

№ 10 дәріс

Сұйықтықтарды айдау

Сұйық және бу фазаларының түйісуі нәтижесінде фазалар аралығында компоненттердің қайта топтасуы айдау деп аталады. Айдау арқылы қоспаларды бөлу бірдей температурада қоспа компоненттерінің әр түрлі ұшпалығына негізделген. Сондықтан айдау кезінде қоспаның барлық компоненттері бу тәріздес күйге ауысады.

Ең қарапайым қоспа, ол бинарлы қоспа – екі компоненттен тұратын жүйе. Мұндай жүйелерді айдау барысында түзілген бу жеңіл ұшатын немесе төменгі температурада қайнайтын компоненттерден тұрады. Түзілген бу конденсацияланып, дистиллят немесе ректификат алынады. Ал буланбаған сұйықтық құрамы жоғары температурада қайнайтын компоненттерден құралады. Бұл сұйықтық қалдық деп аталады.

Бу фазасының төменгі температурада қайнайтын компоненттермен байытылу дәрежесі айдау түріне байланысты болады. Айдаудың екі түрі бар: жай айдау немесе дистилляция және ректификация.

Жай айдау дегеніміз сұйық қоспаның бір рет жартылай булануы мен түзілген будың конденсациялануы. Жай айдау процесін қоспа құрамындағы компоненттердің біршама әр түрлі ұшпалығына негіздеп қолданады. Сұйық қоспалардың жеке компоненттерге толық бөлінуі ректификация процесі арқылы жүзеге асырылады.

Сұйықтық-бу екі фазалы жүйелердің сипаттамалары

Бинарлы қоспалардың фазалық теңестігі.

Егер екі компоненттен тұратын жүйелерде фазалар аралығында химиялық әсерлесу болмаса, онда сұйықтық және бу фазаларында фаза саны 2-ге тең. Фазалар ережесіне сәйкес мұндай жүйелердің еркіндік дәрежесі екіге тең:

(1.1)

Бұл дегеніміз, жүйе күйін сипаттайтын үш тәуелсіз параметрлерден кез-келген екі параметрді еркін таңдауға болады. Осы жағдайда үшінші параметр анықталады.

Бинарлы жүйелердің физика-химиялық сипаттамалары үшін күй диаграммасын қолданады ($t - x, y, P - x$).

Бинарлы қоспалардың жіктелуі.

Компоненттердің өзара еруіне қарай сұйықтық қоспалары: 1) өзара шексіз еритін; 2) өзара ерімейтін; 3) өзара шекті еритін болып бөлінеді. Өзара шексіз еритін қоспалар идеалды және реалды қоспалар болып жіктеледі.

Идеалды қоспалар – компоненттері араласқанда көлемін өзгертпейтін және араластырғанда компоненттердің өзара әрекеттесулері жылулық өзгерістерсіз жүретін жүйелер. Идеалды қоспаларға компоненттерінің химиялық құрылысы ұқсас қоспалар жатады. Мысалы, молярлық массаларының бір-бірінен айырмашылығы шамалы бір гомологтық қатардағы органикалық қосылыстар қоспаларын жатқызуға болады. Айталық, бензол-толуол, n-гексан-n-гептан, метанол-этанол, фенол-крезол, көптеген изомерлер.

Идеалды қоспалар Рауль заңына бағынады. Бұл заңға сәйкес белгілі бір температурада қоспа бетіндегі кез-келген бір i -компонентінің тепе-теңдік парциалды қысымы P_i (бу серпімділігі) дәл осы температурада таза компонент бетіндегі буының парциалды қысымын сұйық қоспадағы мольдік үлесіне көбейткенге тең:

$$(1.2)$$

Бу қоспасындағы барлық компоненттердің парциалды қысымдарының қосындысы жалпы қысым тең:

$$(1.3)$$

Бинарлы қоспа үшін

$$(1.4)$$

Сұйықтық-бу бинарлы жүйелердің физика-химиялық сипаттамалары үшін күй диаграммаларын қолданған ыңғайлы. Көптеген жағдайларда дистилляция процесін тұрақты қысымда жүргізеді. Сондықтан технологиялық процестер үшін көбінесе изобаралық тәуелділіктер мен $t(x)$, $t(y)$ түріндегі диаграммаларды қарастырған қолайлы

1-сурет. $P - x$, $t - x, y$ диаграммалары

Реалды қоспалар. Реалды жүйелерде компоненттердің бу фазасында әлсіз, ал сұйықтықта біршама өзара әрекеттесулері болады. Бұл әрекеттесулер идеалды жүйелердегі тепе-теңдік жағдайларынан (Рауль заңынан) біраз ауытқуларды тудырады. Мұндай жүйелер практикада идеалды жүйелерге қарағанда көбірек ұшырасады. Идеалдылықтан бинарлы жүйелердің ауытқуларын кішкене және үлкен деп жіктейді.

Идеалдылықтан кішкене ауытқуларда сызығы түзу сызықтық тәуелділікпен жүрмейді. Бұл жағдайда $P(x)$ қисығы Рауль заңына бағынатын түзуден төмен орналасуы мүмкін (теріс ауытқуда) немесе жоғары орналасуы (оң ауытқуда) мүмкін. Мұндай қоспаларды *зеотропты* қоспалар деп атайды.

Идеалдылықтан үлкен ауытқуларда қисығы экстремум арқылы өтеді. Мұндай қоспалар Коноваловтың екінші заңына бағынады. Бұл заңға сәйкес қысымның қисығындағы максимумға қайнау температурасы қисығындағы минимум сәйкес келеді және керісінше қысымның қисығындағы минимумға қайнау температурасы қисығындағы максимум сәйкес келеді. Құрамы мұндай қоспаларды *азеотропты* немесе бірігіп қайнайтын қоспалар деп атайды.

Компоненттері өзара ерімейтін қоспалар. Теориялық тұрғыда бір-бірінде толық ерімейтін компоненттер кездеспейді. Мұндай жүйелерге бір-бірінде ерігіштігі өте аз болғандықтан оны ескермеуге болатын компоненттер қоспаларын жатқызуға болады. Фазалар ережесіне сәйкес сұйық фазада өзара ерімейтін компоненттері бар жүйелерде сұйық қоспаның құрамына тәуелсіз тепе-теңдіктегі бу құрамы тұрақты болады.

Өзара шекті еритін сұйықтық қоспалары. Мұндай жүйелер үшін бір сұйықтықты екіншісіне қосқанда (мысалы, фенолды суға) алдымен сұйықтықтар бір-бірінде толық ериді. Одан әрі белгілі бір концентрацияда екі бөлікке бөлініп, өзара ерімейтін сұйықтықтарға тән қасиет көрсетеді. Мөлшерлері өзгергенмен сұйық фазалардың құрамы тұрақты болып қала береді. Мұндай қоспаларды көбінесе экстракция әдісімен бөледі және оларды *гетероазетропты* қоспалар деп атайды.

Дистилляция процесі

Дистилляция – сұйық қоспаларды жартылай буландырып, түзілген будың конденсациясы нәтижесінде құрамы әр түрлі фракцияларға бөлу процесі. Бөлінген конденсат дистиллят, ал буланбаған сұйықтық қалдық деп аталады.

Дистилляция процесі жай және тепе-теңдік болып бөлінеді. *Жай айдау* – қайнаған сұйық қоспаның бір рет булануы нәтижесінде түзілген буды конденсация арқылы бөлу процесі. *Тепе-теңдік дистилляция* – сұйықтықтың буланған бөлігі булан-баған бөлігімен фазалық тепе-теңдік орныққанға дейін біршама уақыт әсерлесуде болатын процесс.

Дистилляция процесін бу түзілу процесі баяу өтіп, бу-сұйықтық аралығында тепе-теңдік орнығады деп қарастырады. Жай айдау процесінде төменгі температурада қайнайтын компоненттер мөлшері сұйық және бу фазаларда үздіксіз кемиді. Жай айдау процесінің материалдық балансын қарастырайық. G – арқылы сұйықтық мөлшерін, x – арқылы оның құрамын белгілейік. Төменгі температурада қайнайтын компоненттің сұйықтықтағы мөлшері Gx тең.

Құрамы x сұйықтықтың біраз мөлшерін dG буландырғанда, сұйықтық концентрациясы dx шамасына кемиді. Қалдық сұйықтық мөлшері сипатталады:

(1.1)

ал оның құрамы

(1.2)

Қалдық сұйықтық құрамындағы төменгі температурада қайнайтын компонент мөлшері сипатталады:

(1.3)

Дистиллят мөлшері буланған сұйықтық мөлшеріне тең, ал оның y құрамы x құрамымен тепе-теңдікте болады.

Қарастырылған уақыт аралығында жеңіл ұшатын компоненттің материалдық баланс теңдеуін былай жазуға болады:

(1.4)

немесе

(1.5)

$dGdx$ шамасын шексіз аз мәнді болғандықтан ескермейді:

(1.6)

немесе

(1.7)

Алынған теңдеуді интегралдасақ:

(1.8)

немесе

(1.9)

Алынған теңдеудің оң жағындағы интеграл графиктен анықталады.

Алынатын дистиллят мөлшері мен оның құрамы жеңіл ұшатын компоненттің материалдық баланс теңдеуінен анықталады:

(1.10)

бұдан

(1.11)

Тепе-теңдік дистилляция процесі мұнай өнеркәсібінде қолданылады. Тепе-теңдік дистилляция процесін құрамы бойынша ерекшеленетін фракцияларды алуға болатын көп компонентті қоспаларды бөлуге қолданған ыңғайлы. Дистилляцияның мұндай түрінде түзілген бу мен сұйықтық бір-бірімен тепе-теңдік жағдайға жақын болатындықтан, материалдық баланс теңдеуінен түзілетін бу мөлшері мен қалатын сұйықтық мөлшерлерінің арақатынасын анықтауға болады:

(1.12)

бұдан

(1.13)

Су буымен айдау

Өзара ерімейтін сұйықтықтардың біртексіз қоспаларының қайнау температурасы, осы қоспаның ең төмен температурада қайнайтын компонентінің қайнау нүктесінен де төмен болады. Бұдан, егер жоғары температурада қайнайтын, сумен араласпайтын сұйықтыққа су қосатын болса, онда мұндай қоспалардың атмосфералық қысымда қайнау температурасы 100° төмен болады. Суды күшті бу түрінде қосады.

Қоспа бетіндегі будың жалпы қысымы бірдей температурадағы таза компоненттердің парциалды қысымдарының қосындысына тең:

(1.1)

бұдан қоспа бетіндегі су буының парциалды қысымы анықталады:

(1.2)

Атмосфералық қысымда су буының парциалды қысымы одан кіші болады:

(1.3)

Қысымы 760 мм сн. бғ. кіші қаныққан су буына 100 °С төмен температура сәйкес келеді.

Су буымен судың қайнау нүктесі төмен болғандықтан, мұндай әдіспен таза күйінде өте жоғары температурада қайнайтын, жартылай айрылатын қасиеті бар сұйықтықтарды айдауға болады. Бұл әдісті қолданып, атмосфералық қысымда 100 °С төмен температурада май қышқылдарын, жоғары температурада қайнайтын мұнай дистилляттарын, анилинді, нитробензолды, скипидарды және тағы басқа қосылыстарды айдауға болады. Су буымен айдауға қажетті будың теориялық мөлшері мынадай қатынастан анықталады:

(1.4)