

Другие методы расчета коэффициента активности

Все методы расчета коэффициента активности можно разделить на две группы:

1 группа основана на использовании данных по бинарному взаимодействию всех возможных пар компонентов (как и метод Вильсона). Метод Маргулеса, НРТЛ

2 группа – методы групповых составляющих. Методы ЮНИКВАК и ЮНИФАК

В основе любого метода расчета по групповым составляющим лежит идея, заключающаяся в том, что химическая технология имеет дело с тысячами химических соединений, тем не менее, число функциональных групп, из которых состоят эти соединения, значительно меньше. Поэтому, если предположить, что физическое свойство газа или жидкости есть сумма вкладов функциональных групп, можно получить метод корреляции свойств большого количества газов и жидкостей через значительно меньшее число параметров, характеризующих вкладом отдельных групп.

Суть этих методов в том, что в уравнения для расчета коэффициентов активности входят групповые составляющие.

Расчет составов фаз с учетом неидеальности паровой фазы

Расчет проводится с использованием следующих формул:

$$f(t) = \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i(x, t) P_i^0(t) x_i}{\varphi_i(y, t, p) P} - 1 = 0$$

$$f(t) = \sum_{i=1}^n \frac{\varphi_i(y, t, p) P y_i}{\gamma_i(x, t) P_i^0(t)} - 1 = 0$$

В этих формулах.

- x_i, y_i – составы жидкой и паровой фаз
- P_i^0 - давление насыщенных паров компонентов
- P –общее давление
- φ_i –коэффициент фугитивности – учитывает неидеальность паровой фазы.

Коэффициент фугитивности вычисляют:

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{v} \sum_{i=1}^B \sum_{j=1}^B y_i y_j \beta_{ij} - \ln z$$

- β_{ij} – коэффициент бинарного взаимодействия каждой пары многокомпонентной системы, определяется экспериментально
- z – коэффициент сжимаемости

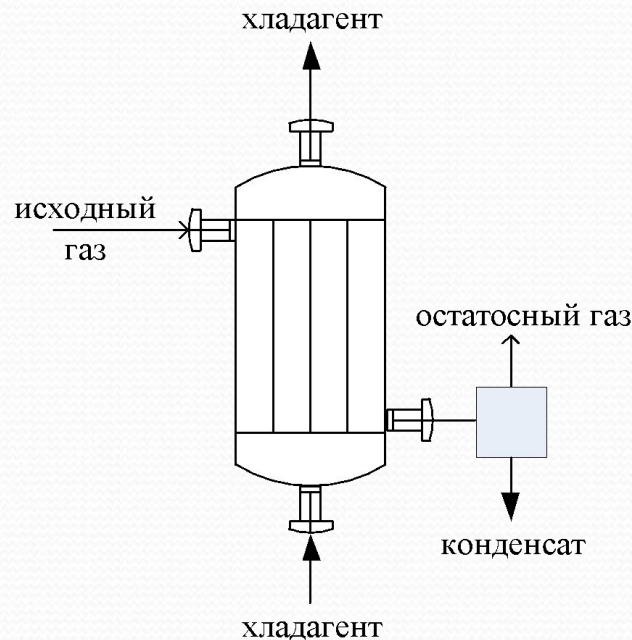
$$z = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{y_i y_j \beta_{ij}}{v}$$

- v – мольный объем газа
- β_{ij} – вторые вириальные коэффициенты

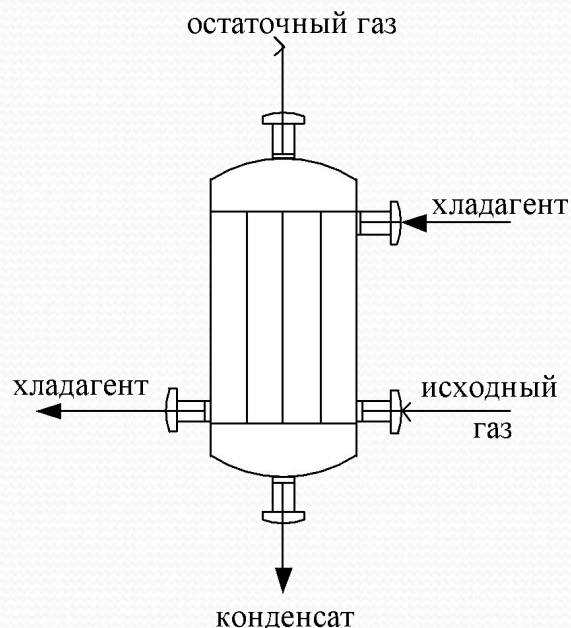
Таким образом, для учета неидеальности фаз необходимы значения мольных объемов паровой фазы и вторых вириальных коэффициентов.

Испарение и конденсация МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

- Прямоточная и противоточная конденсация
- Практически конденсация из газовой смеси проводится в конденсаторах проточного типа. Возможны 2 способа ее осуществления:
- Прямоточная конденсация – газ и конденсат движутся прямотоком



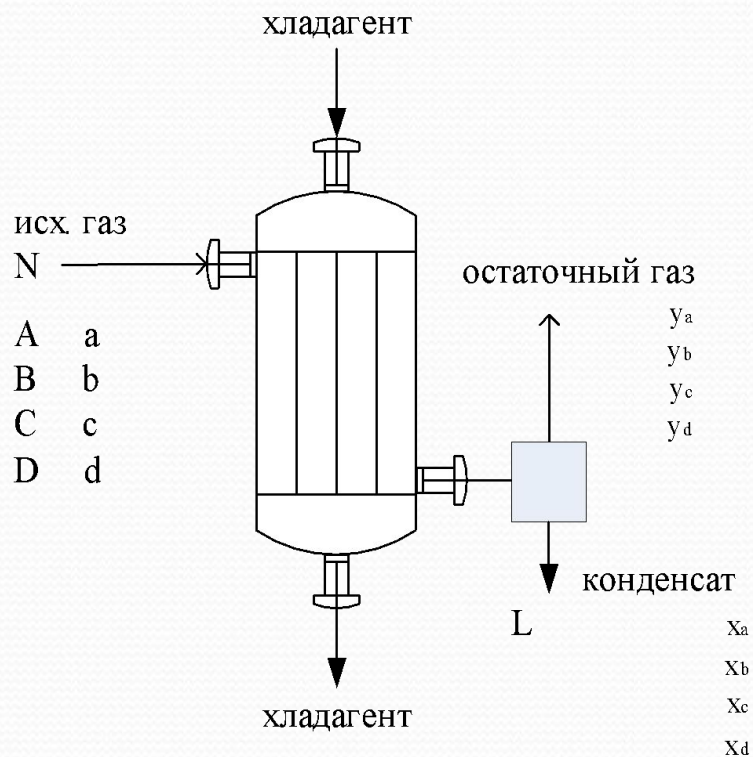
Противоточная конденсация – газ и конденсат движутся противотоком



Результаты разделения смеси при конденсации этими двумя методами существенно отличаются друг от друга.

Прямоточная конденсация

При прямоточной конденсации газ во всех сечениях аппарата находится в равновесии с образующейся жидкостью. При выходе из аппарата несконденсировавшийся газ также находится в равновесии с полученным конденсатом.



В этом процессе самая низкая температура – в нижней части аппарата.

При расчете такого конденсатора необходимо выяснить состав и количество остаточного газа и конденсата.

- Пусть на конденсацию поступает N моль исходного газа, в котором содержится a, b, c, d – мольных долей компонентов соответственно A, B, C, D .
- Пусть количество образовавшегося конденсата L моль, в котором содержится
- x_a, x_b, x_c, x_d – каждого компонента. Этим же компонентам осталось в остаточном газе y_a, y_b, y_c, y_d – мольных долей.
- Составим уравнения материального баланса по каждому компоненту

$$\begin{cases} N \cdot a = L \cdot x_a + (N - L) \cdot y_a \\ N \cdot b = L \cdot x_b + (N - L) \cdot y_b \\ N \cdot c = L \cdot x_c + (N - L) \cdot y_c \\ N \cdot d = L \cdot x_d + (N - L) \cdot y_d \end{cases}$$

Так как конденсат находится в равновесии с остаточным газом, следовательно связано с через константу фазового равновесия:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} k_a = \frac{y_a}{x_a}$$

Тогда

$$\begin{cases} N \cdot a = L \cdot x_a + (N - L) \cdot k_a \cdot y_a \\ N \cdot b = L \cdot x_b + (N - L) \cdot k_b \cdot y_b \\ N \cdot c = L \cdot x_c + (N - L) \cdot k_c \cdot y_c \\ N \cdot d = L \cdot x_d + (N - L) \cdot k_d \cdot y_d \end{cases}$$

Из уравнений материального баланса, можно найти содержание компонентов в конденсате:

$$x_a = \frac{N \cdot a}{L + (N - L) \cdot k_a} \quad x_b = \frac{N \cdot b}{L + (N - L) \cdot k_b}$$

$$x_c = \frac{N \cdot c}{L + (N - L) \cdot k_c} \quad x_d = \frac{N \cdot d}{L + (N - L) \cdot k_d}$$

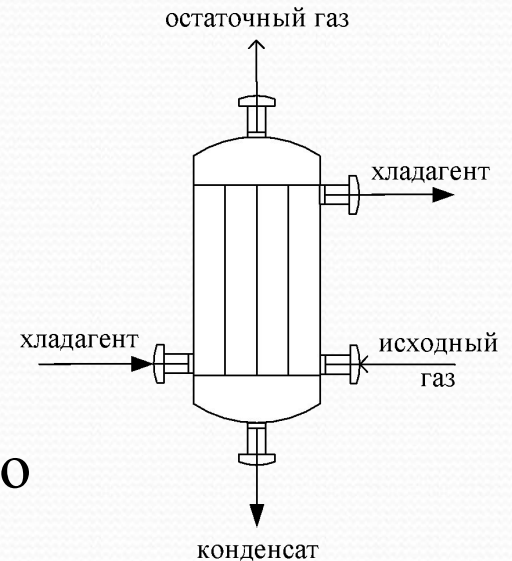
Проверка: сумма мольных долей компонентов в конденсате должна быть равна 1.

$$x_a + x_b + x_c + x_d = 1$$

При прямой конденсации получают конденсат с максимальным содержанием легколетучих компонентов.

Противоточная конденсация

При противоточной конденсации стекающий вниз конденсат соприкасается с более горячим газом, содержащим больше нелетучих компонентов, чем газ, из которого он образовался. При этом наряду с процессом конденсации происходит массообмен между фазами. Вследствие этого при противоточной конденсации содержание легколетучих компонентов в конденсате меньше, чем при прямоточной конденсации. А вот остаточный газ получают с максимальным содержанием легколетучих компонентов. Обычно именно такая задача ставится при разделении сложных газовых смесей. Поэтому противоточная конденсация получила широкое применение.



Степень извлечения компонента (C_u)

Для расчета общего случая противоточной конденсации многокомпонентной смеси используют приближенный метод, который предполагает введение ряда допущений:

- 1) Исходный газ входит в аппарат при температуре равной температуре точки росы (или конденсации).
- 2) Образующийся конденсат находится в равновесии с газом.
- 3) Все высококипящие компоненты полностью конденсируются.

Для такого процесса вводится понятие – степень извлечения компонента (C_u).

C_u – это отношение количества данного компонента, перешедшего в конденсат, к количеству его в газе, поступающем в конденсатор.

Отношение степеней извлечения отдельных компонентов обратно пропорционально отношению констант фазового равновесия этих компонентов:

$$\frac{C_{u1}}{C_{u2}} = \frac{K_2}{K_1} \qquad C_{u1} = \frac{C_{u2} \cdot K_2}{K_1}$$

Если ставится задача: определить степень извлечения компонентов при противоточной конденсации газа известного состава, то расчет приводят в виде таблицы:

* допустим, что на конденсацию поступает 100 моль исходного газа, состоящего из компонентов *A*, *B*, *C*, *D*

Компоне нты исх. газа	Содержание компонентов в исх. газе, мол. доли	Содержание компонентов в конденсате, мол. доли	Количество компонентов, перешедших в конденсат	C_u
A	$100 \cdot a$	a/K_a	$L \cdot (a/K_a)$	$(L \cdot a)/(K_a \cdot 100a)$
B	$100 \cdot b$	b/K_b	$L \cdot (b/K_b)$	$(L \cdot b)/(K_b \cdot 100b)$
C	$100 \cdot c$	c/K_c	$L \cdot (c/K_c)$	$(L \cdot c)/(K_c \cdot 100c)$
D	$100 \cdot d$	d/K_d	$L \cdot (d/K_d)$	$(L \cdot d)/(K_d \cdot 100d)$

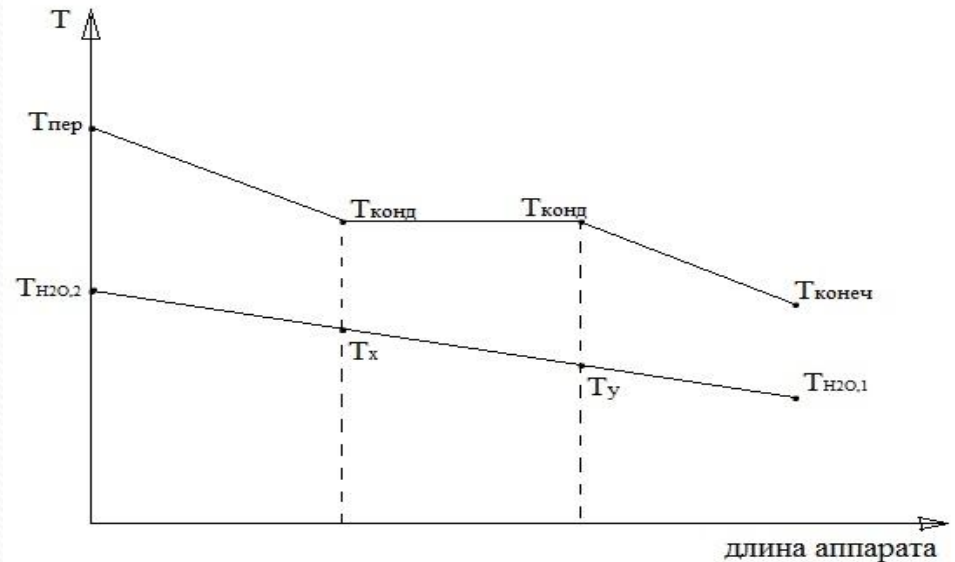
L – количество образовавшегося конденсата.

Если задаются степени извлечения ведущих компонентов, а константы фазового равновесия – справочные величины, то можно составить материальный баланс установки.

Расчет многозонного конденсатора

Температурная схема процесса.

В аппарат поступает перегретый пар с $T_{\text{пер}}$, эти пары охлаждаются до $T_{\text{конд}}$, конденсируются и охлаждаются до $T_{\text{конеч}}$



Пусть в качестве хладагента используется вода с начальной температурой $T_{\text{H}_2\text{O},1}$. В процессе конденсации и охлаждения газа, она будет нагреваться до конечной температуры $T_{\text{H}_2\text{O},2}$. Аппарат, в котором перегретые пары конденсируются и охлаждаются называют многозонным конденсатором, т. к. по его длине можно выделить 3 зоны:

- Зона охлаждения перегретого пара от $T_{пер}$ до $T_{конд}$ при нагреве воды от T_x до $T_{H_2O,2}$.
- Зона конденсации пара при температуре $T_{конд}$. При этом вода нагревается от T_y до T_x .
- Зона охлаждения полученного конденсата от $T_{конд}$ до $T_{конеч}$ при нагреве воды от $T_{H_2O,1}$ до T_y .

Таким образом, общая поверхность теплообмена конденсатора будет складываться из поверхностей теплообмена каждой из его зон:

$$F_{общ} = F_1 + F_2 + F_3$$

Алгоритм расчета многозонного конденсатора следующий.

Расход конденсата известен – G .

*Определяется тепловая нагрузка по каждой зоне конденсатора:

1) Тепловая нагрузка (расход тепла) по I зоне Q_1 будет равна:

$$Q_1 = G \cdot c_1 (T_{пер} - T_{конд}),$$

где c_1 – теплоемкость перегретого пара при $T_{пер}$ (из справочников)

2) Тепловая нагрузка по II зоне, где происходит конденсация (теплота, выделившаяся при конденсации):

$$Q_1 = G \cdot r,$$

- где r – теплота конденсации (или парообразования) – из справочника.

3) Тепловая нагрузка по III зоне:

$$Q_3 = G \cdot c_2 (T_{\text{конд}} - T_{\text{конеч}}),$$

- где c_2 – теплоемкость конденсата при $T_{\text{конд}}$.

Общая тепловая нагрузка (тепло, выделившееся при конденсации и охлаждении конденсата):

$$Q_{\text{общ}} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

- * Находим общий расход хладагента, необходимый для всего процесса.

Из уравнения теплового баланса:

$$Q_{\text{общ}} = G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{H}_2\text{O},2} - T_{\text{H}_2\text{O},1})$$

Из этого уравнения находим $G_{\text{H}_2\text{O}}$.

В ходе расчета следить за размерностью.

* Определяется поверхность теплообмена по каждой зоне и общая:

I зона: Составляем температурную схему:

пар: $T_{\text{пер}} \rightarrow T_{\text{конд}}$

вода: $T_{\text{H}_2\text{O},2} \leftarrow T_{\text{ж}}$
 $\Delta t_{\text{ср.1}}$

Площадь поверхности теплообмена:

$$[Q_1] = \text{Вт}$$

$$[K_1] = \text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$$

$$F_1 = \frac{Q_1}{K_1 \cdot \Delta t_{\text{ср.1}}}$$

Для определения T_x составляем уравнение теплового баланса по I зоне:

$$G \cdot c_1 (T_{пер} - T_{конд}) = G_{H2O} \cdot c_{H2O} (T_{H2O,2} - T_x)$$

откуда находим T_x и подставляем в температурную схему для определения $\Delta t_{ср.1}$.

K_1 – коэффициент теплопередачи. В зависимости от поставленной задачи его можно рассчитать, а можно задать ((в зависимости от вида испарения) теплообмена).

Ориентировочные значения коэффициента представлены в Павлов, Романков «Примеры и задачи...».

II зона: Составляем температурную схему:

$$\begin{array}{l} \text{пар:} \quad T_{\text{конд}} \rightarrow T_{\text{конд}} \\ \text{вода:} \quad T_x \leftarrow T_y \\ \quad \quad \Delta t_{ср.2} \end{array}$$

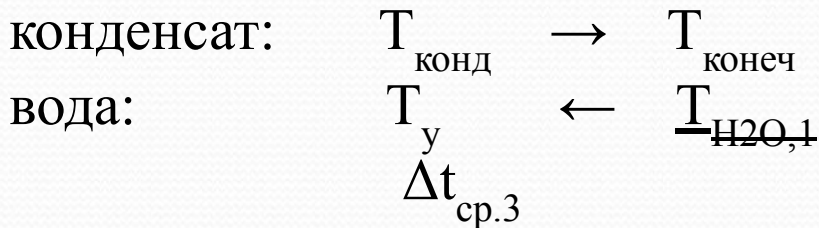
Определяем T_y из уравнения теплового баланса:

$$G \cdot \kappa = G_{H_2O} \cdot c_{H_2O} (T_x - T_y) \Rightarrow T_y = !$$

T_y подставляем в температурную схему, находим в $\Delta t_{cp,2}$, и площадь поверхности теплообмена:

$$F_2 = \frac{Q_2}{K_2 \cdot \Delta t_{cp,2}}$$

III зона: Составляем температурную схему:



Определяем поверхность теплообмена:

$$F_3 = \frac{Q_3}{K_3 \cdot \Delta t_{cp,3}}$$

Общая поверхность теплообмена:

$$F_{общ} = F_1 + F_2 + F_3$$

* Далее, исходя из $F_{общ}$ подбирают стандартный конденсатор.

* Если проводят поверочный расчет, то сравнивают рассчитанную площадь поверхности теплообмена с поверхностью теплообмена промышленного аналога и делают вывод.