

УДК 541.12.013

ББК 32.973.2

С-41

**Сиюхов Хазрет Русланович**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии бродильных производств и виноделия технологического факультета Майкопского государственного технологического университета, 385000, Республика Адыгея г. Майкоп, ул. Первомайская 191, раб. тел. (8772)57-12-84, siukhov@mail.ru.

**Хакуринов Бислан Асланович**, аспирант кафедры бродильных производств и виноделия, Майкопского государственного технологического университета, Республика Адыгея, г. Майкоп.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ НАЛИЧИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА БРАГОРЕКТИФИКАЦИОННЫХ УСТАНОВКАХ

*Разработка методики расчета парожидкостного равновесия для условий расслаивания жидкой фазы. Рекомендация методики UNIQUAC для расчета первого приближения при моделировании равновесия в трехфазной системе.*

*Ключевые слова: Избыточный потенциал Гиббса, парожидкостное равновесие, уравнение теплового баланса, область расслаивания.*

**Sijukhov Khazret Ruslanovich**, Cand.Tech.Sci., assistant professor of the department of technology of fermentative industry and winemaking at the technological faculty, Maikop State Technological University, 385000, Republic Adyghea, Maikop, Pervomayskaya street, 191, Tel.:8772 57-12-84, e-mail: siukhov@mail.ru

**Khakurinov Bislan Aslanovich**, post-graduate student of chair of the department of technology of fermentative industry and winemaking, Maikop State Technological University, Republic Adyghea, Maikop.

### MODELLING OF EQUILIBRIUM PROCESSES IN THE PRESENCE OF PHASE CHANGE ON BEER – RECTIFYING SETTINGS

*The given article is about account methods of vapour-liquid equilibrium under the conditions of liquid phase splitting. The technique UNIQUAC is recommended for the first sample calculation in equilibrium modelling under three-phase system.*

*Keywords: excess Gibbs potential, vapour-liquid equilibrium, heat-balance equation, splitting area.*

Из литературных источников известно, что для сивушных смесей характерна высокая степень неидеальности. Например, в бинарных смесях изоамилола и изобутанола с водой в начале и конце области расслаивания на фазовых диаграммах  $y - x$  наблюдается излом равновесной кривой, а в самой области расслаивания концентрация паровой фазы остаётся постоянной. Для расчета химических потенциалов применяются два подхода, один из которых основан на использовании уравнений состояния, а другой – термодинамических функций. Теоретические зависимости давления от объёма, рассчитанные по уравнению состояния (рисунок 1), а также концентрации компонента в паровой фазе от концентрации в жидкости (рисунок 2), рассчитанные с использованием уравнений UNIQUAC для избыточного значения потенциала Гиббса, показывают качественное несоответствие теории и опыта. Оно заключается в том, что в области расслаивания действительные значения составов паровой фазы, отложенных по оси ординат, остаются постоянными, а теория, основанная на различных выражениях для избыточной энергии Гиббса, во всех случаях предсказывает зависимость волнового вида (рисунок 1).

Усилия многочисленных исследователей направлены на уточнение теории, связанной с расчётом избыточного потенциала Гиббса, за счёт более детальных представлений о статистической сумме [3]. Для этих же целей, когда используют вириальное уравнение состояния, повышают его порядок [4].

Такой подход не может обеспечить полное качественное согласие теории и эксперимента, о чём свидетельствует опыт предшествующих исследований. Причина этого заключается в неправильном представлении известными методами, что состояние жидких фаз описывается одинаково в области расслаивания. Фактически, в этой области не одна среда, а две фазы, свойства которых различаются очень сильно. Учёт этого простого факта при математическом моделировании равновесных процессов в области фазовых переходов требует методологического изменения алгоритма расчёта.

Проиллюстрируем особенности подхода к решению этой задачи на известных простых примерах, которые раскрывают его сущность.

Рассмотрим зависимость, представленную на рисунке 1. Для её построения необходимо иметь уравнения состояния для жидкости и газа, а также зависимость давления насыщенного пара от температуры. Рассматриваемая зависимость является изотермой, поэтому вплоть до давления насыщенного пара (точка F) расчёт изменения давления системы с увеличением объёма (линия GF) проводится по уравнению состояния жидкости. Далее объём системы возрастает при постоянном давлении вплоть до объёма одной паровой фазы, который рассчитывается по уравнению состояния паров (точка B), после чего используется уравнение состояния пара (линия BA). Вполне ясно, что использование для области FB и вблизи точек F и B уравнения состояния некоторой фиктивной среды, которая является переходной между жидкостью и газом, не согласуется с физическим смыслом явления. Об этом свидетельствует кривая FEDCB на рисунке 2 в области расслаивания, не согласующаяся с опытными данными, согласно которым процесс протекает при постоянном давлении по прямой FDB.



Рис. 1. Изотерма кубического уравнения состояния

Использование рассмотренного подхода к описанию парожидкостного равновесия в бинарной смеси, когда в некоторой области концентраций наблюдается расслаивание жидкой фазы, требует разработки метода расчёта процесса равновесной трёхфазной сепарации пар-жидкость-жидкость.

Запишем исходную систему уравнений этого процесса.

Уравнения равновесия.

При равновесии энтропия системы, состоящей как из трёх (уравнение (3)), так и из двух фаз (уравнение (4)), является максимальной и равна сумме энтропии фаз:

$$S_{123} = S_1 + S_2 + S_3, \quad (1)$$

$$S_{12} = S_1 + S_2. \quad (2)$$

Учтено, что при равновесии в замкнутой системе её внутренняя энергия  $U$ , объём  $V$  и число молекул  $N$  не изменяются.

$$\sum_{j=1}^3 U_j = const, \quad (3) \qquad \sum_{j=1}^3 V_j = const, \quad (4) \qquad \sum_{j=1}^3 N_{i,j} = const, \quad (5)$$

$$\sum_{j=1}^2 U_j = const, \quad (6) \qquad \sum_{j=1}^2 V_j = const, \quad (7) \qquad \sum_{j=1}^2 N_{i,j} = const, \quad (8)$$

где  $i$  — номер компонента;  $j$  — номер фазы;  $S_1, S_2, S_3$  — энтропии фаз;  $S_{123}$  — энтропия системы, состоящей из трех фаз; нижние индексы «1, 2, 3» обозначают номер фазы.

Далее использован первый закон термодинамики и уравнения равновесия дополнены уравнениями общего и покомпонентного материальных балансов трёхфазной сепарации и сепарации жидкой фазы.

$$L_1 x_{i,1} + L_2 x_{i,2} + G y_i = G_{cm} x_{i,cm}, \quad (9)$$

$$L_1 + L_2 + G = G_{cm}, \quad (10)$$

$$L_1 x_{i,1} + L_2 x_{i,2} = (L_1 + L_2) x_i, \quad (11)$$

где  $G_{cm}, L_1, L_2, G$  — количество смеси, двух жидких и паровой фаз;  $x_{i,1}, x_{i,2}, x_{cm}, x_i$  — концентрация

компонента в двух жидких фазах, в смеси и средняя в жидких фазах;  $y$  – концентрация компонента в паровой фазе.

Для бинарной смеси  $i = 1...2$ . Полученная в итоге система уравнений содержит 11 уравнений с 12 неизвестными.

Рассмотрим равновесные кривые в координатах  $y$ - $x$ , которые являются изобарами. Для такой кривой задано давление  $P$ , и система становится замкнутой. Необходимо ещё одно уравнение для расчёта количества подведённой теплоты  $Q$ . Это уравнение теплового баланса:

$$L_1 I_1 + L_2 I_2 + G I = G_{см} I_{см} + Q, \quad (12)$$

где  $Q$  – количество подведённой при нагревании исходной смеси теплоты;  $I_1, I_2$  – энтальпия 1 и 2 жидких фаз;  $I$  – энтальпия паровой фазы;  $I_{см}$  – энтальпия смеси;

Для рассматриваемого случая систему уравнений (1)-(12) удобно решать как две подсистемы. Первая подсистема включает уравнения (1)-(8) и позволяет рассчитать составы всех 3-х фаз независимо от величин  $x$ , и  $x_{i,см}$

Это обстоятельство свидетельствует о том, что в области составов  $x$ , в которой жидкая фаза расслаивается, составы всех 3-х фаз  $x_1, x_2$  и  $y$  не зависят от величин  $x_{см}$  и  $x$  и поэтому остаются постоянными на участке расслаивания  $BF$  рисунка 2, на котором видно постоянство в этой области состава паров  $y$ . Участок  $AB$  – двухфазная система пар-жидкость с высоким содержанием изобутилола, участок  $BF$  – трёхфазная система пар-жидкость-жидкость, а  $FG$  – двухфазная система пар-жидкость с высоким содержанием воды.



Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия системы изобутиловый спирт – вода по UNIQUAC

Как было показано выше, в области расслаивания состав каждой из жидких фаз  $x_{i,1}$  и  $x_{i,2}$  остаётся неизменным. Поэтому очевидно, что те же составы фаз имеют место и в точках F и B. В точке F количество фазы с высоким содержанием изобутилового спирта стремится к нулю, а состав жидкости  $x_{i,F} = x_{i,1}$ . В точке B количество фазы с высоким содержанием воды стремится к нулю, а состав жидкости  $x_{i,B} = x_{i,2}$

Кривая же, построенная с использованием уравнений UNIQUAC, имеет волнообразный вид FEDCB, что не согласуется с опытными данными.

В соответствии с выполненным анализом разработана методика расчёта и построения кривой фазового равновесия бинарной смеси для расслаивающейся жидкости. Эта методика, как и в случае с уравнением состояния, описанном выше, не использует в области расслаивания некоторую фиктивную жидкость состава  $x$  (между  $x_F$  и  $x_B$ ) совместно с уравнением для избыточной энергии Гиббса, например, уравнения UNIQUAC.

Таким образом, во-первых, для обеспечения качественного согласования теории и опыта, а также для достижения требуемой точности моделирования необходима разработка методики расчёта парожидкостного равновесия для условий расслаивания жидкой фазы. Во-вторых, в достаточно широком диапазоне концентраций в зоне расслаивания температура изменяется незначительно, что позволяет рекомендовать метод UNIQUAC для расчёта первого приближения при моделировании равновесия в трёхфазной системе и трёхфазной сепарации.

#### Литература:

1. Технология спирта / под ред. В.Л. Яровенко. М.: Колос, 1999. 464 с.
2. Чич С.К. Разработка новых технологических приемов утилизации сивушных и подсивушных фракций брагоректификационных установках: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01.

Краснодар: КубГТУ, 2007. 121 с.

3. Устюжанинова Т.А. Моделирование системы разделения эфиро-альдегидной фракции брагоректификационных установок: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12. Краснодар: КубГТУ, 2005. 135 с.

4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 кн.: [пер. с англ.] / под ред. В.С. Бескова. М.: Мир, 1983.