

ГЛАВА II РАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ

ПРАВИЛО ФАЗ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ПРОЦЕССАМ МАССООБМЕНА

Научной основой процессов перегонки, ректификации, абсорбции и подобных является учение о термодинамическом равновесии, основные положения которого излагаются в курсах физической химии и химической термодинамики.

При взаимодействии фаз системы происходит обмен веществом и энергией (масса- и теплообмен) через поверхность раздела фаз. При этом система стремится к состоянию равновесия, при котором скорости перехода из одной фазы в другую выравниваются.

Достигнув состояния равновесия, система может существовать как угодно долго без каких-либо видимых качественных и количественных изменений, пока какое-либо внешнее воздействие (изменение давления, температуры, концентрации) не выведет ее из этого состояния.

При равновесии, например, паровая и жидкая фазы будут иметь вполне определенный состав в течение любого отрезка времени.

Система, находящаяся в состоянии полного термодинамического равновесия, должна удовлетворять условиям теплового, химического и механического равновесия.

Следовательно, условием, необходимым для обеспечения равновесия системы, является постоянство температуры и давления во всех ее частях. В противном случае неравенство температур или давлений приведет к тепло- и массообмену, т.е. к нарушению равновесного состояния.

Другим важным условием состояния равновесия является сосуществование фаз, определяющее наличие поверхности раздела фаз. Только в результате контакта фаз, осуществляемого на поверхности их раздела, система может прийти к состоянию равновесия.

Нарушение равновесия приводит к протеканию в системе процессов обмена массой и энергией. Если воздействие извне будет зафиксировано, то система вновь придет в состояние равновесия, но уже при новых условиях.

Состояние равновесия не зависит от относительных количеств фаз. Так, если удалить часть равновесных жидкой или паровой фазы, т.е. изменить соотношение масс этих фаз, то состояние равновесия не нарушится.

Таким образом, в системе, находящейся в равновесии, не протекают процессы, для осуществления которых необходим тепло- и массообмен.

Следовательно, для протекания процесса необходимо нарушить состояние равновесия. Поэтому в любом массообменном процессе образовавшиеся равновесные фазы должны быть разделены и направлены на взаимодействие с потоками соответствующих фаз, не находящихся с ними в равновесии.

Поскольку в системе, стремящейся к состоянию равновесия, массо- и теплообмен осуществляется через поверхность раздела фаз, чем больше поверхность контакта фаз и чем более активно обновляется эта поверхность, тем быстрее завершается переход системы в состояние равновесия. Чем в большей степени состояние сосуществующих фаз отклоняется от условий равновесия, тем больше скорость массо- и теплообменных процессов в системе. В связи с этим по мере приближения системы к состоянию равновесия при неизменной поверхности контакта фаз скорость массо- и теплообменных процессов будет уменьшаться вследствие уменьшения движущей силы, обуславливающей этот обмен.

При рассмотрении состояния равновесия следует иметь в виду, что число твердых и жидких (взаимно нерастворимые жидкости) фаз в системе может быть любым, тогда как паровая (газовая) фаза может быть только одна, поскольку пары и газы смешиваются в любых соотношениях.

Состояние равновесия реализуется только при определенном сочетании значений параметров, характеризующих систему.

Число независимых параметров, которые могут быть выбраны произвольно, для того чтобы однозначно выявилось состояние равновесия, называется *числом ее степеней свободы*.

Состояние равновесия характеризуется *правилом фаз Гиббса*, которое определяет связь между числом степеней свободы системы, числом ее компонентов и числом фаз.

Математически правило фаз записывается в виде

$$L = n + 2 - N, \quad (\text{II.1})$$

где L — число степеней свободы системы; n — число компонентов; N — число фаз.

В качестве степеней свободы системы могут выступать температура, давление, концентрации компонентов в соответствующих фазах, что характерно для процессов нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Если в состоянии равновесия число степеней свободы равно нулю, то ни один из параметров, характеризующих состояние системы, не может быть выбран произвольно. При этом из уравнения (II.1) следует, что

$$N = n + 2 = N_{\max},$$

т.е. число сосуществующих в равновесной системе фаз не может быть больше, чем $n + 2$. При этом получим вполне определенные значения температуры, давления и составов фаз.

Для однокомпонентной системы, состоящей из паровой и жидкой фаз, находящихся в равновесии, число степеней свободы

$$L = 1 + 2 - 2 = 1,$$

т.е. из возможных независимых переменных (температура и давление), характеризующих состояние этой системы, произвольно может быть задан только один параметр. Для такой системы концентрация не является определяющим параметром, так как обе фазы системы состоят только из одного компонента ($x = 1$ и $y = 1$).

Так, например, если для жидкого бензола и его паров зафиксировать давление системы $p = 101\,325$ Па (760 мм рт. ст.), то тем самым определится температура равновесной системы, равная $80,5^\circ\text{C}$, т.е. температура кипения бензола при данном давлении.

Если однокомпонентная система в условиях равновесия находится одновременно в трех фазах: жидкой, твердой и паровой, то число степеней свободы такой системы равно нулю:

$$L = 1 + 2 - 3 = 0,$$

и параметры равновесия ее вполне определены. Так, например, вода, лед и водяной пар могут находиться в равновесии при температуре $0,0076^\circ\text{C}$ и давлении $p = 610,6$ Па (4,58 мм рт. ст.)

Для двухкомпонентной системы взаимно растворимых жидкостей, состоящей из паровой и одной жидкой фаз, характеризующими систему параметрами являются температура, давление и концентрации компонентов. Следовательно, определяющими переменными этой системы являются уже четыре величины. В соответствии с правилом фаз в такой системе произвольно могут быть выбраны значения двух переменных величин, так как

$$L = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Так, достаточно задаться температурой и давлением системы, чтобы обусловить значения концентраций компонентов в равновесных паровой и жидкой фазах.

Например, для смеси бензола и толуола при давлении $p = 101\,325$ Па (760 мм рт. ст.) и температуре 95°C в равновесии находятся жидкая фаза (содержание бензола $x = 0,380$) и паровая фаза (содержание бензола $y = 0,595$). Если задаться концентрацией бензола в паровой фазе $y = 0,595$ и тем же давлением системы p , то тем самым была бы обусловлена температура системы, равная 95°C , и содержание бензола в равновесной жидкой фазе $x = 0,380$.

Иначе обстоит дело с двухкомпонентной системой, состоящей из двух взаимно нерастворимых жидкостей, например толуола и воды. В этом случае в системе будут три фазы: две жидкие (вода и толуол) и одна паровая (смесь паров толуола и воды). Для такой системы число степеней свободы равно

$$L = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Следовательно, из определяющих состояние системы параметров (температура, давление, состав паровой фазы) произвольно может быть выбран только один параметр и тогда однозначно определятся значения двух других параметров для условий равновесия. Так, например, давлению системы $p = 101\,325$ Па соответствуют температура $t = 84,2^\circ\text{C}$ и содержание толуола в паровой фазе $y = 0,448$.

Для многокомпонентных систем взаимно растворимых жидкостей, характерных для нефтепереработки, число степеней свободы равно числу

компонентов ($L = n$), так как $N = 2$. Следовательно, из $2n$ параметров, определяющих состояние равновесной системы [температура, давление, $(n - 1)$ концентраций в паровой фазе и $(n - 1)$ концентраций в жидкой фазе], произвольно могут быть заданы только n определяющих параметров, а остальные n должны определяться.

Произвол в выборе значений независимых переменных ограничен определенными пределами, не приводящими к существенным изменениям в системе. Так, задание значения некоторых переменных вне пределов определенной области может вызвать исчезновение одной из фаз, что повлечет за собой изменение начальных условий состояния равновесия.

Так, для бинарной системы бензол – толуол при внешнем давлении $p = 101\,325$ Па задание температуры $t > 110$ °С, которая выше температуры кипения толуола, приведет к исчезновению жидкой фазы (система будет представлять собой перегретый пар) и $L = 2 + 2 - 1 = 3$.

НАСЫЩЕННЫЕ И ПЕРЕГРЕТЫЕ ПАРЫ

Для расчетов массообменных процессов в системах пар (газ) – жидкость большое значение имеют закономерности изменения давления пара (газа) при изменении температуры. Пар может находиться в насыщенном или перегретом состоянии.

Насыщенным называется пар, находящийся в равновесии (сосуществующий) с жидкостью. Для однокомпонентных систем условия равновесного сосуществования паровой и жидкой фаз определяются температурой и давлением. Между этими параметрами при равновесии существует взаимно однозначное соответствие: чем выше температура системы, тем выше давление, при котором находится данная равновесная система.

Так, система, состоящая из бензола, при температуре 80,5 °С образует равновесную парожидкостную систему при давлении 101 325 Па. При температуре же 100 °С равновесие этой системы может быть обеспечено уже при давлении примерно 170 000 Па.

Перегретыми (ненасыщенными) парами называются пары, которые при данных температуре и давлении образуют только однофазную паровую систему, т.е. систему без жидкой фазы. Ненасыщенные пары могут существовать при данном давлении, если их температура выше температуры насыщенных паров, или при данной температуре, если их давление меньше давления насыщенных паров.

Так, например, если давление равно 101 325 Па (760 мм рт. ст.), пары толуола при любой температуре, которая выше 110 °С, будут находиться в перегретом (ненасыщенном) состоянии. С другой стороны, при температуре 110 °С и давлении меньшем 101 325 Па пары толуола также будут находиться в перегретом состоянии.

В справочной литературе имеются экспериментальные данные по зависимости давления насыщенных паров индивидуальных веществ от температуры. Обычно эти данные представляются в виде таблиц либо графических или эмпирических зависимостей; в основе последних лежит уравнение Клаузиуса – Клапейрона.

На рис. II-1 приведен общий вид зависимости $P = f(T)$. Для насыщенных паров существует однозначная зависимость между давлением паров и температурой (кривая АК). Каждая точка на кривой АК, например точка С, связывает давление насыщенных паров с температурой кипения жидкости. Ниже этой кривой (область II) находятся перегретые пары, а выше (область I) – только жидкая фаза.

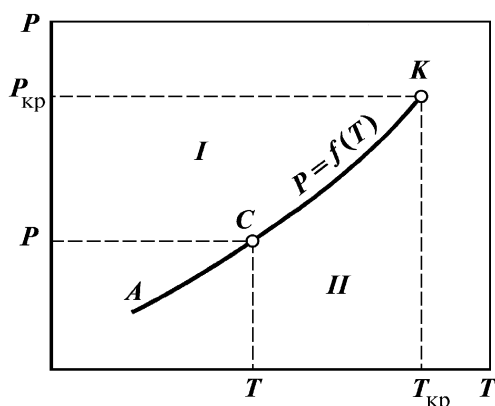


Рис. П-1. Общий вид зависимости давления насыщенных паров от температуры: АК — кривая давления насыщенных паров; К — критическая точка. I — область жидкой фазы; II — область перегретых (ненасыщенных) паров

Состояние вещества, при котором исчезает различие между его жидкой и газообразной фазами, называется критическим. *Критическая температура* $T_{кр}$ — максимальная температура, при которой жидкая и паровая фазы могут сосуществовать в равновесии. Выше $T_{кр}$ паровая среда никаким повышением давления не может быть переведена в жидкую среду. Давление насыщенных паров, соответствующее критической температуре, называется *критическим давлением* $P_{кр}$. При критическом давлении вещество еще может находиться в жидком состоянии при критической температуре, т.е. это давление насыщенного пара при критической температуре. Объем паров при критических температуре и давлении называется *критическим объемом*. В критической точке К исчезает граница между газообразным и жидким состоянием вещества.

Для расчета давления насыщенных паров индивидуальных веществ и смесей нефтепродуктов предложено большое число эмпирических формул; используется также принцип соответственных состояний.

Известно, что любая жидкость начинает кипеть при такой температуре, при которой давление ее насыщенных паров делается равным внешнему давлению, оказываемому на эту жидкость. Поэтому, наблюдая за величиной температуры кипения жидкости при разных давлениях, можно получить зависимость давления насыщенных паров от температуры.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Для расчета давления насыщенных паров углеводородов и их смесей используют ряд эмпирических уравнений, из которых наибольшее распространение получили следующие.

Уравнение Антуана, которое можно записать так

$$\lg P = A - \frac{B}{C + t}, \quad (\text{П.1})$$

где A , B , C — константы, зависящие от свойств вещества и определяемые экспериментально; t — температура, °С.

Из уравнения (II.1) можно определить температуру кипения компонента при заданном давлении насыщенных паров P :

$$t = \frac{B}{A - \lg P} - C.$$

На принципе соответственных состояний основаны методы В.А. Киреева, Дюринга, А.М. Трегубова для определения давления насыщенных паров

Уравнение Киреева дает связь между давлением насыщенных паров эталонного P_s и данного вещества P :

$$P = AP_s^B,$$

где A и B — константы, характеризующие данное вещество и определяемые экспериментально по двум известным значениям давления насыщенных паров.

Метод Дюринга, графическая интерпретация которого дана на рис. II-2, основан на сравнении кривых зависимости давления насыщенных паров интересующего нас вещества и эталонного от температуры

$$\frac{t_1 - t_2}{\theta_1 - \theta_2} = k, \quad (\text{II.2})$$

где t и θ — температуры кипения данного и эталонного веществ при соответствующем давлении; k — величина постоянная для сравниваемых жидкостей.

Чтобы найти величину k по правилу Дюринга, необходимо, как и в методе Киреева, знать давление насыщенных паров интересующей нас жидкости при двух температурах.

При известной величине k из уравнения (II.2) можно найти температуру t для данной жидкости, которая соответствует давлению насыщенных паров P эталонной жидкости при температуре θ . Это позволяет полностью построить кривую зависимости давления насыщенных паров от температуры для данной жидкости.

Метод Трегубова также предусматривает использование двух эталонных жидкостей, для которых известны зависимости давления насыщенных паров от температуры. Это позволяет построить для данной жидкости

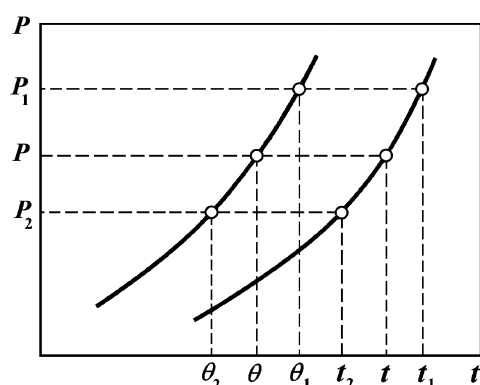


Рис. II-2. Графическая интерпретация метода Дюринга

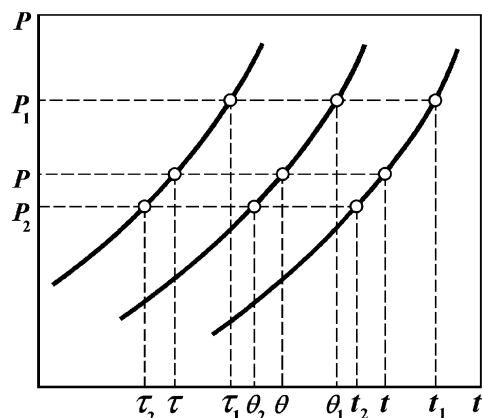


Рис. II-3. Построение кривой зависимости давления насыщенных паров от температуры с использованием двух эталонных жидкостей (метод Трегубова)

кривую зависимости давления насыщенных паров от температуры, имея только одну величину давления насыщенных паров при соответствующей температуре. Уравнение Трегубова является следствием уравнения (II.2); оно имеет вид

$$\frac{t - \tau}{\tau - \theta} = \frac{t_1 - \tau_1}{\tau_1 - \theta_1} = \frac{t_2 - \tau_2}{\tau_2 - \theta_2} = k_1, \quad (\text{II.3})$$

где t , τ , θ , — температуры кипения исследуемой и двух эталонных жидкостей при давлении P , k_1 — величина, постоянная для сравниваемых жидкостей.

Графическая интерпретация метода Трегубова дана на рис. II-3.

По уравнению (II.3) можно определить температуру кипения t исследуемой жидкости при заданном давлении P или же, наоборот, давление насыщенных паров P при температуре t .

Если необходимо найти температуру кипения данной жидкости при давлении P , то по справочным данным находят температуры кипения двух эталонных жидкостей τ и θ при том же давлении, а затем по уравнению (II.3) определяют искомую температуру t .

Для определения давления насыщенных паров P исследуемой жидкости при заданной температуре t поступают следующим образом. По уравнению (II.3) определяют температуры кипения исследуемой жидкости t_1 , t_2 и t_3 при трех произвольно выбранных давлениях P_1 , P_2 и P_3 , в пределах которых предполагается получить искомую величину t .

Затем по указанным трем точкам строят кривую и определяют искомое давление P по заданной температуре t .

Для тех же целей можно использовать метод последовательных приближений. В этом случае задают некоторую величину давления $P^{(1)}$, для которого определяют температуры кипения эталонных жидкостей $\tau^{(1)}$ и $\theta^{(1)}$. Затем по уравнению (II.3) находят величину $k_1^{(1)}$. Если $k_1^{(1)} = k_1$, то давление $P^{(1)}$ является искомым. Если же $k_1^{(1)} \neq k_1$, то в величину $P^{(1)}$ необходимо внести коррективы до получения заданной величины k_1 , которая и определит величину давления P при заданной температуре t .

Нефть и продукты ее переработки представляют собой сложные углеводородные системы. Для расчета давления насыщенных паров нефтепродуктов предложены многочисленные графики и эмпирические уравнения (Кокса, Вильсона, Ашворта, Максвелла, БашНИИНП и др.).

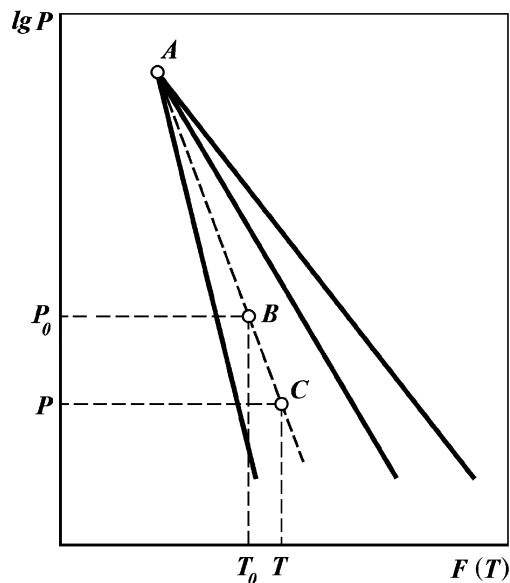
В основном предложенные графики построены в системе координат $\lg P - \lg t$ или $\lg P - F(t)$. В такой системе координат зависимость давления насыщенных паров нефтепродуктов от температуры представляется прямой линией.

Общий вид таких графиков приведен на рис. II-4; характерным для них является пересечение всех прямых в одной точке (полюсе) A , что существенно облегчает пользование ими.

Для определения давления насыщенных паров нефтепродукта при температуре T поступают следующим образом. Откладывают на оси абсцисс температуру T_0 , соответствующую температуре кипения нефтепродукта при атмосферном давлении P_0 , и по этим величинам определяют положение точки B на графике. Через точку B и полюс A проводят прямую, которая и даст зависимость давления насыщенных паров от температуры для данного нефтепродукта. Теперь, чтобы найти давление насыщенных паров нефтепродукта P при температуре T , на построенной прямой AB определяют точку C , отвечающую температуре T . Ордината точки C и дает искомое давление насыщенного пара данного нефтепродукта при температуре T . Таким же путем может быть найдена средняя температура кипения нефтепродукта $T_{\text{ср}}$ при давлении P .

В качестве примера ниже приведено уравнение, предложенное Ашвортом для определения давления насыщенных паров нормальных углеводородов и узких фракций нефтепродуктов при умеренных давлениях, которое достаточно широко используется в расчетной практике,

Рис. II-4. Общий вид графической зависимости давления насыщенных паров нефтепродуктов от температуры



$$\lg(P \cdot 10) = \frac{2,68[F(T_0) - F(T)]}{F(T_0) - 8 \cdot 10^{-4}}, \quad (\text{II.4})$$

где P — давление насыщенных паров нефтепродукта, МПа; T и T_0 — температуры кипения нефтепродукта соответственно при давлении P и атмосферном давлении, К; $F(T)$ — функция температуры, определяемая из выражения

$$F(T) = \left(\sqrt{T^2 + 108000} - 307,6 \right)^{-1}.$$

При заданном давлении P из уравнения (II.4) можно найти также температуру кипения углеводородной смеси T .

КЛАССИФИКАЦИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ЖИДКОСТЕЙ

Двухкомпонентные (бинарные) смеси жидкостей могут быть разделены на три основные группы в зависимости от степени их взаимной растворимости:

- жидкости взаимно растворимые в любых соотношениях;
- частично растворимые;
- практически взаимно нерастворимые.

Подобная классификация в известной степени является условной. Взаимная растворимость жидкостей меняется с изменением температуры, вследствие чего некоторые жидкости, лишь частично растворимые друг в друге при одной температуре, могут стать полностью взаимно растворимыми при другой температуре.

Обычно взаимная растворимость жидкостей возрастает с повышением температуры, хотя в некоторых случаях, например, для смеси триэтиламина и воды наблюдается обратное явление.

Полностью взаимно нерастворимых жидкостей нет, обычно все жидкости, хотя и в незначительных количествах, но растворяются друг в друге. Однако подобная растворимость для некоторых жидкостей столь незначительна, что практически их можно считать взаимно нерастворимыми. Примером такой системы может быть смесь углеводородов (нефтепродуктов) и воды.

Жидкости, взаимно растворимые в любых отношениях, подразделяются на следующие три подгруппы:

образующие *идеальные растворы*, которые подчиняются закону Рауля;

так называемые *нормальные растворы* — жидкие смеси, частично отклоняющиеся от закона Рауля, но не образующие смесей с постоянной температурой кипения (азеотропов);

неидеальные растворы — жидкости, образующие смеси со значительными отклонениями от закона Рауля, в том числе смеси с постоянной температурой кипения (азеотропы).

Рассмотрим основные законы фазового равновесия.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Идеальный газ (пар) характеризуется отсутствием межмолекулярных сил и весьма малым объемом молекул по сравнению с объемом газа. В большинстве случаев, кроме систем при очень высоких давлениях, газ (пар) можно считать идеальным, что позволяет использовать для расчетов уравнение состояния идеального газа — уравнение Клапейрона — Менделеева

$$PV = NRT = \frac{m}{M} RT, \quad (\text{II.5})$$

где m — масса газа, кг; M — молярная масса газа; V — объем газа, м³; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,326$ кДж/(моль·К)); T — абсолютная температура, К.

При давлениях, близких или значительно превосходящих критические, в правую часть уравнения (II.5) необходимо вводить множитель z , называемый *коэффициентом сжимаемости*, значение которого зависит от приведенных давления $P_{пр} = P/P_{кр}$ и температуры $T_{пр} = T/T_{кр}$ (рис. II-5).

Смеси газов и паров, близких по своим свойствам к идеальным, характеризуются аддитивностью парциальных объемов и парциальных давлений, выражаемой уравнениями:

для парциальных давлений

$$\pi = \sum_{i=1}^n p_i ; \quad (\text{II.6})$$

для парциальных объемов

$$V = \sum_{i=1}^n V_i ,$$

где π и V — соответственно внешнее давление системы и объем газовой

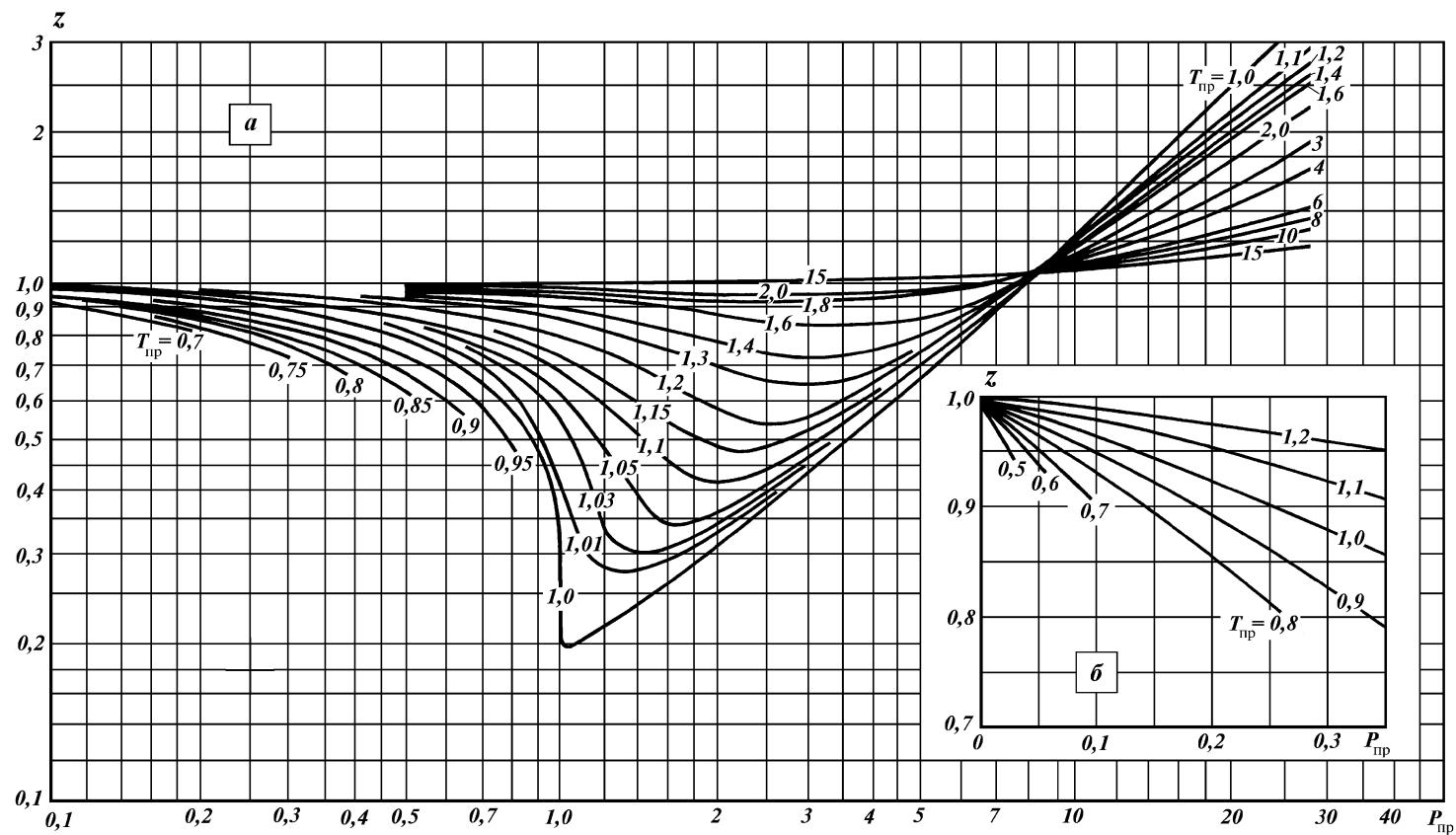


Рис. П-5. Зависимость коэффициента сжимаемости реальных газов от приведенных давления и температуры:

† — для рабочего интервала; · — для области низких давлений

смеси; p_i и V_i — парциальное давление и объем i -го компонента газовой смеси.

Под *парциальным давлением* p_i i -го компонента газовой смеси понимают такое давление, которое создавало бы газ, если бы из него были удалены все компоненты, кроме i -го, при условии, что первоначальные температура и объем системы сохранились.

Под *парциальным объемом* V_i i -го компонента газовой смеси понимают тот объем, который имел бы газ, если бы из него были удалены все компоненты, кроме i -го, при условии сохранения первоначальных давления и температуры системы.

Закон Дальтона гласит: парциальное давление компонента газовой смеси p_i равно произведению давления в системе π на мольную долю компонента y'_i в газовой смеси, т.е.

$$p_i = \pi y'_i. \quad (\text{II.7})$$

Закон Дальтона является следствием аддитивности парциальных давлений. Действительно, из уравнения Клапейрона — Менделеева имеем

$$p_i = N_i \frac{RT}{V}.$$

С другой стороны, согласно уравнению (II.6)

$$\pi = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n N_i \frac{RT}{V} = N \frac{RT}{V}.$$

Из двух последних выражений следует, что

$$\frac{p_i}{\pi} = \frac{N_i}{N} = y'_i,$$

т. е. получаем аналитическое выражение закона Дальтона.

Закон Рауля. Согласно этому закону парциальное давление p_i компонента идеального жидкого раствора равно произведению давления насыщенных паров P_i компонента при данной температуре на мольную долю компонента x'_i в жидкой фазе, т.е.

$$p_i = P_i x'_i. \quad (\text{II.8})$$

Закон Генри. Этот закон справедлив для разбавленных растворов и формулируется следующим образом: парциальное давление компонента прямо пропорционально его мольной концентрации, т.е.

$$p_i = K_i x'_i. \quad (\text{II.9})$$

Совместное рассмотрение законов Рауля (или Генри) и Дальтона в условиях равновесия позволяет получить основные уравнения для расчета равновесных составов фаз.

РАВНОВЕСНЫЕ СОСТАВЫ ФАЗ

Сформулированные выше законы позволяют получить уравнения для расчета равновесных составов сосуществующих паровой и жидкой фаз.

Так, совместное рассмотрение законов Генри [уравнение (II.9)] и Дальтона [уравнение (II.7)] позволяет получить следующее уравнение равновесия для разбавленных растворов:

$$y'_i = \frac{K_i}{\pi} x'_i = H_i x'_i,$$

где H_i — константа Генри, определяемая экспериментально.

Совместное решение уравнений (II.7) и (II.8) приводит к следующему уравнению равновесия:

$$y'_i = \frac{P_i}{\pi} x'_i = K_i x'_i, \quad (\text{II.10})$$

где K_i — константа фазового равновесия данного компонента смеси.

Для идеальных растворов

$$K_i = \frac{P_i}{\pi} = \frac{P_i(T)}{\pi}.$$

В общем случае константа фазового равновесия зависит от давления, температуры, свойств компонента (нормальный, непредельный, циклический и т.п.) и составов фаз.

Просуммировав левую и правую части уравнения (II.10) по всем компонентам, получим

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{\pi} x'_i = \sum_{i=1}^n K_i x'_i = 1. \quad (\text{II.11})$$

Это так называемое *уравнение изотермы жидкой фазы идеального раствора*. Оно используется для определения температуры кипения смеси при давлении π .

Уравнение (II.10) представляет собой математическое выражение объединенного закона Рауля и Дальтона и позволяет рассчитывать концентрации паровой и жидкой фаз при равновесии в системе.

Воспользовавшись правилом аддитивности парциальных давлений [уравнение (II.6)] и законом Рауля [уравнение (II.8)], запишем уравнение (II.10) в следующем виде

$$y'_i = \frac{P_i x'_i}{\pi} = \frac{P_i x'_i}{\sum_{i=1}^n P_i x'_i}.$$

Разделим числитель и знаменатель правой части последнего уравнения на давление насыщенных паров какого-нибудь компонента, например k -го, принятого за эталонный. Отношение

$$\frac{P_i}{P_k} = \alpha_{ik} \quad (\text{II.12})$$

называется *коэффициентом относительной летучести* i -го компонента по отношению к k -му. Коэффициент относительной летучести характеризует способность данного компонента переходить в паровую фазу: чем больше величина α_{ik} , тем легче компонент i переходит в паровую фазу.

При разделении двухкомпонентных систем общепринято за эталонный принимать высококипящий компонент (ВКК). При этом коэффициент относительной летучести $\alpha_{ik} > 1$. Если $\alpha_{ik} = 1$, то температуры кипения компонентов одинаковы и требуются специальные методы разделения — *azeotropic* или *экстрактивная ректификация*.

При разделении многокомпонентных смесей за эталонный может быть принят любой компонент. Для эталонного компонента коэффициент относительной летучести $\alpha_{ik} = 1$. Величина коэффициента относительной летучести других компонентов может быть как больше, так и меньше единицы, в зависимости от того, какой компонент взят за эталонный. Если условиться, что самый летучий компонент, т. е. низкокипящий (НКК), имеет номер $i = 1$, а самый нелетучий компонент (ВКК), имеет номер $i = n$, то в случае $1 < k < n$ при $i < k$ справедливо $\alpha_{ik} > 1$, а при $i > k$ справедливо $\alpha_{ik} < 1$.

Если за эталонный принять НКК т.е. $k = 1$, то $\alpha_{ik} < 1$ для всех компонентов с номером $i > 1$. Если же в качестве эталонного принять ВКК, т.е. $k = n$, то $\alpha_{ik} > 1$ для всех компонентов с номером $i < n$. Последнее условие обычно встречается в практике расчетов массо-обменных процессов.

В случае необходимости эталонный компонент может быть легко заменен. Так, например, при замене k -го эталонного компонента на j -й следует изменить величины коэффициентов относительной летучести α_{ik} на α_{ij} , руководствуясь следующим соотношением

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{P_i / P_k}{P_j / P_k} = \frac{\alpha_{ik}}{\alpha_{jk}} = \frac{P_i / \pi}{P_j / \pi} = \frac{K_i}{K_j}.$$

С учетом вышеизложенного получим следующую запись уравнения равновесия

$$y_i' = \frac{\alpha_{ik} x_i'}{\sum_{j=1}^n \alpha_{jk} x_j'} . \quad (\text{II.13})$$

Если за эталонный принять ВКК, то индекс $k = n$ можно опустить и записать уравнение (II.13) в виде

$$y_i' = \frac{\alpha_i x_i'}{\sum_{j=1}^n \alpha_j x_j'} .$$

При расчете равновесных концентраций в жидкой фазе запишем уравнение (II.10) в следующем виде

$$x_i' = \pi \frac{y_i'}{P_i} = \frac{y_i' / P_i'}{1/\pi} . \quad (\text{II.14})$$

Просуммировав левую и правую части последнего уравнения по всем компонентам, получим выражение

$$\frac{1}{\pi} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i'}{P_i} \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^n \frac{y_i'}{P_i} = 1, \quad (\text{II.15})$$

которое называется *уравнением изотермы паровой фазы*. Оно используется для определения температуры начала конденсации паровой фазы при давлении π .

Из уравнений (II.14) и (II.15), введя коэффициент относительной летучести, получим другую запись уравнения равновесия:

$$x'_i = \frac{y'_i / \alpha_{ik}}{\sum_{j=1}^n (y'_j / \alpha_{jk})}. \quad (\text{II.16})$$

Приняв в качестве эталонного компонента ВКК ($k = n$), запишем уравнение (II.16) в виде

$$x'_i = \frac{y'_i / \alpha_i}{\sum_{j=1}^n (y'_j / \alpha_j)}$$

Сопоставив уравнения (II.13) и (II.16), видим, что они идентичны по своей структуре. Переход от уравнения (II.13) к уравнению (II.16) производится заменой y'_i на x'_i а α_{ik} на $1/\alpha_{ik}$. Это обстоятельство упрощает проведение расчетов при использовании электронно-вычислительных машин.

Коэффициент относительной летучести является функцией температуры и давления системы. Его величина уменьшается с повышением температуры и давления системы.

Воспользовавшись уравнениями (II.13) и (II.16), связь между равновесными составами паровой и жидкой фаз можно также представить в виде уравнения (II.10), в котором константа равновесия K_i равна α_i/K_3 , а константа равновесия эталонного компонента K_3 определяется по уравнению

$$K_3 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \alpha_i x'_i}$$

или

$$K_3 = \sum_{i=1}^n \frac{y'_i}{\alpha_i}$$

РАВНОВЕСИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим случай парожидкостного равновесия двухкомпонентной (бинарной) смеси, которая образует идеальный раствор, подчиняющийся законам Рауля и Дальтона. Состояние равновесной бинарной системы характеризуется давлением p , температурой t и составами жидкой x'_i и паровой y'_i фаз. Согласно правилу фаз Гиббса число степеней свободы такой системы $L = 2$, т.е. из четырех параметров, характеризующих равновесное состояние системы, произвольно могут быть выбраны только два, а два других определяются.

Процессы, подобные перегонке и ректификации, обычно протекают при постоянном или мало изменяющемся давлении p , величина которого бывает известна. Поэтому наиболее часто приходится выбирать один из остальных трех параметров, t , x'_i или y'_i .

Согласно закону Рауля парциальные давления компонентов определяются следующим образом
для НКК (индекс a)

$$p_a = P_a x', \quad (\text{II.17})$$

для ВКК (индекс w)

$$p_w = P_w (1 - x'). \quad (\text{II.18})$$

Давление насыщенных паров смеси этих компонентов p_{aw} равно сумме парциальных давлений, т.е.

$$p_{aw} = p_a + p_w = P_a x' + P_w (1 - x').$$

Это уравнение, выражающее зависимость между составом жидкой фазы x' и давлением насыщенных паров этой жидкости p_{aw} , называется *уравнением изотермы жидкой фазы идеальной двухкомпонентной смеси*. В координатах $p - x'$ — это уравнение прямой, проходящей через точки $B(x' = 0, p_{aw} = P_w)$ и $A(x' = 1, p_{aw} = P_a)$, как показано на рис. II-6.

В рассматриваемой системе жидкость находится в равновесии с соответствующим насыщенным паром, т.е. при температуре кипения. Следовательно, давление насыщенных паров этой жидкости p_{aw} равно внешнему давлению π , т.е.

$$\pi = P_a x' + P_w (1 - x'). \quad (\text{II.19})$$

Из уравнения (II.19) следует, что при известном внешнем давлении π и температуре системы t можно однозначно определить состав жидкой фазы

$$x' = \frac{\pi - P_w}{P_a - P_w}. \quad (\text{II.20})$$

Соответственно, если известны состав жидкой фазы и температура t , то можно определить давление системы π , и, наконец, при известных π и x' методом последовательных приближений можно найти температуру системы t , которая и будет температурой кипения этой жидкости при давлении π .

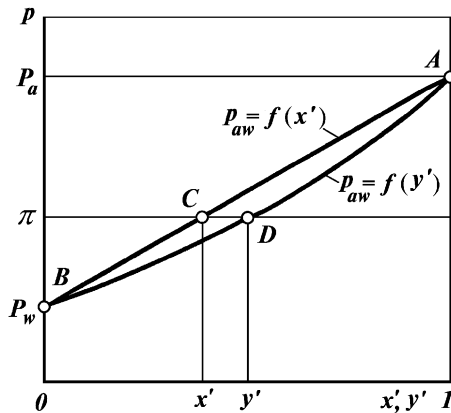


Рис. II-6. Изотермы жидкой и паровой фаз идеальной двухкомпонентной смеси:
 BCA — изотерма жидкой фазы; BDA — изотерма паровой фазы

В соответствии с законом Дальтона парциальное давление в паровой фазе равновесной системы определяется:

для НКК

$$p_a = \pi y'; \quad (\text{II.21})$$

для ВКК

$$p_w = \pi(1 - y'). \quad (\text{II.22})$$

Если система находится в равновесии, то парциальные давления каждого компонента в паровой и жидкой фазах равны. Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} \pi y' &= P_a x'; \\ \pi(1 - y') &= P_w(1 - x') \end{aligned} \right\}$$

Отсюда определяем состав паровой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью состава:

$$\left. \begin{aligned} y' &= \frac{P_a x'}{\pi} = \frac{P_a}{P_{aw}} \cdot \frac{P_{aw} - P_w}{P_a - P_w}; \\ 1 - y' &= \frac{P_w(1 - x')}{\pi} = \frac{P_w(1 - x')}{P_{aw}}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.23})$$

Если выразить давление смеси p_{aw} через концентрацию паровой фазы y' , то из уравнения (II.23) получим

$$p_{aw} = \frac{P_a P_w}{P_a - y'(P_a - P_w)}.$$

Это уравнение называется уравнением *изотермы паровой фазы* и в координатах $p - y'$ представляется гиперболой, расположенной правее изотермы жидкой фазы (см. рис. II-6), что соответствует условию для идеальных растворов при равновесии $y' > x'$.

Таким образом, при заданных внешнем давлении π и температуре системы t составы равновесных паровой и жидкой фаз определяются однозначно.

Если температура системы изменится при постоянном внешнем давлении, это приведет к соответствующему изменению составов равновесных фаз.

Составы равновесных жидкой и паровой фаз и парциальные давления компонентов (рис. II-7) могут быть определены также по известным кривым зависимости давления насыщенных паров от температуры $P_a(t)$ и $P_w(t)$.

При заданном внешнем давлении π точки пересечения горизонтали, имеющей ординату π , с кривыми давления насыщенных паров в точках M и N определяют соответственно температуры кипения чистого НКК t_a и чистого ВКК t_w .

Одновременное сосуществование равновесных паровой и жидкой фаз, состоящих из компонентов a и w при внешнем давлении π , возможно только в пределах температур $t_a - t_w$. При температурах ниже чем t_a система состоит только из жидкой фазы, а при температурах выше чем t_w — только из паровой фазы. При температуре t_a давление насыщенных паров НКК равно внешнему давлению; при более низких, чем t_a , температурах давление в системе будет ниже π . Аналогично при температуре t_w давление насыщенных паров ВКК равно внешнему давлению, а при температурах выше чем t_w один ВКК будет создавать более высокое давление, чем π .

Определим составы равновесных жидкой и паровой фаз при произвольно выбранной температуре t ($t_a < t < t_w$). При этой температуре давление насыщенных паров НКК (см. рис. II-7, а), отвечает точке L , а давление насыщенных паров ВКК — точке K . Отложим значения

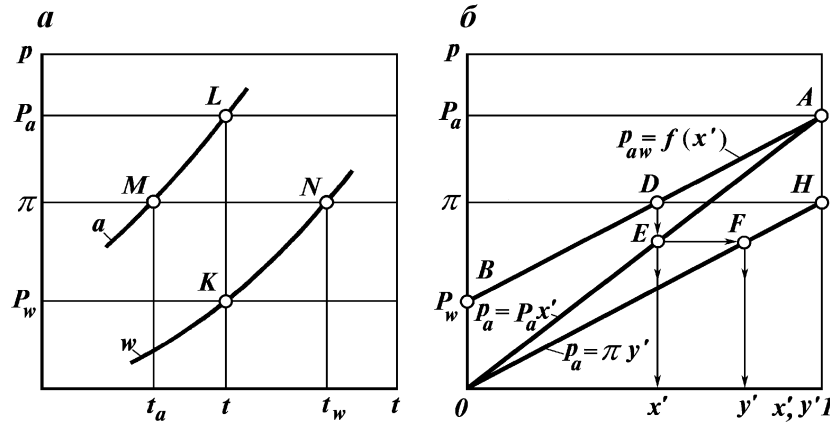


Рис. II-7. Графическое определение концентраций равновесных фаз:

a — зависимость давления насыщенных паров компонентов от температуры; b — зависимости изотермы жидкой фазы и парциальных давлений компонентов в паровой и жидкой фазах от концентрации

этих давлений в правой части графика (см. рис. II-7, б) соответственно в точках A ($x' = 1, p = P_a$) и B ($x' = 0, p = P_w$) и проведем через них прямую изотермы бинарной системы BA .

Точка D пересечения горизонтали, соответствующей внешнему давлению $\pi = p_{aw}$ с изотермой BA определит состав кипящей жидкости x' при заданных температуре t_1 и давлении π .

Для определения состава паровой фазы y' , равновесной с жидкостью состава x' , изобразим уравнение (II.17) в тех же осях координат. Прямая OA выражает зависимость между составом жидкой фазы x' и парциальным давлением НКК. При найденном значении x' парциальное давление НКК p_a определится ординатой точки E .

Уравнение (II.21) на том же графике будет представлено прямой OH .

В условиях равновесия $P_a x' = \pi y'$. Поэтому проведем горизонталь из точки E до ее пересечения в точке F с прямой OH , найдем концентрацию НКК в паровой фазе y' при равновесии с жидкой фазой состава x' (абсцисса точки F).

Таким образом, при давлении π и температуре t графически найдены составы равновесных жидкой и паровой фаз x' и y' . Аналогичные построения могут быть выполнены и при других температурах системы в диапазоне $t_a - t_w$ или при другом внешнем давлении π .

УРАВНЕНИЕ И КРИВАЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ БИНАРНОЙ СМЕСИ

Если определить ряд равновесных составов жидкой и паровой фаз при данном внешнем давлении π в диапазоне температур $t_a - t_w$, то в координатах $x' - y'$ можно построить кривую (рис. II-8), называемую *кривой равновесия фаз*. Каждой точке кривой равновесия фаз соответствует определенная температура в пределах температур кипения НКК t_a ($x' = 1, y' = 1$) и ВКК t_w ($x' = 0, y' = 0$).

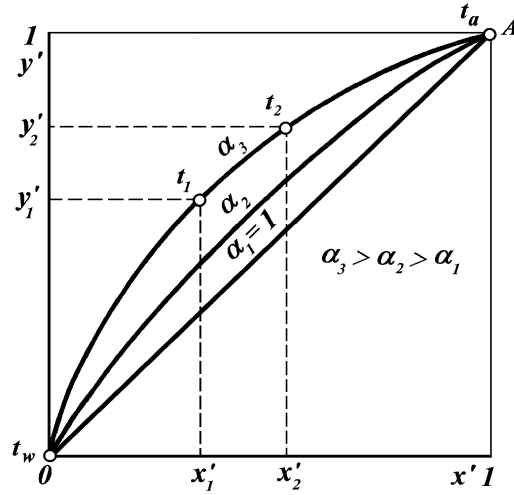
В соответствии с законами Рауля и Дальтона при равновесии парциальные давления НКК и ВКК в паровой и жидкой фазах равны и определяются уравнениями

$$p_a = P_a x' = \pi y'$$

и

$$p_w = P_w (1 - x') = \pi (1 - y').$$

Рис. II-8. Кривая равновесия фаз в координатах $x' - y'$



Разделив левые и правые части первого на соответствующие члены второго уравнения, получим

$$\frac{y'}{1-y'} = \frac{P_a}{P_w} \frac{x'}{1-x'} = \alpha \frac{x'}{1-x'} \quad (II.24)$$

Отношение давлений P_a и P_w обозначается через α и называется коэффициентом относительной летучести [см. также выражение (II.12)].

Уравнение (II.24) является уравнением кривой равновесия фаз бинарной смеси и устанавливает зависимость между равновесными концентрациями в жидкой и паровой фазах.

Уравнение (II.24) может быть решено относительно концентраций y' или x' :

$$y' = \frac{\alpha x'}{\alpha x' + (1-x')} = \frac{\alpha x'}{1 + (\alpha - 1)x'} \quad (II.25)$$

и

$$x' = \frac{\frac{y'}{\alpha}}{\frac{y'}{\alpha} + (1-y')} = \frac{y'}{\alpha - (\alpha - 1)y'} \quad (II.26)$$

Уравнение кривой равновесия фаз сохраняет свой вид при замене мольных концентраций массовыми. Выразив мольные концентрации через массовые и подставив их в уравнения (II.24) — (II.26), найдем

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \cdot \frac{x}{1-x}; \quad y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}; \quad x = \frac{y}{\alpha - (\alpha - 1)y}.$$

Поскольку $P_a > P_w$ при данной температуре t , то коэффициент относительной летучести $\alpha > 1$. Чем больше отличается P_a от P_w , тем больше величина α и тем в большей степени паровая фаза обогащена НКК по сравнению с жидкой. На рис. II-8 большей величине α отвечает

более выпуклая кривая равновесия фаз. Коэффициент относительной летучести α зависит от температуры, так как давления насыщенных паров P_a и P_w разделяемых компонентов по-разному изменяются с изменением температуры. Кроме того, α зависит от внешнего давления π , поскольку оно определяет диапазон температур кипения $t_a - t_w$ компонентов смеси.

Обычно коэффициент относительной летучести возрастает с понижением температуры, поэтому для данной равновесной системы максимальное значение α_{\max} соответствует температуре t_w , а минимальное значение α_{\min} температуре t_a .

При построении кривой равновесия фаз по уравнению (II.24) используют среднее геометрическое значение коэффициента относительной летучести

$$\alpha = \sqrt{\alpha_{\max} \alpha_{\min}}. \quad (\text{II.27})$$

Расчет составов равновесных фаз с использованием средней величины α дает некоторую погрешность в величинах равновесных концентраций, которая возрастает с увеличением разницы в коэффициентах относительной летучести α_{\max} и α_{\min} . Для повышения точности расчета уравнение (II.27) может быть применено для отдельных участков общего интервала изменения температур от t_a до t_w .

Для расчета величины α может быть использовано уравнение Мельпольдера и Хидингтона:

$$\lg \alpha = \frac{\Delta t}{T} \left(7,30 - 1,151 \lg \pi + \frac{T}{1791 \lg \pi} \right), \quad (\text{II.28})$$

где Δt — разность температур кипения компонентов при давлении π ; T — средняя температура процесса, K; π — давление в системе, мм рт. ст. ($\pi = 10 \div 1500$ мм рт. ст.).

Уравнение (II.28) может быть использовано как для индивидуальных компонентов, так и для узких по температурам кипения фракций нефтепродуктов.

ИЗОБАРНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КРИВЫЕ

Полученные для разных температур t равновесные составы жидкой x' и паровой y' фаз при давлении π могут быть представлены в системе координат $t - x'$, y' (рис. II-9). По оси абсцисс отложены концентрации жидкой x' и паровой y' фаз, отвечающие различным температурам t . В результате получаются две кривые, которые имеют две общие точки: A ($x' = y' = 1$), отвечающую температуре кипения НКК t_w и B ($x' = y' = 0$), соответствующую температуре кипения ВКК t_a .

Кривая AA_1A_2B представляет зависимость между температурой систе-

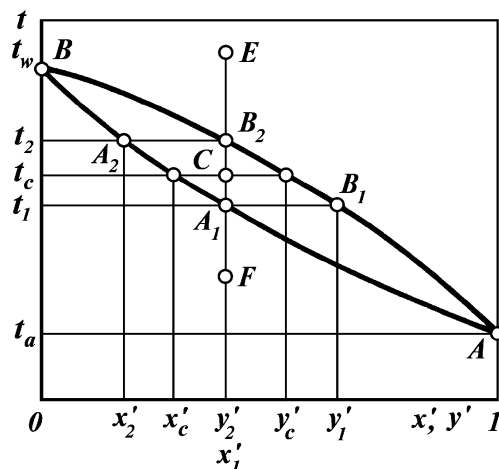


Рис. II-9. Изобарные температурные кривые

мы и составом жидкой фазы и называется *изобарной температурной кривой кипения (линией кипения)*.

Кривая AB_1B_2B , отвечающая зависимости температуры системы от состава паровой фазы, называется *изобарной кривой конденсации паров (линией конденсации или насыщенных паров)*.

При давлении π равновесные жидкая и паровая фазы имеют одинаковую температуру и на изобарных температурных кривых равновесные составы фаз при температуре системы t_1 определяются точками A_1 и B_1 пересечения соответствующей горизонтали с кривыми кипения и конденсации.

Горизонтальные отрезки, соединяющие точки равновесных составов жидкой и паровой фаз, называются *конодами* (например, A_1B_1).

Можно отметить, что как на диаграмме изобарных температурных кривых, так и энтальпийной диаграмме (см. далее), коноды одновременно являются и изотермами.

Точки, лежащие на кривой AA_1A_2B , отвечают жидкой фазе, находящейся при температуре кипения. Поэтому любая точка, лежащая ниже этой кривой, например точка F , характеризует систему, температура которой не достигла температуры кипения жидкости состава x'_1 . Следовательно, область ниже кривой AA_1A_2B характеризует системы, состоящие только из жидкой фазы.

Аналогичным образом, любая точка, лежащая выше кривой AB_1B_2B , например точка E , характеризует систему, температура которой выше температуры начала конденсации паров состава y'_2 , т.е. пары точки E являются перегретыми и система состоит только из паровой фазы. Следовательно, область диаграммы выше кривой AB_1B_2B характеризует системы, состоящие только из перегретой паровой фазы.

Точки, находящиеся между изобарными температурными кривыми, например точка C , характеризуют системы, температуры которых выше температуры кипения жидкости данного состава и ниже температуры конденсации паров этого же состава, т.е. отвечают равновесным парожидкостным системам.

Изобарные температурные кривые могут быть построены как в мольных, так и в массовых концентрациях.

ЭНТАЛЬПИЙНАЯ ДИАГРАММА

Для анализа и расчета процессов перегонки и ректификации используют также энтальпийные диаграммы, связывающие составы жидкой и паровой фаз с их энтальпиями.

Пренебрегая теплотой растворения и считая энтальпию аддитивным свойством, можно рассчитать энтальпии жидкой и паровой фаз, имеющих равновесные составы x и y при заданных температуре t и давлении π , по следующим уравнениям:

для жидкой фазы

$$h_t = [C_a x + C_w (1 - x)] t = h_{at} x + h_{wt} (1 - x);$$

для насыщенных паров

$$H_t = [C_a y + C_w (1 - y)] t + [l_a y + l_w (1 - y)] = H_{at} y + H_{wt} (1 - y),$$

где C_a и C_w — средние теплоемкости в интервале температур от 0 до t соответственно НКК и ВКК, кДж/(кг·°C); l_a и l_w — скрытые теплоты испарения компонентов, кДж/кг; h и H — энтальпии тех же компонентов соответственно в жидкой и паровой фазах, кДж/кг.

На рис. II-10 дан общий вид энтальпийной диаграммы.

На энтальпийной диаграмме приведены кривые h_t энтальпии кипящей жидкости и H_t энтальпии насыщенных паров в зависимости соответственно от концентраций x и y .

Любая точка F на энтальпийной диаграмме, лежащая ниже кривой энтальпии жидкой фазы, характеризует систему, состоящую только из жидкой фазы. Любая точка E , лежащая выше кривой энтальпии паровой фазы, соответствует системе, которая состоит из перегретых паров. Точки, расположенные между кривыми энтальпий жидкой и паровой фаз, например C , характеризуют двухфазные системы.

Вертикальные отрезки между кривыми энтальпий паровой и жидкой фаз отвечают скрытой теплоте испарения (конденсации) смеси определенного состава.

На графиках изотерм и изобар коноды располагаются горизонтально, т.е. положение их легко определить. При температуре t_1 равновесные составы x_1 и y_1 определяются точками A'_1 и B'_1 (рис. II-11) Этим же составам отвечают энтальпии жидкости h_{t_1} и насыщенных паров H_{t_1} , определяемые ординатами точек A_1 и B_1 .

Таким образом, на энтальпийной диаграмме коноды изображаются наклонными прямыми под разными углами к оси абсцисс (например, A_1B_1).

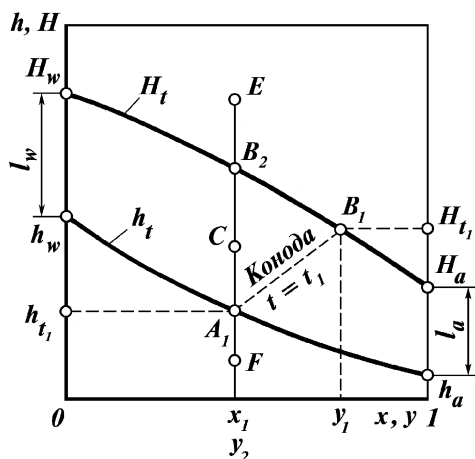


Рис. II-10. Энтальпийная диаграмма

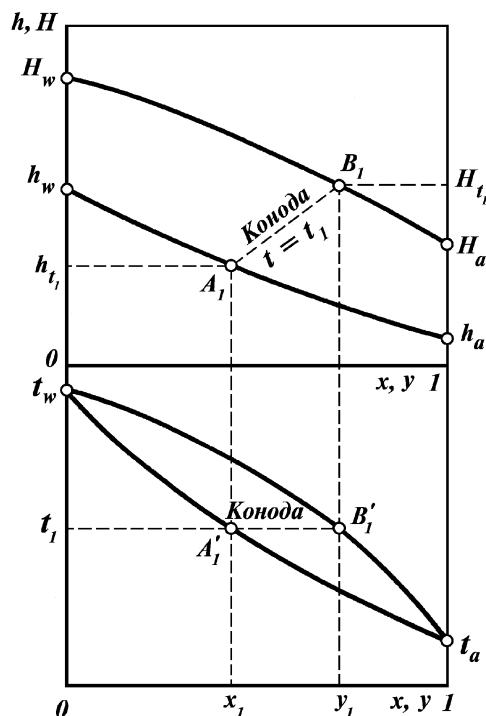


Рис. II-11. Совмещенные энтальпийная диаграмма и изобарные температурные кривые

Для удобства построений энтальпийную диаграмму обычно совмещают с графиком изобарных температурных кривых.

Энтальпийные диаграммы используют при расчетах процессов перегонки и ректификации, когда необходимо знать не только материальные, но и тепловые потоки.

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ФАЗ ПРИ ПОМОЩИ КОНСТАНТ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Согласно объединенному закону Рауля и Дальтона

$$\frac{y'_i}{x'_i} = \frac{P_i}{\pi} = K_i,$$

где K_i — константа фазового равновесия.

Константа фазового равновесия характеризует распределение данного компонента между паровой и жидкой фазами в условиях равновесия. Для идеальной системы значение K определяется как отношение давления насыщенных паров данного компонента к давлению в системе.

Однако для систем, не являющихся идеальными при повышенных давлениях и температурах, а также систем, состоящих из компонентов с существенно различающимися физико-химическими свойствами, константы фазового равновесия, вычисленные таким способом, не будут характеризовать действительного распределения компонентов между фазами.

В этих случаях следует либо пользоваться экспериментально найденными величинами констант фазового равновесия, значения которых для ряда систем имеются в справочной литературе, либо вычислять K_i , используя термодинамические характеристики фугитивности соответственно для жидкой f_{ji} и паровой f_{pi} фаз вместо давления насыщенных паров и внешнего давления π .

Тогда константу фазового равновесия рассчитывают так:

$$K_i = f_{ji} / f_{pi}.$$

Методы определения фугитивности рассматриваются в курсе химической термодинамики.

С использованием констант фазового равновесия можно вычислить составы равновесных жидкой и паровой фаз бинарной смеси при заданных температуре и давлении. Поскольку

$$K_a = \frac{P_a}{\pi}, \quad \text{а} \quad K_w = \frac{P_w}{\pi},$$

то из уравнений (II.20) и (II.23) получим

$$x' = \frac{1 - K_w}{K_a - K_w} \tag{II.29}$$

и

$$y' = K_a x' = \frac{K_a (1 - K_w)}{K_a - K_w}.$$

РАВНОВЕСИЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Рассмотрим влияние повышения давления в системе на характерные кривые, описанные выше.

Влияние давления на кривую равновесия фаз отражено на графике (рис. II-12). С увеличением внешнего давления π кривая равновесия фаз становится менее выпуклой и приближается к диагонали диаграммы $x' - y'$, так как повышение давления уменьшает коэффициент относительной лету-

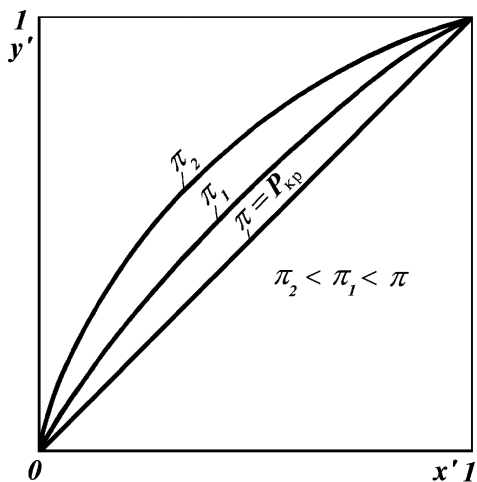


Рис. II-12. Кривая равновесия фаз при разных давлениях

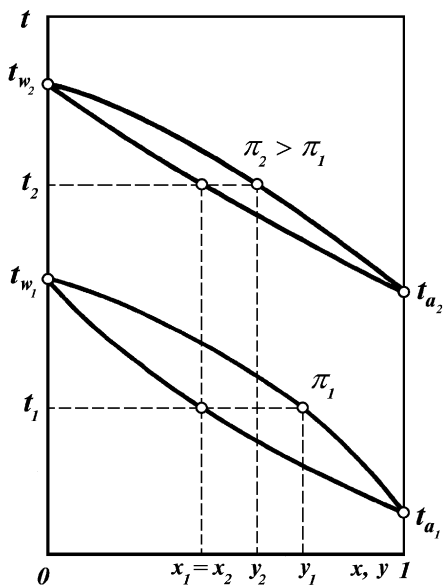


Рис. II-13. Изобарные температурные кривые при разных давлениях

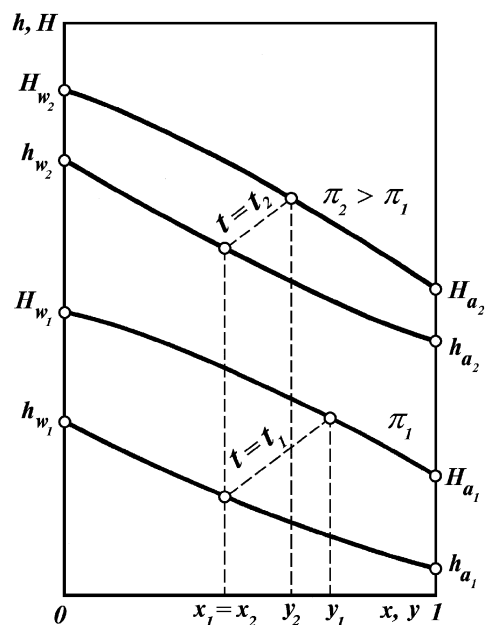


Рис. II-14. Энтальпийные диаграммы при разных давлениях

чести α , что приводит к меньшему обогащению паровой фазы НКК. При критическом давлении $P_{кр}$ кривая равновесия фаз сольется с диагональю $x' = y'$ и различие равновесных паровой и жидкой фаз исчезнет.

Поэтому при проведении процессов с участием паровой и жидкой фаз внешнее давление должно быть возможно ниже критического.

Обратимся к изобарным температурным кривым (рис. II-13). При повышении давления, во-первых, повышается температура системы, во-вторых, кривые кипения и конденсации сближаются между собой, что так же связано с меньшим обогащением паровой фазы НКК. Аналогичным образом ведут себя и кривые на энтальпийной диаграмме (рис. II-14).

Кроме того, повышение давления системы может привести ее к отклонению от идеальности.

Эти обстоятельства следует учитывать при расчетах процессов перегонки и ректификации и выборе рабочего давления в системе.

РАВНОВЕСИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЧАСТИЧНО ОТКЛОНЯЮЩИХСЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

В отличие от идеальных растворов для двухкомпонентных систем, частично отклоняющихся от закона Рауля, парциальные давления компонентов и общее давление смеси при изменении концентрации изменятся не по прямой. Такие системы называются *нормальными растворами*. При этом смеси обладают положительным отклонением от закона Рауля, если парциальные давления и общее давление системы больше величин, вычисленных по закону Рауля. Если же парциальные давления компонентов и общее давление смеси оказываются меньше, чем для идеальных растворов, то такие смеси имеют отрицательное отклонение от закона Рауля.

На рис. II-15 приведены примеры подобных кривых в случае положительного и отрицательного отклонения от закона Рауля.

Для подобных систем кривая равновесия фаз и изобарные температурные кривые имеют тот же вид, что и для идеальных растворов, т.е. в этих системах температуры кипящей жидкости и насыщенных паров непрерывно повышаются с уменьшением концентрации НКК в жидкости и паре.

Кривая равновесия фаз смесей этого типа характеризуется тем, что концентрация НКК в паровой фазе всегда выше, чем в жидкости при любом составе жидкой фазы. Следовательно, кривая равновесия всегда выпуклая и не пересекает диагонали диаграммы $x' - y'$.

Для рассматриваемых систем парциальные давления компонентов могут быть определены по уравнениям

$$P_a = \gamma_a P_a^0 x'$$

и

$$P_w = \gamma_w P_w^0 (1 - x'),$$

где γ_a и γ_w — коэффициенты активности соответственно НКК и ВКК.

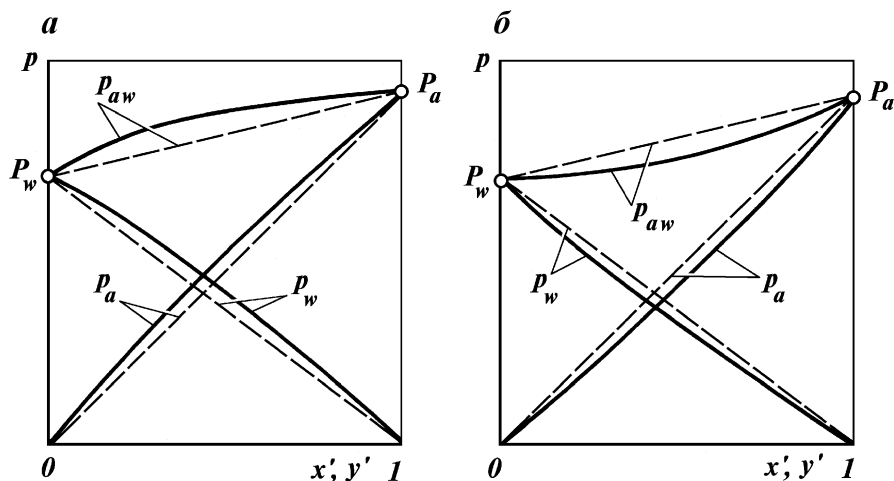


Рис. II-15. Зависимость парциальных и общего давлений в системе, частично отклоняющейся от закона Рауля:

а — смесь с положительным отклонением; *б* — смесь с отрицательным отклонением (пунктир соответствует идеальному раствору)

Коэффициенты активности характеризуют степень отклонения раствора данных жидкостей от идеальной системы. Для систем с положительным отклонением $\gamma > 1$, для систем с отрицательным отклонением $\gamma < 1$.

Коэффициенты активности зависят от состава жидкости, ее свойств, температуры и давления в системе и вычисляются либо на основе экспериментальных данных, либо по ряду эмпирических уравнений.

Уравнение изотермы жидкой фазы нормального раствора имеет вид

$$p_{aw} = \gamma_a P_a x' + \gamma_w P_w (1 - x'),$$

откуда

$$x' = \frac{p_{aw} - \gamma_a P_a}{\gamma_a P_a - \gamma_w P_w}.$$

Соответственно состав равновесного пара равен

$$y' = \frac{\gamma_a P_a}{p_{aw}} x'.$$

В условиях равновесия $p_{aw} = \pi$.

Уравнение кривой равновесия фаз подобных систем записывается так же, как для идеальных [см. уравнения (II.24) – (II.26)]. Однако в этом случае коэффициент относительной летучести должен быть определен из выражения

$$\alpha = \frac{\gamma_a P_a}{\gamma_w P_w}.$$

РАВНОВЕСИЕ ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ОБРАЗУЮЩИХ АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

Для таких смесей характерным является значительное отклонение величин парциальных давлений от закона Рауля, а также наличие экстремальных точек на кривых изотерм и изобарных температурных кривых. При этом, если образуется смесь с максимумом общего давления, то она кипит при минимальной температуре системы.

В противном случае, наоборот, имеем смесь с максимумом температуры кипения.

Так, например, система сероуглерод–ацетон образует азеотропную смесь состава $x'_A = y'_A = 0,6665$ при $p = 87$ кПа ($t = 35$ °С) с минимумом температуры кипения (для сероуглерода температура кипения приблизительно равна 46 °С, для ацетона – приблизительно 56 °С).

Для системы ацетон–хлороформ при $p = 760$ мм рт. ст. температура кипения азеотропной смеси ($x'_A = y'_A = 0,360$) составляет 64,8 °С (температура кипения хлороформа приблизительно равна 61,5 °С).

Общие виды изотерм и изобар для смесей, образующих азеотропы, даны ниже.

Рассмотрим особенности системы с минимумом температуры кипения (рис. П-16). Кривая aAa на изотерме и изобаре характеризует жидкую фазу, а кривая bAb – равновесную паровую фазу.

При составе $x'_A = y'_A$ данная смесь обладает максимальным давлением паров и минимумом температуры кипения (точка A).

Смесь, составы паровой и жидкой равновесных фаз которой одинаковы, а температура кипения определена (как у индивидуального вещества), называется *азеотропной смесью* (азеотропом).

При испарении такая смесь не изменяет своего состава, поэтому для ее разделения требуются специальные методы (азеотропная и экстрактивная ректификация, изменение давления и др.)

Образование азеотропной смеси приводит к превращению исходной

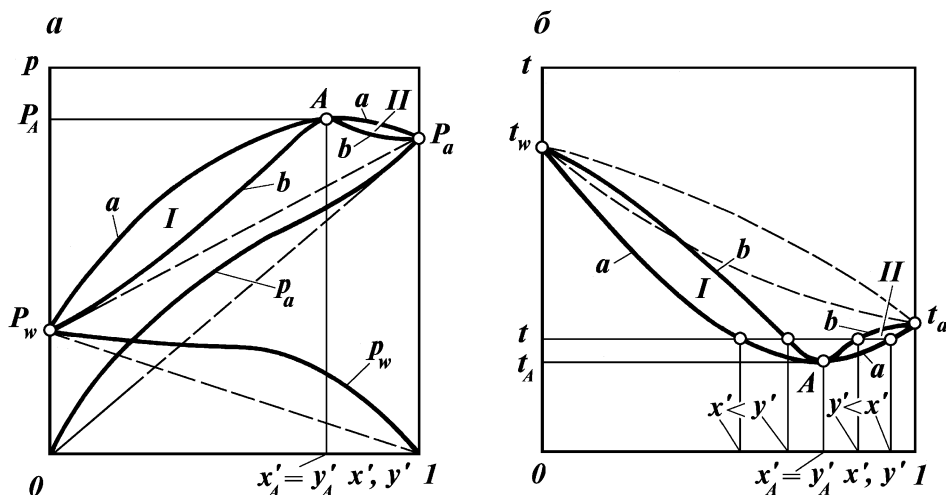


Рис. П-16. Изотермы (†) и изобары (·) для систем, образующих азеотропную смесь с минимумом температуры кипения:
I – область $y' > x'$; II – область $y' < x'$

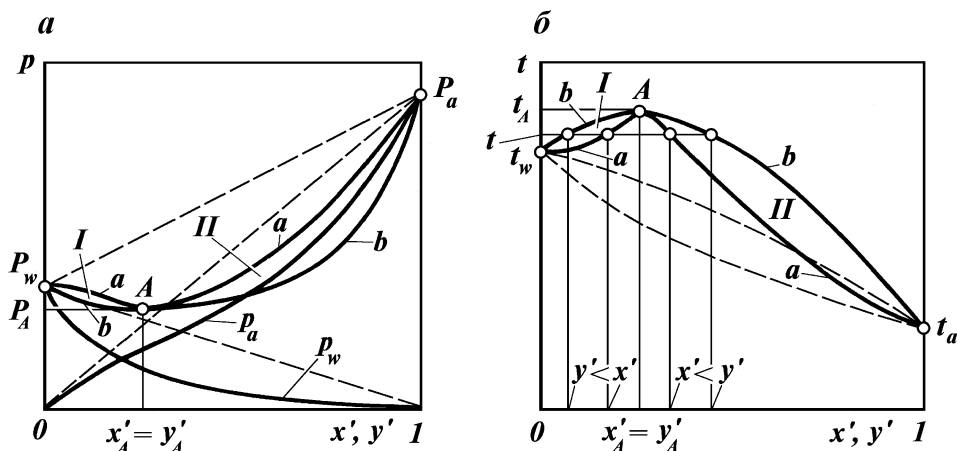


Рис. П-17. Изотермы (---) и изобары (—) для систем, образующих азеотропную смесь с максимумом температуры кипения:
 I — область $y' < x'$; II — область $y' > x'$

бинарной смеси как бы в трехкомпонентную, состоящую из исходных НКК, ВКК и азеотропа. При этом в области концентраций $y' < x'_A$ (область I на диаграммах) НКК ведет себя, как обычно, и $y' > x'$, в области же концентраций $y' > x'_A$ (область II на диаграммах) НКК и ВКК меняются ролями, в результате чего оказывается, что $y' < x'$.

Для систем с максимумом температуры кипения (рис. П-17) кривая aAa изображает изотерму и изобару жидкой фазы, а кривая bAb — соответственно, то же для равновесной паровой фазы.

При составе $x'_A = y'_A$ такая смесь развивает минимальное давление (точка A) и имеет максимальную температуру кипения, соответствующую температуре кипения азеотропа t_A . В результате, как и в предшествующем

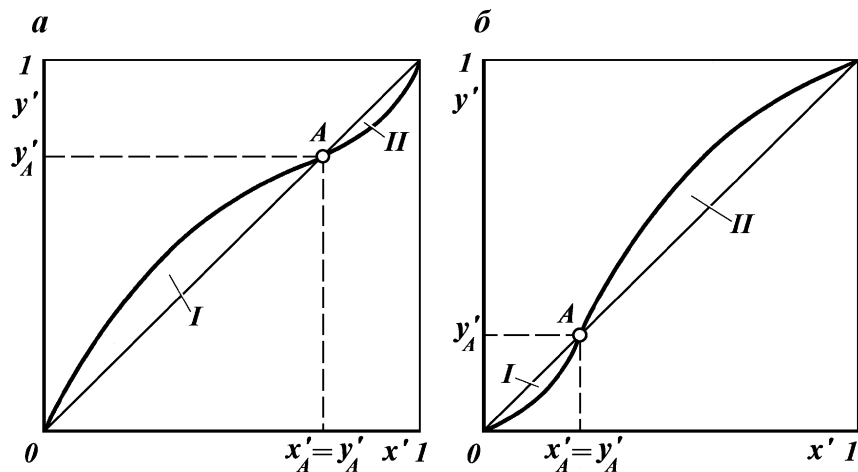


Рис. П-18. Кривая равновесия фаз при наличии азеотропа:
 а — при минимуме температуры кипения; б — при максимуме температуры кипения.
 Области I и II см. на рис П-16 и П-17

случае, смесь становится как бы трехкомпонентной. При этом в области концентраций $y' < x'_A$ (область I на диаграммах) НКК и ВКК меняются ролями и $y' < x'$, в области концентраций $y' > x'_A$ (область II на диаграммах) НКК выступает в своей обычной роли и $y' > x'$.

В рассмотренных системах образование азеотропа приводит к существенному изменению равновесных зависимостей. При этом в точке А (рис. II-18) $x'_A = y'_A$ и кривая равновесия пересекает диагональ диаграммы $x' - y'$, отражая наличие азеотропа в смеси.

РАВНОВЕСИЕ ЧАСТИЧНО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Взаимная растворимость жидкостей зависит от их составов и температуры. Как правило, с увеличением температуры взаимная растворимость жидкостей возрастает. Типичная кривая растворимости системы двух частично растворимых жидкостей приведена на рис. II-19.

Примером жидкостей, у которых при повышении температуры взаимная растворимость понижается, могут служить системы эфир — вода или триэтиламин-вода.

Если задать температуру системы, равную t , то в области концентраций $x < x_1$ и $x > x_2$ образуется однофазная гомогенная система и жидкости будут полностью взаимно растворимы. При составе смеси $x_1 \leq x \leq x_2$ образуются две жидкие фазы с концентрацией данного компонента x_1 в одной фазе и x_2 в другой.

С изменением температуры изменяется и область концентраций $x_1 - x_2$, в пределах которой существуют две жидкие фазы. При температурах выше критической температуры растворения $t_{кр}$ (см. рис. II-19) система двух жидкостей образует гомогенный раствор при их смешении в любых соотношениях.

Таким образом, при изменении состава исходной смеси от x_1 до x_2 меняются только массы фаз, составы же фаз остаются неизменными и равными x_1 для одного слоя и x_2 для другого.

В равновесии с обеими жидкими фазами находится одна паровая фаза определенного состава. Это справедливо для смесей любого состава в преде-

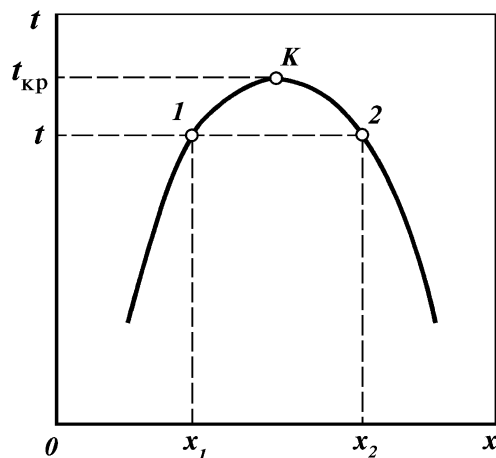


Рис. II-19. Кривая растворимости двух частично растворимых жидкостей:
1 — точка, соответствующая составу x_1 при температуре t ; 2 — то же, для x_2

лах изменения концентрации в жидкой фазе от x_1 до x_2 . За пределами этой области концентраций имеем гомогенный раствор, для которого равновесная концентрация в паровой фазе уже будет зависеть от состава жидкой фазы.

Если пары, находящиеся в равновесии с двумя жидкими фазами составов x_1 и x_2 , имеют равновесный состав $x_1 < y_A < x_2$, то имеем дело с жидкостями, образующими кривые растворимости первого типа (эвтектический класс частично растворимых компонентов). В этом случае при некоторой концентрации жидкой фазы x_A в системе образуется азеотроп, определяющий температуру кипения смеси в интервале изменения концентраций $x_1 - x_2$.

Типичные изобарные температурные кривые для жидкостей, имеющих кривые растворимости первого типа, приведены на рис. П-20. К этому типу, например, относится система вода — фурфурол.

При изменении концентрации исходного НКК в жидкости от 0 до x_1 температура системы будет понижаться от t_w — температуры кипения ВКК до t_A — температуры кипения азеотропа. Концентрация НКК в равновесных парах изменяется соответственно от 0 до $y_A = x_A$.

В области концентраций исходного НКК от x_1 до x_2 образуются два жидких слоя, один из которых имеет концентрацию x_1 , а другой x_2 . Температуры кипения всех жидкостей в указанном интервале концентраций будут оставаться равными t_A .

При увеличении концентрации исходного НКК в смеси свыше x_2 вновь образуется гомогенный раствор, а температура кипения смеси будет увеличиваться от t_A до t_a при одновременном увеличении концентрации исходного НКК в равновесных парах. В этой области концентраций роль НКК перейдет к исходному ВКК.

Для подобных систем кривая равновесия будет иметь вид, приведенный на рис. П-21.

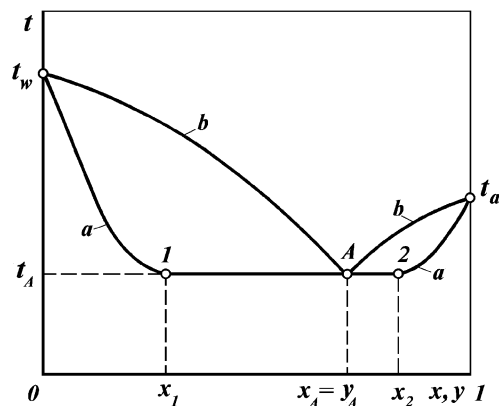


Рис. П-20. Изобарные температурные кривые для жидкостей, имеющих кривые растворимости первого типа:

1 — точка, соответствующая составу x_1 при температуре t_A ; 2 — то же, для x_2 ; A — точка азеотропа

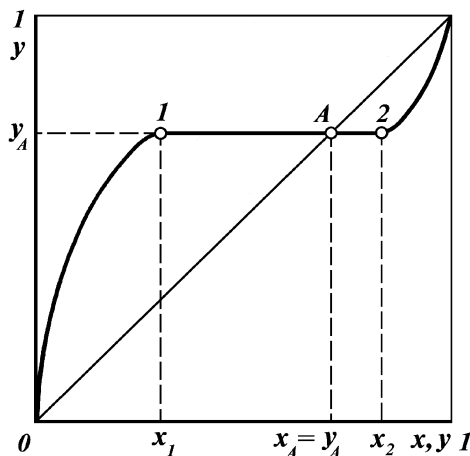


Рис. П-21. Кривая равновесия фаз для смесей, имеющих кривую растворимости первого типа:

1 — точка, соответствующая составу x_1 при составе паровой фазы y_A ; 2 — то же, для x_2 ; A — точка азеотропа

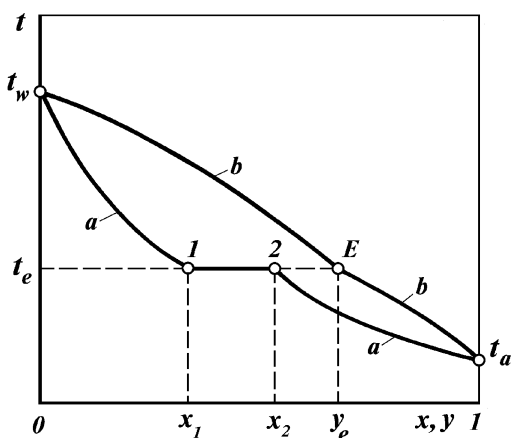


Рис. П-22. Изобарные температурные кривые для жидкостей, имеющих кривые растворимости второго типа:

1 — точка, соответствующая составу x_1 при температуре t_e ; 2 — то же, для x_2 ; E — точка, соответствующая составу равновесных паров y_e

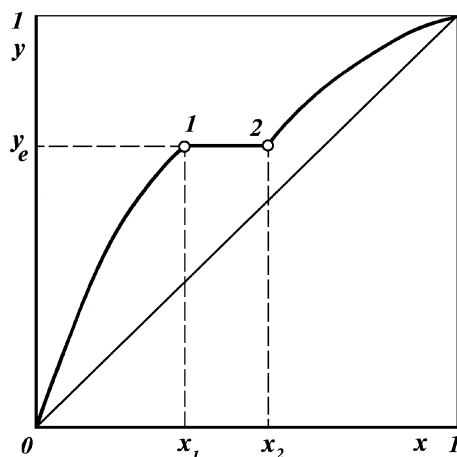


Рис. П-23. Кривая равновесия фаз для ограниченно растворимых жидкостей второго типа:

1 — точка, соответствующая составу x_1 при составе паровой фазы y_e ; 2 — то же, для x_2

Жидкости, у которых в гетерогенной области существования, состав равновесного пара выходит за пределы концентраций $x_1 - x_2$, относятся ко второму типу (неэвтектический класс частично растворимых компонентов). Примером системы второго типа является смесь фенола и воды.

На рис. П-22 и П-23 приведены соответственно изобарные температурные кривые и кривая равновесия фаз для этого типа жидкостей при $y_e > x_1, x_2$.

При изменении концентрации НКК от 0 до x_1 система будет однофазной. Температура системы будет уменьшаться от t_w до t_e . Равновесные пары изменят свой состав от 0 до y_e (точка E).

В области составов смеси от x_1 до x_2 температура кипения жидкости остается постоянной и равной t_e . Образовавшиеся две жидкие фазы имеют составы x_1 и x_2 , а равновесные с этими жидкостями пары — состав y_e .

Изменение концентрации НКК. в пределах от x_2 до 1 приведет к изменению температуры системы от t_e до t_a . Система будет иметь одну жидкую фазу, а состав паров будет изменяться от y_e до 1.

Из приведенных данных следует, что состав равновесных паров смеси второго типа богаче НКК, чем жидкость.

РАВНОВЕСИЕ ВЗАИМНО НЕРАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

При рассмотрении равновесия практически взаимно нерастворимых жидкостей могут встретиться два случая:

- 1) оба компонента присутствуют и в паровой, и в жидкой фазах;
- 2) в жидкой фазе присутствует только один из компонентов.

Первый случай отвечает состоянию системы, при котором пары обоих компонентов являются насыщенными, а в жидкости вследствие нерастворимости компонентов имеются две фазы.

Примером такой системы является смесь углеводородов в присутствии насыщенного водяного пара.

Согласно правилу фаз Гиббса, число степеней свободы такой системы $L = 2 + 2 - 3 = 1$, т. е. только один из параметров, характеризующих состояние такой системы (температура, давление, состав паровой фазы), может быть выбран произвольно. Соотношение между количествами фаз не оказывает влияния на состояние равновесия. Таким образом, достаточно, например, задаться температурой системы, чтобы определилось равновесное состояние, т.е. давление системы и состав паровой фазы.

Во втором случае один из компонентов присутствует в виде перегретых паров, а жидкая фаза только одна.

Примером такой системы может служить смесь углеводородов в присутствии перегретого водяного пара или инертного газа (азот, двуокись углерода и др.).

Для такой системы число степеней свободы $L = 2 + 2 - 2 = 2$, т.е. из вышеупомянутых параметров, характеризующих состояние равновесной системы, произвольно могут быть выбраны два. В этом случае недостаточно знать только температуру; чтобы в условиях равновесия определился состав паровой фазы, необходимо также задать давление, а чтобы определить давление системы, надо назначить состав паровой фазы.

Для взаимно нерастворимых жидкостей в случае, когда оба компонента присутствуют в жидкой фазе, давление системы при заданной температуре не зависит от соотношения масс жидких фаз и поэтому равно сумме давлений насыщенных паров компонентов, т.е.

$$p_{az} = p_a + p_z = P_a + P_z.$$

В соответствии с законом Дальтона, состав паровой фазы определится следующим образом

$$\left. \begin{aligned} y'_a &= \frac{p_a}{p_{az}} = \frac{P_a}{P_a + P_z}; \\ y'_z &= 1 - y'_a = \frac{p_z}{p_{az}} = \frac{P_z}{P_a + P_z}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.30})$$

Для пересчета мольных концентраций паровой фазы в массовые используют следующее уравнение

$$\begin{aligned} y_a &= \frac{G}{G + Z} = \frac{N_a M_a}{N_a M_a + N_z M_z} = \\ &= \frac{y'_a M_a}{y'_a M_a + (1 - y'_a) M_z} = \frac{P_a M_a}{P_a M_a + P_z M_z} = \frac{1}{1 + \frac{P_z M_z}{P_a M_a}}, \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

где M_a и M_z — соответственно мольные массы компонентов a и z .

Удельный массовый расход одного компонента по отношению к другому, например расход водяного пара Z , затрачиваемого на перегонку массы углеводородов G , определится следующим образом:

$$\frac{G}{Z} = \frac{1 - y_a}{y_a} = \frac{P_z M_z}{P_a M_a} = \frac{(\pi - P_a) M_z}{P_a M_a}, \quad (\text{II.32})$$

где π — внешнее давление системы.

Из уравнения (II.32) следует, что относительный расход отпаривающего агента тем меньше, чем меньше его мольная масса.

Во втором случае, когда в жидкой фазе присутствует только один компонент, например, компонент a , а пары другого компонента z являются перегретыми, выбор внешнего давления π при заданной температуре равен ценен выбору парциального давления p_z , так как $p_z = \pi - p_a = \pi - P_a$.

При выбранных значениях температуры и давления состав паровой фазы и расход отпаривающего агента Z (водяной пар, азот, двуокись углерода и др.) могут быть вычислены по уравнениям (II.30), (II.31) и (II.32).

Аналогично решается задача при выбранных температуре системы и составе паровой фазы. В этом случае из уравнений (II.30) и (II.32) определяют величины внешнего давления системы $\pi = p_{az}$ и парциального давления p_z .

РАВНОВЕСИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНОГО ПАРА (ИНЕРТНОГО ГАЗА)

Рассмотрим многокомпонентную систему, состоящую из $(n + 1)$ компонента, из которых n полностью взаимно растворимы, а компонент z не растворяется в остальных компонентах. Такой случай часто встречается в нефтепереработке при перегонке и ректификации углеводородов в присутствии водяного пара.

Для рассматриваемой системы возможны два случая: с насыщенным и перегретым компонентом z .

Когда система находится в присутствии насыщенного компонента z , число степеней свободы такой системы $L = (n + 1) + 2 - 3 = n$, т.е. равно числу взаимно растворимых компонентов в системе.

Поскольку система имеет n степеней свободы, необходимо задать, например, давление, температуру и $(n - 2)$ концентрации в одной из фаз, чтобы определить все другие параметры системы [в данном случае $(n + 2)$ концентрации].

Состав паровой фазы такой системы можно характеризовать либо относительно всех $(n + 1)$ компонентов, входящих в систему, либо по отношению к n взаимно растворимым компонентам. В последнем случае равновесная концентрация любого компонента y'_i будет определяться всеми концентрациями x'_i , $i = 1, 2, \dots, n$ взаимно растворимых компонентов, находящихся в жидкой фазе.

В подобных системах процессы перегонки и ректификации осуществляются с целью разделения взаимно растворимых компонентов, а водяной пар играет вспомогательную роль, понижая температуру процесса. Поэтому удобнее относить концентрации x'_i и y'_i к сумме взаимно растворимых компонентов.

Общее давление насыщенных паров такой системы равно сумме давлений насыщенных паров взаимно растворимых компонентов (углеводородной смеси) p_n и насыщенного водяного пара p_z , т.е.

$$p_{\text{нз}} = p_n + p_z.$$

Для взаимно растворимых компонентов, образующих идеальный раствор,

$$p_{\text{н}} = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n P_i x'_i,$$

$$\text{где } \sum_{i=1}^n x'_i = 1.$$

Следовательно

$$p_{\text{нз}} = \sum_{i=1}^n P_i x'_i + p_z.$$

Для равновесной системы, состоящей из паровой и жидкой фаз, давление насыщенных паров $p_{\text{нз}}$ равно внешнему давлению π , т.е.,

$$\pi = \sum_{i=1}^n P_i x'_i + p_z.$$

Если величину p_z перенести в левую часть равенства, то получим, что

$$\pi - p_z = \sum_{i=1}^n P_i x'_i.$$

Таким образом, уравнение изотермы жидкой фазы может быть записано так же, как и для взаимно растворимых жидкостей [см. уравнение (II.11)], если за величину внешнего давления принять $\pi - p_z$. Поэтому процессы перегонки и ректификации, осуществляемые в присутствии насыщенного водяного пара, протекают так же, как и при снижении общего давления системы на величину p_z .

Из объединенного закона Рауля и Дальтона можно записать, что

$$P_i x'_i = p_{\text{н}} y'_i = (\pi - p_z) y'_i,$$

откуда

$$y'_i = \frac{P_i}{p_{\text{н}}} x'_i = \frac{P_i}{\pi - p_z} x'_i.$$

Следовательно, расчет равновесных составов паровой и жидкой фаз может быть выполнен по уравнениям (II.13) и (II.14) при давлении $\pi - p_z$.

В системе с перегретым водяным паром или инертным газом имеются только две фазы — жидкая и паровая. Поэтому число степеней свободы такой системы $L = n + 1$, т.е. равно общему числу компонентов в системе. Для расчета такой системы могут быть использованы вышеприведенные уравнения, в которых p_z — давление перегретого водяного пара (инертного газа) при заданной температуре процесса t .

Поскольку парциальное давление насыщенного водяного пара больше, чем перегретого, более выгодно применять насыщенный водяной пар. Однако, чтобы исключить образование конденсата в системе, применяют перегретый водяной пар или инертный газ.