

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОМАССОБМЕНА

А.И. Легаев, В.А. Куничан, И.В. Макарова, Н.Н. Волкова

Статья посвящена математическому описанию процесса твердофазного карбоксиметилирования целлюлозы в условиях тепломассобмена. Разработана система уравнений, включающая в себя эмпирические коэффициенты, отвечающие за кинетику процесса твердофазного карбоксиметилирования целлюлозы. Проведены лабораторные исследования подтверждающие адекватность разработанной математической модели.

Ключевые слова: Карбоксиметилцеллюлоза, тепломассобмен, реактор шнековый.

ВВЕДЕНИЕ

В реакторах шнекового типа являющихся наиболее перспективным оборудованием для карбоксиметилирования целлюлозы [1,2], движение потока массы очень близко к режиму вытеснения. Для описания таких реакторов применяются модели потока, суть которых состоит в том, что сложный реальный поток представляется схемой, построенной как совокупность ячеек различного типа и размеров, соединенных в различном порядке (параллельно, последовательно) [3,5]. Вместе с тем, если конструкция аппарата близка к аппарату идеального вытеснения, с изменяющимися по длине условиями проведения процесса (температура, давление и т.д.), то такой аппарат может описываться моделью реактора периодического действия идеального смешения, в котором эти параметры меняются во времени, при этом каждому значению длины реального реактора соответствует значение времени, определяемое соотношением:

$$\tau_i = \frac{L_1}{V}, \quad (1)$$

где τ_i - скорость движения массы вдоль оси реактора;

L_1 - длина реального реактора;
 V - время пребывания в реакторе.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поскольку процесс карбоксиметилирования целлюлозы является экзотермическим, то количество тепла, выделяемого при его проведении, зависит от количества вступаю-

щих в соответствующие реакции компонентов.

Реагентами, вступающими в реакцию карбоксиметилирования целлюлозы, являются целлюлоза, натриевая соль монохлоруксусной кислоты, щелочь. Также важным компонентом является вода, которая подается в реакционную массу в составе раствора щелочи. Основными продуктами, получаемыми в ходе процесса карбоксиметилирования целлюлозы, являются натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, гликолят натрия, хлорид натрия.

Скорость процесса карбоксиметилирования целлюлозы, приведенная к одному молю $\frac{dy}{d\tau}$ зависит от температуры процесса и концентрации реагентов и может быть представлено уравнением

$$\frac{dy}{d\tau} = K(\gamma_p - \gamma), \quad (2)$$

где K - константа скорости процесса, c^{-1} ;

γ_p - предельная степень замещения, %;

γ - текущая степень замещения, %.

Константа скорости процесса зависит от температуры и может быть описана уравнением Аррениуса

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

где A - предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, c^{-1} ;

E - энергия активации, Дж/(моль·К);

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T - температура реакционной массы.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОМАССОБМЕНА

Основной задачей при расчете размеров реактора для карбоксиметилирования целлюлозы является определение продолжительности процесса. Время проведения процесса во многом зависит от температуры реакционной массы [1, 6]. Поскольку перегрев реакционной массы нежелателен, то в ходе процесса тепло необходимо отводить, отвод тепла осуществляется за счет теплообмена массы со стенками реактора и тепла, отводимого за счет испарения влаги с открытой поверхности реактора.

Выделим элемент реакционной массы (рисунок 1) длиной dx вдоль оси реактора и шириной l , имеющий поперечное сечение S , занимаемое продуктом в реакторе.

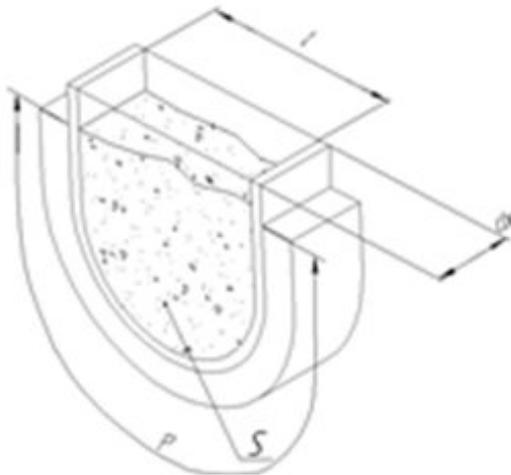


Рисунок 1 – Элемент реакционной массы

Тепловой баланс выделенного элемента реакционной массы можно представить в виде уравнения

$$q_p - q_H \pm q_{\text{охл}} - q_{\text{исп}} = 0, \quad (4)$$

где q_p - скорость выделения тепла, в процессе карбоксиметилирования целлюлозы, Вт;

q_H - скорость поглощения (выделения) тепла элементом реакционной массы, Вт;

$q_{\text{охл}}$ - скорость отвода (подвода) тепла от реакционной массы за счет контактного теплообмена со стенкой реактора, Вт;

$q_{\text{исп}}$ - скорость отвода тепла за счет испарения влаги с открытой поверхности реакционной массы, Вт.

Скорость выделения тепла, в процессе карбоксиметилирования целлюлозы в рас-

сматриваемом элементе реакционной массы может быть представлена уравнением

$$q_p = \frac{Q_{PKM.C}}{100} C_{ц} \rho S dx \left(\frac{dy}{d\tau} \right), \quad (5)$$

где $C_{ц}$ - массовая доля целлюлозы в реакционной массе;

ρ - насыпная плотность реакционной массы, кг/м³;

S - площадь поперечного сечения реактора, м²;

dx - толщина рассматриваемого слоя продукта, м.

Скорость поглощения (выделения) тепла элементом реакционной массы, будет выражаться следующим образом

$$q_H = \rho c \frac{dT}{d\tau} S dx, \quad (6)$$

где c - теплоемкость реакционной массы, Дж/(кг·К);

$\frac{dT}{d\tau}$ - скорость изменения температуры реакционной массы в процессе карбоксиметилирования целлюлозы, К/с.

Скорость отвода (подвода) тепла от реакционной массы за счет контактного теплообмена со стенкой реактора, определяется выражением

$$q_{\text{охл}} = K_T P dx (T_c - T), \quad (7)$$

где K_T - коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К);

P - часть периметра поперечного сечения, контактирующая с продуктом, м;

T_c - температура теплоносителя, К;

T - температура реакционной массы, К.

Скорость отвода тепла за счет испарения влаги с открытой поверхности реакционной массы, находится как

$$q_{\text{исп}} = r \frac{\rho S dx}{100} \frac{dW}{d\tau}, \quad (8)$$

где r - удельная теплота испарения влаги, Дж/кг;

$\frac{dW}{d\tau}$ - скорость изменения влажности реакционной массы в процессе карбоксиметилирования целлюлозы за счет испарения влаги, %/с.

Опираясь на известные теории сушки [4], связанные с удалением влаги со свободной поверхности выделенного элемента реакционной массы получим выражение для определения скорости изменения влажности $\left(\frac{dW}{d\tau} \right)$

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\beta l}{\rho S} (W - W_p), \quad (9)$$

где β - коэффициент массоотдачи, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

W - текущая влажность реакционной массы, %;

W_p - равновесная влажность реакционной массы, %.

Подставляя уравнения (5-8) в уравнение (4), в окончательном виде получим уравнение теплового баланса для элемента реакционной массы при проведении процесса карбоксиметилирования целлюлозы в условиях тепломассообмена

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{Q_{\text{ПКМЦ}}}{100c} C_{\text{ц}} \left(\frac{d\gamma}{d\tau} \right) + \frac{K_{\text{ТП}}}{\rho c S} (T_c - T) - \frac{r}{100c} \frac{dW}{d\tau}, \quad (10)$$

Уравнения (2, 11,) образуют систему дифференциальных уравнений, описывающих процесс получения натрий-КМЦ твердо-

фазным способом в условиях тепломассообмена в реакторе непрерывного действия шнекового типа:

$$\begin{cases} \frac{dT}{d\tau} = \frac{Q_{\text{ПКМЦ}}}{100c} C_{\text{ц}} \left(\frac{d\gamma}{d\tau} \right) + \frac{K_{\text{ТП}}}{\rho c S} (T_c - T) - \frac{r}{100c} \frac{dW}{d\tau} \\ \frac{dW}{d\tau} = \frac{\beta l}{\rho S} (W - W_p) \\ \frac{d\gamma}{d\tau} = K(\gamma_p - \gamma) \end{cases} \quad (11)$$

Для проверки адекватности математической модели были проведены исследования на лабораторной установке представляющей реактор идеального. В ходе экспериментальных исследований также, были получены выражения коэффициента теплоотдачи от стенки к реакционной массе и коэффициента массоотдачи.

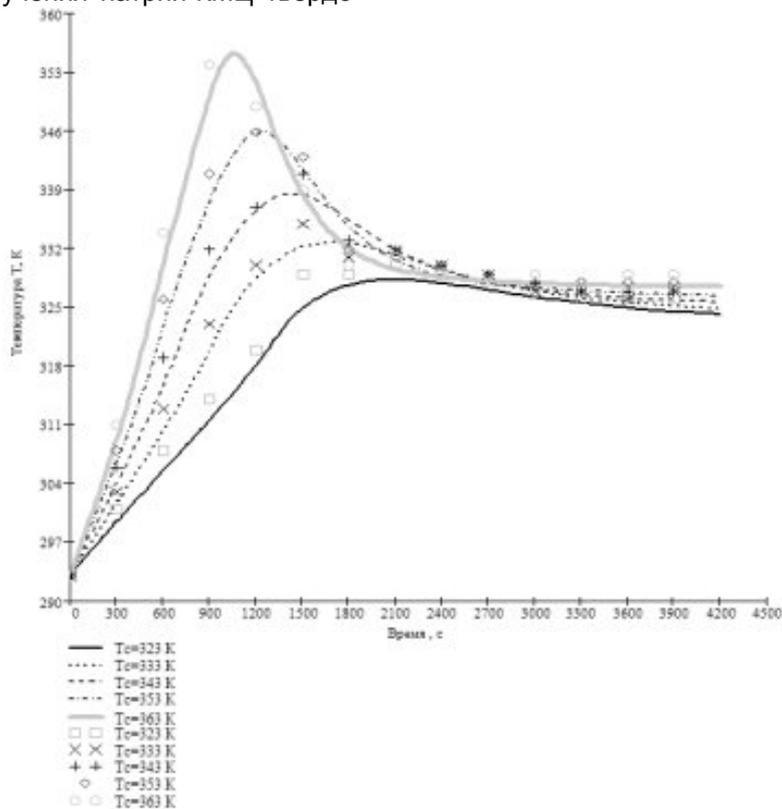


Рисунок 2 - Изменение температуры реакционной массы в процессе карбоксиметилирования целлюлозы для различных температур теплоносителя

В процессе изучения кинетики процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы в условиях тепломассообмена определялось изменение температуры реакционной массы при различных температурах теплоно-

сителя, подаваемого в рубашку лабораторного смесителя.

На рисунке 2 линиями изображены графики изменения температуры реакционной массы во времени, рассчитанные с помощью разработанной математической модели. Точ-

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОМАССОБМЕНА

ками изображены экспериментальные значения изменения температуры реакционной массы в процессе карбоксиметилирования целлюлозы при заданной температуре теплоносителя. Оценка адекватности математической модели проводилась по критерию Фишера. Расчетный критерий Фишера составил $F=3,5$, критический $F_{кр}=3,97$, при вероятности ошибки $\alpha=0,05$ ($F < F_{кр}$).

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных экспериментов было установлено, что полученная математическая модель с учетом эмпирических коэффициентов адекватно описывает процесс карбоксиметилирования целлюлозы в условиях теплообмена.

2. Данная модель может быть рекомендована к использованию при проектировании промышленных реакторов подобного типа в производстве карбоксиметилцеллюлозы твердофазным способом и управлении их работой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бытенский, В.Я. Производство эфиров целлюлозы / В.Я. Бытенский, Е.П. Кузнецова – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
2. Дхариял, Ч.Д. Производство карбоксиметилэфиров целлюлозы / Ч.Д. Дхариял, И.М. Тимохин, М.З. Финкельштейн // ЖПХ. – 1962. – Т.35. – №2. – С. 429-440.

3. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. Математическое описание процессов. М.: Химия, 1973. – 168 с.

4. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 783с.

5. . Математическое моделирование химических реакторов. Под ред. Марчук Г.И. – Новосибирск.: Наука, 1984. – 161с.

6. Петропавловский, Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. – Л.: Наука, 1988. – 298 с.

7. Легаев, А.И. Кинетика процесса карбоксиметилирования щелочной целлюлозы твердофазным способом / А.И. Легаев, М.В. Обрезкова, В.А. Куничан, Д.В. Чашиллов // Ползуновский вестник. – Барнаул: Алтайский Дом печати, 2006. №2-2. – С. 74-77.

Легаев А.И. – к.т.н., доцент E-mail: legaevthm@rambler.ru;

Куничан В.А. – к.т.н., доцент E-mail: mahipp@bti.secna.ru;

Макарова И.В. – аспирант E-mail: inna-makarova.91@mail.ru

Волкова Н.Н. – к.т.н., доцент E-mail: volkova-txm@mail.ru - Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», кафедра машин и аппаратов химических и пищевых производств.