

Панасенко В. В., аспирант,  
Гринь Г. И., д-р техн. наук, проф.,  
Мазунин С. А., д-р хим. наук, проф.,  
Кузнецов П. В., канд. техн. наук, доц.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОТГОНКИ ДИЭТИЛАМИНА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

panasenkovv@i.ua

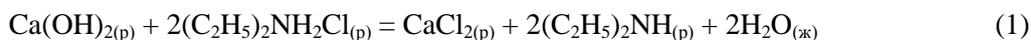
На основании результатов экспериментальных исследований установлено, что содержание  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе от времени отгонки может быть вычислено без учета влияния давления по уравнению, соответствующему кинетике первого порядка. Определено, что скорость процесса отгонки при уменьшении давления до 7,999 кПа почти вдвое больше по сравнению с давлением более 21,331 кПа. Получена общая зависимость, связывающая количество испаряющейся воды от времени отгонки, содержания в растворе  $(C_2H_5)_2NH$  и давления.

**Ключевые слова:** технология, карбонат калия, отгонка, раствор, диэтиламин, хлорид кальция.

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс отгонки  $(C_2H_5)_2NH$  является неотъемлемой частью технологии карбоната калия. Однако данные о фазовых равновесиях для системы  $CaCl_{2(p)} - (C_2H_5)_2NH_{(p)} - H_2O$  в литературе ограничены, а для небольших давлений отсутствуют вообще. Хотя подобные сведения представляют не только теоретический интерес, так как такая система – объект для исследования закономерностей процесса отгонки, она имеет еще и практическую значимость, необходимую для

определения рациональных параметров дистилляции, разработки технологической схемы процесса регенерации  $(C_2H_5)_2NH$  и во многом определяют безвозвратные потери дорогостоящего реагента и расход водяного пара. Из литературы известны предложения по осуществлению регенерации аминов из их хлоридов, используя для этой цели гидроксид кальция как один из самых недорогих и эффективных реагентов [1 – 6]. Для этого необходимо знать направленность реакции



и возможность наиболее полной отгонки  $(C_2H_5)_2NH$  для возврата его в технологический цикл аналогично тому, как это происходит в замкнутом цикле использования аммиака в производстве кальцинированной соды. Согласно термодинамическим данным [7] реакция (1) обратима и протекает с заметной скоростью уже при стандартной температуре 298,15 К и давлении 101,32 кПа. По данным исследований авторов [8, 9] важную роль в процессе отгонки играет давление. Так, при уменьшении давления от 101,32 до 48,64 кПа увеличение содержания хлорида кальция в жидкой фазе приводит к увеличению содержания  $(C_2H_5)_2NH$  в паре при одних и тех же температурах. Поэтому представляет интерес изучение процесса отгонки  $(C_2H_5)_2NH$  из водных растворов хлорида кальция при давлениях 47,996, 21,331 и 7,999 кПа, что и стало целью и заданием настоящих исследований.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс отгонки  $(C_2H_5)_2NH$  из исходного водного раствора, содержащего массовую долю  $CaCl_2 - 20\%$  и  $(C_2H_5)_2NH - 5\%$  осуществляли методом однократного испарения [9, 10]. В отобранной пробе определяли содержание  $(C_2H_5)_2NH$  методом отгонки по Кьельдалю, со-

держание иона кальция устанавливали трилонометрическим методом, содержание иона хлора определяли аргентометрически с использованием блока автоматического титрования БАТ-15. Обработку экспериментальных данных проводили методами математической статистики, регрессионного анализа [11, 12] с помощью пакета прикладных программ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В качестве исходных данных для анализа брали показатели экспериментальных замеров: время от начала опыта, мин; давление над раствором, кПа; температура раствора, °С; содержание  $CaCl_2$  и соответственно –  $(C_2H_5)_2NH$ , %.

Как видно из таблицы и рис. 1 при увеличении содержания хлорида кальция в растворе более 27 – 28 % температура раствора медленно начинает возрастать. Из зависимостей для всех трех различных значений давления надо полагать, что температура раствора не возрастает до тех пор, пока содержание хлорида кальция не увеличится больше определенного значения, что указывает на физический процесс отгонки до данной концентрации. Следует отметить, что для всех случаев молекулярное соотношение между водой и безводным хлоридом кальция,

при котором начинает обнаруживаться рост температуры, составляет 15:1.

Таблица 1

**Результаты кинетических исследований отгонки диэтиламина из водного раствора хлорида кальция**

Время, мин	Давление над раствором, кПа								
	47,996			21,331			7,999		
	Температура раствора, °С	Массовая доля компонента, %		Температура раствора, °С	Массовая доля компонента, %		Температура раствора, °С	Массовая доля компонента, %	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH		CaCl <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH		CaCl <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH		CaCl <sub>2</sub>	
5	83,0	0,750	20,96	64,0	1,290	20,83	44,0	0,889	20,88
10	86,0	0,145	21,37	67,0	0,515	21,38	48,0	0,708	21,72
15	86,5	0,107	23,45	67,5	0,126	22,90	50,0	0,202	23,90
20	87,5	0,087	23,80	70,0	0,074	24,60	50,5	0,190	27,06
30	88,0	0,077	25,73	71,0	0,069	26,25	52,0	0,093	29,29
40	89,0	0,041	28,08	72,0	0,059	30,55	56,0	0,087	30,40

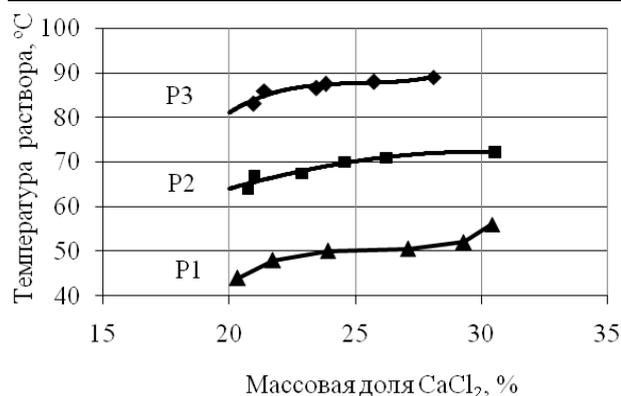


Рис. 1. Зависимости температуры раствора от содержания хлорида кальция  
Обозначения: P1 – 47,996 кПа; P2 – 21,331 кПа; P3 – 7,999 кПа

Как вывод, можно предположить, что при молекулярном соотношении H<sub>2</sub>O и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH около (12 – 15):1, вода находится в связанном состоянии, образуя что-то вроде жидкого кристаллогидрата CaCl<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, разрушение которого требует больших затрат энергии а, следовательно, и температур. Более же низкая температура соответствует более высокой концентрации (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH.

Зависимость температуры раствора от содержания хлорида кальция имеет нелинейный характер от давления и может быть описана с точностью до 1 – 2 °С для горизонтального температурного участка (рис. 2) в виде логарифмической функции  $t_p = 20,59 \cdot \ln(P) + 0,034$ , где:  $t_p$  – температура раствора, °С;  $P$  – давление, кПа. Коэффициент детерминации  $R^2 = 0,995$ .

Поскольку данная система является трехкомпонентной, для ее описания достаточно знать закономерности изменения двух компонентов. При этом масса хлорида кальция в системе не изменяется (он остается в растворе).

Содержание хлорида кальция в растворе не может рассматриваться в качестве кинетического показателя, поскольку он является вторич-

ным, хотя и должен приниматься во внимание как возможный влияющий параметр.

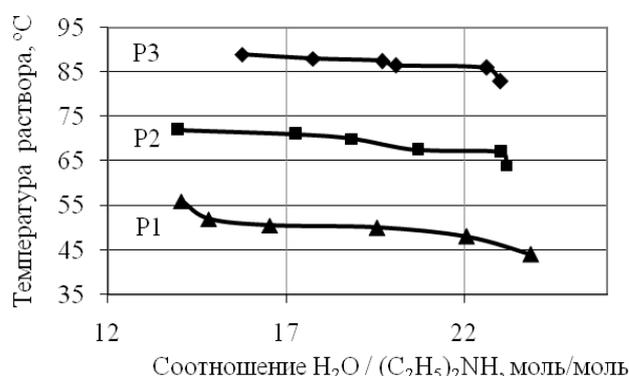


Рис. 2. Зависимости температуры раствора от молекулярного соотношения между H<sub>2</sub>O и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH

Таким образом, кинетика процесса может быть представлена кинетикой изменения количеств H<sub>2</sub>O и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH. В качестве основного показателя для (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH может быть взято содержание (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH в растворе ( $C_{ДЭА}$ ). В качестве основного показателя для воды – количество испаренной воды.

Как видно из кинетических зависимостей для H<sub>2</sub>O и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH (рис. 3), между ними прослеживается четкая взаимная связь. До момента уменьшения содержания (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH в растворе менее определенной величины процесс испарения воды по существу блокируется. Скорость испарения на начальном участке (до 15 мин) практически не зависит от давления. В то же время уменьшение давления значительно увеличивает скорость испарения воды при небольших содержаниях (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH в растворе.

Для технологических расчетов содержание (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH от времени отгонки (рис.4) может быть вычислено без учета влияния давления по уравнению, соответствующему кинетике первого порядка:

$$C_{ДЭА} = 5,12 \exp(-\tau/3,15). \tag{2}$$

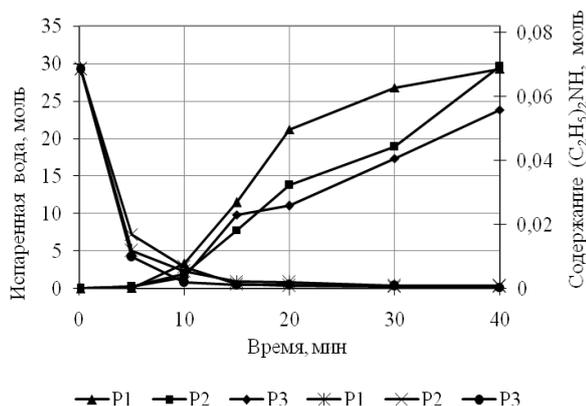


Рис. 3. Кинетические зависимости для испаренной воды и содержания  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе

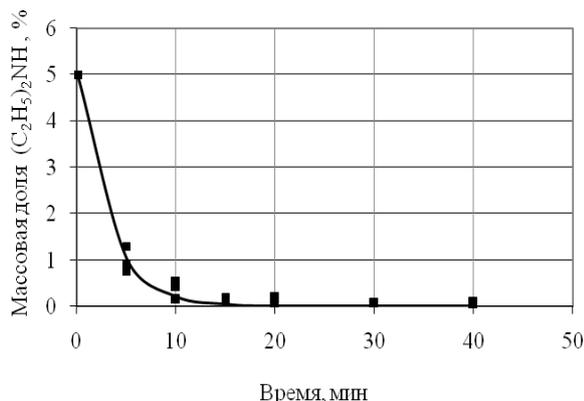


Рис. 4. Зависимость содержания  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе от времени отгонки

Однако более детальное изучение данных позволяет найти отличия между кинетическими зависимостями для различных давлений, что особенно хорошо видно при использовании не содержания  $(C_2H_5)_2NH$ , а ее логарифма (рис. 5).

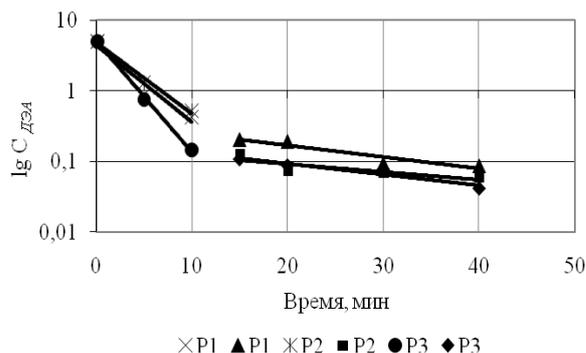


Рис. 5. Кинетическая зависимость содержания  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе от времени отгонки в логарифмических координатах

Из рис. 5 четко видно разделение кинетических зависимостей на два участка – большой и малой скорости отгонки. Для первого участка (до 15 мин) кинетика имеет вид приведенной ранее зависимости (3). Для второго участка коэффициенты имеют другие величины:

$$C_{ДЭА} = 0,17 \exp(-t/31,2),$$

для  $P_1 = 47,996$  и  $P_2 = 21,331$  кПа; (3)

$$C_{ДЭА} = 0,17 \exp(-t/31,2),$$

для  $P_3 = 7,999$  кПа. (4)

Отличия коэффициентов для небольших давлений являются статистически значимыми и свидетельствуют о почти вдвое большей скорости процесса отгонки при уменьшении давления до 7,999 кПа по сравнению с давлением более 21,331 кПа.

Для технологических расчетов более удобной будет общая зависимость для любых давлений ( $P$ ), которая очень хорошо описывает все наблюдаемые значения для логарифма содержания  $(C_2H_5)_2NH$  ( $lg C_{ДЭА}$ ) и не имеет разрывов (рис. 6).

$$C_{ДЭА} = \left( C_{ДЭА}^0 - C_{ДЭА}^{\min} \right) \cdot \exp(-t/\tau_1) + C_{ДЭА}^{\min} \cdot \exp(-t/\tau_2); C_{ДЭА}^0 = 5\%_{мас.};$$

$$C_{ДЭА}^{\min} = 0,125 - \left( \frac{2,39}{P} \right)^2; \tau_1 = 3,505 - \left( \frac{P}{44,47} \right)^2; \tau_2 = 42,5.$$

Учитывая, что величина  $C_{ДЭА}^{\min}$  намного меньше начального содержания  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе, общее уравнение может быть без внесения особой погрешности сокращено до вида

$$C_{ДЭА} = C_{ДЭА}^0 \cdot \exp(-t/\tau_1) + C_{ДЭА}^{\min} \cdot \exp(-t/\tau_2) \quad (5)$$

При этом коэффициент детерминации составляет  $R^2 = 0,986$ , а средняя квадратичная

ошибка логарифма концентрации 0,03. Большая величина коэффициента детерминации (более 0,95) означает функциональную зависимость между переменными [11, 12].

Скорость испарения воды, как уже отмечалось ранее, зависит от содержания  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе – ее уменьшение на 15-ой минуте приводит к резкому росту скорости испарения воды (рис. 7).

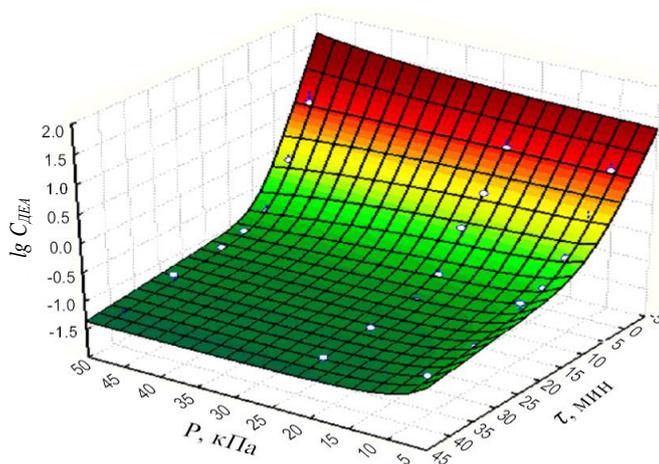


Рис. 6. Кинетические зависимости содержания  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе от времени и давления отгонки

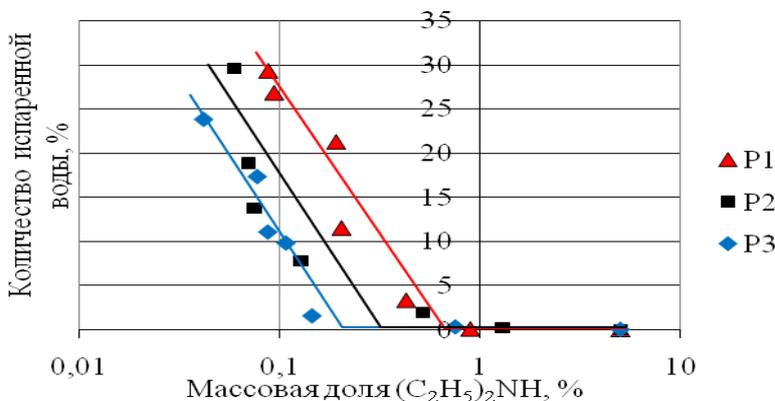


Рис. 7. Зависимость количества испаренной воды от содержания  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе и давления отгонки

Понимание этой закономерности позволило получить общее уравнение, связывающее количество испаренной воды ( $W$ ) за определенный отрезок времени с содержанием  $(C_2H_5)_2NH$  в растворе и давлением

$$W = \ln \left[ e^{20,45 - 38,37 \left(1 - e^{-\frac{P}{6,79}}\right) \cdot \ln \frac{0,1442 + 0,8640 \left(1 - e^{-\frac{P}{6,79}}\right)}{C_{ДЕА}}} + 1 \right]. \quad (6)$$

Учитывая, что уравнение (7) получено на основании лабораторных экспериментальных данных, соответствует результатам опытов в пределах ошибки измерения, его можно использовать для технологических расчетов и описания

процесса отгонки на более укрупненном промышленном объекте.

Следует отметить, что для кинетики испарения воды уравнение не содержит в себе времени, что указывает на то, что количество испарившейся воды полностью определяется кинетикой испарения  $(C_2H_5)_2NH$ . При этом, учитывая, что содержание  $(C_2H_5)_2NH$  зависит от времени, можно рассчитать количество испаренной воды, а соответственно и массовую долю хлорида кальция в растворе для любого отрезка времени (рис. 8).

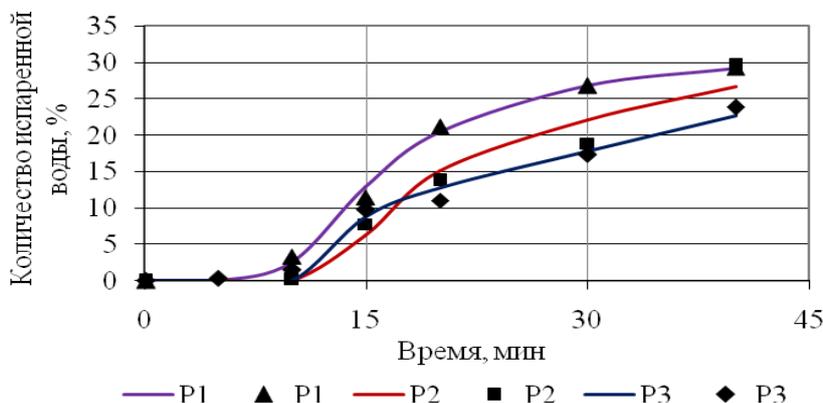


Рис. 8. Зависимость количества испаренной воды от времени и давления отгонки  $(C_2H_5)_2NH$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальными исследованиями установлено, что при давлениях 47,996, 21,331 и 7,999 кПа температура раствора не возрастает до тех пор, пока содержание  $\text{CaCl}_2$  не увеличится больше определенного значения (27 – 28 % мас.), что указывает на физический процесс отгонки  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  при данной концентрации.

Показано, что содержание  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  в растворе от времени отгонки может быть вычислено без учета влияния давления по уравнению, соответствующему кинетике первого порядка. Определено, что скорость процесса отгонки при уменьшении давления до 7,999 кПа почти вдвое больше по сравнению с давлением более 21,331 кПа.

На основании выявленных закономерностей получена общая зависимость, связывающая количество испаренной воды за определенный отрезок времени с содержанием  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  в растворе и давлением, которая может быть использована для технологических расчетов и описания процесса отгонки на более крупном промышленном объекте.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy / T. Wasag, T. Wasag, U. Slewleleo, G. Poleszczuk // *Przemysl chemiczny*, 1974. – Vol. 53, N 2. – P. 94 – 97.
- Ullmanis Encyklopedie der technischen Chemie. – 1977. – 4. Band 13. – 717 p.
- Rant Z. Die Erzeugung von Soda nach dem Solvay Verfahren / Z. Rant. – Sarajevo: Forschungsinstitut für Bergbau und Chem. Technol. – Tuzla, 1968. – 543 s.
- Яжембовская Я. Возможности регенерации амина из фильтровой жидкости в содовом процессе / Я. Яжембовская // *Международный симпозиум социалистических стран по содовой промышленности* (Славянск / НИОХИМ, 1969). – Харьков, 1971. – С. 111 – 114.
- Wasag T. Badania nad regeneracja dwuetyloaminy w aminowej methodzie otrzymywania sodu. Rownowaga ciecz – para układu:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  / T. Wasag, M. Kurzawa // *Prace naukowe Politechniki Szczecinskiej*. № 86. Zastosowanie amin do produkcji weglanow alkalicznych. – Szczecin, 1977. – S. 19 – 29.
- Растворимость в системе  $\text{KHCO}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при 30 °С / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, В.А. Панасенко // *Журнал неорганической химии*. – Москва, 2012. – Т. 57, № 2. – С. 330 – 333.
- Панасенко В.В. Термодинамика химических реакций в технологии карбоната калия [Текст] / В.В. Панасенко, Г.И. Гринь, В.А. Лобойко, А.А. Лавренко, А.В. Кобзев // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – Харків, 2012. – № 1. – С. 28 – 36.
- Исследование процесса десорбции диэтиламина / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, Г.И. Гринь, А.А. Вайсброд, И.В. Бондаренко // *Труды Международной научной конференции «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье»*, 12 – 14 мая 1997 г. – Харьков: ХГПУ, 1997. – С.86 – 89.
- Панасенко В.А. Равновесие жидкость – пар в системе вода – диэтиламин – хлорид кальция / В.А. Панасенко, С.А. Мазунин, Г.И. Гринь // *Вестник Харьковского Государственного политехнического университета (ХГПУ)*. – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып. 105 – С. 76 – 79.
- Коган В.Б. Равновесие между жидкостью и паром / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М. – Л.: Наука, 1966. – 1426 с.
- Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л.З. Румшинский. – М.: Наука, 1971. – 192 с.
- Радченко С.Г. Устойчивые методы оценивания статистических моделей : Монография. – Киев: ПП «Санспарель», 2005. – 504 с.