

тот же вид, что и для нерастворимых жидкостей, а состав паровой фазы остается неизменным. Что касается кривой равновесия, то в типичном случае она может быть представлена такой, какая изображена на фиг. 15. Такого типа кривую равновесия будет иметь, например, система фурфурол — вода, относящаяся к системам группы «а» (см. фиг. 13).

7. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ПЕРЕГОНКИ

Основные законы перегонки установлены Д. П. Коноваловым и М. С. Вревским [37], [144].

В конце прошлого века, исследуя упругость паров растворов спиртов и органических кислот, Д. П. Коновалов сформулировал два положения, которые получили наименование правил или законов Коновалова.

Законы Коновалова устанавливают соотношение паровой и жидкой фаз бинарных растворов, находящихся в равновесии. Первый закон Д. П. Коновалова формулируется так: пар, находящийся в равновесии с раствором, содержит в избытке тот компонент, прибавление которого к раствору понижает температуру кипения.

Первый закон Коновалова может быть сформулирован и несколько иначе: пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого повышает общее давление пара системы.

Второй закон Коновалова относится к тем системам, для которых на диаграмме $c-P$ кривые имеют экстремум.

Второй закон устанавливает: экстремуму на кривой давления пара двойной жидкой системы отвечают жидкая и парообразная фазы с одинаковым составом.

Экстремум возникает на кривых упругости пара жидкостей, значительно отклоняющихся от законов идеальных растворов. Азеотропные смеси возникают как при наличии минимума, так и при наличии максимума на кривой $c-P$.

Из технически важных систем, образующих азеотропные смеси, могут быть названы такие: вода—этанол, бензол—этанол и др.

Законы или правила Вревского управляют изменением составов равновесных фаз при изменении давления в системе. Они отвечают на два вопроса: как влияет изменение температуры на равновесные составы фаз и какова зависимость между изменением равновесия под влиянием температуры и изменением состава нераздельно кипящей смеси.

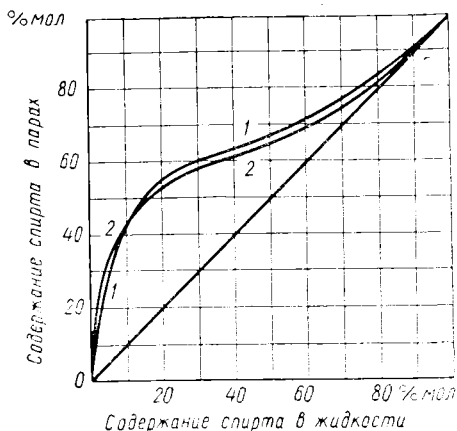
Первый закон Вревского применительно к ректификации может быть сформулирован так: при увеличении давления (температуры) в системе, в которой содержатся два жидких компонента, в парах будет возрастать относительное содержание того компонента, испарение которого требует большей затраты энергии.

Можно указать, что это положение является частным случаем более широкой закономерности, известной под названием принципа Ле-Шателье [49]. Принцип Ле-Шателье формулируется так: если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произвольного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

В рассматриваемом случае при сообщении системе извне тепловой энергии в системе увеличивается давление. Процесс идет в направлении поглощения сообщенной энергии. При этом в системе идет испарение того компонента, который для своего превращения в пар требует большей затраты энергии. Тем самым система стремится к возвращению в исходное положение. Говоря о затрате энергии, Вревский имел в виду две слагаемые величины этой энергии [37], [137]: физико-химическую и физико-механическую. Физико-химическая слагаемая представлена величиной теплоты разбавления, а физико-механическая — величиной теплоты испарения. Следует отметить, что пренебрегать первой слагаемой нельзя, так как это может привести иногда к существенным ошибкам.

Второй закон Вревского может быть сформулирован так: при повышении температуры растворов, упругость пара которых имеет максимум, в нераздельно кипящей смеси возрастает относительное содержание того компонента, испарение которого требует большей затраты энергии. При повышении температуры растворов, упругость которых имеет минимум, в нераздельно кипящей смеси парастает относительное содержание того компонента, испарение которого требует меньшей затраты энергии.

Законы Вревского позволяют предсказать влияние изменения давления на положение кривой равновесия. Вместе с тем они указывают на средство воздействия на процесс ректификации. Таким средством является изменение давления в системе, сдвигающее равновесие в желаемую сторону. Так, например, изменение давления в системе этанол—вода существенно влияет на положение азеотропной точки.



Фиг. 16. Кривые равновесия системы этанол—вода при различных давлениях:

1 — давление равно 50 мм рт. ст.; 2 — давление равно 1 ата.

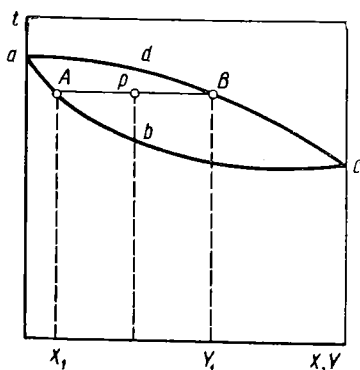
Состав азеотропов при различных давлениях показан для этой системы в табл. 3.

Таблица 3

Температура кипения и состав азеотропов этанола и воды
в зависимости от давления

Давление в мм рт. ст.	Температура кипения в °С	Содержание этанола в азеотропной смеси в % вес.	Давление в мм рт. ст.	Температура кипения в °С	Содержание этанола в азеотропной смеси в % вес.
70	27,97	100	404,6	63,04	96,25
100	33,35	99,56	760,0	78,15	95,59
129,7	39,2	98,7	1075,4	87,12	95,35
198,4	47,6	97,3	1451,3	95,53	95,25

Таким образом, понизив давление в системе до 70 мм рт. ст., можно изменить тип смеси и получить на диаграмме $X—Y$ кривую, которая не пересекается с диагональю графика, т. е. путем ректификации можно получить дистиллят, содержащий 100% этанола.



Фиг. 17. Диаграмма $t—X$.

На фиг. 16 показаны кривые равновесия для системы этанол—вода для двух давлений. Из диаграммы видно, насколько эффективно влияет давление на сдвиг равновесия в этой системе.

8. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Кроме диаграмм $c—P$ и $X'—Y'$, в науке о ректификации широко применяются диаграммы «состав—температура» ($t—X—Y$) и «тепловая диаграмма» ($I—X$).

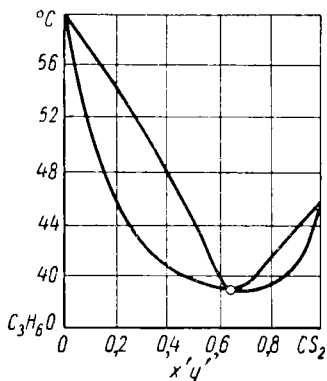
Диаграмма «состав—температура» строится в координатах $t—(X, Y)$, как это показано на фиг. 17. Давление в системе принимается постоянным; следовательно, кривые, изображенные на фигуре, изобары. Линия abc носит название температурной кривой и дает температуру кипения данного состава (X) при заданном давлении. Линия adc называется линией конденсации и дает температуру конденсации при заданном давлении смеси паров данного состава.

Сопряженные точек A и B лежат на одной изотерме. При этом точка A дает состав жидкой фазы X_1 , а точка B — состав равновесной паровой фазы Y_1 . Область диаграммы, лежащая между линиями abc и adc , является областью влажного пара, содержащего жидкую фазу. Какая-либо точка p , лежащая в этой области на изо-

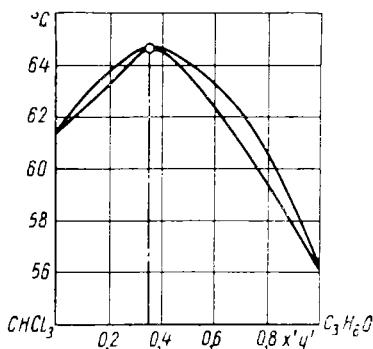
терме AB , соответствует системе, в которой содержится и пар и жидкость. При этом пар имеет состав Y_1 , а жидкость X_1 . Количество пара и жидкости находится по правилу рычага:

$$\frac{\text{Количество раствора}}{\text{Количество пара}} = \frac{Ap}{pB}.$$

Область, лежащая выше линии adc — область перегретого пара. Область, лежащая ниже линии abc — область жидкой фазы при температуре, лежащей ниже температуры кипения.



Фиг. 18. Диаграмма $t-x'$ для смеси с минимумом температуры кипения для давления 760 мм рт. ст.



Фиг. 19. Диаграмма $t-x'$ для смеси с максимумом температуры кипения для давления 760 мм рт. ст.

В случае, когда рассматриваемые системы образуют азеотропную смесь, на диаграмме появляется точка, в которой линия температур и линия конденсации пересекаются (фиг. 18).

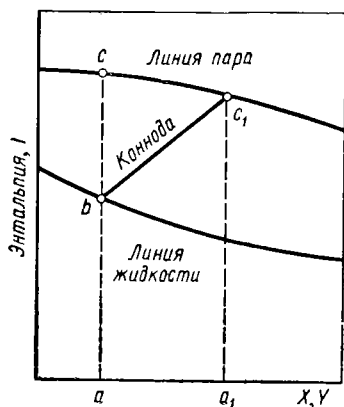
Изображенная на фиг. 18 диаграмма характерна для смеси с минимумом температуры кипения. На фиг. 19 показана изобарная диаграмма для случая, когда система имеет максимум температуры кипения.

Изображенная диаграмма позволяет производить некоторые расчеты в области ректификации бинарных систем. Особенно целесообразно применение ее вместе с тепловой диаграммой [135].

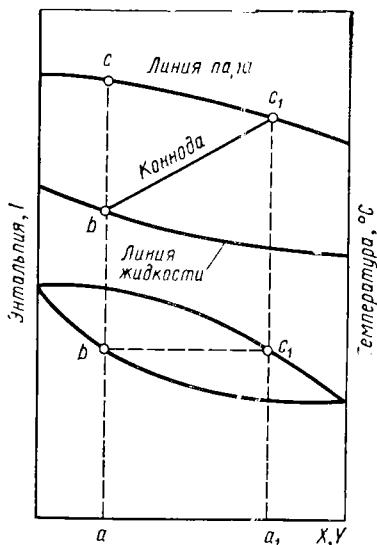
Тепловая диаграмма (фиг. 20) строится в координатах энтальпия — состав. Линия пара на диаграмме $I-X$ дает энтальпию 1 кг пара в зависимости от его состава. Если найти на оси абсцисс точку a_1 , которая соответствует составу пара, равновесному жидкой фазе, заданной точкой a , то теплосодержание этого пара будет изображено на диаграмме точкой c_1 . Соединяя точки b и c_1 , получим линию, определяющую состав равновесных фаз, — *конноту*.

Построение таких линий по всему полю диаграммы облегчается, если использовать комбинированную $I-X$ и $t-X$ диаграмму.

В этом случае (фиг. 21) в верхней части графика строится $I-X$ диаграмма, а в нижней $t-X$ диаграмма. Для построения $I-X$ диаграммы на оси ординат откладываются температуры. Масштаб концентраций для обеих диаграмм одинаков. Очевидно, в $t-X$ диаграмме линии bc_1 будет соответствовать изотерма, обозначенная на фиг. 21 теми же буквами. Проведя ряд изотерм и снося их на диаграмму $I-X$, получим сетку коннод. Комбинированная $I-X$ диаграмма дает возможность наиболее полно охарактеризовать бинарную систе-



Фиг. 20. Тепловая $I-X$ диаграмма.



Фиг. 21. Комбинированная $I-X-t-X$ диаграмма.

му, если задано положение ее фигуративной точки.

Область на $I-X$ диаграмме, лежащая между линиями пара и жидкости, является областью влажного пара; область над линией пара — областью перегретого пара; область ниже линии жидкости — областью жидкости, недогретой до температуры кипения. На фиг. 22 представлена $I-X$ диаграмма для системы этанол — вода при атмосферном давлении. На эту диаграмму, кроме того, нанесена кривая равновесия в координатах $Y-X$. Такая комбинированная диаграмма носит название $I-t-X-Y$ диаграммы.

Одним из важнейших свойств тепловой диаграммы является то, что она дает возможность легко найти свойства смеси двух систем. Фигуративная точка смеси лежит на прямой линии, соединяющей фигуративные точки смешиваемых систем. Положение этой точки определяется правилом рычага, т. е. отрезок прямой, соединяющей фигуративные точки начальных систем, делится на части, обратно пропорциональные массам смешиваемых систем.