

А. В. Клинов, Л. Р. Минибаева, А. В. Малыгин,
А. Р. Габдрахманова

ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПАРО-ЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Ключевые слова: фазовое равновесие пар-жидкость, дистилляция.

Предлагается методика исследования равновесия пар-жидкость на основе процесса открытого испарения жидкой смеси в изобарных условиях. Показано, что по экспериментальным данным о количестве получаемого дистиллята и его составе можно с хорошей точностью оценить равновесные концентрации компонентов в фазах.

Keywords: vapor- liquid equilibrium, distillation.

A method of study vapor-liquid equilibrium on the basis of an open process of evaporation of the liquid mixture in isobaric conditions. It is shown that the experimental data on the number of the resulting distillate and its composition can be a good approximation to estimate the equilibrium concentrations of the components in the phases.

Введение

Данные по условиям фазового равновесия между жидкостью и паром в многокомпонентных системах являются основой для расчета и проектирования процессов разделения жидких смесей [1, 2]. Теоретические основы расчета равновесных составов пара и жидкости, а также давления или температуры, связаны с решением системы уравнений, устанавливающих равенство химических потенциалов компонентов в фазах, а также равенство давлений и температур пара и жидкости. В связи с отсутствием в настоящее время надежных уравнений состояний, такие предсказательные расчеты можно проводить только методами молекулярно-статистической теории, что достаточно трудоемко и требует знания потенциалов межмолекулярного взаимодействия компонентов смеси.

Существует несколько основных методов экспериментального измерения равновесия между жидкостью и паром и имеется большое количество модификаций измерительных приборов [3]. Основной задачей при измерении паро-жидкостного равновесия является установление действительного состояния термодинамического равновесия между двумя областями прибора и возможность отбора проб из этих областей для анализа состава. Надо отметить, что решение этой задачи часто требует создание достаточно сложного оборудования, что делает эксперимент трудоемким.

Среди известных методов измерения паро-жидкостного равновесия самым простым и грубым является дистилляционный метод. Он основан на процессе открытого испарения жидкой смеси и конденсации образующихся паров. В литературе известно два варианта проведения подобных экспериментальных исследований. В первом случае для получения одной точки проводят измерения состава исходной смеси и состава образовавшегося конденсата [3]. Основным источником ошибок в этом случае связан с изменением в процессе испарения концентрации, как в жидкой, так и паровой фазах, что не дает возможности надежно сопоставить

измеренные концентрации в конденсате и исходной смеси как равновесные. Данную ошибку можно уменьшить, если количество исходной жидкой смеси будет намного больше отобранного количества пара.

Второй вариант – измерять в процессе открытого испарения состав кипящей смеси x и ее массу L [4]. Тогда, используя уравнение открытого испарения:

$$y^*(x) = \frac{dx}{d \ln(L)} + x, \quad (1)$$

можно определить равновесную концентрацию компонента в паре $y^*(x)$. Однако, здесь нужны граничные значения для равновесных концентраций. Кроме того, необходимость определения в течении эксперимента массы жидкости в кубе и отбор ее определенного количества для определения состава вносит в эксперимент свои трудности и источники ошибок.

В работе предлагается модификация дистилляционного метода, которая позволяет по данным о составе и массе дистиллята с приемлемой для практики точностью получать участки кривой равновесия при постоянном давлении.

Эксперимент

Для проведения экспериментальных исследований использовался ротационный испаритель IKA-RV 10 digital, схема которого приведена на рис. 1.

Исходная жидкая смесь известного состава в количестве 200 -250 гр., заливается в куб-испаритель 1, который погружается в масляную баню 2. Для обеспечения интенсивного кипения температура теплоносителя устанавливается на 10 – 20 °С выше температуры кипения смеси, определить которую можно в предварительных экспериментах. После начала кипения пары поднимаются в холодильник 3, где конденсируются. Дистиллят собирается в приемную колбу 4. После накопления определенного количества дистиллята он забирается для анализа (замеряется вес и состав) путем замены приемной колбы 4. Процесс испарения ведется

непрерывно с последовательным отбором 10 – 12 порций дистиллята, пока в кубе-испарителе 1 не останется примерно 1/10 часть от количества исходной смеси. Оставшаяся в кубе смесь, также взвешивается и определяется компонентный состав. Полученные в результате эксперимента данные проверяются на соответствие материального баланса.

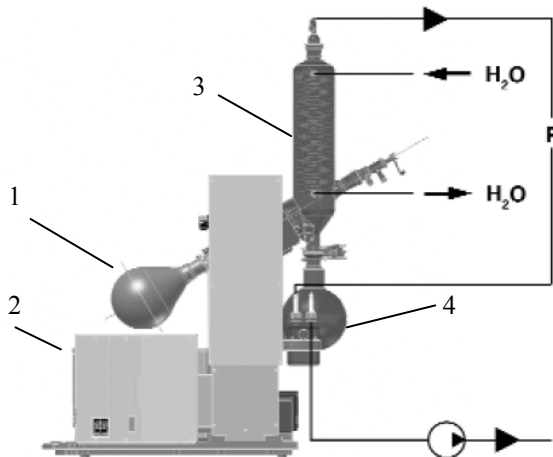


Рис. 1 - Схема ротационного испарителя ИКА-RV 10 digital: 1 – куб-испаритель; 2 – масляная баня; 3 – холодильник; 4 – приемная колба

Компонентный состав смеси определялся с использованием аппаратно-программного комплекса на базе газового хроматографа «Кристалл 2000М».

Обработка экспериментальных данных

Для получения по результатам процесса дистилляции данных между составом пара y^* и составом жидкости x в состоянии равновесия можно использовать несколько методов.

1. Если предположить, что кривая равновесия в области проведения эксперимента имеет небольшой угол наклона, как это бывает, например, вблизи азеотропных точек, то измеренный состав i -ой пробы дистиллята является равновесной концентрацией текущему составу в кубе, определить который можно по уравнению материального баланса. Для i -ой пробы запишем:

$$L_0 x_0 = L x_i + \sum_{k=1}^i y_k^* P_k, \quad (2)$$

где L_0, x_0 – количество и состав исходной смеси; L, x_i – количество и состав смеси после отбора i -ой пробы; P_k, y_k^* – количество и состав k -ой пробы дистиллята. Здесь y_i^* считаем равновесной x_i .

Учитывая, что $L = L_0 - \sum_{k=1}^i P_k$, получим

окончательное выражение для расчета равновесной кривой по измеренным экспериментальным данным:

$$x_i = \frac{L_0 x_0 - \sum_{k=1}^i y_k^* P_k}{L_0 - \sum_{k=1}^i P_k}. \quad (3)$$

Очевидно, что соотношение (3) достаточно грубо будет передавать истинное поведение равновесной концентрационной зависимости, особенно в случае ее большого угла наклона. Основной источник ошибки связан с учетом того факта, что в процессе непрерывного испарения непрерывно меняется как состав пара, так и состав жидкости. Таким образом, измеренная концентрация y_i в некоторой i -ой пробе дистиллята в количестве P_i , есть средняя концентрация определяемая как:

$$\bar{y}_i = \frac{1}{P_i} \int_0^{P_i} y^*(P) dP, \quad (4)$$

а x_i соответствует равновесной $y^*(P_i)$. Для того чтобы связать концентрацию в паре с количеством полученного дистиллята используем уравнение открытого испарения (1).

В зависимости от допущений, используемых при решении уравнения (1), можно выделить еще два способа обработки экспериментальных данных.

2. Допустим, что в интервале изменения концентраций при отборе i -ой пробы конденсата равновесная кривая с хорошей точностью аппроксимируется прямой линией $y^*(x) = a_i x + b_i$. В этом случае решение уравнения (1) для отбора i -ой пробы имеет вид:

$$1 - \frac{P_i}{L_0 - \sum_{k=1}^{i-1} P_k} = \frac{(a_i - 1)x_i + b_i}{(a_i - 1)x_{i-1} + b_i}. \quad (5)$$

В этом уравнении 3 неизвестных величины a_i, b_i и x_i , поэтому его нужно дополнить уравнением материального баланса:

$$x_i = \frac{L_0 x_0 - \sum_{k=1}^i \bar{y}_k P_k}{L_0 - \sum_{k=1}^i P_k}, \quad (6)$$

и данными о равновесии при начальной концентрации:

$$y_{i-1}^* = a_i x_{i-1} + b_i \quad (7)$$

Если последние данные отсутствуют их можно приближенно оценить, отогнав первую пробу в небольшом количестве по методу 1.

Таким образом, решая последовательно для каждой i -ой пробы систему уравнений (5)-(7), можно определить равновесную кривую.

3. Решение уравнения (1) так же можно найти на небольшом интервале изменения концентраций, допустив постоянство относительной летучести компонентов α . Тогда равновесная кривая имеет вид:

$$y^*(x) = \frac{\alpha x}{x(\alpha - 1) + 1}. \quad (8)$$

Решение уравнения (1) запишется как:

$$\left(1 - \frac{P_i}{L_0 - \sum_{k=1}^{i-1} P_k}\right)^{\alpha-1} = \frac{x_i}{x_{i-1}} \left(\frac{x_{i-1}-1}{x_i-1}\right)^{\alpha}. \quad (9)$$

В этом уравнении две неизвестные величины, поэтому его достаточно дополнить только уравнением материального баланса (6). Очевидно, что данный метод имеет преимущество перед методом 2, так как не требует знания условий равновесия в начальной точке.

На рис.2, 3 представлены результаты проведенных экспериментов по дистилляции бинарной смеси этанол-вода при атмосферном давлении для двух составов исходной смеси. Как видно, все 3 предлагаемых метода обработки экспериментальных данных дают близкие результаты, хорошо согласующиеся с известными справочными данными для участка кривой с небольшим наклоном (рис. 3), причем данные, обработанные по методам 2 и 3, совпадают. В другой области равновесной кривой (рис. 2) наилучшее совпадение со справочными данными получаются при использовании третьего метода обработки экспериментальных данных.

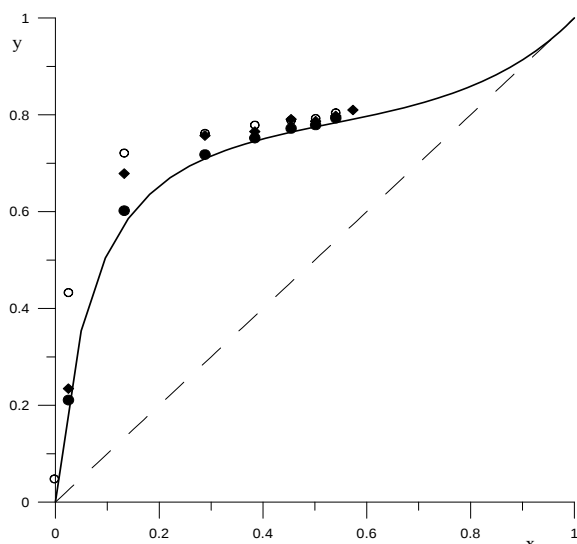


Рис. 2 - Равновесные составы пара и жидкости смеси этанол-вода. Непрерывная линия – справочные данные [5], незакрашенные круги – эксперимент обработан по методу 1; закрашенные ромбы – эксперимент обработан по методу 2; закрашенные круги – эксперимент обработан по методу 3

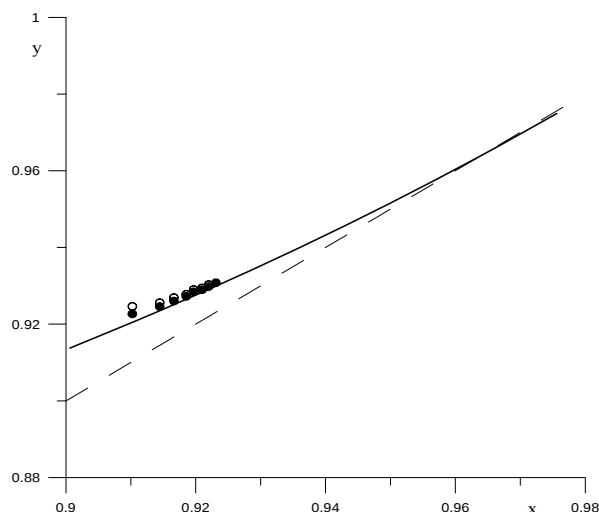


Рис. 3 - Равновесные составы пара и жидкости смеси этанол-вода. Непрерывная линия – справочные данные [5], незакрашенные круги – эксперимент обработан по методу 1; закрашенные ромбы – эксперимент обработан по методу 2; закрашенные круги – эксперимент обработан по методу 3

Закключение

Таким образом, предлагаемая методика исследования равновесия пар-жидкость на основе процесса открытого испарения вместе с корректным способом последующей обработки экспериментальных данных позволяет получать адекватные данные по равновесным концентрациям компонентов в фазах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00251 а.

Литература

1. Г.С. Дьяконов, А.В. Клинов, А.В. Малыгин, А.А. Нургалиева, Вестник Казанского технологического университета, 3, 198-202 (2009).
2. Г.С. Дьяконов, А.В. Клинов, А.В. Малыгин, А.А. Нургалиева, Вестник Казанского технологического университета, 3, 190-197 (2009).
3. Э.Хала, И.Пик, В.Фрид, О.Вилим, Равновесие между паром и жидкостью. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 438 с.
4. Морачевский А.Г., Пиотровская Е.М. и др., Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия, 1989. - 344 с.
5. В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров, Равновесие между жидкостью и паром М.-Л.: Наука, 1966. – 640 с.

© А. В. Клинов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru; Л. Р. Минибаяева – доцент той же кафедры, minibayeva@kstu.ru; А. В. Малыгин – доцент той же кафедры, mav@kstu.ru; А. Р. Габдрахманова – магистр группы 223-М3 КНИТУ, apelsinochka91@mail.ru.

© А. V. Klinov - Head of the processes and devices of chemical technology KNRTU, alklin@kstu.ru, L. R. Minibaeva - Associate Professor of processes and devices of chemical technologies KNRTU, minibayeva@kstu.ru; A. V. Malygin- associate professor in the same department, mav@kstu.ru; A. R. Gabdrakhmanova - Master group 223-M3 KNRTU, apelsinochka91@mail.ru.