

Ep. 6.7

642

ISSN 0136-3549

0320-3379

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

642

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТРИ
'87

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ I

642

**ТР
'87**

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 66; 615; 628; 541



**ПРОЦЕССЫ
И
АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
I**

Таллин 1987



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ТРУДЫ ТПИ № 642
ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ 1
На русском языке

Отв. редактор Л. Фельдманн

Техн. редактор В. Ранник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 17.04.87

Подписано к печати 28.10.87

МВ-08453

Формат 60x90/16

Печ. л. 8,25 + 0,5 приложение

Уч.-изд. л. 6,54

Тираж 300

Зак. № 500

Цена 1 руб. 30 коп.

Таллинский политехнический институт,

200108, Таллин, Эхитаяте tee, 5

Ротапринт ТПИ, 200006, Таллин, ул. Коскла, 2/9



Таллинский политехнический институт, 1987

Kontroll-exemplar

7881 никлаТ

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ

Интенсивность массообменных процессов зависит главным образом от величины межфазной поверхности, создаваемой в контактных аппаратах за счет определенных энергетических затрат. При разработке достаточно общих, теоретически обоснованных методов расчета этой поверхности следует исходить из того, что свободная межфазная поверхность является особым энергетическим состоянием жидкости. Энергия свободной поверхности представляет собой вид обратимой энергии, которую следует учитывать в энергетическом балансе вместе с другими видами энергии как самостоятельную субстанцию, подчиняющуюся закону сохранения для открытых систем. Системы с высоким уровнем энергии поверхности являются неравновесными и к ним следует применять принципы неравновесной термодинамики. Как вывод из этого, процессы образования и релаксации дисперсных систем со свободной поверхностью следует рассматривать как процессы неравновесной передачи и преобразования энергии.

Энергетический баланс для элемента жидкости, примыкающего к свободной поверхности, может быть выражен уравнением

$$\frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} w^2 + U + \psi \right) = -w_l \frac{\partial p}{\partial l} - w_l \frac{\partial^2 \sigma}{\partial l^2} - w_l \rho g_e, \quad (I)$$

$$l = 1, 2, 3$$

где $\frac{1}{2} w^2$, U и ψ — кинетическая (механическая), внутренняя и поверхностная энергии.

Члены правой стороны представляют собой работы внешних механических сил, связанные с давлением, градиентом поверхностного натяжения и гравитацией. Уравнение допускает взаимное преобразование отдельных видов энергии в пределах их

суммы; и не определяет их соотношения в системе. Из трех видов в (I) кинетическая и поверхностная энергия являются обратимыми, внутренняя энергия необратима. Образование и сокращение поверхности следует рассматривать как взаимное превращение поверхностной и кинетической энергии системы. При изучении конкретных процессов это превращение можно принимать эквивалентным, что значительно облегчает расчеты, но является идеализацией [1]. В действительности переход как неравновесный процесс является необратимым и приведет к увеличению энтропии системы. При отсутствии в системе других диссипативных явлений кроме движения увеличение энтропии приведет к эквивалентному увеличению внутренней энергии U и выражается диссипативной функцией

$$T \frac{dS}{dt} = \frac{dU}{dt} = \chi \cdot J = L \chi^2, \quad (2)$$

где в качестве термодинамической силы χ имеем тензор градиентов скоростей, в качестве линейного коэффициента L — коэффициент вязкости.

Изучение деформаций свободной поверхности и приповерхностной среды, результаты которого представлены в [2], показывает, что в этих условиях можно χ представить одним единственным параметром — скоростью деформации поверхности ε_F . Через него можно выразить как скорость диссипации энергии, так и скорость изменения энергии поверхности. Для элемента конечной величины

$$\frac{dU}{dt} = 2\mu \int_V \varepsilon_F^2 dV; \quad \frac{d\psi}{dt} = \sigma \int_F \varepsilon_F dF. \quad (3)$$

Выражения (3), однако, не представляют строгую зависимость между изменениями U и ψ , так как первое из них зависит от объемного, а второе от поверхностного распределения ε_F , что допускает множество различных диссипаций при заданном изменении поверхности. Однозначная зависимость может быть получена применением дополнительного условия — принципа термодинамической стационарности (принципа Пригожина), согласно которому неравновесная система при заданных внешних условиях принимает состояние, соответствующее минимальной скорости производства энтропии [4]. Найденные из

этого условия распределения ε_F позволяют получить однозначные соотношения диссипации и обратимого преобразования энергии для конкретных процессов образования дисперсных систем. Такие зависимости были рассчитаны для процесса образования отдельных пузырьков у затопленного отверстия

$$P_1 = \frac{d\psi}{dt} + \frac{dU}{dt} = \sigma s_F + \frac{2}{9} \frac{\mu}{R} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) s_F^2, \quad (4)$$

для процесса образования отдельных капель у отверстия

$$P_1 = \frac{d\psi}{dt} + \frac{dU}{dt} = \sigma s_F + \frac{2\mu}{9R} \left(\frac{R^3}{r_0^3} + \ln \frac{R}{r_0} - 1 \right) s_F^2 \quad (5)$$

и для процесса диспергирования сплошного потока жидкости

$$P_1 = \frac{d\psi}{dt} + \frac{dU}{dt} = \sigma s_F + \frac{4\mu}{9r_0} \left[\ln \frac{r_0}{R} \right]^2 s_F^2. \quad (6)$$

В формулах (4) – (6) P_1 обозначает расход механической энергии; R – радиус полученных сферических частиц; r_0 – радиус отверстия истечения диспергируемой фазы; s_F – скорость образования межфазной поверхности; σ и μ – коэффициенты поверхностного натяжения и вязкости. Зависимости расхода энергии P_1 от скорости образования поверхности s_F по (4)–(6) изображены на рис. 1.

Скорость образования поверхности s_F и обратимость процесса определяются конечным размером дисперсных частиц R , с которым они отделяются от сплошного потока и превращаются в самостоятельные подсистемы, движущиеся в сплошной фазе. Этот конечный размер устанавливается в результате взаимодействия внешних сил с силой поверхностного натяжения в конкретных условиях и связан со стабильностью деформируемой поверхности. Определение на этой базе R представляет в общем виде сложную задачу и в настоящей работе не рассматривается.

Отдельные дисперсные частицы с размером R дают основной вклад в суммарную межфазную поверхность F контактного аппарата. В стационарных условиях величина F может быть представлена соотношениями

$$F = s_F \tau = 4\pi R^2 n \tau = \frac{3V}{R} \varphi, \quad (7)$$

где n – количество частиц, образованных в единице времени;

τ - время пребывания самостоятельных частиц в контакте со сплошной средой;

V - объем двухфазной системы;

φ - газосодержание.

От разности плотностей частицы в сплошной среде находятся в движении с относительной скоростью u_0 . Энергетическим источником этого движения является сила гидростатического давления (или гравитационная сила). Расход энергии на движение частиц P_2 равняется

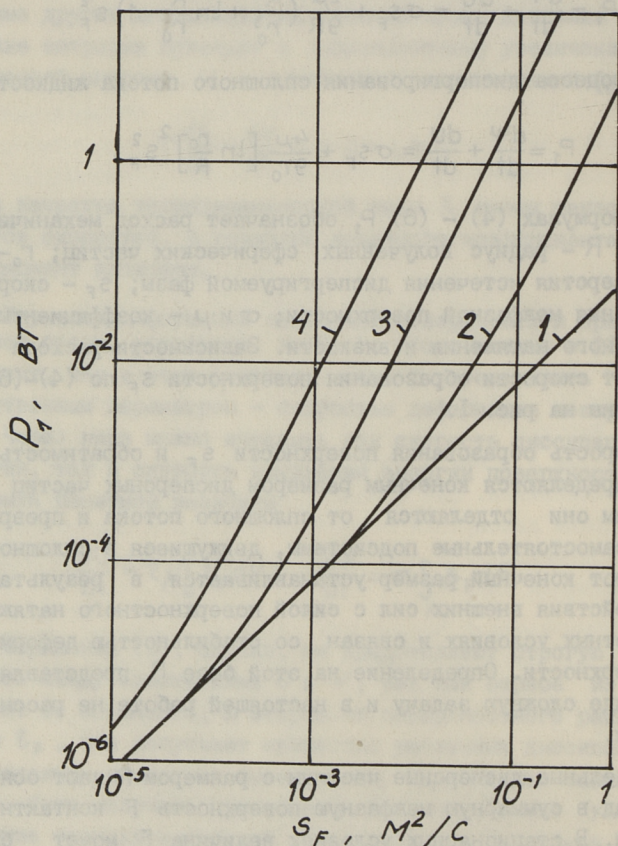


Рис. 1. Зависимость общего расхода энергии на диспергирование P_1 от скорости образования поверхности S_F . 1 - при полной обратимости процесса, 2 - при образовании пузырьков, 3 - при распылении жидкости, 4 - при образовании отдельных капель.

$$P_2 = n f_2 u_0 \tau, \text{ откуда } \tau = \frac{P_2}{n f_2 u_0}, \quad (8)$$

где f_2 — сила сопротивления движения частицы относительно сплошной среды.

Зависимости (7) и (8) могут быть использованы для вывода связи между F и P_2 и для определения массообменного эффекта контактного аппарата [1]. В то же время известно, что при барботажном способе контактирования жидкости с газом эта зависимость нарушается от возникновения в барботажном слое интенсивных циркуляций, приводящих к ускоренному движению пузырьков в аппарате, к уменьшению τ и эффективности массообмена. Такое явление хорошо объясняется принципом термодинамической стационарности. Согласно расчетам [3], суммарная диссипация энергии от движения пузырьков и от циркуляционного движения жидкости значительно меньше, чем была бы диссипация от пузырьков в неподвижной среде. При сложном движении время пребывания τ можно представить

$$\tau = \int_0^H \frac{1}{u_0 + w} dh, \quad (9)$$

где w — среднее значение вертикального компонента скорости циркуляции.

Расход энергии P_n по (8), пропорциональный действительному времени контакта τ по (9), и скорость диссипации энергии в циркуляциях P_μ могут быть рассчитаны по модели, представленной в [3]. Газосодержание φ барботажного слоя может быть рассчитано по τ и по теоретической формуле

$$\varphi = \frac{1}{1 + B}; \quad B = \frac{H}{\pi R^2 G \tau}, \quad (10)$$

где G — расход газа;

H — высота барботажного слоя.

При сопоставлении общего расхода энергии $P_2 = P_n + P_\mu$ с газосодержанием (рис. 2) обнаруживается зависимость, аналогичная зависимостям (4)–(6) для процессов образования поверхности. P_2 складывается из линейной составляющей P_n , представляющей полезную часть из P_2 , и квадратной составляющей P_μ , чем является диссипация в циркулирующей жидкости.

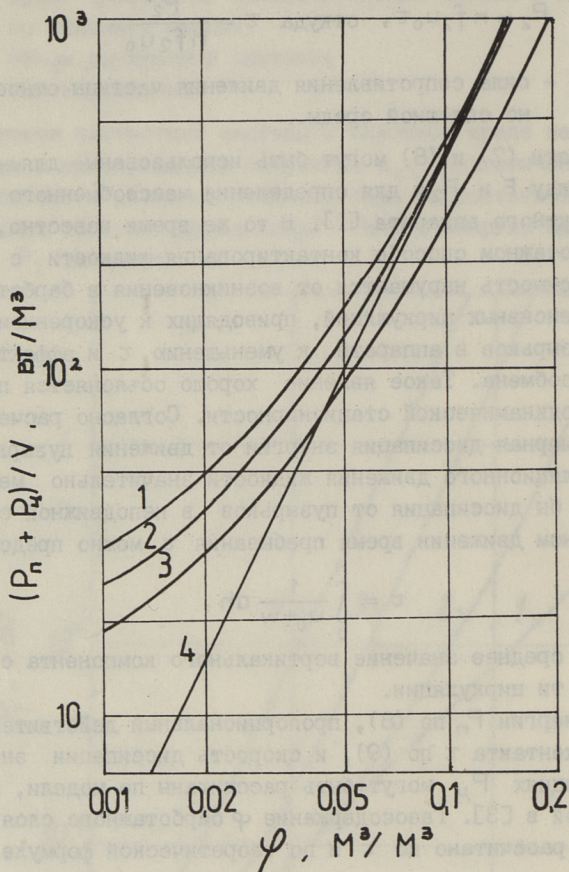


Рис. 2. Зависимость между газосодержанием барботажного слоя и общей диссипацией энергии. 1 - радиус и высота барботажного слоя $R_0=H=4$ м, 2 - $R_0=H=1$ м, 3 - $R_0=H=0,2$ м, 4 - зависимость по линейной теории диссипативных явлений.

Учитывая пропорциональность между φ , τ и F при постоянном размере частиц R по (7), общий расход энергии P_2 можно сопоставить также с F или с τ , а получаемая зависимость будет аналогична с зависимостью, представленной на рис. 2.

На основе линейной связи

$$F = s_F \tau \quad (\text{II})$$

зависимость общего расхода энергии P_0 для создания в кон-

тактом аппарате межфазной поверхности величиной F имеет такой же характер, что и зависимости для S_F и τ :

$$P_0 = c_1 F + c_2 F^2, \quad (12)$$

где c_1 и c_2 - постоянные.

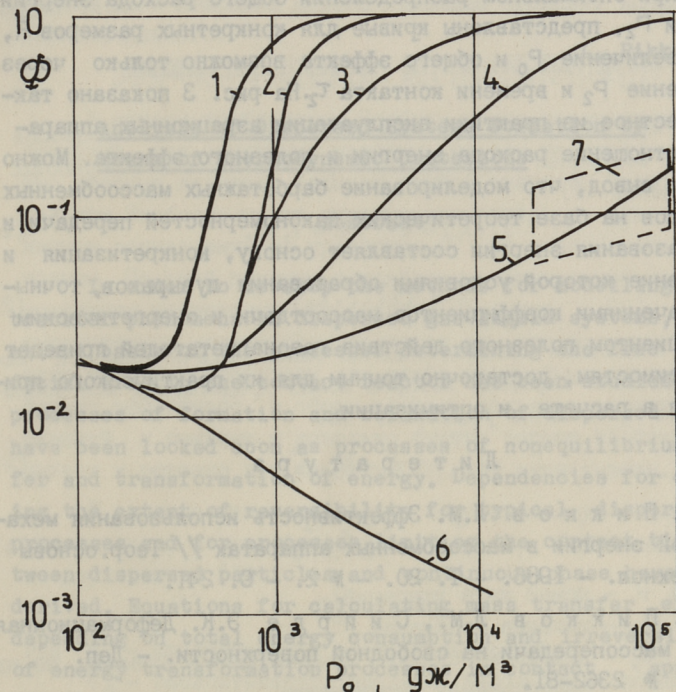


Рис. 3. Зависимость массообменной эффективности абсорбции при барботажном контактировании воздуха с водой (аэрация воды). 1 - по модели идеального процесса, 2 - по модели стационарного процесса, 3 - при постоянном R , равном 0,5 мм, 4 - при $R = 1,0$ мм, 5 - при $R = 3$ мм, 6 - эффективность стадии диспергирования (концевой эффект), 7 - данные эксплуатации аэрационных сооружений.

Массообменная эффективность контактного аппарата, зависящая от величины F , на базе представленных зависимостей может быть выражена и через общий расход энергии P_0 . В [1] такая функциональная зависимость была выведена на уровне идеального процесса, не учитывающего действительной степени обратимости диспергирования и движения дисперсных час-

тиц. Эта же общая методика может быть использована для вывода массообменной эффективности необратимого процесса, протекающего согласно принципу термодинамической стационарности. На рис. 3 показаны такие зависимости, вычисленные для системы вода-воздух. Рядом с кривой, характеризующей зависимость при неограниченном увеличении степени диспергирования и при оптимальном распределении общего расхода энергии на P_1 и P_2 , представлены кривые для конкретных размеров R , где увеличение P_0 и общего эффекта возможно только через увеличение P_2 и времени контакта τ_2 . На рис. 3 показано также известное из практики эксплуатации аэрационных аппаратов соотношение расхода энергии и полезного эффекта. Можно сделать вывод, что моделирование барботажных массообменных процессов на базе теоретических закономерностей передачи и преобразования энергии составляет основу, конкретизация и дополнение которой условиями образования пузырьков, точными значениями коэффициентов массоотдачи и энергетическим коэффициентом полезного действия газонагнетателей приведет к зависимостям, достаточно точным для их практического применения в расчете и оптимизации.

Л и т е р а т у р а

1. П и к к о в Л.М. Эффективность использования механической энергии в массообменных аппаратах // Теор. основы хим. технол. - 1986. - Т. 20. - № 2. - С. 241.

2. П и к к о в Л.М., С и й р д е Э.К. Деформационная модель массопередачи на свободной поверхности. - Деп. ВИНТИ № 2362-81.

3. П и к к о в Л.М. Расчет гидродинамики барботажного слоя на основе принципа термодинамической стационарности // Сб. Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах. - Иркутск; ИПИ, 1984. - С. 60.

4. Г л е н с д о р ф Г., П р и г о ж и н И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации. - М.: Мир, 1973.

L. Pikkov

Analysis of Dispersed Systems Formation by
Means of Thermodynamic Criteria

Abstract

In order to develop the methods for modelling mass-transfer phenomena in dispersed gas-liquid systems, theoretical basis of the processes determining the free interfacial area in the contact reactor has been studied. The processes of formation and relaxation of dispersed systems have been looked upon as processes of nonequilibrium transfer and transformation of energy. Dependencies for determining the extent of reversibility for typical dispergation processes and for processes limiting the contact time between dispersed particles and continuous phase have been derived. Equations for calculating mass transfer efficiency depending on total energy consumption and irreversibility of energy transformation processes in contact apparatus have been proposed.

МЕТОД РЕШЕНИЯ СИСТЕМ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

При моделировании химико-технологических процессов часто возникает необходимость решения систем нелинейных уравнений (I)

$$f_i(\vec{x}) = 0 \quad i = 1, n, \quad (I)$$

где

$$\vec{x} = [x_1 \dots x_n]^T. \quad (2)$$

Известным методом решения такой задачи является метод Ньютона-Рафсона, который можно представить как последующее применение уравнения (3)

$$\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k + S_k \Delta \vec{x}_k, \quad (3)$$

где

$$\Delta \vec{x}_k = -J_k^{-1} f_i(\vec{x}_k). \quad (4)$$

Здесь k - номер шага итераций;

J_k - матрица Якобиана;

S_k - некоторый скаляр, обычно равный единице, но при несоблюдении неравенства

$$F_{k+1} < F_k, \quad (5)$$

где

$$F_k = \left[\sum_{i=1}^n f_i^2(\vec{x}_k) \right]^{1/2} \quad (6)$$

S_k уменьшается как функция от F_k , F_{k+1} , так как известно, что метод дает часто слишком большое изменение переменных, хотя вектор $\Delta \vec{x}_k$ направлен в правильную сторону.

Метод Ньютона-Рафсона дает решение системы (I) с меньшим числом итераций [1]. Но, с точки зрения применимости его к решению даже относительно несложных задач, является неприемлемым, так как получение аналитических выражений

для частных производных, в общем случае, не представляется возможным, а численные методы их точного вычисления требуют "слишком" много времени.

Для устранения этого недостатка разработан целый ряд квазиньютоновских методов [1, 2], где вместо расчета на каждом шаге итерации нового Якобиана проводят исправления первоначального:

$$J_{k+1} = J_k + q(S_k, \vec{x}_{k+1}, \vec{x}_k, f_i(\vec{x}_{k+1}), f_i(\vec{x}_k)). \quad (7)$$

В первом приближении Якобиан можно рассматривать, в принципе, как единичную матрицу, но для нелинейных систем это конечно является слишком грубой оценкой. Часто в начальном Якобиане много нулевых элементов, но даже при единичном исправлении по уравнению (7) он сразу становится полным. По этой причине разработаны специальные методы исправления разреженных Якобианов, например, в [2]. Весьма существенным недостатком является то, что квазиньютоновские методы разработаны для слабо нелинейных систем и работают эффективно, в общем случае, только в окрестности, близкой к решению и довольно быстро теряют свойство сходиться к решению при удалении от этой окрестности.

В связи с этим предложено сочетание двух вышеуказанных методов, с представлением, например, Якобиана как суммы двух матриц [3]:

$$J_k = A_k + C_k, \quad (8)$$

где A_k — аналитическая часть производных,

C_k — рассчитывается численно квазиньютоновским методом.

Другой подход состоит в применении метода Ньютона-Рафсона через каждые Γ итераций, между которыми используются квазиньютоновские методы [2].

В настоящей работе предложен аналог последнего варианта, где изменение метода расчета происходит по ходу сходимости системы, а не через некоторое константное число итераций.

Принципиальная блок-схема метода представлена на рис.1. Для управления схемой расчета используются следующие величины: $F_{\min}$ — минимальное полученное значение F_k в ходе решения, $F_{\max} = (F_0 + F_{\min})/2$ и TUN — значения, показываю-

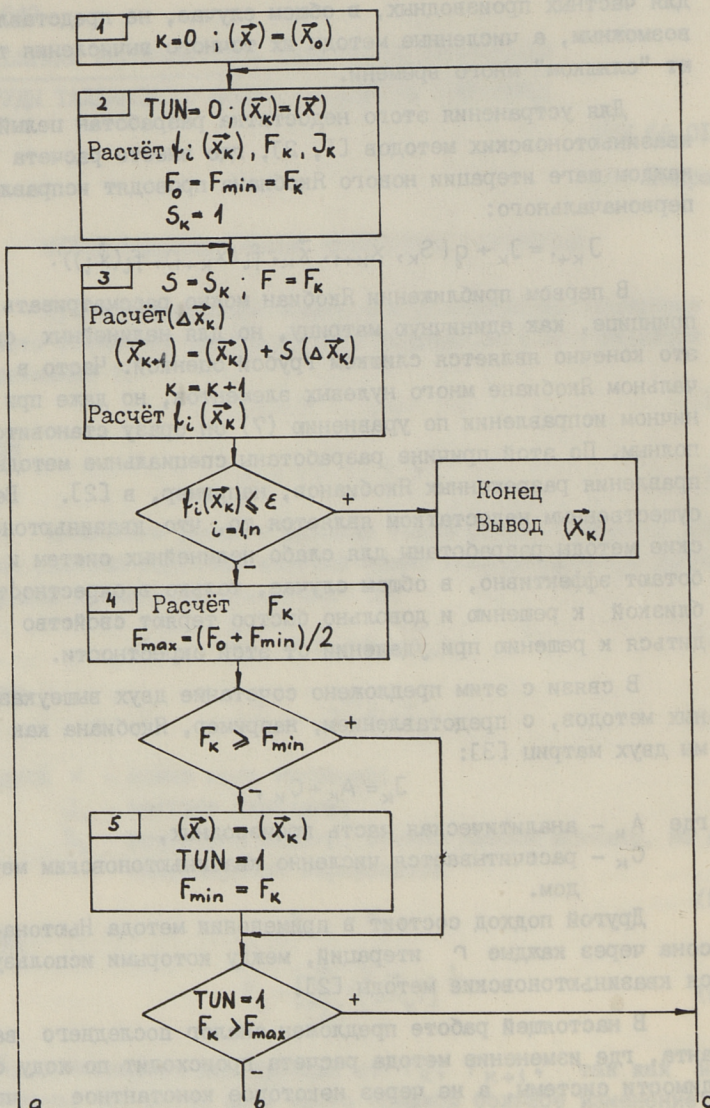


Рис. 1. Принципиальная схема расчёта.

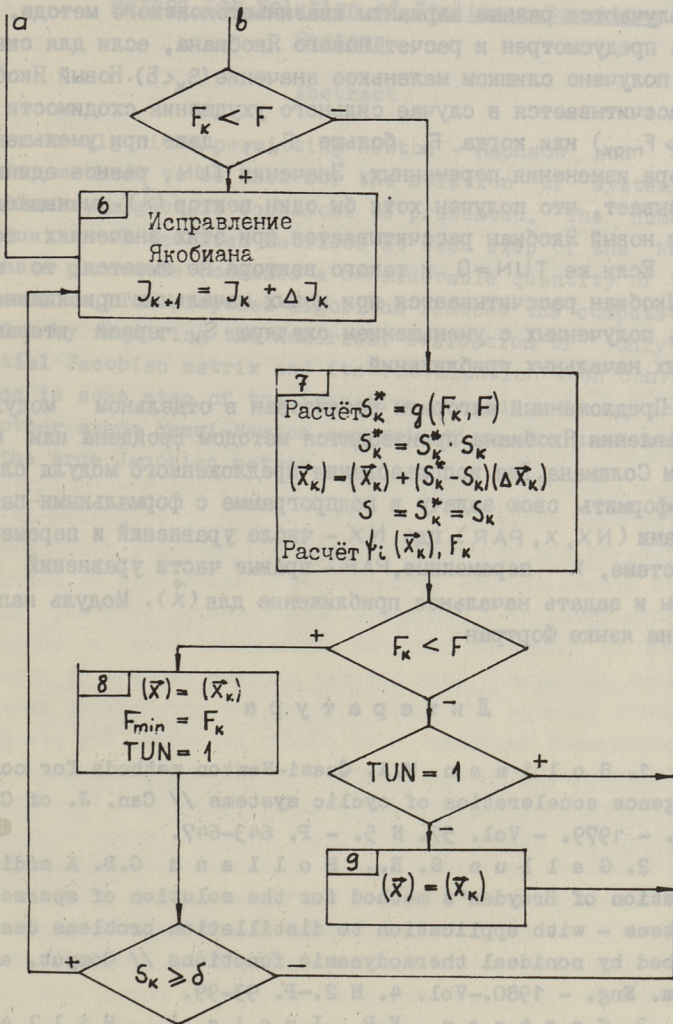


Рис. 1. Принципиальная схема расчёта (продолжение).

щие наличие нового вектора переменных ($\vec{x}$). Если итерационный цикл происходит по блокам 3, 4, 5 и 6 или 3, 4, 5, 7, 8, 6, то получаются разные варианты квазиньютоновского метода.

Здесь предусмотрен и расчет нового Якобиана, если для скаляра получено слишком маленькое значение ($S_k < \delta$). Новый Якобиан рассчитывается в случае сильного ухудшения сходимости ($F_k > F_{\max}$) или когда F_k больше F_{k-1} даже при уменьшении вектора изменения переменных. Значения TUN, равное единице, показывает, что получен хотя бы один вектор ($\vec{x}$), уменьшающий F_k и новый Якобиан рассчитывается при этих значениях вектора. Если же TUN=0 и такого вектора не имеется, то новый Якобиан рассчитывается при новых начальных приближениях ($\vec{x}$), полученных с уменьшением скаляра S_k первой итерации старых начальных приближений.

Предложенный алгоритм реализован в отдельном модуле. Исправления Якобиана производятся методом Бroyдена или методом Солимана. Для использования предложенного модуля следует оформить свою задачу в подпрограмме с формальными параметрами (NX, X, PAR), где NX – число уравнений и переменных в системе, X – переменные, PAR – правые части уравнений системы и задать начальное приближение для ($\vec{x}$). Модуль написан на языке Фортран.

Л и т е р а т у р а

1. S o l i m a n M.A. Quasi-Newton methods for convergence acceleration of cyclic systems // Can. J. of Chem. Eng. - 1979. - Vol. 57. N 5. - P. 643-647.

2. G a l l u n S. E., H o l l a n d C.D. A modification of Broyden's method for the solution of sparse systems - with application to distillation problems described by nonideal thermodynamic functions // Comput. and Chem. Eng. - 1980.-Vol. 4. N 2.-P. 93-99.

3. W e s t m a n K.R., L u c i a A., M i l l e r D.C. Flash and distillation calculations by a Newton-like method // Comput. and Chem. Eng. - 1984. - Vol. 8. N 3/4. - P. 219-228.

Method for Solution of Nonlinear EquationsSystems

Abstract

An algorithm permitting Newton - Raphson and quasi-Newton methods to be used for the solution of systems of nonlinear, algebraic equations is presented. The numerical evaluation of Jacobian matrices at each step of the Newton-Raphson procedure consumes a considerable quantity of computer time. The proposed algorithm reduces the computational burden by requiring the numerical evaluation of only the initial Jacobian matrix and its reevaluation when convergence in some step of the iterative procedure is not achieved. In other steps quasi-Newton approximations are used instead of the true Jacobian matrix.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ ВОДЫ ВОЗДУХОМ
ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Успех флотационного разделения суспензий и эмульсий зависит в первую очередь от размеров и плотности упаковки пузырьков воздуха во флотируемой жидкости. Наиболее эффективным методом получения воды с большим количеством мельчайших пузырьков воздуха является ее обогащение воздухом при повышенном давлении с последующим дросселированием. Поскольку растворение воздуха в сатураторе идет с определенной скоростью, то при недостаточном времени контакта пузырьков с водой нужная степень насыщения воды может быть не достигнута, что приводит к понижению эффективности энергии, затраченной на повышение давления обогащаемой воды и воздуха. Степень обогащения воды зависит сложным образом от первоначального размера пузырьков воздуха, от организации движения водовоздушной эмульсии и от общего давления. Все эти факторы связаны с затратами энергии, из которых складывается общая стоимость процессов обогащения и флотации. Учет их совокупности в кинетике растворения ведет к задаче минимизации стоимости получения воды с заданным содержанием воздуха. Для реализации этой задачи в настоящей работе процесс обогащения воды воздухом рассматривается состоящим из двух стадий — диспергирование воздуха и движение водовоздушной эмульсии.

Энергетические зависимости для процесса
диспергирования воздуха

При образовании пузырьков газа и погруженного в воду отверстия с диаметром d энергия вдуваемого газа превращается в поверхностную энергию P_{σ} , пропорциональную величине поверхности пузырьков, а часть ее необратимо диссипируется

как работа деформации жидкости P_μ . Необходимая суммарная энергия P_1 для диспергирования 1 м^3 воздуха на пузырьки с диаметром d_0 выражается:

$$P_1 = P_\sigma + P_\mu = \frac{6\sigma}{d_0} + \frac{16\mu G}{\pi d_0^3} \ln \frac{d_0}{d}, \quad (1)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения;

μ — коэффициент вязкости воды;

G — объемный расход воздуха.

Конечный размер образующегося пузырька d_0 , при котором он отрывается от отверстия, определяется гравитационной силой (2а) или силой сопротивления, создаваемой движением жидкости относительно растущего пузырька (2б)

$$d_0 = 2 \left(\frac{3d\sigma}{\Delta\rho g} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2a) \quad d_0 = 2 \left(\frac{2d\sigma g}{\xi u_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2б)$$

где $\Delta\rho$ — разность плотности воды и воздуха;

g — ускорение силы тяжести;

ξ — коэффициент гидравлического сопротивления пузырька;

u_0 — скорость пузырька по отношению к жидкости.

Энергетические зависимости и степень насыщения воздухом воды в сатураторе

В вертикальном цилиндрическом сатураторе высотой H и диаметром D с направленным снизу вверх прямотоком воды и воздуха конечная концентрация воздуха в воде определяется соотношением

$$c_k = \frac{m}{G_B} = \frac{1}{G_B} \int_0^{\tau_k} n k F_i (c_p - c) dt, \quad (3)$$

где m — масса растворенного в воде воздуха;

n — частота образования пузырьков при диспергировании воздуха;

F_i — поверхность одного пузырька;

k — коэффициент массоотдачи от пузырька;

c_p и c — концентрация насыщения и текущая концентрация растворенного воздуха в воде;

G_B — объемный расход воды через сатуратор;

τ_k - время контакта пузырька с водой.

Все переменные в (3), кроме G_B , изменяются как по высоте сатуратора, так и во времени. Связь положения пузырька h с временем пребывания τ выражается через дифференциальное уравнение

$$\frac{dh}{d\tau} = u + w + v, \quad (4)$$

где u - скорость пузырька по отношению к воде;

w - дополнительная скорость воды от циркуляционного движения, возбужденного газовыми пузырьками;

v - средняя скорость воды в сатураторе.

Специальное изучение циркуляционного движения в барботажном слое [1] показало, что наиболее вероятная высота циркуляционных контуров $h = D/2$, а средняя скорость в вертикальном направлении w , как и u , зависит от содержания газовой фазы в воде и изменяется по высоте в результате растворения по (3) и изменения размеров пузырьков.

Масса подаваемого в сатуратор воздуха

$$m_0 = G_B c_N P \varphi, \quad (5)$$

где c_N - концентрация насыщения воды воздухом при нормальном давлении;

P - давление в сатураторе, атм;

φ - коэффициент избытка воздуха.

Если $\varphi = 1$, то при насыщении воды подаваемый воздух растворяется полностью. Задача определения m при наличии сложных двухсторонних зависимостей между движением водовоздушной смеси и скоростью растворения значительно упрощается при замене непрерывных зависимостей на каскадную модель движения водовоздушной смеси, принимая за элемент каскада слой воды с высотой Δh . Тогда объемный расход воздуха G_0 через первый слой в сатураторе и частота образования пузырьков n со средним диаметром d_0 в диспергаторе определяются

$$G_0 = \frac{m_0}{\rho(1 + P + 0,098H)}, \quad (6)$$

$$n = \frac{6G_0}{\pi d_0^3}. \quad (7)$$

На высоте i -того слоя растворено воздуха

$$m_i = G_B (c_i - c_N). \quad (8)$$

Объемный расход воздуха через i -тый слой

$$G_i = \frac{m_0 - m_i}{\rho_i}, \quad (9)$$

где ρ_i - плотность воздуха на данной высоте в сатураторе.

Средний диаметр и поверхность пузырька в i -том слое равняются

$$d_i = d_0 \left(\frac{G_i}{G_0} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad F_i = \pi d_i^2. \quad (10)$$

Циркуляционная скорость w определяется из эмпирической зависимости [1]

$$w = 0,5 \left(\frac{D}{0,2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4G_i}{\pi D^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

а время пребывания пузырька в рассматриваемом слое τ_i из (4).

Концентрация растворенного воздуха в воде c_i определяется из баланса для i -того слоя

$$G_B = (c_i - c_{i-1}) = \kappa_i F_i n \tau_i (c_{pi} - c_i), \quad (12)$$

где

$$c_{pi} = c_N \left(1 + P + \frac{H - (i - 0,5) \Delta h}{10,2} + \frac{4\sigma}{10^6 d_{i-1}} \right). \quad (13)$$

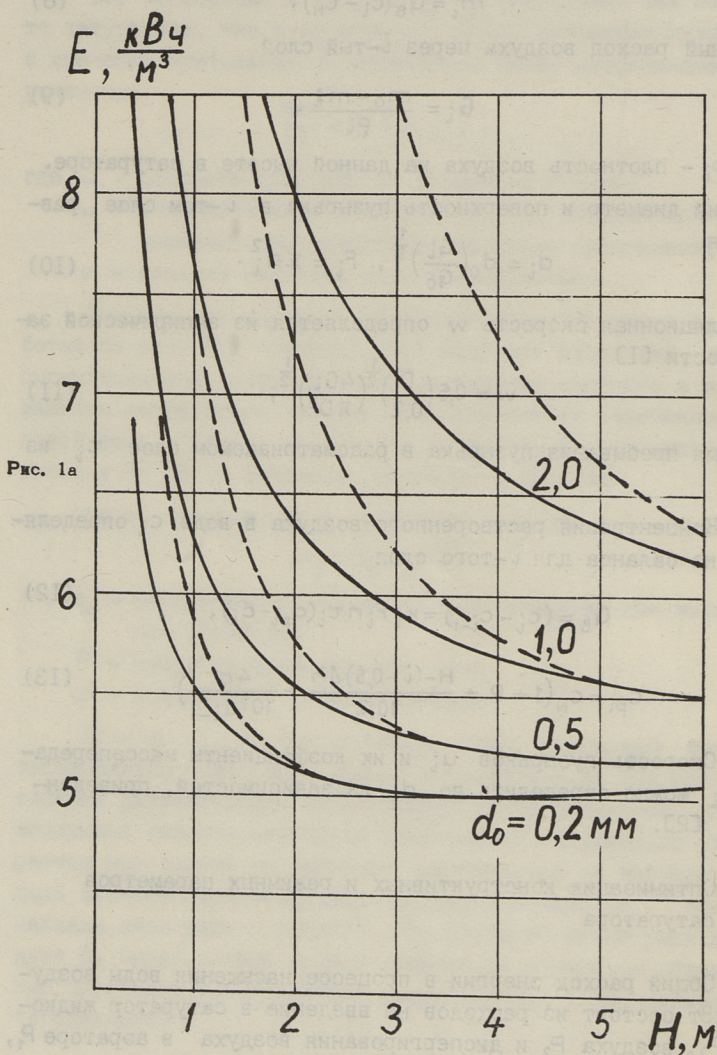
Скорость пузырьков u_i и их коэффициенты массопердачи κ_i можно определить по d_i из зависимостей, приведенных в [2].

Оптимизация конструктивных и режимных параметров сатуратора

Общий расход энергии в процессе насыщения воды воздухом кВт состоит из расходов на введение в сатуратор жидкости P_2 , воздуха P_3 и диспергирования воздуха в аэраторе P_1 ,

$$P_2 = 9,81 G_B [10,2 (P + \Delta P) + H] / \eta_1, \quad (14)$$

$$P_1 + P_3 = \frac{355}{\eta_2} G \left[\left(1 + 0,0981 H + P + \Delta P + \frac{4\sigma^2}{9,81 d_0^3} \cdot 10^{-8} \right)^{0,286} - 1 \right]. \quad (15)$$



$E, \frac{\text{кВч}}{\text{м}^3}$

Рис. 16

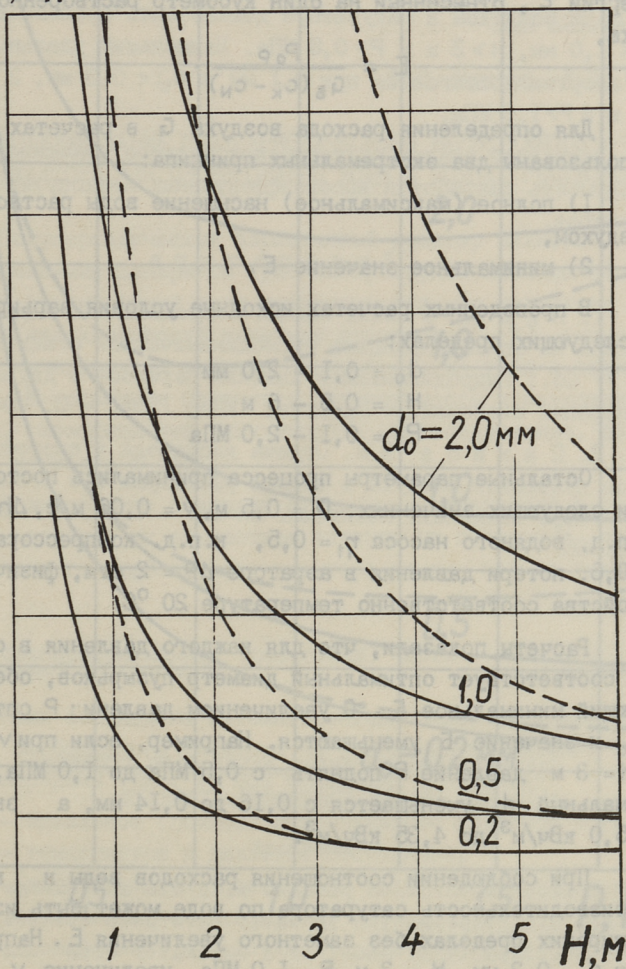


Рис. 1. Затраты удельной энергии E на растворение воздуха в воде в зависимости от высоты водяного столба H и диаметра пузырьков d_0 , а) при $P = 0,5 \text{ МПа}$, б) при $P = 1,0 \text{ МПа}$.

————— при минимальном E ,
 - - - - - при полном насыщении воды воздухом.

На основе вышеприведенных зависимостей была составлена математическая модель сатуратора, по которой на ЭВМ вычисляли суммарный расход энергии P_0 для заданных конструктивных и режимных параметров процесса и удельный расход энергии E , отнесенный на один кубометр растворенного воздуха,

$$E = \frac{P_0 \rho}{G_B (c_k - c_N)}. \quad (16)$$

Для определения расхода воздуха G в расчетах E были использованы два экстремальных принципа:

- 1) полное (максимальное) насыщение воды растворенным воздухом,
- 2) минимальное значение E .

В проведенных расчетах исходные условия варьировались в следующих пределах:

$$d_0 = 0,1 - 2,0 \text{ мм}$$

$$H = 0,5 - 6 \text{ м}$$

$$P = 0,1 - 2,0 \text{ МПа}$$

Остальные параметры процесса принимались постоянными при следующих значениях: $D = 0,5 \text{ м}$, $v = 0,06 \text{ м/с}$, $\Delta h = 0,02 \text{ м}$, к.п.д. водяного насоса $\eta_1 = 0,5$, к.п.д. компрессора $\eta_2 = 0,6$, потери давления в аэраторе $\Delta P = 2 \text{ атм}$, физические свойства соответственно температуре 20°C .

Расчеты показали, что для каждого давления в сатураторе соответствует оптимальный диаметр пузырьков, обеспечивающий минимальное E . С увеличением давления P оптимальный d_0 и значение E уменьшаются. Например, если при $v = 0,06 \text{ м/с}$ и $H = 3 \text{ м}$ давление P поднять с $0,5 \text{ МПа}$ до $1,0 \text{ МПа}$, то оптимальный d_0 уменьшается с $0,16$ до $0,14 \text{ мм}$, а значение E с $5,0 \text{ кВт/м}^3$ до $4,35 \text{ кВт/м}^3$.

При соблюдении соотношения расходов воды и воздуха, производительность сатуратора по воде может быть изменена в широких пределах без заметного увеличения E . Например, при $d_0 = 0,2 \text{ мм}$, $H = 3 \text{ м}$, $P = 1,0 \text{ МПа}$, увеличение v с $0,01$ до $0,1 \text{ м/с}$ приводит к увеличению E от $4,2$ до $4,5 \text{ кВт/м}^3$.

На рис. 1 а) и б) показаны зависимости $E = f(H)$ при различных d_0 и P . На рис. 2 показаны зависимости $E = f(P)$ при $H = 3 \text{ м}$ и различных d_0 . По ним видно, что наи-

$E, \frac{кВч}{м^3}$

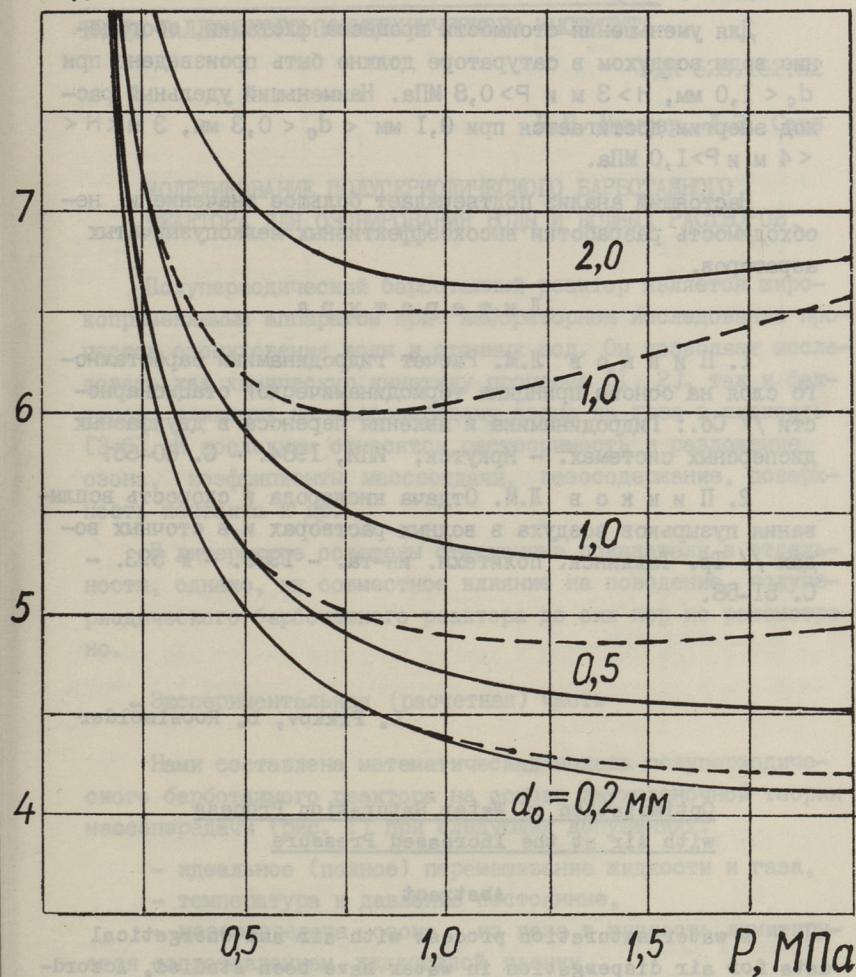


Рис. 2. Затраты удельной энергии E на растворение воздуха в воде в зависимости от давления P и диаметра пузырьков d_0 при $H = 3$ м,

_____ при минимальном E ,
 ----- при полном насыщении воды воздухом.

более эффективным для снижения E является уменьшение диаметра пузырьков d_0 , затем следуют увеличение высоты воды в сатураторе и увеличение давления.

Для уменьшения стоимости процесса флотации, обогащение воды воздухом в сатураторе должно быть произведено при $d_0 < 1,0$ мм, $H > 3$ м и $P > 0,8$ МПа. Наименьший удельный расход энергии достигается при $0,1$ мм $< d_0 < 0,3$ мм, 3 м $< H < 4$ м и $P > 1,0$ МПа.

Настоящий анализ подтверждает большое значение и необходимость разработки высокоэффективных мелкопузырчатых аэраторов.

Л и т е р а т у р а

1. П и к к о в Л.М. Расчет гидродинамики барботажного слоя на основе принципа термодинамической стационарности // Сб.: Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах. - Иркутск; ИПИ, 1984. - С. 60-65.

2. П и к к о в Л.М. Отдача кислорода и скорость всплывания пузырьков воздуха в водных растворах и в сточных водах // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1985. - № 593. - С. 51-58.

L. Pikkov, L. Roosimõlder

Optimization of Water Saturation Process with Air at the Increased Pressure

Abstract

A water saturation process with air and energetical data for air dispergation in water have been studied. According to a mathematical model of a saturator with the help of computer the specific energy consumption per 1 m^3 of dissolved air in the case of total saturation and minimum energy consumption were calculated. Some optimal constructional and operation parameters of a saturator have been proposed.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУПЕРИОДИЧЕСКОГО БАРБОТАЖНОГО
РЕАКТОРА ДЛЯ ОЗОНИРОВАНИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Полупериодический барботажный реактор является широкоприменяемым аппаратом при лабораторном исследовании процессов озонирования воды и сточных вод. Он позволяет исследовать как химическую кинетику процесса [1, 2], так и факторов, влияющих на массопередачу озона из газа в жидкость [3-6]. К последним относятся растворимость и разложение озона, коэффициенты массоотдачи, газосодержание, поверхность контакта и др.

В литературе освещены отмеченные показатели в отдельности, однако, их совместное влияние на поведение полупериодического барботажного реактора до сих пор не рассмотрено.

Экспериментальная (расчетная) часть

Нами составлена математическая модель полупериодического барботажного реактора на основе двухплочной теории массопередачи (рис. I) при следующих допущениях:

- идеальное (полное) перемешивание жидкости и газа,
- температура и давление постоянные,
- массопередача озона из газа в жидкость лимитируется сопротивлением жидкостной пленки,
- коэффициент массоотдачи озона в жидкости постоянный по высоте барботажного слоя,
- растворимость озона подчиняется закону Генри,
- улетучивание органического компонента лимитируется сопротивлением жидкой фазы,
- изменением газосодержания барботажного слоя за счет улетучивания органического компонента можно пренебречь,

— химическая реакция в жидкости второго порядка, первого по растворенному озону и первого по органическому компоненту.

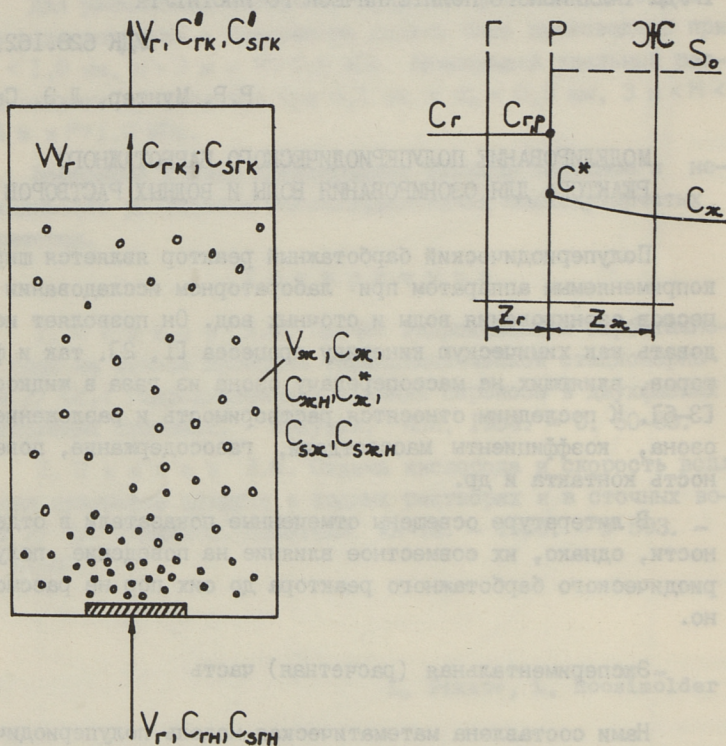


Рис. 1. Схема модели полупериодического барботажного реактора.

Изменения концентраций озона и органического компонента в жидкости и в газе во времени можно описать следующей системой дифференциальных уравнений (I):

$$\begin{aligned} \frac{dc_{ж}}{d\tau} &= \beta_{ж} a (\alpha \cdot C_{гк} - C_{ж}) - m \cdot K_2 \cdot C_{сж} \cdot C_{ж} \\ \frac{dc_{сж}}{d\tau} &= -K_2 C_{сж} \cdot C_{ж} - (\beta_{ж} a) \cdot (C_{сж} - C_{сж}^*) \\ H_r \frac{dC_{гк}}{d\tau} &= V_r \cdot (C_{гн} - C_{гк}) - \beta_{ж} a (\alpha \cdot C_{гк} - C_{ж}) \cdot V_{ж} \end{aligned}$$

$$H_r \frac{dC_{сгк}}{d\tau} = V_r \cdot (C_{сгн} - C_{сгк}) + (\beta_{ж\alpha})_s \cdot (C_{сж} - C_{сж}^*) \cdot V_{ж}$$

$$\frac{dC'_{гк}}{d\tau} = \frac{V_r}{W_r} (C_{гк} - C'_{гк})$$

с начальными условиями при $\tau = 0$:

$$C_{ж} = 0; C_{гк} = C'_{гк} = 0; C_{сж} = C_{сжн}; C_{сгк} = 0; C_{гн} = \text{const.}$$

Как следует из вышеприведенной системы уравнений, данная модель учитывает снижение концентрации органического компонента в растворе как за счет химической реакции, так и за счет улетучивания.

Для выбора метода решения системы дифференциальных уравнений (I) был проведен тщательный численный эксперимент. Для двух комплектов исходных данных и для разных значений шага интегрирования система сначала решалась методом прогноза и коррекции. При этом применялись многомерные варианты формул Адамса четвертого порядка:

$$y_{n+1} = y_n + h(55y'_n - 59y'_{n-1} + 37y'_{n-2} - 9y'_{n-3})/24 \quad (2)$$

$$y_{n+1} = y_n + h(9y'_{n+1} + 19y'_n - 5y'_{n-1} + y'_{n-2}).$$

Затем, для тех же исходных данных и шага интегрирования система (I) решалась многомерным вариантом метода Рунге-Кутты четвертого порядка:

$$y_{n+1} = y_n + h(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3)/6$$

$$k_0 = f(t_n, y_n)$$

$$k_1 = f(t_n + 0,5h, y_n + 0,5h \cdot k_0) \quad (3)$$

$$k_2 = f(t_n + 0,5h, y_n + 0,5h \cdot k_1)$$

$$k_3 = f(t_{n+1}, y_n + h \cdot k_2).$$

Результаты, полученные разными методиками, сравнивались между собой. На этой основе выбирали рабочий метод, а также шаг интегрирования.

Все программы были составлены на языке Фортран и реализованы на ЭВМ "Мера-60". Рабочим методом был метод Рунге-Кутты с шагом $h = 0,01$ с.

Параметры модели определялись по следующим формулам:

$$\beta_{ж} a = 0,45 \cdot W^{0,6} \quad (4)$$

по нашим экспериментальным данным;

$$(\beta_{ж} a)_s = 0,6 \beta_{ж} a \quad (5)$$

по данным [7]

$\alpha = 0,32$ при 20°C (6), по нашим экспериментальным данным.

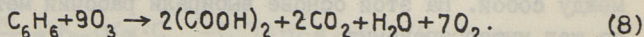
$$\alpha_s = \frac{16,04 \cdot P \cdot M}{T \cdot S}$$

(7), по данным [8].

Результаты и обсуждение

Адекватность составленной модели реальному процессу проверялась путем сравнения рассчитанных кривых изменения концентраций с экспериментально определенными при озонировании водных растворов бензола, нитробензола, щавелевой кислоты, биологически очищенной сточной воды анилинокрасочной промышленности (БОСВАКП) и природной воды. На рис. 2 приведены рассчитанные и экспериментально определенные кривые изменения концентраций для природной воды. Содержание органических веществ, придающих природной воде цветность, было выражено через градусы цветности. На рис. 3 представлены сравнительные данные для БОСВАКП. Видно, что между предполагаемыми по модели и реально полученными данными получается вполне удовлетворительное совпадение.

На основе данной модели для системы водный раствор бензола – озон были проведены расчеты для выяснения влияния различных факторов ($\beta_{ж} a$, k_2 , $C_{гн}$, $C_{сжн}$ и др.) на степень использования (абсорбции) озона η_{O_3} и степень конверсии (деструкции) органического компонента η_s . Химическая реакция между бензолом и озоном описывается следующим уравнением [9]:



На рис. 4 приведены типичные кривые изменения концентраций озона и улетучиваемого органического компонента (бензола) в жидкости и в газе в зависимости от времени. На рис. 5 показано изменение концентрации растворенного бен-

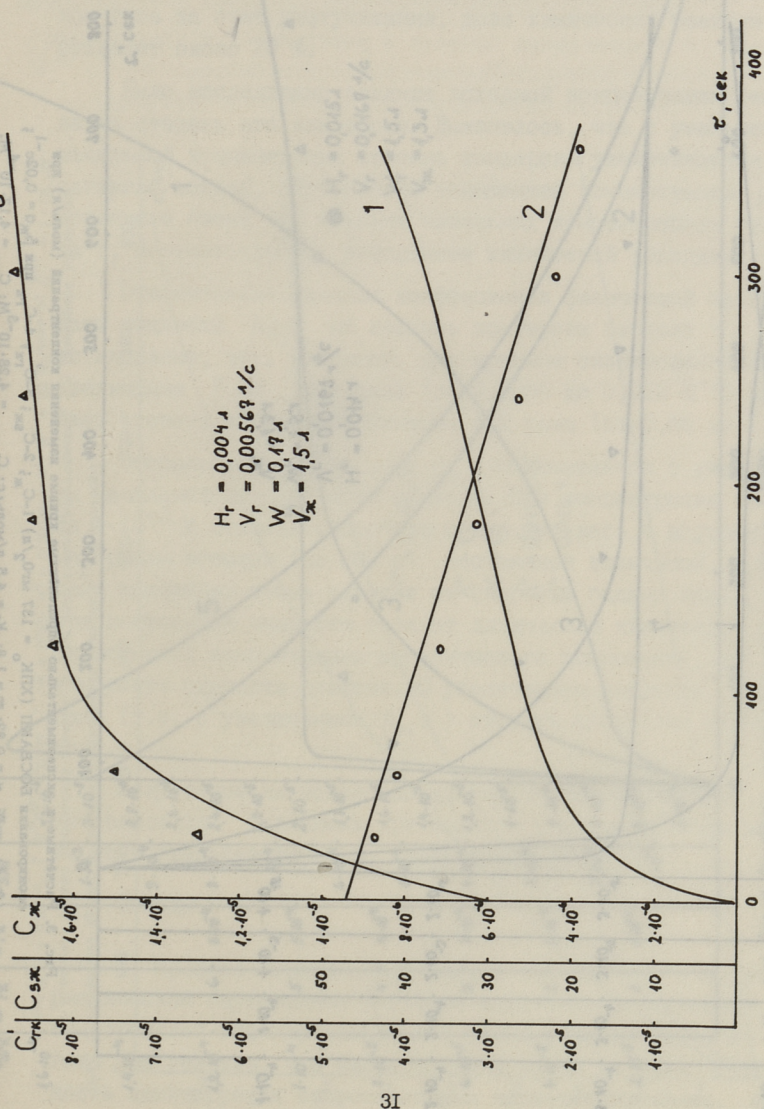


Рис. 2. Расчётные и экспериментально определённые кривые изменения концентраций (моль/л) при озонировании природной воды.

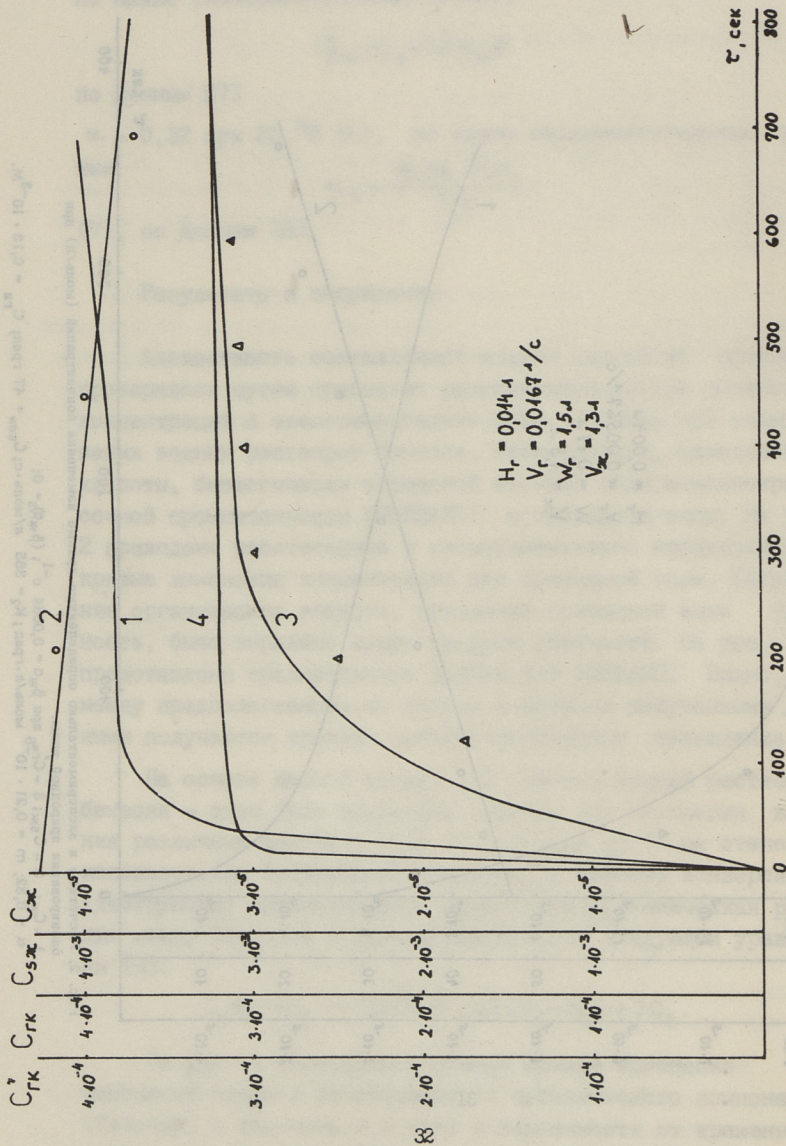


Рис. 3. Расчётные и экспериментально определённые кривые изменения концентраций (моль/л) при озонировании БОСВАКП (ХПК₀ = 137 мгО₂/л) 1-С; 2-С; 3-С; 4-С при $\beta_{\text{ж.д}} = 0,02 \text{ с}^{-1}$; ($\beta_{\text{ж.д}}\alpha$)_с = 0; $\alpha = 0,32$; $m = 1,8$; $K_2 = 4,5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$; $C_{\text{сжн}} = 4,28 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{\text{ГК}} = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

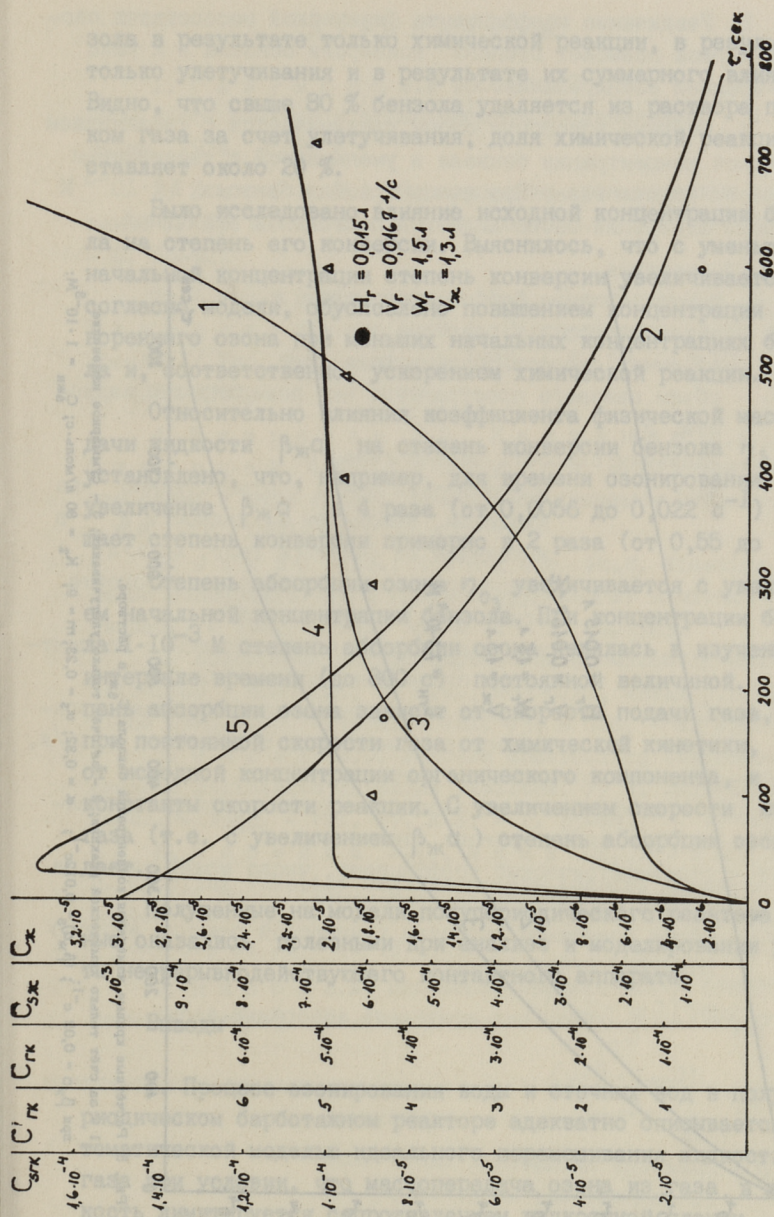


Рис. 4. Расчётные кривые изменения концентраций (моль/л) для системы водный раствор бензола - озон.
 1- $C_{\text{ж}}$; 2- $C_{\text{ж}}$; 3- $C_{\text{ж}}$; 4- $C_{\text{ж}}$; 5- $C_{\text{ж}}$ при $\beta_{\text{ж}} = 0.02 \text{ с}^{-1}$; $(\beta_{\text{ж}}) = 0.012 \text{ с}^{-1}$; $\alpha = 0.32$; $\alpha_s = 0.28$;
 $m = 9$; $K_2 = 80 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$; $C_{\text{сж}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{гн}} = 7.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

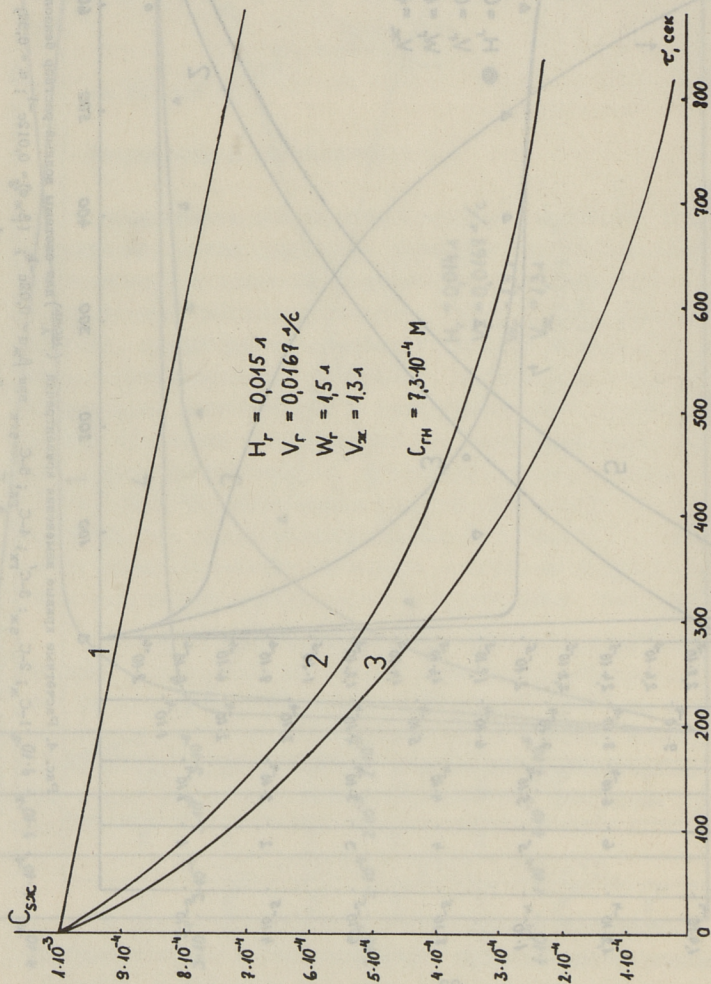


Рис. 5. Расчётные кривые изменения концентраций бензола C_{Bx} в растворе.

1 - за счёт только химической реакции; 2 - за счёт только улетучивания; 3 - суммарное изменение при $\beta_{x,d} = 0,02 \text{ с}^{-1}$; $(\beta_{x,d})_5 = 0,012 \text{ с}^{-1}$; $\alpha = 0,32$; $\alpha_s = 0,23$; $m = 9$; $K_2 = 80 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$; $C_{Bx} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$;

зола в результате только химической реакции, в результате только улетучивания и в результате их суммарного влияния. Видно, что свыше 80 % бензола удаляется из раствора потоком газа за счет улетучивания, доля химической реакции составляет около 20 %.

Было исследовано влияние исходной концентрации бензола на степень его конверсии. Выяснилось, что с уменьшением начальной концентрации степень конверсии увеличивается, что, согласно модели, обусловлено повышением концентрации растворенного озона при меньших начальных концентрациях бензола и, соответственно, ускорением химической реакции.

Относительно влияния коэффициента физической массоотдачи жидкости $\beta_{ж\alpha}$ на степень конверсии бензола η_s было установлено, что, например, для времени озонирования 300 с увеличение $\beta_{ж\alpha}$ в 4 раза (от 0,0056 до 0,022 с⁻¹) повышает степень конверсии примерно в 2 раза (от 0,55 до 1).

Степень абсорбции озона η_{O_3} увеличивается с увеличением начальной концентрации бензола. При концентрации бензола $1 \cdot 10^{-3}$ М степень абсорбции озона являлась в изученном интервале времени (до 800 с) постоянной величиной. Степень абсорбции озона зависит от скорости подачи газа, а при постоянной скорости газа от химической кинетики, т.е. от исходной концентрации органического компонента, и от константы скорости реакции. С увеличением скорости подачи газа (т.е. с увеличением $\beta_{ж\alpha}$) степень абсорбции озона падает.

Полученные на модели полупериодического реактора данные оказались полезными при анализе и моделировании работы непрерывнодействующего контактного аппарата.

Выводы

1. Процесс озонирования воды и сточных вод в полупериодическом барботажном реакторе адекватно описывается математической моделью идеального перемешивания жидкости и газа при условии, что массопередача озона из газа в жидкость лимитируется сопротивлением жидкостной пленки.

2. С уменьшением исходной концентрации органического компонента (бензола) степень его конверсии увеличивается.

3. Увеличение коэффициента физической массоотдачи озона в 4 раза повышает степень конверсии бензола в 2 раза при времени озонирования 300 с.

4. Степень абсорбции озона увеличивается с увеличением исходной концентрации бензола и уменьшается с увеличением скорости подачи газа. При концентрациях бензола $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ М степень абсорбции озона является постоянной величиной.

Обозначения

H_r – газосодержание барботажного слоя, л,

$V_{ж}$ – объем жидкости в реакторе, л,

V_r – объемная скорость подачи газа, л/с,

W_r – объем газового пространства над поверхностью жидкости, л,

ω – удельная скорость подачи газа, с^{-1} ,

$C_{гн}, C_{гк}, C'_{гк}$ – концентрация озона соответственно во входящем, выходящем из жидкости и в выходящем из реактора газе, моль/л,

$C_{сгн}, C_{сгк}, C'_{сгк}$ – концентрация органического компонента (субстрата) в газе, моль/л,

$C_{ж}, C_{жн}, C^*_{ж}$ – текущая, начальная и равновесная концентрация озона в жидкости, моль/л,

$C_{сж}, C_{сжн}$ – текущая и начальная концентрация органического компонента в растворе, моль/л,

a – удельная поверхность контакта, М^{-1} ,

$(\beta_{ж}a)_s$ – коэффициент массоотдачи жидкости при улетучивании органического компонента, с^{-1} ,

m – стехиометрический коэффициент, число молей озона на 1 моль органического компонента,

k_2 – общая константа скорости химической реакции второго порядка, л/моль · с,

$$\eta_{O_3} = \frac{(C_{гн} - C_{гк})}{C_{гн}} \quad - \text{степень абсорбции озона,}$$

$$\eta_s = \frac{(C_{сжн} - C_{сж})}{C_{сжн}} \quad - \text{степень конверсии органического компонента,}$$

P – давление насыщенных паров чистого компонента, мм рт.ст.,

M – молярная масса,

S – растворимость компонента в воде, мг/л,

T – температура, К.

Л и т е р а т у р а

1. Р а з у м о в с к и й С.Д., З а и к о в Г.Е.
Озон и его реакции с органическими соединениями. - М.:
Наука, 1974. - 322 с.

2. Я к о б и В.А. Озонирование ароматических соеди-
нений // Тр. МХ ТИ им. Д.И. Менделеева. - 1978. - Вып. 10.
- С. 66-92.

3. А л е к с а н д р о в Ю.А., Т а р у н и н Б.И.,
П е р е п л е т ч и к о в М.Л. Растворимость озона в жид-
костях // Жур. физ. химии. - 1983. - Т. 57. - № 10. -
С. 2385-2397.

4. М а т р о з о в В.И., К а ш т а н о в С.А.,
С т е п а н о в А.М., Т р е г у б о в Б.А. О растворимо-
сти озона в воде // Жур. прикладной химии. - 1975. - Т. 48.
- № 8. - С. 1838-1841.

5. G u r o l M.D., S i n g e r Ph.C. Kinetics of
ozone decomposition: a dynamic approach // Environ. Sci.
Technol. - 1982. - Vol. 16, N 7. - P. 377-383.

6. Absorption and decomposition of ozone in aqueous
solutions / Kuo C.H., Li K.J., Wen C.P., Weeks J.L. //
AIChE Symp. Ser. - 1976. - Vol. 73, N 166. - P. 230-241.

7. G u r o l M.D. Factors controlling the removal of
organic pollutants in ozone reactors. // J. Am. Water Works
Assoc. - 1985. - Vol. 77, N 8. - P. 55-60.

8. R o b e r t s P.V., M u n z Ch., D ä n d l i k e r
P. Modeling volatile organic solute removal by surface and
bubble aeration // J. Water Pollut. Contr. Feder. - 1984.
- Vol. 56, N. 2. - P. 157-163.

9. Я к о б и В.А. Окисление ароматических соединений
озоном: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1982. - 45 с.

Modelling Semi-batch Bubble Reactor for
Ozonation of Water and Waste Water

Abstract

A model describing the efficiency of removing organic contaminants and COD of water and waste water in semi-batch bubble reactor has been proposed. The chemical reaction kinetics, the mass transfer characteristics and operational conditions (flow rates of the gas and water, concentration of ozone in the applied gas stream etc.) have been analysed as the main process parameters.

УДК 66.015.23/24

Х.Э. Йоаранд, Ю.И. Каллас

ТЕПЛО- И МАССООТДАЧА ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ В
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ,
СОПРОВОЖДАЕМАЯ ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

Сообщение I

Одним из способов интенсификации химико-технологических процессов является метод проведения химической реакции совместно с физическим процессом разделения образующейся реакционной массы. Вопрос о том, как влияет на кинетику массопереноса сопровождающая его химическая реакция, теоретически изучен многими авторами [1-6 и др.]. Но в большинстве случаев при выведении конкретных аналитических соотношений, описывающих распределение концентраций компонентов у поверхности раздела фаз совмещенного процесса, ограничиваются химическими реакциями нулевого или первого порядка. Кроме того, в основном, все процессы рассматриваются как изотермические.

В настоящем сообщении при описании кинетики сопряженной тепло- и массоотдачи в многокомпонентной парожидкостной системе, сопровождаемой химической реакцией, используются основы двухплечной теории, т.е. допускается существование у поверхности раздела фаз диффузионного пограничного слоя толщиной δ . При этом принято, что химическая реакция может быть любого порядка и протекает только в жидкой фазе. Допускается, что межфазные потоки компонентов вещества в пределах пограничного слоя жидкой фазы изменяются только за счет протекания химической реакции, а в пределах пограничного слоя со стороны газовой фазы потоки компонентов вещества считаются постоянными, так как химической реакции в газовой фазе не протекает. Принято, что межфазный поток энтальпии в пределах пограничного слоя не изменяется.

Если принять, что R_i — скорость производства или исчезновения i -того компонента за счет химической реакции, то для пограничного слоя со стороны фазы с химической реакцией можно вывести следующие выражения:

$$\frac{dN}{dz} = \sum_{i=1}^n R_i \quad (1)$$

$$\frac{d(N)}{dz} = (R) \quad (2)$$

$$\frac{dE}{dz} = 0, \quad (3)$$

где общий поток вещества равен $N = (1)^T(N) + N_n$. Если принять, что $z = \delta\eta$, то систему уравнений (1)–(3) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{dN}{d\eta} = \delta \sum_{i=1}^n R_i \quad (4)$$

$$\frac{d(N)}{d\eta} = \delta(R) \quad (5)$$

$$\frac{dE}{d\eta} = 0, \quad (6)$$

где толщина пограничного слоя определена для массоотдачи

$$b_{ij} = \frac{D_{ij}c}{\delta} \quad (D_{ij} - \text{коэффициент диффузии в форме уравнения}$$

Стефана-Максвелла; c — мольная концентрация) и для теплоотдачи, учитывая аналогию между массо- и теплоотдачей, $k_T = \frac{\lambda}{\delta}$ (λ — теплопроводность). Выражения межфазных потоков компонентов и энтальпии, учитывая конвективный член, можно записать в следующем виде [7]:

$$(N) = N(x) - [\Gamma] [B]^{-1} \frac{d(x)}{d\eta} \quad (7)$$

$$E = \sum_{i=1}^n N_i H_i - k_T \frac{dT}{d\eta}, \quad (8)$$

где $[B]^{-1}$ — матрица коэффициентов многокомпонентной массоотдачи в форме уравнения Фика,

$[\Gamma]$ — поправочный множитель, учитывающий неидеальность смеси.

В значение энтальпии компонента H_i включена энтальпия образования компонента.

Дифференцируя уравнения материального баланса компонентов для пограничного слоя (7) по η и учитывая выражение

(4) при подстановке полученного дифференциала в уравнение (5), получаем:

$$\delta(x) \sum_{i=1}^n R_i + N \frac{d(x)}{d\eta} - \left\{ [k] + \frac{\partial [k]}{\partial(x)} \Big|_* \right\} \frac{d^2(x)}{d\eta^2} - \frac{\partial [k]}{\partial T} \Big|_* \frac{dT d(x)}{d\eta^2} = \delta(R). \quad (9)$$

При дифференцировании учтено, что $[\Gamma][B]^{-1} = f\{(x), T\}$, сделано замещение $[k] \equiv [\Gamma][B]$ и выражение для $[k]$ разложено в ряд Тейлора в точке $\{(x^*), T^*\}$ в следующем виде:

$$[k] \cong [k^*] + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial [k]}{\partial x_i} \Big|_* (x_i - x_i^*) + \frac{\partial [k]}{\partial T} \Big|_* (T - T^*). \quad (10)$$

где $[k^*] = f\{(x^*), T^*\}$.

При дифференцировании уравнения баланса энтальпии для пограничного слоя (8) с учетом выражений (4) и (6) получаем:

$$\delta \sum_{i=1}^n H_i R_i + \left\{ \sum_{i=1}^n N_i c_{pi} \right\} \frac{dT}{d\eta} - \left\{ k_T + \frac{\partial k_T}{\partial T} \Big|_* \right\} \frac{d^2 T}{d\eta^2} - \left(\frac{\partial k_T}{\partial(x)} \Big|_* \right)^T \frac{d(x) dT}{d\eta^2} = 0, \quad (11)$$

где $\frac{dH_i}{dT} = c_{pi}$, $k_T = f\{(x), T\}$,

аналогично выражению (10) получено уравнение для k_T :

$$k_T \cong k_T^* + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial k_T}{\partial x_i} \Big|_* (x_i - x_i^*) + \frac{\partial k_T}{\partial T} \Big|_* (T - T^*). \quad (12)$$

Принимая во внимание сделанные выше преобразования вместо системы балансовых уравнений (4)–(6), получаем систему уравнений (4), (9), (11) со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} &\text{при } \eta = \eta_I = 0 \\ &(\text{на поверхности раздела фаз}) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} (N) &= (N_I) \\ (x) &= (x_I) \\ T &= T_I \end{aligned} \right. \quad (13)$$

$$\begin{aligned} &\text{при } \eta = \eta_b = 1 \\ &(\text{в месте соприкосновения пограничного слоя с ядром фазы}) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} (N) &= (N_b) \\ (x) &= (x_b) \\ T &= T_b \end{aligned} \right. \quad (14)$$

Для получения решения системы нелинейных дифференциальных уравнений (4), (9), (II) необходимо использовать численные методы. Во многих случаях можно сделать целый ряд упрощающих допущений, которые, в конечном итоге, дают возможность привести уравнения (4), (9), (II) в линеаризованный вид, что позволяет решать эти уравнения раздельно с определенными граничными условиями и находить аналитические выражения для распределения температур, концентраций компонентов, потоков компонентов веществ и энтальпии в пределах пограничного слоя.

I. Случай кондуктивной теплоотдачи, при $(R)=0$, $\frac{d(x)}{d\eta}=0$ и $(N)=0$. При этих условиях уравнение (II) преобразуется в уравнение Лапласа:

$$\left\{ k_T + \frac{\partial k_T}{\partial T} \Big|_* \right\} \frac{d^2 T}{d\eta^2} = 0. \quad (I5)$$

Решением уравнения (I5) с использованием граничных условий (I3), (I4) получаем хорошо известные выражения для распределения температуры в пограничном слое при кондуктивной теплоотдаче: $T = \eta(T_b - T_I) + T_I$ и для кондуктивного потока энтальпии:

$$Q = -k_T \frac{dT}{d\eta} = -k_T (T_b - T_I).$$

2. Случай теплоотдачи с учетом конвективного потока энтальпии. В этом случае $(R)=0$, $\frac{d(x)}{d\eta}=0$ и из уравнения (II) получается следующее выражение:

$$\left\{ \sum_{i=1}^n c_{pi} N_i \right\} \frac{dT}{d\eta} - \left\{ k_T + \frac{\partial k_T}{\partial T} \Big|_* \right\} \frac{d^2 T}{d\eta^2} = 0. \quad (I6)$$

Допуская, что по толщине пограничного слоя $\frac{d(N)}{d\eta}=0$, $c_{pi} = \text{const}$ и $k_T = \text{const}$ решением уравнения (I6) является:

$$T = T_I + (T_b - T_I) \frac{e^{\varphi\eta} - 1}{e^{\varphi} - 1}, \quad (I7)$$

где φ - фактор скорости теплоотдачи выражается следующим образом:

$$\varphi = \frac{\sum_{i=1}^n c_{pi} N_i}{k_T + \frac{\partial k_T}{\partial T} \Big|_*}. \quad (I8)$$

Решение уравнения (I6) приведено в работе [8]. Исходя из уравнения (I7) удобно выражать кондуктивный член в уравнении межфазного потока энтальпии (8):

$$Q = -k_T \frac{dT}{d\eta} = -k_T \theta_T (T_b - T_I), \quad (19)$$

где

$$\theta_T = \frac{\varphi e^{\varphi \eta}}{e^{\varphi} - 1} \quad (20)$$

можно назвать поправочным множителем к коэффициенту теплоотдачи, учитывающему поперечные потоки компонентов массы.

3. При случае изотермической массоотдачи без химической реакции можно принять, что $(R)=0$ и $\frac{dT}{d\eta} = 0$. Уравнение (4) имеет при этом вид $\frac{dN}{d\eta} = 0$ и из уравнения (9) получаем:

$$N \frac{d(x)}{d\eta} - \left\{ [k] + \frac{\partial [k]}{\partial (x)} \Big|_* \right\} \frac{d^2(x)}{d\eta^2} = 0. \quad (21)$$

Решением уравнения (21) является выражение для определения концентрации компонентов в любой точке пограничного слоя:

$$(x) = (x_I) + \{e^{[A] - \Gamma_I}\}^{-1} \{e^{[A]\eta - \Gamma_I}\} (x_b - x_I), \quad (22)$$

где $[A]$ — матрица факторов скорости массоотдачи выражается:

$$[A] = N \left\{ [k] + \frac{\partial [k]}{\partial (x)} \Big|_* \right\}^{-1}.$$

В пределах пограничного слоя принято, что $[A] = \text{const}$. Учитывая выражение (7) и (22) можно рассчитывать потоки компонентов в пределах пограничного слоя следующим образом:

$$(N) = N(x) - [k] [\theta] (x_b - x_I), \quad (23)$$

где

$$[\theta] = [A] e^{[A]\eta} \{e^{[A] - \Gamma_I}\}^{-1} \quad (24)$$

можно назвать поправочным множителем к коэффициенту многокомпонентной массоотдачи, учитывающему влияние поперечных потоков компонентов вещества на коэффициенты массоотдачи.

4. При решении уравнений тепло- и массоотдачи (4), (9), (II) с учетом протекания химической реакции сделаны следующие допущения:

- 1) $\sum_{i=1}^n R_i = 0$ — действительно при эквимоларных химических реакциях;

2) $\delta(R) = \text{const}$ — действительно при химических реакциях нулевого порядка, а также при реакциях порядком выше нулевого, если скорость химической реакции вычислять при каких-то локальных концентрациях и температурах погра-

ничного слоя, например, при (x_b) и T_b или при $\frac{1}{2}(x_b + x_I)$ и $\frac{1}{2}(T_b + T_I)$:

3) $[k] = [\Gamma][B]^{-1} = \text{const}$, рассчитанная при таких же локальных концентрациях и температурах, как было показано во втором допущении;

4) $k_T = \text{const}$, аналогично допущению 3).

Для расчета потоков компонентов вещества в пограничном слое, изменяющихся за счет химической реакции, исходили из уравнений (4) и (9). Учитывая перечисленные выше допущения, исходные уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{dN}{d\eta} = 0 \quad (25)$$

$$N \frac{d(x)}{d\eta} - \left\{ [k] + \frac{\partial [k]}{\partial (x)} \Big|_* \right\} \frac{d^2(x)}{d\eta^2} = \delta(R). \quad (26)$$

Аналитическим решением уравнения (26) получаем выражение для расчета концентрации компонентов вещества в пределах пограничного слоя:

$$(x) = (x_I) + \left\{ e^{[A]\eta - \Gamma_I} \right\} \left\{ e^{[A] - \Gamma_I} \right\}^{-1} \left\{ (x_b) - (x_I) - \frac{\delta}{N}(R) \right\} + \eta \frac{\delta}{N}(R), \quad (27)$$

$$\text{где } (a) = -\delta \left\{ [k] + \frac{\partial [k]}{\partial (x)} \Big|_* \right\}^{-1}(R).$$

Дифференцируя уравнение (27) по безразмерной координате пограничного слоя η и подставляя его в уравнение (7), получаем:

$$(N) = N(x) - [k] [\Theta] (x_b - x_I) + \frac{\delta}{N} [k] \{ [\Theta - \Gamma_I] \}(R), \quad (28)$$

где $[\Theta]$ определяется уравнением (24).

Сравнивая уравнения (28) и (23), видим, что они отличаются друг от друга только последним слагаемым, которое и выражает изменение потоков компонентов вещества в пределах пограничного слоя за счет протекания химической реакции.

Для расчета потока энтальпии в пограничном слое исходили из уравнения (II). Учитывая сделанные выше допущения, уравнение (II) имеет вид:

$$\left\{ \sum_{i=1}^n c_{pi} N_i \right\} \frac{dT}{d\eta} - \left\{ k_T + \frac{\partial k_T}{\partial T} \Big|_* \right\} \frac{d^2 T}{d\eta^2} + \delta \sum_{i=1}^n H_i R_i = 0, \quad (29)$$

где в значениях H_i учтены теплоты образования компонентов при температуре 298 К. Для реагентов H_i имеет отрицатель-

ный знак, для продуктов - положительный. Допуская, что

$$c_{pi} = \text{const}, \quad H_i = H_i^{f,0} + c_{pi}(T - T^0),$$

где $H_i^{f,0}$ - теплота образования компонента при температуре отсчета T^0 . Аналитическим решением уравнения (29) получаем:

$$T = C_1 e^{\frac{-\varphi + \Lambda}{2} \eta} + C_2 e^{\frac{-\varphi - \Lambda}{2} \eta} + \frac{\psi}{\gamma}, \quad (30)$$

где

$$\varphi = - \frac{\sum_{i=1}^n N_i c_{pi}}{k_T + \frac{\partial k_T}{\partial T} |_*} \quad (31)$$

$$\gamma = \frac{-\delta \sum_{i=1}^n R_i c_{pi}}{k_T + \frac{\partial k_T}{\partial T} |_*} \quad (32)$$

$$\psi = \frac{\delta \sum_{i=1}^n (H_i^{f,0} - c_{pi} T^0) R_i}{k_T + \frac{\partial k_T}{\partial T} |_*} \quad (33)$$

$$\Lambda^2 = \varphi^2 - 4\gamma \quad (34)$$

и константы интегрирования C_1 и C_2 определены по следующим образцам:

$$C_2 = e^{\frac{\varphi}{2} (T_I - \frac{\psi}{\gamma})} e^{\frac{-\varphi + \Lambda}{2} T_b - \frac{\psi}{\gamma}} - T_b + \frac{\psi}{\gamma}; \quad C_1 = T_I - C_2 - \frac{\psi}{\gamma}. \quad (35)$$

Дифференцируя уравнение (30) по η и подставляя его в уравнение (8), получаем:

$$E = \sum_{i=1}^n N_i H_i - k_T \theta_{T,R} (T_b - T_I), \quad (36)$$

где $\theta_{T,R}$ - поправочный множитель к коэффициенту массоотдачи, учитывающий влияние протекания химической реакции и влияние поперечных потоков компонентов вещества при сопряженной тепло- и массоотдаче. Поправочный множитель $\theta_{T,R}$ определен следующим образом:

$$\theta_{T,R} = \frac{(T_I - C_2 - \frac{\psi}{\gamma})(\Lambda - \varphi) e^{\frac{-\varphi + \Lambda}{2} \eta} - C_2(\Lambda + \varphi) e^{\frac{-\varphi - \Lambda}{2} \eta}}{2(T_b - T_I)}. \quad (37)$$

Таким образом, решив уравнения межфазных потоков компонентов (7) и энтальпии (8) в пределах пограничного слоя

одной фазы, получаем соотношения, определяющие величины межфазных потоков в зависимости от безразмерной координаты η пограничного слоя через движущие силы массоотдачи и теплоотдачи соответственно. Влияние поперечных потоков со стороны фазы, не сопровождаемой химической реакцией, учитывается через поправочные множители к коэффициенту теплоотдачи (20) и к коэффициенту массоотдачи (24). Потоки компонентов вещества предлагается при этом рассчитывать по выражению (23), а поток энтальпии по выражениям (8) и (19). Для уточнения коэффициента теплоотдачи со стороны фазы, где протекает химическая реакция, предлагается использовать совместный поправочный множитель, определенный выражением (37), при этом поток энтальпии определен выражением (36), а потоки компонентов вещества определяются уравнением (28).

Для конкретного случая контакта двух фаз при процессах дистилляции расчет межфазных потоков организуется аналогично методу, приведенному в работе [9], с использованием полученных выше выражений для потоков в пределах пограничного слоя со стороны обеих фаз и дополнив их балансовыми уравнениями и условиями равновесия на поверхности раздела фаз.

О б о з н а ч е н и я

- b_{ij} — бинарный коэффициент массоотдачи;
- C_{pi} — теплоемкость компонента;
- E — межфазный поток энтальпии;
- k_T — коэффициент теплоотдачи;
- $[k]$ — матрица с коэффициентом многокомпонентной массоотдачи в форме уравнения Фика;
- N_i — межфазный поток компонента;
- (N) — матрица-столбец с элементами N_i ;
- n — число компонентов;
- T — температура;
- x — мольная доля компонента;
- z — координата пограничного слоя;
- η — безразмерная координата пограничного слоя;
- $()$ — матрица-столбец с размерностью $n-1$;
- $[]$ — матрица с размерностью $(n-1) \times (n-1)$;

Γ - единичная диагональная матрица с размерностью $(n-1) \times (n-1)$.

Индексы:

- b - величина в ядре фазы;
- i - величина на межфазной поверхности;
- i - индекс компонента;
- t - транспортирование матрицы или вектора;
- $*$, $|*$ - величина в точке линеаризации.

Л и т е р а т у р а

1. А с т а р и т а Дж. Массопередача с химической реакцией. - М.: Химия, 1971. - 224 с.
2. Д а н к в е р т с П.В. Газожидкостные реакции. - М.: Химия, 1973. - 296 с.
3. N a g y E., B l i c k l e T., U j h i d y A. // Chem. Techn. - 1983. - Bd. 35, Nr. 6. - S. 307-310.
4. N a g y E., B l i c k l e T., H o r v a t h K. // Chem. Techn. - 1983. - Bd. 35, Nr. 9. - S. 445-448.
5. S t o w e L.R., S h a l i w i t s J.H. // Chem. Eng. Sci. - 1983, - Vol. 38, N. 4. - P. 635-640.
6. Ш е р в у д Т., П и г ф о р д Р., У и л к и Ч. Массопередача. - М.: Химия, 1982. - 696 с.
7. K r i s h n a m u r t h y R., T a y l o r R. // AIChE Journal, - 1985. - Vol. 31, N. 3. - P. 449-465; N. 12, - P. 1973-1985.
8. В и й р о я А.К., К а л л а с Ю.И., С и й р д е Э.К. - ЖТХ. Деп. ВИНТИ № 3026-81, 16 с., от 22.06.81.
9. Й о а р а н д Х.Э., К а м е н е в И.А., К а л л а с Ю.И. - Ж. прикл. химии. - 1985. - Т. 58. - № 2. - С. 450-452.

Heat and Mass Transfer in Multicomponent
Two-Phase Systems during Reacting Distillation

Abstract

A two-film theory is used to describe kinetics of simultaneous heat and mass transfer in multicomponent vapour-liquid systems in which a homogeneous chemical reaction takes place. It is assumed that chemical reaction occurs only in a liquid phase and can be of any order. It is provided that interphase fluxes of components and enthalpies in the limits of the boundary film of the liquid phase change only due to the chemical reaction, in the limits of the boundary film of the vapour phase these phenomena do not change. For a general case, a system of nonlinear differential equations is developed. Using the above-mentioned simplifications, this system is reduced into the linear form that permits to solve these equations separately by using boundary conditions to obtain analytical expressions for the temperature distribution, the concentration of components and for the interphase fluxes of components and enthalpies in the boundary films of both phases.

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ДИСТИЛЛЯЦИИ
В ПРОТИВОТОЧНЫХ БАРБОТАЖНЫХ АППАРАТАХ
Сообщение II

При расчете процессов дистилляции с учетом кинетики сопряженной тепло- и массопередачи трудности заключаются в том, что межфазные потоки определяются решением весьма сложной системы алгебраических уравнений [1]. Представленные в [2, 3] матричные линейные уравнения межфазных потоков позволяют значительно ускорить процедуру расчета. В процессе разработки алгоритма расчетов исходят из положений, приведенных в работах [2, 3]. При учете гидродинамики течения жидкой и паровой фаз в контактном аппарате с ситчатыми тарелками считают, что на каждой тарелке жидкая фаза находится в режиме полного перемешивания, а паровая фаза в режиме полного вытеснения. Это обстоятельство требует разбиения ядра потоков жидкой и паровой фаз вдоль колонны на разные числа контактных ячеек, m_L для жидкой фазы и m_G для паровой фазы, где m_L равно числу тарелок в аппарате и соотношение m_G/m_L равно некоторому целому числу K . На рис. 1 приведена схема разбиения колонны с ситчатыми тарелками на ячейки. Концентрации $(x), (y)$, температуры T^x, T^y и расходы L, G в пределах одной ячейки изменяются за счет сопряженной тепло- и массопередачи между фазами. Алгоритм расчета можно условно рассматривать состоящим из двух частей. Внутренней частью алгоритма является решение задачи расчета межфазных потоков, которая определяет потоки компонентов N_L^x, N_L^y и энтальпии E^x, E^y между фазами, а также состояние (температуру T_I и составы $(x_I), (y_I)$) поверхности раздела фаз. Определение межфазных потоков и состояния межфазной поверхности заключается в решении системы линейных уравнений в матричном виде. При дистилляции с насы-

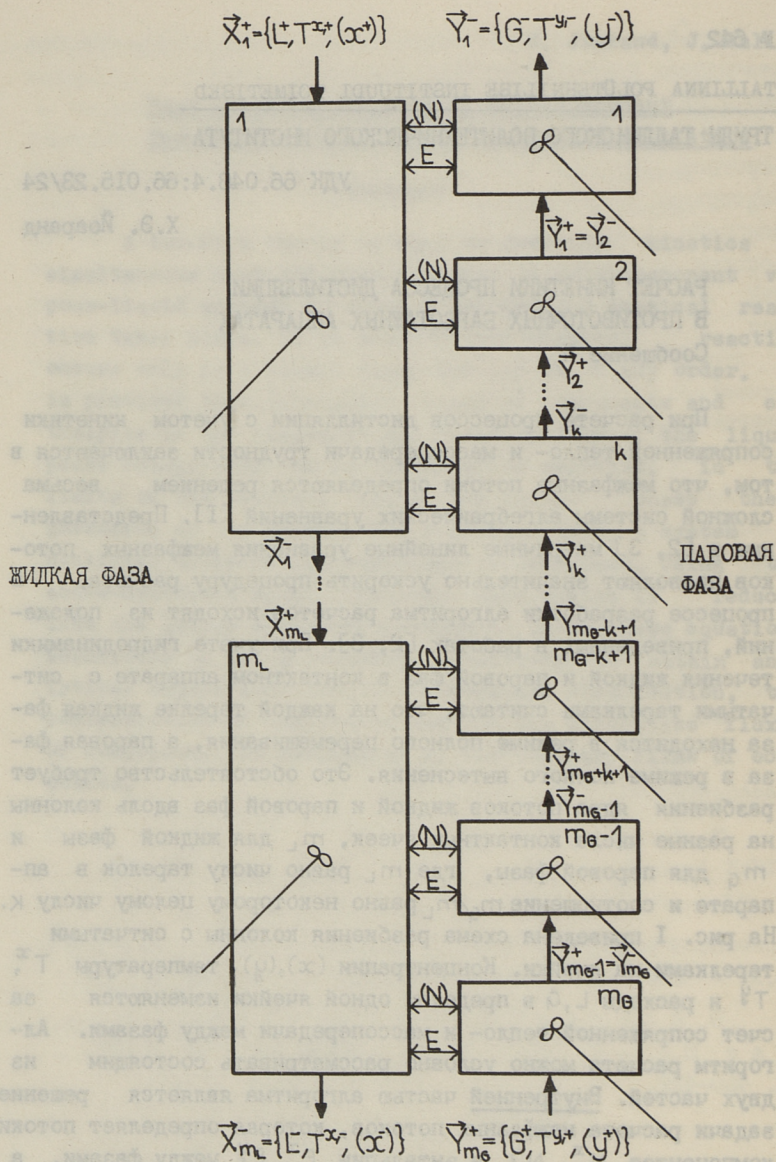


Рис. 1. Схема разбивки противоточной колонны с ситчатыми тарелками на ячейки полного перемешивания:

m_L - число ячеек в жидкой фазе, m_G - число ячеек в паровой фазе, $k = m_G/m_L$.

щенным водяным паром решается матричное уравнение, приведенное в работе [3], а при дистилляции с перегретым водяным паром приходится использовать метод, приведенный в работе [2], где при составлении матричного уравнения межфазных потоков учтено присутствие инертного компонента в паровой фазе. Составление матричного уравнения требует предварительного определения значений коэффициентов тепло- и массоотдачи $k_T^x, k_T^y, [k^x], [k^y]$. Коэффициенты отдачи со стороны обеих фаз рассчитываются по состоянию (расход, температура, состав) ядер потоков фаз. Так как поправочные множители $[\theta^x], [\theta^y], \theta_T^x, \theta_T^y$ в составе матричного уравнения зависят от величины межфазных потоков компонентов, то в первом приближении расчета они принимаются равными единице, а при последовательных расчетах уже используют значения поправочных множителей, определенных по результатам предыдущего шага расчета матричного уравнения. Соотношения расчета поправочных множителей приведены в работе [4] и в сообщении I данного сборника. Таким образом, определение межфазных потоков с уточнением коэффициентов отдачи является итерационным и решение матричного уравнения повторяется до достижения заданной сходимости в значениях межфазных потоков в двух последовательных итерациях. В состав матричного уравнения входят температуры T_b^x, T_b^y и составы $(x_b), (y_b)$ в ядрах потоков обеих фаз, которые являются независимыми величинами во внешней части алгоритма.

Внешней частью алгоритма является решение системы уравнений общих и покомпонентных балансов вещества и балансов энтальпии ячейки паровой фазы (I)-(3):

$$G^+ - G^- = N^y F \quad (I)$$

$$G^+ y_{b,i}^+ - G^- y_{b,i}^- = N_i^y F; i=1, n \quad (2)$$

$$G^+ \sum_{i=1}^n y_{b,i}^+ H_{b,i}^{y+} - G^- \sum_{i=1}^n y_{b,i}^- H_{b,i}^{y-} = E^y F. \quad (3)$$

При дистилляции с перегретым водяным паром, где в паровой фазе водяной пар является $(n+1)$ -м компонентом, в уравнении (3) происходит суммирование через $n+1$ компонентов, а уравнение (2) остается без изменений, так как поток $(n+1)$ -го компонента через межфазную поверхность равен ну-

лю. Величина межфазной поверхности определяется геометрическими размерами контактного аппарата. В соотношениях (I) - (3) используют величину межфазной поверхности F , соответствующую одной ячейке контакта. По уравнениям (I) - (3) определяется изменение параметров состояния потока паровой фазы в пределах ячейки. Изменение параметров состояния жидкой фазы определяется общими балансовыми уравнениями для двух контактирующих ячеек:

$$L^+ - L^- = G^- - G^+ \quad (4)$$

$$L^+ x_{b,i}^+ - L^- x_{b,i}^- = G^- y_{b,i}^- - G^+ y_{b,i}^+, i=1, n \quad (5)$$

$$L^+ \sum_{i=1}^n x_{b,i}^+ H_{b,i}^{x,+} - L^- \sum_{i=1}^n x_{b,i}^- H_{b,i}^{x,-} = G^- \sum_{i=1}^n y_{b,i}^- H_{b,i}^{y,-} - G^+ \sum_{i=1}^n y_{b,i}^+ H_{b,i}^{y,+} \quad (6)$$

При процессах дистилляции с перегретым водяным паром уравнение (6) имеет вид:

$$L^+ \sum_{i=1}^n x_{b,i}^+ H_{b,i}^{x,+} - L^- \sum_{i=1}^n x_{b,i}^- H_{b,i}^{x,-} = G^- \sum_{i=1}^{n+1} y_{b,i}^- H_{b,i}^{y,-} - G^+ \sum_{i=1}^{n+1} y_{b,i}^+ H_{b,i}^{y,+} \quad (7)$$

Таким образом, решением системы уравнений общих и компонентных балансов вещества и балансов энтальпии для каждой из ячеек обеих фаз определены изменения состояния в ядрах потоков жидкой и паровой фаз вдоль всего аппарата.

Схема организации расчета непрерывного процесса дистилляции в противоточном контактном аппарате приведена на рис. 2. Как правило, процесс расчета является итерационным, и итерационный цикл организован по принципу совместного решения уравнений всех ячеек контактного аппарата до достижения заданной сходимости в значениях $L^-, G^-, T^{x,-}, T^{y,-}, (x^-), (y^-)$ для всех контактных ячеек в двух последовательных итерациях. В качестве исходной информации для расчетов задают параметры состояния (расход, состав, температура) входящих потоков в аппарат жидкой фазы $\vec{X}_1^+ = \{L^+, T^{x,+}, (x^+)\}$ и паровой фазы, $\vec{Y}_{mG}^+ = \{G^+, T^{y,+}, (y^+)\}$, геометрические параметры аппарата (собранные в векторе $\vec{r}$), число выбранных ячеек в жидкой и паровой фазах, m_L, m_G . Так как для колонны с ситчатыми тарелками выбрано, что $m_G > m_L$, то для составления начального приближения параметры век-

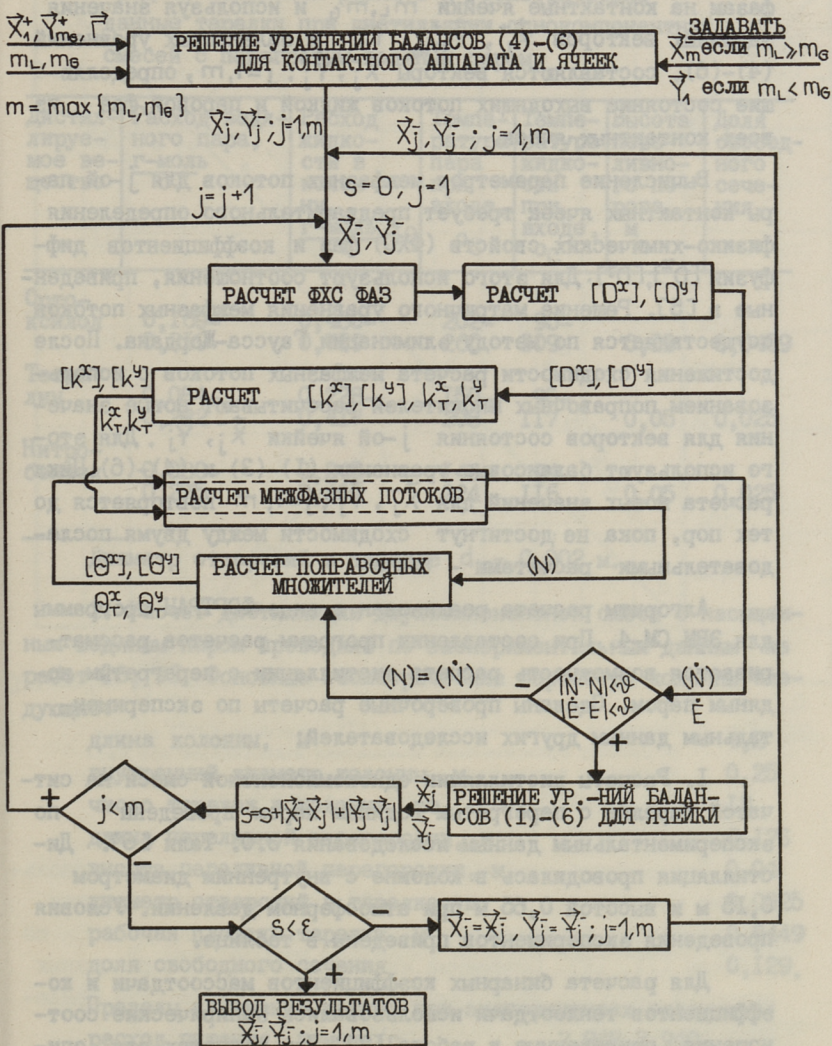


Рис. 2. Алгоритм расчета непрерывного процесса дистилляции в противоточном контактном аппарате: δ - переданная точность при поправке межфазных потоков; ϵ - переданная точность решения.

тора $\vec{Y}_1^- = \{G^-, T_1^-, (y^-)\}$. Учитывая числа разбиения колонны по фазам на контактные ячейки m_L, m_G и используя значения заданных векторов $\vec{X}_1^+, \vec{Y}_{m_G}^+, \vec{Y}_1^-$ и балансовых уравнений (4)–(6), составляются векторы $\vec{X}_j^-, \vec{Y}_j^-$; $j=1, m$, определяющие состояние выходящих потоков жидкой и паровой фаз из всех контактных ячеек.

Вычисление параметров межфазных потоков для j -ой пары контактных ячеек требует предварительного определения физико-химических свойств (ФХС) фаз и коэффициентов диффузии $[D^x], [D^y]$. Для этого используют соотношения, приведенные в [5]. Решение матричного уравнения межфазных потоков осуществляется по методу элиминации Гаусса-Жордана. После достижения сходимости расчета межфазных потоков с использованием поправочных множителей рассчитывают новые значения для векторов состояния j -ой ячейки $\vec{X}_j^-, \vec{Y}_j^-$. Для этого используют балансовые уравнения (1)–(3) и (4)–(6). Цикл расчета новых значений для $\vec{X}_j^-, \vec{Y}_j^-$; $j=1, m$ повторяется до тех пор, пока не достигнут сходимости между двумя последовательными расчетами — $\varepsilon < \varepsilon_0$.

Алгоритм расчета реализован в виде ФОРТРАН-программы для ЭВМ СМ-4. При составлении программ расчетов рассматривается возможность расчета дистилляции с перегретым водяным паром. Сделаны проверочные расчеты по экспериментальным данным других исследователей:

I. Расчеты дистилляции однокомпонентной смеси на ситчатой тарелке с перегретым водяным паром проведены по экспериментальным данным исследования Э.О. Тали [6]. Дистилляция проводилась в колонне с внутренним диаметром 0,15 м и высотой 0,65 м при атмосферном давлении. Условия проведения экспериментов приведены в таблице.

Для расчета бинарных коэффициентов массоотдачи и коэффициентов теплоотдачи использовались эмпирические соотношения, приведенные в работе [7]. При расчетах для описания гидродинамики потоков фаз на тарелке использовали схему разбиения, где с одной ячейкой жидкой фазы были сопоставлены 5 ячеек паровой фазы. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по расходу легколетучего компонента в дистилляте приведено на рис. 3.

Т а б л и ц а

Пределы изменения режимов и геометрические
данные тарелки при дистилляции однокомпонентных
смесей с перегретым водяным паром

Дистил- лируе- мое ве- щество	Расход водя- ного пара, $\frac{\text{г-моль}}{\text{с}}$	Расход жидко- сти в ко- лон- ну, $\frac{\text{г-моль}}{\text{с}} \times 10$	Темпе- ратура пара при входе, $^{\circ}\text{C}$	Темпе- ратура жидко- сти при входе, $^{\circ}\text{C}$	Высота пере- ливно- го по- рога, м	Доля свобод- ного сече- ния
Орто- ксилол	0,169- 0,319	0,480- 0,719	202- 260	95- 109	0,11	0,0459
Тетра- лин	0,084- 0,282	0,228- 0,417	150- 208	95- 117	0,05	0,025
Нитро- бензол	0,080- 0,275	0,245- 0,462	146- 224	94- 116	0,05	0,025

Диаметр отверстий в тарелке $d_0 = 0,002$ м.

2. Расчет дистилляции двухкомпонентной смеси с насыщен-
ным водяным паром проводили по экспериментальным данным из
работ [8, 9]. Основные геометрические параметры колонны сле-
дующие:

длина колонны, м	4,2
внутренний диаметр колонны, м	0,25
число тарелок в колонне, шт.	12
длина переливной перегородки, м	0,176
высота переливной перегородки, м	0,04
диаметр отверстий в тарелке, м	0,0025
рабочая площадь тарелки, м^2	0,0449
доля свободного сечения	0,129.

Пределы изменения режима при экспериментах следующие:

расход питания, г-моль/с	2,948-3,940
температура питания, $^{\circ}\text{C}$	72,5-76,0
молярная доля этанола в питании	0,2534-0,2605
расход водяного пара на нижнюю тарелку, г-моль/с	1,802-2,305
температура водяного пара на нижнюю тарелку, $^{\circ}\text{C}$	100,4-101,2

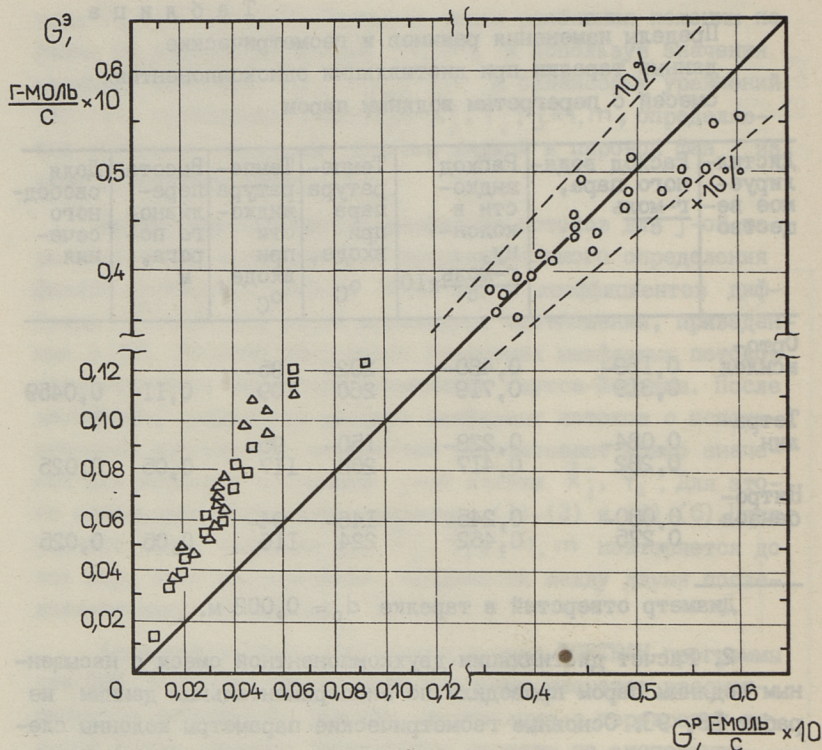


Рис. 3. Сравнение экспериментальных ($G^Э$) и расчётных ($G^Р$) данных по расходу органического компонента в дистилляте при дистилляции с перегретым водяным паром на ситчатой тарелке (о - ортоксилол, □ - тетралин, Δ - нитробензол).

При расчете коэффициентов тепло- и массоотдачи использовали соотношения из работы [10]. Расчет геометрических характеристик барботажного слоя на тарелке проводили по работам [11, 12]. Сравнение экспериментальных и расчетных значений расходов дистиллята и этанола в дистилляте приведено на рис. 4.

В ы в о д ы

I. Составлен и реализован в виде расчетных программ для ЭВМ алгоритм расчета кинетики процесса дистилляции многокомпонентной смеси в противоточных контактных аппаратах с насыщенным и перегретым водяным паром.

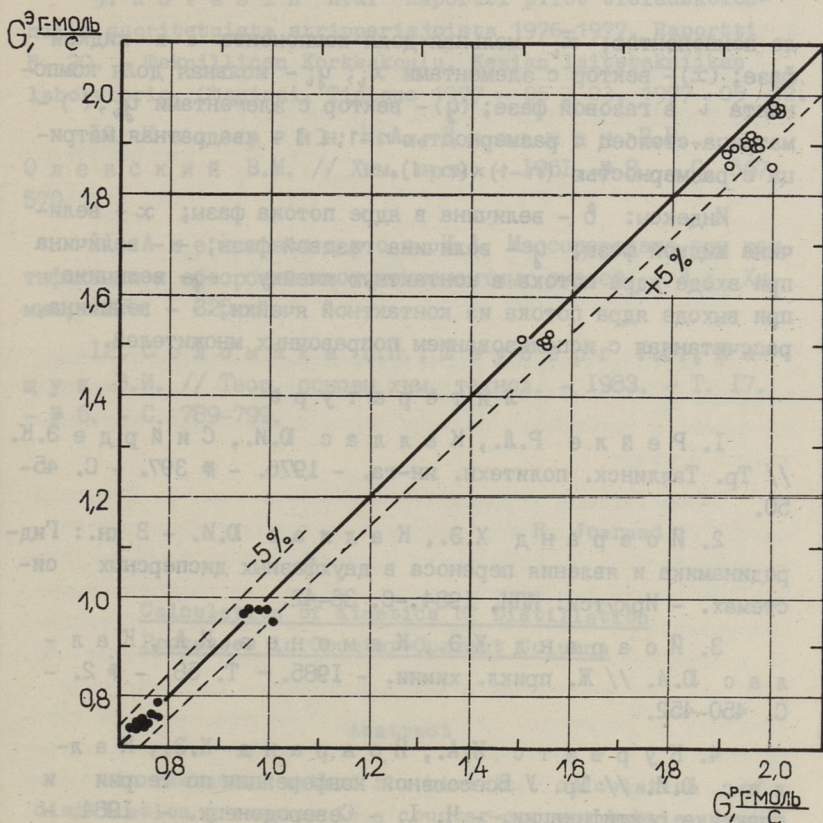


Рис. 4. Сравнение экспериментальных ($G^Э$) и расчётных ($G^Р$) данных по расходу дистиллята (○) и этанола в дистилляте (●) при дистилляции с насыщенным водяным паром в колонне с ситчатыми тарелками.

2. При расчете межфазных потоков использован матричный метод.

3. Для проверки адекватности составленной математической модели проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных процессов дистилляции в колоннах с ситчатыми тарелками.

О б о з н а ч е н и я

G - расход в ядре потока газовой фазы; H_i - энтальпия компонента i ; L - расход в ядре жидкой фазы; n - чис-

ло компонентов; x_i - мольная доля компонента i в жидкой фазе; (x) - вектор с элементами x_i ; y_i - мольная доля компонента i в газовой фазе; (y) - вектор с элементами y_i ; $()$ - матрица-столбец с размерностью $n-1$; $[]$ - квадратная матрица с размерностью $(n-1) \times (n-1)$.

Индексы: δ - величина в ядре потока фазы; α - величина жидкой фазы; γ - величина газовой фазы; $+$ - величина при входе ядра потока в контактную ячейку - - величина при выходе ядра потока из контактной ячейки; $\cdot$ - величина, рассчитанная с использованием поправочных множителей.

Л и т е р а т у р а

1. Рейле Р.Л., Каллас Ю.И., Сийрде Э.К. // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1976. - № 397. - С. 45-50.

2. Йоаранд Х.Э., Каллас Ю.И. - В кн.: Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах. - Иркутск: ИПИ, 1984. - С. 36-42.

3. Йоаранд Х.Э., Каменев И.А., Каллас Ю.И. // Ж. прикл. химии. - 1985. - Т. 58. - № 2. - С. 450-452.

4. Курвитс И.А., Йоаранд Х.Э., Каллас Ю.И. // Тр. У Всесоюзной конференции по теории и практике ректификации. - Ч. I. - Северодонецк. - 1984. - С. 161-163.

5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. - Л.: Химия, 1982. - 592 с.

6. Тали Э.О. - Дис. ... канд. техн. наук. - Таллин, 1974. - 142 с.

7. Родионов А.И., Кашников А.М., Радиковский В.М. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. - 1964. - Вып. 47. - С. 5-10.

8. K o v a s i n K.K., N o r d e n H.V. // Kemia-Kemi. - 1978, - Vol. 5, N. 4. - P. 117-121.

9. K o v a s i n K.K. Raportti pilot tislaukolon-
nilla suoritetuista stripperiajoista 1976-1977. Raportti
N. 20. - Teknillinen Korkeakoulu, Kemian laitetekniikan
laboratorio, Otaniemi, Tislaus 1977 - 05 - 03, 1977 -05 -12.

10. К о ч е р г и н Н.А., Д и л ь м а н В.В.,
О л е в с к и й В.М. // Хим. пром. - 1961.-№ 8. - С. 567-
570.

11. А л е к с а н д р о в И.А. Массопередача при рек-
тификации и абсорбции многокомпонентных смесей. - Л.: Хи-
мия, 1975. - 320 с.

12. С о л о м а х а Г.П., Ш а у б е р г Г.Г., В а-
щ у к В.И. // Теор. основы хим. технол. - 1983. - Т. 17.
- № 6. - С. 789-799.

H. Joarand

Calculation of Kinetics of Distillation
Processes in Counter-Current Columns

Abstract

An iterative method for kinetic calculation of
distillation processes in a counter-current bubble tray
column is presented.

The interphase fluxes of components and heat is
determined in the inner loop of the calculation procedure
according to given values of component concentrations and
temperature in bulks of vapour and liquid phases. The
liquid in every tray is assumed to be in perfect mixing
condition and the vapour in plug flow condition. The latter
is simulated by ideal mixing cells. Outer loop of al-
gorithm consists in solution of balance equations for
each ideal mixing cell.

A FORTRAN program that implements the proposed al-
gorithm has been tested on experimental data of distilla-
tion and steam distillation.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСТИЛЛЯЦИИ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ С ПЕРЕГРЕТЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

В настоящей статье рассматривается экспериментальное исследование дистиляции многокомпонентных нерасслаивающихся смесей с перегретым водяным паром в пленочной противоточной колонне.

Схема опытной установки приведена на рис. 1. Основной частью опытной установки является дистиляционная колонна, которая состоит из стеклянной дистиляционной трубки 2 длиной 104 см и внутренним диаметром 16 мм, из подготовительных участков 1 и 3 для стабилизации потоков пара дистилянта и перегретого водяного пара (длинами соответственно 40 и 80 см), из устройства 5 для равномерного распределения жидкости по периметру дистиляционной трубки, из узла вывода жидкости 6 и из трубки 4, где подаваемая жидкость нагревается до заданной температуры. Все части колонны изготовлены из стекла. Равномерность распределения жидкости по внутренней поверхности трубки контролировали визуально.

Вспомогательными устройствами опытной установки являлись резервуары для исходной жидкости 9 и для воды 10, микродозаторные насосы UNIPAN-305 7 и 8, парообразователь II, конденсаторы-холодильники 12 и 14, сборники остатка 13 и дистилята 15.

Расход жидкости, поступающей в колонну, и расход воды, поступающий в парообразователь, устанавливали с помощью микродозаторных насосов. Дистиляционная трубка и подготовительные трубки были снабжены электронагревателями P2, P1, P3 и P4, которые автоматически поддерживали температуру.

Методика проведения опытов следующая

Нагретую в трубке 4 до заданной температуры исходную жидкость подавали в колонну с установленным расходом. В

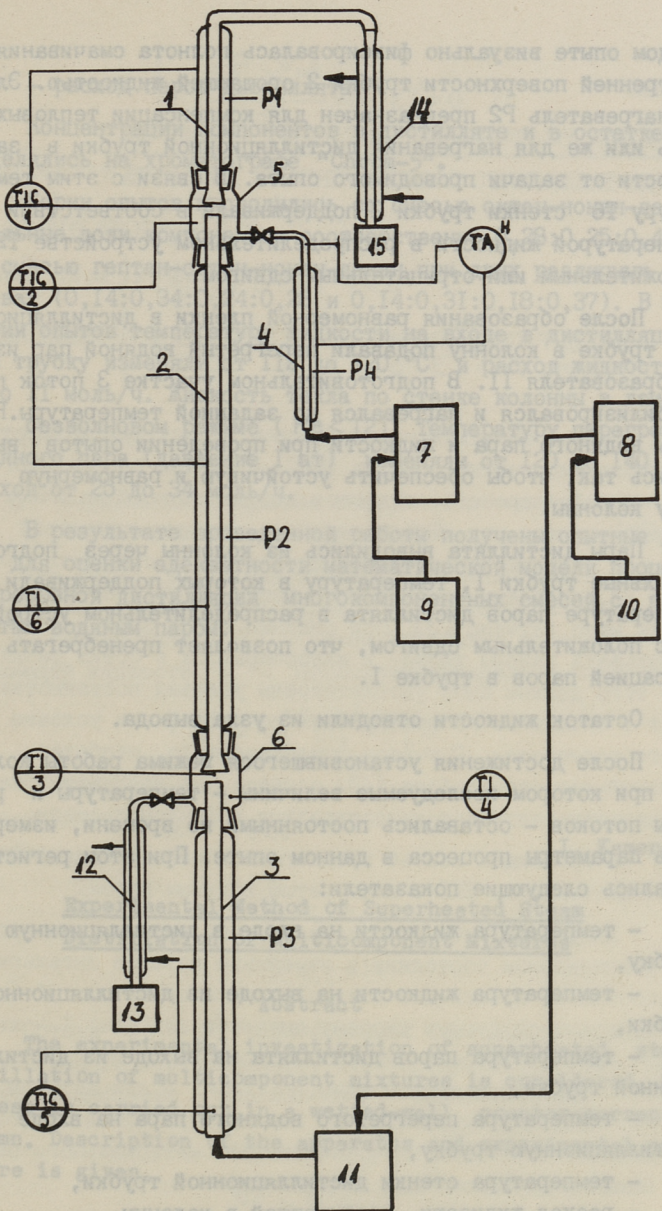


Рис. 1. Схема пленочной дистилляционной колонны

1 - участок стабилизации потока пара дистиллята, 2 - дистилляционная трубка, 3 - участок стабилизации потока перегретого водяного пара, 4 - нагреватель жидкости, 5 - устройство равномерного распределения жидкости, 6 - узел вывода жидкости, 7, 8 - микрозаторные насосы, 9, 10 - резервуары исходной жидкости и воды, 11 - парообразователь, 12, 14 - конденсаторы-холодильники, 13, 15 - сборники.

каждом опыте визуально фиксировалась полнота смачивания внутренней поверхности трубки 2 орошающей жидкостью. Электронагреватель P2 предназначен для компенсации тепловых потерь или же для нагревания дистилляционной трубки в зависимости от задачи проводимого опыта. В связи с этим температуру T6 стенки трубки 2 поддерживали в соответствии с температурой жидкости в распределительном устройстве T2 с положительным или отрицательным сдвигом.

После образования равномерной пленки в дистилляционной трубке в колонну подавали перегретый водяной пар из парообразователя II. В подготовительном участке 3 поток пара стабилизировался и нагревался до заданной температуры. Расходы водяного пара и жидкости при проведении опытов выбирались так, чтобы обеспечить устойчивую и равномерную работу колонны.

Пары дистиллята выводились из колонны через подготовительные трубки I, температуру в которых поддерживали по температуре паров дистиллята в распределительном устройстве с положительным сдвигом, что позволяет пренебрегать конденсацией паров в трубке I.

Остаток жидкости отводили из узла вывода.

После достижения установившегося режима работы колонны, при котором исследуемые величины — температуры и расходы потоков — оставались постоянными во времени, измерялись параметры процесса в данном опыте. При этом регистрировались следующие показатели:

- температура жидкости на входе в дистилляционную трубку,
- температура жидкости на выходе из дистилляционной трубки,
- температура паров дистиллята на выходе из дистилляционной трубки,
- температура перегретого водяного пара на входе в дистилляционную трубку,
- температура стенки дистилляционной трубки,
- расход жидкости, поступающей в колонну,
- расход жидкости, выходящей из колонны,
- расход перегретого водяного пара, поступающего в колонну,

- расход паров дистиллята.

Концентрации компонентов в дистилляте и в остатке определялись на хроматографе "Chrom-5".

Серии опытов проводились со смесью октан-нонан-декан (мольные доли компонентов соответственно 0,28:0,25:0,47) и со смесью гептан-октан-нонан-декан при двух различных составах (0,14:0,34:0,24:0,28 и 0,14:0,31:0,18:0,37). В ходе серии опытов температуру жидкости на входе в дистилляционную трубку изменяли от 112 до 120 °C и расход жидкости от 5 до 11 моль/ч. Жидкость текла по стенке колонны в ламинарном безволновом режиме ($Re < 12$). Температуру перегретого водяного пара (давление 1 ат) изменяли от 120 до 140 °C и расход от 25 до 34 моль/ч.

В результате проведенной работы получены опытные данные для оценки адекватности математической модели процесса непрерывной дистилляции многокомпонентных смесей с перегретым водяным паром.

I. Kamenev

Experimental Method of Superheated Steam Distillation of Multicomponent Mixtures

Abstract

The experimental investigation of superheated steam distillation of multicomponent mixtures is considered. The process is carried out in a wetted-wall counter-current column. Description of the apparatus and experimental procedure is given.

МЕТОД РАСЧЕТА ПЛЕНОЧНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Расчет кинетики массопередачи в системах жидкость-газ в многокомпонентных смесях (МКС) с учетом сопряженного тепло- и массопереноса является весьма сложной задачей. Несмотря на то, что массопередача в многокомпонентной среде при изотермических условиях изучена достаточно хорошо [1, 2], проблемы сопряженного тепло- и массопереноса все же пока мало изучены [3]. При решении такой задачи необходимо учитывать законы тепло- и массопереноса в обеих фазах. Кроме того должны быть удовлетворены условия постоянства потоков и энтальпии на поверхности раздела фаз и условие фазового равновесия. С учетом вышесказанного, наиболее современной является работа [4], однако, она направлена на исследование тепло- и массопередачи в бинарной смеси.

В настоящей статье предлагается метод расчета пленочной дистиляции МКС с перегретым водяным паром.

Допускаем, что процесс пленочной дистиляции протекает в стационарном состоянии и изменение потоков энтальпии и компонентов происходит только в направлении оси Y (см. рис. 1). Вводим следующую систему индексов для фаз: L - жидкость, G - пар, S - стенка дистиляционной трубы и для компонентов: $i=1, n$ - для жидкой фазы, $i=1, n+1$ - для паровой фазы, $n+1$ - индекс водяного пара. Запишем уравнения общего материального баланса, покомпонентного материального баланса и баланса энтальпии для паровой фазы:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN^G}{dY} - \sigma^{G,L} N^{G,L} = 0 \\ \left(\frac{dN^G}{dY} \right) + \sigma^{G,L} (N^{G,L}) = 0 \end{array} \right. \quad (I)$$

$$\left(\frac{d \sum_{i=1}^{n+1} N_i^G H_i^G}{dY} + \alpha^{G,L} E^{G,L} = 0 \right) \quad (1)$$

и для жидкой фазы:

$$\begin{cases} \frac{dN^L}{dY} + \alpha^{L,G} N^{L,G} = 0 \\ \left(\frac{dN^2}{dY} \right) + \alpha^{L,G} (N^{L,G}) = 0 \\ \frac{d \sum_{i=1}^n N_i^L H_i^L}{dY} + \alpha^{L,G} E^{L,G} + \alpha^{L,S} E^{L,S} = 0, \end{cases} \quad (2)$$

где $N = \sum N_i$, $\alpha^{G,L}$ — удельная межфазная поверхность между фазами G и L, размерность вектора (N^G) — n и вектора (N^L) — n-1. (3)

Как видно, уравнение баланса энтальпии для жидкой фазы содержит член, определяющий поток энтальпии между паровой и жидкой фазами $E^{L,G}$ и поток энтальпии от стенки к стекающей жидкости $E^{L,S}$. Последний определяем по выражению

$$E^{L,S} = -\alpha^{L,S} (T_I^{L,S} - T_b^L). \quad (4)$$

Системы уравнений (1) и (2) дополняем условиями для концентраций $x_{i,b}$ и $y_{i,b}$ в ядрах потоков жидкой и паровой фаз

$$\sum_{i=1}^n x_{i,b} = 1, \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^{n+1} y_{i,b} = 1. \quad (6)$$

Потоки N_i^L и N_i^G рассматриваем состоящими только из конвективного составляющего, т.е. предполагаем, что молекулярная диффузия в направлении Y незначительна

$$N_i^L = N^L x_{i,b}, \quad (7)$$

$$N_i^G = N^G y_{i,b}. \quad (8)$$

Межфазные потоки компонентов $N_i^{G,L}$ и $N_i^{L,G}$ определяются по матричному выражению [5]

$$(N^{G,L}) = N^{G,L} (y_b) - [k^{G,L}] (y_I - y_b), \quad (9)$$

$$(N^{L,G}) = N^{L,G}(x_b) - [k^{L,G}](x_I - x_b) \quad (10)$$

и межфазные потоки энтальпии $E^{G,L}$ и $E^{L,G}$ — по следующим выражениям [6]

$$E^{G,L} = \sum_{i=1}^{n+1} N_i^{G,L} H_i^G - \alpha^{G,L} (T_I^{G,L} - T_b^G), \quad (11)$$

$$E^{L,G} = \sum_{i=1}^n N_i^{L,G} H_i^L - \alpha^{L,G} (T_I^{G,L} - T_b^L). \quad (12)$$

На поверхности раздела фаз пар-жидкость должны быть выполнены следующие условия равенства потоков

$$N^{G,L} = -N^{L,G}, \quad (13)$$

$$(N^{G,L}) = -(N^{L,G}), \quad (14)$$

$$E^{G,L} = -E^{L,G}. \quad (15)$$

Знак "-" выражает, что пограничные слои в обеих фазах ориентированы согласно рис. 2.

Далее необходимо дополнить систему уравнений соотношениями, определяющими состояние (температуру $T_I^{L,G} = T_I^{G,L} = T_I$ и концентрации $(y_I), (x_I)$) поверхности раздела фаз. Для описания равновесия на поверхности раздела жидкой и паровой фазы используем линеаризованное условие равновесия:

для $n-1$ компонентов

$$(y_I^{G,L}) = (\hat{y}) + [M]\{(x_I) - (\hat{x})\} + \frac{\partial(y_I)}{\partial T_I} (T_I - \hat{T}), \quad (16)$$

где $\hat{x}, \hat{y}, \hat{T}$ — координаты точки линеаризации, причем

$$(\hat{y}) = [K^{eq}](\hat{x}) \quad (17)$$

и

$$K_{ii}^{eq} = \frac{\hat{y}_i P_i^s(\hat{T})}{\hat{\phi} P}, \quad i=1, n-1, \quad (18)$$

$$M_{ij} = \frac{\partial y_{i,I}}{\partial x_{j,I}}, \quad i=1, n-1, \quad j=1, n-1.$$

Производная по концентрации n -го компонента является зависимой, поэтому аппроксимируем условие изодиффузивностей этого компонента выражением

$$y_n = K_{nn}^{eq} x_n + \frac{\partial y_1}{\partial T_1} (T_1 - \hat{T}), \quad (19)$$

где

$$K_{nn}^{eq} = \frac{\hat{y}_n P_n^s(\hat{T})}{\hat{\phi}_n P}. \quad (20)$$

Выражения (16)–(20) следует дополнить условиями

$$\sum_{i=1}^n x_{i,I} = 1, \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^{n+1} y_{i,I} = 1. \quad (22)$$

В итоге сопряженная тепло- и массопередача при дистилляции многокомпонентной жидкости с перегретым водяным паром при допущении режима идеального вытеснения в обеих фазах описывается системой уравнений, которую можно разделить на две части: уравнения (9)–(12) и (16)–(20) определяют межфазные потоки компонентов и энтальпии и с учетом этих потоков уравнения (1)–(6) определяют изменения потоков, концентраций и температур по длине аппарата. К уравнениям баланса (1)–(6) относятся следующие граничные условия

при $y = 0$: $N^G = N^{G0}$ при $y = l$: $N^L = N^{L0}$
 $y_i = y_i^0$ $x_i = x_i^0$
 $T^G = T^{G0}$ $T^L = T^{L0}$

Таким образом, получена весьма сложная система обыкновенных дифференциальных и алгебраических уравнений. Необходимо отметить еще то, что свойства МКС (коэффициент активности, коэффициент диффузии и т.д.) определяются также весьма сложными выражениями. Такую систему уравнений нельзя решать аналитически.

Ниже приведен алгоритм метода расчета пленочной дистилляции.

Течения паровой и жидкой фаз в пленочной колонне описываются моделью полного вытеснения. В связи с этим противоточная пленочная колонна представляется состоящей из каскада контактных ячеек, причем рассматривается, что в пределах одной ячейки жидкая и паровая фазы находятся в режиме полного перемешивания (рис. 3). Если число контактных ячеек достаточно большое, то точность решения от этого не страдает.

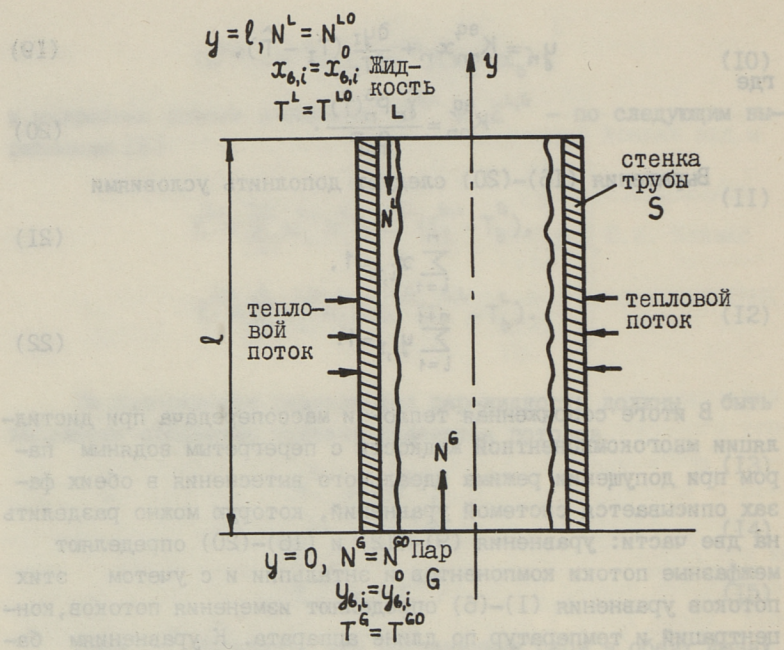


Рис. 1. Схема дистилляционной трубы.

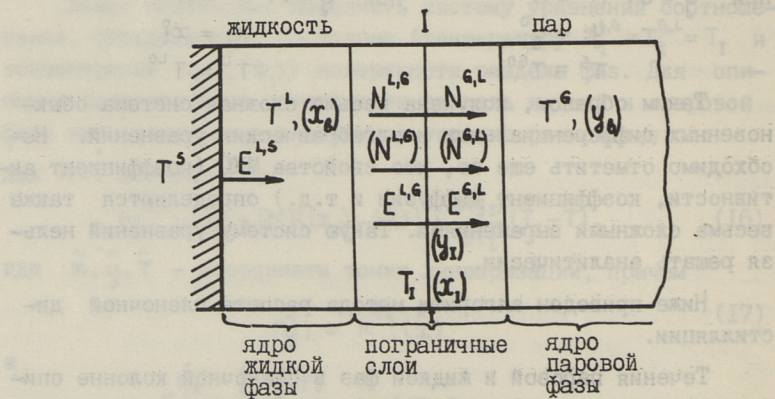


Рис. 2. Схема локальных межфазных потоков
I - I - поверхность раздела фаз.

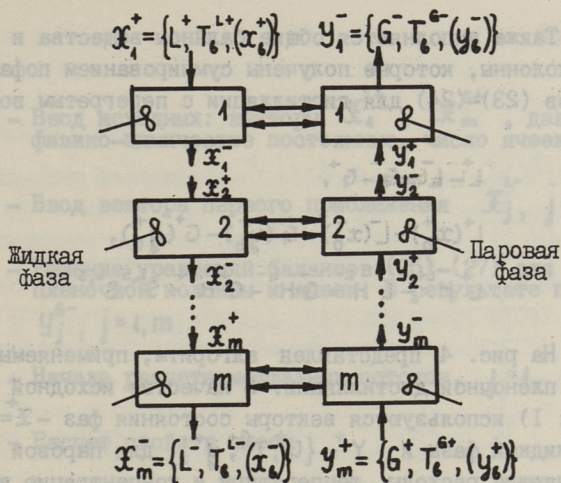


Рис. 3. Схема разделения пленочной противоточной колонны на ячейки идеального перемешивания.

Пленочная колонна представляется состоящей из m контактных ячеек для жидкой и паровой фаз. Потоки фаз, входящие в ячейку, L^+ и G^+ , изменяются за счет межфазных потоков компонентов вещества и энтальпии и имеют при выходе из ячейки значения L^- и G^- . Этот процесс описывается балансовыми уравнениями

$$\begin{cases} G^+ - G^- = S^{G,L} N^{G,L} \\ G^+(y_b^+) - G^-(y_b^-) = S^{G,L} (N^{G,L}) \\ \sum_{i=1}^{n+1} G_i^+ H_i^{G+} - \sum_{i=1}^{n+1} G_i^- H_i^{G-} = S^{G,L} E^{G,L} \end{cases} \quad (23)$$

$$\begin{cases} L^+ - L^- = S^{L,G} N^{L,G} \\ L^+(x_b^+) - L^-(x_b^-) = S^{L,G} (N^{L,G}) \\ \sum_{i=1}^n L_i^+ H_i^{L+} - \sum_{i=1}^n L_i^- H_i^{L-} = S^{L,G} E^{L,G} + S^{L,S} E^{L,S} \end{cases} \quad (24)$$

где индексом "+" отмечены потоки, которые входят в рассматриваемый объем и индексом "-" — потоки, которые выходят из него.

Также выполняются общие балансы вещества и энтальпии для колонны, которые получены суммированием пофазных балансов (23)–(24) для дистилляции с перегретым водяным паром

$$L^+ - L^- = G^- - G^+, \quad (25)$$

$$L^+(x_b^+) - L^-(x_b^-) = G^-(y_b^-) - G^+(y_b^+), \quad (26)$$

$$L^+ H^{L+} - L^- H^{L-} = G^- H^{G-} - G^+ H^{G+} + S^{L,S} E^{L,S}. \quad (27)$$

На рис. 4 представлен алгоритм, применяемый для расчета пленочной дистилляции. В качестве исходной информации (поз. 1) используются векторы состояния фаз $\bar{X}^+ = \{L^+, T^{L+}, x^+\}$ для жидкой фазы и $\bar{Y}^+ = \{G^+, T^{G+}, y^+\}$ для паровой фазы, определяющие расходы, температуру и концентрацию входящих потоков, а также давление в системе P , физико-химические постоянные компонентов и число ячеек m . Нумерацию ячеек начинают сверху колонны. Для расчета необходимо задавать для одной фазы первые приближения векторов выходящих потоков $\bar{X}_j^-$, $j=1, m$ из каждой ячейки (поз. 2). Соответствующий вектор для другой фазы $\bar{Y}_j$, $j=1, m$ определяется по общим балансам (25)–(27) для колонны и контактирующих ячеек.

Температура фазы T^{G-} находится методом секущих из выражения для энтальпии

$$H = f(T, x). \quad (28)$$

Для паровой фазы функция (28) имеет следующий вид

$$H^G = \sum_{i=1}^{n+1} H_i^G y_i = \sum_{i=1}^{n+1} y_i \left(\Delta H_{v,i}^* + \int_{T^*}^{T^G} c_{p,i}^o dT \right) \quad (29)$$

и для жидкой фазы

$$H^L = \sum_{i=1}^n H_i^L x_i = \sum_{i=1}^n x_i \left(\Delta H_{v,i}^* + \int_{T^*}^{T^L} c_{p,i}^o dT - \Delta H_{v,i}^L \right), \quad (30)$$

где $\Delta H_{v,i}^*$ – энтальпия испарения при некоторой температуре отсчета T^* ($T^* = 273,16$ K);

$\Delta H_{v,i}^L$ – энтальпия испарения при температуре жидкой фазы T^L .

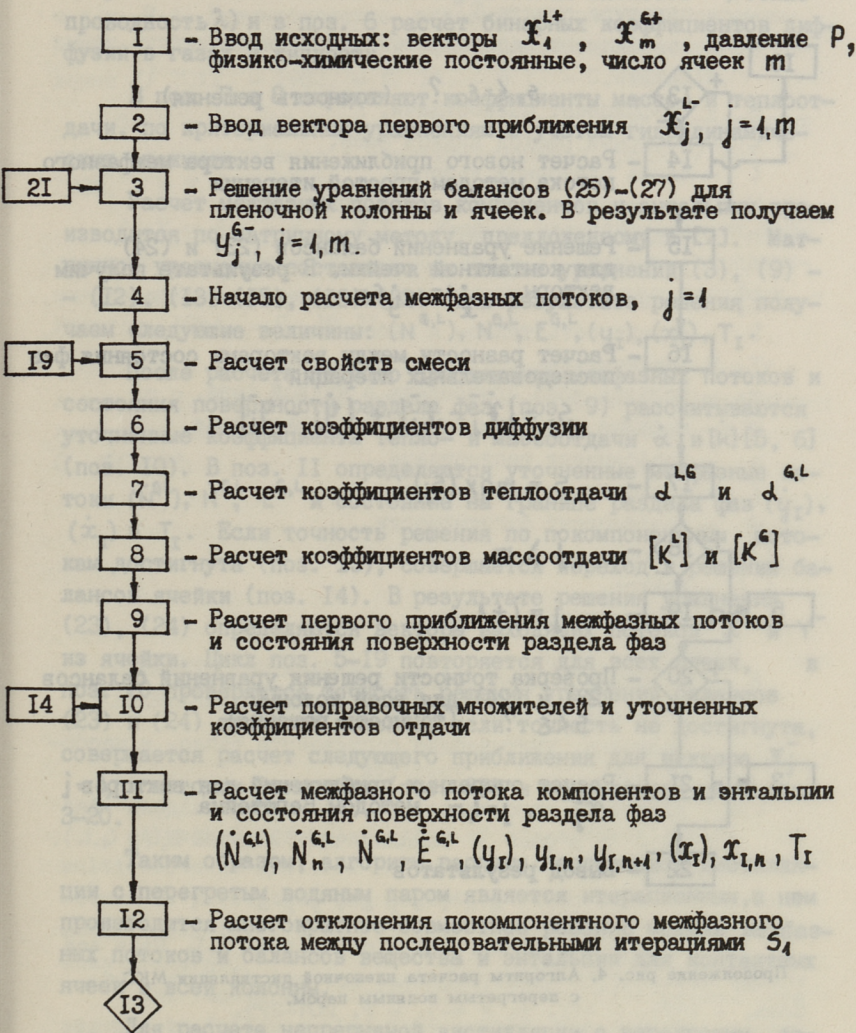
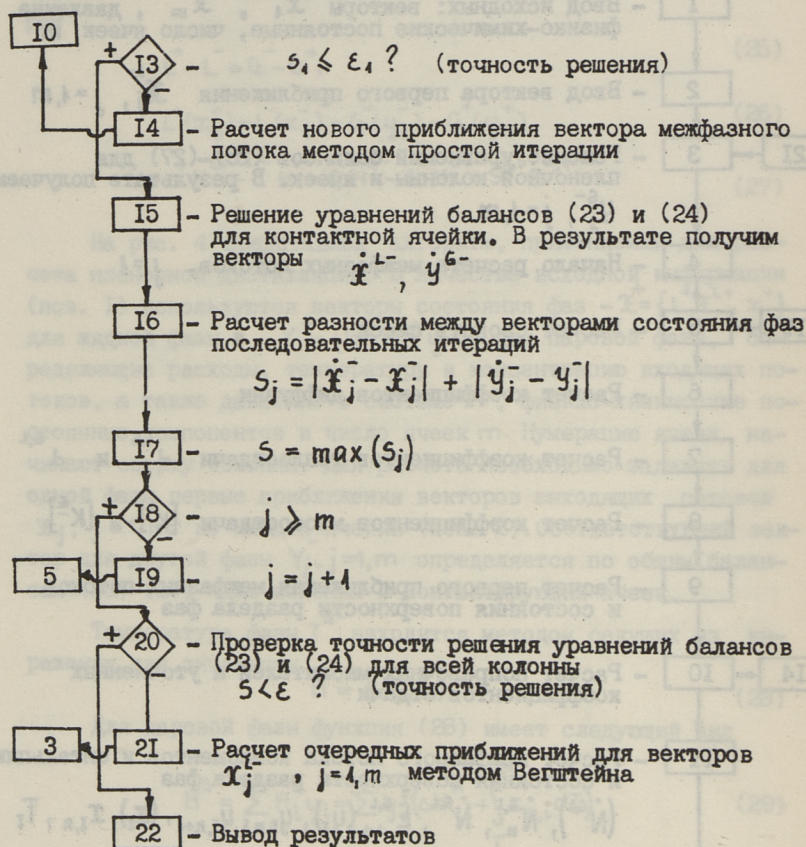


Рис. 4. Алгоритм расчета пленочной дистилляции МКС с перегретым водяным паром.



Продолжение рис. 4. Алгоритм расчета пленочной дистилляции МКС с перегретым водяным паром.

Для вычисления межфазных потоков в поз. 5 производится расчет свойств смеси (кинематическая вязкость ν , теплопроводность λ) и в поз. 6 расчет бинарных коэффициентов диффузии в газах и жидкости.

В поз. 7 и 8 определяют коэффициенты массо- и теплоотдачи, по критериальным уравнениям с учетом гидродинамических режимов.

Расчет межфазных потоков компонентов и энтальпии производится по матричному методу, предложенному в [7]. Матричное уравнение составлено на основе уравнений (3), (9) - (12), (13)-(15), (16)-(22) и в результате решения получаем следующие величины: $(N^{G,L}), N^{G,L}, E^{G,L}, (y_T), (x_T), T_1$.

После расчета первого приближения межфазных потоков и состояния поверхности раздела фаз (поз. 9) рассчитываются уточненные коэффициенты тепло- и массоотдачи α и $[k]$ [5, 6] (поз. 10). В поз. 11 определяются уточненные межфазные потоки $(\dot{N}^{G,L}), \dot{N}^{G,L}, E^{G,L}$ и состояние на границе раздела фаз $(\dot{y}_T), (\dot{x}_T)$ и T_1 . Если точность решения по покомпонентным потокам достигнута (поз. 13), совершается переход к решению балансов ячейки (поз. 14). В результате решения уравнений (23), (24) определяются векторы выходящих потоков $\bar{X}$ и $\bar{Y}$ из ячейки. Цикл поз. 5-19 повторяется для всех ячеек, в поз. 20 проверяется точность решения уравнений балансов (23) и (24) для всей колонны, если точность не достигнута, совершается расчет следующего приближения для вектора $\bar{X}_j$, $j=1, m$ методом Вегштейна (поз. 21) и повторяется цикл поз. 3-20.

Таким образом, алгоритм расчета непрерывной дистилляции с перегретым водяным паром является итерационным, в нем производится многократное совместное решение модели межфазных потоков и балансов вещества и энтальпии для контактных ячеек и всей колонны.

Для расчета непрерывной дистилляции с перегретым водяным паром составлена программа на языке ФОРТРАН-IV.

Обозначения:

- $C_{p,i}$ - теплоемкость газового компонента при постоянном давлении,
- E - суммарный поток энтальпии,
- G - молярный расход газовой фазы,

- H_i - энтальпия компонента,
 $\Delta H_{v,i}^*$ - энтальпия испарения компонента при некоторой температуре отчета T^* ,
 K^{eq} - коэффициент распределения компонента между двумя фазами,
 k - коэффициент массоотдачи,
 L - молярный расход жидкой фазы,
 l - длина пленочной колонны,
 N_i - суммарный молярный поток компонента,
 n - число компонентов в смеси,
 P - давление,
 P_i^s - давление насыщенного пара чистого компонента,
 S - поверхность тепло- и массообмена,
 T - температура,
 x_i - мольная доля компонента в жидкой фазе,
 y_i - мольная доля компонента в паровой фазе,
 α - коэффициент теплоотдачи,
 γ - коэффициент активности,
 φ - коэффициент фугитивности,
 $[]$ - матрица,
 $()$ - вектор,
 Γ - диагональная матрица,

Индексы:

- b - величина в ядре потока фаз,
 i - величина на поверхности раздела фаз,
 $\cdot$ - величины, учитывающие сопряженную тепло- и массоотдачу,
 L, S - величины, относящиеся к поверхности раздела фаз L и S в фазе L (аналогичные индексы L, G и G, L).

Л и т е р а т у р а

1. Krishna R., Standart G.L. Mass and energy transfer in multicomponent systems // Chem. Eng. Comm. - 1979. - Vol. 3. N 4-5. - P. 201-275.
2. Александров И.А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. - Л.: Химия, 1975. - 320 с.
3. Kast W. Die Änderung der Wärme- und Stoffübertragungskoeffizienten beim gleichzeitigen Wärme- und Stoffübergang // Wärme- und Stoffübertragung. - 1981. - Jg. 14. - S. 217-222.

4. Лотхов В.А., Малюсов В.А., Бакла-
чян Р.А. Математическое описание процесса одновремен-
ного тепло- и массообмена в ректификационной пленочной ко-
лонне // ТОХТ. - 1982. - Т. 16. - № 1. - С. 114-116.

5. Каменев И.А., Каллас Ю.И. Сопряженный
тепло- и массоперенос в многокомпонентной среде // ЖПХ. -
1985. - № 2. - С. 291-294.

6. Курвитс И.А. Влияние массопереноса на теп-
лоперенос в многокомпонентной среде // Сборник Гидродина-
мика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах. -
Иркутск, 1984. - С. 17-21.

7. Йоаранд Х.Э., Каменев И.А., Кал-
лас Ю.И. Сопряженная тепло- и массопередача в многоком-
понентной парожидкостной системе // ЖПХ. - 1985. - № 2. -
С. 450-452.

I. Kamenev, J. Kallas

A Method for Calculation of Film Distillation of Multicomponent Mixtures

Abstract

A method for calculation of steam distillation of
multicomponent mixtures in wetted-wall counter-current
column is presented. The method is based on the process
model which takes into account simultaneous heat and
mass transfer.

The vapour and liquid flows in the film column are
assumed to follow a plug flow pattern and for that reason
the column is considered to consist of a cascade of contact
cells. According to iterative algorithm the interphase
fluxes and enthalpy and mass balances for each contact
cell and for the column is calculated.

The proposed algorithm was implemented by a computer
program in FORTRAN-IV.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА (ХПК) В КАЧЕСТВЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРА ОЗНИРОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Решение технологических задач озонирования сточных вод выдвигает важный вопрос характеристики кинетических закономерностей процесса. Сточные воды большинства производств представляют собой многокомпонентные растворы органических веществ и минеральных солей, определение качественного и количественного состава которых является трудноразрешимой задачей. Кроме того, вопросы о составе продуктов озонирования, о механизме и скорости реакции даже индивидуальных органических веществ с озоном в водной среде остаются открытыми, не говоря уже о сложных смесях.

В работе [1] в качестве параметра кинетического уравнения, описывающего скорость реакции озона с органическими примесями, предложено использовать величину химического потребления кислорода (ХПК) сточной воды. В настоящей работе проведено обоснование такого выбора, опирающееся на результаты экспериментов.

В работах [2, 3, 4] исследован озонлиз некоторых органических соединений с подробным анализом образующихся продуктов, что позволило рассчитать зависимость ХПК реакционной смеси от времени озонирования.

Анализ полученных зависимостей показал следующее:

- порядок реакций по ХПК сходится к единице на всем протяжении времени озонирования;
- величина константы скорости реакции по ХПК претерпевает резкое (от 2 до 20 раз) снижение, вызываемое полным расходом легкоокисляемого реагента; до и после скачка значение константы скорости остается постоянным.

Экспериментальная часть

В качестве модельных смесей трудноокисляемых компонентов выбраны смеси глиоксалевой и щавелевой кислот (модельный раствор № 1), а также нитробензола и щавелевой кислоты (модельные растворы № 2 и № 3). Составы растворов приведены в табл. 1.

Для приготовления модельных растворов использовались реактивы марки ч.д.а. Необходимое значение pH раствора в ходе опыта поддерживалось добавлением серной кислоты или гидроксида калия. Опыты с модельным раствором № 1 проводились при $\text{pH} = 6,5-7,5$, с раствором № 2 и № 3 – при $\text{pH} = 9,0-9,5$.

Озонирование осуществлялось в барботажном реакторе объемом 1,5 л. Озон получали из воздуха в озонаторе "Озон-2М". Концентрация озона в газе определялась спектрофотометрически. Подача озono-воздушной смеси в реактор осуществлялась через стеклянный фильтр-диспергатор. Все опыты проводились при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Определение концентрации нитробензола проводилось спектрофотометрически, глиоксалевою кислоту определяли иодометрически, щавелевую – методом перманганатометрии.

Стандартная методика определения ХПК оказалась неприемлемой для растворов, содержащих нитробензол. Определение ХПК проводилось без нагревания с отстаиванием реакционной смеси в течение 6 часов. Соотношение содержания серной кислоты и воды составляло 5:1. Полученный результат определения хорошо сходится с расчетным значением ХПК раствора.

Результаты и их обсуждение

Результаты озонирования модельного раствора № 1 представлены на рис. 1. Видно, что процесс протекает в две стадии. Характер кривой ХПК резко меняется с исчезновением глиоксалевой кислоты. Порядок реакции по ХПК на первой стадии равен нулю, т.е. определяется порядком реакции более быстро реагирующего компонента. Сопоставление констант скорости реакции по ХПК для смеси веществ со значениями констант, определенных по ХПК для чистых веществ, также указывает на определяющую роль более быстро реагирующего вещества (см. табл. 1).

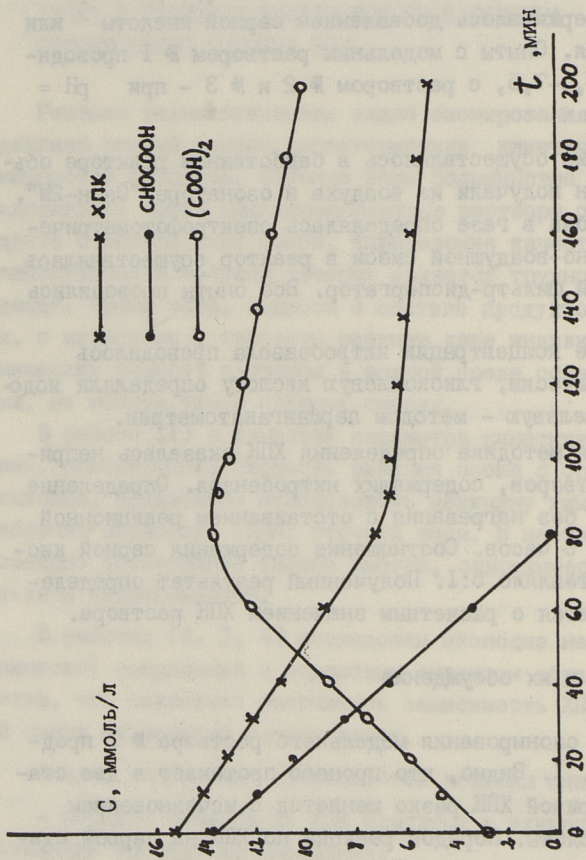


Рис. 1. Зависимость ХПК, концентрации глиоксалевой и шавелевой кислот (модельный раствор № 1) от времени озонирования.

Константы скорости реакции озонирования модельных растворов по ХПК

№ п/п	Состав модельного раствора	рН	Ста- дия про- цес- са	Константа скорости реакции			Размерность ХПК к
				ХПК к смеси	ХПК к $C_6H_5NO_2$	ХПК к $C_6H_5NO_2$ $K_1(COOH)_2$	
1	$[CH_3COOH] = 13,94$ ммоль/л	6,5-7,5	1	$0,009 \pm$ $\pm 0,001$	$0,009 \pm$ $\pm 0,001$	$0,10 \pm$ $\pm 0,02$	C^{-1} л/моль $O_2 \cdot C$
	$[(COOH)_2] = 2,76$ ммоль/л						
2	ХПК _{нач.} = 15,40 ммоль O_2 /л	9,0-9,5	2	$0,19 \pm$ $\pm 0,02$	$2,6 \pm 0,7$ $1,0 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,5$	л/моль $O_2 \cdot C$
	$[C_6H_5NO_2] = 4,99$ ммоль/л		1				
	$[(COOH)_2] = 4,30$ ммоль/л		2				
	(примерно 1:1)						
3	ХПК _{нач.} = 37,25 ммоль O_2 /л	9,0-9,5	3	$0,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,7$ $0,8 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,5$	л/моль $O_2 \cdot C$
	$[C_6H_5NO_2] = 4,98$ ммоль/л		1				
	$[(COOH)_2] = 18,0$ ммоль/л		2				
	(1:3,6)						
	ХПК _{нач.} = 44,99 ммоль O_2 /л		3	$0,3 \pm 0,1$			
						$0,20 \pm$ $\pm 0,05$	

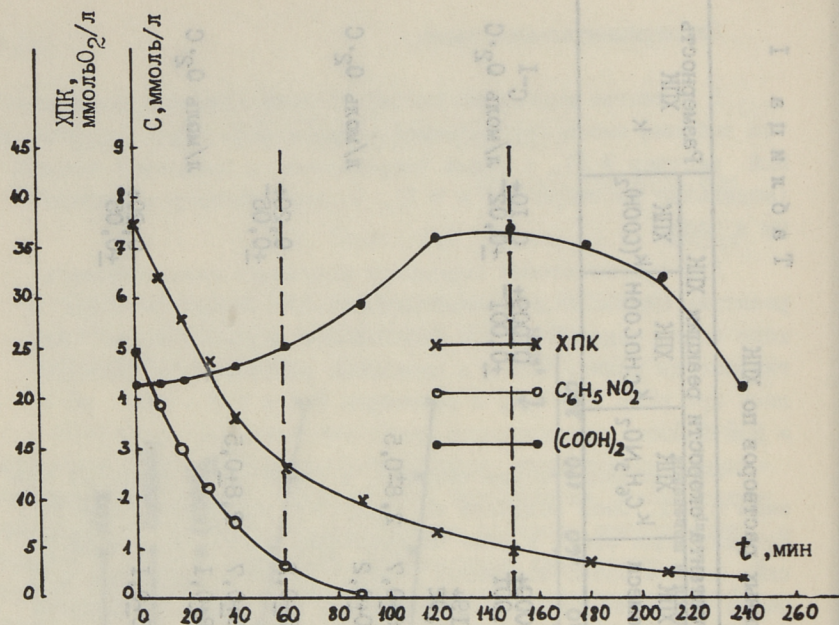


Рис. 2. Зависимость ХПК, концентрации нитробензола и щавелевой кислоты (модельный раствор № 2) от времени озонирования.

На рис. 2 и 3 представлены результаты озонирования модельных растворов № 2 и № 3. Видно, что одновременно со снижением концентрации нитробензола растет содержание щавелевой кислоты. Рост концентрации щавелевой кислоты продолжается некоторое время и после полного исчезновения нитробензола, что обусловлено наличием промежуточных продуктов окисления последнего. Процесс протекает в три стадии. Кривая ХПК меняет свой характер дважды: в области, где практически исчезает нитробензол (остаток ок. 10 %), и в начале снижения концентрации щавелевой кислоты. Реакция неизменно имеет первый порядок по ХПК, однако величина константы скорости реакции по ХПК резко снижается при переходе процесса из одной стадии в другую (см. табл. I). Доминирующую роль в определении величины константы скорости реакции играет более быстро реагирующий компонент.

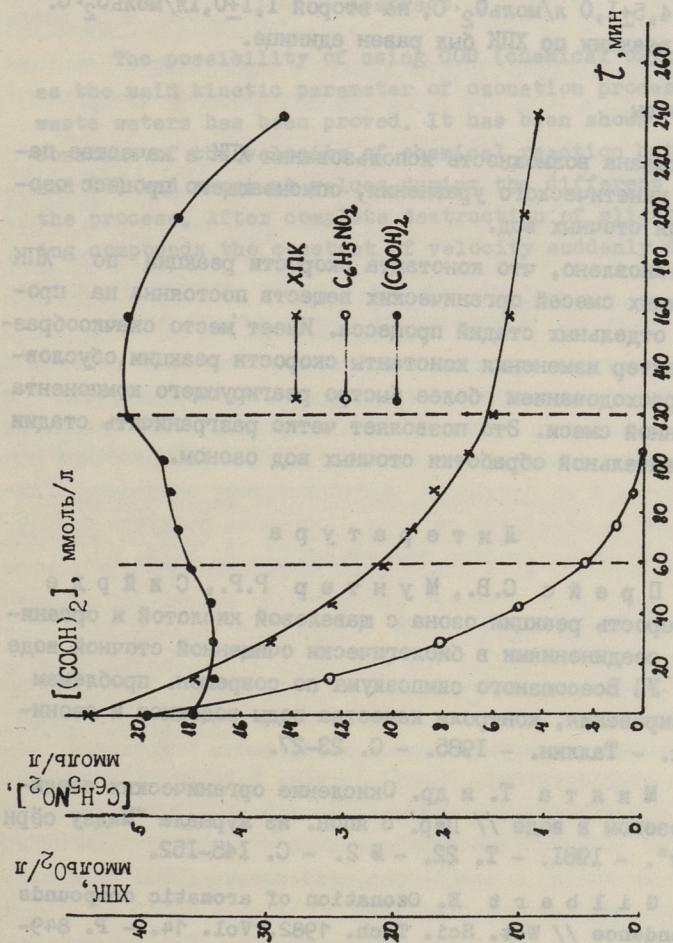


Рис. 3. Зависимость ХПК, концентрации нитробензола и щавелевой кислоты (мольный раствор № 3) от времени озонирования.

Аналогичные опыты были проведены с реальной сточной водой анилино-красочного производства. Сточная вода прошла биологическую очистку, величина ХПК составляла $4,28 \text{ ммоль } O_2/\text{л}$, $pH = 7,38$. Здесь процесс протекал в две стадии. На первой стадии константа скорости реакции составила $4,5 \pm 1,0 \text{ л/моль } O_2 \cdot \text{С}$, на второй $1,1 \pm 0,1 \text{ л/моль } O_2 \cdot \text{С}$. Порядок реакции по ХПК был равен единице.

Выводы

Показана возможность использования ХПК в качестве параметра кинетического уравнения, описывающего процесс озонирования сточных вод.

Установлено, что константа скорости реакции по ХПК для сложных смесей органических веществ постоянна на протяжении отдельных стадий процесса. Имеет место скачкообразный характер изменения константы скорости реакции, обусловленный расходом более быстро реагирующего компонента реакционной смеси. Это позволяет четко разграничить стадии последовательной обработки сточных вод озоном.

Л и т е р а т у р а

1. П р е й с С.В., М у н т е р Р.Р., С и й р д е Э.К. Скорость реакции озона с щавелевой кислотой и органическими соединениями в биологически очищенной сточной воде // Тез. УП Всесоюзного симпозиума по современ. проблемам прогнозирования, контроля качества воды водоемов и озонирования. - Таллин. - 1985. - С. 23-27.

2. М и я т а Т. и др. Окисление органических соединений озоном в воде // Пер. с япон. из журнала "Мидзу сёрн гидзюцу". - 1981. - Т. 22. - № 2. - С. 145-152.

3. G i l b e r t E. Ozonation of aromatic compounds pH-dependence // Wat. Sci. Tech. 1982.-Vol. 14. - P. 849-861.

4. J o y P., G i l b e r t E., E b e r l e S.H. A quantitative investigation of the reaction of ozone with p-toluensulfonic acid in aqueous solution as a model compound for anionic detergents // Water Res.- 1980. - Vol. 14. P. 1509-1516.

COD as the Kinetic Parameter of the Ozonation
Processes of Waste Waters

Abstract

The possibility of using COD (chemical oxygen demand) as the main kinetic parameter of ozonation processes of waste waters has been proved. It has been shown that the constant of the velocity of chemical reaction between ozone and COD had constant values during the different regions of the process. After complete destruction of slightly oxidizing compounds the constant of velocity suddenly decreased.

ОЗОНИРОВАНИЕ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH СРЕДЫ

Метод очистки сточных вод озонированием находит все более широкое применение. Однако данных, касающихся скорости и механизма реакций озона с органическими веществами в воде, явно недостаточно. Особенно это относится к вопросу влияния pH на скорость реакции, глубину деструкции органических примесей, эффективность использования озона.

В качестве объектов исследования выбраны некоторые трудноокисляемые соединения: нитробензол, глиоксалева и щавелева кислоты. Ароматические нитросоединения являются характерными компонентами сточных вод анилинокрасочной промышленности и не поддаются биологическому окислению. Глиоксалева и щавелева кислоты — основные продукты окисления озоном ароматических соединений [1, 2, 3, 4, 5].

Экспериментальная часть

Растворы исследуемых веществ готовились растворением реактивов марки ч.д.а. в дистиллированной воде. Необходимое значение pH регулировалось добавлением гидроксида калия или серной кислоты. Озон получали из воздуха в генераторе "Озон-2М". Расход воздуха составлял 0,12–2 л/мин, концентрация озона в газе варьировалась в пределах 4–40 мг/л. Содержание озона в озоно-воздушной смеси (ОВС) определялось спектрофотометрически.

Опыты по определению порядка и константы скорости реакции по исследуемому веществу проводились в барботажном реакторе объемом 1,5 л. Диспергирование газа достигалось путем пропускания ОВС через пористое стекло.

Определение констант скорости реакции по озону проводилось в барботажном реакторе с пористым дном объемом 100 мл. В воду с заранее отрегулированным значением pH, насыщенную озоном, вводили с помощью шприца определенное количество насыщенного раствора исследуемого вещества при непрерывающемся барботировании ОВС. Скорость реакции определяли сравнением содержания озона в потоке ОВС до и после впрыскивания раствора реагента на выходе из реактора. Все опыты проводились при температуре $20 \pm 1^\circ \text{C}$.

Определение концентрации нитросоединения в растворе проводилось спектрофотометрически. Продукты окисления нитросоединений идентифицировались посредством газовой и жидкостной хроматографии. Количественный анализ глиоксалево-й кислоты проводился иодометрически, щавелевой кислоты – перманганометрически. Определение содержания "общего азота" проводилось по методу Кьельдаля.

Результаты и их обсуждение

Озонирование нитробензола

Основные результаты озонирования раствора нитробензола показаны на рис. 1. В качестве промежуточных продуктов озонлиза нитробензола идентифицированы О- и п-нитрофенол. Конечными продуктами озонирования являются карбоновые кислоты, среди которых обнаружено присутствие щавелевой кислоты, а также нитрат-ион в концентрации, эквивалентной начальной концентрации нитробензола. Содержание "общего азота" осталось неизменным.

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют, что наиболее эффективно и с наибольшей скоростью окисление нитробензола озоном происходит в нейтральной среде.

Между константами скорости, определенными по нитробензолу и по озону в кислой и нейтральной среде, наблюдается соотношение 1:3, что обусловлено стехиометрией реакции. Отклонение значения константы скорости реакции в щелочной среде связано с каталитическим саморазложением озона в присутствии примесей органических веществ [6].

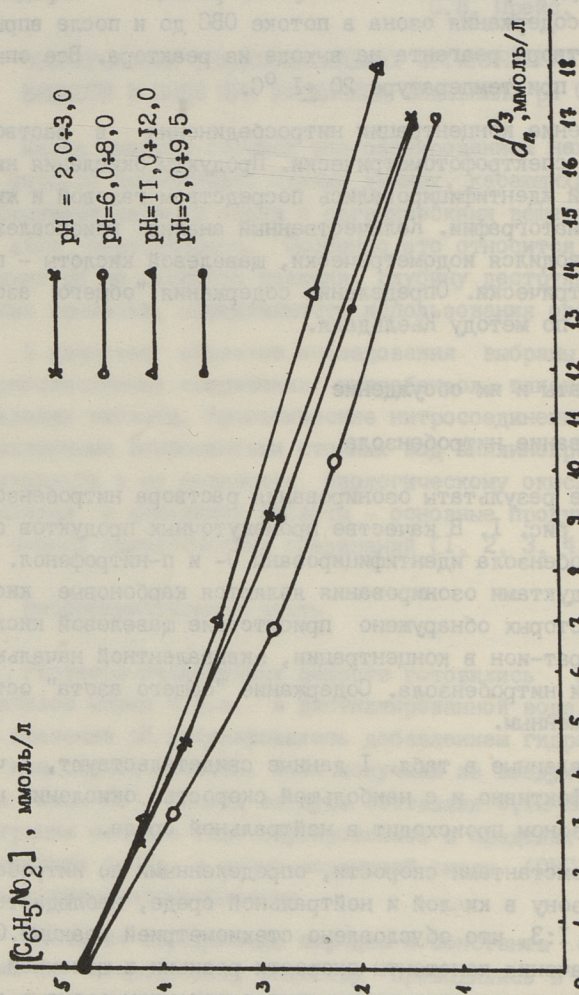


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации нитробензола от дозы поглощённого озона (dO_3) при различных значениях pH раствора.

С целью выяснения влияния концентрации озона в ОВС на эффективность процесса проведено озонирование при трех различных концентрациях озона во входящем газе: 4,5, 20 и 37 мг/л. Результаты опытов представлены на рис. 2 и показывают, что с повышением содержания озона доля его целевого расходования снижается. Это объясняется протеканием реакции саморазложения озона по уравнению большего порядка [7, 8], нежели целевая реакция озона с нитробензолом.

Озонирование глиоксалевой кислоты

Результаты озонирования водных растворов глиоксалевой кислоты при различных значениях pH отражены на рис. 3, а также в табл. I.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что кинетическое уравнение, описывающее реакцию озонолиза глиоксалевой кислоты сводится к уравнению нулевого порядка по глиоксалевой кислоте. Сходные результаты получены расчетом данных, имеющихся в работе [9]. Видно также, что в нейтральной и щелочной среде реакция идет быстрее, чем в кислой, хотя при этом величина затрат озона не зависит от pH раствора.

Озонирование щавелевой кислоты

На рис. 4 показаны кривые изменений концентраций щавелевой кислоты в зависимости от дозы поглощенного озона. Основные результаты представлены в табл. I.

Из приведенных данных видно, что реакция оксалат-иона с озоном идет в слабощелочной среде наиболее быстро. Однако в нейтральной и слабощелочной средах затраты озона примерно равны, что говорит о практически одинаковой эффективности процесса озонирования в этих случаях. Озонирование в кислой среде идет с трудом ввиду преобладания молекулярного механизма реакции. Озонирование в сильно щелочной среде ведет к огромным потерям озона на саморазложение и к пассивированию OH-радикалов карбонат-ионами [11].

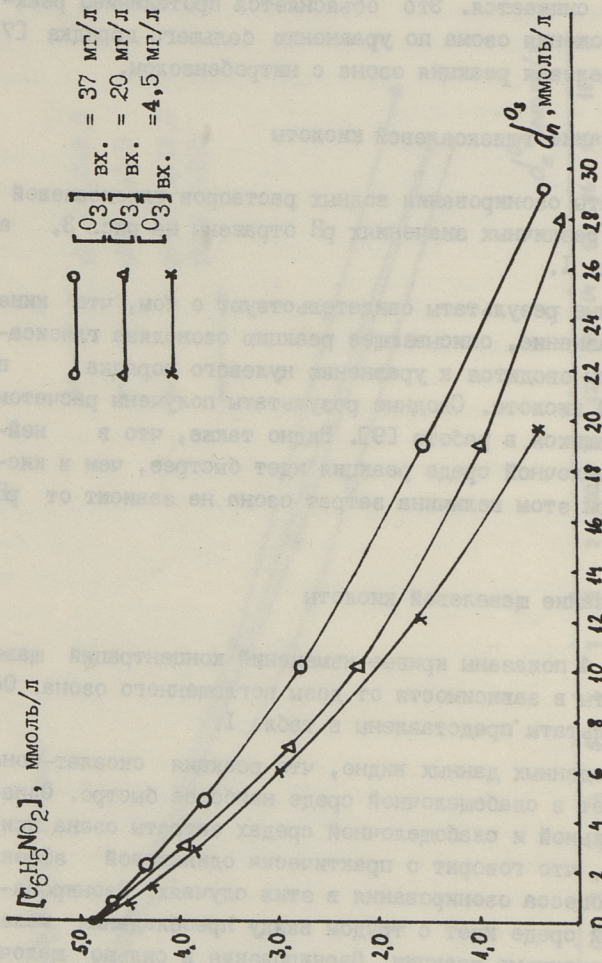


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации нитробензола от дозы поглощенного озона ($d_n^{O_3}$) при различных концентрациях ОВС на входе в реактор.

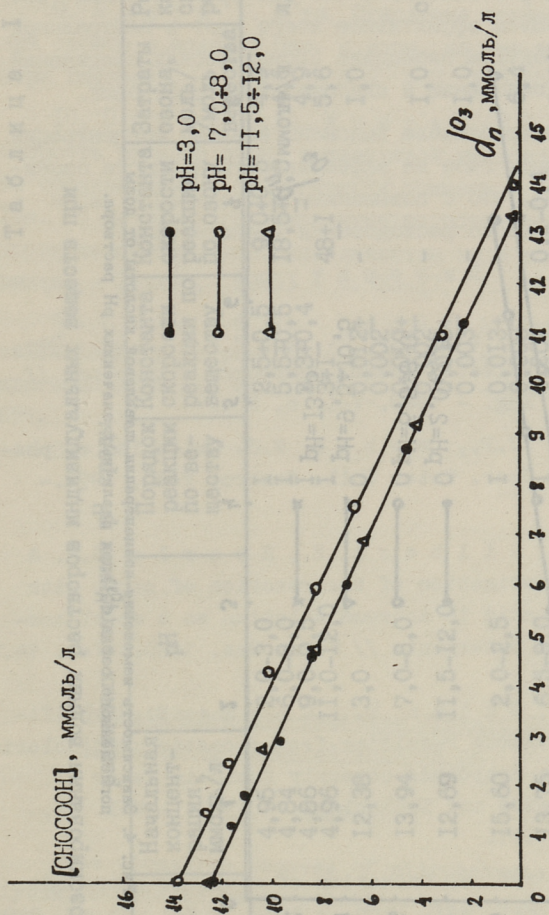


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации гидроперсульфатной кислоты от дозы поглощённого озона (d_{O_3}) при различных значениях pH раствора.

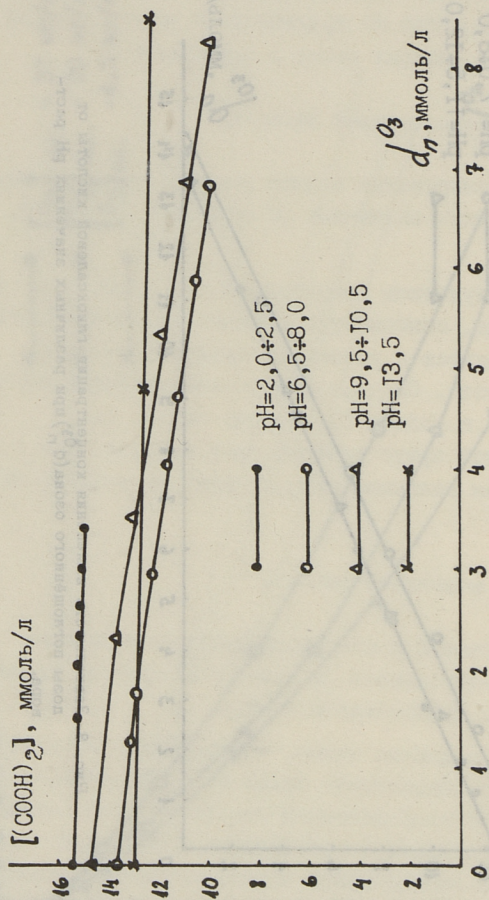


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации хлористой кислоты от дозы поглощённого озона (d_{O_3}) при различных значениях pH раствора.

Т а б л и ц а I

Результаты озонирования водных растворов индивидуальных веществ при различных значениях pH среды

№ п/п	Вещество	Начальная концентрация, ммоль/л	pH	Порядок реакции по веществу	Константа скорости реакции по веществу	Константа скорости реакции по озону	Затраты озона, моль/моль вещества	Размерность константы скорости реакции
I.	Нитробензол	4,95 4,84 4,86 4,96	2,0-3,0 6,0-8,0 9,0-9,5 11,0-12,0	I I I I	2,5+0,5 5,5+0,5 3,3+0,4 3+1	9,0+0,5 18,5+0,5 48+1	4,9 4,6 4,9 5,6	л/моль·с
2.	Глиоксалевая кислота	12,38 13,94	3,0 7,0-8,0	0 0	0,012+ 0,002- 0,019+ 0,002-	- -	1,0 1,0	с-I
3.	Щавелевая кислота	12,69 15,60 13,75 14,60 12,90	11,5-12,0 2,0-2,5 6,5-8,0 9,5-10,5 13,5	0 I I I I	0,018+ 0,003- 0,013+ 0,008- 0,20+ 0,02- 0,36+ 0,05- 0,21+ 0,03-	- 0,1-0,4 /10/ - -	1,0 1,0 6,4 1,6 1,5 14,3	л/моль·с

Выводы

Исследован процесс озонирования водных растворов нитробензола, щавелевой и глиоксалевоы кислот в широком интервале значений pH. Показано, что для ароматических нитросоединений процесс эффективнее всего идет в нейтральной среде, однако продукты озонолиза ароматических соединений легче поддаются окислению в слабощелочных растворах.

На примере нитробензола выяснено влияние концентрации озона в поступающем газе на эффективность процесса озонирования. Показано, что с повышением концентрации озона в газе доля его целевого расходования уменьшается.

Л и т е р а т у р а

1. Leszczyn'ska D., Kowal A.L. Destruction of the selected phenol compounds with ozone // Enviroment Prot. Eng. - 1980.-Vol. 6, N 4.
2. Gould J.P., Weber W.J. Oxidation of phenols by ozone // Jour. Water Poll. Control Fed., 1976.- Vol. 48.
3. Joy P., Gilbert E., Eberle S.H. A quantitative investigation of the reaction of ozone with p-toluensulfonic acid in aqueous solution as a model compound for anionic detergents // Water Res. 1980.- Vol. 14.- P. 1509-1516.
4. Kuo P., Chian E., Chang B. Identification of end products resulting from ozonation and chlorination of organic compounds commonly found in water // Enviromental Science and Technology. - 1977. - Vol. 11, N 13. - P. 1177-1181.
5. Gilbert E. Ozonation of aromatic compounds pH-dependence // Wat. Sci. Tech. - 1982. - Vol. 14.-P. 849-861.
6. Hoigne J., Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water // Water res. - 1983.- Vol. 17. - P. 173-194.
7. Hewes C.G., Davison R.R. Kinetics of ozone decomposition and reaction with organics in water// AlChE Journ. - 1971.- Vol. 17. N 1.- P. 1941-147.

8. Раукас М.М., Сийрде Э.К., Кюльм С.Р. Скорость разложения озона в различных водах // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1962. - Серия А. - № 198. - С. 219-232.

9. Мията Т. и др. Окисление органических соединений озоном в воде // Пер. с япон. яз. из журнала "Мидзү сёри гидзюцу". - Т. 22. - № 2. - С. 145-152, 1981.

10. Прейс С.В., Мунтер Р.Р., Сийрде Э.К. Скорость реакции озона с щавелевой кислотой и органическими соединениями в биологически очищенной сточной воде // Тез. VII Всесоюзного симпозиума по современным проблемам прогнозирования, контроля качества воды водоемов и озонирования. - Таллин, - 1985. - С. 23-27.

11. Hoigne J., Bader H. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach // Prog. Wat. Tech. - 1978. - Vol. 10. - P. 657-671.

S. Preis, M. Koel

Oxidation of Low-reactive Organic Compounds
in Water by Ozone at Various pH

Abstract

The ozonation process of nitrobenzene, oxalic and glyoxalic acid in water solutions at various pH has been studied. It has been shown that the effect of oxidation for aromatic nitrocompounds had his maximum value in neutral solutions, while the primary products of destruction had high oxidation velocity in slightly alkaline solutions. It has been also shown that the step of using ozone decreased with increasing its concentration in gas stream.

Е.Э. Теаро, Х.А. Лооритс, В.Я. Миккал

ИЗВЕСТКОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В технологии очистки сточных вод (СВ) широкое распространение получили физико-химические методы. При этом определенный интерес представляет использование извести в качестве реагента очистки. Это обусловлено целым рядом факторов, таких как низкая стоимость и большая доступность извести по сравнению с другими коагулянтами, высокая плотность образующихся осадков, облегчающая обезвоживание, а также возможность регенерации извести с целью ее последующего использования.

При известковании СВ протекает целый ряд процессов - коагуляция, адсорбция, осаждение, химическое взаимодействие, высаливание, обеззараживание, нейтрализация. Эти процессы протекают при повышенных значениях pH [1]. При значении $pH = 9,5 - 12$ происходит образование таких веществ как нерастворимые фосфаты и карбонаты кальция, а также нерастворимые соли органических кислот, что играет положительную роль при адсорбции органических веществ и коллоидных частиц [2]. Для обеспечения протекания этих физико-химических процессов при очистке коммунальных СВ используют дозы извести, обеспечивающие ее массовое отношение с ХПК, равное или большее 1:1, но не менее чем 500 мг/л. Эффект очистки при этом может достигать 65-94 % по ХПК [3].

Особый интерес вызывает тот факт, что повышение степени чистоты реагента по CaO не способствует увеличению эффекта очистки, поскольку чистая CaO образует мелкую взвесь, коагуляционная способность которой незначительна. Присутствие в извести дисперсных частиц и окиси магния значительно увеличивает эффект очистки. Таким образом возникает возможность использования в качестве реагента строительной извести [4].

Известь можно дозировать в воду как в виде тонко измельченного порошка, так и в виде известкового молока с содержанием извести 5-10 %. При этом считается, что сухая дозировка извести недостаточно эффективна, и наилучших результатов достигают при введении в стоки свежепогашенной извести [1].

Все приведенные выше данные получены при изучении действия извести на коммунальные стоки. Данные процессы за рубежом довольно широко применяются совместно с другими методами очистки [5-6]. В СССР также разработано несколько технологических схем очистки городских СВ [1, 4].

Известь способна удалять из сточных вод органические соединения, причем высокомолекулярные соединения удаляются значительно лучше, чем соединения с низкой молекулярной массой [7]. Это позволяет использовать ее и в процессах очистки промышленных сточных вод. Однако этим методам не уделялось достаточного внимания, хотя существует несколько разработок по комплексному использованию извести и озона для очистки СВ промышленных предприятий [8, 9].

Экспериментальная часть

С целью изучения влияния извести на различные органические вещества, которые могут присутствовать в СВ химических предприятий нами были изучены процессы известкования растворов ароматических веществ - анилина и нитробензола с концентрацией ~400 мг/л, а также насыщенного раствора гексана с концентрацией 130 мг/л. Результаты экспериментов, приведенные на рис. 1, показывают, что при известковании происходит снижение ХПК растворов, причем эффект очистки воды от растворенных в ней органических веществ уменьшается с увеличением растворимости примеси, так при дозе извести 4 г/л концентрация нитробензола снизилась на 26,3 % (ХПК исходное 748 мг О/л), в то время как концентрация анилина снизилась только на 1,49 % (ХПК исходное 1040 мг О/л). Концентрация гексана при этой же дозе извести снизилась на 6,4 % при исходном значении ХПК = 452 мг/л. Это указывает на тот факт, что алифатические соединения удаляются из СВ значительно хуже, чем ароматические.

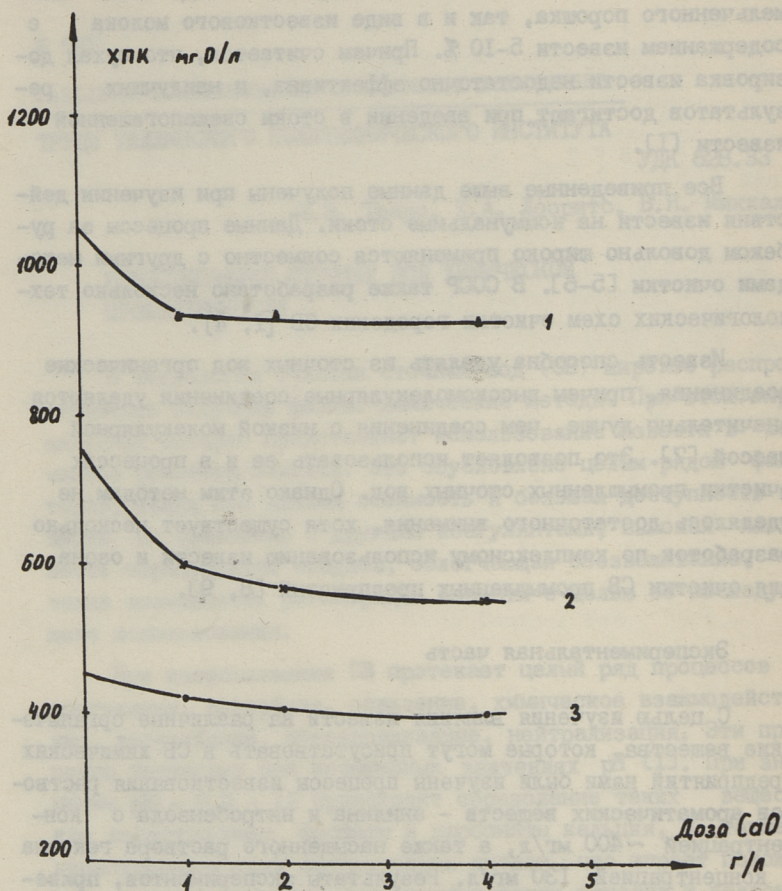


Рис. 1. Известкование растворов органических веществ:
1 — анилина, 2 — нитробензола, 3 — гексана.

Задача заключалась в исследовании действия извести и определения условий известкования промышленных СВ, в частности, СВ анилинокрасочной промышленности (АКП). Эти стоки характеризуются высоким содержанием ароматических веществ, высокой цветностью и токсичностью. Основные показатели СВ приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Основные показатели исследуемых стоков

Показатель	Размерность	Значение
ХПК	мг О/л	3067
БПК ₅	мг О/л	720
Общий азот	мг/л	1170
Аминопродукты	мг/л	317
Нитропродукты	мг/л	802
Фенол	мг/л	55
pH		11,4
Цветность	градус (по бихроматной шкале)	5280

Исследуя способы введения извести в СВ мы вносили в них в различных дозировках сухую негашенную известь и известковое молоко, приготовленное из свежепогашенной извести. Пробы в этих, как и во всех последующих экспериментах, подвергались интенсивному перемешиванию в течение 10 мин. и затем отфильтровывались. При этом нами было установлено, что при подобной обработке способ введения извести в СВ не оказывает значительного влияния, поэтому во всех дальнейших экспериментах нами было применено дозирование извести в сухом виде.

При проведении экспериментов особое внимание уделялось степени чистоты извести по CaO , т.е. ее активности. Нами было исследовано действие на СВ чистой окиси кальция с активностью 93,6 % и технической CaO с активностью 66,7 %.

Как видно из рис. 2, максимальный эффект очистки по ХПК в случае применения технической извести - 19,7 %, а в случае применения чистой CaO - 12,8 %. При использовании нами вместо извести сланцевой золы был достигнут эффект в 26,3 %. Для опытов была применена сланцевая зола Прибалтийской ГРЭС, содержащая 50,2 % общей CaO , из них активной 19,1 %, 3,5 % MgO , 7,9 % SO_3 и другие оксиды. Из графика также видно, что происходит резкое снижение ХПК, которое значительно замедляется после достижения дозы извести 2 г/л. Поэтому при разработке технологии очистки нет необходимости использовать большие дозы извести, как это предложено в [8].

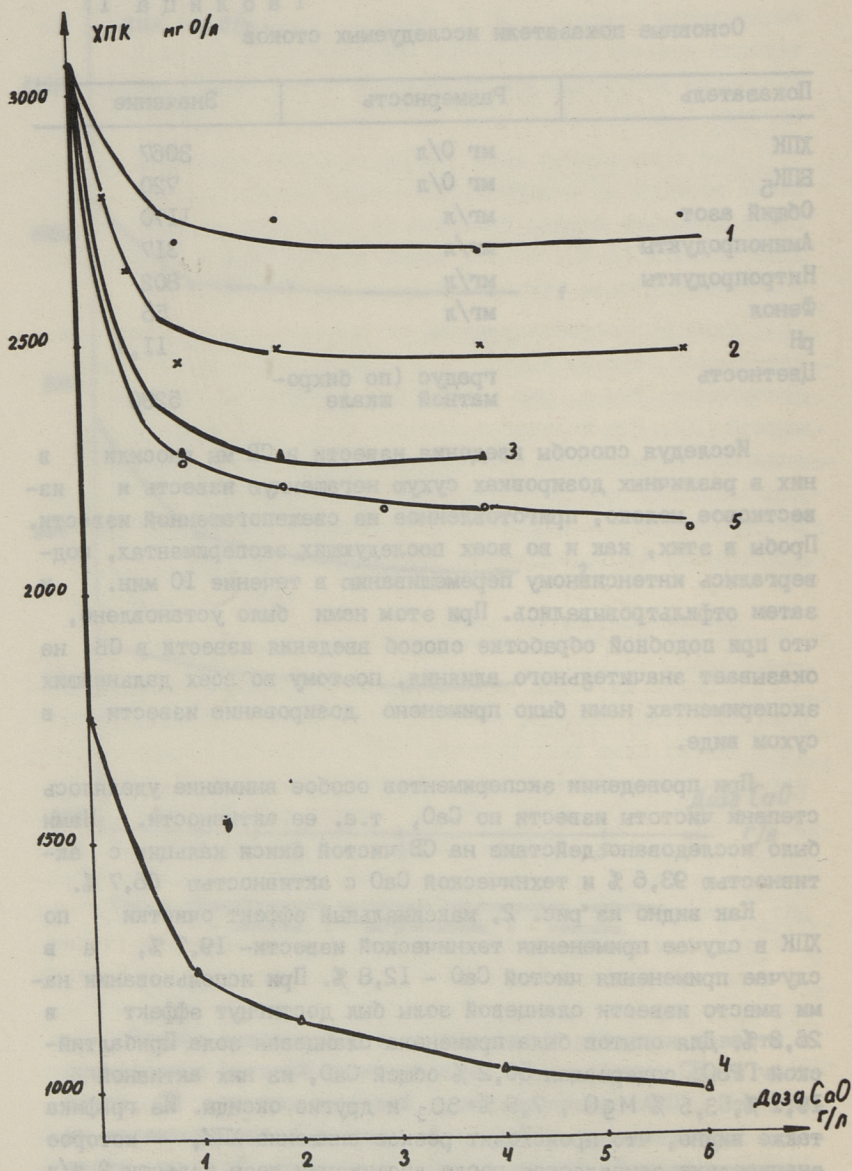


Рис. 2. Известкование СВ АКП:

1 - чистая CaO (активность 93,6%), 2 - техническая CaO (активность 66,7%), 3 - сланцевая зола (активность 19,1%), 4 - озонированная СВ + техн. CaO, 5 - хлорная известь.

Особую роль в процессах коагуляции играет pH среды. Исследуемый сток имеет сильнощелочную реакцию, и при обработке известью pH повышается и достигает значения 12,6. Для выяснения влияния pH начального раствора на течение процесса мы нейтрализовали его серной кислотой до различных значений pH и известковали с дозой извести 4 г/л. Результаты данных опытов показали, что оптимальное значение pH исходного раствора равно 6,5. Таким образом, перед известкованием СВ АКП их необходимо предварительно нейтрализовать. Для удешевления процесса желательно использовать более дешевый чем серная кислота реагент нейтрализации. Таким реагентом может являться углекислый газ. Как видно из рис. 3, нейтрализация стока CO_2 дает несколько меньший эффект, чем нейтрализация серной кислотой (24 % вместо 27,3 %). Преимущество этого метода нейтрализации заключается также в том, что при известковании стока, нейтрализованного углекислым газом, образуются более плотные осадки, процесс обезвоживания которых значительно облегчается.

Из приведенных выше данных видно, что использование только известкования для очистки СВ АКП не дает достаточного эффекта очистки. Поэтому нами был исследован один из методов комплексной очистки СВ, включающий в себя озонирование и известкование стока. Поскольку озонирование целесообразно проводить в нейтральной среде [9], сток был нейтрализован с помощью CO_2 , и затем, после его озонирования, был подвергнут обработке известью. Из приведенных на рис. 2 результатов видно (кривая 4), что если после озонирования СВ эффект очистки по ХПК достигает 42,9 %, то при известковании он увеличивается до 67,4 %. Таким образом, ХПК при известковании озонированной воды снижается на 24,5 %, в то время как при известковании начальной — только на 19,7 %. Это объясняется образованием при озонировании таких продуктов, как щавелевая кислота и другие органические кислоты, образующих с CaO нерастворимые соли.

В качестве комплексного агента очистки нами было также исследовано действие на СВ АКП хлорной извести, которая исходя из своего состава действует и как известь и как сильный окисляющий агент. Для опытов нами была применена хлорная известь, содержащая 27,7 % активного хлора и 11,4 % активной CaO . Из графика 5 (рис. 2) видно, что эффект воз-

действия хлорной извести на СВ значительно выше, чем эффект очистки CaO . Однако следует указать, что при использовании хлорной извести в СВ повышается содержание хлоридов и свободного хлора.

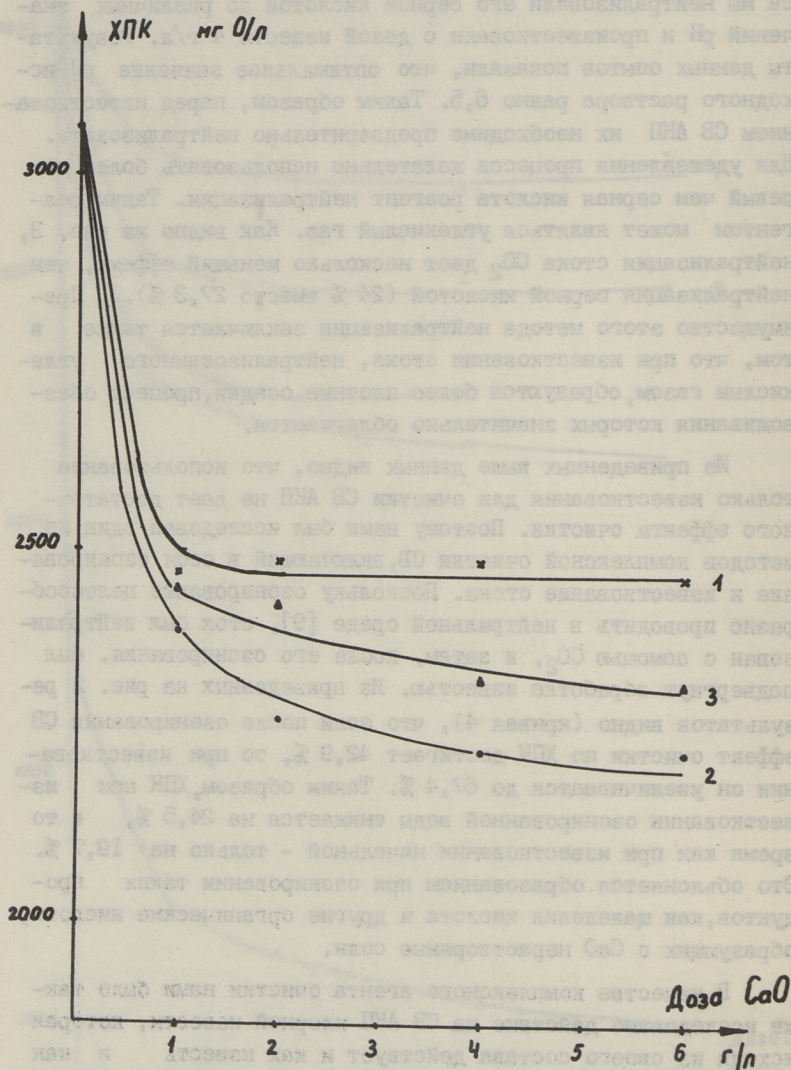


Рис. 3. Влияние способа нейтрализации СВ на эффект очистки:
 1 — не нейтрализованная СВ ($\text{pH} = 11,4$), 2 — нейтрализация при помощи H_2SO_4 ($\text{pH} = 6,7$), 3 — нейтрализация при помощи CO_2 ($\text{pH} = 6,5$).

Выводы

1. Известкование СВ АКП, содержащих большое количество органических примесей (ХПК от 4000 до 500 мг О/л), сопровождающееся коагуляцией, адсорбцией и высаливанием, можно считать целесообразным, поскольку оно дает существенный эффект.

2. Известкование целесообразно проводить в нейтральной среде с дозой извести не более 2 г/л. Процесс также удешевляется при использовании в качестве нейтрализующего агента CO_2 (дымовые газы).

3. Применение только известкования как метода очистки недостаточно и его необходимо использовать в комплексе с другими методами очистки СВ, такими, например, как озонирование или биологическая очистка.

Л и т е р а т у р а

1. Саржевская В.П., Ершов А.В. Перспективы известкования сточных вод // Химия и технология воды. - 1981. - Т. 3. - № 4. - С. 357-361.

2. Tries D., Rosenwinkel H. Einsatz von Kalk bei der weitergehenden Schlammmentwasserung // Korrespond. Abwasser. - 1979. - 26, N 6. - P. 291-295.

3. Пат. 4076620 (Япония). Табэй Коити, Уэно Такэо / Санъё кокусаку парупу к.к. Опубл. 6.04.78.

4. Стерина Р.М. Физико-химические способы очистки бытовых сточных вод с использованием извести. Обзорная информация. - М.: ЦНТИ по гр. строительству и архитектуре, 1981. - Вып. 7. - 59 с.

5. Larkman D. Physical-chemical treatment // Chem. Eng. - 1973. - 80, N 14. - P. 87-90.

6. McDuff D.P., Chiang W.J.W. Appl. New Concepts Phys.-Chem. Wastewater Treat. Conf., Conf. Nashville, Tenn., 1972, New York e.a., 1972.

7. Jenkins D., Lee F.M. Investigations into the lime precipitation of raw municipal wastewater // Progr. Water Technol. - 1977, - 9, N 3. - P. 495-507.

8. Озонирование сточных вод анилино-красочной промышленности / Мунтер Р.Р., Каменев С.Б., Прейс С.В., Сийрде Э.К., Худак В.И. // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1985. - № 593. - С. 31-41.

9. А.с. № 1130539 (СССР) / Э.К. Сийрде, Р.Р. Мунтер, С.Б. Каменев, С.В. Прейс, В.И. Худак, Э.Н. Шлома, Н.И. Савостьянов. Способ очистки сточных вод. Оpubл. в Б.И. № 47, 1984.

E. Tearo, H. Loorits, V. Mikkal

Coagulation by Lime for Treating Waste Waters of
Chemical Industry

Abstract

The efficiency of organic contaminants removal from waste waters of aniline-dye production by lime has been discussed. The dose of technical lime and pH were the most important variables. The combined method of treating wastewaters by lime and ozone has been proposed.

ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АНИЛИНА

Для разработки методов очистки сточных вод анилино-красочной промышленности и промышленности органического синтеза озонем необходимо иметь информацию о поведении в процессе очистки отдельных компонентов стока. Одним из наиболее распространенных компонентов является анилин.

Приведенные в литературе исследования охватывают широкие пределы начальных концентраций анилина в водных растворах. В них приводятся данные о константе скорости реакции анилина с озонем [1, 2] и общие характеристики процесса озонирования водных растворов анилина по pH, ХПК, изменению концентрации анилина и продуктам его озонлиза [3, 4, 5, 6].

Исходя из литературных данных, можно прийти к следующим выводам:

- исследования проведены при изменяющемся pH, поэтому нет ясного представления о влиянии pH на процесс озонирования водного раствора анилина;

- отмечается вспенивание и сильное окрашивание раствора в ходе процесса озонирования, но нет данных о возникновении при этом осадка.

Исследование данных вопросов являлось целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Реакция осуществлялась в барботажном смесительном аппарате емкостью 1,5 л с диффузором из пористого стекла.

Растворы готовились на дистиллированной воде. Анилин марки х.ч. перед приготовлением растворов перегоняли под вакуумом. Начальная концентрация растворов анилина составляла $(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Заданное значение pH поддерживалось добавлением гидроксида калия или серной кислоты.

Озон получали на лабораторной установке. Расход озона - воздушной смеси (ОВС) составлял 1,5 л/мин, концентрация озона в ОВС - $8 \pm 0,5$ мг/л.

Концентрация озона во входящей и выходящей из смесительного аппарата ОВС измерялась озонометром (1003 НС фирмы Dasibi Environmental Corp.). Концентрация анилина и летучих органических соединений определялась хроматографически (хроматограф Perkin Elmer 900, колонна длиной 1 м, диаметром 2 мм с наполнителем Porasil E, рабочая температура колонки 130-140 °С, газ-носитель-водяной пар) прямым впрыскиванием изучаемых водных растворов [7].

Спектры поглощения растворов в ультрафиолетовой и видимой области снимались на спектрофотометре "Specord UV/VIS".

ХПК растворов измерялось арбитражным методом [8].

Общий азот определялся методом Кьельдаля.

Результаты опытов

Результаты опытов приведены на рис. 1. Озонирование анилина можно по внешним признакам разделить на две стадии.

Первая стадия (рис. 1А) характеризуется вспениванием раствора, возникновением и флотацией осадка, резким повышением цветности раствора. Этому периоду отвечает полное поглощение подаваемого в смеситель озона. В ходе озонирования цветность проходит через максимум и впоследствии уменьшается. К концу первой стадии выделение осадка прекращается, пена исчезает.

На второй стадии (рис. 1Б) начинается проскок озона. Раствор приобретает светло-желтую окраску, исчезающую в ходе дальнейшего озонирования. Правомерность разделения процесса на стадии подтверждается анализами раствора. В конце первой стадии в растворе концентрация анилина и других ароматических соединений ниже предела обнаружения на

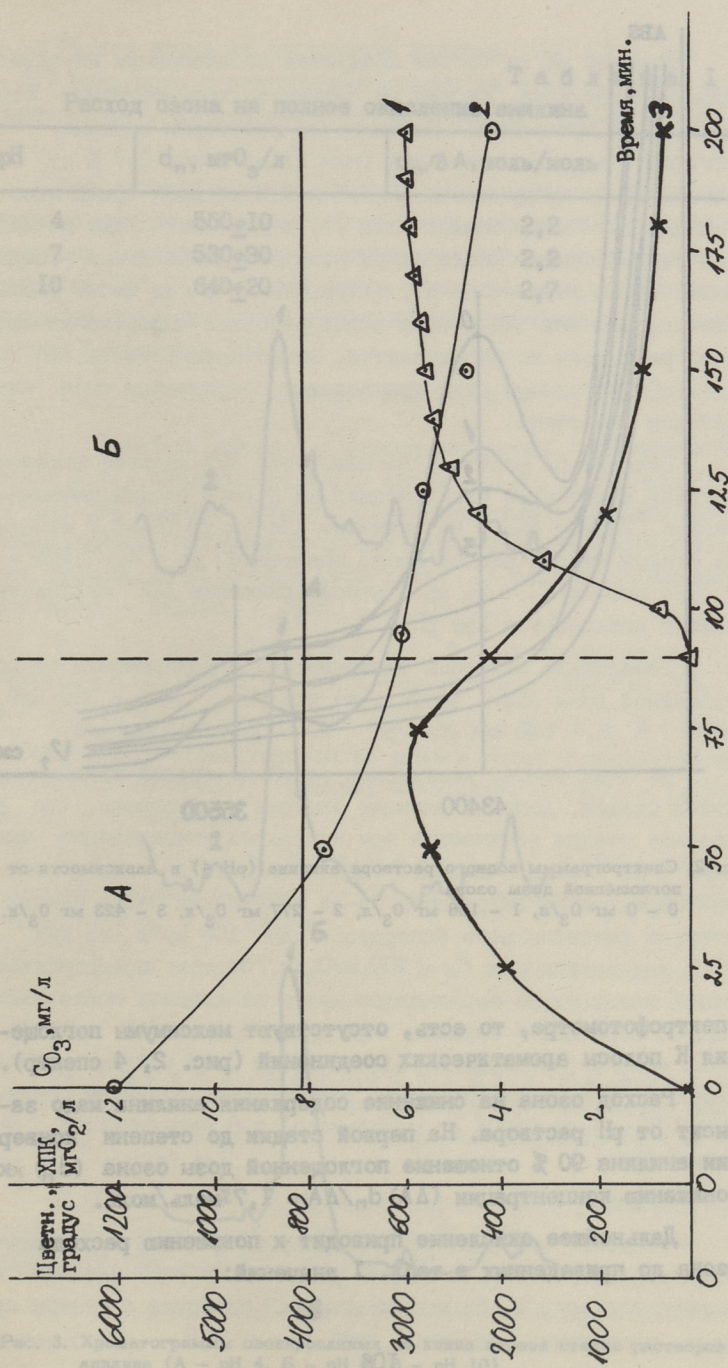


Рис. 1. Изменение концентрации озона (1), ХПК (2), цветности (3) в ходе озонирования водного раствора анилина при pH 4.

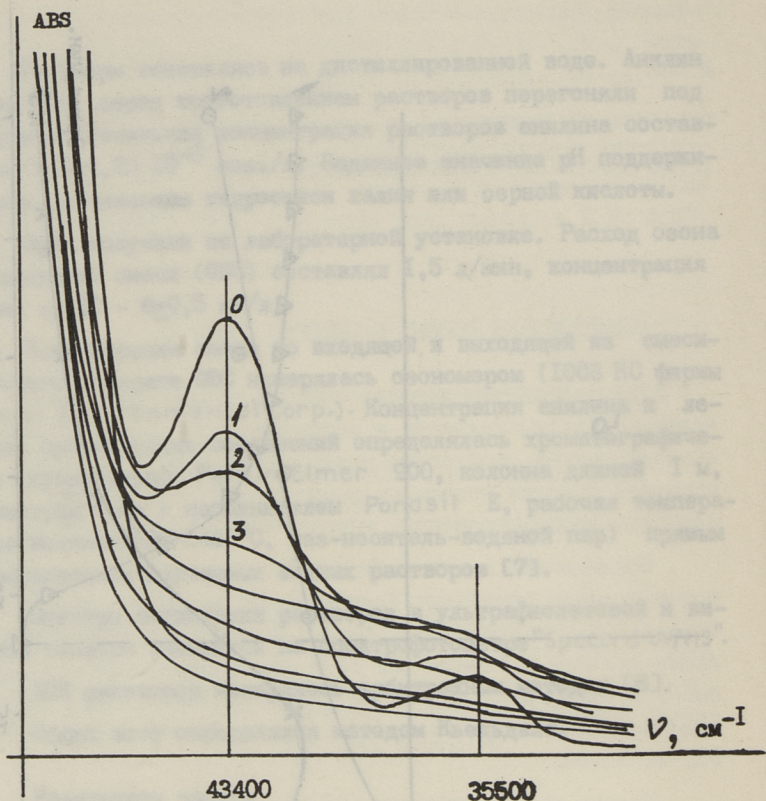


Рис. 2. Спектрограммы водного раствора анилина (рН 4) в зависимости от поглощённой дозы озона
 0 - 0 мг O_3 /л, 1 - 136 мг O_3 /л, 2 - 277 мг O_3 /л, 3 - 423 мг O_3 /л.

спектрофотометре, то есть, отсутствуют максимумы поглощения К полосы ароматических соединений (рис. 2, 4 спектр).

Расход озона на снижение содержания анилина мало зависит от рН раствора. На первой стадии до степени конверсии анилина 90 % отношение поглощенной дозы озона (d_n) к понижению концентрации (ΔA) $d_n/\Delta A = 1,7$ моль/моль.

Дальнейшее окисление приводит к повышению расхода озона до приведенных в табл. I значений:

Таблица I

Расход озона на полное окисление анилина

pH	d_n , мг O_3 /л	$d_n/\Delta A$, моль/моль
4	550 ± 10	2,2
7	530 ± 30	2,2
10	640 ± 20	2,7

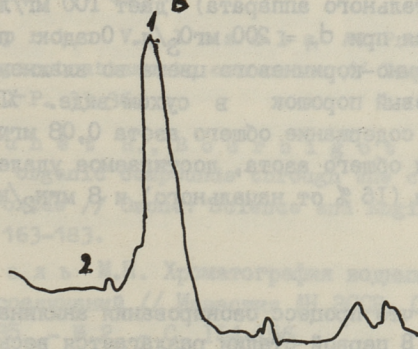
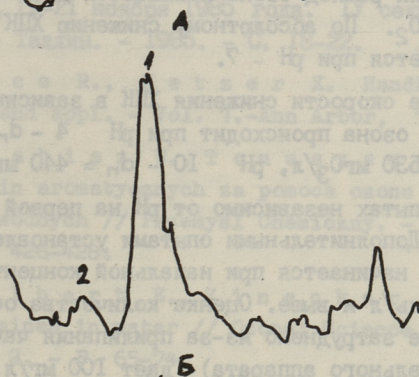
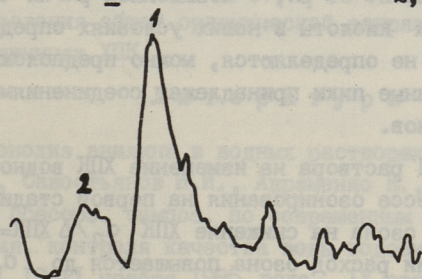


Рис. 3. Хроматограммы озонированных до конца первой стадии растворов анилина (А - pH 4, Б - pH 7, В - pH 10).

Влияние pH на состав продуктов озонирования изучалось хроматографически. На рис. 3 приведены хроматограммы озонированных при разных значениях pH растворов анилина. Остаточное содержание анилина (пик 1) не более 0,7 % от начального. Из продуктов в кислой и нейтральной среде идентифицирован нитробензол (пик 2), в щелочной среде последний не обнаружен. Число пиков неидентифицированных соединений также зависит от pH, с повышением pH их число уменьшается, так как кислоты в наших условиях определения хроматографически не определяются, можно предположить, что неидентифицированные пики принадлежат соединениям типа альдегидов и кетонов.

Влияние pH раствора на изменение ХПК водного раствора анилина в процессе озонирования на первой стадии незначительно. Расход озона на снижение ХПК $d_n / \Delta \text{ХПК} = 0,7 \text{ мгО}_3 / \text{мгО}_2$. На второй стадии расход озона повышается до $d_n / \Delta \text{ХПК} = 1,75 \text{ мгО}_3 / \text{мгО}_2$. По абсолютному снижению ХПК наибольший эффект наблюдается при pH - 7.

Замедление скорости снижения ХПК в зависимости от поглощенной дозы озона происходит при pH 4 - $d_n = 350 \text{ мгО}_3 / \text{л}$, pH 7 - $d_n = 530 \text{ мгО}_3 / \text{л}$, pH 10 - $d_n = 440 \text{ мгО}_3 / \text{л}$.

Во всех опытах независимо от pH на первой стадии выделялся осадок. Дополнительными опытами установлено, что выделение осадка начинается при начальной концентрации анилина $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л и выше. Оценка количества осадка (точное определение затруднено из-за прилипания части осадка к стенкам смесительного аппарата) дает 100 мг/л, из них 85 % выделяется при $d_n = 200 \text{ мгО}_3 / \text{л}$. Осадок представляет собой массу темно-коричневого цвета во влажном состоянии и рыхлый коричневый порошок в сухом виде. ХПК осадка 1,92 мгО₂/мг, содержание общего азота 0,08 мгN₂/мг. Общее снижение ХПК и общего азота, достигаемое удалением осадка, 192 мгО₂/л (16 % от начального) и 8 мгN₂/мг (11 % от начального).

Выводы

Найдено, что процесс озонирования анилина происходит двухстадийно. В первой стадии разлагается весь анилин и выделяется осадок. Во второй стадии реагируют с озоном продукты разложения анилина.

Расход озона на деструкцию анилина $d_n/\Delta A = 2,2 - 2,7$ моль/моль с извлечением осадка на 23-37 % ниже, чем приведенные в литературе расходы озона без удаления осадка.

При очистке воды от анилина предпочтительно проводить процесс при pH раствора 7, так как в этих условиях с минимальными затратами озона достигается также максимальное снижение ХПК. Приведенный вывод относится и к разработке процесса удаления общей органической загрязненности, измеряемой в единицах ХПК.

Л и т е р а т у р а

1. Озонолиз анилина в водных растворах / Пономарев В.А., Якоби В.А., Савостьянов Н.И., Авраменко Е., Коваленко Г.П. // Тез. VII Всесоюз. симпоз. по современным проблемам прогнозирования, контроля качества воды водоемов и озонирования. Таллин, 19-21 ноября 1985 года. IV секция. Озонирование воды. - Таллин. - 1985. - С. 18-22.

2. Rice R., Netzer K. Handbook. Ozone technology and appl. - Vol. 1.-Ann Arbor, 1982.-P. 356.

3. Glabisz U., Tomaszewska M. Badania rozkladu amin aromatycznych za pomoca ozonu w roztworach wodnych // Przemysl Chemiczny. - 1977. - T. 56, Nr. 8. - С. 426-428.

4. Gilbert E., Zinecker H. Ozonation of aromatic amines in water // Ozone: Science and Engineering. - 1980. - N 2. - P. 65-74.

5. Caprio V., Insola A. Processi depurativi delle acque per trattamento con ozono // Inquinamento. - 1984. - 26, Nr. 12.-P. 33-36.

6. Brunet R., Bourbigot M.M., Dore M. Oxidation of organic compounds through the combustion ozone-hydrogen peroxide // Ozone: Science and Engineering. - 1986. - N 6. - P. 163-183.

7. Козель М.Н. Хроматография водных растворов органических соединений // Известия АН ЭССР. Серия Химия. - 1986. - Т. 35. - № 2. - С. 154-156.

8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - С. 74.

Ozonation of Aniline in Water Solutions

Abstract

The process of ozonation of aniline in water solutions has been studied. The whole process of aniline destruction was divided into two different regions: the oxidation of aniline and the oxidation of the primary products of aniline destruction. The average ozone consumption for complete aniline destruction was 2,2 - 2,7 mole/mole with the separation of precipitation, which was 23 - 37 % lower than had been reported in literature. The optimum value of pH for aniline destruction and COD elimination was about 7.

С.Б. Каменев, В.Я. Миккал, Х.А. Лооритс

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОЗОНОМ ОТ ИХ ХПК

Сточные воды химических предприятий содержат обычно смесь различных органических соединений. Для разработки технологии очистки сточных вод методом озонирования необходимо знать константы скорости реакции химических соединений и их отдельных изомеров с озоном.

Литературных данных о константах скорости реакции озона с органическими соединениями в водных растворах сравнительно мало. Имеющиеся данные из-за использования разных методик и условий определения часто расходятся на порядок и более. В связи с этим очень важным является вопрос систематизации имеющихся данных с целью использования их при разработке технологии очистки сточных вод озоном.

Для систематизации кинетических данных, как правило, пользуются корреляционными уравнениями, например, Гаммета, Тафта и др. [1], в которых логарифм константы скорости реакции приведен в зависимость от различных эмпирических коэффициентов, учитывающих индукционные эффекты заместителей, их расположение, а также свойства растворителя.

За основу систематизации кинетических данных мы приняли теоретическое химическое потребление кислорода (ХПК_T), которое является константой для данного соединения и не зависит от изомерии

ХПК_T рассчитывается по уравнению:

$$\text{ХПК}_T = (2 \cdot C + 0,5 \cdot H - O) \times 16 \text{ (гО}_2\text{/моль)}, \quad (I)$$

где C — число атомов углерода в молекуле;
 H — число атомов водорода в молекуле;
 O — число атомов кислорода в молекуле.

Для систематизации выбраны из доступных нам кинетических данных константы скорости реакции озона с соединениями, состоящими из углерода, водорода и кислорода (табл. I). Такой выбор сделан вследствие нехватки данных в отношении кинетических констант реакции озона с соединениями, содержащими нитрогруппы, галогены и т.д. Все данные относятся к случаю, где измерения проведены в кислой среде.

Т а б л и ц а I
Константы скорости реакции озона с органическими соединениями

Формула соединения	Константа скорости K_{II} , л/моль·с	Относительная ошибка определения, %	Источник	XPK_T , расщ. по формуле (I), гO ₂ /моль	Номер точки на графике
I	2	3	4	5	6
Бензол	2 <u>±</u> 0,4	20	2	240	I
Толуол	I4 <u>±</u> 3	22	2	288	2
I,2-диметилбензол	90 <u>±</u> 20	23	2	336	3
I,3-диметилбензол	94 <u>±</u> 20	22	2	336	4
I,4-диметилбензол	I40 <u>±</u> 30	22	2	336	5
I,2,3-триметилбензол	400 <u>±</u> I00	25	2	384	6
I,3,5-триметилбензол	700 <u>±</u> 200	29	2	384	7
Этилбензол	I4 <u>±</u> 4	29	2	336	8
Изопропилбензол	II <u>±</u> 3	28	2	384	9
Фенол	I300 <u>±</u> 300	23	2	224	IO
	I400 <u>±</u> 500	36	3	224	IO
2-метилфенол	(I2 <u>±</u> 3) · 10 ³	25	2	272	II
	(I2 <u>±</u> 3) · 10 ²	25	3	272	II
3-метилфенол	(I3 <u>±</u> 3) · 10 ³	33	2	272	I2
	(II <u>±</u> 3) · 10 ²	28	3	272	I2
4-метилфенол	(30 <u>±</u> 6) · 10 ⁶	20	2	272	I3
Метанол	0,024	-	2	48	I4
Этанол	0,37 <u>±</u> 0,04	II	2	96	I5
Пропанол	0,37 <u>±</u> 0,04	II	2	I44	I6
Бутанол	0,58 <u>±</u> 0,06	II	2	I92	I7

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6
Изопропанол	$1,9 \pm 0,2$	II	2	I44	18
Метаналь	$0,10 \pm 0,03$	30	2	32	19
Этаналь	$1,5 \pm 0,2$	I4	2	80	20
Пропаналь	$2,5 \pm 0,4$	16	2	I28	21
Метановая	5 ± 5	100	2	16	22
кислота	30 ± 10	34	3	16	22
Этановая	$3 \cdot 10^{-5}$	-	2	64	23
кислота					
Пропановая	$4 \cdot 10^{-4}$	-	2	II2	24
кислота					
Бутановая	$6 \cdot 10^{-3}$	-	2	I60	25
кислота					

Средняя относительная
ошибка определения K_{II} 26 %

Т а б л и ц а 2

Значения В

Название группы соединений	В	Пределы ХПК _T , в ко- торых найден В, г _{O₂} /моль
Бензол и его метил-замещенные	-10,9	240-384
Фенол и его метил-замещенные	-2,9	224-272
Алифатические кислоты	-12,9	64-160

Эмпирически систематизировав данные табл. I, можно на ее основе построить график, приведенный на рис. I.

При анализе графика выясняется, что константа скорости реакции озона с органическим соединением зависит от строения последнего и для нескольких групп химических соединений зависимость константы скорости второго порядка K_n от ХПК_T одинакова. Эта зависимость представлена параллельными прямыми в координатах ХПК_T - $\ln K_n$. По графику (рис. I) уравнение прямой имеет вид

$$\ln K_{II} = A \cdot \text{ХПК}_T + B, \quad (2)$$

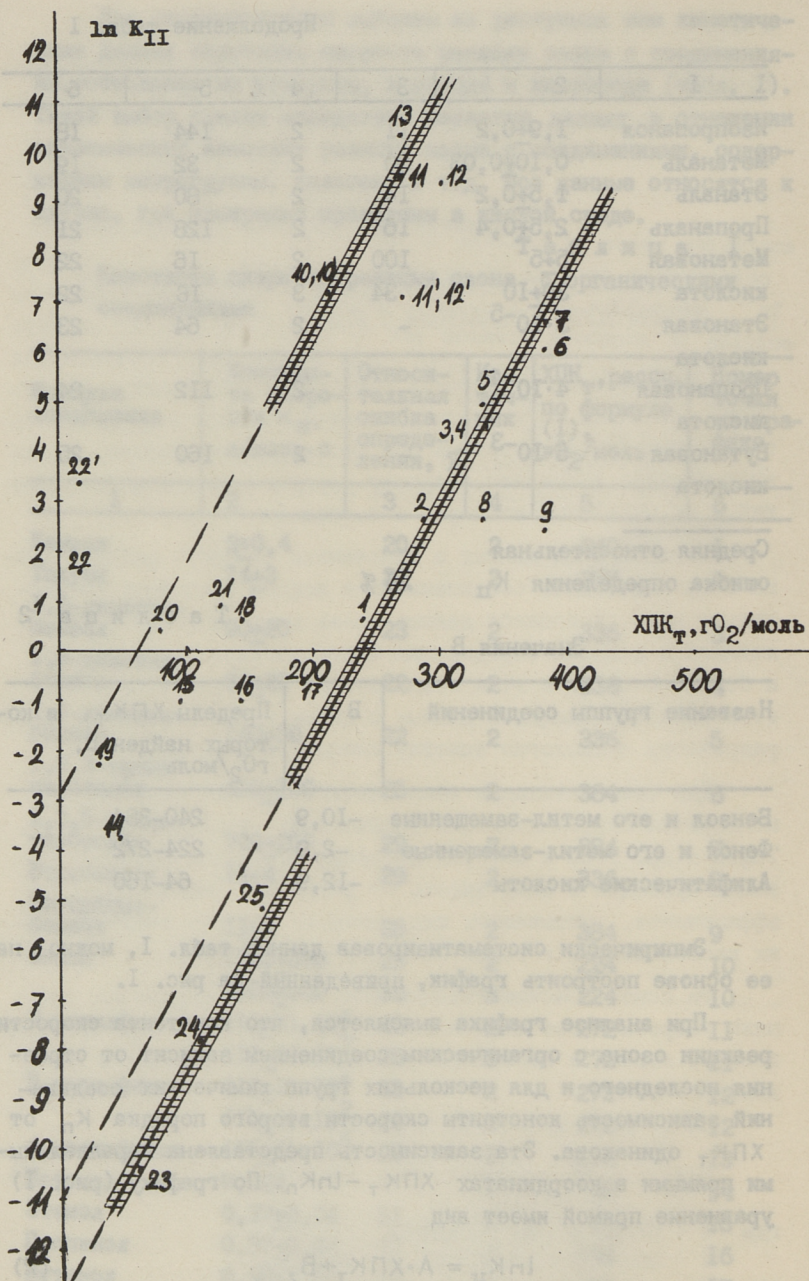


Рис. 1. Зависимость K_{II} от $XПК_T$.

где A - коэффициент, численное значение которого $0,046 \text{ моль/гО}_2$, общее для всех эмпирически систематизированных соединений;

B - коэффициент, численное значение которого зависит от характера группы соединений, которой вещество принадлежит.

Полученные из графика (рис. 1) значения B приведены в табл. 2.

Максимальная ошибка при расчете K_p по уравнению (2) в приведенных пределах XPK_T не превышает 50 % в сравнении с литературными данными. Такая погрешность невелика по сравнению с расхождениями данных разных исследователей, достигающими, например, для муравьиной кислоты расхождение в 6 раз, для орто- и мета-крезолов - более 10 раз (табл.1).

Заключение:

Из результатов систематизации кинетических данных по озонолizu некоторых органических соединений следует, что в пределах группы соединений с повышением XPK_T соединения повышается константа скорости его реакции с озоном. Для некоторых соединений логарифм константы скорости реакции с озоном является линейной функцией XPK_T .

Л и т е р а т у р а

1. П а н ч е н к о в Т.М., Л е б е д е в В.П. Химическая кинетика и катализ. - М.: Химия, 1976. - С. 220-226.

2. H o i g n e J., B a d e r H. Rate constants of reactions ozone with organic and inorganic compounds in water - 1 // Water Research. - 1983. - Vol. 17, N 2. - P. 173-197.

3. Озон и его реакции с органическими соединениями / Разумовский С.Д., Раковский С.К., Шагов Д.М., Заиков Г.Е. - София: Изд-во Болгарской АН, 1983. - С. 178.

S. Kamenev, V. Mikkal,
H. Loorits

Correlation between COD of Organic Compounds
and Rate Constant of Reaction with Ozone

Abstract

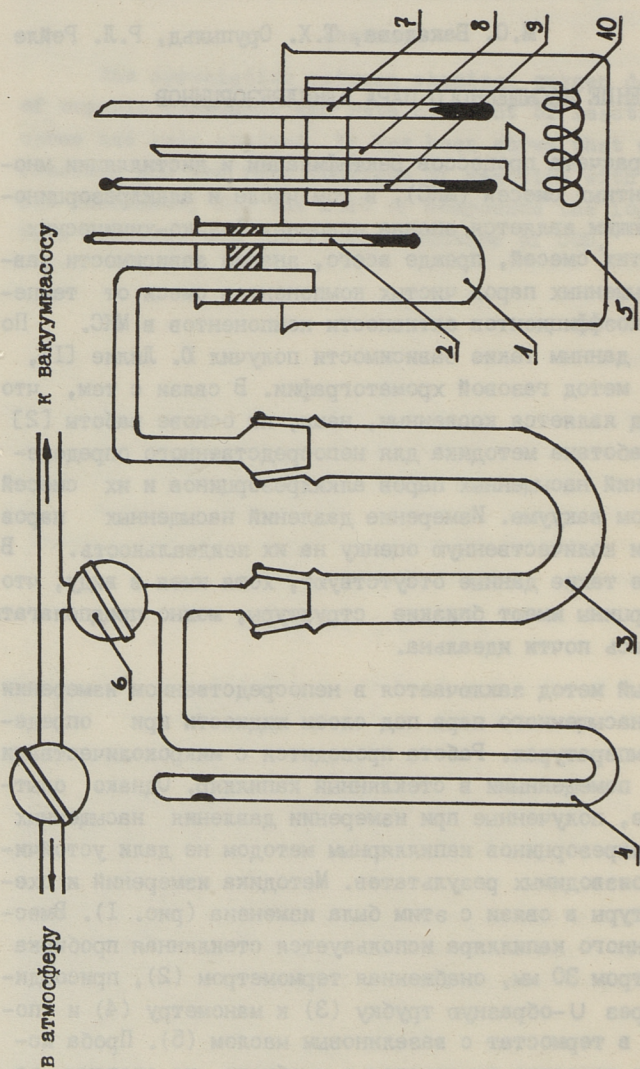
The correlation between chemical oxygen demand (COD) of organic compounds and rate constant of reaction with ozone has been studied. It has been shown that with increasing COD the rate constant of reaction with ozone had increased. For the most of compounds the logarithm of rate constant was the linear function of COD.

М.О. Бакалова, Т.Х. Орупыйльд, Р.Л. Рейле

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Для расчета процессов ректификации и дистилляции многокомпонентных смесей (МКС), в том числе и алкилрезорциновых, решающим является знание основных физико-химических свойств этих смесей, прежде всего, знание зависимости давления насыщенных паров чистых компонентов смеси от температуры и коэффициентов активности компонентов в МКС. По имеющимся данным такие зависимости получил Ю. Лилле [1], используя метод газовой хроматографии. В связи с тем, что этот метод является косвенным, нами, на основе работы [2] была разработана методика для непосредственного определения давлений насыщенных паров алкилрезорцинов и их смесей в умеренном вакууме. Измерение давлений насыщенных паров МКС дает и количественную оценку на их неидеальность. В литературе такие данные отсутствуют, хотя имея в виду, что алкилрезорцины имеют близкие структуры, можно предполагать, что их смесь почти идеальна.

Данный метод заключается в непосредственном измерении давления насыщенного пара под слоем жидкости при определенных температурах. Работа проводится с микроколичествами вещества, помещенными в стеклянный капилляр. Однако опытные данные, полученные при измерении давления насыщенных паров алкилрезорцинов капиллярным методом не дали устойчивых воспроизводимых результатов. Методика измерений и схема аппаратуры в связи с этим была изменена (рис. 1). Вместо стеклянного капилляра используется стеклянная пробирка (1) диаметром 30 мм, снабженная термометром (2), присоединенная через U-образную трубку (3) к манометру (4) и погруженная в термостат с вазелиновым маслом (5). Проба исследуемого вещества помещается в пробирку, из системы вакуумнасосом откачивается воздух, вещество расплавляется и



Рас. 1. Аппарат для определения давления пара.

1 — пробирка; 2, 7 — ртутный термометр; 3 — U-образная трубка; 4 — ртутный манометр; 5 — термостат; 6 — кран; 8 — мешалка; 9 — контактный термометр; 10 — нагревательная спираль.

нагревается до достижения постоянной температуры, что предполагает достижение равновесия между паровой и жидкой фазами при данном давлении. Затем закрывается кран (6), соединяющий систему с вакуумом и производится измерение уровня ртути в манометре посредством катетометра КМ-В-630. Далее изменяют давление и при достижении новой постоянной температуры изменяют вновь давление и т.д.

По вышеописанной методике проведены опыты с чистыми алкилрезорцинами и их смесями. В таблице I приведены опытные данные и расчетные данные давления паров алкилрезорцинов по Д. Лилле.

Т а б л и ц а I

Опытные и расчетные давления алкилрезорцинов
при различных температурах

Вещество	t, °C	Р опытное, мм рт.ст.			Р рассч. по данным Лилле мм рт.ст.
		I	II	ср.	
5-метилрезорцин (5-MP)	170	13,1	13,0	13,1	11,9
	180	18,2	18,8	18,5	18,3
	190	27,7	28,0	27,9	27,3
	200	39,4	39,9	39,7	39,9
2,5-диметилрезорцин (2,5-DMP)	170	17,7	17,9	17,8	18,5
	180	27,3	27,5	27,4	27,9
	190	41,4	41,1	41,3	41,0
	200	58,9	59,6	59,3	59,0
4,5-диметилрезорцин (4,5-DMP)	170	9,6	9,9	9,8	9,4
	180	14,2	14,0	14,1	13,9
	190	19,8	20,1	20,0	19,9
	200	28,0	28,2	28,1	27,7

Как видно из таблицы, параллельные опыты дают хорошо воспроизводимые результаты. По такой же методике проведены опыты с 2- и 3-компонентными смесями алкилрезорцинов. В таблице 2 приведены экспериментальные (параллельные опыты хорошо воспроизводимы) и расчетные данные по давлению паров смесей.

При расчете давления пара Р по выражению

$$P = \sum_{i=1}^n P_i^s x_i \quad (1)$$

давление паров P_i^s рассчитано по зависимостям Ю. Лилле [1], а при расчете давления паров P^* по уравнению

$$P^* = \sum_{i=1}^N P_i^s \gamma_i x_i \quad (2)$$

P_i^s рассчитан также, а коэффициенты активности компонентов γ_i рассчитаны по методу КНИФАК [3]. В обоих выражениях x_i — мольная доля компонента в смеси.

Т а б л и ц а 2

Давление паров МКС в зависимости от температуры

Смесь	t, °C	Р _{опытное} , мм рт.ст.			Р _{рассч.} опыт д.ч.в. мм рт.ст.	Р _{рассч.} (Лилле) $\gamma = 1$ мм рт. ст.	Р _{рассч.} Лилле+ КНИФАК мм рт. ст.
		I	II	ср.			
5МР+2,5ДМР	170	13,2	12,8	13,0	13,9	13,1	13,2
$x_1 = 0,817$	180	20,5	20,2	20,4	20,1	20,0	20,1
$x_2 = 0,183$	190	32,0	31,8	31,9	30,3	29,8	29,9
	200	46,1	46,0	46,1	43,8	43,4	43,5
5МР+4,5ДМР	170	11,6	11,2	11,4	12,4	11,5	11,5
$x_1 = 0,823$	180	16,9	17,1	17,0	17,7	17,4	17,5
$x_2 = 0,177$	190	25,9	25,6	25,8	26,5	26,0	26,0
	200	36,2	26,5	36,4	37,2	37,7	37,8
5МР+2,5ДМР+ + 4,5ДМР	170	13,0	13,1	13,0	13,4	12,6	12,7
	180	20,3	20,2	20,2	19,3	19,2	19,3
$x_1 = 0,701$	190	30,3	30,6	30,4	28,9	28,4	28,6
$x_2 = 0,159$	200	44,5	44,4	44,4	41,4	41,2	41,4
$x_3 = 0,140$							

Расчеты показали, что учет коэффициентов активности по КНИФАК не увеличивает совпадения с экспериментальными данными. При этом значения коэффициентов активности γ_i получены весьма близкими к 1. По данным таблицы 2 видно, что опытные и расчетные данные хорошо сходятся. Следовательно, для расчета равновесия алкилрезорциновых смесей с достаточной большой точностью можно использовать зависимости, полученные Ю. Лилле, и пренебречь при этом их неидеальностью.

Л и т е р а т у р а

1. К у н д е л ь Х.А., Л и л л е Ю.Э., К а й д а ш Н.Ю. Определение давления насыщенного пара алкилрезорцинов и их метиловых эфиров // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1975. - № 390. - С. 115.

2. G o u l d C., H o l z m a n C., N i e m a n n C. Determination of the vapour pressure of liquids on a milligram scale // Analytical Chemistry. - 1947. - Vol. 19.

3. F r e d e n s l u n d A., J o n e s R.L., P r a u s n i t z J. M. Group-contribution estimation of activity coefficient in nonideal liquid mixture // AJChEJ. - 1975. - Vol. 21, N 3.-P. 1086-1099.

M. Bakalova, T. Orupõld,
R. Reile

Vapour Pressure of Alkylresorcines

Abstract

In this paper the vapour pressure estimation problems of pure alkylresorcines and alkylresorcines mixtures in low pressures are discussed. The experimental apparatus and the method of experiments are described. The comparison of the experimental and the calculated vapour pressures data are presented. A good agreement in these data for pure components, binary and ternary mixtures is concluded.

ПЕРЕРАБОТКА ТРИХЛОРОЭТЕНОВЫХ ЭКСТРАКТОВ ХВОЙНОЙ ЗЕЛЕНИ НА БИОАКТИВНЫЕ ПРЕПАРАТЫ

В процессе лесозаготовительных работ получается большое количество отходов, прежде всего, остатки от крон срубленных деревьев – древесная зелень.

Медицинская и парфюмерная промышленность, а также животноводство заинтересованы в биоактивных препаратах, производимых из природных веществ, в частности, из хвойной зелени.

Установлено, что полезные вещества, содержащиеся в хвойной зелени, такие как витамины А, С, Е, В, В₂, каротиноиды, производные хлорофилла, фитол, β -ситостерин, органические кислоты и др. являются мощными средствами лечения многих болезней.

Промышленная технология производства биоактивных веществ из хвойной зелени была разработана в конце 50-х годов в Ленинградской лесотехнической академии им. С.М. Кирова (ЛТА) [1, 2]. Согласно технологии ЛТА биоактивные вещества выделяют из бензиновых экстрактов хвойной зелени (ХЗ). В настоящее время из них производят ряд биоактивных товарных продуктов, применяемых в медицинской, парфюмерной и пищевой промышленности.

Хлорофилло-каротиновая паста (ХКП) – производят путем экстракции хвойной зелени органическими растворителями, отгонки растворителя с последующим омылением полученных смолистых веществ (СВ) раствором едкого натра или триэтанол-амина.

Применяют в качестве добавки к парфюмерным продуктам (мыло, кремы, шампуни), для лечения кожных болезней, термических и химических ожогов, экзем и т.д. Биоактивные

свойства ХКП объясняются наличием в ней большого количества активных веществ – производных хлорофилла не менее 200 мг % и β -каротина не менее 15 мг %. ХКП может быть успешно использована также как кормовая добавка в животноводстве [3].

Хлорофиллин-натрия (ХН) – препарат, получаемый путем переработки бензиновых экстрактов ХЗ или СВ. Содержит более 15 % производных хлорофилла в пересчете на сухое вещество. Выпускают в виде пасты или спиртоводных растворов. Применяют при лечении атеросклероза, заболеваний крови (в том числе лейкопений и лейкоза), хронических язв и т.д.

Провитаминный-концентрат (ПВК) – представляет собой неомыляемые вещества хвои, получаемые в процессе выделения хлорофиллина натрия. ПВК содержит 0,5–0,6 % каротина, до 22 % фитола и других активных компонентов. Применяется как биоактивная добавка в косметические изделия и как витаминная подкормка в животноводстве.

Кроме вышеуказанных продуктов при переработке СВ получают еще бальзамическую пасту (БП) и хвойный воск (ХВ), которые используются в парфюмерно-косметических целях.

Как было отмечено, исходным сырьем для получения названных товарных продуктов являются бензиновые экстракты хвойной зелени.

В 1967–1977 гг. в Валгамааском лесхозе Министерства лесного хозяйства и охраны природы ЭССР был построен опытно-промышленный цех по производству ХКП и хвойно-лечебного экстракта (ХЛЭ). Но производство ХКП с применением бензина в качестве экстрагирующего растворителя (согласно технологии ЛТА) оказалось невозможным из-за несоответствия принятого монтажно-строительного решения и установленного оборудования нормам пожарной безопасности.

В 1971 году в химцехе Валгамааского лесхоза была внедрена новая усовершенствованная технология экстракции хвойной зелени трихлорэтаном (ТХЭ), разработанная на кафедре процессов и аппаратов химической промышленности ТПИ. В 1974 году метод экстракции хвои трихлорэтаном был успешно внедрен также в химцехе Тетеревского опытно-производственного лесозаготовительного хозяйства Украинской ССР.

Оказалось, что при использовании ТХЭ выход экстрактивных веществ в 1,5 раза выше, чем при экстракции бензином [4, 5] и получаемая ХКП более качественная по сравнению с продуктом бензиновой экстракции [3].

Дальнейшая разработка технологии переработки ТХЭ экстрактов с целью получения более ценных препаратов не проводилась. В настоящее время, однако, в связи с повышенным спросом на биоактивные препараты как хлорофиллин натрия, провитаминный концентрат и др., ставится задача увеличения выпуска этих продуктов на предприятиях лесохимической промышленности.

Для решения этой задачи в лабораториях кафедры процессов и аппаратов химической промышленности ТПИ были выполнены исследования применительно к условиям химического цеха Валгамааского лесхоззага.

Для использования смолистых веществ ТХЭ экстракции было предусмотрено 2 способа: либо использование прямо ТХЭ экстрактов для получения ХН и ПВК, либо растворение полученных смолистых веществ снова в бензине с последующей переработкой бензинового раствора СВ.

Лабораторные опыты по переработке ТХЭ растворов не увенчались успехом.

Полученные биоактивные препараты оказались низкого качества с посторонними примесями. Так содержание водорастворимых производных хлорофилла в ХН составило не более 6-7 % вместо положенных 15 % (15000 мг %) (по ГОСТ 56-33-78 на хлорофиллин натрия).

Бензиновый раствор СВ ТХЭ экстракции оказался более пригодным для получения биоактивных препаратов. В ходе лабораторных исследований были получены продукты хорошего качества [6].

Лабораторные опыты проводились порциями СВ ТХЭ экстракции от 500 до 1000 г в стеклянном 5-литровом реакторе, снабженном быстроходной пропеллерной мешалкой и обратным холодильником. Обогрев реактора проводился снаружи лампами накаливания мощностью 500 Вт. Объемное соотношение бензин (ВР-I):СВ составляло 3:1. В опытах использовались СВ хвойной зелени сосны, ели и их смеси из производственных пар-

тий, полученных в химцехе Валгамааского лесхозага весной 1983 года. Даже в нагретом состоянии смолистые вещества ТХЭ экстракции полностью не растворялись в бензине. Количество нерастворимого остатка составляло около 20 %. Содержание производных хлорофилла в остатке было около 600–800 мг %, и он с успехом может использоваться в производстве ХКП.

Из бензинового раствора СВ после охлаждения выпадали воска в количестве 10–15 % от исходной массы СВ, которые после отгонки из них бензина являются товарным продуктом.

Бензиновый раствор после удаления восков подвергался омылению 40 % раствором едкого натра. Омыление проводилось при интенсивном перемешивании и нагреве до 80 °С. При этой же температуре проводилось и разделение бензиновой фазы от водной, содержащей омыленные продукты. Из бензинового слоя после отгонки бензина был получен витаминный концентрат.

Для выделения хлорофиллина-сырца водный (щелочной) слой омыленных веществ СВ подвергался разложению 20%-ным раствором серной кислоты в присутствии бензина при температуре около 80 °С и интенсивном перемешивании.

После отстаивания смеси образовались три слоя: верхний – бензиновый раствор жирных и смоляных кислот, средний – суспензия хлорофиллина-сырца и нижний – водный солевой раствор.

Из бензинового раствора после отгонки бензина получают бальзамическую пасту (БП), которую смешивают с ХКП и используют как самостоятельный товарный продукт. Хлорофиллин-сырец после дополнительной обработки (многократная промывка бензином, водой и продувка водяным паром) нейтрализуют спиртовым раствором соды. В зависимости от количества спирта получают спиртовый раствор или пастообразный хлорофиллин натрия с содержанием не менее 15000 мг % активного вещества (в пересчете на сухое вещество).

Учитывая влажность хлорофиллина-сырца, потери при дополнительной очистке и количество соды при нейтрализации (200 г на 1 кг хлорофиллина-сырца), выход сухого товарного хлорофиллина натрия из сырца около 1:1.

Результаты некоторых проведенных опытов сведены в таблицу I.

Т а б л и ц а I

Результаты лабораторных исследований получения биоактивных препаратов из смолистых веществ ТХЭ экстракции

Показатель	Опыты		Метод испытания
	I	2	
Количество бензина, л	3,0	3,0	
Смолистые вещества, кг	1,0	1,0	ГОСТ 21802-76
Хвойная зелень	ели	сосны и ели	
Выход продуктов:			
- хлорофиллина-сырца			
(сух.вещ.), г	26,17	21,59	
на I т ХЗ, кг	1,046	0,864	
содержание хлорофиллина, мг %	15122	17394	ОСТ 56-33-78
- провитаминный концентрат (сух.вещ.), г	187,7	186,9	
на I т ХЗ, кг	7,5	7,48	
содержание каротина, мг %	225,0	210,7	ОСТ 56-33-78
- бальзамическая паста, г	269,5	262,0	
на I т ХЗ, кг	10,8	10,5	
- воск хвойный, г	140,7	103,6	
на I т ХЗ, кг	5,63	4,14	

Как видно из данных таблицы I, выход сухого хлорофиллина-сырца из I кг СВ ТХЭ экстракции составляет 21-26 г с содержанием растворимых производных хлорофилла более 15 % (1500 мг %), что вполне соответствует требованиям ОСТ 56-33-78.

В условиях Валгамааского лесхоззага выход СВ ТХЭ экстракции из I т хвойных лапок составляет до 40 кг, таким образом, из I т ХЗ выход хлорофиллина сырца, а также хлорофиллина натрия около I кг. По данным действующих лесохимических предприятий [2], производящих экстракцию хвойной зелени бензином с последующим получением хлорофилли-

на натрия по технологии ЛТА, из I т ХЗ получают I30 - I70 г хлорофиллина натрия.

Таким образом, результаты настоящей работы говорят о возможности увеличения выхода ценного (3000 руб. за кг) хлорофиллина натрия в 5-6 раз по сравнению с выходом его по известной технологии.

Значительное увеличение выхода ХН в продуктах переработки СВ ТХЭ экстракции объясняется рядом причин.

Во-первых, содержание самих производных хлорофилла и каротина в СВ ТХЭ экстракции значительно больше, чем в бензиновых экстрактах. Объясняется это большей растворимостью зеленых и желтых пигментов ХЗ в хлорорганических растворителях по сравнению с их растворимостью в бензине [7].

Во-вторых, при опылении СВ использовались более концентрированные растворы СВ (до 30 %). Как известно [2], по применяемой на лесохимических предприятиях технологии в производстве хлорофиллина натрия применяется бензиновый экстракт сразу после экстракции хвойной лапки, т.е. содержание СВ в бензине не более 3-5 %.

При использовании концентрированных растворов СВ уменьшается соотношение бензиновой и водной фаз примерно в 10 раз, что способствует более эффективному контакту между растворенными в бензине СВ и раствором едкого натра, тем самым обеспечивая более глубокое омыление СВ и выделение производных хлорофилла.

Нельзя не отметить, что применение более концентрированных растворов позволяет уменьшить расход бензина и объемы технологической аппаратуры (в 10 раз) при переработке СВ на биоактивные вещества.

В-третьих, обработка растворов СВ раствором едкого натра осуществляется в реакторе с быстроходной мешалкой в отличие от существующих предприятий по комплексной переработке хвойной зелени, где реакторы омыления снабжены тихоходными якорными мешалками, не обеспечивающими достаточного хорошего контакта между бензином и щелочным раствором.

СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ

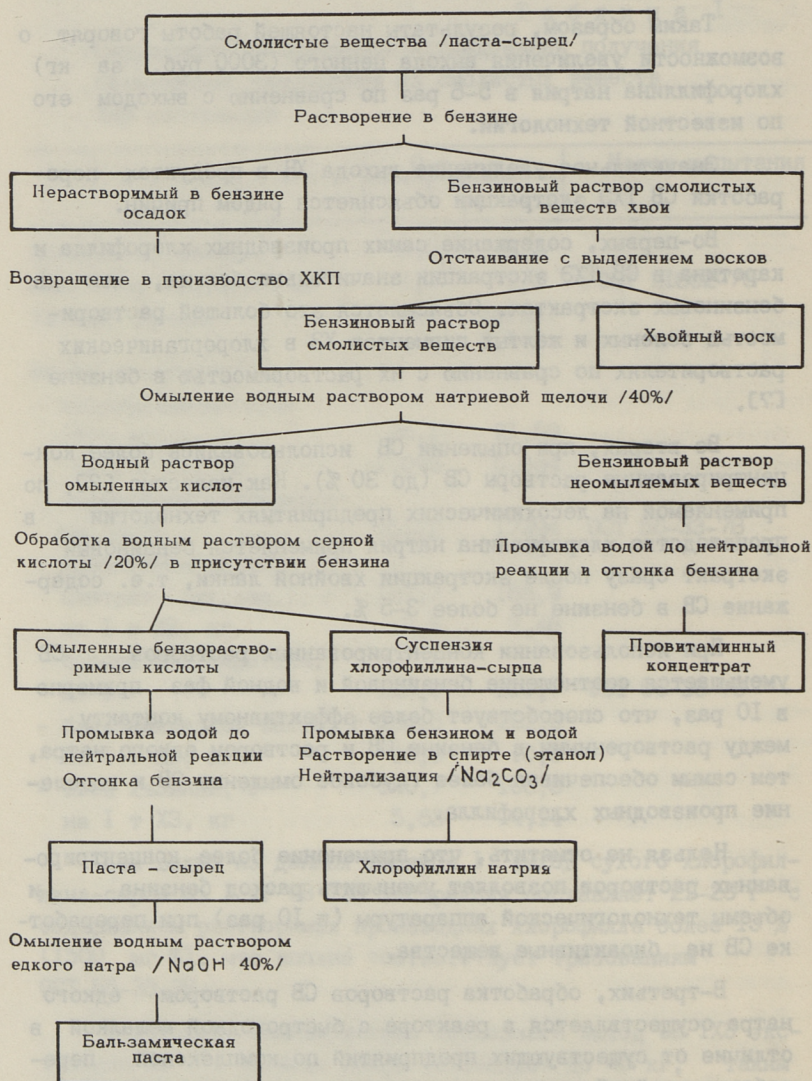


Рис. 1. Схема разделения смолистых веществ трихлорэтановой экстракции на биоактивные вещества.

На рисунке I представлена принципиальная схема разделения бензинового раствора СВ ТХЭ экстракции на биоактивные вещества.

На основе настоящих укрупненных лабораторных исследований созданы технологический регламент и совместно с СКБ Эстонского лесного института техно-рабочий проект производства хлорофиллина натрия, провитаминального концентрата, бальзамической пасты и хвойного воска из смолистых веществ трихлорэтановой экстракции хвойной зелени в условиях химического цеха Валгамааского лесхоззага.

В ы в о д ы

В результате проведенных исследований показано, что из смолистых веществ трихлорэтановой экстракции хвойной зелени можно выделять биоактивные вещества, в том числе и производные хлорофилла с выходом, значительно превышающим выход хлорофиллина натрия, получаемого из смолистых веществ бензиновой экстракции по общеизвестной технологии. Разработаны технологический регламент и техно-рабочий проект переработки смолистых веществ трихлорэтановой экстракции на биоактивные препараты.

Л и т е р а т у р а

1. Солодкий Ф.Т., Агранат А.А. Производство хвойной хлорофилло-каротиновой пасты. - М.-Л.: Гослесбумиздат, 1956. - 31 с.

2. Ягодин В.И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. - 224 с.

3. Хлорофилло-каротиновая паста трихлорэтиленовой экстракции - новая кормовая добавка для стимуляции роста и продуктивности сельскохозяйственных животных и птиц. Инф. письмо Украинской сельскохозяйственной академии. - Киев. - 1981. - 6 с.

4. А.с, № 342628 (СССР). Способ получения хлорофилло-каротиновой пасты. / Э.Г. Уус, Э.К. Сийрде, В.И. Каптен, И.А. Кеэров, Л.М. Пикков, Э.Н. Теаро. М. кл. А61К 15/12 от 06.01.71. Бюл. № 20. 1972.

5. Уус Э.Г., Сийрде Э.К., Теаро Э.Н., Пикков Л.М. Экстракция древесной зелени хвойных пород трихлорэтиленом // Сб. ст. по химии и химической технологии X IV // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1977. - № 418. - С. 21-26.

6. А.с. № 1202590 (СССР). Способ получения хлорофиллина натрия. / Уус Э.Г., Теаро Э.Н., Сийрде Э.К., Стрижак В.И., Семенова О.Г., Каптен В.И., Аугас Р.П., Кеэров И.А., Ланд В.Я. М. кл. А61К 35/78 от 06.04.84. Бюл. № 1. 1986.

7. Малютина Л.А., Ушова Е.В., Вydroв В.А. Экстракция биоактивных веществ дефлегмационным методом с высушиванием древесной зелени парами растворителя // Гидролизная и лесохимическая промышленность. - 1982. - № 3. - С. 16-17.

E. Uus, E. Tearo

Separation of Trichloroethylene Extracts of
Coniferous Wood Greens into Bioactive Preparations

Abstract

A new method of production of bioactive preparations for pharmaceutical and medical industry has been developed.

Trichloroethylene extracts of fur or pine needles, after distillation of the solvent, were dissolved in extraction gasoline and then treated with 40 % solution of NaOH. From the alkali solution derivatives of chlorophyll can be separated and by means of their neutralization with soda solutions in diluted ethyl alcohol an effective bioactive preparation - sodium chlorophyllene produced.

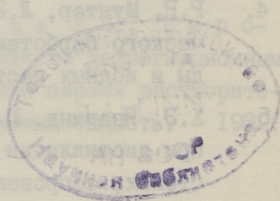
The fraction of unsaponificated substances of extract is used as a bioactive provitamin concentrate.

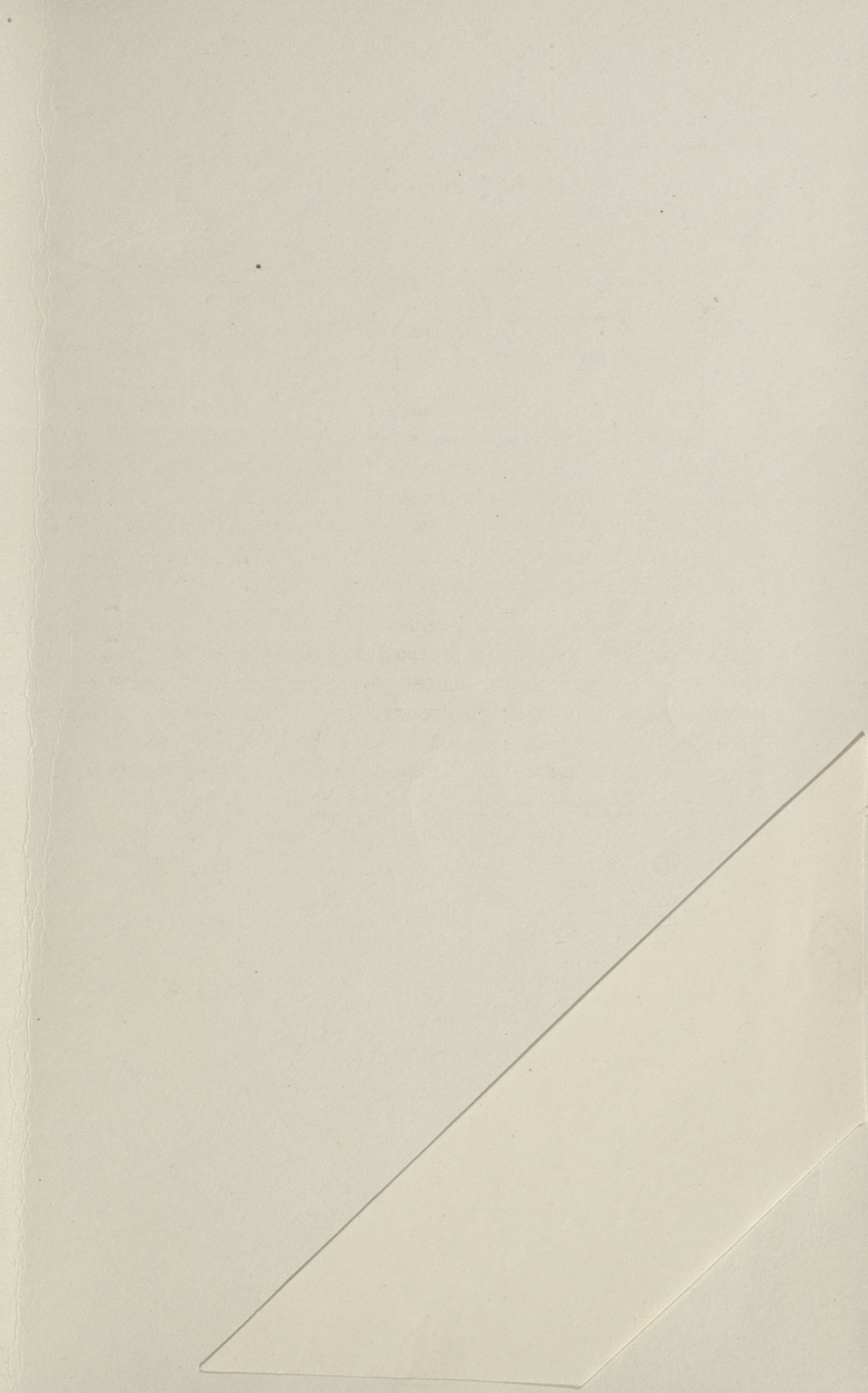
As far as the economic aspects of the above mentioned process are concerned the yield of sodium chlorophyllene is 4 - 5 times as much as that from the well-known processes at the present time.

С о д е р ж а н и е

I.	Л.М. Пикков. Анализ процессов образования дисперсных систем на основе термодинамических критериев..	3
2.	А.К. Вийроя. Метод решения систем нелинейных уравнений..	12
3.	Л.М. Пикков, Л.П. Роосимельдер. Оптимизация процесса обогащения воды воздухом при повышенном давлении.....	18
4.	Р.Р. Мунтер, Л.Э. Сарв. Моделирование полупериодического барботажного реактора для озонирования воды и водных растворов.....	27
5.	Х.Э. Йоаранд, Ю.И. Каллас. Тепло- и массоотдача при дистилляции в многокомпонентных двухфазных системах, сопровождаемая гомогенной химической реакцией.....	39
6.	Х.Э. Йоаранд. Расчет кинетики процесса дистилляции в противоточных барботажных аппаратах. Сообщение II	49
7.	И.А. Каменев. Экспериментальное исследование дистилляции многокомпонентных смесей с перегретым водяным паром.....	60
8.	И.А. Каменев, Ю.И. Каллас. Метод расчета пленочной дистилляции многокомпонентных смесей.....	64
9.	С.В. Прейс, Р.Р. Мунтер, Э.К. Сийрде. Использование химического потребления кислорода (ХПК) в качестве кинетического параметра озонирования сточных вод.....	76
10.	С.В. Прейс, М.Н. Коэль. Озонирование трудноокисляемых органических веществ в воде при различных значениях pH среды..	84
11.	Е.Э. Теаро, Х.А. Лооритс, В.Я. Миккал. Известкование сточных вод химической промышленности.....	94
12.	С.В. Каменев, М.Н. Коэль. Озонирование водных растворов анилина.....	103

13. С.Б. Каменев, В.Я. Миккал, Х.А. Лооритс. За-
висимость константы скорости реакции некото-
рых органических соединений с озоном от их
ХПК III
14. М.О. Бакалова, Т.Х. Орупыльд, Р.Л. Рейле. Дав-
ление насыщенного пара алкилрезорцинов..... II7
15. Э.Г. Уус, Э.Н. Теаро. Переработка трихлорозе-
новых экстрактов хвойной зелени на биоактивные
препараты..... I22





руб. 1.30