

## Лекция

### Теоретические основы и машинноаппаратное оснащение процесса перегонки и ректификации бинарной смеси

#### Содержание лекции:

- 1 Процесс перегонки бинарной смеси.
  - 1.1 Термины и определения.
  - 1.2 Материальный баланс процесса перегонки.
  - 1.3 Основные законы процесса перегонки.
  - 1.4 Способы перегонки бинарной смеси.
- 2 Процесс ректификации бинарной смеси.
  - 2.1 Физико-химические основы процесса.
  - 2.2 Материальный и тепловой баланс процесса ректификации.

#### Рекомендуемая литература:

1. Стабников В.Н. Процессы и аппараты пищевых производств / В.Н. Стабников. - Учебник. Москва. Пищевая промышленность, 1976, 663 с.
2. Кавецкий Г.Д. Процессы и аппараты пищевой технологии / Г.Д. Кавецкий, Б.В. Васильев - Учебник. Москва «Колос», 1999, 551 с.
3. Горбатюк В.И. Процессы и аппараты пищевых производств / В.И. Горбатюк. - Учебник для средних специальных заведений. Москва «Колос», 1999. – 335 с.
4. Процеси і апарати харчових виробництв. Під ред. І.Ф. Малежіка. - Мін. освіти України, Київ, 1997. – 276 с.
5. Процессы и аппараты пищевых производств : Учебник для вузов: в 2 кн. / под. ред. А.Н. Острикова. – СПб.: ГИОРД, 2007. – 608 с. : ил.

## **1 Процесс перегонки бинарной смеси**

### **1.1 Термины и определения**

**Перегонка** – процесс однократного частичного испарения жидкой смеси с последующей конденсацией образовавшихся паров. В результате конденсации получают жидкость, состав которой отличается от исходного материала.

**НКК** – низкокипящий компонент.

**ВКК** – высококипящий компонент.

**Дистиллят** или **ректификат** – жидкость получения в результате конденсации паров.

Существует два вида перегонки: простая перегонка (**дисцилляция**) и **ректификация**.

В простейшем случае исходная смесь состоит из двух компонентов. Такая смесь называется **бинарной**.

В зависимости от взаимной растворимости компонентов бинарные смеси можно разделить на группы:

- смеси с неограниченной растворимостью компонентов;
- смеси с взаимно нерастворимыми компонентами;
- смеси с частичной растворимостью компонентов друг в друге.

Смеси с неограниченной растворимостью компонентов по своему поведению делятся на **идеальные** и **реальные** (растворы).

**Идеальными смесями** называются такие, смешивание компонентов которых происходит без выделения и поглощения теплоты и без изменения объема смеси.

Состояние системы определяют три независимых параметра:

- давление  $p$ ;
- температура  $t$ ;
- концентрация  $x$ .

При более двух любых параметров определяется значение третьего, так как число степеней свободы бинарной смеси

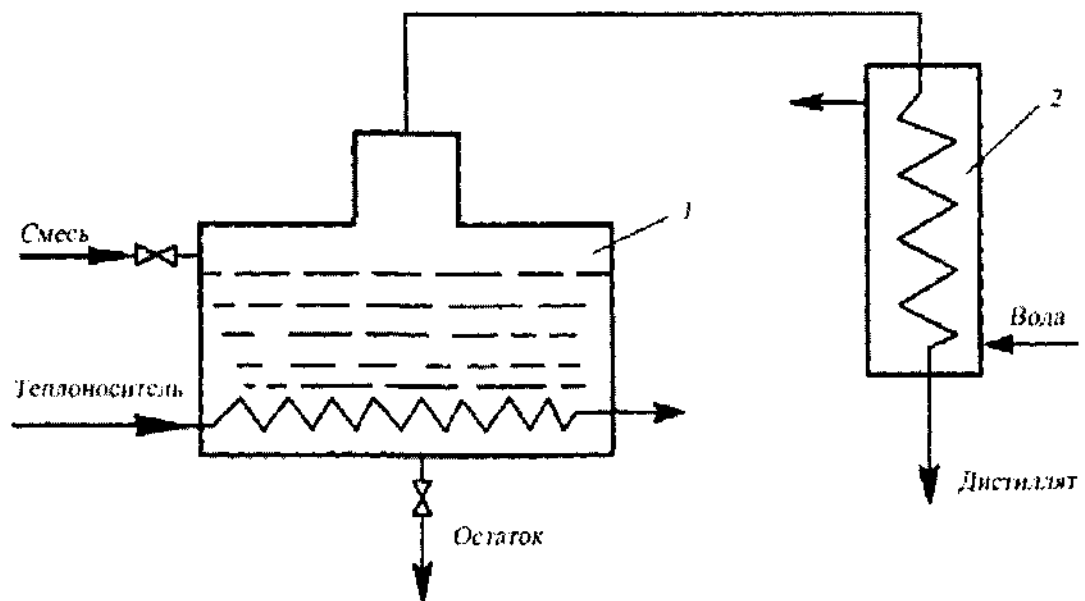
$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2 \quad (1)$$

где  $K$  – число компонентов ( $k = 2$ );

$\Phi$  – число фаз ( $\phi = 2$ ).

### 1.2 Материальный баланс процесса перегонки

В периодически действующей установке исходную смесь загружают в перегонный куб, снабженный устройством для обогрева, и доводят до кипения. Пары направляют в конденсатор. По окончании процесса остаток жидкости сливают из куба, после чего в него вновь загружается разделяемая смесь.



1 – перегонный куб; 2 - конденсатор

Рисунок 1 - Схема установки для периодической перегонки

Пусть в некоторый момент времени масса жидкости в кубе равна  $W$ , а ее состав (содержание НКК) равен  $X$ . Масса НКК в жидкости в этот момент равна  $W \cdot x$ .

- За время  $dt$  испарится  $dW$  кг смеси.
- Концентрация жидкости в кубе уменьшится на величину  $dx$ .
- Образуется  $dW$  кг пара с равновесной концентрацией  $y$ .

- Масса НКК в паре будет равна  $dW \cdot y$ .
- Остаток жидкости в кубе составит  $(W - dW)$ .
- Концентрация остатка в кубе  $(x - dx)$ .
- Масса НКК в кубовом остатке равна  $(W - dW) \cdot (x - dx)$ .

**Уравнение материального баланса** по НКК за данный промежуток времени примет вид:

$$W \cdot x = (W - dW) \cdot (x - dx) + dW \cdot y; \quad (2)$$

Раскрывая скобки и пренебрегая произведением  $dW \cdot dx$ , как бесконечно малым, получим

$$W \cdot dx = dW (y - x) \quad \text{или} \quad \frac{dW}{W} = \frac{dx}{y - x}$$

Проинтегрируем данное уравнение в пределах изменения количества жидкости в кубе от начального  $W = W_H$  до конечного  $W = W_K$  и соответствующего уменьшения ее концентрации от  $x_H$  до  $x_K$ .

Обозначим через  $A = \ln \frac{W_H}{W_K}$  (3)

Тогда  $\frac{W_H}{W_K} = e^A$  (4)

Масса кубового остатка определяется:

$$W_K = \frac{W_H}{e^A};$$

Маса дистиллянта  $W_D$  и его концентрацию рассчитываем по формулам:

$$W_D = W_y - W_r; \quad (5)$$

$$x_D = \frac{W_H \cdot x_H - W_K \cdot x_K}{W_D}; \quad (6)$$

где  $W_D$  – масса получаемого дистиллятора, кг;

$x_D$  – массовая доля НКК в дистилляте.

### 1.3 Основные законы процесса перегонки

В идеальных растворах сила взаимодействия между всеми молекулами равны. Парциальное давление в этом случае зависит лишь от числа достигших в единицу времени поверхности жидкости со скоростью необходимой для преодоления сил внутреннего притяжения молекул.

**Закон Рауля: при данной температуре парциальное давление каждого компонента в паре пропорционально мольной доле этого компонента в жидкости**

$$p_A = P_A \cdot x_A; \quad p_B = P_B \cdot (1 - x_A); \quad (7)$$

где  $p_A$  и  $p_B$  - парциальное давление компонентов А и Б;

$x$  и  $(1 - x)$  – мольные доли компонентов А и Б в жидкой среде;

$P_A, P_B$  – давление насыщенного пара чистых компонентов.

**Закон Дальтона: общее давление пара над раствором  $P$  равно сумме парциальных давлений его компонентов.**

$$P = p_A + p_B = P_A \cdot x_A + P_B \cdot x_B \quad (8)$$

**Закон Гиббса – Коновалова: пар обогащается тем компонентом, давление которого в жидкость повышает давление пара над ней, или понижает ее температуру кипения.**

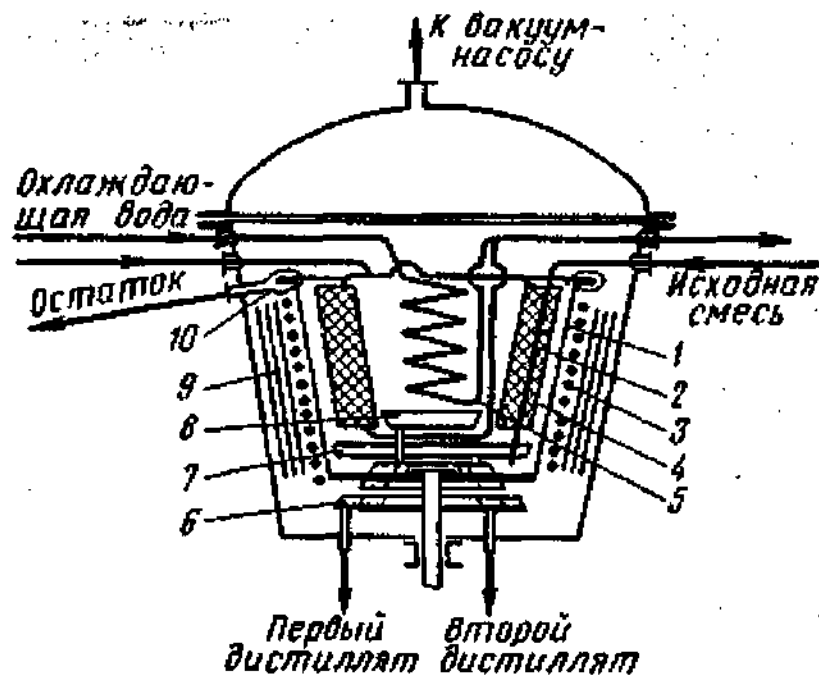
Пар всегда более обогащен НКК чем соответствующая ему равновесная жидкая фаза. Закон Коновалова устанавливает связь между изменениями состава, давления и температуры в двухфазной системе.

Этот закон дополняется **первым правилом Вревского: при повышении температуры бинарной смеси в парах возрастает относительное содержание того компонента у которого парциальная молярная теплота испарения больше.**

Перегонку с водяным паром можно осуществлять как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

**Молекулярная перегонка** используется для разделения веществ, которые во время кипения при атмосферном давлении частично или полностью разлагаются. Процесс проводится под глубоким вакуумом, соответствующим остаточному давлению  $1,31 \dots 0,131$  Па.

Процесс осуществляется на близкорасположенных поверхностях испарения и конденсации, причем расстояние между ними (20..30 мм) должно быть меньше длины свободного пробега молекул. В этом случае отрывающиеся от поверхности испарения молекулы летучего компонента попадают на конденсацию и конденсируются на ней. Разность температур между поверхностями испарения и конденсации порядка  $100^\circ\text{C}$ .



1 — ротор; 2 — труба для подачи исходной смеси; 3 — электронагреватель; 4, 5 — первый и второй конденсаторы; 6 — кольцевой сборник; 7, 8 — поддоны под первым и вторым конденсаторами; 9 — концентрическая изоляционная плита; 10 — отводной желоб

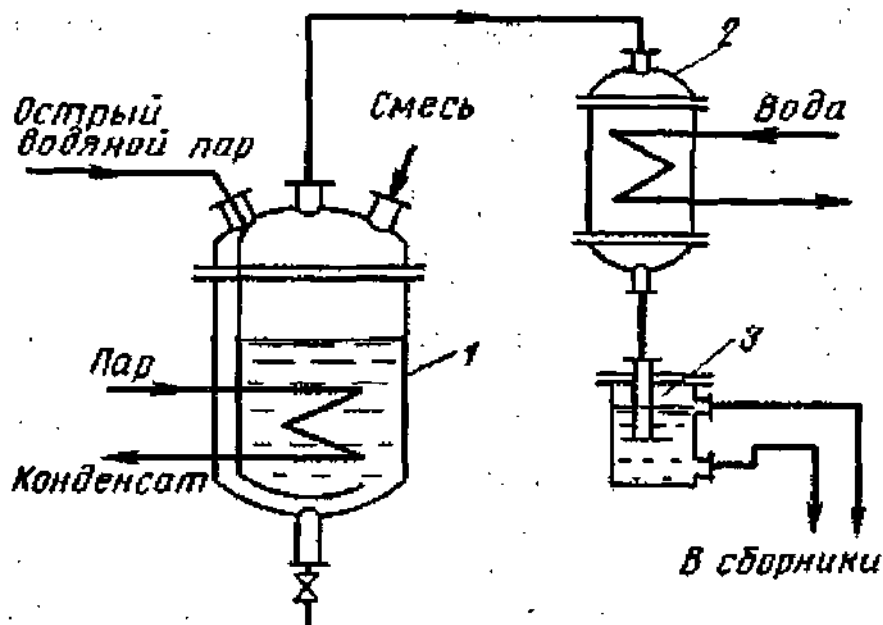
Рисунок 4 - Аппарат для молекулярной перегонки

Исходная смесь поступает в аппарат через трубу 2, на дно ротора 1. Под действием центробежной силы поступившая жидкость поднимается в виде тонкой пленки по корпусу, одновременно нагревается излучением от электронагревателя 3 и испаряется. Оторвавшись с поверхности испарения молекулы несутся к поверхностям конденсации 4,5. Пары менее летучего компонента конденсируются в конденсаторе 5. Первая фракция стекает с поверхности конденсатора 4 на поддон 8, а вторая конденсируется на змеевике и стекает на поддон 7, 8. Неиспарившаяся часть жидкости под действием центробежной силы переливается через край ротора в отводной жолоб 10 и удаляется из аппарата.

Из поддона в дистиллят отводится через периферийную секцию кольцевого сборника 6, а из поддона 7 – через центральную секцию.

**Двухфазная перегонка с водяным паром** проводится с целью понижения температуры кипения исходной смеси веществ, кипящих при температуре  $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , компоненты которой не растворимы в воде.

При такой перегонке отгоняемый компонент получается в виде смеси с водой при температуре кипения или атмосферном давлении – меньше, чем температура кипения воды.



1 — куб; 2 — конденсатор; 3 — сепаратор

Рисунок 3 - Установка для перегонки с водяным паром

Исходная смесь загружается в перегонный куб 1, в рубашку которого подается глухой насыщенный водяной пар. Внутри куба в исходную смесь барботируется острый водяной пар. Пары, образующиеся при кипении смеси поступают в конденсатор 2 и далее в сепаратор 3, где конденсат разделяется. Из сепаратора удаляются вода и не растворяющийся в воде легколетучий компонент НКК, который собирается в сборнике.

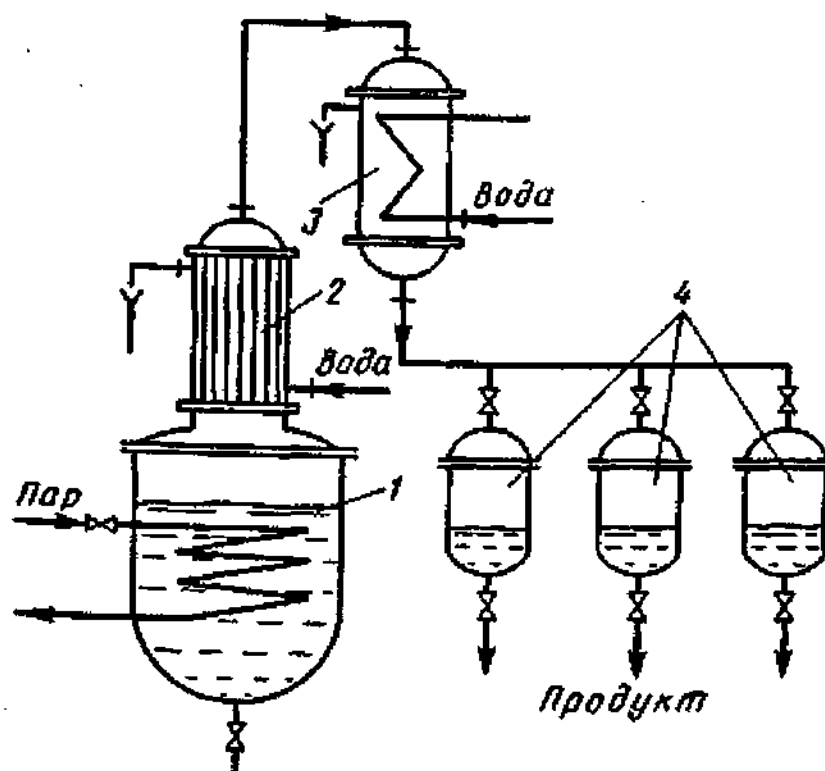
Двухфазная перегонка с водяным паром применяется для разделения смесей веществ, из которых только одно летучее; очистки веществ от смолистых примесей; обеспечение полного разделения летучих веществ по сравнению с перегонкой под уменьшенным давлением.



Температура кипения смеси всегда ниже температуры кипения чистых компонентов.

#### 1.4 Способы перегонки бинарной смеси

**Простая перегонка с дефлегмацией** (рис. 2) проводится для увеличения степени разделения исходной смеси. В этом случае пары, уходящие из перегонного куба, поступают в дефлегматор, где частично конденсируются. При частичной конденсации образуется флегма, обогащенная труднолетучим компонентом, которая сливается обратно в куб и взаимодействует с выходящими из куба парами.



1 — куб; 2 — дефлегматор; 3 — конденсатор; 4 — сборники

Рисунок 2- Установка для простой перегонки с дефлегмацией

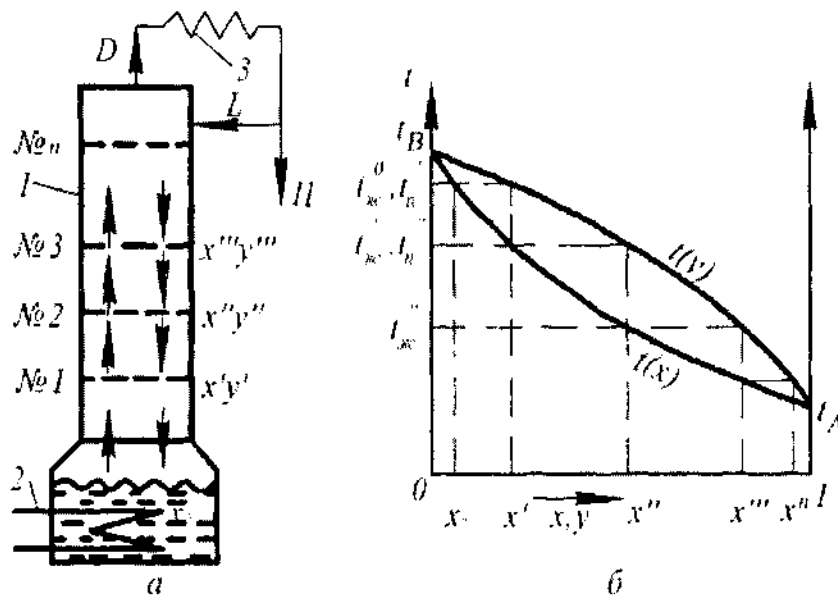
Пары, обогащенные легколетучим компонентом, поступают в конденсатор. Дистиллят собирается в сборниках. Кубовый остаток удаляют из перегонного куба после достижения заданной концентрации  $x_w$ .

## 2 Процесс ректификации бинарной смеси

### 2.1 Физико-химические основы процесса

Ректификация – процесс более полного многократного повторяемого разделения смесей летучих компонентов путем двухстороннего масса и теплообмена между жидкой и паровой фазами, имеющими различную температуру и движущимися относительно друг друга.

Данный процесс дает возможность использования теплоты конденсации пара для испарения жидкости путем непосредственного контакта конденсирующих паров и кипящей жидкости фазы. При каждом контакте из жидкости испаряется преимущественно НКК, который обогащает пары, а из паровой фазы конденсируется ВКК, переходящий в жидкость. Обмен компонентами между фазами позволяет получить пары, представляющие собой почти чистый НКК. В процессе ректификации подводимая извне теплота затрачивается только в кипятильнике – однократно для частичного испарения жидкой смеси с получением начального потока пара.



*a* – схема ректификационного аппарата (1 – колонна; 2 – кипятильник; 3 – конденсатор); *б* – процесс ректификации в диаграмме  $t - x, y$

Рисунок 4 – Противоточное контактирование паровой и жидкой фаз (идеализированный процесс)

Процесс протекает в колонке адиабатический: потери тепла в окружающую среду отсутствуют. В нижней части колонки 1 находится кипятильник 2 с обогревающим устройством. На выходе паров расположен конденсатор 3. В куб заливается бинарная жидкая смесь с содержанием АКК –  $x_0$ .

1. При нагреве жидкости с составом  $x_0$  до температуры кипения  $t_0$  начинается процесс испарения. Получаем пар обогащенный АКК, состава  $y_{01}$ .

2. Пары поднимаются вверх выходят из колоны и полностью конденсируются до состояния кипящей жидкости состава  $x_1=y$ , с температурой кипения  $t_{01}$ .

3. Жидкость возвращается в колонку, стекает вниз и на тарелке №1 контактирует с восходящим потоком пара такого же состава, но при более высокой температуре. В результате частичной конденсации пара выделяется тепло и при этом испаряется жидкость при температуре  $t_2$  с более высокой концентрацией  $y_2$ .

4. На последующих тарелках процесс повторяется: происходит испарение с получением пары с более высоким содержанием НКК  $y_1 < y_2 < y_3 < \dots < y_n$ .

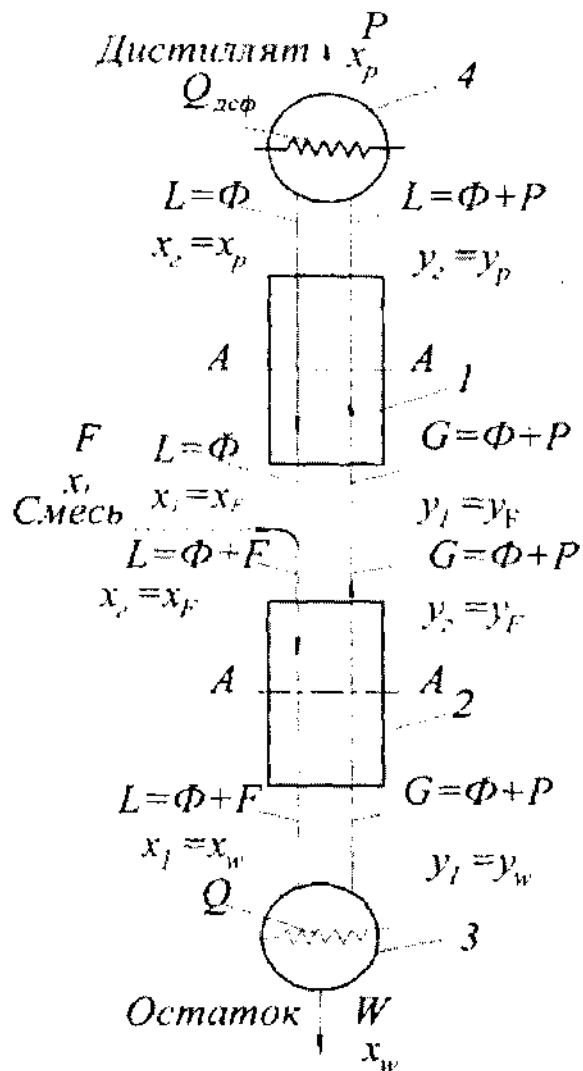
Таким образом, постепенно за счет противоточного контакта фаз на тарелках снизу вверх возрастают концентрации НКК в паре и в жидкости. Этот эффект лежит в основе процесса ректификации.

## **2.2 Материальный и тепловой баланс процесса ректификации**

Исходная смесь при ректификации вводится в верхнюю часть исчерпывающей секции 2. Здесь она взаимодействует в противотоке с паром, начальный состав который аналогичен составу остатка смеси, которая объединяется НКК и обогащается ВКК.

В укрепляющей секции 1 пар, поступающий из нижней ступени, взаимодействует в противотоке с жидкостью, исходный состав который аналогичен составу дисцилянта. Происходит укрепление пара, то есть

обогащение его НКК. Пар для питания ректификационного аппарата образуется в кубе 3 путем испарения части поступающей жидкости. Флегма для орошения аппарата образуется в дефлегматоре 4 в результате конденсации части пара имеющего состав близкий составу дисцилятора.



1 – укрепляющая часть колонны; 2 – исчерпывающая часть колонны;

3– куб; 4 – дефлегматор.

Рисунок 5 – К выводу уравнения материального баланса

В дефлегматоре 4 происходит отвод тепла, в следствии чего поступающие в него пары полностью или частично конденсируются. Дисцилят из дефлегматора отводится в жидком или парообразном состоянии. Остаток выводится из куба в виде жидкости.

Вводятся обозначения

$G_f$  – масса смеси поступающей на ректификацию, кмоль;

$G_d$  – масса получаемого дисциллянта, кмоль;

$G_w$  масса кубового остатка, кмоль;

$X_f$  – концентрация НКК в исходной смеси, мольные доли;

$X_d$  – концентрация НКК в дистилляте, мольные доли;

$X_w$  – концентрация НКК в кубовом остатке, мольные доли.

Уравнение материального баланса для всего количества смеси:

$$G_f = G_d + G_w \quad (9)$$

Уравнение материального баланса по низкокипящему компоненту (НКК):

$$G_f \cdot x_f = G_d \cdot x_d + G_w \cdot x_w \quad (10)$$

Из уравнений (1) и (2) определяется масса дисциллянта и кубового остатка

$$G_d = G_f \cdot \frac{x_f - x_w}{x_d - x_w}; \quad G_w = G_f \cdot \frac{x_d - x_f}{x_d - x_w}; \quad (11)$$

Флегмовое число  $R$  – отношение количества образующейся флегмы  $\Phi$  к количеству полученной дистиллята  $G_d$

$$R = \frac{\Phi}{G_d}, \quad (12)$$

где  $\Phi$  – масса флегмы, кмоль

### Тепловой баланс ректификационной колонны

#### Приход теплоты, Дж

С исходной смесью  $G_f \cdot c_f \cdot t_f$

С греющим паром  $D \cdot i$

С возвращаемой флегмой  $R \cdot \Phi \cdot c_f \cdot t_f$

#### Расход теплоты, Дж

С паром, уходящем из колонны

$$G_n \cdot i_n = G \cdot (\Phi + G_d) \cdot i_n$$

С кубовым остатком  $G_w \cdot c_w \cdot t_w$

С конденсатом греющего пара

$$D \cdot c_n \cdot \theta$$

Потери в окружающую среду  $Q_{oc}$

Уравнение теплового баланса ректификационной колонны

$$G_f \cdot c_f \cdot t_f + D \cdot i + R \cdot \Phi \cdot c_\phi \cdot t_\phi = (\Phi + G_d) \cdot i_n + G_w \cdot c_w \cdot t_w + D \cdot c_n \cdot \theta + Q_{oc};$$

где  $c_f, c_\phi, c_w, c_n$  – удельная теплоемкость исходной смеси, флегмы, кубового остатка, конденсата, Дж/кмоль;

$t_f, t_\phi, t_n, \theta$  – температура исходной смеси, флегмы, кубового остатка, конденсата, °С;

$i, i_n$  – удельная энтальпия греющего пара, пара уходящего из колонны, Дж/кмоль;

$D$  – количество греющего пара, кмоль/с.