

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:
$$\frac{dx}{L} = \frac{y - x}{L} \quad (1)$$
 можно определить равновесную концентрацию компонента в паре y . 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 °C 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.

3 4 2 1 Рис. 1 - Схема ротационного испарителя IKA-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: где L_0 , x_0 - количество и состав исходной смеси; L , x_i - количество и состав смеси после отбора i -ой пробы; P_k , - количество и состав k -ой пробы дистиллята. Здесь считаем равновесной x_i . Учитывая, что , получим окончательное выражение для расчета равновесной кривой по измеренным экспериментальным данным: Очевидно, что соотношение достаточно грубо будет передавать истинное поведение равновесной концентрационной зависимости, особенно в случае ее большого угла наклона. Основным источником ошибки связан с неучетом того факта, что в процессе непрерывного испарения непрерывно меняется как состав пара, так и состав жидкости. Таким образом, измеренная концентрация в некоторой i -ой пробе дистиллята в количестве P_i , есть средняя концентрация определяемая как: а соответствует равновесной . Для того чтобы связать концентрацию в паре с количеством полученного дистиллята используем уравнение открытого испарения . В зависимости от допущений, используемых при решении уравнения , 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 . В этом случае решение

уравнения для отбора i -ой пробы имеет вид: В этом уравнении 3 неизвестных величины, x_i и y_i , поэтому его нужно дополнить уравнением материального баланса: и данными о равновесии при начальной концентрации: 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, можно определить равновесную кривую.

3. Решение уравнения так же можно найти на небольшом интервале изменения концентраций, допустив постоянство относительной летучести компонентов α . Тогда равновесная кривая имеет вид: Решение уравнения запишется как: В этом уравнении две неизвестные величины, поэтому его достаточно дополнить только уравнением материального баланса. 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

Заключение 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