

**МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ” - БУРГАС**

инж. Мариана Кръстева Караиванова

**„ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ПОВЪРХНОСТНОТО
НАПРЕЖЕНИЕ (МАРАНГОНИ ЕФЕКТ) ВЪРХУ ЕФЕКТИВНОСТТА
НА РАЗДЕЛЯНЕ ПРИ РЕКТИФИКАЦИЯ
НА ДВУКОМПОНЕНТНИ СМЕСИ“**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на

образователната и научна степен „Доктор“

**Научна специалност „Технология на природните и синтетични
горива“**

шифър 02.10.23

Научен ръководител: Проф. д-р. Желчо Стефанов

инж. Мариана Кръстева Караиванова

**„Изследване влиянието на повърхностното напрежение
(Марангони ефект)
върху ефективността на разделяне при ректификация на
двукомпонентни смеси“**

АВТОРЕФЕРАТ

**на дисертация за присъждане на
образователната и научна степен „Доктор“**

**Научна специалност „Технология на природните и синтетични горива“
шифър 02.10.23**

Научен ръководител: Проф. д-р. Желчо Стефанов

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра „Индустириални технологии и мениджмънт” при Университет „Проф. д-р. Асен Златаров“ – Бургас

Дисертационната работа съдържа 148 страници, в които са включени 50 фигури и 37 таблици. Цитирани са 102 публикации, книги и монографии.

Изследванията по дисертационната работа са извършвани в катедра „Химично инженерство“ при Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас.

Дисертационният труд се състои от заглавна страница, съдържание, въведение, теоретичен анализ на проблема, литературен обзор, експериментална част, изводи, научни и научно - приложни приноси и библиография.

Защитата на дисертационната работа ще се състои на

отч. в зала на Органичен корпус.

Съдържание

Въведение	7
1. Анализ на състоянието на проблема	8
2. Цел на дисертацията	9
3. Основни задачи на дисертацията	9
4. Описание на опитната инсталация	9
5. Методика за провеждане на експеримента	11
6. Обработка на опитните данни	11
7. Определяне на повърхностното напрежение на моделните смеси	19
8. Влияние на повърхностното напрежение (Марангони ефект) върху ефективността на разделяне при ректификация	22
9. Изводи	29
10. Научни и научно-приложни приноси	32
11. Публикации и доклади, свързани с дисертацията	33
А. Публикации	33
Б. Научни конференции	33
12. Цитати	34
13. Участия в договори	34

Използвани основни означения

Символ	Описание	Мерна единица
a	Междуфазова повърхност	m^2
a_p	Специфична повърхност на пълнежа	m^2/m^3
T	Температура	$^{\circ}C$
E_{OG}	Локален КПД на тарелката за парна фаза	%
ρ	Плътност на течността	kg/m^3
x	Концентрация на ЛЛК в течната фаза	mol/mol
x_n, x_{n+1}	Среден състав на напускащия, респ. постъпващ на n-та тарелка течни потоци	mol/mol
x^*	Състав на течността, намираща се в равновесие с напускащите тарелката пари със състав y_n	mol/mol
y	Концентрация на ЛЛК в парната фаза	mol/mol
y_n, y_{n+1}	Среден състав на напускащия, респ. постъпващ на n-та тарелка парни потоци	mol/mol
y^*	Състав на парите, намиращи се в равновесие с напускащата тарелката течност със състав x_n	mol/mol
C_{AL}	Концентрация на разтвореното вещество в течната фаза	mol/m^3
<i>ЛЛК</i>	Леснолетлив компонент	

Символ	Описание	Мерна единица
TJK	Труднолетлив компонент	
$ПАВ$	Повърхностно активно вещество	kmol/kmol
K_L	Локален коефициент на масопренасяне	kmol/kmol
K_L^*	Коефициент на масообмен в отсъствие на повърхностна турболентност	kmol/kmol
M_a	Число на Марангони	kmol/kmol
M_{ac}	Критично число на Марангони	m/s
M -индекс	Стабилизационен индекс	N/m
μ	Динамичен вискозитет	Pa.s
σ	Повърхностно напрежение	N/m
$\Delta\sigma$	Разлика между стойностите на повърхностното напрежение за ЛЛК и ТЛК	N/m
N_{oy}	Брой преносни единици по газова фаза	
Θ	Граничен ъгъл	
K_{oy}	Общ коефициент на масопренасяне за газовата фаза	m/s
K_{oy}^o	Коефициент на молекулярна дифузия на дифундиращото вещество ва газовата фаза	m/s

Въведение

Ректификацията е един от методите за разделяне на течни хомогенни дву- и многокомпонентни смеси, основан на различното разпределение между течната и парна фази на компонентите в сместа. Парния и течен поток, се движат в противоток, многократно взаимодействащи си един с друг в специални апарати (ректификационни колони), при което част от напускащата колоната пара (или течност) се връща обратно след кондензация (за парата) или за изпарение (за течността).

Екстензивният път за повишаване обема на производство на химически и нефтохимически продукти посредством увеличаване размера на съответната апаратура практически изчерпа своите възможности. Затова в последно време става все по-актуален проблема с интензификация на топло-, масообменните и хидромеханични процеси в химическата, нефтената, нефтопреработващата, газовата, хранително-вкусовата, черна и цветна металургия и много други отрасли на промишлеността и техниката. Обострящите се в настояще време екологични проблеми и изисквания към качествата на стоките продукти растят, не толкова бързо, но неумолимо и изискват подобряване на разделителната способност на ректификационните инсталации по пътя на тяхната реконструкция, модернизирайки основното оборудване на колоните.

Техническите усложнения и въпросите свързани с безопасността съществено ограничават възможността за пренасяне на указаните опити от лабораторни условия на стендове и полупромишлени инсталации. Това налага разглеждането на нов метод за повишаване ефективността на ректификационната апаратура за сметка на проведени процеси в условията на хидродинамически неустойчив поток на фазите вследствие ефекта на Марангони.

Тази дисертация изследва работата върху увеличаването на масообмена вследствие на ефекта на Марангони в газово-течни системи. Проведените редица изследвания са мотивирани от факта, че ефекта на Марангони може да увеличи масообмена, което е предмет на интереса на инженер-химиците.

1. Анализ на състоянието на проблема

В дисертацията е направен анализ на състоянието на проблема, който обхваща 102 литературни източника. Направен е преглед на изследванията, отнасящи се до влиянието на ефекта на Марангони в резултат на градиента на повърхностно напрежение върху ефективността в бинарни системи в различни ректификационни колони. От направения анализ могат да се направят следните изводи:

1. От направения обзор става ясно, че повърхностното напрежение е важно физическо явление, което не само оказва влияние върху формирането на повърхностните области на контакт между течната и парна фази, но също така променя механизма на масопреносния процес. За да се опишат смущенията на междуфазовата повърхност предизвикани от градиента на повърхностно напрежение, са разработени модели и съответни уравнения, които са решени с цел да се обясни масопреносния процес под влияние на ефекта на Марангони.

2. Въпреки приноса си, почти всички изследвания, описани в този раздел с помощта, на които се обяснява ефекта на Марангони при ректификация, са проведени предимно в колони с пълнеж и в тънък слой.

3. На този етап е невъзможно използването на проведените изследвания в проектирането на промишлено оборудване за масообмен.

4. Ефектът на Марангони подобрява значително масообменния процес, но този ефект е трудно да се предскаже и почти невъзможно да се контролира в промишлени условия.

5. Необходимостта от прилагането на ефекта на Марангони в инженерните и научни технологии изисква повече изследвания на този ефект и събиране на данни относно смущенията по междуфазовата повърхност, за да се запълни празнотата посочена от много учени.

2. Цел на дисертацията

Целта на настоящата дисертационна работа е да се изследва ефекта на Марангони върху масообменния процес при ректификация на моделните смеси: изопропанол – вода, етанол – вода, метанол – вода, метанол – етанол, ацетон – метанол, хлороформ – бензен и вода - оцетна киселина в стъклена ректификационна колона с една ситеста тарелка.

3. Основни задачи на дисертацията

Реализирането на поставената цел изисква решаването на следните основни задачи:

1. Избор на моделни смеси на база класификация на системите (положителни, отрицателни и неутрални).
2. Разработване на методика за провеждане на експеримента.
3. Построяване на фазовите диаграми $y-x$ и $t-x,y$ на изследваните смеси.
4. Построяване на зависимостта $n_D^{20} = f(x)$ за всички смеси.
5. Графично представяне на зависимостите за влиянието на скоростта на парите и концентрацията на ЛЛК в куба на колоната върху локалния КПД.
6. Графично представяне на зависимостите за влиянието на концентрацията на двукомпонентните смеси върху повърхностното напрежение.
7. Графично представяне на зависимостите на М-индекса върху ефективността при ректификация.

4. Описания на опитната инсталация

За осъществяване на експерименталната част е използвана стъклена опитна инсталация. Тя се използва за опитно измерване на ефективността при ректификация на моделни смеси. Същата по-нататък ще бъде наречена тест-апаратура предвид на нейното предназначение, а именно тестване на различни смеси. Схемата на колоната е представена на фигура 1. Колоната има изнесени външни преливници за елиминиране на пристенния ефект

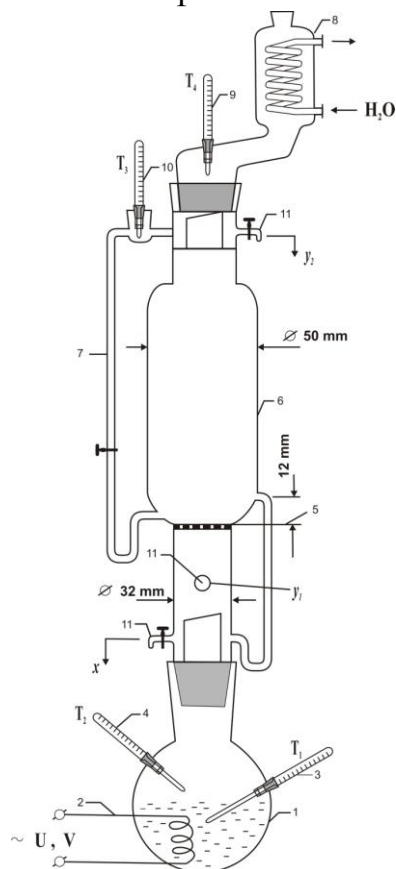
върху образуващия се газо-течностен двуфазен слой върху тарелката. Малкият диаметър на тарелката прави коректно приемането за пълно смесване на течността и позволява директно опитно определяне на локалния КПД. Използвана е ситеста стъклена тарелка със следните геометрични характеристики:

- Диаметър на тарелката – 32 mm
- Брой на отворите – 44
- Диаметър на отворите – 1.1 mm
- Площ на сечението на колоната – $15.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$
- Свободно сечение на колоната – 5.6 %
- Височина на преливника – 12 mm

Колоната е снабдена със стъклена колба с вместимост 1 l с вътрешен нагревател от 0.5 kW, свързан с електрическата мрежа чрез латер. На върха е монтиран воден стъклен кондензатор (обратен хладник). Така всички опити се провеждат при атмосферно налягане и пълна флегма.

Легенда:

1. Изпарител
2. Нагревател
3. Термометър за кубова смес
4. Термометър за парите над сместа
5. Тарелка
6. Колона
7. Мерник за дебит на флегмата
8. Кондензатор -дефлегматор
9. Термометър за парите от върха на колоната
10. Термометър за флегмата
11. Пробоотборници



Фиг. 1. Схема на опитната инсталация

5. Методика за провеждане на експеримента

След определяне състава на изходната смес, изпарителя на колоната (1) се зарежда. Вграденият вътрешен нагревател (2) в изпарителя с мощност 0.5 kW е свързан с електрическата мрежа чрез автотрансформатор с различно по големина напрежение в интервал от 110 до 250 V, като по този начин може да бъде реализирано различно топлинно натоварване на течността в изпарителя респ. различна скорост на парите в колоната.

В изпарителя (1) и на върха на колоната (6) са монтирани локални живачни термометри за измерване температурата на: кубовата смес (3), парите над сместа в изпарителя (4), парите от върха на колоната (9) и флегмата (10). При всяко едно от предварително зададените напрежения след като колоната влезе в режим (постоянен дебит на флегмата и постоянни температури по височина на колоната) се вземат проби за анализ от постъпващите и напускащите тарелката парни потоци и от напускащата тарелката течност. Това се извършва от специално монтираните на колоната пробоотборници (11).

Своевременно се записват показанията на четирите термометъра (3, 4, 9 и 10), като от особено значение са съответно температурите на парите под и над тарелката. Височината на пияната се отчита визуално. Пробите, взети от парните потоци, се охлаждат с цел кондензация на парите.

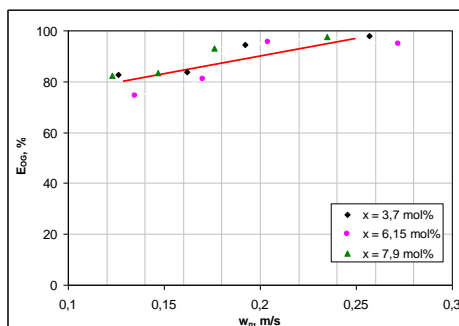
Всички анализи на съставите на моделните смеси се провеждат с рефрактометър на ABBE – KRUSS модел AR4D с допълнително прикачен термостат. Точността при измерване на коефициента на пречупване $n_d^{20} = 0,0001$, което отговаря на грешката при определяне на концентрацията по стандартните криви $n_d^{20} = f(x)$ от около $\pm 0.02 \text{ mol\%}$.

6. Обработка на опитните данни

Опитните данни за локалния КПД (E_{OG}) са получени при ректификация на смесите: изопропанол – вода, етанол – вода, метанол – вода, метанол – етанол, ацетон – метанол, хлороформ – бензен и вода – оцетна киселина. Използваната опитна инсталация позволява експерименталните изследвания да се провеждат при идеални хидродинамични режими на движение на фазите – парите в режим на

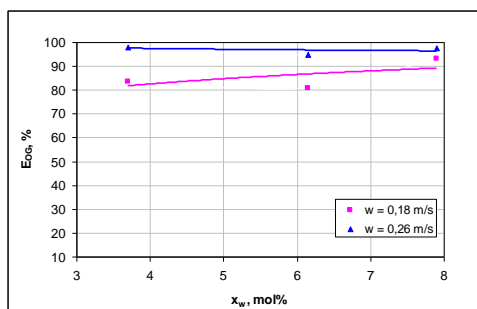
пълно изместване, течността в режим на пълно смесване. Тогава опитно получените данни за локалния КПД са функция само от скоростта на парите и физикохимичните свойства на смесите. При отсъствие на примеси в моделните смеси се приема, че локалният КПД зависи от повърхностните отношения на моделните смеси.

На фиг. 2 и 3 са представени опитните данни за влиянието на скоростта на парите (w_n) и концентрацията на ЛЛК в куба на колоната (x_w) върху локалния КПД (E_{OG}). От фиг. 2 се вижда, че скоростта на парите в колоната на изследваната моделна смес оказва силно влияние върху локалния КПД, като стойностите на E_{OG} при концентрации на ЛЛК в изходната смес 3,7 mol, 6,15 mol% и 7,9 mol% са в интервала 74 ÷ 98%.



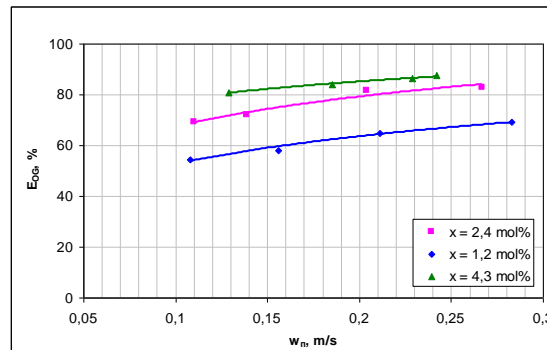
Фиг. 2. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на бинарната смес изопропанол – вода в куба на колоната $x_w = 3,7 \text{ mol}\%$, $x_w = 6,15 \text{ mol}\%$ и $x_w = 7,9 \text{ mol}\%$

Влиянието на състава на ЛЛК в изследваната смес изопропанол - вода върху локалната ефективност е представено на фиг.3. От фигурата се вижда, че локалния КПД слабо нараства, изменяйки се от 84% до 93% при скорост на парите 0,18 m/s, докато при скорост 0,26 m/s състава на ЛЛК не оказва влияние върху локалната ефективност.



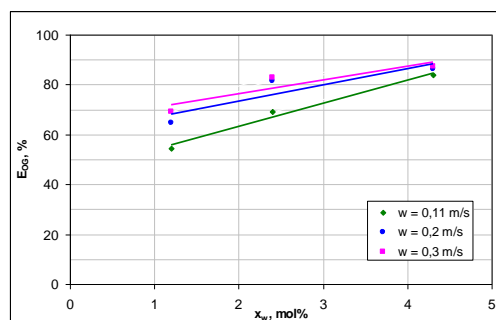
Фиг. 3. Зависимост на локалния КПД от състава на бинарната смес изопропанол - вода в куба на колоната при $w_n = 0.15 \text{ m/s}$, $w_n = 0.18 \text{ m/s}$, $w_n = 0.26 \text{ m/s}$

На фиг. 4 са представени опитните данни за влиянието на скоростта на парите (w_n) върху локалния КПД (E_{OG}) за сместа етанол-вода. От фигурата се вижда, че скоростта на парите в колоната на изследваната моделна смес оказва силно влияние върху локалния КПД, като стойностите на E_{OG} при концентрации на ЛЛК в изходната смес 1,2, 2,4 и 4,3 mol% са в интервала от 55 ÷ 87,5%, като с увеличаване скоростта на парите в колоната, локалният КПД нараства.



Фиг. 4. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на бинарната смес етанол - вода в куба на колоната $x_w = 1,2$ mol%, $x_w = 2,4$ mol% и $x_w = 4,3$ mol%

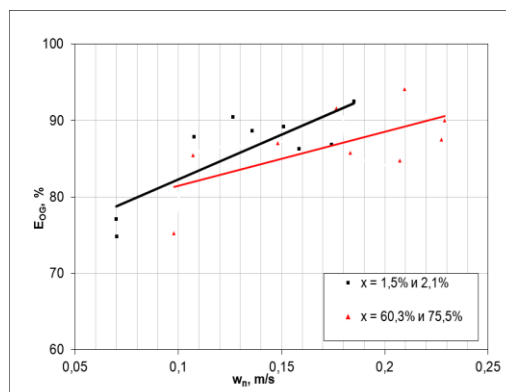
Влиянието на състава на ЛЛК в изследваната смес етанол – вода върху локалната ефективност при скорости на парите 0,11, 0,2 и 0,3 m/s е представено на фиг. 5. От фигурата се вижда, че локалния КПД силно нараства, изменяйки се от 55% до 87,5% .



Фиг. 5. Зависимост на локалния КПД от състава на бинарната смес етанол - вода в куба на колоната при $w_n = 0.11$ m/s, $w_n = 0.2$ m/s и $w_n = 0.3$ m/s

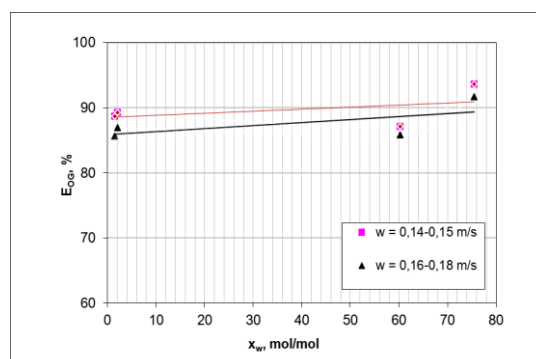
На фиг. 6 и 7 са представени опитните данни за влиянието на скоростта на парите (w_n) и концентрацията на ЛЛК в куба на колоната (x_w) върху локалния КПД (E_{OG}) за сместа метанол-вода. От фиг. 6 се вижда, че при ниски концентрации на ЛЛК в изходната смес 1,5 mol% и 2,1 mol%

локалният КПД при скорости от 0,07 до 0,19 m/s се изменя значително, като плавно нараства от 77,06% до 92,48%. При високи концентрация на ЛЛК в изходната смес 60,3 mol% и 75,5 mol%, локалният КПД се увеличава също значително от 75,29% до 94,15%.



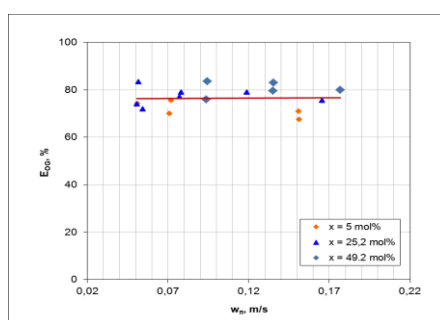
Фиг. 6. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на бинарната смес в куба на колоната $x_W = 1,5 \text{ mol}/\%$, $x_W = 2,1 \text{ mol}/\%$, $x_W = 60,3 \text{ mol}/\%$ и $x_W = 75,5 \text{ mol}/\%$

На фиг. 7 е представена зависимостта на локалният КПД от състава на бинарната смес метанол-вода при дадени скорости. От представените зависимости се вижда, че в изследвания скоростен интервал от 0.14 m/s до 0,18 m/s изменението на концентрацията на ЛЛК в куба на колоната оказва влияние върху ефективността на разделяне. В концентрационния интервал от 1,5 mol% до 75,5 mol%, локалният КПД нараства с нарастване на концентрацията на ЛЛК в изходната смес. За изследваната моделна смес, изменението на съдържанието на метилов алкохол в изходната смес от 1,5 до 75,5 mol% води до изменение на локалният КПД от 85,61% до 93,55%.



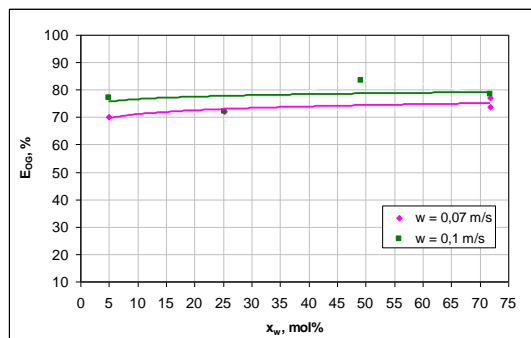
Фиг. 7. Зависимост на локалния КПД от състава на бинарната смес метанол - вода в куба на колоната при $w_n = 0,14 \div 0,18 \text{ m/s}$

На фиг. 8 и 9 са представени опитните данни за влиянието на скоростта на парите (w_n) и концентрацията на ЛЛК в куба на колоната (x_w) върху локалния КПД (E_{OG}) за сместа метано-етанол. От фиг. 8 се вижда, че скоростта на парите в колоната на изследваната моделна смес оказва слабо влияние върху локалния КПД, като при концентрации на ЛЛК в изходната смес 5 mol% E_{OG} незначително се изменя, като леко намалява в интервала $74,17 \div 67,5\%$. При концентрации на ЛЛК в изходната смес 25,2 mol%, стойностите на локалната ефективност E_{OG} също незначително намаляват в интервала $83,3\% \div 74\%$. При концентрация на ЛЛК в изходната смес 49,2% това намаляване е в интервала $83,5\% \div 76\%$.



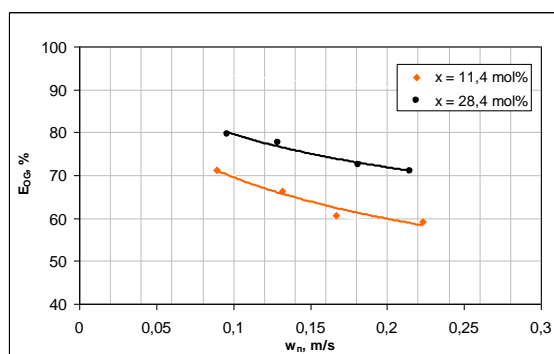
Фиг. 8. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на сместа метанол – етанол в куба на колоната при $x_w = 5 \text{ mol}\%$, $x_w = 25,2 \text{ mol}\%$ и $x_w = 49,2 \text{ mol}\%$

Влиянието на състава на ЛЛК в изследваната смес метанол – етанол върху локалната ефективност е представено на фиг. 9. От фигура 9 се вижда, че за концентрационния интервал на x_w от 5 mol% до 71,8 mol% локалната ефективност незначително се изменя, като леко нараства в интервала от 70% до 83,5%.

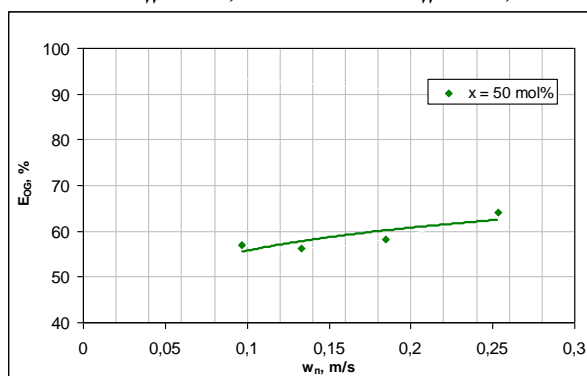


Фиг. 9. Зависимост на локалния КПД от състава на сместа метанол-етанол в куба на колоната при $w_n = 0.07 \text{ m/s}$ и $w_n = 0.1 \text{ m/s}$

На фиг. 10 и 11 са представени опитните данни за влиянието на фиктивната скорост на парите в колоната върху локалния КПД (E_{OG}) при различни концентрации на ЛЛК в куба на колоната x_w за сместа ацетон-метанол. Както се вижда от фиг.10 влиянието на скоростта върху E_{OG} е незначително, като при концентрации 11,4 mol% и 28,4 mol% сравнително слабо намалява от 80% до 59%. От фиг.11 се вижда, че при концентрация на ЛЛК в изходната смес 50 mol% локалната ефективност нараства незначително в интервала от 56% до 64%.

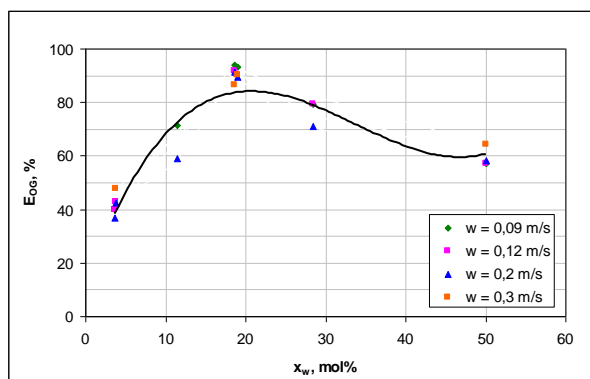


Фиг. 10. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на бинарната смес ацетон - метанол в куба на колоната $x_w = 11,4$ mol% и $x_w = 28,4$ mol%



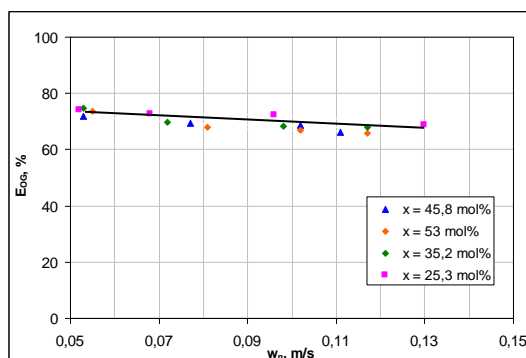
Фиг. 11. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на бинарната смес ацетон - метанол в куба на колоната $x_w = 50$ mol%

На фиг. 12 са представени опитни данни за изменение на локалния КПД за изследвания концентрационен интервал на моделната смес ацетон–метанол. До концентрация в куба на колоната 20 mol%, респективно на тарелката 30 mol%, локалният КПД силно нараства, изменяйки се от 36,8% до 93%, след което намалява и след концентрация в куба на колоната 30 mol% става сравнително постоянен – около 60-70%.



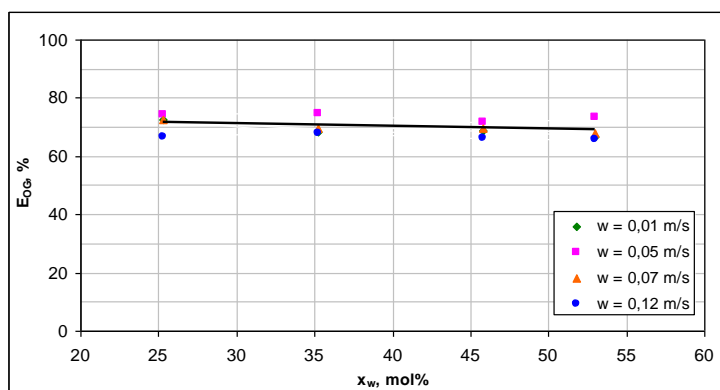
Фиг. 12. Зависимост на локалния КПД от състава на бинарната смес ацетон - метанол в куба на колоната при $w_n = 0,09$ m/s, $w_n = 0,12$ m/s, $w_n = 0,2$ m/s и $w_n = 0,3$ m/s

На фиг.13 са представени опитните данни за изменението на локалния КПД в зависимост от скоростта на парите в колоната. От фигурата се вижда, че стойността на E_{OG} е около 66-75% и на практика слабо намалява при изменение на скоростта на парите в интервала от 0,05 до 0,13 m/s.



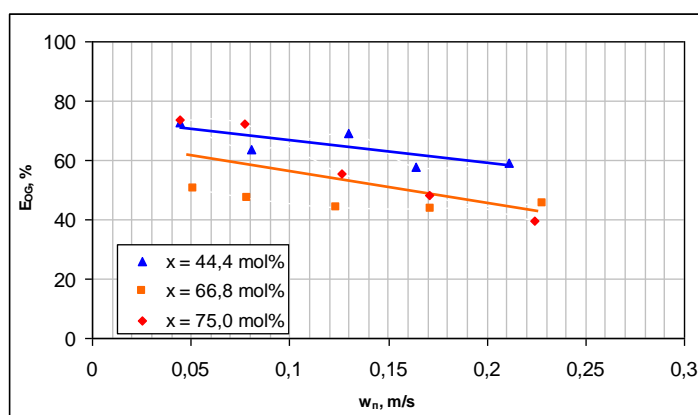
Фиг. 13. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на бинарната смес хлороформ-бензен в куба на колоната $x_w = 25,3$ mol%, $x_w = 35,2$ mol%, $x_w = 45,8$ mol% и $x_w = 53$ mol%

Влиянието на състава на ЛЛК в изследваната смес върху локалната ефективност е представена на фиг.14. Както скоростта на парите в колоната, така също и състава на сместа в куба на колоната оказва слабо влияние върху локалната ефективност, която намалява незначително от 75% до 66%.

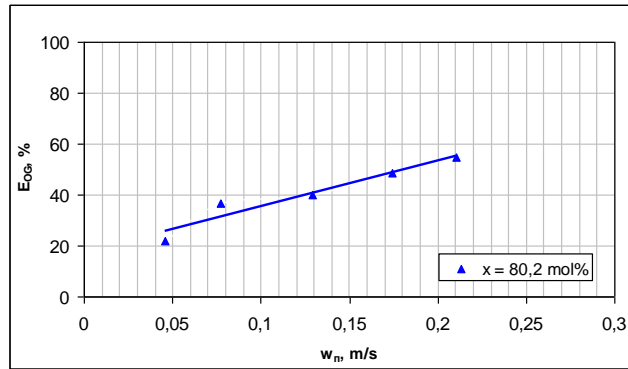


Фиг. 14. Зависимост на локалния КПД от състава на бинарната смес хлороформ - бензен в куба на колоната при $w_n = 0,01$ m/s, $w_n = 0,05$ m/s, $w_n = 0,07$ m/s и $w_n = 0,12$ m/s

На фигури 15, 16 и 17 е представено влиянието на скоростта на парите и концентрацията на ЛЛК в моделната смес върху локалната ефективност на сместа вода – оцетна киселина. На фиг.15 се вижда, че нарастването на скоростта на парите води до намаляване стойностите на локалния КПД, като за концентрации на ЛЛК в моделната смес 44,4 mol% стойността на локалната ефективност се изменя в интервала от 59% до 73%, а за концентрации 66,8 и 75 mol% изменението е в интервала от 44% до 74%. Докато при концентрация на ЛЛК в изходната смес 80,2 mol%, стойността на локалната ефективност се увеличава в интервала от 22% до 55% (фиг.16).

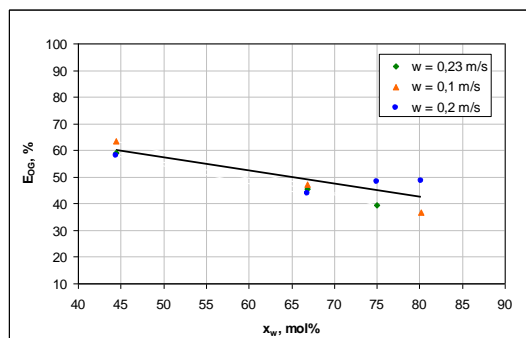


Фиг. 15. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на бинарната смес вода-оцетна киселина в куба на колоната $x_w = 44,4$ mol%, $x_w = 66,8$ mol% и $x_w = 75,0$ mol%



Фиг. 16. Зависимост на локалния КПД от скоростта на парите в колоната w_n при състав на бинарната смес вода-оцетна киселина в куба на колоната $x_w = 80,2 \text{ mol}\%$

С нарастване концентрацията на ЛЛК в моделната смес вода-оцетна киселина (фиг.17) ефективността на процеса намалява, като локалния КПД се променя от 64 до 37%, като намалянето му е и при три изследвани скорости и в еднакви граници.



Фиг. 17. Зависимост на локалния КПД от състава на бинарната смес вода – оцетна киселина в куба на колоната при $w_n = 0,1 \text{ m/s}$, $w_n = 0,2 \text{ m/s}$ и $w_n = 0,23 \text{ m/s}$

7. Определяне на повърхностното напрежение на моделните смеси

Повърхностното напрежение на моделните смеси при различен състав са изчислени по следната формула:

$$\sigma_m^{1/4} = \rho_m \cdot \left(\frac{x_1}{\rho_1} \cdot \sigma_1^{1/4} + \frac{x_2}{\rho_2} \cdot \sigma_2^{1/4} \right)$$

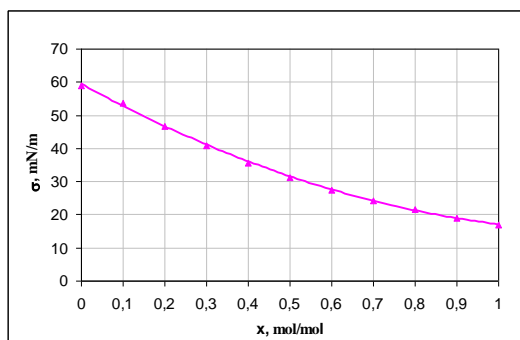
Където: x_1 и x_2 – молни части на ЛЛК и ТЛК

ρ_1, ρ_2, ρ_m - плътност на течната фаза на ЛЛК, ТЛК и на сместа, kg/m^3

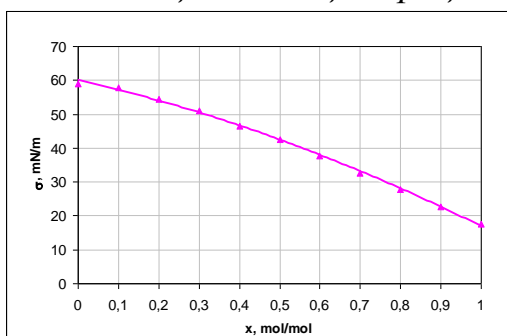
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_m$ - повърхностно напрежение на ЛЛК, ТЛК и на сместа, N/m

ρ_m се изчислява по формулата:
$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{\bar{x}_1}{\rho_1} + \frac{\bar{x}_2}{\rho_2}$$

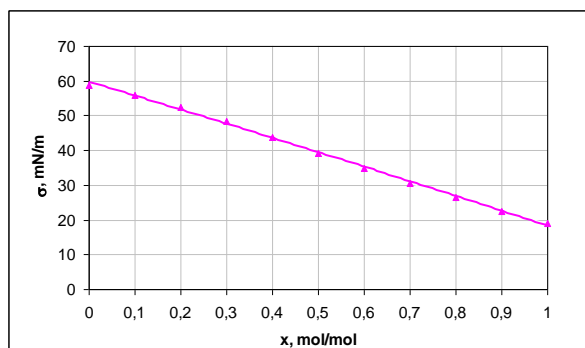
Получените резултати са представени в таблици и фигури и показват изменението на повърхностното напрежение на сместа в зависимост от състава ѝ.



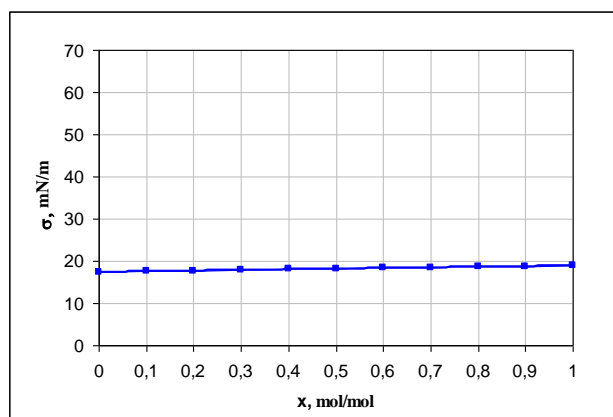
Фиг.18. Изменение на повърхностното напрежение за сместа изопропанол - вода за целия концентрационен интервал



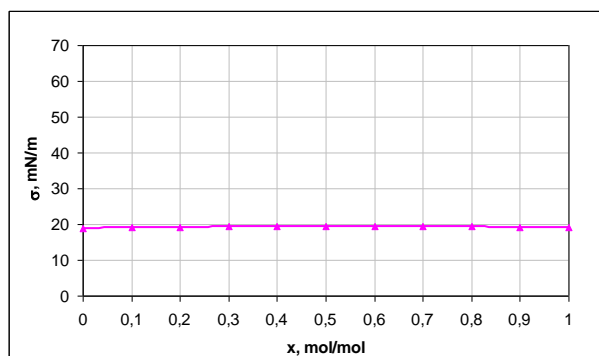
Фиг.19. Изменение на повърхностното напрежение за сместа етанол - вода за целия концентрационен интервал



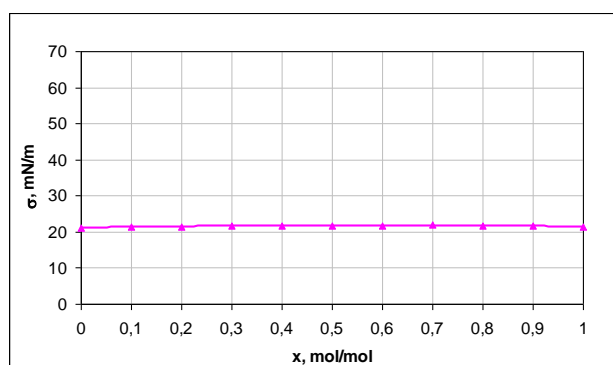
Фиг.20. Изменение на повърхностното напрежение за сместа метанол-вода за целия концентрационен интервал



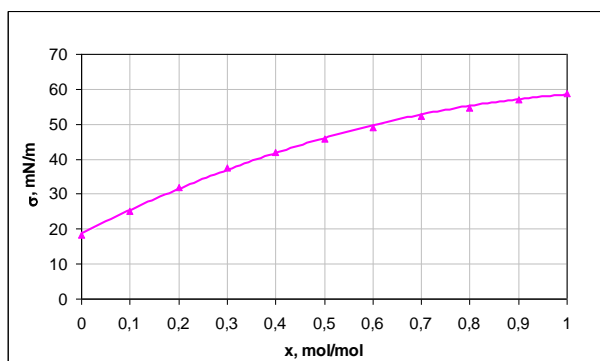
Фиг. 21. Изменение на повърхностното напрежение за сместа метанол-етанол за целия концентрационен интервал



Фиг.22. Изменение на повърхностното напрежение за сместа ацетон - метанол за целия концентрационен интервал



Фиг.23. Изменение на повърхностното напрежение за сместа хлороформ - бензен за целия концентрационен интервал



Фиг.24. Изменение на повърхностното напрежение за сместа вода – оцетна киселина за целия концентрационен интервал

На база получените резултати можем да направим заключение, че смесите метанол-етанол, ацетон – метанол и хлороформ - бензен се отнасят към **неутралните смеси**, при които $d\sigma/dx \approx 0$, смесите изопропанол-вода, етанол – вода и метанол - вода се отнасят към **положителните смеси**, при които $d\sigma/dx < 0$, т.е. с нарастването на ЛЛК в разделяната смес, повърхностното напрежение намаля. Сместа вода – оцетна киселина се отнася към **отрицателните смеси**, при които $d\sigma/dx > 0$.

8. Влияние на повърхностното напрежение (Марангони ефект) върху ефективността на разделяне при ректификация

За оценка на влиянието на повърхностното напрежение върху локалния КПД (E_{OG}) беше избран стабилизационния индекс, наричан още М-индекс. Той представлява произведение от движещата сила на процеса по течната фаза и градиента на повърхностното напрежение по състава на течната фаза. Изчислява се по формулата [45]: $M = -(x - x^*) \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta x}$

Разликата в концентрациите $(x - x^*)$ се определя от диаграмите $y = f(x)$, а $\frac{\Delta\sigma}{\Delta x}$ от диаграмите $\sigma = f(x)$ за съответните смеси. Резултатите за съответните смеси са поместени в таблици 1 ÷ 7.

Табл. 1. *Изопропанол - вода*

x	x*	$\Delta\sigma/\Delta x$, mN/m	M _{индекс} , mN/m
0,1	0.0120	-166.2	14.632
0,2	0.0223	-88.9	15.798
0,3	0.0230	-54.6	15.124
0,4	0.0240	-33.5	12.596
0,5	0.0480	-22.6	10.215
0,6	0.300	-15.5	2.130

Табл. 2. *Этанол - вода*

x	x*	$\Delta\sigma/\Delta x$, mN/m	M _{индекс} , mN/m
0,1	0.0250	-10.4	0.780
0,2	0.0389	-33.8	0.545
0,3	0.0469	-35.0	8.859
0,4	0.0549	-45.6	15.735
0,5	0.1530	-39.9	13.845
0,6	0.3520	-47.9	11.879
0,7	0.6480	-49.2	2.558
0,8	0.7561	-49.5	2.178
0,9	0.8980	-51.5	0.103

Табл. 3. *Метанол - вода*

x	x*	$\Delta\sigma / \Delta x$, mN/m	M _{индекс} , mN/m
0,1	0.0440	-30.3	1.697
0,2	0.0454	-33.1	5.117
0,3	0.0510	-42.2	10.508
0,4	0.0540	-45.6	15.778
0,5	0.1450	-45.3	16.082
0,6	0.1573	-44.5	19.700
0,7	0.3440	-42.4	15.094
0,8	0.5450	-39.4	10.047
0,9	0.7560	-41.3	5.947

Табл. 4. *Метанол - этанол*

x	x*	$\Delta\sigma / \Delta x$, mN/m	M _{индекс} , mN/m
0,1	0,054	1.2	0.055
0,2	0,140	1.4	0.084
0,3	0,220	1.6	0.128
0,4	0.301	2.2	0.220
0,5	0.356	0.9	0.130
0,6	0.453	1.9	0.279
0,7	0.553	1.2	0.176
0,8	0.710	1.9	0.171
0,9	0.850	1.2	0.060

Табл. 5. *Ацетон - метанол*

x	x*	$\Delta\sigma / \Delta x$, mN/m	M _{индекс} , mN/m
0,1	0,0490	1,1	-0,056
0,2	0,1425	1,9	-0,109
0,3	0,1550	0,6	-0,087
0,4	0,2530	0,7	-0,103
0,5	0,4000	0,2	-0,02
0,6	0,5475	0,2	-0,011
0,7	0,6540	0,4	-0,028
0,8	0,7589	0,6	-0,025
0,9	0,8550	0,9	-0,041

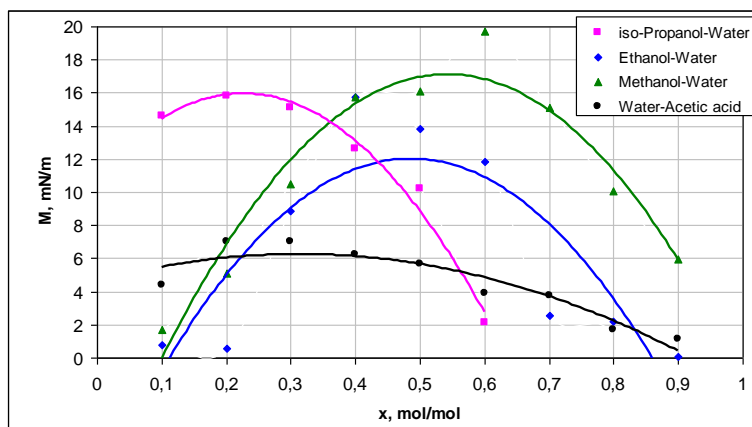
Табл. 6. *Хлороформ - бензен*

x	x*	$\Delta\sigma / \Delta x$, mN/m	M _{индекс} , mN/m
0,1	0,0688	-0,8	0,025
0,2	0,1375	-1,5	0,094
0,3	0,2125	-1,3	0,114
0,4	0,5790	-0,5	0,090
0,5	0,3938	-1,2	0,127
0,6	0,4625	-0,6	0,083
0,7	0,5675	-0,3	0,040
0,8	0,6750	-0,7	0,088
0,9	0,8375	-1,9	0,119

Табл. 7. Вода – оцетна киселина

x	x*	$\Delta\sigma / \Delta x$, mN/m	M _{индекс} , mN/m
0,1	0.0375	70.7	-4.419
0,2	0.0938	66.0	-7.009
0,3	0.1746	55.9	-7.009
0,4	0.2625	45.3	-6.229
0,5	0.3563	39.6	-5.691
0,6	0.4750	31.2	-3.900
0,7	0.5855	32.6	-3.733
0,8	0.7285	23.8	-1.702
0,9	0.8531	23.5	-1.102

На фиг. 25 е представена зависимостта на M-индекса за трите положителни смеси (изопропанол-вода, етанол – вода и метанол – вода) и за отрицателната смес вода – оцетна киселина в зависимост от състава на сместа.



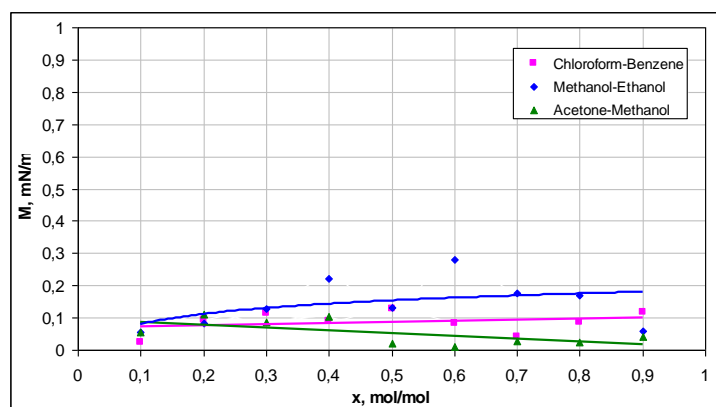
Фиг.25. Зависимост на M-индекса от състава на положителните смеси изопропанол – вода, етанол – вода и метанол – вода и отрицателната смес вода – оцетна киселина

От фигурата се вижда, че стойностите на M-индекса за сместа изопропанол – вода се изменят в интервала от 2,13 ÷ 15,8 mN/m, като

кривата $M = f(x)$ минава през максимум при концентрационен интервал $x = 0,1 \div 0,3 \text{ mol/mol}$. За сместа етанол – вода стойностите на М-индекса са в интервала от $0,1 \div 15,74 \text{ mN/m}$, като кривата $M = f(x)$ минава през максимум при концентрационен интервал $x = 0,3 \div 0,5 \text{ mol/mol}$. За сместа метанол – вода стойностите на М-индекса се изменят в интервала от $1,7 \div 19,7 \text{ mN/m}$, като кривата $M = f(x)$ минава през максимум при концентрационен интервал $x = 0,5 \div 0,7 \text{ mol/mol}$. За отрицателната смес вода – оцетна киселина стойностите на М-индекса се изменят в интервала от $1,1 \div 7,01 \text{ mN/m}$, като кривата $M = f(x)$ минава през максимум при концентрационен интервал $x = 0,1 \div 0,4 \text{ mol/mol}$.

На фиг. 26 е представена зависимостта на М-индекса за трите неутрални смеси (метанол – етанол, ацетон – метанол и хлороформ - бензен в зависимост от състава на сместа.

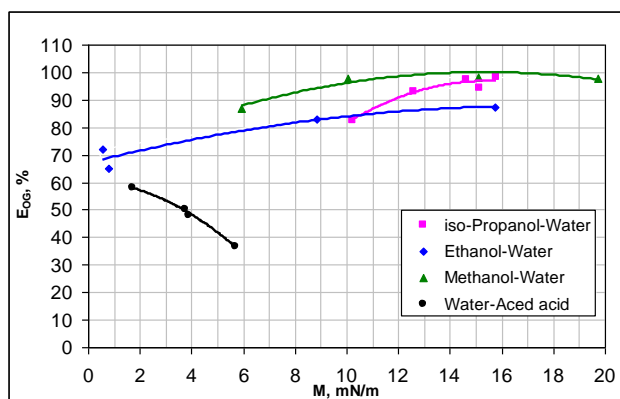
Стойностите на М-индекса за сместа метанол – етанол се изменят в интервала от $0,055 \div 0,279 \text{ mN/m}$, като изменението на М-индекса в зависимост от състава на сместа, в интервала от $0,5 \div 0,7 \text{ mol/mol}$, минава през слабо изразен максимум. За сместа ацетон - метанол стойностите на М-индекса се изменят в интервала от $0,01 \div 0,1 \text{ mN/m}$, като кривата $M = f(x)$ в интервала от $0,4 - 0,4 \text{ mol/mol}$, минава през слабо изразен максимум. За сместа хлороформ - бензен (фиг.26) стойностите на М-индекса се изменят в интервала от $0,02 \div 0,12 \text{ mN/m}$, като кривата $M = f(x)$ незначително се изменя.



Фиг.26. Зависимост на М-индекса от състава на неутралните смеси метанол - етанол, ацетон - метанол и хлороформ – бензен

Беше направен опит за количествена оценка на влиянието на повърхностното напрежение върху локалния КПД (E_{OG}). За целта беше определена зависимостта на E_{OG} от M -индекса, като се използват експериментално получени данни за E_{OG} и от диаграмите $M = f(x)$ бяха отчетени стойностите на M -индекса на всяка смес за експерименталните стойности на x за съответното E_{OG} .

На фигура 27 са показани получените резултати за положителните смеси: изопропанол – вода, етанол – вода и метанол – вода и отрицателната смес вода – оцетна киселина.

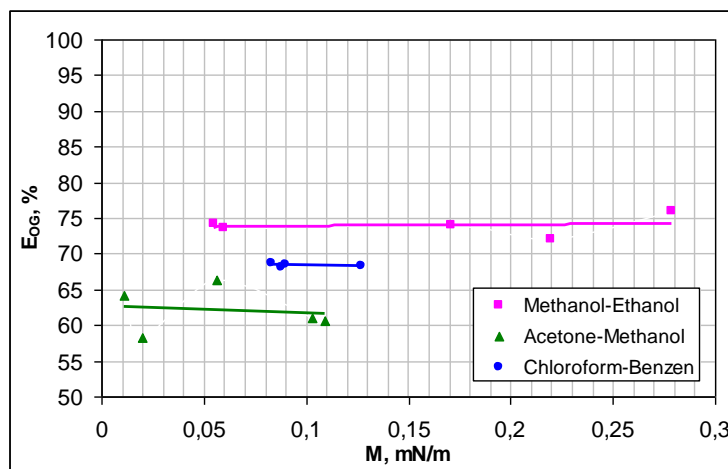


Фиг.27. Зависимост на локалния КПД от M -индекса за положителните смеси изопропанол – вода, етанол – вода, метанол вода и отрицателната смес вода-оцетна киселина

С повишаване на M -индекса стойностите на локалния КПД (E_{OG}) за сместа изопропанол - вода (фиг.27) нарастват от 82-98%, като при стойност на M -индекса в интервала от 10 mN/m до 14 mN/m, КПД нараства с около 15-16%, докато при стойности над 14 mN/m, зависимостта между изменението на локалния КПД и M -индекса остава постоянна величина. Стойностите на локалния КПД (E_{OG}) за сместа етанол – вода с повишаване на M -индекса нарастват от 65-87. На фиг. 27 е показано и изменението на локалната ефективност от M -индекса за сместа метанол - вода. От фигурата се вижда, че изменението на M -индекса оказва влияние върху E_{OG} , като се изменя в интервала от 87% до 98,3%. Показано е и изменението на локалната ефективност от M -индекса за отрицателната смес вода – оцетна киселина. С повишаване на M -индекса стойностите на локалния КПД намаляват от 58% до 37%.

На фиг. 28 са показани получените резултати за неутралните смеси: метанол – етанол, ацетон – метанол и хлороформ - бензен. От фигурите се

вижда, че изменението на М-индекса не оказва влияние върху E_{OG} , т.е. при ректификация на изследваните неутрални смеси М-индекса не оказва влияние върху степента на разделяне.



Фиг.28. Зависимост на локалния КПД от М-индекса за трите неутрални смеси

9. Изводи

В резултат на проведените експериментални изследвания и получени резултати могат да се направят следните изводи:

1. Разработена е методика за провеждане на експеримента, която включва избор на моделни смеси, намирането на подходящ метод за определяне на съставите на постъпващите и напускащите тарелката парни потоци и определяне концентрацията на изходната смес.

2. При изследване влиянието на скоростта на парите върху ефективността на разделяне при ректификация е установено, че:

- 2.1. При положителните смеси с нарастване скоростта на парите в колоната, локалния КПД силно нараства, като за сместа: изопропанол – вода, стойностите на локалната ефективност са в интервала $74\% \div 98\%$; за сместа: етанол-вода, локалния КПД се изменя от $55\% \div 87,5\%$ и за сместа: метанол-вода, това изменение е в граници $75 \div 94\%$.

2.2. При неутралните смеси скоростта на парите в колоната не оказва съществено влияние върху ефективността на разделяне. За сместа метанол-етанол, с нарастване скоростта на парите в колоната, локалния КПД незначително намалява от 83,5% до 74%; за сместа ацетон-метанол, при концентрации на ЛЛК в изходната смес 11,4 mol% и 28,4 mol%, локалната ефективност сравнително слабо намалява в интервала от 80% ÷ 59%, а при концентрация на ЛЛК в изходната смес 50 mol% незначително нараства от 56% ÷ 64%; за сместа хлороформ-бензен, нарастването на скоростта на парите в колоната води до слабо намаляване на локалната ефективност от 74% до 66%.

2.3. При отрицателната смес вода-оцетна киселина, нарастването на скоростта на парите в колоната води до намаляване стойностите на локалния КПД, като при концентрация на ЛЛК в изходната смес 44,4 mol%, това изменение е от 73% до 59%, а при концентрации 66,8 mol% и 75 mol%, локалната ефективност намалява от 74% до 44%. При концентрация на ЛЛК в изходната смес 80,2 mol%, локалния КПД се увеличава от 22% до 55%.

3. Изследвано е влиянието на концентрацията на ЛЛК в куба на колоната върху локалния КПД и е установено, че:

3.1. При положителните смеси състава на сместа оказва влияние върху локалната ефективност, като за сместа изопропанол-вода, локалния КПД слабо нараства, изменяйки се от 84% до 93% при скорост на парите 0,18 m/s, докато при скорост 0,26 m/s, състава на ЛЛК не оказва влияние върху ефективността; за сместа етанол-вода, локалния КПД силно нараства, като при скорости на парите 0,11 m/s, 0,2 m/s и 0,3 m/s е в граници 55% ÷ 87,5%; за сместа метанол-вода, локалната ефективност също нараства (от 86% до 94%) с нарастване на концентрацията на ЛЛК в изходната смес.

3.2. При неутралните смеси, състава на сместа също оказва влияние върху локалната КПД, като за сместа метанол-етанол незначително се изменя като леко нараства от 70% до 83,5%, за сместа ацетон-метанол до концентрация на ЛЛК в куба на

колоната 20 mol%, локалният КПД силно нараства, изменяйки се от 37% до 93%, след което намалява и след концентрация в куба на колоната 30 mol%, става сравнително постоянен 60-70%; за сместа хлороформ-бензен, състава на сместа в куба на колоната оказва слабо влияние върху локалната ефективност, която намалява незначително от 74% до 66%.

3.3. За отрицателната смес вода-оцетна киселина с нарастване на концентрацията на ЛЛК в изходната смес, ефективността на процеса намалява, като локалният КПД се променя от 64% до 37%.

4. Изчислено е повърхностното напрежение за моделните смеси и е показано изменението му в зависимост от състава таблично и графично. При анализа е установено, че смесите: изопропанол-вода, етанол-вода и метанол-вода се отнасят към положителните системи ($d\sigma/dx < 0$), смесите: метанол-етанол, ацетон – метанол и хлороформ-бензен се отнасят към неутралните смеси ($d\sigma/dx \approx 0$) и сместа: вода-оцетна киселина е отрицателна смес ($d\sigma/dx > 0$).

5. Изчислен е стабилизационният М-индекс за моделните смеси и е анализирано изменението му от състава на всяка от изследваните смеси, като данните са представени таблично и графично.

6. Установено е, че стойностите на М-индекса за различните смеси се изменят както следва:

6.1. За положителните смеси се изменят в интервала от 0,1 ÷ 19,7 mN/m, като кривите $M = f(x)$ минават през максимум при концентрационен интервал $x=0,1 \div 0,7 \text{ mol/mol}$.

6.2. За неутралните смеси, стойностите на М-индекса се изменят в интервала от 0,01 ÷ 0,279 mN/m, като изменението на М-индекса в зависимост от съставите на смесите, в интервала от 0,1 ÷ 0,7 mol/mol, минава през слабо изразен максимум.

6.3. За отрицателната смес вода-оцетна киселина, стойностите на М-индекса се изменят в интервала от 1,1 ÷ 7,01

mN/m, като кривата $M = f(x)$ минава през максимум при концентрационен интервал $x = 0,1 \div 0,4 \text{ mol/mol}$.

7. Изследвано е влиянието на повърхностното напрежение върху опитно получените данни за локалния КПД (E_{OG}) на изследваните смеси:

7.1. Установена е нарастваща зависимост на локалния КПД от М-индекса за положителните смеси: изопропанол – вода от $82 \div 98\%$; метанол – вода от $87 \div 98,3\%$ и етанол – вода от $45 \div 84\%$.

7.2. Установено е, че М-индекса не оказва влияние върху степента на разделяне при неутралните смеси: метанол – етанол, ацетон – метанол и хлороформ – бензен.

7.3. Установена е намаляваща зависимост на локалния КПД от М-индекса за отрицателната смес вода – оцетна киселина от $58 \div 37\%$.

10. Научни и научно-приложни приноси:

1. Разработен е изчислителен модел за определяне влиянието на повърхностното напрежение върху степента на разделяне при процеса ректификация на бинарни смеси при тарелкови колони.
2. Поради липса на литературни данни, по тегловен метод е определена зависимостта на коефициента на рефракция от състава при 20°C за смесите ацетон-метанол, хлороформ-бензен и вода-оцетна киселина.
3. Установено е, че ефективността на разделяне при положителните смеси (метанол – вода, етанол – вода и изопропанол – вода) е с около 25% по-висока от тази на неутралните смеси (метанол – етанол, ацетон – метанол и хлороформ – бензен) и с около 50% по-висока от ефективността на разделяне на отрицателната смес вода – оцетна киселина.

11. Публикации и доклади, свързани с дисертацията

А. Публикации:

1. Stefanov Zh, **М.Караиванова (2011)**, Surface Tension Effects in Siev plate distillation column, *Science and Technologies*, Vol I, №4, 39-43.
2. Stefanov Zh, **М.Караиванова (2011)**, Influence of the Marangoni effect on the Efficiency of Plate Columns for binary distillation, *Chemical Engineering and Technology*, Vol.34, Issue 12, 2029-2032.
3. **Караиванова М.**, Stefanov Zh, **(2013)**, Effect of Marangoni by rectification of mixtures of alcohols, *Science and Technologies*, Vol. III, № 4, 21-24.
4. **Караиванова М**, Д. Колева, Ж.Стефанов **(2013)**, Влияние на ефекта на Марангони върху ефективността на разделяне при ректификация на бинарни смеси, *Научни трудове на Русенски университет „Ангел Кънчев”*, Том 52, серия 10.1, 157-161.
5. **Караиванова М.**, Stefanov Zh, **(2015)**, The influence of the Marangoni effect by rectification of mixtures Chloroform-Benzen and Methanol-Water, *Journal of International Scientific Publication: Materials, Methods and Technologies*, Vol.9, 517-522.

Б. Научни конференции:

1. Stefanov, Zh., **М.Караиванова**, Surface tension effects in sieve-plate distillation columns, *Seventh National Conference on Chemistry*, 26-29 may, 2011, Sofia, p.59.
2. **Караиванова, М.**, А. Georgieva, D. Koleva, Effect of physicochemical properties of the separated mixture on the local efficiency by rectification, *XXII International Scientific Conferenc*, 7-8 June, 2012, Stara Zagora, p. 26-30.

12.Цитати:

1. **Цитирана статия** – Z.Stefanov, M.K.Karaivanova, Influence of the Marangoni Effect on the Efficiency of plate columns for binary distillation, Chem. Eng. Technol., 2011, 34, 2029-2032

Цитиращ: Andrea J. Bader, Artin Afacan, Dave Sharp, Karl T. Chuang, Effect of liquid-phase properties on separation efficiency in a randomly packed distillation column, The Canadian journal of chemical engineering, vol.93, 2015, 1119-1125

2. **Цитирана статия** – Караиванова, М., Д.Колева, Ж.Стефанов, Влияние на ефекта на Марангони върху ефективността на разделяне при ректификация на бинарни смеси, Научни трудове на русенски университет, 2013, 52, 10,1, 157-161.

Цитиращ: Живко Иванов, Адриана Георгиева, Добрин Георгиев, Краси Панайотова, Изследване изменението на специфичната междуфазова повърхност при ректификация на смеси с различно повърхностно напрежение на чистите компоненти, Индустриални технологии, т.3 (I), 2016.

13. Участия в договори:

1. Ръководител на колектив в проект на „Научно и художествено-творческа дейност“ по договор № НИХ-161/2008 на тема: „Кинетични изследвания на процеса ректификация“ със срок от три години.
2. Член на колектив в проект на „Научно и художествено-творческа дейност“ по договор № НИХ-211/2009 на тема: „Изследване върху процеса ректификация в тарелкови колони“ със срок от три години, с ръководител Проф. д-р Желчо Стефанов.
3. Член на колектив в проект за „Научно и художествено-творческа дейност“ по договор НИХ-285/2013 г. на тема: „Изследване влиянието на физикохимичните свойства на разделяната смес върху ефективността при процеса ректификация“ с ръководител доц.д-р Хр.Генчев.

4. Член на колектив в проект за „Научно и художествено-творческа дейност” по договор НИХ-361/2016 г. на тема: „Изследване влиянието на повърхностното напрежение (Марангони ефект) върху ефективността при ректификация на двукомпонентни смеси“ с ръководител на работния колектив гл.ас.д-р Ж.Иванов.

