой регенерации максимальная степень извлечения ионов меди составляет около 80 % при пропускании первых порций раствора, впоследствии сильно снижается, что говорит о недостаточной эффективности регенерации.

Для организации эффективной работы фильтра была определена продолжитель-

ность фильтроцикла до насыщения сорбента. Результаты представлены на рисунке 8.

Как видно, для свежеприготовленного материала продолжительность фильтроцикла составляет более 5 ч на регенерированных материалах он снижается более чем в 2 раза и составляет менее двух часов. Это может быть вызвано тем, что бентонит склонен к значительному вымыванию. Поэтому дальнейшие исследования должны быть направлены на достижение лучшего сцепления частиц бентонита с опилками.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что получение сорбента на основе модифицированных древесных опилок и бентонитовых глин для извлечения соединений тяжелых металлов возможно, что позволяет рекомендовать его для очистки воды от соединений меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.:Химия, 1982. – 168 с.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки сточных вод. – Киев, 1981. – 195 с.
3. Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. // Рос. хим. ж. – 2007. - №4. – С 69-74.
4. Лебедев И.А., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. // ЖПХ. Т.83, № 10, 2010. – с.1734-1739.
5. Кондратюк Е.В., Лебедев И.А., Комарова Л.Ф. // Ползуновский вестник. №2-1, 2006. – С. 375-380.

СОЗДАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ БУТАНОЛЬНО-ТОЛУОЛЬНОЙ СМЕСИ

М.Н. Клейменова, Л.Ф. Комарова, О.М. Горелова, Ю.С. Лазуткина, А.Н. Балобанова, Е.П. Фоминых

Работа посвящена созданию математической модели ректификационного разделения бутанольно-толуольной смеси при решении вопросов экологической безопасности в производстве кремнийорганических эмалей. Проведен расчет критических параметров хлорбензола, данные для которого отсутствуют в литературе. Представлены параметры бинарного взаимодействия, полученные с помощью уравнений Вильсона и NRTL, а также смоделированные по групповой модели UNIFAC. В качестве подтверждения адекватности полученной математической модели приведены данные по расслаиванию в системе этанол-толуол-хлорбензол-вода.

Ключевые слова: бутанольно-толуольная смесь, ректификация, математическая модель, параметры уравнения Вильсона и NRTL, малоотходная экологически безопасная технология.

ВВЕДЕНИЕ

Работа предприятий химической отрасли отличается большим разнообразием выпускаемой продукции и значительной токсич-

ностью компонентов, используемых в основном производственном цикле и получающихся в качестве побочных продуктов реакции. Именно с ними и возникают основные проблемы, связанные с необходимостью их

СОЗДАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ БУТАНОЛЬНО-ТОЛУОЛЬНОЙ СМЕСИ

обезвреживания или утилизации, которые в настоящее время осуществляют зачастую путем термической деструкции образующихся отходов. Это в свою очередь приводит к вторичному загрязнению атмосферного воздуха и потере ценных сырьевых компонентов, которые более целесообразно выделять из реакционных смесей и повторно использовать в производственном цикле.

Все вышесказанное актуально и для производства кремнийорганических эмалей (КОЭ), которые имеют широкий спектр применения в различных отраслях промышленности и пользуется спросом как на отечественном, так и мировом рынке. В России имеется несколько крупных производителей КОЭ: завод НПФ «Эмаль» г. Канаш Чувашия, ЗАО НПП «Спектр» г. Новочебоксарск, ЗАО «Оливеста» (Московский лакокрасочный завод), ООО «Спецэмаль» г. Ярославль, Омский лакокрасочный завод «Цветной бульвар», и др. Линия по производству кремнийорганических эмалей налажена и на ОАО «Алтайхимпром» им. Г.И. Верещагина в г. Яровое Алтайского края, где расположена грязелечебница российского масштаба. Поэтому чтобы сохранить благоприятную экологическую обстановку в месте бальнеологического курорта и края в целом, на химическом предприятии необходимо внедрять малоотходные ресурсосберегающие технологии.

На одной из стадий производства кремнийорганических эмалей происходит отгонка смеси растворителей, получившей в производстве наименование бутанольно-толуольная смесь (БСТ). В ее состав входит пять компонентов (масс. %): этанол – 72,4; вода – 6,6; толуол – 6,8; бутанол – 9,7; хлорбензол – 4,5. В настоящее время такие смеси на предприятиях обезвреживаются путем термической деструкции. Однако при сжигании хлорорганических растворителей на открытом воздухе выделяются дымовые газы, содержащие хлористый водород, хлор, а также фосген – высокотоксичный хлороксид углерода, или хлорангидрид угольной кислоты.

Целью нашей работы является разработка малоотходной, экологически безопасной технологии разделения смеси БСТ, которая позволит уменьшить нагрузку на окружающую среду за счёт исключения стадии сжигания, выделить и вернуть в производство сырьевые компоненты и тем самым сократить количество потребления свежих веществ, а также получить дополнительную экономическую прибыль при выделении побочных продуктов реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В производствах основного органического синтеза применяются многие известные методы разделения сложных промышленных смесей на чистые компоненты или фракции, имеющие товарную ценность. Это обусловлено постоянным расширением номенклатуры продуктов производства, широким диапазоном свойств синтезируемых веществ и повышением требований к их чистоте. Одним из основных способов разделения многокомпонентных жидких смесей является ректификация, отвечающая специфике рассматриваемой отрасли промышленности. Однако ректификация является очень энергоёмким процессом. При увеличении количества компонентов в смесях возрастает и число вариантов их разделения, отличающихся энергозатратами, а проблема разработки наиболее экономичной технологии становится крайне актуальной.

Современный уровень развития компьютерных технологий и программных продуктов позволяет заменить часть экспериментальных исследований вычислительным, что значительно ускоряет решение задач по оптимизации ректификационного разделения БСТ. Определяющим этапом моделирования является получение параметров бинарного взаимодействия составляющих изучаемой смеси. Именно эта ступень расчета является наиболее ответственной, поскольку в зависимости от метода оценки и набора исходных экспериментальных данных можно для рассматриваемой системы получить разные результаты. Предварительным этапом моделирования является поиск исходных данных, затем выбираются целевые функции и определяются возможности используемой модели с целью ее практического применения.

Критерием качества математического описания парожидкостного равновесия (ПЖР) являются величины абсолютных и относительных отклонений экспериментальных температур кипения от расчетных.

Математическая обработка собственных экспериментальных и полученных другими авторами данных по ПЖР осуществлялась с использованием модели локального состава - уравнения Вильсона, применяемого для описания гомогенных смесей, в программной реализации НИИНЕФТЕХИМ г. Уфа [1]:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = -\ln[x_1 + (1-x_1) \cdot \lambda_{12}] + (1-x_1)[(\lambda_{12}/(x_1 + \lambda_{12}(1-x_1))) - (\lambda_{21}/(x_1 \lambda_{21} + (1-x_1)))]; \\ \ln \gamma_2 = -\ln[(1-x_1) + x_1 \cdot \lambda_{21}] - x_1[(\lambda_{12}/(x_1 + \lambda_{12}(1-x_1))) - (\lambda_{21}/(x_1 \lambda_{21} + (1-x_1)))], \end{cases} \quad (1)$$

где γ_1, γ_2 – коэффициенты активности уравнения; x_1 – мольная доля легколетучего компонента в жидкой фазе; $\lambda_{12}, \lambda_{21}$ – параметры Вильсона бинарного взаимодействия.

При выборе данной модели руководствовались спецификой используемых в дальнейшем программ [2, 3]. Основная идея уравнения Вильсона состоит в том, что из-за разницы в межмолекулярных взаимодействиях локальный состав вблизи конкретной молекулы в растворе будет отличаться от состава жидкости. Для бинарной пары два определяемых параметра связаны со степенью, в которой каждая молекула влияет на состав своего локального окружения.

Ввиду неполных данных ($X - T - P$) использовали функции минимизации вида:

$$\Phi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} (T_{\text{кип}}^{\text{э}} - T_{\text{кип}}^{\text{р}}); \quad (2)$$

$\Phi_2 = \sum_{n=1}^{\infty} [(T_{\text{кип}}^{\text{э}} - T_{\text{кип}}^{\text{р}}) / T_{\text{кип}}^{\text{э}}]$,
где $T_{\text{кип}}^{\text{э}}, T_{\text{кип}}^{\text{р}}$ – экспериментальные и расчетные температуры кипения смеси, °C; n – количество точек.

Параметры бинарного взаимодействия определяли в предположении идеальности паровой фазы.

Зависимость упругости пара индивидуальных веществ от температуры кипения моделировалась уравнением Антуана, константы которого определены путем аппроксимации справочных данных [4, 5]:

$$\lg(P_0) = A - B / (C + T), \quad (3)$$

где A, B, C – параметры Антуана, P_0 – давление, мм рт. ст., T – температура, °C.

Для математического описания ПЖР в справочной литературе для составляющих БСТ веществ были найдены критические параметры [5], а для хлорбензола, данные для которого отсутствуют, рассчитывали по [6].

Критическую температуру T_c , определяли по методу Лидерсена из выражения:

$$\theta = T_b / T_c, \quad (4)$$

где T_b, T_c – соответственно нормальная и критическая температуры кипения, K , θ – вспомогательный параметр, который находили из следующего уравнения:

$$\theta = 0,567 + \Sigma\Delta_T - (\Sigma\Delta_T)^2, \quad (5)$$

где $\Sigma\Delta_T$ определяется суммированием коэффициентов температуры, соответствующих составляющим вещество активным молекулярным группам:

$$\Sigma\Delta_T = 5(=CH) + 1(=C-) + 1(-Cl) = 5 \cdot 0,011 + 1 \cdot 0,0 + 1 \cdot 0,017 = 0,072;$$

$$\theta = 0,567 + 0,072 - (0,072)^2 = 0,6338;$$

$$T_c = 132 / 0,6338 = 208,27^\circ\text{C} = 781,42\text{K}.$$

Критическое давление P_c хлорбензола определяли по методу Риделя, который представляет собой простую и довольно точ-

ную зависимость критического давления от строения молекул:

$$P_c = M / (\Sigma\Delta_P + 0,34)^2, \quad (6)$$

где $\Sigma\Delta_P$ определяется аналогично $\Sigma\Delta_T$ суммированием коэффициентов давлений; P_c – критическое давление, атм.; M – молекулярная масса.

$$\Sigma\Delta_P = 5 \cdot 0,154 + 0,198 + 0,320 = 1,288;$$

$$P_c = 112,56 / (1,288 + 0,34)^2 = 42,469 \text{ атм.}$$

Фактор ацентричности ω был предложен Питцером в качестве коррелирующего параметра, характеризующего асимметрию (ацентричность) молекулы. Нами был использован метод Эдмистера:

$$\omega + 1 = 3/7 [\theta / (1 - \theta)] \lg P_c. \quad (7)$$

$$\omega = (3/7 [0,6338 / (1 - 0,6338)] \lg 42,469) - 1 = 0,2076.$$

Мольный объем V_b для хлорбензола определяли по аддитивному методу Шредера. Для этого надо сосчитать число атомов углерода, водорода, кислорода и азота, добавить по единице на каждую двойную связь и сумму умножить на 7.

$$V_b = 115 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Параметры бинарного взаимодействия ($\lambda_{12}, \lambda_{21}$), средние ($\Delta T_{\text{ср}}$) и максимальные ($\Delta T_{\text{макс}}$) абсолютные отклонения по температуре кипения для всех двухкомпонентных систем исходной смеси представлены в таблице 1. Проверка адекватности воспроизведения математической моделью физико-химических взаимодействий между компонентами осуществлялась путем сравнения результатов моделирования ПЖР в бинарных и тройных системах с независимо полученными собственными экспериментальными данными. Средняя абсолютная погрешность по температурам кипения составила от $0,01^\circ\text{C}$ до $0,15^\circ\text{C}$, максимальная не превысила $0,80^\circ\text{C}$, что в диапазоне температур кипения компонентов изучаемой системы является допустимым. Исходя из этого, параметры Вильсона признаны надежными и были использованы при моделировании процесса ректификации.

Данные о равновесии жидкость-пар в бинарных составляющих исходной смеси были спрогнозированы и при помощи групповой модели UNIFAC, являющейся одной из модификаций уравнения Вильсона и позволяющей рассчитывать фазовые равновесия при высоких температурах и больших разностях в температурах кипения.

При моделировании использовались специальные параметры группового взаимодействия для функциональных групп, сопряженных с ароматическим кольцом, так называемая модель «раствора групп». Эти параметры групп отличаются от алифатических

СОЗДАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ БУТАНОЛЬНО-ТОЛУОЛЬНОЙ СМЕСИ

соединений и наиболее точно воспроизводят парожидкостное равновесие в системах, образованных ароматическими углеводорода-

ми, к классу которых относятся толуол и хлорбензол. Способ разбиения молекул на группы также отличается от классического [1].

Таблица 1

Результаты математического описания ПЖР

Наименование системы	Параметры Вильсона		$\Delta T_{cp}, ^\circ C$	$\Delta T_{max}, ^\circ C$
	λ_{12}	λ_{21}		
немодифицированное уравнение Вильсона				
Этанол - Толуол**	0,2638	0,3833	0,03	0,30
Толуол - Хлорбензол*	0,4536	1,5070	0,03	0,20
Этанол - Бутанол**	1,5860	0,5352	0,02	0,10
Бутанол - Хлорбензол**	0,4149	0,7121	0,04	0,05
Этанол - Хлорбензол*	0,4012	0,3086	0,13	0,25
Толуол - Бутанол**	0,8187	0,3047	0,02	0,04
Этанол - Вода**	0,1856	0,8605	0,03	0,06
Бутанол - Вода**	0,0111	0,6159	0,04	0,30
Толуол - Вода**	$0,2316 \cdot 10^{-4}$	$0,8030 \cdot 10^{-5}$	0,04	0,10
Хлорбензол - Вода**	$0,2278 \cdot 10^{-4}$	$0,3600 \cdot 10^{-5}$	0,03	0,20
по групповой модели UNIFAC				
Этанол - Толуол**	1,2540	0,5303	0,04	0,10
Толуол - Хлорбензол*	1,1610	0,6325	0,01	0,30
Этанол - Бутанол**	1,5390	0,5740	0,05	0,20
Бутанол - Хлорбензол**	0,6418	1,2390	0,05	0,08
Этанол - Хлорбензол*	0,6977	1,1590	0,02	0,07
Толуол - Бутанол**	1,4620	0,5783	0,02	0,08
Этанол - Вода**	0,0157	0,3986	0,02	0,08
Бутанол - Вода**	$0,1000 \cdot 10^{-4}$	$0,1900 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,30
Толуол - Вода**	$0,2000 \cdot 10^{-4}$	$0,1800 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,30
Хлорбензол - Вода**	$0,1000 \cdot 10^{-4}$	$0,6000 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,20

* - собственные экспериментальные данные; ** - литературные данные

Таблица 2

Параметры уравнения NRTL

Наименование системы	Параметры NRTL	
	Δg_{12}	Δg_{21}
Этанол – Толуол**	0,8946	-0,4510
Толуол – Хлорбензол*	0,6048	-0,2865
Этанол – Бутанол**	0,7325	-0,5673
Бутанол – Хлорбензол**	-0,3638	0,6082
Этанол – Хлорбензол*	-0,2767	0,5005
Толуол – Бутанол**	0,7330	-0,5498
Этанол – Вода**	2,4730	4,9740
Бутанол – Вода**	6,7930	2,9340
Толуол – Вода*	3,8640	4,0340
Хлорбензол – Вода*	4,1360	3,4880

* - спрогнозированные данные; ** - собственные экспериментальные данные.

Основная идея модели «раствора групп» заключается в использовании существующих данных по фазовому равновесию для расчета систем, по которым нет экспериментальных данных по парожидкостному равновесию. В основной концепции метод UNIFAC следует методу ASOG, в котором коэффициенты активности в смесях связаны с взаимодействиями между структурными группами.

Молекулярный коэффициент активности разделяется на две части. Одна часть харак-

теризует вклад, обусловленный различиями в размере молекул, а другая отражает вклад молекулярного взаимодействия. Для прогнозирования парожидкостного равновесия необходимы групповые параметры объема (R_k) и площади (Q_k). Результаты моделирования в программе UNIFAC бинарных составляющих исходной смеси (λ_{12} , λ_{21}) и отклонения по температурам кипения (ΔT_{cp} , ΔT_{max}) представлены в таблице 1.

Математическое моделирование равновесия жидкость-жидкость в гетерогенных системах проводили с использованием уравнения NRTL в программной реализации НИИНЕФТЕХИМ, г. Уфа [1]:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = x_2^2 [T_{21}(G_{21}/x_1 + G_{21})^2 + T_{12}G_{12}/(x_2 + x_1G_{12})^2]; \\ \ln \gamma_2 = x_1^2 [T_{12}(G_{12}/x_2 + G_{12})^2 + T_{21}G_{21}/(x_1 + x_2G_{21})^2]; \\ T_{12} = \Delta g_{12}/RT; T_{21} = \Delta g_{21}/RT; \\ \ln G_{12} = -\alpha_{12} T_{12}; \ln G_{21} = -\alpha_{21} T_{21}, \end{cases} \quad (8)$$

где T_{12} , T_{21} – эмпирическая константа; α_{12} , α_{21} – относительная летучесть; G – полная избыточная энергия Гиббса; Δg_{12} , Δg_{21} – параметры бинарного взаимодействия.

Результаты математического моделирования в виде параметров бинарного взаимодействия приведены в таблице 2.

Проверка адекватности воспроизведения математической моделью физико-химических взаимодействий между компонентами осуществлялась путем сравнения результатов моделирования равновесия жидкость-жидкость в составяющих изучаемой смеси с полученными собственными экспериментальными данными.

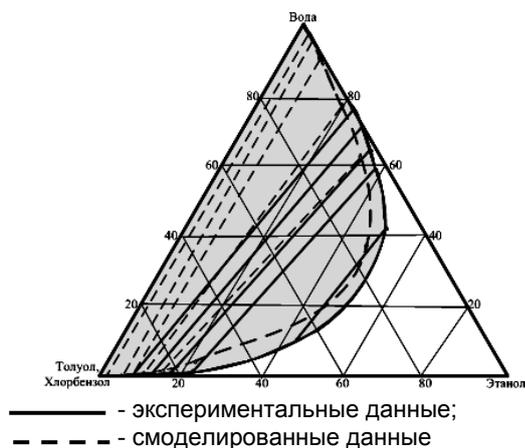


Рисунок 1. Диаграмма расслаивания системы этанол-(толуол, хлорбензол)-вода.

Согласно диаграмме расслаивания, например, для системы этанол – (толуол, хлорбензол) – вода (рисунок 1) средняя абсолютная погрешность в составах водного и орга-

нического слоев при заданной температуре составила от 3,2 % до 5,6 % (масс.), максимальная не превысила 9,0 масс. %, что в диапазоне составов слоев исследуемой смеси является возможным.

Исходя из этого, параметры NRTL признаны надежными и были использованы в качестве исходных данных при моделировании процесса периодической ректификации с учетом гетерогенности разделяемых веществ с помощью пакета прикладных программ PERIOD в реализации НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате математического описания данных по равновесиям жидкость – пар и жидкость-жидкость в составляющих БСТ получена математическая модель в виде набора параметров бинарного взаимодействия, которая позволяет адекватно воспроизводить особенности фазового пространства исходной пятикомпонентной смеси и моделировать процесс ее ректификационного разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. - Ч. 1, 2.-М.: Мир, 1989. – 304 с.
2. Терехин В.П., Шмелев А.С., Громыхалин С.А. Устойчивый релаксационный метод расчета сложной ректификационной колонны // В кн. Производство углеводородных растворителей. 1979. - С. 54-57.
3. Давыдян А.Г. Особенности процессов периодической ректификации в колоннах разного типа: Дисс...канд.техн.наук – М.: НИФХИ, 1991. – 162 с.
4. Аржанов П.Г. // Журнал прикладной химии. 1976. Т. 49. №1. - С. 103-108.
5. Справочник химика: в 6 т. – Л.: Ленинградского отделения Госхимиздата, 1962. – Том 1. – 1232 с.
6. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1971. – 704 с.