

ÀÈÀÀÀ Ì ÈÑÌ ÀÐÁÍ ÈÀ È ÊÎ Í ÄÁÍ ÑÀÏÈÈ

ÑÓÛ Í Î ÇÒÛ Î ÐÎ ÆÃÑÎ À ÈÑÌ ÀÐÁÍ ÈÈ È ÊÎ Í ÄÁÍ ÑÀÏÈÈ

Испарение — процесс перехода вещества из жидкого или твердого состояния в парообразное (газообразное). Испарение твердых тел — процесс непосредственного перехода при нагревании твердого тела в парообразное, минуя жидкое состояние, называют возгонкой или сублимацией.

Испарение лежит в основе многих процессов нефтегазопереработки при разделении веществ (например, *ректификация, перегонка*, нагрев сырья в *трубчатых печах*, регенерация растворителей), регазификации сжиженных газов, *сушке*.

Испарение может происходить с поверхности жидкости и в ее объеме, последнее называют *кипением*. Процесс испарения интенсифицируется с повышением температуры и понижением давления. Для отрыва молекул от жидкой фазы и перехода их в паровую или газовую необходимо затратить энергию, называемую *скрытой теплотой испарения*. Теплота испарения по своей величине равна теплоте *конденсации* и зависит от температуры и давления процесса, уменьшаясь с приближением их к *критическим величинам*. При испарении в адиабатических условиях тепло отбирается от испаряющейся жидкости, вследствие чего происходит ее охлаждение. Испарение в закрытой емкости происходит до тех пор, пока насыщенные пары вещества не заполнят пространство над жидкостью.

Конденсация — процесс перехода вещества из парообразного состояния в жидкое; осуществляется путем охлаждения или сжатия и охлаждения пара при температурах ниже критических для данного вещества, при этом процесс сопровождается выделением теплоты конденсации. При конденсации резко уменьшается объем среды и образуется вакуум. Это обстоятельство обусловило использование конденсаторов для создания вакуума. Конденсация применяется для: получения в жидком виде продуктов, выводимых из аппаратов в парообразном состоянии; сжижения природных, попутных газов, паров хладагентов в холодильных установках и т.п.

Процесс частичного испарения жидкости или конденсации паров, проводимый для получения одного из продуктов обогащенного НКК или высококипящим ВКК, называется *перегонкой*. Образующийся при этом отгон в паровой фазе, обогащенный НКК, подвергают в дальнейшем конденсации.

Испарение жидкости или конденсацию паров осуществляют различными способами: однократным, многократным и постепенным.

Однократное испарение (ОИ) и однократная конденсация (ОК). Эти процессы характеризуются тем, что образовавшиеся паровая и жидкая фазы не разделяются до окончания процесса, а при достижении конечной температуры их разделяют в один прием, однократно. При этом принимают, что образовавшиеся паровая и жидкая фазы находятся в состоянии равновесия. Примером процесса ОИ является частичное испарение жидкого сырья, поступающего в ректификационную колонну из трубчатой печи.

Многократное испарение и многократная конденсация. Эти процессы состоят в неоднократном повторении процессов ОИ или ОК для более полного разделения исходной смеси. Так, многократное испарение состоит из повторяющегося процесса однократного испарения. Образовавшиеся

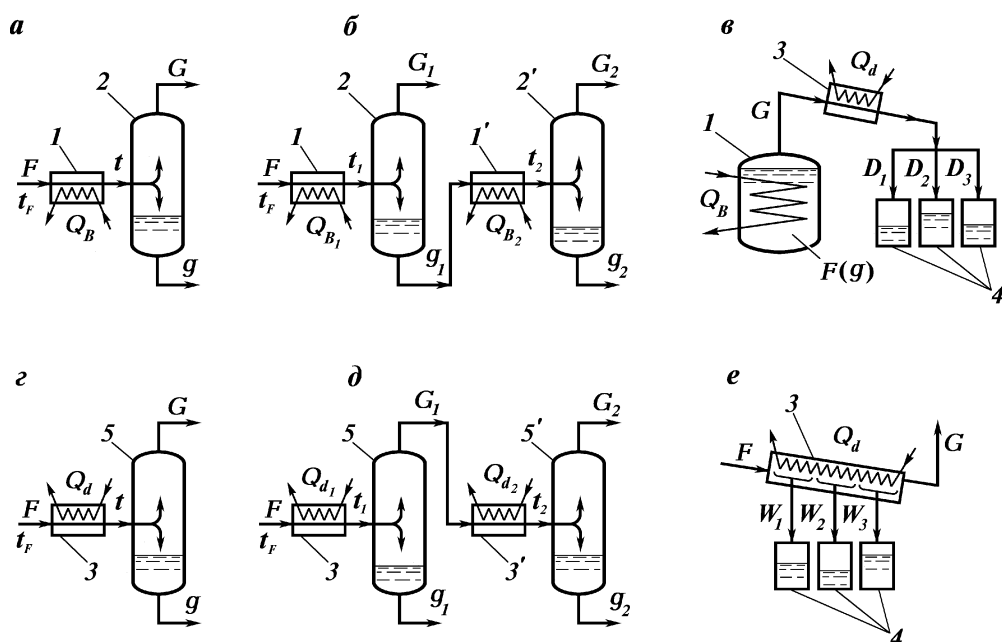


Рис. III-1. Схемы основных видов процессов испарения и конденсации:
 а — , — испарение: а — однократное (ОИ); б — многократное (двукратное); в — постепенное; г — е — конденсация: в — однократная (ОК); г — многократная (двукратная); д — е — постепенная. 1, 1' — испарители; 2, 2', 5, 5' — сепараторы; 3, 3' — конденсаторы; 4 — приемники

при испарении пары отделяют в несколько ступеней. Причем во второй ступени осуществляется ОИ жидкой фазы, образовавшейся в первой ступени, а в третьей ступени — ОИ жидкой фазы, поступающей из второй ступени разделения, и т.д. Соответственно при многократной конденсации на последующую ступень разделения поступают пары, оставшиеся после отделения от них конденсата на предшествующей ступени разделения.

Постепенное испарение и постепенная конденсация. Эти процессы осуществляются так, что пары, образовавшиеся при испарении (или жидкость при конденсации), удаляются из системы непрерывно в момент их образования. Образовавшиеся в системе паровая и жидкая фазы всегда находятся в состоянии равновесия. Процессы постепенного испарения и конденсации можно рассматривать как предельный случай многократного процесса при бесконечно большом числе ступеней разделения. Примером процесса постепенного испарения является перегонка из куба периодического действия.

В промышленных установках процессы испарения и конденсации проводятся при изобарных или близких к ним условиях.

На рис. III-1 приведены схемы основных видов процессов испарения и конденсации.

1.3.2. Бинарные смеси

Бинарные смеси. Рассмотрим материальный и тепловой балансы процесса ОИ двухкомпонентной смеси.

Материальный баланс процесса однократного испарения может быть представлен уравнениями:

общий

$$F = G + g;$$

для низкокипящего компонента

$$Fx_F = Gy + gx.$$

Совместное решение приведенных уравнений дает выражение

$$x_F = ey + (1 - e)x,$$

где отношение массы образовавшихся паров G к массе исходной смеси F называется *массовой долей отгона* и обозначается через e .

Аналогично может быть составлено уравнение материального баланса ОИ в мольных единицах:

$$x'_F = e'y' + (1 - e')x'. \quad (\text{III.1})$$

Отношение G' к F' есть *мольная доля отгона*, обозначаемая через e' .

Поскольку образовавшийся пар и жидкий остаток находятся в равновесии, т.е.

$$y' = K_a x',$$

уравнение (III.1) можно представить в виде

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

Заменив x' согласно уравнению (II.29), получим

$$e' = \frac{x'_F (K_a - K_w) - (1 - K_w)}{(K_a - 1)(1 - K_w)}. \quad (\text{III.2})$$

Из уравнения (III.2) можно определить мольную долю отгона e' при заданной мольной концентрации НКК в исходной смеси x'_F и известных температуре t и давлении π в сепараторе.

Для взаимного пересчета массовой e и мольной e' долей отгона проведем следующие преобразования. Число молей образовавшихся при ОИ паров равно Fe/M_y , где M_y — средняя мольная масса паров. Это же число молей будет равно Fe'/M_{cm} , где M_{cm} — мольная масса исходной жидкой смеси. Отсюда получим соотношение

$$eM_{cm} = e'M_y. \quad (\text{III.3})$$

Обычно $M_{cm} > M_y$, поэтому $e' > e$.

Возможны случаи, когда значения давлений насыщенных паров компонентов существенно различаются, т.е. $P_a \gg P_w$ или $K_a \gg K_w$. В этих условиях ВКК можно считать практически нелетучим (например, отгонка растворителя от масла) и для расчета доли отгона e' можно использовать более простое соотношение

$$e' = \frac{K_a x_F' - 1}{K_a - 1}.$$

Процесс ОИ связан с подводом тепла Q_B . Без учета теплопотерь тепло, которое содержится в паровой и жидкой фазах, образовавшихся в результате процесса ОИ, должно быть равно теплу исходной жидкости Q_F и теплу Q_B , подведенному со стороны для осуществления процесса испарения:

$$Q_F + Q_B = Fh_{t_F} + Q_B = GH_t + gh_t.$$

Имея в виду, что

$$g = F - G,$$

получим

$$G(H_t - h_t) = F \left[\left(h_{t_F} + \frac{Q_B}{F} \right) - h_t \right].$$

Введем понятие о приведенной энтальпии сырья θ , которая определяет количество введенного тепла, приходящегося на единицу массы исходного сырья

$$\theta = h_{t_F} + \frac{Q_B}{F}.$$

Тогда можно записать

$$e = \frac{G}{F} = \frac{\theta - h_t}{H_t - h_t} = \frac{x_F - x}{y - x}. \quad (\text{III.4})$$

На энтальпийной диаграмме уравнение (III.4) представляет собой уравнение прямой, проходящей через три точки (рис. III-2): $c(x_F, \theta)$, $w(x, h_t)$ и $d(y, H_t)$.

Процесс однократного испарения (однократной конденсации) можно проанализировать при помощи изобарных температурных кривых и энтальпийной диаграммы.

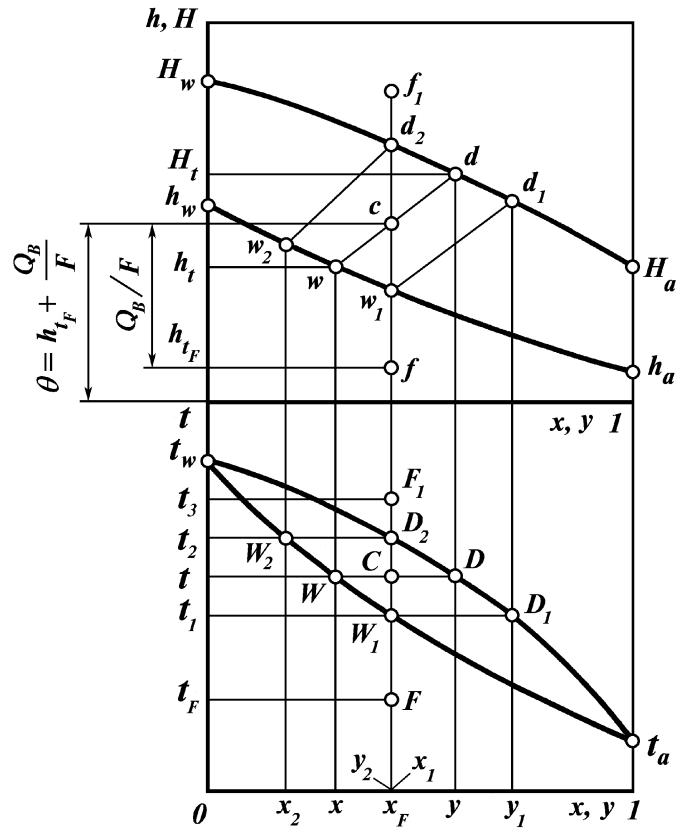
Исходной жидкой смеси, поступающей на ОИ при температуре t_F и концентрации НКК x_F , отвечает точка F на графике изобар и точка f на энтальпийной диаграмме. На обеих диаграммах нагревание исходной жидкой смеси от температуры t_F до температуры t_l соответствует перемещению по вертикали: на графике изобар от точки F до точки W_l , а на энтальпийной диаграмме от точки f до w_l , при этом состав исходной смеси не меняется. В точке W_l (или w_l) температура смеси t_l (или энтальпия) соответствует температуре ее кипения при $e = 0$.

Образующийся при этом пар y_l находится в равновесии с исходной жидкостью.

Для осуществления нагрева сырья от температуры t_F до t ему сообщается тепло Q_B (точки C и c). Положение точки c определяется ординатой θ и абсциссой x_F , а точки C — ординатой t и абсциссой x_F .

В точке C (или c) система будет состоять из жидкой и паровой фаз составов x и y . Составы и энтальпии жидкости и пара, образовавшихся в процессе ОИ, определяются точками W (или w) и D (или d).

Рис. III-2. Процесс ОИ (ОК) бинарной смеси на изобарных температурных кривых и энтальпийной диаграмме



Уравнение (III.4) соответствует прямой wd . Сопоставив это уравнение с отрезками прямых на рис. III-2, получим соотношение:

$$e = \frac{WC}{WD} = \frac{wc}{wd},$$

т.е. отрезок WC (или wc) пропорционален массе отгона G . Соответственно отрезок CD (или cd) пропорционален массе жидкого остатка. Длина коноды WD (или wd) пропорциональна массе исходной жидкой смеси F .

При нагреве смеси до температуры t_2 она полностью перейдет в парообразное состояние ($e = 1$). Состав образовавшегося пара y_2 соответствует точке D_2 (или d_2), при этом $y_2 = x_F$. Состав и энтальпия последней порции жидкости определяются точками W_2 и w_2 .

Величина x_2 показывает, что четкого разделения компонентов путем ОИ достичь не удастся, так как в конце испарения в жидкости еще содержится значительное количество НКК; t_2 есть температура конца однократного испарения.

При температуре системы $t_3 > t_2$ (точки F_1 и f_1), более высокой, чем температура конца однократного испарения, система будет состоять из перегретых паров состава x_F .

При понижении температуры системы от t_3 до t_F будет происходить охлаждение паров, а начиная с точки D_2 (или d_2) — их конденсация.

Степень конденсации r паровой фазы при температуре t определится следующим образом:

$$r = 1 - e = \frac{g}{F} = \frac{F - G}{F} = \frac{CD}{WD} = \frac{cd}{wd}.$$

При понижении температуры паров длина отрезка CD (или cd) увеличивается, что соответствует повышению степени конденсации.

Многокомпонентные смеси. При разделении многокомпонентных и сложных смесей, характерных для нефтегазопереработки и нефтехимии, любой компонент путем однократного испарения будет распределяться в определенном соотношении между отгоном и остатком.

Материальный баланс процесса однократного испарения для любого (i -го) компонента многокомпонентной смеси запишется в виде

$$x'_{i,F} = e'y'_i + (1 - e')x'_i. \quad (\text{III.5})$$

Образовавшаяся паровая фаза состава y'_i будет находиться в равновесии с жидким остатком состава x'_i , т. е.

$$y'_i = K_i x'_i.$$

С учетом этого, уравнение (III.5) можно представить в виде

$$x'_{i,F} = e'K_i x'_i + (1 - e')x'_i.$$

Следовательно, покомпонентный состав жидкого остатка будет определяться выражением

$$x'_i = \frac{x'_{i,F}}{1 + e'(K_i - 1)}. \quad (\text{III.6})$$

Поскольку

$$\sum_{i=1}^n x'_i = 1,$$

то из уравнения (III.6) получим

$$\sum_{i=1}^n \frac{x'_{i,F}}{1 + e'(K_i - 1)} = 1. \quad (\text{III.7})$$

Уравнение (III.7) связывает долю отгона e' , температуру и давление системы. В этом уравнении температура системы присутствует в косвенном виде, оказывая влияние через посредство давления насыщенных паров (констант фазового равновесия) компонентов, являющегося функцией температуры.

При заданных составе исходной смеси $x'_{i,F}$, давлении p и температуре t уравнение (III.7) используется для определения методом последовательных приближений доли отгона e' . С этой целью задают значение доли отгона e' , определяют по уравнению (III.6) концентрации компонентов в жидкой фазе и затем проверяют выполнение уравнения (III.7). Если полученная сумма равна единице, то значение доли отгона e' выбрано правильно. В противном случае необходимо задать новую величину e' , добиваясь, чтобы сумма, стоящая в левой части уравнения (III.7), стала равной единице с желаемой степенью точности.

При полном ОИ исходной смеси $e' = 1$, тогда из уравнения (III.7) получим

$$\sum_{i=1}^n \frac{x'_{i,F}}{K_i} = 1, \quad (\text{III.8})$$

т.е. приходим к уравнению изотермы паровой фазы.

Из уравнения (III.8) можно определить температуру начала конденсации паров при заданном давлении π .

Уравнение (III.7) дает большую точность при больших долях отгона. При малых долях отгона используют другое уравнение.

Выразив x_i' через y_i' согласно уравнению равновесия, и подставив полученное в уравнение (III.5), получим

$$x_{i,F}' = e' K_i y_i' + (1 - e') \frac{y_i'}{K_i'}$$

или

$$y_i' = \frac{K_i x_{i,F}'}{1 + e'(K_i - 1)}.$$

Поскольку

$$\sum_{i=1}^n y_i' = 1,$$

то

$$\sum_{i=1}^n \frac{K_i x_{i,F}'}{1 + e'(K_i - 1)} = 1. \quad (\text{III.9})$$

Это уравнение и используется для расчетов при малых долях отгона e' . Из уравнения (III.9) методом последовательных приближений можно найти температуру кипения смеси при $e' = 0$:

$$\sum_{i=1}^n K_i x_{i,F}' = 1.$$

Это и есть *уравнение изотермы жидкой фазы*.

Мольные массы паровой и жидкой фаз, образующихся в процессе ОИ, определяют по уравнениям:
для паровой фазы

$$M_y = \sum_{i=1}^n M_i y_i';$$

для жидкой фазы

$$M_x = \sum_{i=1}^n M_i x_i'.$$

Массовую долю отгона находят по уравнению (III.3).

Массовые концентрации любого компонента в равновесной паровой и жидкой фазах определяют из соотношений

$$x_i = x_i' \frac{M_i}{M_x}$$

и

$$y_i = y'_i \frac{M_i}{M_y}.$$

Приведенные выше уравнения для расчета однократного испарения многокомпонентной смеси могут быть использованы и для расчета однократной конденсации многокомпонентной смеси, так как составы фаз и их относительные количества зависят только от конечных температуры и давления, а не от того, каким путем данная система получена: нагревом и однократным испарением жидкости или охлаждением и однократной конденсацией паров.

При однократной конденсации многокомпонентной смеси e' (или e) определяет мольную (или массовую) долю несконденсировавшихся паров, а $1 - e' = r'$ (или $1 - e = r$) — мольную (или массовую) долю образовавшегося конденсата.

Уравнения (III.7) и (III.9) могут быть использованы также для определения температуры смеси при заданных давлении и доле отгона или давления при заданных температуре и доле отгона.

Сложные смеси. При расчете ОИ (или ОК) нефти и нефтепродуктов, содержащих весьма большое число компонентов (так называемые сложные смеси), исходный продукт разбивают на ряд фракций, кипящих в узких температурных пределах. Свойства каждой узкой фракции отождествляют со свойствами индивидуального компонента, температура кипения которого равна средней температуре кипения данной узкой фракции. За концентрацию принимают относительное содержание рассматриваемой узкой фракции в смеси. Определение доли отгона, состава фаз и температуры системы производят по уравнениям, приведенным выше для многокомпонентной смеси.

Более точные результаты могут быть получены при представлении нефтяных смесей, состоящих из бесконечно большого числа компонентов и характеризующихся непрерывными (интегральные и дифференциальные) кривыми распределения составов.

На рис. III-3 приведены типичные кривые распределения составов сложной смеси.

Кривые распределения отражают зависимость состава смеси от коэффициента относительной летучести α , который соответствует определенной температуре кипения компонента t . При изображении кривых распре-

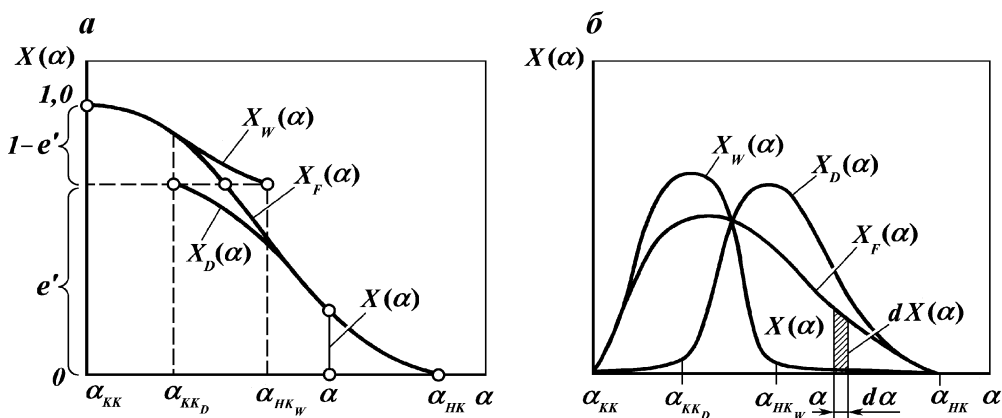


Рис. III-3. Кривые распределения составов сложной смеси:
а — интегральная; б — дифференциальная

деления составов малыми концентрациями ВКК в отгоне и НКК в остатке можно пренебречь и определять составы в пределах изменения относительной летучести от $\alpha_{\text{ККD}}$ до $\alpha_{\text{НК}}$, и от $\alpha_{\text{КК}}$ до $\alpha_{\text{НКW}}$ соответственно для отгона и остатка.

Наибольшую величину коэффициента относительной летучести ($\alpha_{\text{НК}}$) имеет НКК, наименьшую ($\alpha_{\text{КК}}$) – ВКК. На интегральной кривой $x'(\alpha)$ дано суммарное содержание всех компонентов, коэффициенты относительной летучести которых имеют пределы от α до $\alpha_{\text{НК}}$. Одна из форм уравнения для представления таких кривых имеет вид

$$x_i(\alpha) = \exp \left[-a \left(\lg \frac{\alpha}{\alpha_{\text{КК}}} \right)^2 \right], \quad (\text{III.10})$$

где a – постоянный коэффициент для данной смеси.

Дифференциальная кривая распределения $X'(\alpha)$ дает зависимость тангенса угла наклона интегральной кривой от α , т.е.

$$x_i(\alpha) = - \frac{dx'(\alpha)}{d\alpha}.$$

Если продифференцировать уравнение (III.10) по переменной α , то получим

$$X'(\alpha) = - \frac{dx'(\alpha)}{d\alpha} = 0,8686\alpha \frac{\lg \frac{\alpha}{\alpha_{\text{КК}}}}{\alpha} \exp \left[-a \left(\lg \frac{\alpha}{\alpha_{\text{КК}}} \right)^2 \right].$$

Очевидно, что

$$x'(\alpha) = \int_{\alpha_{\text{НК}}}^{\alpha} X'(\alpha) d\alpha.$$

Материальный баланс процесса ОИ сложной смеси можно записать следующим образом:

$$x'_F(\alpha) = e'x'_D(\alpha) + (1 - e')x'_W(\alpha)$$

или в дифференциальной форме

$$X'_F(\alpha)d\alpha = e'X'_D(\alpha)d\alpha + (1 - e')X'_W(\alpha)d\alpha. \quad (\text{III.11})$$

Поскольку пары отгона и жидкий остаток находятся в равновесии, то можно записать, что

$$X'_D(\alpha) = K(\alpha)X'_W. \quad (\text{III.12})$$

Из уравнений (III.11) и (III.12) получим:

$$X'_F(\alpha)d\alpha = \left\{1 + e' \left[K(\alpha - 1) \right] \right\} X'_W(\alpha)d\alpha,$$

откуда

$$X'_W(\alpha)d\alpha = \frac{X'_F(\alpha)d\alpha}{1 + e' \left[K(\alpha) - 1 \right]} \quad (\text{III.13})$$

или

$$X'_W(\alpha) = \frac{X'_F(\alpha)}{1 + e' \left[K(\alpha) - 1 \right]}. \quad (\text{III.14})$$

Проинтегрировав выражение (III.13) в пределах от $\alpha_{\text{нк}}$ до $\alpha_{\text{кк}}$, получим

$$\int_{\alpha_{\text{нк}}}^{\alpha_{\text{кк}}} \frac{X'_F(\alpha)d\alpha}{1 + e' \left[K(\alpha) - 1 \right]} = 1. \quad (\text{III.15})$$

Из уравнения (III.15) методом последовательных приближений можно определить долю отгона e' при заданных температуре и давлении системы, а затем по уравнениям (III.14) и (III.12) рассчитать кривые распределения остатка и отгона (см. рис. III-3).

При $e' = 1$ получаем уравнение изотермы паровой фазы сложной смеси

$$\int_{\alpha_{\text{нк}}}^{\alpha_{\text{кк}}} \frac{X'_F(\alpha)d\alpha}{K(\alpha)} = 1. \quad (\text{III.16})$$

Из выражения (III.16) методом последовательных приближений может быть найдена температура начала конденсации сложной смеси.

При малых долях отгона для расчета e' можно использовать аналогичное выражение, полученное из уравнения (III.11) в случае замены $X'_W(\alpha)$ на $X'_D(\alpha)/K(\alpha)$ согласно уравнению равновесия.

Из уравнения (III.11) получим

$$X'_D(\alpha)d\alpha = \frac{K(\alpha)X'_F(\alpha)d\alpha}{1 + e' \left[K(\alpha) - 1 \right]} \quad (\text{III.17})$$

или

$$X'_D(\alpha) = \frac{K(\alpha)X'_F(\alpha)}{1 + e' \left[K(\alpha) - 1 \right]}.$$

Проинтегрировав выражение (III.17) в пределах от $\alpha_{\text{нк}}$ до $\alpha_{\text{кк}}$, получим

$$\int_{\alpha_{\text{нк}}}^{\alpha_{\text{кк}}} \frac{K(\alpha)X'_F(\alpha)d\alpha}{1 + e' \left[K(\alpha) - 1 \right]} = 1. \quad (\text{III.18})$$

Долю отгона e' сложной смеси находят методом последовательных приближений по уравнению (III.18).

При $e' = 0$ получим уравнение изотермы жидкой фазы для сложной смеси

$$\int_{\alpha_{\text{НК}}}^{\alpha_{\text{КК}}} K(\alpha) X'_F(\alpha) d\alpha = 1.$$

Из этого выражения методом последовательных приближений можно определить температуру начала кипения сложной смеси.

При расчете однократного испарения (конденсации) многокомпонентных и сложных смесей углеводородов в присутствии водяного пара используются приведенные выше уравнения при условии замены величины общего давления π на парциальное давление углеводородов $\pi - p_z$.

III.3. Многократное испарение и конденсация

Процессы многократного испарения или конденсации состоят из повторяющихся в несколько ступеней процессов однократного испарения или конденсации с отводом паров и жидкости после каждой ступени (см. рис. III-1). При этом могут быть получены несколько продуктов, в различной степени обогащенных НКК.

Процесс многократного испарения (конденсации) бинарной смеси можно наглядно проанализировать при помощи графика изобарных температурных кривых и энтальпийной диаграммы.

Пусть многократному испарению (рис. III-4) подвергается жидкость с содержанием НКК x_F , находящаяся первоначально при температуре t_F (точка F).

Если первое ОИ произвести при температуре t_1 , то будут получены составы жидкой и паровой фаз x_1 и y_1 . При этом доля отгона на первой ступени составит

$$e_1 = \frac{x_F - x_1}{y_1 - x_1} = \frac{W_1 C_1}{W_1 D_1} = \frac{w_1 c_1}{w_1 d_1},$$

а относительное количество неиспарившейся жидкости

$$r_1 = 1 - e_1 = \frac{y_1 - x_F}{y_1 - x_1} = \frac{C_1 D_1}{W_1 D_1} = \frac{c_1 d_1}{w_1 d_1}.$$

Если масса исходной жидкости составляла F , то после первой ступени ОИ масса жидкого остатка будет равна

$$g_1 = F r_1 = F \frac{y_1 - x_F}{y_1 - x_1} = F \frac{C_1 D_1}{W_1 D_1} = F \frac{c_1 d_1}{w_1 d_1}.$$

Жидкий остаток после первой ступени ОИ подвергают однократному испарению во второй ступени при температуре t_2 . Образовавшаяся паровая и жидкая фазы будут иметь составы x_2 и y_2 .

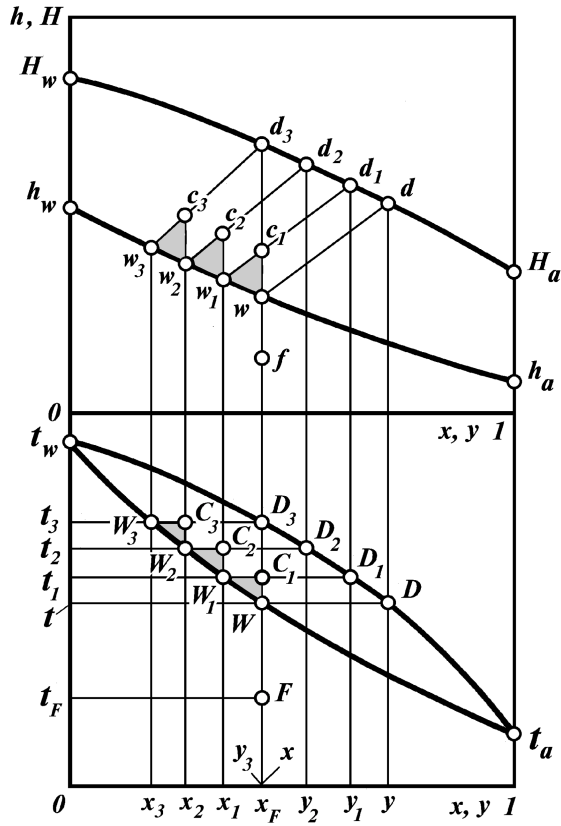


Рис. III-4. Графическое представление процесса многократного испарения бинарной смеси

Доля отгона на второй ступени ОИ будет равна

$$e_2 = \frac{x_1 - x_2}{y_2 - x_2} = \frac{W_2 C_2}{W_2 D_2} = \frac{w_2 c_2}{w_2 d_2},$$

а доля неиспарившейся жидкости

$$r_2 = 1 - e_2 = \frac{y_2 - x_1}{y_2 - x_2} = \frac{C_2 D_2}{W_2 D_2} = \frac{c_2 d_2}{w_2 d_2}.$$

Масса жидкого остатка, полученная на второй ступени ОИ равна

$$g_2 = g_1 r_2 = g_1 \frac{y_2 - x_1}{y_2 - x_2} = g_1 \frac{C_2 D_2}{W_2 D_2} = g_1 \frac{c_2 d_2}{w_2 d_2}$$

или

$$g_2 = g_1 r_2 = F r_1 r_2 = F (1 - e_1) (1 - e_2).$$

После третьей ступени испарения при температуре t_3 доля отгона равна

$$e_3 = \frac{x_2 - x_3}{y_3 - x_3} = \frac{W_3 C_3}{W_3 D_3} = \frac{w_3 c_3}{w_3 d_3},$$

доля неиспарившегося остатка

$$r_3 = 1 - e_3 \frac{y_3 - x_2}{y_3 - x_3} = \frac{C_3 D_3}{W_3 D_3} = \frac{c_3 d_3}{w_3 d_3},$$

а масса оставшейся жидкости

$$g_3 = g_2 r_3 = F r_1 r_2 r_3 = F (1 - e_1) (1 - e_2) (1 - e_3).$$

Продолжая аналогичные рассуждения, получим, что после проведения k ступеней однократного испарения масса жидкости составит

$$g_k = F \prod_{i=1}^k r_i = F \prod_{i=1}^k (1 - e_i).$$

Поскольку $r_i = (1 - e_i) < 1$, то увеличение числа ступеней ОИ приводит к уменьшению массы остатка в каждой последующей ступени.

В рассматриваемом примере температура третьей ступени испарения t_3 (рис. III-4) равна температуре полного однократного испарения жидкости с той же начальной концентрацией НКК, равной x_F . В условиях трехкратного испарения такая жидкость не переходит полностью в паровую фазу и вес оставшейся жидкости равен g_3 . Следовательно, при нагреве до одной и той же температуры в условиях однократного испарения обеспечивается большая доля отгона, чем при многократном испарении.

Очевидно, что для достижения одинаковой доли отгона в условиях однократного испарения требуется более низкая температура, чем при многократном испарении; при этом остающаяся после однократного испарения жидкая фаза будет содержать больше НКК, чем жидкий остаток той же массы, полученный при многократном испарении. Таким образом, при многократном испарении обеспечивается лучшее разделение компонентов, чем при однократном испарении. Процесс многократного испарения может осуществляться при температурах выше температуры полного однократного испарения t_3 и продолжен вплоть до температуры кипения чистого ВКК, равной t_w . Однако выход достаточно чистого ВКК будет весьма мал.

Как видно из рис. III-4, течение процесса многократного испарения характеризуется линией $WC_1 W_1 C_2 W_2 C_3 W_3$. Увеличение числа ступеней испарения графически характеризуется уменьшением площадок $WC_1 W_1$, $W_1 C_2 W_2$, $W_2 C_3 W_3$.

При бесконечно большом числе ступеней испарения эти площадки превратятся в точки и течение процесса испарения изобразится перемещением из точки W в точку W_3 по кривой кипения. Такой процесс является процессом *постепенного испарения*.

На энтальпийной диаграмме (рис. III-4) процесс трехкратного испарения изобразится ступенчатой линией $wc_1 w_1 c_2 w_2 c_3 w_3$.

Рассмотрим процесс многократной конденсации (рис. III-5). При охлаждении паров с начальной концентрацией НКК y_F от температуры t_F (точка F) до температуры t_1 произойдет их частичная конденсация. Масса парового остатка будет равна

$$G_1 = F e_1 = F \frac{y_F - x_1}{y_1 - x_1} = F \frac{W_1 C_1}{W_1 D_1} = F \frac{w_1 c_1}{w_1 d_1}.$$

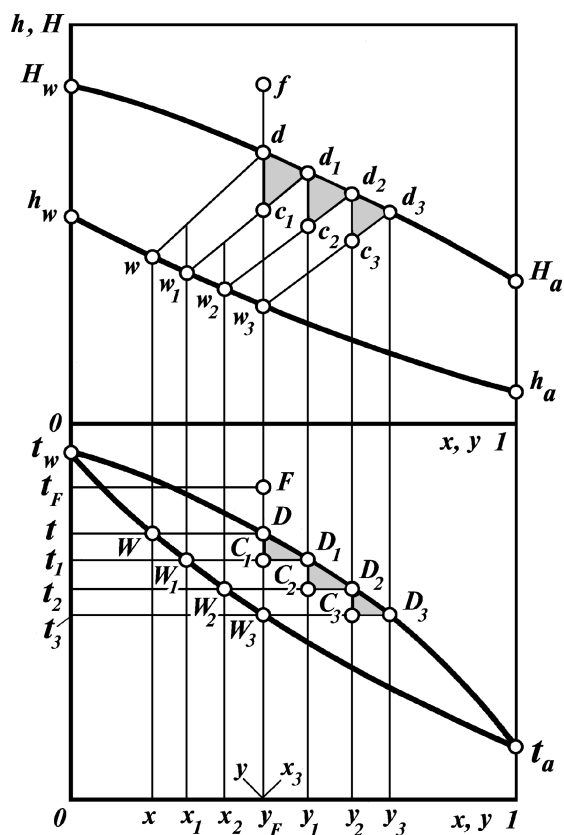


Рис. III-5. Графическое представление процесса многократной конденсации бинарной смеси

На второй ступени этот паровой остаток охлаждается от температуры t_1 до температуры t_2 , в результате чего часть паров вновь сконденсируется. При этом остаток паров

$$G_2 = G_1 e_2 = G_1 \frac{y_1 - x_2}{y_2 - x_2} = G_1 \frac{W_2 C_2}{W_2 D_2} = F \frac{W_1 C_1}{W_1 D_1} \cdot \frac{W_2 C_2}{W_2 D_2} =$$

$$= F \frac{w_1 c_1}{w_1 d_1} \cdot \frac{w_2 c_2}{w_2 d_2} = F e_1 e_2 = F(1 - r_1)(1 - r_2).$$

Паровой остаток после k -й ступени однократной конденсации составит

$$G_k = F \prod_{i=1}^k e_i = F \prod_{i=1}^k (1 - r_i).$$

Поскольку $e_i = (1 - r_i) < 1$, то увеличение числа ступеней ОК приводит к уменьшению массы остатка в каждой последующей ступени.

Процесс многократной конденсации можно проводить вплоть до t_a — температуры кипения НКК, однако выход НКК высокой степени чистоты будет мал.

При сопоставлении однократной и многократной конденсации соображения, аналогичные предыдущим, позволяют сделать следующие выводы.

При одинаковой конечной температуре конденсации вес конденсата при однократном процессе больше, чем при многократной конденсации. При одинаковой степени конденсации конечная температура процесса в условиях однократной конденсации выше, чем при многократной конденсации, и потому концентрация НКК в остатке паров меньше.

Процесс конденсации в три ступени на графике изобарных температурных кривых характеризуется ступенчатой линией $DC_1D_1C_2D_2C_3D_3$. С увеличением числа ступеней конденсации площадки DC_1D_1 , $D_1C_2D_2$ и $D_2C_3D_3$ уменьшаются и при бесконечном числе ступеней они превращаются в точки. Течение процесса в этом случае изобразится перемещением из точки D в точку D_3 по кривой конденсации. Такой процесс называется *постепенной конденсацией*.

Процесс трехкратной конденсации на энтальпийной диаграмме характеризуется ступенчатой линией $dc_1d_1c_2d_2c_3d_3$.

III.1. ПОСТЕПЕННОЕ ИСПАРЕНИЕ

Бинарные смеси. Рассмотрим постепенное испарение бинарной системы. Пусть в какой-то произвольный момент времени масса загрузки в испарителе будет g , а концентрация НКК в ней x . При бесконечно малом изменении температуры часть жидкости dg испарится, а состав жидкой фазы изменится на величину dx и станет равным $x - dx$. При этом образуется паровая фаза состава y .

Уравнение материального баланса по НКК для такого элементарного процесса запишется следующим образом:

$$gx = ydg + (g - dg)(x - dx).$$

Отбросив бесконечно малые второго порядка, после преобразований получим

$$\frac{dg}{g} = \frac{dx}{y - x}.$$

Проинтегрировав это дифференциальное уравнение в пределах от начального состояния системы F и x_F до некоторого промежуточного состояния g и x , получим

$$\int_F^g \frac{dg}{g} = \int_{x_F}^x \frac{dx}{y - x} \quad \text{или} \quad \ln \frac{g}{F} = - \int_{x_F}^x \frac{dx}{y - x}. \quad (\text{III.19})$$

Это уравнение носит название уравнения Рейлея.

Поскольку образующиеся в процессе постепенного испарения пары состава y находятся в равновесии с жидкостью состава x , то, заменив y в уравнении (III.19) согласно уравнению равновесия

$$y = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1}$$

и проинтегрировав, получим

$$\ln \frac{gx}{Fx_F} = \alpha \ln \frac{g(1-x)}{F(1-x_F)}. \quad (\text{III.20})$$

В таком виде уравнение Рейлея используется для определения средней величины коэффициента относительной летучести α по результатам постепенной перегонки.

Из материального баланса постепенной перегонки определяются средний состав отогнанного продукта (фракции)

$$y_i = \frac{g_i x_i - g_{i+1} x_{i+1}}{g_i - g_{i+1}} = \frac{g_i x_i - g_{i+1} x_{i+1}}{D_i}$$

и средний состав отгона

$$y_D = \frac{Fx_F - gx}{F - g} = \frac{Fx_F - gx}{D}.$$

Аналогичный анализ может быть проведен и для процесса постепенной конденсации.

Материальный баланс процесса для бесконечно малой массы сконденсированных паров запишется следующим образом:

$$Gy = xdG + (G - dG)(y + dy).$$

Отсюда получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dG}{G} = \frac{dy}{y - x}.$$

Проинтегрировав это уравнение в пределах от F и y_F до G и y , получим

$$\int_F^G \frac{dG}{G} = \int_{y_F}^y \frac{dy}{y - x} \quad \text{или} \quad (F > G; y_F < y) \quad \ln \frac{G}{F} = - \int_{y_F}^y \frac{dy}{y - x}.$$

Если принять во внимание состояние равновесия между паровым остатком состава y и конденсатом состава x , то после интегрирования получим

$$\ln \frac{G(1-y)}{F(1-y_F)} = \alpha \ln \frac{Gy}{Fy_F}.$$

Это уравнение также может быть использовано для определения средней величины коэффициента относительной летучести в интервале температур конденсации.

Средний состав образовавшегося конденсата (жидкой фракции) определяется из материального баланса процесса постепенной конденсации:

для жидкой фракции

$$X_{i+1} = \frac{G_i y_i - G_{i+1} y_{i+1}}{G_i - G_{i+1}};$$

для всего конденсата

$$X_W = \frac{F y_F - G y}{F - G} = \frac{F y_F - G y}{W}.$$

Из полученных уравнений определяются массы неспарившейся жидкости g при постепенном испарении и несконденсировавшихся паров G при постепенной конденсации.

Многокомпонентные смеси. При постепенном испарении многокомпонентной смеси происходит постепенное изменение ее состава по мере увеличения температуры перегонки.

Обозначим число молей жидкости в произвольный момент времени через g' , а то же для 1-го компонента — через g'_i , тогда

$$g' = \sum_{i=1}^n g'_i.$$

При бесконечно малом изменении температуры жидкости образуется масса паров

$$dg' = \sum_{i=1}^n dg'_i$$

и соответствующие порции компонентов dg_i перейдут из жидкой в паровую фазу. Концентрации любого компонента будут равны:

в паровой фазе

$$y'_i = \frac{dg'_i}{\sum_{i=1}^n dg'_i} = \frac{dg'_i}{dg'};$$

в жидкой фазе

$$x'_i = \frac{g'_i}{\sum_{i=1}^n g'_i} = \frac{g'_i}{g'}.$$

При этом образовавшиеся пары будут находиться в равновесии с жидкостью, т.е.

$$y'_i = K_i x'_i.$$

Приняв во внимание вышеприведенные уравнения, получим

$$\frac{dg'_i}{dg'} = K_i \frac{g'_i}{g'}, \quad \frac{dg'_i}{g'_i} = K_i \frac{dg'}{g'}.$$

Проинтегрировав это дифференциальное уравнение в пределах от F'_i до g'_i и от F' до g' , получим его решение в следующем виде (при постоянной величине K_i):

$$\ln \frac{g'_i}{F'_i} = K_i \ln \frac{g'}{F'}.$$

Аналогичное уравнение можно записать и для другого k -го компонента смеси

$$\ln \frac{g'_k}{F'_k} = K_k \ln \frac{g'}{F'}.$$

Приняв во внимание, что коэффициент относительной летучести i -го компонента по сравнению с k -м

$$\alpha_{i,k} = \frac{K_i}{K_k},$$

придем к следующему уравнению:

$$\ln \frac{g'_i}{F'_i} = \alpha_{i,k} \ln \frac{g'_k}{F'_k}. \quad (\text{Ш.21})$$

Если обозначить мольную долю отгона в дистиллят через

$$e' = 1 - \frac{g'}{F'},$$

то

$$g'_i = F'(1 - e')x'_i, \quad g' = F'(1 - e'), \quad F'_i = F'x'_{i,F},$$

и уравнение (Ш.21) можно представить в виде

$$\ln \frac{(1 - e')x'_i}{x'_{i,F}} = \alpha_{i,k} \ln \frac{(1 - e')x'_k}{x'_{k,F}}. \quad (\text{Ш.22})$$

Это же уравнение можно использовать для расчета постепенной конденсации, имея в виду, что при конденсации $1 - e' = r'$ есть доля конденсации исходных паров, а начальный состав жидкости x'_i по любому компоненту определяется из условия равновесия с исходным паром $y'_{i,F}$.

Концентрации компонентов смеси x'_i должны удовлетворять уравнению изотермы жидкой фазы

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

Обычно предварительно задаются температурой конца процесса, определяющей величины P_i , затем по уравнению (III.22) определяют составы x'_i при заданных e' и x'_k и проверяют их на соответствие уравнению изотермы жидкой фазы.

Для бинарной смеси уравнение (III.22) приводится к виду

$$\ln \frac{(1 - e')x'}{x'_F} = \alpha \ln \frac{(1 - e')(1 - x')}{1 - x'_F},$$

т. е. к виду, аналогичному уравнению (III.20).