

На правах рукописи

Лактионова Елена Александровна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕКТИФИКАЦИИ
ФОРМАЛИНА-СЫРЦА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2004

**Работа выполнена на кафедре общей химической технологии
Томского политехнического университета**

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Косинцев В.И.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Кравцов А.В.

кандидат технических наук, доцент

Дядик В.Ф.

Ведущая организация:

Алтайский государственный
технический университет
им. И.И. Ползунова

Защита состоится 27 апреля 2004 г. в 14³⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом
университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 25 марта 2004 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета, к.т.н.

Петровская Т.С.

Актуальность работы.

Экономическая эффективность любого промышленного производства зависит от количества и качества целевого продукта.

В течение последних лет потребление формальдегида в США и Европе растет на 2,5%, а в Азии на 4-7% в год. По прогнозам на ближайшее десятилетие рост его потребления в Европе достигнет 4-5% в год [1].

Наибольшее распространение получил продукт, содержащий 35-37% формальдегида и 6-11% метанола, - формалин.

На заключительной стадии промышленного производства формалина используются массообменные процессы (абсорбция и ректификация). В данном производстве их отличительной особенностью является многокомпонентность технологических потоков и химические реакции, сопровождающие массообмен.

Указанные факторы наряду с высокой пожаро-, взрывоопасностью производства существенно осложняют экспериментальный подбор оптимального технологического режима, и, следовательно, повышение его экономической эффективности.

Достойной альтернативой как с точки зрения экологической безопасности, так и с точки зрения экономии времени и финансовых вложений является создание и использование моделирующих компьютерных систем, ориентированных на прогнозирование и повышение эффективности функционирования промышленного производства товарного формалина.

В связи с вышесказанным создание математической модели ректификации формалина-сырца с учетом специфики производства (многокомпонентности и химических превращений) представляется весьма актуальным.

Результаты работы, положенные в основу диссертации, использованы при выполнении хоздоговора № 5-51/2000 с ТНХЗ, г. Томск.

Цель работы

Целью работы является разработка математической модели ректификации формалина-сырца, которая позволит получать профиль концентраций разделяемых веществ в колонне и проводить численный анализ эффективности проведения процесса в зависимости от состава формалина-сырца и условий проведения процесса.

Научная новизна

- Разработана математическая модель ректификации формалина-сырца на основе законов парожидкостного равновесия в растворах с химическими превращениями.
- Показано, что при промышленной ректификации система формальдегид –

метанол – вода (Ф-М-В) состоит как минимум из четырех компонентов: воды, метанола, метиленгликоля и гемиформалья метанола.

- Сформулированы допущения, позволяющие представить многокомпонентную систему с химическими реакциями как псевдобинарную.
- Разработаны алгоритмы перехода от состава и расхода многокомпонентной смеси к составу и расходу псевдобинарной системы Ф-М-В.
- Впервые проведен численный анализ эффективности разделения компонентов технологических потоков и установлены интервалы изменения межтарельчатого уноса по высоте колонны при различных значениях технологических параметров ректификации формалина-сырца.

Практическая ценность

Разработанная математическая модель позволяет проводить численный анализ эффективности разделения компонентов технологических потоков при различных режимах работы массообменной колонны и при изменении состава формалина-сырца. С использованием разработанной модели для регламентных условий производства товарного формалина получены профили температур, концентраций и давлений по высоте колонны, установлены диапазоны изменения эффективности контактного устройства. Для повышения эффективности протекания процесса обоснована целесообразность замены действующих контактных устройств на основании численных значений межтарельчатого уноса по высоте колонны.

Реализация результатов исследования

Результаты исследования нашли применение на ТНХЗ в разрабатываемом в рамках хоздоговора № 5-51/2000 тренажере для обучения и повышения квалификации персонала завода «ФиКС» (формалина и карбамидных смол).

Апробация работы

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований обсуждались и получили признание на Областной студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в 21 веке»/г. Томск, 2000г.; Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2000»/г.Москва, 2000г.; Первой Всероссийской научной internet-конференции «Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках»/г.Тамбов, 2001г.; Второй международной научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии»/г. Уфа, 2001г.; The Sixth Russian-Korean International Symposium on Science and Technology, KORUS-2002/ Novosibirsk, Novosibirsk State Technical University, 2002; V Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение»/г. Пенза, 2003г.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы. Работа изложена на 179 страницах машинописного текста и содержит 57 рисунков и 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и основные задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе

- Выполнен анализ литературных данных по процессам получения товарного формалина и влиянию давления на эффективность их проведения.
- Рассмотрены основные принципы составления математических моделей массообменных процессов. Определены ключевые составляющие информационной базы, необходимой для успешного математического описания любого массообменного процесса. Проведен анализ моделей процесса ректификации.
- Проанализированы существующие методы расчета коэффициентов активности многокомпонентных систем.

Во второй главе

- Проанализированы положения, идеи и допущения, заложенные в основу математического описания, приведенного в литературе, фазового равновесия в водно-метанольном растворе формальдегида. Выявлено, что в большинстве работ, посвященных описанию фазового равновесия в растворах с химическими реакциями, ключевой проблемой является определение равновесного состава.
- Проанализированы результаты исследований, посвященных химическим превращениям в системах формальдегид – метанол (Ф-М), формальдегид – вода (Ф-В) и формальдегид – метанол – вода (Ф-М-В); сформирован полный перечень возможных в жидкофазной системе Ф-М-В химических превращений и соответствующих им соединений, в числе которых мономерный формальдегид; полиоксиметиленгидраты ($n \leq 100$); триоксан; тетраоксан; метанол; полиоксиметиленсольваты; метилаль; муравьиная кислота.
- Выполнен анализ схем реакций в системе Ф-М и Ф-В. Установлено, что полная аналогия между схемами реакций в указанных бинарных системах отсутствует.

Схемы взаимодействия формальдегида с водой и метанолом

система $CH_2O - H_2O$	система $CH_2O - CH_3OH$
$F + A \leftrightarrow FA$	$F + \dot{I} \leftrightarrow F\dot{I}$
$FA + FA \leftrightarrow F_2A + A$	$F + F\dot{I} \leftrightarrow F_2\dot{I}$
$F_2A + FA \leftrightarrow F_3A + A$	$F + F_2\dot{I} \leftrightarrow F_3\dot{I}$
$F_{m-1}A + FA \leftrightarrow F_mA + A$	$F + F_{n-1}\dot{I} \leftrightarrow F_n\dot{I}$

Сопоставление схем (табл.1) показало, что в системе Ф-М ($CH_2O - CH_3OH$), в отличие от системы Ф-В ($CH_2O - H_2O$), продукты реакций полимеризации вступают во взаимодействие с молекулами формальдегида, а не продуктами его реакции с растворителем. Таким образом, увеличение длины полимерной цепочки в системе Ф-М происходит иначе, чем в системе Ф-В. Поскольку разработанная ранее математическая модель фазового равновесия в системе Ф-М-В, учитывающая реакции полимеризации, предполагает полную аналогию между схемами реакций в представленных выше бинарных растворах, разработка математического описания фазового равновесия в системе Ф-М-В остается актуальной и в настоящее время.

- Выявлены основные проблемы, затрудняющие оценку адекватности математического описания фазового равновесия в системе Ф-М-В, а именно: необходимость качественного и количественного определения компонентного состава раствора; выбор наиболее значимых реакций и их продуктов; противоречивость результатов экспериментального исследования парожидкостного равновесия в системе Ф-М-В различными авторами.

- Предпринята попытка применить принципы теории ассоциированных растворов (ТАР) [2] к данной системе. На примере реакций (1), (2), (3), вероятность протекания которых в системе Ф-М-В наибольшая, проиллюстрированы выводы из ТАР:

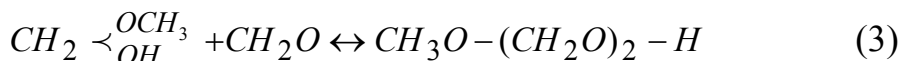


Таблица 2

Обозначения исходных веществ

«исходное» вещество	Обозначение	
	стехиометр.	Мономерный
Формальдегид	F	F_1
Вода	A	A_1
Метанол	M	M_1

здесь $CH_2(OH)_2 - FA$; $CH_2 \overset{OCH_3}{\underset{OH}{\curvearrowright}} - FM$; $CH_3O - (CH_2O)_2 - H - FFM$.

Каждый исходный, стехиометрический компонент (A, B, C) расходуется на образование мономера и ассоциата, т.е.:



В соответствии с ТАР получен общий вид компонентного состава системы Ф-М-В: $M^{free}, FM, A^{free}, FA, F^{free}$. На основе этого перечня определен набор функциональных групп (CH_2, CH_3, OH, O (простые эфиры), $H_2O, HCOOH$), влияющих на коэффициенты активности формальдегида, метанола и воды в соответствии с теорией групповых вкладов *UNIFAC*. Выполнен расчет коэффициентов активности. Сравнение полученных результатов с экспериментом свидетельствуют о необходимости учета продуктов химических превращений при расчете коэффициентов активности.

В третьей главе

- представлен метод описания процесса ректификации «от тарелки к тарелке» [3], исходными данными для которого выступают следующие:

1. Число тарелок в колонне N .
2. Номер тарелки питания f .
3. Количество питания F и состав питания в жидкой X_f и паровой Y_f фазе.
4. Количество отбираемого дистиллята D .
5. Флегмовое число R .
6. Эффективность тарелки E .
7. Коэффициенты активности и давления насыщенных паров компонентов смеси.
8. Давление в колонне: вверху P , в кубе P_1 , на входе P_2 .

Основные допущения модели:

1. Питание подается в жидком виде при температуре кипения.
2. Как в укрепляющей, так и в исчерпывающей секциях колонны расходы потоков жидкости постоянны и различаются между собой на величину расхода питания.
3. Расход потока пара в исчерпывающей и укрепляющей частях колонны один и тот же.
4. Давление по высоте колонны не изменяется.
5. Колонна снабжена парциальным дефлегматором.
6. Кипятильник работает как полный испаритель.
7. Массопередача на тарелках колонны эквимолярная.
8. В зоне массообмена на тарелке осуществляется полное вытеснение по пару.
9. Неидеальность перемешивания жидкости на тарелке учтена коэффициентом эффективности тарелки.

Основные уравнения модели:

- концентрация компонента j на первой тарелке (мольные доли) в жидкой фазе:

$$x_{1,j} = \frac{G \cdot y_{0,j} + W \cdot x_{W,j}}{F + \Phi} \quad (7)$$

- концентрация компонента j в жидкой фазе:
 - на тарелке i исчерпывающей части ($i \in [2, m]$):

$$x_{i,j} = \frac{G \cdot y_{i-1,j} + W \cdot x_{W,j}}{F + \Phi} \quad (8)$$

- на тарелке i укрепляющей части ($i \in [m+1, n]$):

$$x_i = \frac{\Phi x_p + W x_w + G y_{i-1}}{\Phi + F} \quad (9)$$

- концентрация компонента j в паровой фазе на тарелке i колонны:

$$y_{i,j} = y_{i-1,j} + E \cdot \left(\gamma_{i,j} \frac{P_{i,j}^0}{P} \cdot x_{i,j} - y_{i-1,j} \right) \quad (10)$$

- коэффициент активности компонента j на тарелке i колонны:

$$\gamma_{i,j} = \frac{P \cdot y_{i,j}}{P_{i,j}^0 \cdot x_{i,j}} \quad (11)$$

- Доказано, что при разработке математической модели ректификации формалина-сырца описанию распределения метанола в паровой и жидкой фазах по высоте колонны должно быть отведено основное внимание. На основании обобщенного вида компонентного состава данной системы, вытекающего из уравнений (4), (5), (6), и температур кипения растворов формальдегида показано, что низкокипящим, компонентом (НК) данного раствора является метанол i^{free} .

- На основании экспериментальных данных, приведенных в литературе, сделано допущение об отсутствии молекул формальдегида F^{free} в жидкой фазе. На основании вышеизложенного при моделировании ректификации целесообразно рассматривать систему Ф-М-В как псевдобинарную, в которой компонентом являются FM, A^{free}, FA .

- Для расчета коэффициента активности НК псевдобинарной системы использовано уравнение вида (21), в качестве давления насыщенного пара ВК берется $D_{i,2}^0$, поскольку в целом ряде работ, посвященных экспериментальному изучению парожидкостного равновесия в системе Ф-М-В, допущение об отсутствии паров формальдегида и продуктов реакции в паровой фазе признано уместным:

$$\gamma_{НК} = \frac{P}{P_{CH_3OH}^0 \cdot x_{CH_3OH} + P_{H_2O}^0 (1 - x_{CH_3OH})} \quad (12)$$

- На основе констант равновесия реакций разработан алгоритм расчета составов и расходов псевдобинарных потоков.



Основные уравнения алгоритма расчета составов:

1. Определение числа молей FA n_{FA} :

$$\begin{aligned} x_F - 8,56 \\ n_{FA} - 7,56 \end{aligned}$$

здесь x_F - аналитическая концентрация формальдегида (% мол.)

2. Определение числа молей FM n_{FM} :

$$\begin{aligned} x_F - 8,56 \\ n_{FM} - 1 \end{aligned}$$

3. Расчет числа молей A^{free} как остатка от исходного (аналитического) содержания воды (на 100 моль раствора):

$$n_{A^{free}} = x_A - n_{FA} \quad (15)$$

4. Расчет числа молей M^{free} как остатка от исходного (аналитического) содержания метанола (на 100 моль раствора):

$$n_{M^{free}} = x_M - n_{FM} \quad (16)$$

5. Определение мольных долей x_{FA} , x_{FM} , $x_{A^{free}}$, $x_{M^{free}}$:

$$\begin{aligned} \sum_i n_i - 100\% \\ n_i - x_i \end{aligned}$$

где i - FA , FM , A^{free} , M^{free}

6. Определение мольных долей A^{free} ($x_{A^{free}}^{ps}$) и M^{free} ($x_{M^{free}}^{ps}$) как компонентов псевдобинарной системы:

$$\text{- суммирование } x_{M^{free}} \text{ и } x_{A^{free}}: \sum = x_{A^{free}} + x_{M^{free}}$$

- решение пропорции:

$$\sum x_j - x_j^{ps} = 100\%$$

здесь $j - A^{free}, M^{free}$.

Основные уравнения алгоритма расчета расходов (кмоль/ч) псевдобинарных:

1. расчет массовых долей $FA, FM, A^{free}, M^{free}$:

$$\bar{x}_j = \frac{Mr_j \cdot x_j}{\sum_j Mr_j \cdot x_j} \quad (17)$$

здесь $j \equiv FA, FM, A^{free}, M^{free}$

2. Расчет расходов потоков «по веществу» G_j , кг/ч:

$$G_j = \bar{x}_j \cdot G \quad (18)$$

здесь G - расход технологического потока, кг/ч;

3. Расчет расходов псевдобинарных потоков G' , кмоль/ч:

$$G' = \sum_j (G_j / Mr_j) \quad (19)$$

здесь $j \equiv A^{free}, M^{free}$.

- На основе уравнений гидравлического расчета контактного устройства сформирована последовательность расчетов эффективности тарелки.

Алгоритм расчета величины межтарельчатого уноса:

1. Определение расхода пара G по колонне, кг/с:

$$G = D(R + 1) \quad (20)$$

2. Расчет объемных нагрузок колонны по пару V_v и жидкости V_a :

$$V_v = G / \rho_n \quad (21)$$

$$V_{жс} = L / \rho_{жс} \quad (22)$$

3. Расчет свободного сечения колонны $S_K, м^2$:

$$S_K = \pi D_K^2 / 4 \quad (23)$$

4. Расчет скорости пара w в сечении колонны, м/с;

$$w = \frac{G}{\rho_n \cdot S_K} \quad (24)$$

5. Расчет фактора паровой нагрузки F , $\frac{\text{кг}^{0,5}}{\text{м}^{0,5} \cdot \text{с}}$:

$$F = w \cdot \sqrt{\rho_n} \quad (25)$$

6. Расчет поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{жс}$, мН/м ;

7. Расчет удельной нагрузки на единицу длины периметра слива

$$L_{V_2}, \frac{\text{м}^3}{\text{м} \cdot \text{с}}: \quad L_{V_2} = \frac{L}{\rho_{жс} \cdot l_2} \quad (26)$$

8. Расчет подпора жидкости над сливным порогом h_1 , м :

$$h_1 = 1,44(L_{V_2})^{2/3} \quad L_{V_2} < 0,017 \quad (27)$$

$$h_1 = 0,667(L_{V_2})^{2/3} \quad L_{V_2} \geq 0,017 \quad (28)$$

9. Расчет высоты газожидкостного слоя h_2 (для колпачковых тарелок):

$$h_2 = h_6 \frac{1000}{\rho_{жс}} + h_3 + h_4 \quad (29)$$

10. Расчет высоты сливного порога h_7 :

$$h_7 = h_2 - h_1 \quad (30)$$

11. Расчет динамической глубины барботажа h_6 :

$$h_6 = (h_7 + h_1 + \frac{\Delta}{2} - \frac{h_3}{2} - h_4) \frac{\rho_{жс}}{1000}, \quad (31)$$

$$\text{здесь } \Delta = 0,004 \cdot m(2,2 - F) \cdot (36 \cdot L_{V_2})^{8 \cdot h_7} \quad (32)$$

12. Расчет высоты сепарационного пространства H_c , м :

$$H_c = H_{mm} - 2,5 \cdot \frac{h_6}{K_5} - 0,075 \quad (33)$$

13. Расчет межтарельчатого уноса e , кг/кг :

$$e = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{\sigma_{жс}} \left(\frac{w}{H_c} \right)^{3,2} \quad (34)$$

Диапазон изменения A может быть установлен на основании (35):

$$e_{opt} = (0,1 \div 0,3) \left[\frac{L}{EG} \right] \quad (35)$$

В четвертой главе

- Представлено описание технологической схемы заключительного этапа производства товарного формалина. Определены границы интервалов изменения аналитических концентраций, температуры и давления:

Температура: в кубе колонны $(85 - 95)^{\circ}C$; вверху $(40 - 50)^{\circ}C$;

в укрепляющей части $(60 - 70)^{\circ}C$; в исчерпывающей части $(70 - 80)^{\circ}C$;

давление: в кубе колонны $(-0,22 \div -0,41) \frac{кгс}{см^2}$; вверху $(-0,39 \div -0,61) \frac{кгс}{см^2}$

На основе представленных параметров процесса определены исходные данные к модели:

- $R=1$;
- расход отбираемого дистиллята P (численно равно расходу метанола-ректификата) - 4353,15 кг/ч;
- расход питания – 19353,15 кг/ч;
- расход кубового остатка – 15000 кг/ч;
- мольные доли формальдегида, метанола и воды (по данным табл. 3,4,5)
- число тарелок в колонне – 70;
- номер тарелки питания – 34;
- давление вверху колонны 59758,39 Па;
- давление в кубе колонны 76380,9 Па;
- давление на входе в колонну 67983 Па;

- при расчете эффективности тарелки:
 - диаметр колонны $D_k = 2,8$ м;
 - периметр слива $l_2 = 2,075$ м [5];
 - расстояние между тарелками $H_{mm} = 0,5$ м (принято для колонн $D > 0,8$ м [4]. Для колонн с $D > 0,8$ м $H^{max}_{mm} = 0,6$ м, $H^{min}_{mm} = 0,4$ м [5]);
 - относительное сечение перелива $s_2 = 10,8$ % [4];
 - число рядов колпачков на тарелке $m = 14$ [4] (зависит от диаметра колонны);
 - коэффициент вспениваемости $K_5 = 0,9$ (зависит от типа разделяемой системы, принят равным [5]);
 - глубина барботажа $h_6 = 0,03$ м [5] (поскольку колпачковые тарелки находятся в вакуумной колонне);
 - высота прорези капсульного колпачка $h_3 = 0,02$ м [4] (для тарелок диаметром до 3,4 м);
 - зазор колпачка $h_4 = 0$ [5], поскольку разделяемая среда не содержит загрязнений.

Таблица 3

Компонентный состав формалина-сырца

Массовая доля		Мольная доля
• При производстве формалина с содержанием формальдегида 37%		
CH_2O	0,2879	0,2256
CH_3OH	0,2724	0,2001
H_2O	0,4397	0,5743
• При производстве формалина с содержанием формальдегида 50%		
CH_2O	0,3431	0,2856
CH_3OH	0,3245	0,2532
H_2O	0,3324	0,4612

Таблица 4

Компонентный состав товарного формалина

Массовая доля		Мольная доля
• При производстве формалина с содержанием формальдегида 37%		
CH_2O	0,37	0,2703
CH_3OH	0,07	0,0479
H_2O	0,56	0,6818
• При производстве формалина с содержанием формальдегида 50%		
CH_2O	0,50	0,3802
CH_3OH	0,025	0,0178
H_2O	0,602	0,475

Таблица 5

Компонентный состав метанола-ректификата

Массовая доля		Мольная доля
• При производстве формалина с содержанием формальдегида 37%		
CH_2O	0,0050	0,0046
CH_3OH	0,9700	0,9544
H_2O	0,0250	0,0410
• При производстве формалина с содержанием формальдегида 50%		
CH_2O	0,0050	0,0052
CH_3OH	0,9700	0,9512
H_2O	0,0250	0,0436

Сформулированы допущения модели:

- 1) Истинный компонентный состав системы Ф-М-В в колонне: H_2O ; $CH_2(OH)_2$; CH_3OH ; $CH_2 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$. Данный перечень сформирован на основе максимальной аналитической концентрации формальдегида в 27% (мол.), который содержится в товарном формалине (производство 37%-формалина), а также с использованием данных о компонентном составе водных и метанольных растворов формальдегида [6].
- 2) Исходная смесь рассматривается как псевдобинарная, низкокипящим компонентом которой является метанол.
- 3) Питание подается при температуре кипения смеси.
- 4) Количество жидкости (нагрузка по жидкости) по высоте секции постоянны и для верхней части колонны L , кмоль/час: $L = P \cdot R$, для нижней части $L = P \cdot R + F$.
- 5) Количество поднимающегося по колонне пара по высоте колонны постоянно: $G = P \cdot (R + I)$ кмоль/ч.
- 6) Флегма на орошение подается при температуре кипения.
- 7) Колонна снабжена парциальным дефлегматором.
- 8) Кипятильник работает как полный испаритель.
- 9) Массопередача на тарелках колонны эквимолярная.
- 10) В зоне массообмена на тарелке осуществляется полное вытеснение по пару.

В разработанной модели изменение давления на одной ступени разделения в колонне составляет 280,29 Па; изменение температуры по высоте колонны вычисляется по уравнению:

$$T = 595,001 \cdot e^{-40522,39 / P} \quad (36)$$

здесь $[T] = [K]$, $[P] = [Па]$

Зависимость (36) получена с помощью интерактивного модуля плоской графики “Risam” (версия 1.0) на основе обработки данных производственного регламента, представленных в табл. 6. Дисперсия составила $2,7 \cdot 10^{-4}$; среднеквадратичное отклонение 0,02.

Таблица 6

Параметры проведения процесса в ректификационной колонне

Участок колонны	Температура, К	Давление, Па
Верх	313 (TIR-96)	63081,9 (PIR-98)
Средняя часть	338 (TGR-56)	71660,4
Куб	358 (TIR-97)	79760,1 (PIR-98)

(В скобках указаны приборы, регистрирующие показания на производстве)

Поверхностное натяжение жидкости по высоте колонны описывается уравнением (37); плотность жидкости – уравнением (38). Уравнения (37) и (38) получены на основе обработки с помощью интерактивного модуля плоской графики “Risam” (версия 1.0) экспериментальных данных [8].

$$\begin{aligned}\sigma_{НК} &= 24,52 - 0,104 \cdot T + 0,00047 \cdot T^2 - 0,000003 \cdot T^3 \\ \sigma_{ВК} &= 75,72 - 0,138 \cdot T - 0,000402 \cdot T^2 + 0,000001 \cdot T^3\end{aligned}\quad (37)$$

$$\sigma_{см} = \sum (x_i \cdot \sigma_i) \quad \text{здесь} \quad T = [C], [\sigma] = [мН / м].$$

Дисперсия составляет $1,4 \cdot 10^{-4}$; среднеквадратичное отклонение 0,01 как для НК, так и для ВК.

$$\begin{aligned}\rho^{\text{в}} \hat{i} \hat{E} &= 810,4 - 0,952 \cdot \dot{O} + 0,002 \cdot \dot{O}^2 - 0,000021 \cdot \dot{O}^3 \\ \rho^{\text{в}} \hat{A} \hat{E} &= 1001,6 - 0,114 \cdot \dot{O} - 0,003 \cdot \dot{O}^2\end{aligned}\quad (38)$$

$$\rho^{\text{в}} \hat{n} \hat{i} = \frac{1}{\sum (\hat{o}_i / \rho_i)} \quad \zeta \hat{a} \hat{n} \hat{i} \quad \dot{O} = [\tilde{N}], \rho = [\hat{e} \hat{a} \hat{i}^3]$$

Дисперсия составляет $5,7 \cdot 10^{-4}$; среднеквадратичное отклонение 0,24 как для НК, так и для ВК.

Давление насыщенных паров НК и ВК в модели рассчитывается методом Риделя-Планка-Миллера [7]. Точность описания данным методом проанализирована в результате сравнения расчетных значений с экспериментальными [8] и установлено, что дисперсия составляет $2,7 \cdot 10^{-4}$; среднеквадратичное отклонение 0,02.

Неидеальность перемешивания жидкости на тарелке учтена в модели процесса коэффициентом эффективности тарелки. Для установления численных значений эффективности контактного устройства, с использованием которых при перечисленных исходных данных возможно получение адекватного профиля концентраций, были проведены самостоятельные расчеты с целью установить возможный интервал изменения эффективности. Установленный интервал изменения эффективности ($E = [0,029; 0,308]$) послужил ориентиром при подборе его первичного численного значения при моделировании процесса. Подбор проводился исходя из численного значения содержания НК в дистилляте.

- Получен профиль концентраций НК по высоте колонны (рис.1, 2).

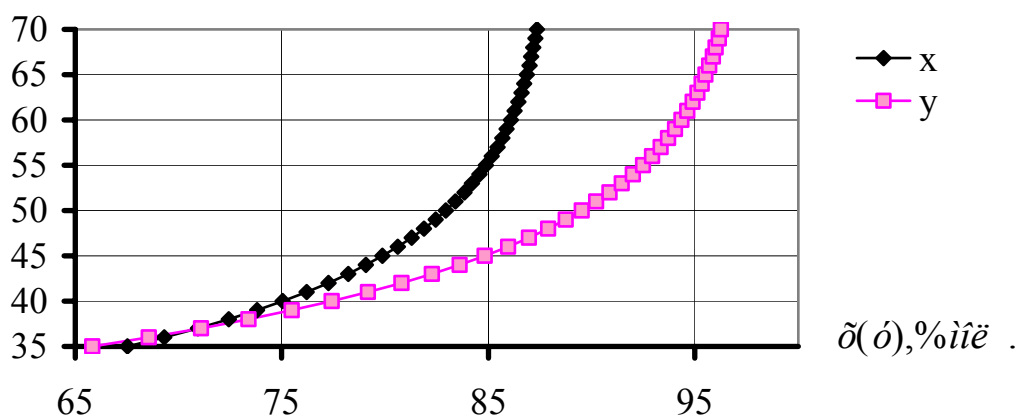


Рис. 1 Профиль концентраций НК в паровой и жидкой фазах по высоте укрепляющей части РК при R=1 (OY=номер ступени разделения)

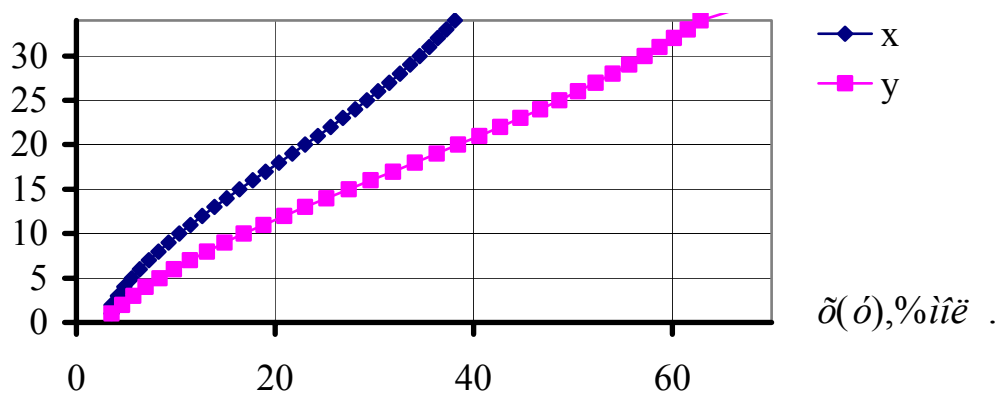


Рис. 2 Профиль концентраций НК в паровой и жидкой фазах по высоте исчерпывающей части РК при R=1 (OY=номер ступени разделения)

- Установлено, что в исчерпывающей части колонны (рис.1) изменение коэффициента активности метанола имеет более сложный характер, чем в укрепляющей.
- Получено распределение движущей силы по высоте колонны (рис.3,4).

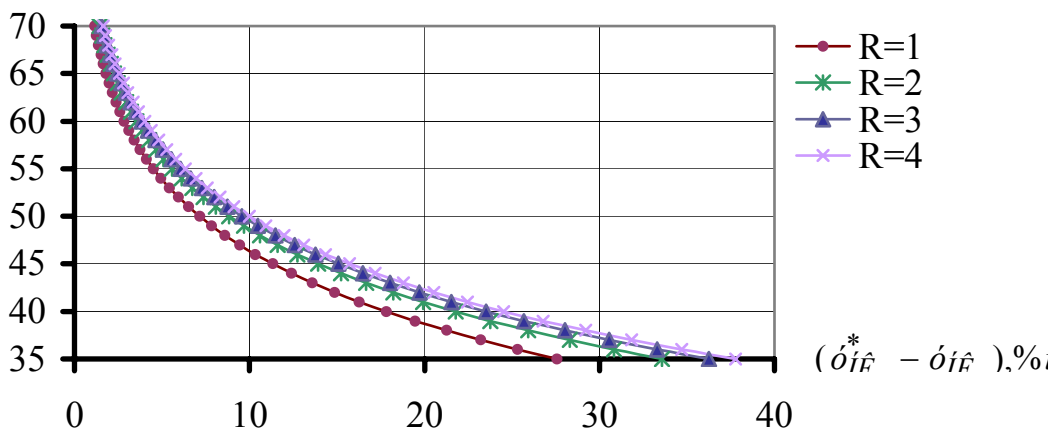


Рис. 3 Распределение движущей силы по высоте укрепляющей части колонны при различных флегмовых числах (OY=номер ступени разделения)

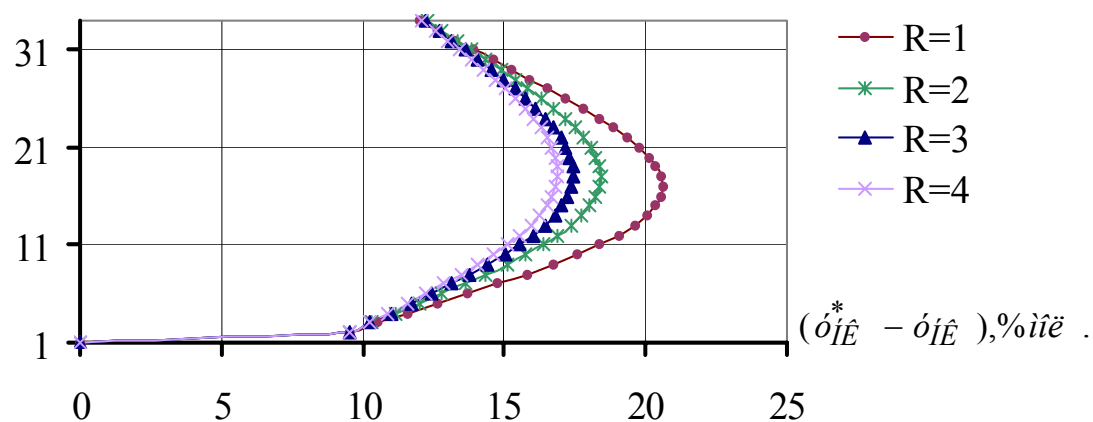


Рис. 4 Распределение движущей силы по высоте исчерпывающей части колонны при различных флегмовых числах (OY=номер ступени разделения)

- Проанализированы величины межтарельчатого уноса в колонне при различных флегмовых числах. Установлено, что в целом в ректификационной колонне проводится процесс при высоких величинах межтарельчатого уноса жидкости.

- Выполнена проверка целесообразности разработанной модели с помощью критерия Фишера по условию целесообразности (39):

$$F_i > F(P, k_1, k_2) \quad (39)$$

Поскольку для химико-технологических расчетов доверительная вероятность $P=0,95$ [10]; и для данной модели числа степеней свободы $k_1=3$, $k_2=3$, имеем $F(P, k_1, k_2)=9,3$ [11]. Дисперсия адекватности, дисперсия относительно среднеарифметического для профилей концентраций в зависимости от флегмового числа и опытный критерий Фишера представлены в табл. 7

Таблица 7

Параметры разработанной модели

Параметр	Флегмовое число R			
	1	2	3	4
y_s	45,97	43,82	42,95	42,49
s_a^2	20,67	0,00	3,43	8,00
s_y^2	2195,82	2260,64	2294,44	2314,27
F_n	106,22	5023634,96	668,50	289,28

Данными табл.7 (опытный критерий Фишера F_i) подтверждается высокая эффективность разработанной модели.

Выводы по работе

1. Впервые разработана математическая модель ректификации формалина-сырца, позволяющая проводить численный анализ эффективности разделения компонентов технологических потоков при различных режимах работы массообменной колонны и при изменении состава формалина-сырца с учетом химических превращений.
2. Доказано, что система Ф-М-В является типичным ассоциированным раствором. Система Ф-М-В при промышленной ректификации состоит как минимум из следующих четырех компонентов: мономерные метанол и вода, метиленгликоль, гемиформаль метанола.
3. Анализ современного состояния теории и практики ректификации водно-метанольных растворов позволил установить, что при ее моделировании технологические потоки допустимо рассматривать как псевдобинарные. Установлен вид схем превращений, характерных для системы формальдегид – метанол – вода и доказано, что схема взаимодействия формальдегида с водой отличается от схемы взаимодействия формальдегида с метанолом.

4. Разработана методика определения мольных долей компонентов псевдобинарных потоков на основе аналитических концентраций формальдегида, метанола и воды в разделяемом растворе, т.о. обеспечивающая учет химических реакций, сопровождающих ректификацию.
5. Разработан пакет программ, позволяющих рассчитывать необходимые исходные данные для математического описания ректификации формалина-сырца в зависимости от условий проведения процесса.
6. Получен профиль концентраций НК в фазах по высоте колонны. Показано, что независимо от интенсивности орошения колонны изменения концентрации НК в паровой фазе превосходят соответствующие изменения в жидкой.
7. Установлены диапазоны изменения эффективности контактного устройства в колонне при различных режимах орошения (табл.8), на основании которых получены численные значения межтарельчатого уноса по высоте колонны и показана необходимость замены действующих контактных устройств на более эффективные.

Таблица 8

Интервалы изменения эффективности контактных устройств в РК при различных величинах орошения

R	исчерпывающая часть	укрепляющая часть
1	0,103 ÷ 0,308	0,292 ÷ 0,875
2	0,042 ÷ 0,127	0,092 ÷ 0,276
3	0,024 ÷ 0,071	0,046 ÷ 0,137
4	0,016 ÷ 0,049	0,029 ÷ 0,086

8. Результаты работы переданы АО «ТНХЗ» для использования в проектных проработках при модернизации действующего производства.

Выражаю глубокую благодарность за помощь в работе доценту кафедры химической технологии топлива ТПУ Самборской Марине Анатольевне.

Основные результаты

диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Самборская М.А., Лактионова Е.А., Котова Л.В. Математическая модель ректификации формалина-сырца.// Материалы областной студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в 21 веке». Томск, изд-во ТПУ, 2000.-с. 39-40
2. Лактионова Е.А., Майзингер Т.В. Математическая модель абсорбции, сопровождаемой химической реакцией.// Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2000». Секция «Химия». Москва, изд-во МГУ, 2000 – с. 242

3. Косинцев В.И., Самборская М.А., Лактионова Е.А. Моделирование компонентного состава растворов с химическими реакциями.// Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках: материалы 1 Всероссийской научной internet-конференции (январь-февраль 2001 г.)». Тамбов, 2001, с. 89-92
4. Косинцев В.И., Самборская М.А., Лактионова Е.А. Математическое моделирование массообменных процессов в производстве формалина.// «Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках: материалы 1 Всероссийской научной internet-конференции (январь-февраль 2001 г.)». Тамбов, 2001, с. 97-100
5. Samborskaya M.A., Laktionova E.A. Optimisation of motor fuels' quality//Тезисы докладов 2 международной конференции (abstracts) Korus'99. Новосибирск: изд-во НГТУ, 1999, с. 470
6. Samborskaya M.A., Laktionova E.A. Optimisation of motor fuels' quality// Сборник докладов 2 международной конференции (abstracts) Korus'99. Новосибирск: изд-во НГТУ, 1999, с. 456-457
7. Косинцев В.И., Самборская М.А., Лактионова Е.А. Математическое моделирование массообменных процессов с протеканием химических превращений. (тез. докл.) // Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения): Материалы II международной науч. конф. Изд-во УГНТУ, 2001 – с. 70
8. Laktionova E.A. Simulation of mass-transfer processes with chemical reactions in producing of formalin.//The Sixth Russian-Korean International Symposium on Science and Technology, KORUS-2002/ Novosibirsk, Novosibirsk State Technical University, 2002.-Vol.2, p.298-301.
9. Косинцев В.И., Самборская М.А., Лактионова Е.А. Моделирование процесса ректификации формалина-сырца с учетом химических превращений.// V Всероссийская научно-техническая конференция «Новые химические технологии: производство и применение». Пенза, 2003 – с.70-72

Условные обозначения:

CH_2O , F - формальдегид; H_2O , A - вода; CH_3OH , M - метанол;

F^{free} - молекулы формальдегида, не вступившие в химические реакции в системе Ф-М-В;

A^{free} - молекулы воды, не вступившие в химические реакции в системе Ф-М-В;

M^{free} - молекулы метанола в системе Ф-М-В, не вступившие в химические реакции;

FM - продукты реакций формальдегида в системе Ф-М;

FA - продукты реакций формальдегида в системе Ф-В;

$H(OCH_2)_nOH$, FA, F_2A, \dots, F_nA - полиоксиметиленгидраты; $CH_3O-(CH_2O)_n-H$,

FM, F_2M, \dots, F_nM - полиоксиметиленсольваты; $CH_2(OCH_3)_2$ - метилаль;

$CH_2(OH)_2$ - метиленгликоль; $CH_2 \xrightarrow{OCH_3}_{OH}$ – гемиформаль метанола;
 $CH_3O-(CH_2O)_2-H$ - метоксиметанол;
 G - расход пара по колонне, кмоль/ч;
 W - расход кубового остатка, кмоль/ч;
 δ_{δ} - концентрация компонента в метаноле-ректификате, мольные доли;
 δ_W - концентрация компонента в кубовом остатке, мольные доли;
 P^0 - давление паров чистого вещества, Па;
 α - коэффициент относительной летучести;
 F_i - опытный критерий Фишера;
 s_a^2 - дисперсия адекватности; p – число рассчитанных коэффициентов (=1);
 s_{δ}^2 - дисперсия относительно среднеарифметического;
 \bar{o}_s - среднеарифметическое всех измерений;
 n – объем выборки.

Литература:

1. Коврига В.В., Щербаков В.С. 60 лет Новосибирскому заводу пластмасс ООО «Химпласт»./Пластические массы – 2002, №2, С.3 - 4
2. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: «Наука», 1966 – 511с.
3. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М.: «Высшая школа», 1972.-496с.
4. Тютюнников А.Б., Товажнянский Л.Л. Основы расчета и конструирования массообменных колонн. К.: Выщ.шк. Головное изд-во, 1989-223с.
5. Рабинович Г.Г., Рябых П.М. и др. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. М.: «Химия», 1979-568с.
6. Коган Л.В. Изучение состояния водно-метанольных растворов формальдегида методом ЯМР. // ЖПХ, 1979, №12, С. 2725-2729
7. Рид Р. Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: «Химия», 1982-592с.
8. Никольский Б.П., ред. Справочник химика. М.: Госхимиздат, 1962.-1071с.
9. Справочник химика, том 3. Ленинград: «Химия», 1964-1008с.
10. Миронов В.М., Беляев В.М.. Основы автоматизированного проектирования химических производств. Учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001-167с.
11. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: учеб. пособие для химико-технологических вузов. М.: Высш.школа. 1978. – 319с.