

# Расчет азеотропной ректификации с водяным паром на примере системы трибутилфосфат — четыреххлористый углерод

Б. Я. ЗИЛЬБЕРМАН, В. Н. КОМАРОВ, М. Ф. ПУШЛЕНКОВ

УДК 66.048.6:661.723.2+66.062.6

Аналитический расчет ректификации тройной системы ТБФ —  $\text{CCl}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$  основан на распространении принципа постоянного мольного перелива на расслаивающиеся системы, для чего вводятся «фиктивные» концентрации компонентов по сумме обеих жидких фаз.

Полученное уравнение рабочей линии формально аналогично уравнению для ректификации гомогенных двухкомпонентных систем; различие заключается в том, что в нем фигурируют «фиктивные» концентрации компонентов в конденсированной фазе. Приведен пример расчета материального и теплового баланса колонны.

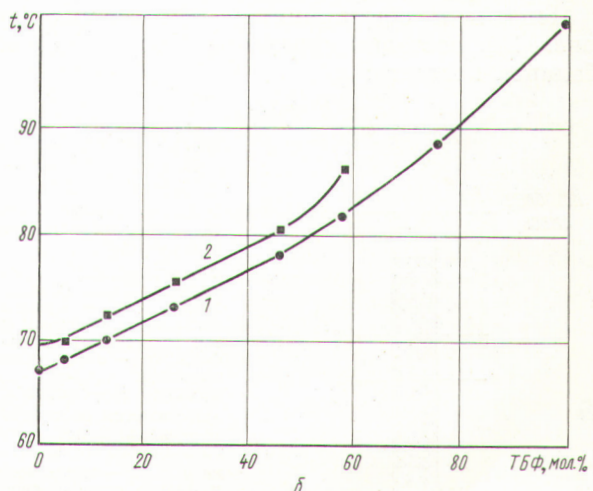
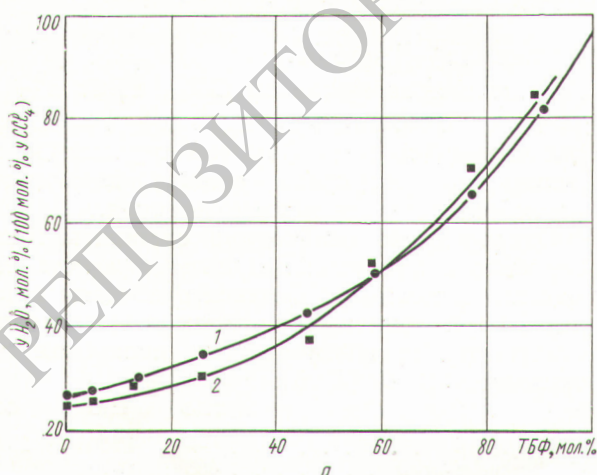
В настоящее время вопросы регенерации экстрагента приобретают особенно важное значение. При переработке облученного топлива нашел применение трибутилфосфат (ТБФ), разбавленный четыреххлористым углеродом [1, 2]. В работе [1] описано использование азеотропной ректификации с водяным паром для разделения этого экстрагента на компоненты. Настоящая работа посвящена расчету равновесия в колонне, предназначенной для этой цели.

Расчет непрерывной ректификации смесей, образующих расслаивающиеся (гетероазеотропные) системы при всех практически важных составах, в литературе по ректификации отсутствует. Известна лишь одна работа [3], в которой описан сравнительно простой вариант графического расчета ректификации двухком-

понентной расслаивающейся системы гексон — вода.

В настоящей работе рассматривается упрощенный способ аналитического расчета ректификации трехкомпонентной системы (ТБФ —  $\text{CCl}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$ ), где третий компонент вводится специально для снижения температуры кипения.

Для проведения расчета необходимо прежде всего иметь сведения о летучести каждого компонента при их совместном присутствии. В литературе [4] опубликованы подробные сведения для чистых  $\text{CCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , тогда как для ТБФ имеются данные лишь для отдельных точек [5, 6]. Авторы настоящей работы исследовали равновесие жидкость — пар в системе ТБФ —  $\text{CCl}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$  в области расслаивания при атмосферном давлении. При измерениях использовался прибор, описанный в работе [7]. Параллельно измерялась температура кипения смесей. Полученные результаты приведены на рис. 1, где для сравнения нанесены значения, рассчитанные по закону Дальтона. Сопоставление показывает, что в пределах требуемой в подобных случаях точности расчета ( $\pm 10\%$ ) неидеальностью системы можно пренебречь. Упругость пара ТБФ при температурах 70—100° С составляет менее 0,25 мм рт. ст., того



Р и с. 1. Зависимость состава пара (а) и температуры кипения (б) от изменения состава органической фазы в присутствии собственной фазы воды при давлении 770 мм рт. ст.:

1 — расчет по уравнению идеального состояния; 2 — экспериментальные данные.

же порядка величина остается и в тройной системе. Поэтому в дальнейших расчетах упругость пара ТБФ не учитывается.

Принимается, что для расслаивающихся систем справедливо условие постоянного мольного перелива. Это означает, что общее число молей в обеих фазах постоянно. Таким образом, в расчете материального баланса используются «фиктивные» концентрации компонентов  $[x_i]$ , отнесенные к сумме молей в обеих фазах. Затем вычисляются истинные концентрации компонентов  $x_i$  в жидких фазах и далее по законам Генри и Дальтона определяется состав паровой фазы на тарелке.

Две жидкие фазы находятся в равновесии между собой и с паровой фазой, поэтому летучесть каждого компонента может быть вычислена по составу любой из жидких фаз. В данном случае удобнее рассчитывать долю  $CCl_4$  в паре по составу органической фазы. Растворимость органических веществ в воде мала, и летучесть воды определяется упругостью ее насыщенного пара при данной температуре. В свою очередь, растворимость воды в органической фазе также мала. При составлении уравнения материального баланса в пределах требуемой точности взаимную растворимость фаз можно не учитывать.

Колонна рассчитывалась путем последовательных приближений. Модель, по которой проводится расчет, показана на рис. 2. Количество острого пара в соответствии с принципом постоянного мольного перелива равно количеству молей испаренного дистиллята (гетероазеотроп  $CCl_4 - H_2O$ ).

Используя общепринятые обозначения (см. рис. 2), составим уравнение материального баланса колонны:

$$F + P = D + W;$$

$$Fx^F + Py^P = Dy^D + W[x^W].$$

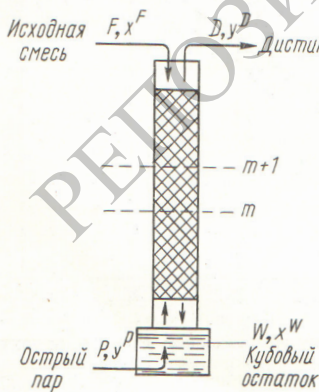


Рис. 2. Модель для расчета азеотропной ректификации:

$x$  — истинный состав жидкой фазы (мольные доли);  $[x]$  — «фиктивный» состав жидкой фазы;  $y$  — состав паровой фазы;  $m$  — номер теоретической ступени (тарелки);  $F$  — число молей питания состава  $x^F$ ;  $P$  — число молей острого водяного пара состава  $y^P$ ;  $W$  — число молей кубового остатка состава  $[x^W]$ ;  $D$  — число молей дистиллята состава  $y^D$ .

В соответствии с вышесказанным  $P = D$ , тогда  $F = W$ . При расчете на 1 моль дистиллята азеотропного состава  $P = D = 1$ , т. е.

$$Fx^F + y^P = y^D + F[x^W].$$

Отсюда

$$F = \frac{y^P - y^D}{[x^W] - x^F}.$$

Для каждой тарелки

$$F[x^{m+1}] + Py^P = W[x^W] + Py^m;$$

при  $P = 1$  и  $W = F$  получим

$$[x^{m+1}] = \frac{y^m}{F} + \frac{F[x^W] - y^P}{F}.$$

Пусть состав жидкости питания  $x_{CCl_4}^F = 0,9$ ;  $x_{ТБФ}^F = 0,1$ ;  $x_{H_2O}^F \approx 0$ . Тогда равновесный состав гетероазеотропа (дистиллята) будет  $y_{CCl_4}^D = 0,712$ ;  $y_{H_2O}^D = 0,288$ ;  $y_{ТБФ}^D = 4 \cdot 10^{-5}$ . Из условия постоянного мольного перелива следует, что при полном разделении ТБФ и  $CCl_4$  последний в кубовом растворе должен быть замещен водой. Следовательно, «фиктивный» состав кубового раствора  $[x_{CCl_4}^W] \approx 0$ ;  $[x_{ТБФ}^W] = 0,1$ ;  $[x_{H_2O}^W] = 0,9$ . Тогда в нашем случае, рассчитав по  $CCl_4$ , получим  $F = \frac{0 - 0,712}{0 - 0,9} = 0,79$ , поскольку  $[x_{CCl_4}^W] \approx y_{CCl_4}^P = 0$ .

Уравнение рабочей линии принимает вид

$$[x_{CCl_4}^{m+1}] = \frac{y_{CCl_4}^m}{0,79} + [x_{CCl_4}^W],$$

причем  $[x_{CCl_4}^W] \ll 0,01$ .

Зададимся содержанием  $CCl_4$  в ТБФ:  $x_{CCl_4}^W = 10^{-4}$ , т. е. по балансу  $[x_{CCl_4}^W] = 10^{-5}$ , и рассчитаем составы фаз «от тарелки к тарелке» до получения состава дистиллята, равновесного с жидкостью питания.

Одновременно необходимо составить тепловой баланс процесса. Результаты расчета равновесия и теплового баланса приведены в таблице. При тепловых расчетах использовались следующие значения теплоты испарения  $r$  и теплоемкости  $C$  [4, 6]:

	ТБФ	$H_2O$	$CCl_4$
$r$ , дж/моль	—	40 600	29 800
$C$ , дж/моль·град	456	754	130

Теплосодержание рассчитывали относительно температуры верхней тарелки ( $70^\circ C$ ).

## Материальный и тепловой балансы колонны азеотропной ректификации

Номер тарелки	Составы фаз					Температура кипения при 760 мм рт.ст. °С	$t_{кип}^{\circ} - 70^{\circ} \text{C}$	Приход тепла, дж/моль			Расход тепла, дж/моль			Разность, дж/моль
	жидкость [x]			пар y				жидкость	пар	сумма	жидкость	пар	сумма	
	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	ТБФ	CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O									
Кубовый остаток	10 <sup>-5</sup>	0,90	0,1	2·10 <sup>-4</sup>	1,0	100	30	4000	40 600 *	44 600	1600	43 000	44 600	0
1	2,5·10 <sup>-4</sup>	0,90	0,1	5·10 <sup>-3</sup>	1,0	100	30	3600	43 000	46 600	4000	43 000	47 000	-400
2	6·10 <sup>-3</sup>	0,89	0,1	0,10	0,90	97	27	1160	43 000	44 160	3600	38 400	42 000	+2160
3	0,13	0,77	0,1	0,57	0,43	78	8	0	38 400	38 400	1160	35 200	36 360	+2040
4	0,72	0,18	0,1	0,70	0,30	70	0	0	35 200	35 200	0	33 100	33 100	+2100
5	0,88	0,02	0,1	0,71	0,29	70	0	0	33 100	33 100	0	32 900	32 900	+200
Питание	0,90	0	0,1	—	—	70	0	0	—	—	—	—	—	0
Итого													+6100	

\* Приход тепла с острым водяным паром.

Из приведенных данных следует, что для разделения ТБФ и CCl<sub>4</sub> с коэффициентом, равным 10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup>, требуется пять-шесть теоретических ступеней. Различие в значениях теплоты испарения воды и четыреххлористого углерода компенсируется повышением тепло-содержания стекающей по колонне жидкости. «Избыточное» тепло составляет всего 15% подводимого и будет расходоваться на покрытие тепловых потерь. Таким образом, в данном случае тепловые расчеты подтверждают применимость принципа постоянного мольного перелива к расслаивающимся системам.

Следует учитывать, что описанный способ можно использовать для оценки возможности непрерывного разделения любых пар компонентов, не образующих между собой истинного азеотропа, при наличии заметной разницы в температурах их кипения. Такой метод особенно важен для разделения систем, когда один из компонентов начинает разлагаться при температуре ниже температуры его кипения, при атмосферном давлении, а использование вакуума приводит к потерям легколетучего вещества.

Приведенные выше уравнения по форме совпадают с уравнениями обычной ректификации гомогенных смесей с той лишь разницей, что в этих уравнениях фигурируют фиктивные концентрации компонентов в жидких фазах. При заметной упругости пара наиболее труднолетучего компонента может возникнуть необходимость в применении укрепляющей части

колонны. При введении фиктивных концентраций расчет обеих частей колонны аналогичен общепринятому. Точно так же в случаях, когда наблюдается заметная взаимная растворимость компонентов водной и органической фаз, в уравнение материального баланса может быть введена соответствующая поправка. Таким образом, рассмотренный способ может быть использован для расчета как азеотропной, так и экстрактивной ректификации при условии, что неидеальностью системы можно пренебречь.

Поступила в Редакцию 23/VII 1965 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Пушленков и др. Доклад № 344, представленный СССР на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
2. Reactor Handbook, II ed., Vol. 2. Intersci. Publ., N. Y., 1961, p. 179.
3. Ibidem, p. 597.
4. Справочник химика. Т. 1. М., Госхимиздат, 1962.
5. L. Burger. Progr. Nucl. Engng, Ser. III. V. 2. London, Pergamon Press, 1958, p. 307.
6. H. McKay, T. Healy. Ibid. p. 506.
7. Н. А. Смирнова, А. Г. Морачевский «Вестн. Ленинград. ун-та», 2, 106 (1959).