

Г. Г. ДЕВЯТЫХ
Ю. Е. ЕЛЛИЕВ



ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ

Г. Г. ДЕВЯТЫХ,
Ю. Е. ЕЛЛИЕВ

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химических и химико-технологических специальностей вузов



МОСКВА
ВЫСШАЯ ШКОЛА

1974

<https://www.twirpx.org> & <http://chemistry-chemists.com>

541
Д22
УДК 541.1(075)

Девярых Г. Г. и Еллиев Ю. Е.

Г22 Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие для вузов.
М., «Выш. школа», 1974.
160 с. с ил.

Данное учебное пособие является первой попыткой изложить на современном уровне теорию глубокой очистки веществ. Авторы на научном уровне дают классификацию веществ особой чистоты и методов глубокой очистки. Описываются химические, дистилляционные, кристаллизационные и другие методы очистки веществ.

Авторы книги сумели преодолеть трудности, связанные с применением математического аппарата при описании ряда процессов, в частности, нестационарного массообмена в ректификационной колонне и стационарного массообмена в кристаллизационной колонне.

Д $\frac{0254-523}{001(01)-74}$ 72-74

541

Рецензенты: проф. С. И. Дракин (МХТИ им. Менделеева) и кафедра неорганической химии МИТХТ им. Ломоносова (зав. кафедрой проф. Б. Д. Степин)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время научно-технический прогресс невозможен без веществ особой чистоты. Атомная энергетика, полупроводниковая техника, физика сверхпроводников — вот далеко не полный перечень потребителей веществ особой чистоты. Еще большее применение они найдут в будущем. Уже сейчас совершенно ясно, что сверхпрочные материалы для техники завтрашнего дня можно создать лишь на основе веществ высокой степени чистоты.

Проблема получения веществ особой чистоты возникла, конечно, далеко не сразу. Химики всегда стремились получать как простые, так и сложные вещества в наиболее чистом состоянии, справедливо полагая, что свойства веществ зависят от степени их чистоты. Еще алхимики считали необходимым «очищать и разрешать» вещества. Эта тенденция в дальнейшем приобретала все большее развитие вследствие возрастающих потребностей науки и техники в чистых материалах. Особенно резкое возрастание требований к чистоте ряда веществ имело место в связи с развитием полупроводниковой радиоэлектроники, которая потребовала кремния, германия, селена и других металлов с содержанием примесей на уровне 10^{-6} — 10^{-7} вес. %. Тогда же получил распространение термин «элементы особой чистоты». Так стали называть простые вещества, содержание примесей в которых было на несколько порядков ниже, чем в тех же веществах, получаемых промышленностью до второй мировой войны. Это название обосновано, так как при таком изменении содержания примесей часто наблюдалось резкое изменение свойств вещества.

Наряду с производством простых особо чистых веществ появилось производство и сложных веществ особой чистоты. Это полупроводниковые соединения, диэлектрики, реактивы и т. д. Допустимое содержание примесей в веществах особой чистоты может изменяться в

широких пределах. Это зависит от того, где вещество применяется, от сложности технологии получения и трудности анализа. Так, содержание ряда примесей в полупроводниковых кремнии и германии не должно превышать 10^{-7} — $10^{-8}\%$. В то же время даже в наиболее чистых образцах кремния и германия содержание примесей углерода и кислорода может достигать 10^{-4} — 10^{-5} , а иногда и $10^{-3}\%$. Это объясняется тем, что очистка кремния и германия от углерода, кислорода, азота и определение последних представляет собой наиболее трудную задачу, а главное — в основном не эти примеси лимитируют полупроводниковые свойства кремния и германия.

Требования к чистоте веществ постепенно возрастают как за счет того, что анализируется все большее количество примесей, так и за счет уменьшения предельного содержания лимитируемых примесей. В настоящее время как простые, так и сложные вещества могут быть, по-видимому, названы *особо чистыми, если суммарное содержание примесей в них не превышает 10^{-3} — $10^{-4}\%$, а содержание лимитируемых примесей лежит на уровне $\sim 10^{-6}$ — $10^{-7}\%$ и ниже.*

Получение вещества особой чистоты, как правило, состоит в очистке данного вещества от содержащихся в нем примесей. Настоящая книга является попыткой систематического и достаточно популярного изложения основ теории методов, находящих применение для глубокой очистки веществ. Она представляет собой несколько расширенный конспект курса лекций, читаемых авторами на химическом факультете Горьковского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

1. Классификация веществ особой чистоты

До настоящего времени еще не существует единой международной классификации химических препаратов по степени их чистоты. Наиболее чистые вещества, применяющиеся при химическом анализе, а также для научных исследований, получили название *реактивов*. В Советском Союзе эти вещества делятся на три категории: «чистые», «чистые для анализа» и «химически чистые». Перечень недопустимых примесей и предельное значение их содержания лимитируются техническими условиями. Предельное значение содержания примесей

в двух различных реактивах одной и той же категории, например «чистый», может быть различным и определяется трудностью освобождения реактива от той или иной примеси.

С возникновением производства веществ особой чистоты в 1959 г. в СССР Государственным научно-техническим комитетом была утверждена новая система классификации веществ по степени их чистоты. По этой классификации все чистые вещества делятся на 3 класса: А, В, С. Суммарное содержание примесей в веществе указывается в виде отрицательного десятичного логарифма их атомного процента и записывается сразу же после буквы, характеризующей класс чистоты. Вещества с содержанием суммы примесей от 10^{-1} до $10^{-2}\%$ составляют класс А и обозначаются А1—А2. Вещества с содержанием примесей от 10^{-3} до $10^{-6}\%$ составляют класс В и обозначаются В3—В6. И, наконец, вещества с содержанием примесей от 10^{-7} до $10^{-10}\%$ составляют класс С и обозначаются С7—С10. Указанной системой маркировки предлагалось пользоваться в первую очередь при характеристике степени чистоты полупроводниковых веществ. Подобная классификация имеется и в ряде других стран. В частности, в ФРГ содержание примесей в веществах особой чистоты указывается в виде индекса чистоты $R-n$, где индекс R (Reinheitsgrad) обозначает степень чистоты, $n = -\lg c + 2$, а c — суммарная концентрация примесей в весовых процентах. Таким образом, например, индекс чистоты $R-4$ означает, что препарат содержит 99,99 вес. % основного вещества.

Существенным недостатком приведенных вариантов классификации является отсутствие в них указания на число контролируемых примесей. Поэтому в 1965 г. в СССР Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов была введена новая система классификации особо чистых веществ. По этой системе каждому особо чистому веществу присваивается определенная марка в зависимости от числа контролируемых в нем примесей и их суммарного содержания. Для веществ, в которых лимитируются только примеси неорганических веществ, марка обозначается буквенным индексом «осч» и следующими за ним двумя цифрами. Первая из этих цифр показывает количество лимитируемых примесей неорганических веществ, а вторая представляет собой отрицательный десятичный логарифм суммарного процентного

содержания этих примесей (цифры пишутся через тире). Например, марка «осч 10—6» характеризует особо чистое вещество, в котором количественно определены 10 лимитируемых (контролируемых) примесей с их суммарным содержанием $1 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-6}$ вес. %.

Для особо чистых веществ, в которых контролируются только примеси органических веществ, марка обозначается буквами «оп» (органические примеси) с цифрой (через тире), которая соответствует отрицательному десятичному логарифму суммарного процентного содержания примесей органических веществ, и индексом «осч». Так, марка особо чистого вещества, в котором суммарное содержание примесей органических веществ составляет $2 \cdot 10^{-3}$ %, обозначается «оп—3 осч». Если же в интересующем веществе контролируются примеси неорганических и органических веществ, то при установлении его марки необходимо учитывать содержание и тех и других примесей. Например, марка особо чистого вещества, в котором суммарное содержание примесей органических веществ равно $4 \cdot 10^{-3}$ %, а суммарное содержание 8 лимитируемых примесей неорганических веществ составляет $3 \cdot 10^{-5}$ %, обозначается «оп—3 осч 8—5».

2. Классификация методов глубокой очистки веществ

Природа, к сожалению, не приготовила для людей ни простых, ни сложных веществ в особо чистом состоянии. Например, она «заботливо» перемешала все атомы. Любое природное вещество содержит, по-видимому, все элементы периодической системы с той лишь разницей, что одних много, других мало. Если мы имеем дело с серой самородной, то в ней, кроме атомов серы, составляющих основную массу вещества, находятся атомы селена, мышьяка, железа, углерода и других элементов. Любое простое или сложное вещество — это смесь многих веществ; и задача химика в данном случае состоит в выделении из этой смеси основного вещества, в отделении от него других веществ или хотя бы тех, содержание которых можно обнаружить. При получении того или иного вещества в колбе примеси, сопровождающие реагирующие вещества, частично переходят в продукты реакции. Кроме того, при этом всегда образуются побочные продукты реакции. *Получение простых и сложных веществ*

в особо чистом состоянии заключается в глубокой их очистке, в освобождении их от примесей. Другими словами, глубокая очистка вещества состоит в разделении смеси веществ, какими являются все природные или искусственно получаемые материалы, в выделении из смеси нужного вещества. Отличие от обычного разделения здесь состоит лишь в том, что при получении веществ особой чистоты глубина разделения должна быть значительно большей, а материал стенок аппаратуры не должен в сколько-нибудь заметной степени загрязнять очищаемое вещество.

Методы, применяемые для глубокой очистки веществ, разнообразны. Выбор метода определяется свойствами очищаемого вещества и природой отделяемых примесей. В настоящее время теория глубокой очистки еще не достигла такого уровня, чтобы можно было предсказать, какой метод будет наилучшим для очистки того или иного элемента или вещества. В каждом случае приходится проводить специальные исследования, дающие возможность выбрать оптимальный метод или найти метод, позволяющий достигнуть требуемой степени чистоты.

Глубокая очистка веществ потребовала усовершенствования ранее известных методов разделения смесей, например метода перекристаллизации, а также разработки новых методов, например метода реакций переноса (транспортных реакций).

Характерной особенностью распространенных в настоящее время методов глубокой очистки является то, что все они основаны на использовании различия в химических или физико-химических свойствах разделяемых веществ (т. е. в свойствах, обусловленных главным образом строением электронных оболочек атомов или молекул разделяемых веществ). Методы, в основе которых лежит различие в физических свойствах разделяемых веществ, например разделение в центрифугах, электромагнитная сепарация, широко используются для разделения изотопов; для глубокой очистки веществ применения они пока не нашли.

Все используемые в настоящее время методы глубокой очистки веществ по природе эффекта, лежащего в их основе, можно объединить в две группы: *химические методы и физико-химические методы.*

Г Л А В А I

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

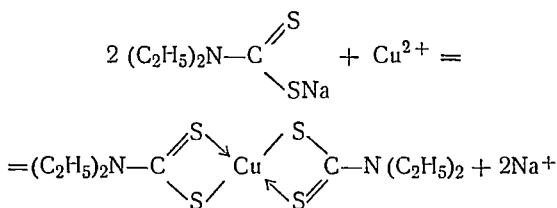
§ 1. Характеристика химических методов глубокой очистки веществ

Химические методы разделения смесей веществ основаны на различии в константах равновесия или константах скоростей реакций с участием основного вещества и примесей. Эти методы относятся к наиболее древним методам очистки веществ. Например, получение какого-либо металла — это не что иное, как процесс отделения атомов этого металла от сопутствующих ему атомов других элементов, выделение атомов данного металла из природных смесей, более или менее богатых этим металлом. На химических методах разделения смесей основаны классические методы химического анализа. Эти методы в большинстве своем включают стадию отделения примесей от основного вещества путем перевода их в нерастворимые соединения с последующим отделением осадка или стадию отмывки примесей реактивом, в котором основное вещество не растворяется.

В связи с проблемой получения веществ особой чистоты химические методы стали применяться и для глубокой очистки веществ. Например, обработка кремния минеральными кислотами позволяет перевести значительную часть содержащихся в кремнии металлов в растворимые соли, которые затем можно отмыть. Таким образом достигается значительное снижение содержания металлов в кремнии.

Для глубокой очистки веществ от примесей широко используется метод избирательного комплексообразования. Так, действуя на водные растворы хлоридов и сульфатов некоторых щелочных и щелочноземельных элементов диэтилдитиокарбаматом натрия, можно перевести содержащиеся в этих солях примеси железа, ко-

бальта, меди и некоторых других переходных металлов в малорастворимые соединения типа хелатов по схеме



Эти соединения выпадают в осадок и могут быть отфильтрованы. Данным методом удастся понизить содержание железа в солях до $10^{-5} \%$, меди — до $10^{-6} \%$ и т. д.

Другими весьма эффективными химическими методами глубокой очистки веществ являются методы избирательного окисления или восстановления по отношению к очищаемому веществу или примесям. В качестве реагентов при этом часто используются галогены (метод избирательного галогенирования), водород (гидридный метод) и т. д. Весьма перспективным представляется метод термической диссоциации, который используется, например, для выделения ряда чистых металлов из их летучих гидридов. Для получения веществ высокой чистоты с успехом применяется метод химических транспортных реакций.

Нужно отметить, что химические методы очистки веществ обычно используются в сочетании с физико-химическими методами (фильтрование, отмывка осадков, выпаривание, дистилляция и т. д.). Значительный интерес представляет оценка эффекта разделения, который может быть достигнут непосредственно в химических методах глубокой очистки веществ.

§ 2. Оценка предельных возможностей химических методов глубокой очистки веществ

Пусть протекает обратимая реакция



и параллельная ей



в которых A — основное вещество; A' — примесь; B — химический реагент; C, C' — продукты реакции; $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_1', \nu_2', \nu_3'$ — стехиометрические коэффициенты; K_1, K_2 — константы равновесия.

Как видно из выражений (I-1a) и (I-1б), очищаемое вещество A будет связываться в вещество C , а образующееся соединение C' будет заключать в себе примесь A' . Поэтому в дальнейшем под содержанием примеси в продуктах подразумевается мольная доля вещества C' в продуктах реакций (I-1a) и (I-1б).

Дробь, в числителе которой находится относительная концентрация примеси в продуктах реакции, а в знаменателе — относительная концентрация примеси в равновесном с продуктами реакции исходном веществе, называется *коэффициентом разделения* — α

$$\alpha = \frac{x^*}{1 - x^*} / \frac{x}{1 - x}, \quad (I-2)$$

где x^* — мольная (атомная) доля примеси в продуктах реакции; x — мольная (атомная) доля примеси в равновесном с продуктами реакции исходном веществе. Коэффициент разделения характеризует эффективность разделения с помощью данной химической реакции. Чем больше α отличается от единицы, тем выше эффективность разделения. Если $\alpha = 1$, то разделение отсутствует. Когда концентрация примеси в продуктах реакции ниже, чем в исходном веществе (примесь концентрируется в остающемся веществе), то за величину α принимают обратное ей значение, для того чтобы коэффициент разделения всегда выражался числом больше единицы. Так как при глубокой очистке веществ $x \ll 1$ и $x^* \ll 1$, то соотношение (I-2) упрощается:

$$\alpha \simeq x^*/x. \quad (I-3)$$

Составив выражение вида (I-3) для реакций (I-1a) и (I-1б), получим

$$\alpha = \frac{C_{C'} C_A}{C_A' C_C}, \quad (I-4)$$

где C — концентрация, моль/л. Согласно определению константы равновесия применительно к реакциям (I-1a)

и (I-16) имеем

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{C_{C'}^{\nu_3} C_{A'}^{\nu_1} C_B^{\nu_2 - \nu_2'}}{C_C^{\nu_3} C_{A'}^{\nu_1}}. \quad (I-5)$$

Из соотношений (I-4) и (I-5) следует, что

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{C_C^{\nu_3-1} C_{A'}^{\nu_1-1}}{C_{C'}^{\nu_3-1} C_{A'}^{\nu_1-1} C_B^{\nu_2-\nu_2'}}. \quad (I-6)$$

Из уравнения (I-6) видно, что коэффициент разделения прямо пропорционален отношению констант равновесия реакций с участием примеси и с участием основного вещества.

Для оценки порядка величины коэффициента разделения рассмотрим случай, когда стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций (I-1a) и (I-16) равны единице. Уравнение (I-6) при этом будет иметь вид

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1}. \quad (I-7)$$

Константа равновесия связана с тепловым эффектом реакции известным соотношением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (I-8)$$

где ΔH — тепловой эффект (энтальпия) реакции; T — температура, °K; R — газовая постоянная.

Используя это соотношение, получим

$$\frac{d (\ln K_2/K_1)}{dT} = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT^2} = \frac{\overline{\Delta H}}{RT^2}, \quad (I-9)$$

где $\overline{\Delta H}$ — разница в тепловых эффектах реакции с участием примеси и реакции с участием основного вещества.

Пренебрегая зависимостью $\overline{\Delta H}$ от температуры, из уравнения (I-9) будем иметь

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\overline{\Delta H}}{RT} + \text{const.} \quad (I-10)$$

Так как различие в константах равновесия в основном определяется нулевыми энергиями участвующих в реак-

циях веществ, то

$$\frac{K_2}{K_1} \rightarrow 1 \text{ при } T \rightarrow \infty.$$

С учетом последнего, после подстановки выражения (I-7) в уравнение (I-10) приходим к уравнению

$$\ln \alpha = - \frac{\overline{\Delta H_d}}{RT}. \quad (\text{I-11})$$

Соотношение (I-11) позволяет оценить максимальное значение коэффициента разделения, достигаемое в рассматриваемом случае с помощью реакций (I-1). Разница в тепловых эффектах химических реакций редко превышает 100 ккал/моль. Если принять $\Delta H = -100$ ккал/моль и подставить это значение в соотношение (I-11), то

$$\alpha \simeq 10^{22} \text{ при } T = 1000^\circ \text{ K};$$

$$\alpha \simeq 10^{73} \text{ при } T = 293^\circ \text{ K}.$$

Из проведенной предельной оценки значений α следует, что с помощью химических реакций содержание примеси в очищаемом веществе в принципе можно снизить до ничтожно малой величины.

Более строго константа равновесия может быть рассчитана с помощью уравнения изотермы химической реакции

$$\ln K = - \frac{\Delta G_T^0}{RT}, \quad (\text{I-12})$$

в котором ΔG_T^0 — изменение изобарно-изотермического потенциала системы вследствие протекания в ней химической реакции при температуре T .

Изменение изобарно-изотермического потенциала связано с изменениями энтальпии ΔH_T^0 и энтропии ΔS_T^0 реакционной системы следующим соотношением:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (\text{I-13})$$

Из соотношений (I-12) и (I-13) для реакций (I-1) имеем

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H_{T(2)}^0 - \Delta H_{T(1)}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{T(2)}^0 - \Delta S_{T(1)}^0}{R}, \quad (\text{I-14})$$

где индексы (1) и (2) относятся к реакциям, характеризующим константами равновесия K_1 и K_2 соответственно*.

В первом приближении разницей в изменениях теплоемкости системы с ростом температуры процесса, а также изменениями энтальпии и энтропии за счет возможных фазовых переходов реагентов и продуктов реакций при температуре выше стандартной (298°K) можно пренебречь. С учетом этого и выражения (I-7) уравнение (I-14) преобразуется:

$$\ln \alpha \approx - \frac{\Delta H_{298}^0(2) - \Delta H_{298}^0(1)}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0(2) - \Delta S_{298}^0(1)}{R}, \quad (I-15)$$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 — соответствующие изменения энтальпии и энтропии системы, отнесенные к стандартным условиям; эти величины для многих простых и сложных веществ приведены в термодинамических и физико-химических справочниках.

В качестве конкретного примера произведем оценку возможности очистки теллура от примеси селена гидридным методом



используя значения стандартных величин термодинамических функций для реакций (I-16a) и (I-166):

$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{Te}) = 23,83 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{Te}) = 54,69 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{Se}) = 8 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{Se}) = 52,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

из соотношения (I-15) имеем:

$$T = 298^\circ \text{ K}; \quad \alpha \approx 10^{11};$$

$$T = 400^\circ \text{ K}; \quad \alpha \approx 10^8;$$

$$T = 1000^\circ \text{ K}; \quad \alpha \approx 10^3.$$

* Сравнение уравнений (I-10) и (I-14) раскрывает сущность константы в уравнении (I-10); принятие $\text{const}=0$ в уравнении (I-10) эквивалентно отбрасыванию энтропийного члена в уравнении (I-14), который обычно мал по сравнению с энтальпийным членом.

Как следует из приведенных расчетов, гидридный метод очистки теллура от селена является весьма эффективным.

Еще более эффективен гидридный метод очистки олова от углерода:



$$\Delta H_{298}^0 (\text{SnH}_4) = 38,9 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{298}^0 (\text{SnH}_4) = 54,65 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$\Delta H_{298}^0 (\text{CH}_4) = -17,88 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 (\text{CH}_4) = 44,53 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$T = 298^\circ \text{ K}; \quad \alpha \simeq 10^{39}$$

$$T = 400^\circ \text{ K}; \quad \alpha \simeq 10^{29}$$

$$T = 1000^\circ \text{ K}; \quad \alpha \simeq 10^{10}$$

[Расчет α по формуле (I-15) возможен и в случае, когда $v_2 = v_2' \neq 1$, как это следует из уравнения (I-6).]

Разумеется, в каждом конкретном случае нужно подбирать соответствующие температурные условия*, при которых скорость реакций была бы достаточно высока.

Эффект очистки веществ химическими методами может быть также выражен через различие констант скоростей реакций взаимодействия основного вещества и примесей с заданным реагентом. Зависимость коэффициента разделения от констант скоростей реакций (I-1a) и (I-1б) для случая, когда стехиометрические коэффициенты равны единице, имеет вид

$$\ln \alpha = \ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_2 - E_1}{RT} + \ln \frac{k_2^0}{k_1^0}, \quad (\text{I-18})$$

где k — константа скорости прямой реакции; k^0 — предэкспоненциальный множитель (частотный фактор Аррениуса) в уравнении для скорости реакции; E — энергия активации реакции при заданной температуре T ; индексы 1 и 2 относятся к реакциям (I-1a) и (I-1б) соответственно.

* Термические константы веществ. Справочник. Под ред. В. П. Глушко. М., АН СССР, 1966 (вып. II), 1970 (вып. IV).

К сожалению, в настоящее время данных о константах скоростей химических реакций в литературе очень мало. Отсутствуют также и методы вычисления констант скорости химических реакций из молекулярных (термохимических, спектральных и др.) данных. Поэтому пока для конкретного случая далеко не всегда возможна количественная оценка коэффициента разделения с помощью отношения (I-18).

В общем случае, как следует из теории абсолютных скоростей химических реакций, отношение k_2^0/k_1^0 может меняться от 1 до 10^8 . Энергия активации изменяется примерно в тех же пределах, что и тепловой эффект (энтальпия) реакции. Следовательно, достигаемое химическими методами разделение, основанное на различии в константах скоростей реакций очищаемого вещества и содержащихся в нем примесей с подобранным реагентом, может быть таким же эффективным, как и основанное на различии в константах равновесия этих реакций.

Химические методы очистки особенно эффективны в отношении элементов и веществ, существенно различающихся по химическим свойствам. Поэтому химики синтезируют различные вещества, не опасаясь, что стенки реакционных аппаратов при этом разрушатся. Это же поддерживает в них оптимизм в поисках подходящих материалов для изготовления аппаратуры, стенки которой не загрязняли бы получаемые в ней вещества особой чистоты.

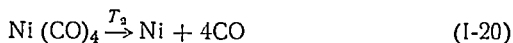
§ 3. Химические транспортные реакции (реакции переноса)

Как уже отмечалось, в ряде случаев для глубокой очистки веществ используются химические транспортные реакции, или, как их еще называют, *реакции переноса*. Химическими транспортными реакциями называются гетерогенные обратимые реакции с участием газовой фазы, с помощью которых можно осуществить перенос вещества из одной части системы в другую, если между этими частями имеет место разность температур или давлений. Обычно для осуществления транспортных реакций используют системы с разностью температур. В качестве примера может быть рассмотрен перенос никеля в виде тетракарбонила никеля (рис. 1). В один конец стеклянной трубки помещается никель, который необходимо под-

вергнуть очистке. Из трубки откачивается воздух, после чего она заполняется окисью углерода. В холодном конце трубки ($T_1 = 45\text{—}50^\circ\text{C}$) протекает реакция образования тетракарбонила никеля по схеме



Газообразный тетракарбонил никеля диффундирует в горячий конец трубки, где под влиянием высокой температуры ($T_2 = 180\text{—}200^\circ\text{C}$) разлагается по уравнению



Выделяющийся никель оседает на стенках трубки, а освобождающаяся окись углерода диффундирует к холодному концу трубки. Реакции (I-19) и (I-20) являются проявлением одной и той же обратимой реакции

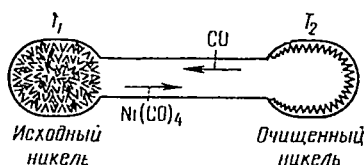
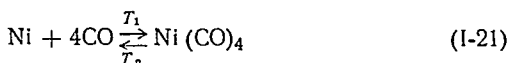
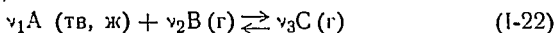


Рис. 1. Схема установки для проведения транспортной реакции с участием тетракарбонила никеля ($T_2 > T_1$)

При температуре T_2 равновесие реакции (I-21) заметно смещено влево по сравнению с тем, что наблюдается при температуре T_1 . Вследствие этого постепенно весь никель из холодного конца трубки может быть перенесен в горячий конец.

Поэтому такие реакции и называются *реакциями переноса*. Переносимое вещество при условиях опыта должно быть твердым или жидким и обладать низким давлением пара, а химический реагент — в данном случае окись углерода — и продукт его взаимодействия с переносимым веществом — тетракарбонил никеля — должны быть газообразными. Уравнение транспортной реакции в общем виде можно записать в следующем виде:



Обычно формула транспортируемого вещества записывается в левой части уравнения, а через T_2 обозначают температуру более горячей части системы (горячей зоны).

Равновесие реакции (I-22) может смещаться не только воздействием температуры, но и изменением давления, как это, например, показано на рис. 2. Если $v_3 < v_2$, то при уменьшении давления равновесие реакции (I-22) смещается влево. Это приводит к выпадению переносимого вещества в правой части установки (см. рис. 2). Однако получить большой перепад давления, необходимый для заметного смещения равновесия реакции (I-22), трудно. Значительно проще осуществить это смещение созданием разности температур между зонами. Поэтому двухтемпературный вариант метода транспортных реакций является более распространенным. Направление переноса определяется тепловым эффектом реакции. Если

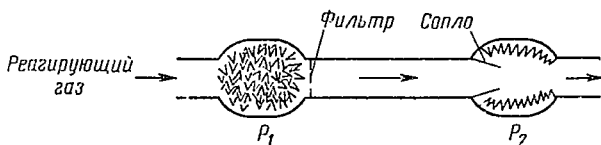
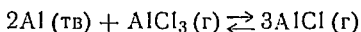
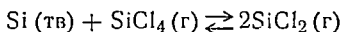
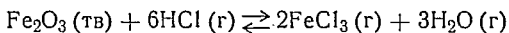


Рис. 2. Схема установки для проведения транспортной реакции при наличии градиента давления ($p_1 > p_2$)

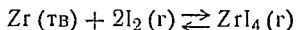
реакция интересующего вещества с заданным реагентом является экзотермической, то в соответствии с принципом Ле-Шателье будет происходить перенос этого вещества из холодной зоны в горячую. Если же реакция является эндотермической, то исходное вещество необходимо помещать в зону с более высокой температурой; перенос вещества при этом будет происходить из горячей зоны в холодную.

Возможность переноса вещества с помощью химических реакций была отмечена еще во второй половине предыдущего столетия. Так, например, было установлено, что при определенных условиях массоперенос возможен в следующих реакциях:



Однако практическое использование явления такого массопереноса, получившего название *транспорта*, началось лишь с тридцатых годов текущего столетия в связи с ва-

дачей получения чистых металлов, особенно тугоплавких. Для этой цели были предложены реакции с участием иодидов металлов (в качестве реагента использовался газообразный иод). Например,



Такой метод очистки металлов от примесей получил название *иодидного метода*. Он нашел, в частности, промышленное применение для глубокой очистки циркония, идущего на производство деталей ядерных реакторов, от примеси гафния. В настоящее время явление химического транспорта используется для глубокой очистки ряда веществ как простых, так и сложных.

Рассмотрим вопрос о скорости переноса очищаемого вещества с помощью химических транспортных реакций. Пусть транспортная реакция выражается уравнением (I-22). Перенос вещества из одной зоны в другую может быть осуществлен тремя путями: а) потоком газа-реагента с продуктами реакции; б) молекулярной диффузией газа-реагента и продуктов реакции; в) конвективной диффузией газа-реагента и продуктов реакции.

1. Перенос вещества потоком газа-реагента

Схема устройства приведена на рис. 3. Для осуществления этого варианта необходимо, чтобы реагент В уже

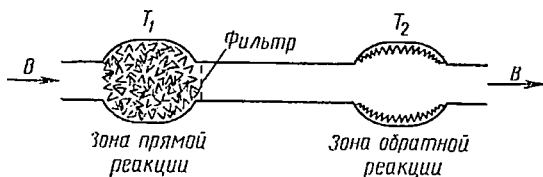


Рис. 3. Схема установки для переноса вещества из холодной зоны в горячую потоком газа-реагента ($T_2 > T_1$)

при комнатной температуре был в газообразном или конденсированном состоянии с высоким давлением пара. В последнем случае через систему можно продувать инертный газ, насыщая его предварительно парами вещества В. При глубокой очистке этот вариант обладает тем недостатком, что требует высокой чистоты реагента В, так как при продувании через систему больших ко-

личеств реагента даже с ничтожным содержанием примесей будет происходить существенное загрязнение очищаемого продукта. Для частичного устранения этого недостатка выделяющийся в зоне обратной реакции реагент В вновь перекачивают в первую зону. Таким образом общее количество введенного в систему реагента может быть уменьшено.

Количество вещества А, прореагировавшее с веществом В в первой зоне, в пересчете на 1 моль вводимого в систему вещества В, составляет

$$\frac{\nu_1}{\nu_3} \cdot \frac{L_C^I}{L_B},$$

где L_B — скорость, моль/сек, поступления вещества В в систему — скорость потока газа; L_C^I — скорость образования вещества С в первой зоне.

Количество вещества А, выводимого из системы током газа, в пересчете на 1 моль вводимого в систему вещества В, равно

$$\frac{\nu_1}{\nu_3} \cdot \frac{L_C^{II}}{L_B},$$

где L_C^{II} — скорость, моль/сек, вывода вещества С из второй зоны. Скорость переноса вещества А из первой зоны во вторую определяется уравнением

$$\tau_A = L_B \left(\frac{\nu_1}{\nu_3} \cdot \frac{L_C^I}{L_B} - \frac{\nu_1}{\nu_3} \cdot \frac{L_C^{II}}{L_B} \right) = \frac{\nu_1}{\nu_3} (L_C^I - L_C^{II}), \quad (I-23)$$

в котором τ_A — скорость переноса вещества А.

Если в первую зону ввести $N_{B(исх)}$ молей вещества В, то в результате протекания реакции (I-22) общее количество молей газообразных веществ в зоне будет соответствовать величине

$$N_{общ} = N_{B(исх)} + N_C \left(1 - \frac{\nu_2}{\nu_3} \right), \quad (I-24)$$

где N_C — количество молей вещества С.

Из уравнения Менделеева — Клапейрона следует, что

$$\frac{N_C}{N_{общ}} = \frac{P_C}{P_{общ}}, \quad (I-25)$$

где P_C — парциальное давление вещества С; $P_{\text{общ}}$ — общее давление в рассматриваемой зоне.

Подставляя соотношение (I-24) в выражение (I-25) и проводя преобразования, получим

$$\frac{N_C}{N_{B(\text{исх})}} = \frac{P_C}{P_{\text{общ}} - P_C (1 - \nu_2/\nu_3)}. \quad (\text{I-26})$$

Из вполне очевидных соображений следует, что

$$\frac{L_C}{L_B} = \frac{N_C}{N_{B(\text{исх})}}. \quad (\text{I-27})$$

Из (I-27) и (I-26) имеем

$$L_C = L_B \frac{P_C}{P_{\text{общ}} \left[1 - \frac{P_C}{P_{\text{общ}}} (1 - \nu_2/\nu_3) \right]}. \quad (\text{I-28})$$

При $P_C \ll P_{\text{общ}}$, что обычно и наблюдается на практике, или при $\nu_2 = \nu_3$ выражение (I-28) упрощается:

$$L_C = L_B \frac{P_C}{P_{\text{общ}}}. \quad (\text{I-29})$$

Так как в системе поддерживается постоянное давление за счет постоянства скорости вводимого газа-реагента, то

$$P_{\text{общ}} = P_{B(\text{исх})}, \quad (\text{I-30})$$

где $P_{B(\text{исх})}$ — давление газа-реагента, вводимого в систему. Подставляя соотношение вида (I-29) для L_C^I и L_C^{II} в уравнение (I-23) и используя выражение (I-30), будем иметь

$$\tau_A = L_B \frac{\nu_1}{\nu_3} \cdot \frac{P_C^I - P_C^{II}}{P_{B(\text{исх})}}. \quad (\text{I-31})$$

Из уравнения (I-31) видно, что скорость переноса вещества А прямо пропорциональна относительной разности парциальных давлений пара продукта реакции в первой и второй зонах. Более строгое выражение для скорости переноса может быть получено подстановкой значений L_C из уравнения (I-28) в уравнение (I-23).

При переносе вещества из одной зоны в другую оно будет освобождаться от примесей. Одни примеси менее

охотно образуют летучие продукты с реагентом В и концентрируются в остатке, другие примеси с реагентом В могут давать более устойчивые продукты, чем основное вещество, и поэтому будут выноситься потоком газа-реагента из прибора. Оценим величину разделительного эффекта.

Пусть одновременно с реакцией (I-1a) протекает параллельная ей реакция (I-1б). Скорость переноса вещества А' из первой зоны во вторую должна, по аналогии с уравнением (I-31), выражаться соотношением

$$\tau_{A'} = L_B \frac{\nu_1'}{\nu_3'} \cdot \frac{P_{C'}^I - P_{C'}^{II}}{P_{B(\text{исх})}}, \quad (I-32)$$

в котором $P_{C'}^I$ и $P_{C'}^{II}$ — давление пара вещества С' в первой и второй зонах. Мольная доля x^* примеси в продуктах, выпадающих в данный момент во второй зоне, может быть вычислена из соотношения

$$\frac{\tau_{A'}}{\tau_A} = \frac{\nu_1' \nu_3}{\nu_3' \nu_1} \cdot \frac{P_{C'}^I - P_{C'}^{II}}{P_C^I - P_C^{II}} = \frac{x^*}{1 - x^*} \simeq x^*. \quad (I-33)$$

Если в системе достигается равновесие, то P_C и $P_{C'}$ могут быть выражены через константы равновесия реакций (I-1a) и (I-1б). Как и выше, ограничимся рассмотрением довольно часто встречающегося на практике случая, когда $P_C \ll P_{\text{общ}}$ и $P_{C'} \ll P_{\text{общ}}$. В соответствии с выражением (I-30) величину $P_{B(\text{исх})}$ в системе при этом можно считать постоянной. С учетом последнего, полагая, что конденсированная фаза гетерогенна и не обладает сколько-нибудь заметной упругостью пара, имеем

$$K_P = P_C^{\nu_3} \text{ и } K_P' = P_{C'}^{\nu_3'}.$$

Подстановка значений P_C и $P_{C'}$ из этих равенств в выражение (I-33) дает:

$$x^* = \frac{\nu_1' \nu_3}{\nu_1 \nu_3'} \cdot \frac{(K_P')^{1/\nu_3'} - (K_P')^{1/\nu_3}}{(K_P^I)^{1/\nu_3} - (K_P^{II})^{1/\nu_3}}. \quad (I-34)$$

Из уравнения (I-34) можно сделать довольно неожиданный вывод о том, что при рассматриваемых условиях концентрация примеси в продукте не зависит от концентрации ее в исходном веществе.

Для того чтобы перенос осуществлялся с заметной скоростью, подбирают такие условия, чтобы $K_P^I \gg K_P^{II}$; тогда уравнение (I-34) упрощается:

$$x^* = \frac{\gamma_1' \gamma_3}{\gamma_3' \gamma_1} \cdot \frac{(K_P^I)^{1/\gamma_3'}}{(K_P^I)^{1/\gamma_3}}. \quad (I-35)$$

Если конденсированная фаза является жидкостью и обладает высокой скоростью выравнивания концентрации, то парциальные давления паров примеси и очищаемого вещества будут определяться соотношениями

$$P_A = P_A^0 x \gamma_2 \quad \text{и} \quad P_A = P_A^0 (1-x) \gamma_1,$$

в которых x — мольная доля примеси; γ_2, γ_1 — коэффициенты активности примеси и основного вещества.

Если снова принять, что $P_C \ll P_{\text{общ}}$, $P_C \ll P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{В(исх)}} = \text{const}$, то выражения для констант равновесия будут иметь следующий вид:

$$K_P' = \frac{P_C^{\gamma_3'}}{(P_A^0 x \gamma_2)^{\gamma_1'}}.$$

$$K_P = \frac{P_C^{\gamma_3}}{[P_A^0 (1-x) \gamma_1]^{\gamma_1}}. \quad (I-36)$$

Подстановка соотношений (I-36) в (I-33) дает

$$x^* = \frac{\gamma_1' \gamma_3}{\gamma_3' \gamma_1} \cdot \frac{(K_P^I)^{1/\gamma_3'} (P_A^0 x \gamma_2)_I^{\gamma_1'/\gamma_3} - (K_P^{II})^{1/\gamma_3'} (P_A^0 x \gamma_2)_{II}^{\gamma_1'/\gamma_3}}{(K_P^I)^{1/\gamma_3} (P_A^0 \gamma_1)_I^{\gamma_1/\gamma_3} - (K_P^{II})^{1/\gamma_3} (P_A^0 \gamma_1)_{II}^{\gamma_1/\gamma_3}}. \quad (I-37)$$

Из уравнения (I-37) следует, что в рассматриваемом случае концентрация примеси в продукте зависит от ее содержания в исходном веществе. Когда $K_P^I \gg K_P^{II}$, то уравнение (I-37) упрощается:

$$x^* = \frac{\gamma_1' \gamma_3}{\gamma_3' \gamma_1} \cdot \frac{(K_P^I)^{1/\gamma_3'} (P_A^0 x \gamma_2)_I^{\gamma_1'/\gamma_3}}{(K_P^I)^{1/\gamma_3} (P_A^0 \gamma_1)_I^{\gamma_1/\gamma_3}}. \quad (I-38)$$

Для большей наглядности оценки эффекта очистки примем, что стехиометрические коэффициенты в уравнениях протекающих химических реакций равны единице и что

конденсированная фаза представляет собой идеальный раствор. Тогда из (I-38) имеем

$$\alpha = x^*/x = \frac{P_A^0}{P_A^0} \cdot \frac{K_P^{II}}{K_P^I} \quad (I-39)$$

Как можно заметить, уравнение (I-39) несколько отличается от уравнения (I-7). Уравнения (I-34) и (I-37) характеризуют предельные случаи. Реальные же процессы занимают промежуточное положение.

2. Перенос вещества молекулярной диффузией

В этом случае транспортная реакция осуществляется в замкнутом сосуде (рис. 4).

Перенос вещества из одной зоны в другую происходит за счет диффузии. Преимущество этого варианта метода транспортных реакций состоит в отсутствии необходимости введения в систему больших количеств реагента В и включения в схему насоса для перекачки реагента из одной зоны в другую.

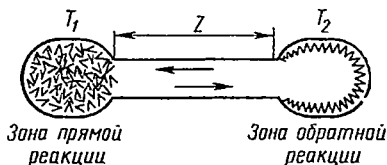


Рис. 4. Схема установки для переноса вещества из холодной зоны в горячую посредством молекулярной диффузии ($T_2 > T_1$)

Скорость переноса вещества C из зоны прямой реакции в зону обратной реакции определяется скоростью его диффузии, которая, в соответствии с законом Фика, характеризуется соотношением

$$\tau_c = D_C S \frac{dC_C}{dZ}, \quad (I-40)$$

где τ_c — скорость переноса вещества C , моль/сек; D_C — коэффициент взаимной диффузии для смеси ($C+B$), см²/сек; S — площадь поперечного сечения трубки, см²; Z — координата вдоль длины трубки.

Без большой погрешности можно принять, что

$$\frac{dC_C}{dZ} \simeq \frac{\Delta C_C}{\Delta Z} = \frac{C_C^I - C_C^{II}}{Z_k},$$

где Z_k — длина диффузионного участка (длина трубки, соединяющей первую и вторую зоны). Используя это соотношение и заменяя концентрации на давления, из (I-40) получим

$$\tau_c \simeq \frac{D_C S}{Z_k R T} (P_C^I - P_C^{II}), \quad (I-41)$$

где T — средняя температура диффузионного участка. В соответствии с выражением (I-41) скорость переноса вещества А будет определяться соотношением

$$\tau_A = \frac{\nu_1}{\nu_3} \cdot \frac{D_C S}{Z_k R T} (P_C^I - P_C^{II}) = \frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot \frac{D_C S C_{\text{общ}}}{Z_k P_{\text{общ}}} (P_C^I - P_C^{II}), \quad (I-42)$$

где $C_{\text{общ}}$ — суммарная концентрация газа, *моль/см³*. Составив уравнение (I-42) для скорости переноса примеси и, используя соотношение

$$\frac{\tau_{A'}}{\tau_A} = \frac{x^*}{1 - x^*} \simeq x^*,$$

имеем

$$x^* = \frac{\nu_1' \nu_3}{\nu_3' \nu_1} \cdot \frac{D_{C'}}{D_C} \cdot \frac{P_{C'}^I - P_{C'}^{II}}{P_C^I - P_C^{II}}. \quad (I-43)$$

Это уравнение отличается от соответствующего выражения для «метода потока» [уравнение (I-33)] только множителем $D_{C'}/D_C$, который близок к единице, так как диффузия не является чисто молекулярной, а в значительной степени является конвективной. P_C и $P_{C'}$ в уравнении (I-43) могут быть заменены на K_P и $K_{P'}$ так же, как это было сделано для «метода потока». При этом получается выражение

$$x = \frac{D_{C'} \nu_1' \nu_3}{D_C \nu_3' \nu_1} \cdot \frac{(K_P^I)^{1/\nu_3} - (K_P^{II})^{1/\nu_3}}{(K_P^I)^{1/\nu_3} - (K_P^{II})^{1/\nu_3}}. \quad (I-44)$$

Если реакция экзотермична, то $K_P^{II} < K_P^I$, и, как уже отмечалось, транспорт вещества будет направлен из холодной зоны в горячую. Могут быть и такие случаи, когда транспорт одного вещества направлен в одну сторону, а другого — в противоположную. Например, хром и теллу-

рид хрома (2) в атмосфере пода переносятся в противоположных направлениях (рис. 5) вследствие протекания реакций:

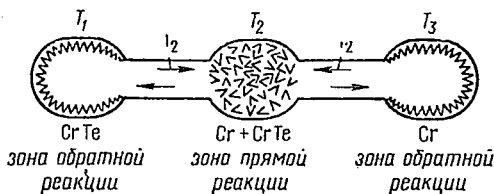
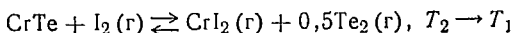
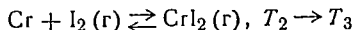


Рис. 5. Схема установки для одновременного проведения двух транспортных реакций ($T_1 < T_2 < T_3$)

3. Перенос вещества посредством конвекции

— Перенос вещества из одной зоны в другую при осуществлении химических транспортных реакций может быть увеличен за счет конвекции. Если ампулу с очищаемым веществом и газом-реагентом (например, ампулу, схематично изображенную на рис. 4) расположить наклонно, чтобы горячий конец ампулы был обращен книзу, то в ампуле возникнут конвекционные потоки газа-реагента и продуктов реакции. Эффект конвекции может значительно повысить скорость процесса массопереноса. Для того чтобы оценить выход транспортной реакции за счет перемещения газообразных веществ путем конвекции, рассмотрим устройство, изображенное на рис. 6. Устройство представляет собой трубку длиной Z и радиусом r , которая находится при температуре T_1 , за исключением отрезка длиной Z_{T_2} ; последний нагрет до температуры T_2 ($T_2 > T_1$). Пусть трубка заполнена газом. Разница в давлениях, а следовательно, и в плотностях газа, находящегося в различ-

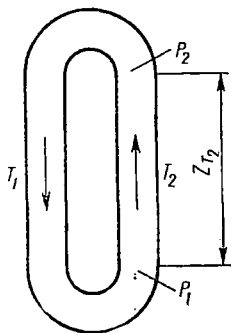


Рис. 6. Схема установки для переноса вещества из холодной зоны в горячую посредством конвекции

ных температурных зонах, и вызывает конвекционное движение газа.

Объемная скорость $L_{об}$ прохождения газа через трубку длиной Z и радиусом r , вследствие разницы в давлениях на концах трубки, определяется известным соотношением Пуазейля:

$$L_{об} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta Z}, \quad (I-45)$$

в котором η — вязкость газа, $г/см \cdot сек$;

$$\Delta P = \frac{m_1 - m_2}{\pi r^2} 981 \text{ дин/см}^2,$$

где m_2 — масса газа в «горячей» части трубки при $T = T_2$; m_1 — масса газа в таком же объеме при $T = T_1$. Можно показать, что

$$m_1 - m_2 = \frac{Z_{T_2} \pi r^2 P M}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (I-46)$$

где Z_T — длина «горячей» части трубки; M — молекулярный вес газа; P — среднее значение общего давления.

Комбинируем уравнение (I-45) и (I-46):

$$L_{об} = \frac{\pi r^4 Z_{T_2} P M \cdot 981}{8 \eta Z}$$

или

$$L_{об} = \frac{4,7 r^4 Z_{T_2} P M}{\eta Z} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (I-47)$$

($L_{об}$ и η относятся к температуре T_1). Обозначив, как обычно, скорость поступления газа-реагента в горячую зону через L_B , имеем

$$L_B = \rho_B L_{об}, \quad (I-48)$$

где $\rho_B = \frac{P_{B(исх)}}{RT_1}$ — плотность газа, $моль/см^3$. Подставим соотношение (I-48) в выражение (I-47):

$$L_B = P_{B(исх)}^2 \left[\frac{4,7 Z_{T_2} r^4 M_B}{\eta Z R T_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (I-49)$$

Из (I-49) с учетом (I-31) следует:

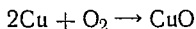
$$\tau_A \approx \frac{\nu_1}{\nu_3} P_{B(\text{исх})} (P_C^I - P_C^{II}) \left[\frac{4,7Z T_2 r^4 M_B}{\eta ZRT_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (I-50)$$

Сравнивая (I-50) и (I-42) и учитывая соотношение (I-30), можно видеть, что если в методе диффузии скорость процесса переноса обратно пропорциональна давлению газа-реагента, то в методе конвекции она прямо пропорциональна $P_{B(\text{исх})}$. Поэтому диффузионный метод целесообразно осуществлять при низких давлениях газовой фазы, а метод конвекции — при повышенных. Разделительный эффект в методе конвекции в общем такой же, как и в методе потока, а вероятность загрязнения очищаемого вещества примесями, содержащимися в газе-реагенте, меньше.

Методу химических транспортных реакций присущи те же недостатки, что и другим химическим методам. Он представляет собой одноступенчатый процесс разделения и поэтому эффективен только при отделении примесей, существенно отличающихся по свойствам от основного вещества. Важным преимуществом этого метода является то, что при его осуществлении процесс очистки обычно проводится в замкнутом объеме, что резко снижает возможность загрязнения очищаемого вещества окружающей средой.

§ 4. Сравнительная характеристика химических и физико-химических методов очистки веществ

Как было уже показано, химические методы очистки веществ обладают большими возможностями. Рассмотрим еще такой пример. Если пропускать смесь азота и кислорода через нагреваемую до некоторой определенной температуры трубку, заполненную свежевостановленной медью, то в результате протекания химической реакции



кислород будет связываться медью и задерживаться в колонне. Таким образом можно достичь глубокой степени очистки азота от кислорода. Если ту же смесь азота с кислородом пропускать через трубку, заполненную каким-нибудь адсорбентом, например активированным углем, то будет также наблюдаться разделение газовой смеси вследствие различной сорбируемости азота и кис-

лорода. Но в этом случае разделение оказывается менее эффективным, чем при применении трубки с медью. В первом случае разделение основано на различии в химических силах, действующих между атомами меди и кислорода, меди и азота. Во втором случае — на различии в силах межмолекулярного взаимодействия между углем и кислородом, углем и азотом. Силы межмолекулярного взаимодействия значительно слабее химических. Различие в энергии взаимодействия молекул азота и кислорода с адсорбентом намного меньше, чем в энергии химического взаимодействия азота и кислорода с медью. Поэтому эффект разделения смеси азота с кислородом в адсорбционном процессе, который относится к физико-химическим, будет существенно ниже, чем в реакции их химического взаимодействия с медью. Однако несмотря на то, что элементарный разделительный эффект, происходящий в физико-химических процессах, обычно невелик, последние широко используются для глубокой очистки веществ. Это объясняется следующими причинами:

1. Не всегда удается подобрать химическую реакцию, с помощью которой можно было бы эффективно очистить данное вещество, так как химические методы не пригодны для очистки веществ от примесей с близкими к основному веществу свойствами. Это обусловлено тем, что до настоящего времени еще не разработаны схемы многоступенчатых процессов глубокой очистки веществ с помощью химических реакций. Существующие многоступенчатые химические методы разделения смесей (экстракция, метод химобмена при разделении изотопов и др.) всегда сопровождаются загрязнением выделяемого вещества химическими реагентами, т. е. при их использовании глубокой очистки веществ не происходит.

2. Физико-химические методы разделения смесей не требуют химических реагентов для своего осуществления. Поэтому они, в конечном итоге, являются менее энергоемкими, чем химические методы, особенно если учесть, что при осуществлении последних почти всегда возникает проблема отделения очищаемого вещества от продуктов реакции.

3. Физико-химические процессы, в отличие от химических реакций, сравнительно просто осуществлять с использованием принципа противотока. Это позволяет многократно умножить разделительный эффект и тем самым достигать требуемой глубины очистки.

Г Л А В А II

ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

К дистилляционным методам относятся: простая перегонка, ректификация и молекулярная дистилляция. Эти методы основаны на использовании различия в составах жидкости и испаряющегося с ее поверхности пара. Это различие можно охарактеризовать величиной относительной летучести интересующего компонента, называемой в этом случае обычно *коэффициентом разделения*.

§ 1. Коэффициент разделения

Понятием «коэффициент разделения» мы уже пользовались при рассмотрении химических методов глубокой очистки веществ. Применительно к системе жидкость — пар, обозначая через x мольную долю редкого (примесного) компонента в жидкости, а через y — мольную долю этого же компонента в равновесном с жидкостью паре, соответственно будем иметь:

$$\alpha = \frac{x}{1-x} : \frac{y}{1-y}. \quad (\text{II-1})$$

При этом принципиально не важно, какую из фаз считать в качестве первой; выражение вида (II-1) обычно составляется таким образом, чтобы величина коэффициента разделения α была больше единицы.

Величина коэффициента разделения α является важнейшей характеристикой однократного, элементарного процесса разделения. Из соотношения (II-1) видно, что если $\alpha=1$, то разделения смеси не происходит, т. е. состав обеих равновесных фаз будет одинаков. Чем больше α отличается от единицы, тем больше эффект разделения. Поэтому в теории процессов разделения часто пользуются величиной

$$\varepsilon = \alpha - 1, \quad (\text{II-2})$$

называемой *коэффициентом обогащения*. В химических методах разделения обычно всегда $\alpha \gg 1$ и с достаточной точностью можно принимать, что $\varepsilon \approx \alpha$. Поэтому понятие о коэффициенте обогащения используется лишь в теории физико-химических процессов разделения, в которых величина α иногда мало отличается от единицы.

Коэффициент разделения в общем случае зависит от температуры проведения процесса, а также от природы и состава разделяемой смеси. При глубокой очистке веществ, когда суммарное содержание примесей в очищаемом веществе незначительно по сравнению с содержанием основного компонента ($\sum_i x_i \ll 1$ и $\sum_i y_i \ll 1$), взаимным влиянием примесей можно пренебречь. Следовательно, многокомпонентную смесь, каковой, как уже отмечалось, является каждое очищаемое вещество, можно рассматривать как бинарную, состоящую из основного компонента и данной примеси, с характерным для глубокой очистки соотношением

$$x \ll 1 \text{ и } y \ll 1, \quad (\text{II-3})$$

которое характеризует очень разбавленные растворы (твердые, жидкие, газообразные). При выполнении условия (II-3) можно полагать также, что коэффициент разделения смеси основной компонент — примесь не будет зависеть от ее состава и при заданной температуре проведения процесса будет являться постоянной величиной.

Использование условия (II-3) и принятие допущения о постоянстве величины коэффициента разделения α для данной смеси основное вещество — примесь существенно упрощает многие расчеты по оценке эффекта глубокой очистки веществ. С учетом условия (II-3) выражение (II-1) запишется в виде

$$\alpha = x/y. \quad (\text{II-4})$$

Соотношение (II-4) характеризует процесс разделения, когда примесь концентрируется в жидкой фазе. В том случае, когда жидкая фаза обедняется примесью, коэффициент разделения будем выражать следующим соотношением:

$$\alpha = y/x. \quad (\text{II-5})$$

Использование уравнения (II-4) или (II-5) в расчетах определяется схемой проведения процесса разделения.

Знание величины коэффициента разделения необходимо в каждом конкретном случае очистки для оценки

эффективности используемого метода, для выбора рациональной схемы и режима процесса, для оценки размеров разделительной аппаратуры и т. д.

§ 2. Методы определения коэффициента разделения

Существует несколько методов определения коэффициента разделения.

1. Метод испарения небольших количеств раствора

Если в распоряжении экспериментатора имеется метод анализа, не требующий больших количеств исследуемого вещества, то коэффициент разделения можно определить наиболее простым способом: путем отгонки в равновесных условиях небольшого объема пара от большого объема раствора. При этом принимается, что при испарении небольшой части раствора состав жидкой фазы практически не изменяется. Аналогично можно считать, что в процессе такого испарения не изменяется и первоначальный состав пара. Анализируя составы раствора и конденсированного пара, по уравнению (II-4) или (II-5) определяется коэффициент разделения.

2. Определение коэффициента разделения на приборе однократного испарения (на приборе в одну теоретическую ступень)

Этот метод является более точным, чем первый. Если испарить некоторое количество раствора и образующийся пар привести в термодинамическое равновесие с оставшимся раствором, то, проведя анализ равновесных составов паровой и жидкой фаз, с помощью уравнения (II-4) или (II-5) можно определить величину α . Для того чтобы пар находился в равновесии с жидкой фазой, испарение проводят в специальных аппаратах, называемых приборами эффективностью в одну теоретическую ступень (теоретическую тарелку). В литературе описано большое количество конструкций таких приборов. Схема одного из них приведена на рис. 7. Пар, образующий при кипении жидкости в кубе *A*, конденсируется в холодильнике *C* и стекает в приемник конденсата *B*, откуда снова

поступает в куб *A*. Температура стенок паровой трубки *b* поддерживается при температуре кипения жидкости во избежание частичной конденсации пара на стенках трубки и связанного с этим дополнительного разделения компонентов смеси. Через некоторое время конденсат в приемнике *B* будет иметь состав, соответствующий составу пара, равновесного с жидкостью в кубе *A*.

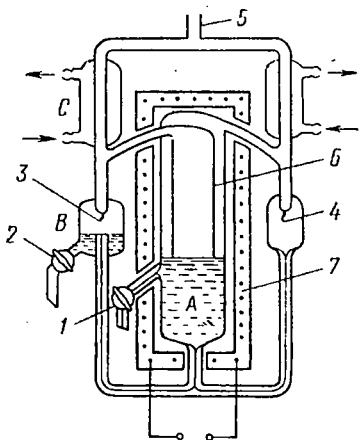


Рис. 7. Схема прибора эффективности в одну теоретическую ступень:

A — куб; *B* — приемник конденсата; *C* — конденсатор; *1* — кран для отбора проб из куба; *2* — кран для отбора проб из приемника; *3*, *4* — счетчик капель; *5* — трубка для соединения с маностатом или атмосферой; *6* — внутренняя трубка; *7* — термостат

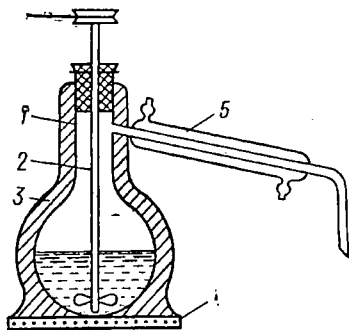


Рис. 8. Схема прибора для равновесной перегонки — релеевской дистилляции:

1 — перегонная колба; *2* — мешалка; *3* — теплоизоляция; *4* — нагреватель; *5* — холодильник

3. Метод релеевской дистилляции

Схема установки приведена на рис. 8. При частичном испарении жидкой смеси макрокомпонент — микрокомпонент (примесь) остающаяся жидкость будет обогащаться высококипящим компонентом. Обозначим через *N* общее число молей жидкой смеси в некоторый момент процесса испарения, мольная доля примеси в которой равна *x*. Если *dN* молей раствора переходит в пар, то содержание примеси в образовавшемся паре будет равно *y dN*, где *y* — мольная доля примеси в паре. В результате испарения количество раствора будет уменьшаться и также будет изменяться его состав. Поэтому можно записать, что

$$d(Nx) = ydN. \quad (II-6)$$

Пусть примесью является высококипящий компонент. Тогда, подставляя соотношение (II-4) в выражение

(II-6), имеем

$$xdN + Ndx = \frac{x}{a} dN \quad (\text{II-7})$$

или, после разделения переменных,

$$\frac{dx}{x} = - \frac{a-1}{a} \cdot \frac{dN}{N}. \quad (\text{II-8})$$

Произведя в (II-8) интегрирование и определяя постоянную интегрирования из условия, что $x=x_0$ при $N=N_0$, получим

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{N_0}{N} \right)^{\frac{a-1}{a}} \quad \text{или} \quad \frac{x}{x_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{a-1}{a}}, \quad (\text{II-9})$$

так как для разбавленных растворов можно полагать, что $N_0/N = V_0/V$, где V_0 — объем жидкости до испарения; V — объем жидкости в перегонной колбе в заданный момент испарения. Уравнение (II-9) связывает изменение концентрации раствора с изменением его количества вследствие испарения. Это уравнение называется *формулой Релея*, так как впервые аналогичное соотношение было получено Релеем еще в 1896 г. при разделении смеси идеальных газов путем диффузии через пористую перегородку. Определив концентрацию примеси в растворе в начале и конце испарения, с помощью уравнения (II-9) можно определить коэффициент разделения a . С большей точностью величина a может быть найдена графическим путем из наклона прямой линии в координатах $\lg x/x_0 \sim \lg V_0/V$.

Формула Релея справедлива при следующих условиях:

- а) состав жидкости должен быть одинаков во всем объеме в любой момент испарения;
- б) между жидкостью и паром во время испарения должно иметь место термодинамическое равновесие.

Первое условие осуществляется путем достаточно интенсивного перемешивания раствора (например, с помощью мешалки). Второе — применением очень медленного испарения. Такой процесс испарения в целом получил название *релеевский дистилляции*. Максимальное значение скорости испарения, допустимое при определении a релеевской дистилляцией, можно оценить следующим образом. В случае высокого вакуума скорость испарения

вещества можно охарактеризовать уравнением Лэнгмюра:

$$L_{\text{исп}}^0 = \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (\text{II-10})$$

где $L_{\text{исп}}^0$ — скорость испарения, *моль/см²·сек*; P — давление насыщенного пара над поверхностью испарения, *дин/см²*, при температуре $T^\circ \text{К}$; M — молекулярный вес вещества; $R = 8,3 \cdot 10^7$ *эрг/моль·град* — газовая постоянная. В рассматриваемом же случае релеевской дистилляции, когда жидкость испаряется в атмосфере собственного пара, находящегося под давлением P , меньшим, чем равновесное давление P^* , соответствующее температуре жидкости, можно записать

$$L_{\text{исп}} = \xi \frac{P^* - P}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (\text{II-11})$$

где $L_{\text{исп}}$ — фактическая скорость испарения, измеряемая количеством дистиллята в единицу времени; ξ — поправочный коэффициент, называемый коэффициентом аккомодации; он учитывает долю сконденсированного в виде дистиллята пара от всего количества пара, образующегося в единицу времени.

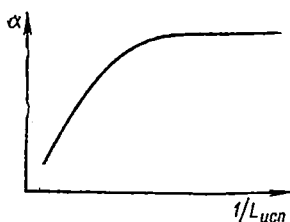


Рис. 9. Зависимость коэффициента разделения от скорости испарения жидкости

Таким образом, как следует из уравнения (II-11), максимальная скорость испарения зависит от величины допустимого расхождения между равновесным давлением P^* и давлением пара P при

данных условиях испарения, от температуры процесса и молекулярного веса испаряемого вещества. При больших значениях α допустимое расхождение между P^* и P может быть значительно больше, чем при значениях α , близких к единице. Ввиду того, что в уравнение (II-11) входит весьма неопределенная величина ξ — коэффициент аккомодации, — допустимую скорость испарения находят не вычислением ее по уравнению (II-11), а экспериментально, путем определения зависимости величины коэффициента разделения от скорости испарения (скоро-

сти конденсации) (рис. 9). Рабочая скорость должна выбираться в области, где дальнейшее уменьшение скорости испарения не вызывает изменения величины коэффициента разделения.

Метод релеевской дистилляции позволяет с удовлетворительной точностью определять даже небольшие значения α . Действительно, если отношение V_0/V объемов жидкости в начале и в конце испарения в уравнении (II-9) достаточно велико, то величина x/x_0 будет заметно отличаться от единицы даже при малых величинах α и может быть определена с достаточной точностью.

В том случае, когда примесью является низкокипящий компонент, определение величины α из результатов опыта целесообразно производить с помощью видоизмененной формулы Релея

$$\frac{x}{x_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\alpha-1}, \quad (\text{II-12})$$

которая вытекает из соотношений (II-6) и (II-5), или из формулы (II-9), если в последней взять обратную величину коэффициента разделения.

Рассмотренные методы определения коэффициента разделения обычно применяются тогда, когда требуется предварительно знание конкретной величины α для той или иной выбранной системы, например, перед опытами по ректификационной очистке веществ. С другой стороны коэффициент разделения в некоторых случаях может быть определен и косвенным путем из результатов опытов по ректификации. Точность таких определений обычно невелика, так как она обусловлена достоверностью аналитических соотношений, характеризующих взаимосвязь величины α с эффектом разделения, который достигается в процессе ректификации в тех или иных условиях (стационарное или нестационарное состояние, отборный или безотборный режим). Методы таких косвенных определений α будут рассмотрены в разделе, посвященном ректификации.

Значительный интерес представляют также методы теоретической оценки величины коэффициента разделения, в основе которых лежат те или иные положения молекулярной теории растворов. Эти методы в настоящее время успешно развиваются и можно ожидать, что в перспективе в ряде случаев они смогут успешно конкурировать с экспериментальными методами.

Перейдем теперь к рассмотрению основных дистилляционных методов очистки веществ.

§ 3. Простая перегонка

Как метод очистки простая перегонка обычно оформляется аналогично релеевской дистилляции; релеевская дистилляция (равновесная перегонка) представляет собой по существу идеальный вариант простой перегонки (см. рис. 8).

Если коэффициент обогащения велик, то при испарении раствора первые порции конденсата (дистиллята) в значительной степени будут освобождены от высококипящего компонента. Этот компонент, следовательно, будет концентрироваться в остатке, т. е. в той части раствора, которая остается в перегонной колбе (кубе). Такая *простая перегонка* позволяет разделить смесь на фракции, состоящие в основном из индивидуальных веществ. В соответствии с этим при разделении обычных смесей можно получить несколько фракций, заметно отличающихся по своему составу; поэтому в этом случае иногда применяют термин «фракционированная перегонка». Необходимо, однако, отметить, что последний термин чаще используется как синоним другого дистилляционного метода — ректификации.

Достоинством метода простой перегонки является, как видно из рис. 8, простота его осуществления. Примером очистки рассматриваемым методом может служить дистилляция воды. Соли, содержащиеся в воде, температура кипения которых обычно велика, в процессе дистилляции будут концентрироваться в жидкости, остающейся в перегонной колбе. В дистилляте же содержание солей будет ничтожно малым. Вследствие простоты аппаратного оформления перегонка применяется для очистки веществ с высокой температурой кипения: металлов, солей и т. д., когда изготовление и эксплуатация более сложной аппаратуры для осуществления других методов очистки сталкиваются со значительными трудностями. Простая перегонка иногда используется и для очистки термостойких или нестойких по отношению к воздуху веществ. В этих случаях процесс перегонки обычно проводят при пониженном давлении (перегонка под вакуумом) с целью снижения температуры кипения очищаемого вещества или для удаления воздуха из системы.

Исходя из аналогии простой перегонки с релеевской дистилляцией, содержание примеси в остатке в перегонной колбе можно оценить по формулам (II-9) или (II-12),

Для определения концентрации x_d примеси в отогнанной фракции можно принять, что в любой момент времени процесса перегонки образующийся пар непрерывно отводится из системы в виде дистиллята. Принимая во внимание это допущение, из формул (II-9) и (II-12) имеем

$$\frac{x_d}{x_0} = \frac{1 - (V/V_0)^{1/\alpha}}{1 - V/V_0}, \quad (\text{II-13})$$

когда примесью является высококипящий компонент, и соответственно

$$\frac{x_d}{x_0} = \frac{1 - (V/V_0)^\alpha}{1 - V/V_0}, \quad (\text{II-14})$$

когда примесью является низкокипящий компонент.

При использовании формул (II-9) и (II-12) — (II-14) для определения содержания примеси в остающейся или отогнанной фракциях необходимо, разумеется, предварительно знать величину α .

Применительно к глубокой очистке веществ простая перегонка может быть использована и в качестве предварительной стадии перед применением многоступенчатых процессов разделения. Для разделения смесей веществ с близкими температурами кипения простая перегонка малоэффективна.

§ 4. Ректификация

Процесс ректификации осуществляется в специальных аппаратах, называемых *ректификационными колоннами*. Схема колонны изображена на рис. 10. Пар, образующийся при кипении жидкости в кубе колонны А, поднимается вверх по колонне в конденсатор С. Конденсат стекает вниз по колонне в куб А. Таким образом в ректифицирующей части колонны В осуществляется противоток жидкости и пара; между жидкостью и паром протекает процесс массообмена, т. е. происходит межфазовое перераспределение компонентов. На концах колонны происходит обращение фаз: пар превращается в жидкость в конденсаторе, а жидкость — в пар в кубе колонны. Все это приводит к умножению элементарного акта разделения, наблюдаемого при обычном испарении жидкости. Чем теснее контакт между жидкостью и паром в ректифицирующей части, тем выше скорость процесса межфазового массообмена и выше эффект разделения в колонне.

Таким образом, ректификационная колонна эквивалентна, по даваемому ей результату, аппарату, состоящему из нескольких ступеней, в каждой из которых происходит разделение обычной перегонкой; причем ступени соединены таким образом, что дистиллят из первой ступени служит кубовой жидкостью для второй ступени и т. д. Следовательно, ректификация является многоступенчатым процессом разделения. В результате процесса ректификации нижекипящий компонент концентрируется в

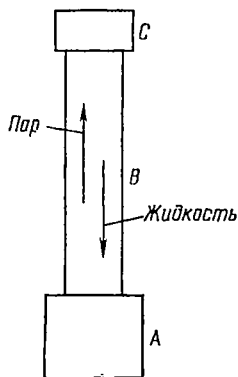


Рис. 10. Схема ректификационной колонны периодического действия:

А — куб (кипятиль-ник); В — ректификующая часть; С — конденсатор

верху колонны и в виде дистиллята (конденсата) может оттуда отбираться в качестве продукта. В этом случае в конденсаторе жидкость, образующаяся из поступающего пара, делится на две части. Одна, меньшая, часть отбирается как продукт, а другая, большая, часть возвращается в колонну в противоток пару в виде орошения — *флегмы*. Отношение скорости орошения к скорости отбора продукта называется *флегмовым числом*. Часто скорость отбора продукта характеризуют также величиной степени отбора, которая представляет собой долю потока, отводимого в качестве продукта. Нетрудно показать, что между этими двумя величинами имеется следующая взаимосвязь:

$$p = \frac{1}{\Phi + 1}, \quad (\text{II-15})$$

где p — степень отбора; Φ — флегмовое число.

Если продукт из колонны не отбирается, то $p=0$, а $\Phi=\infty$. При этом говорят, что колонна работает в безотборном режиме или при полной флегме (полном орошении).

При работе колонны в отборном режиме, т. е. при частичном орошении ($p>0$, $\Phi<\infty$), загруженная в куб колонны смесь, например в случае разделения обычных смесей, может быть разделена путем непрерывного отбора части дистиллята на несколько фракций с различными температурами кипения. В этом случае термин «ректификация» отождествляется с термином *фракционированная разгонка*. При этом, разумеется, в зависимости

от интересующего компонента нужным продуктом будет являться та или иная фракция.

В промышленных условиях ректификация осуществляется обычно в виде непрерывного процесса (рис. 11). Разделяемую смесь — питание — подают в среднюю часть колонны. Нижекипящие компоненты смеси концентрируются при этом в верхней части колонны, а вышекипящие — в нижней части. Местом ввода питания колонна делится на две секции. Секция, в которой концентрируется интересующий компонент, носит название *укрепляющей*. Другая секция называется *исчерпывающей*. С точки зрения теории ректификации каждую из этих секций можно рассматривать как отдельную колонну. Непрерывно действующие колонны иногда еще называются колоннами с *открытым циклом* (рис. 12).

Таким образом, при работе непрерывно действующей колонны исходная питающая смесь в принципе делится на две фракции: низкокипящую, которая частично отбирается из конденсатора колонны в виде дистиллята, и высококипящую, которая частично отбирается из куба колонны в виде кубовой жидкости. Применительно к случаю глубокой очистки одна из этих фракций и будет представлять собой интересующий продукт.

В лабораторной практике чаще применяются колонны *периодического действия*, т. е. колонны с *закрытым циклом работы*. Теория же ректификации развивалась в основном применительно к колоннам с открытым циклом. Эта теория справедлива и для колонн с закрытым циклом, обладающих «бесконечно» большим кубом (при этом соблюдается условие постоянства состава разделяемой смеси) и достаточно хорошо описывает работу колонн с кубом конечных размеров.

В литературе описано большое количество конструкций ректификационных колонн. В основном, помимо непрерывного или периодического характера работы, они отличаются друг от друга лишь контактным устройством

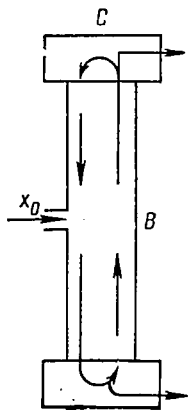


Рис. 11. Схема ректификационной колонны непрерывного действия:

А — куб (кипятильник); В — ректификационная часть;
С — конденсатор

и размерами. По характеру контакта между жидкостью и паром все ректификационные колонны можно разделить на три типа:

1. *Тарельчатые* — контакт между жидкостью и паром происходит скачкообразно на специальных, горизонтально установленных в различных сечениях колонны устройствах — «тарелках».

2. *Насадочные* — контакт между жидкостью и паром осуществляется непрерывно по всей высоте колонны — на «насадке».

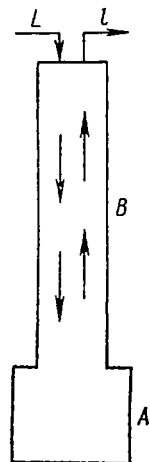


Рис. 12. Схема ректификационной колонны с открытым циклом

3. *Пленочные* — в колоннах этого типа жидкость стекает сверху вниз по внутренним стенкам в виде пленки постоянной толщины. Контакт между жидкостью и паром происходит на поверхности этой пленки непрерывно по всей высоте колонны.

На основании вышеизложенного в дальнейшем с целью простоты вывода аналитических соотношений будем рассматривать процесс, протекающий в *ректифицирующей* части одной секции непрерывно действующей колонны, исходя из следующей схемы (рис. 12):

1. Разделяемая бинарная смесь основное вещество — примесь имеет постоянный состав и со скоростью L непрерывно поступает в верхний конец ректификарующей части.

2. В нижнем конце ректификарующей части происходит обращение фаз. Образующийся пар в противоток со стекающей жидкостью поднимается со скоростью l вверх по колонне и отводится от нее.

3. В случае отборного режима часть потока жидкости при обращении фаз внизу ректификарующей части с определенной и постоянной скоростью отводится в качестве продукта.

С момента начала работы ректификационной колонны достигаемый в ней эффект разделения постепенно увеличивается до установления в колонне *стационарного состояния*. Применительно к рассматриваемой схеме при стационарном состоянии в колонне не происходит изменения составов жидкой и паровой фаз. Следовательно, отношение концентраций примеси в жидкости (или паре) внизу

и вверх ректифицирующей части будет при этом постоянной величиной. Этим отношением обычно и характеризуют *разделительную способность* ректификационной колонны, разумеется, при заданных условиях проведения процесса.

Исходя из задачи глубокой очистки веществ, анализ работы ректификационной колонны будем проводить для случая, когда содержание примеси (редкого компонента) в разделяемой бинарной смеси незначительно по сравнению с содержанием основного вещества, т. е. для случая разбавленных растворов. При этом можно принять, что такая бинарная смесь близка к идеальной, что скорости потоков жидкости и пара по высоте колонны не меняются, а количества жидкости и пара в ректифицирующей части постоянны.

§ 5. Тарельчатые колонны

В колоннах этого типа, как уже отмечалось, ректифицирующая часть содержит ряд чередующихся специальных устройств — тарелок для осуществления контакта между стекающей сверху жидкостью и идущим снизу паром. В практике используется много конструкций таких устройств. Схема действия одного из них — колпачковой тарелки — приведена на рис. 13.

Как видно из рис. 13, на каждой тарелке происходит перераспределение компонентов смеси между жидкостью и паром. Чем лучше условия контакта (адиабатичность, скорость потоков, количество жидкости на тарелке, время процесса и т. д.), тем ближе будет соотношение между составами жидкости и пара на тарелке к равновесному. В предельном случае это соотношение становится равновесным. Тарелка, соответствующая такому разделению, назы-

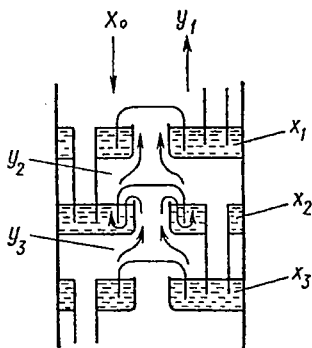


Рис. 13. Схема ректифицирующей части тарельчатой колонны:

x_0 — мольная доля примеси в исходной смеси, поступающей в колонну; x_1, x_2, x_3 — мольная доля примеси в жидкости на первой, второй и третьей тарелках соответственно; y_1, y_2, y_3 — мольная доля примеси в паре над первой, второй и третьей тарелками соответственно

вается теоретической тарелкой (ТТ), или теоретической ступенью (ТС).

1. Фактор разделения в стационарном состоянии и безотборном режиме

Составим уравнение материального баланса по редкому компоненту для отдельной тарелки колонны в соответствии с принятой схемой (рис. 13). Когда в колонне уже достигнуто стационарное состояние, т. е. когда изменения составов жидкости и пара на любой тарелке не происходит, то для первой тарелки (счет ведется сверху вниз)

$$Lx_0 = ly_1 + Px_p, \quad (II-16)$$

где L — скорость потока жидкости, *моль/см²·сек*; l — скорость потока пара, *моль/см²·сек*; P — скорость отбора продукта, *моль/см²·сек*; x_0 — мольная доля примеси в исходной смеси; y_1 — мольная доля примеси в паре, покидающем первую тарелку; x_p — мольная доля примеси в отбираемом продукте. Соответственно уравнение материального баланса для i -й тарелки будет иметь вид

$$Lx_{i-1} = ly_i + Px_p. \quad (II-17)$$

Из соотношения (II-16) следует, что в безотборном режиме ($P=0$ и, следовательно, $L=l$) $x_0=y_1$. Аналогично из (II-17) следует, что

$$x_{i-1} = y_i, \quad (II-18)$$

т. е. в стационарном состоянии и безотборном режиме работы колонны концентрация редкого компонента в жидкости, стекающей с $(i-1)$ -й тарелки, равна его концентрации в паре, поступающем с соседней, нижележащей i -й тарелки.

Так как при принятой схеме очистки примесь концентрируется в паровой фазе, то, отождествляя реальную тарелку в колонне с теоретической и исходя из определения теоретической тарелки, имеем

$$y_i/x_i = \alpha. \quad (II-19)$$

Подстановка (II-18) в (II-19) дает

$$x_{i-1}/x_i = \alpha. \quad (II-20)$$

Составляя n уравнений в виде (II-20) для $i=0, 1, 2, \dots, n$,

где n — число теоретических тарелок в ректифицирующей части колонны, и перемножая соответственно левые и правые части этих уравнений, получим

$$F_0 = x_n/x_0 = \alpha^{-n}. \quad (\text{II-21})$$

Соотношение (II-21) представляет собой видоизмененную применительно к глубокой очистке веществ форму широко известного уравнения Фенске; уравнение выведено независимо также Ундервудом.

Величина F_0 называется *фактором разделения в безотборном режиме*. Фактор разделения определяет разделительную способность колонны. Чем больше величина F_0 отличается от α , тем больше эффект разделения, достигаемый в ректификационной колонне, по сравнению с эффектом разделения при обычном испарении жидкости. Уравнение (II-21) наглядно отражает многоступенчатость процесса ректификации и большую ее эффективность по отношению к простой перегонке. В это уравнение входит величина n — число теоретических тарелок (ЧТТ). В действительности разделение, достигаемое на реальной тарелке, всегда меньше теоретического. Практически межфазовое разделение на реальных физических тарелках в колонне составляет лишь долю (50—70%) от того разделения, которое соответствует теоретической тарелке и характеризуется соотношением (II-19). Эта доля носит название *коэффициента полезного действия* (к.п.д.) тарелки. Из многочисленных литературных данных известно, что к.п.д. тарелок различных конструкций существенно отличаются друг от друга. Таким образом, для оценки разделительной способности тарельчатой колонны, помимо знания величины α и числа реальных тарелок в колонне, необходимо знать также и величину к.п.д. этих тарелок при выбранных условиях проведения процесса.

Уравнение (II-21) может быть использовано для приближенного определения величины α интересующей смеси. С этой целью вначале, с помощью разгонки стандартной смеси с известным значением коэффициента разделения, определяется ЧТТ колонны. Найдя значение F_0 , достигаемое при ректификации интересующей смеси на этой же колонне и при тех же условиях, т. е. положив, что величина ЧТТ данной колонны постоянна, можно по уравнению (II-21) вычислить значение α для этой смеси. Точность такого определения невелика, поскольку к.п.д. тарелки зависит от природы разделяемой смеси.

2. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения

Для колонны, работающей в отборном режиме, имеет место следующее уравнение баланса потоков:

$$L = l + P. \quad (\text{II-22})$$

Вводя величину степени отбора $p = P/L$ из соотношения (II-17) с учетом (II-22), получаем

$$x_{i-1} = (1 - p) y_i + p x_p. \quad (\text{II-23})$$

Уравнение вида (II-23) обычно называется *уравнением рабочей линии колонны*.

Положим, что и в отборном режиме для любой тарелки колонны будет справедливым выражение (II-19), которое запишем в виде

$$y_i = \alpha x_i = x_i + \varepsilon x_i. \quad (\text{II-24})$$

Подставляя (II-24) в (II-23), после некоторых преобразований будем иметь

$$x_{i-1} = x_i + \varepsilon c_p (x_i + d_p), \quad (\text{II-25})$$

где $c_p = 1 - p - \theta$, $d_p = \frac{\theta x_p}{c_p}$, $\theta = \frac{p}{\varepsilon}$.

Введем вспомогательную функцию

$$\varphi_i = x_i + d_p. \quad (\text{II-26})$$

Тогда

$$x_i = \varphi_i - d_p, \quad x_{i-1} = \varphi_{i-1} - d_p$$

и из уравнения (II-25) следует, что

$$\varphi_{i-1} = \varphi_i (1 + \varepsilon c_p). \quad (\text{II-27})$$

Составляя n уравнений вида (II-27) аналогично (II-21), получим

$$\varphi_n / \varphi_0 = (\alpha')^{-n}, \quad (\text{II-28})$$

где $\alpha' = 1 + \varepsilon c_p = \alpha (1 - p)$,

или, с учетом (II-26),

$$\frac{x_n + d_p}{x_0 + d_p} = [\alpha (1 - p)]^{-n}. \quad (\text{II-29})$$

После преобразований выражения (II-29) и, зная, что $x_p = x_n$, имеем

$$F = \frac{x_p}{x_0} = \frac{1 - \alpha\theta}{(1 - p)[\alpha(1 - p)]^n - \theta}, \quad (\text{II-30})$$

где F — фактор разделения в отборном режиме.

Так как из соотношения (II-21) следует, что $n = -\frac{\ln F_0}{\ln \alpha}$, то из (II-30) получаем

$$F = \frac{1 - \alpha\theta}{(1 - p)F_0^{\frac{\ln \{\alpha(1 - p)\}}{\ln \alpha}} - \theta}. \quad (\text{II-31})$$

Уравнение (II-31) характеризует влияние скорости отбора продукта на разделительную способность колонны. Чем больше величина p , тем меньше будет величина фактора разделения F при постоянстве остальных параметров процесса. Как следует из уравнения, для соответствующей оценки величины F при заданной степени отбора необходимо знать фактор разделения в безотборном режиме F_0 и коэффициент разделения α данной смеси. Численные расчеты по уравнению (II-31) показывают, что чем больше величина α , тем меньше влияет степень отбора p на величину фактора разделения, а чем больше значение F_0 , тем сильнее влияет изменение величины p на разделительную способность колонны.

Представляет интерес оценка максимального значения $p_{\text{макс}}$ для получения продукта состава x_p при исходном содержании примеси x_0 в разделяемой смеси. Эта оценка может быть произведена графически по наклону прямой, получающейся при построении рабочей линии [уравнение (II-23)] на диаграмме равновесия жидкость — пар данной бинарной системы в интервале концентраций от x_0 до x_p , а также аналитически. В последнем случае из уравнения рабочей линии имеем

$$x_0 = (1 - p_{\text{макс}}) y_1 + p_{\text{макс}} x_p, \quad (\text{II-32})$$

откуда

$$p_{\text{макс}} = \frac{y_1 - x_0}{y_1 - x_p}, \quad (\text{II-33})$$

где $p_{\text{макс}}$ — максимально допустимая степень отбора.

Как уже отмечалось, при анализе работы ректификационной колонны часто оперируют величиной флегмового числа. В соответствии с (II-33) из соотношения

(II-15) следует:

$$\Phi_{\text{мин}} = \frac{x_0 - x_p}{y_1 - x_0}. \quad (\text{II-34})$$

Величина $\Phi_{\text{мин}}$ также может быть найдена графическим путем.

Понятие *минимального флегмового числа* широко используется в технологических расчетах процесса ректификации. Обычно ректификационные колонны работают при флегмовом числе, несколько большем минимального:

$$\Phi_{\text{действ}} \simeq (1,4 \div 2) \Phi_{\text{мин}}.$$

Для приближенной оценки величин $\rho_{\text{макс}}$ и $\Phi_{\text{мин}}$ можно полагать, что $y_1 \simeq \alpha x_0$; последнее справедливо лишь в случае, если колонна содержит бесконечно большое ЧТТ. Тогда из соотношений (II-33) и (II-34)

$$\rho_{\text{макс}} \simeq \frac{x_0(\alpha - 1)}{\alpha x_0 - x_p}, \quad \Phi_{\text{мин}} \simeq \frac{x_0 - x_p}{x_0(\alpha - 1)}.$$

Для получения высоко чистых веществ требуются колонны с большим числом тарелок. При этом для изготовления колонны необходимо подбирать такой материал, который бы в заметной степени не загрязнял очищаемое вещество. В противном случае эффективность колонны будет резко падать, а увеличение ее длины с целью повышения разделительной способности не даст желаемого результата (см. § 9 этой главы).

§ 6. Насадочные колонны

В насадочных колоннах контакт между движущимися противотоком жидкостью и паром происходит на насадке, заполняющей весь объем ректифицирующей части (рис. 14). В качестве насадки используются фарфоровые или стеклянные кольца, отрезки металлической спирали и т. д. Использование насадки преследует цель увеличения площади взаимодействия жидкой и паровой фаз, что приводит к возрастанию эффекта разделения в колонне. При глубокой очистке веществ важную роль играет материал насадки, который может быть источником возможного загрязнения очищаемого вещества. В качестве материала насадки широко используется кварцевое стекло особой чистоты.

Один из путей анализа работы насадочных ректификационных колонн состоит в решении дифференциальных

уравнений, составленных на основе материального баланса разделяемой смеси. При составлении таких уравнений учитывается, что массообмен между жидкостью и паром имеет место по всей высоте колонны.

1. Понятие о движущей силе массообмена

Исходя из непрерывного характера процесса межфазового массообмена по высоте колонны, составим уравнение материального баланса по редкому компоненту (примеси) для единицы объема слоя насадки (рис. 15). Для случая, ког-

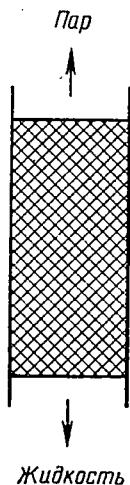


Рис. 14. Схема ректифирующей части насадочной колонны

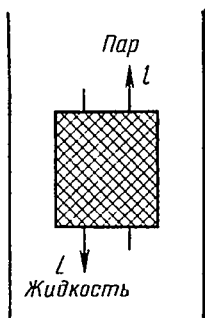


Рис. 15. Элемент объема насадочной колонны

да колонна работает в стационарном состоянии, т. е. когда изменения концентрации примеси по высоте колонны со временем не происходит,

$$L \frac{dx}{dz} = v, \quad (\text{II-35})$$

где x — мольная доля примеси в жидкой фазе в некотором поперечном сечении слоя насадки; z — координата вдоль высоты колонны; v — скорость межфазового перехода примеси; количество примеси, переходящее из жидкой фазы в паровую (или, наоборот, из паровой фазы в жидкую) в единице объема колонны в единицу времени, $\text{моль/см}^3 \cdot \text{сек}$.

Скорость межфазового перехода компонентов в целом определяется механизмом массообмена и величиной поверхности раздела фаз. Скорость перехода примеси из одной фазы в другую зависит от величины отклонения системы жидкость — пар от равновесного состояния. Если паровая и жидкая фазы находятся в термодинамическом равновесии, то скорость перехода примеси (или основного вещества) из одной фазы в другую будет равна нулю. Отсюда вытекает, что чем больше система жидкость — пар отклоняется от равновесного состояния, тем выше в этой системе будет скорость перехода компонентов из одной фазы в другую (скорость массообмена)*.

Мерой отклонения системы от равновесия может служить разность между текущим и равновесным значениями химического потенциала какого-либо компонента в одной из фаз. Из вышензложенного следует, что когда эта разность равна нулю, то перераспределения компонентов между фазами происходить не будет. Следовательно, скорость массообмена можно охарактеризовать следующим соотношением:

$$v \sim \mu - \mu^*, \quad (II-36)$$

где v — скорость переноса интересующего компонента из одной фазы в другую; μ — текущее, а μ^* — равновесное значение химического потенциала этого компонента в одной из фаз. Линейная зависимость между v и $\mu - \mu^*$ соблюдается тем точнее, чем меньше величина $\mu - \mu^*$. Поэтому значения химического потенциала μ и μ^* в соотношении (II-36) целесообразно рассматривать применительно к основному компоненту, для которого разность $\mu - \mu^*$ всегда меньше, чем для примесного компонента; эту разность обычно относят к паровой фазе.

Химический потенциал основного компонента в паровой фазе связан с концентрацией последнего известным уравнением

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(1 - y) \quad (II-37)$$

и

$$\mu^* = \mu_0 + RT \ln(1 - y^*), \quad (II-38)$$

* Следует помнить, что, например, сколько примесного компонента будет перенесено из паровой фазы в жидкость, столько же основного вещества перейдет из жидкой фазы в паровую, так как скорости потоков жидкой и паровой фаз в колонне принимаются постоянными.

где R — газовая постоянная; T — температура; y, y^* — текущая и равновесная концентрации примесного компонента в паровой фазе.

Так как скорость переноса примесного компонента равна по величине скорости переноса основного компонента, но противоположна по знаку, то, подставляя выражения (II-37) и (II-38) в соотношение (II-36), получим

$$v = -k'RT [\ln(1-y) - \ln(1-y^*)], \quad (\text{II-39})$$

где v — скорость переноса примеси; k' — коэффициент пропорциональности. В интересующем нас случае глубокой очистки $y \ll 1$ и $y^* \ll 1$. Поэтому, разлагая в ряд $\ln(1-y)$ и $\ln(1-y^*)$ по степеням y и y^* соответственно и отбрасывая члены второй и более высоких степеней, имеем:

$$\ln(1-y) \simeq -y \text{ и } \ln(1-y^*) \simeq -y^*.$$

С учетом этих соотношений из (II-39) следует, что

$$v = k(y - y^*), \quad (\text{II-40})$$

где $k = k'RT$. Постоянная k получила название *константы скорости массообмена*, или коэффициента массопередачи, а разность $y - y^*$ — *движущей силы массообмена*, или концентрационного напора.

В насадочной колонне в течение процесса ректификации жидкая фаза обычно распределена в виде тонкой пленки, обволакивающей поверхность элементов насадки. Массообмен при этом происходит на границе раздела пар — жидкая пленка. Так как можно считать, что в тонкой жидкой пленке однородность состава по толщине этой пленки устанавливается сравнительно быстро, то массообмен в целом будет определяться скоростью диффузии примесного компонента в паровом пространстве. В соответствии с этим величина k в уравнении (II-40) будет тем больше, чем больше удельная поверхность контакта фаз и чем выше скорость диффузии примесного компонента в паровой фазе. С другой стороны, диффузия в паре имеет турбулентный характер, поскольку пар проходит между элементами насадки по каналам различной формы и различных направлений. При возрастании линейной скорости парового потока турбулентность в паре увеличивается, вследствие чего может происходить изменение величины k и, следовательно, скорости массообмена.

Нетрудно заметить, что движущая сила процесса является выражением меры различия неравновесного и равновесного значений химического потенциала одного из компонентов смеси в одной из фаз. В силу сказанного движущая сила может быть выражена и через концентрации в жидкой фазе.

2. Фактор разделения в стационарном состоянии и безотборном режиме

Дифференциальное уравнение (II-35) материального баланса по примесному компоненту для элемента объема насадки колонны, работающей в стационарном состоянии, в соответствии с (II-40) и (II-5) будет иметь вид

$$L \frac{dx}{dz} = k(y - \alpha x). \quad (\text{II-41})$$

Концентрация y в уравнении (II-41) может быть выражена через концентрацию x с помощью уравнения рабочей линии, которое по форме аналогично соотношению (II-23), но ввиду непрерывности процесса массообмена в насадочной колонне запишется так:

$$x = (1 - p)y + px_p, \quad (\text{II-42})$$

где x и y означает соответственно концентрации примеси в жидкой и паровой фазах в некотором поперечном сечении колонны.

Для безотборного режима работы колонны ($p=0$) из выражения (II-42) следует, что $y=x$, т. е. составы жидкости и пара в одном и том же сечении колонны одинаковы и, следовательно, неравновесны. Последнее и является причиной наличия движущей силы процесса разделения, о которой говорилось выше. В соответствии с изложенным из уравнений (II-41) и (II-42) имеем

$$L \frac{dx}{dz} = k(x - \alpha x) \quad (\text{II-43})$$

или, разделяя переменные,

$$\frac{dx}{x} = - \frac{k(\alpha - 1)}{L} dz. \quad (\text{II-44})$$

В соответствии с принятой схемой процесса интегрируем

уравнение (II-44) при следующих граничных условиях:

$$\begin{aligned}x &= x_0 \quad \text{при } z = 0, \\x &= x_{z_k} \quad \text{при } z = z_k,\end{aligned}\tag{II-45}$$

где z_k — полная высота ректификающей части; x_{z_k} — концентрация примеси в жидкости в нижнем конце колонны.

В результате получаем

$$\ln \frac{x_{z_k}}{x_0} = - \frac{k(\alpha - 1) z_k}{L}$$

или

$$F_0 = \exp \left[- \frac{k(\alpha - 1) z_k}{L} \right],\tag{II-46}$$

где $F_0 = x_{z_k}/x_0$ — фактор разделения. Из уравнения (II-46) видно, что величина F_0^{-1} возрастает с увеличением длины колонны, коэффициента обогащения $\epsilon = \alpha - 1$, константы скорости массообмена k и уменьшается при увеличении скорости жидкого потока L . Из уравнения (II-46) следует также, что величина $-\ln F_0$ должна обратно пропорционально зависеть от L . Так как k зависит от степени турбулентности парового потока, то в действительности зависимость $-\ln F_0$ от L имеет более сложный характер, как это схематично изображено на рис. 16. На участке $б—в$ зависимость между $-\ln F_0$ и L соответствует уравнению (II-46), так как при небольших скоростях движения пара (заметим, что в рассматриваемом безотборном режиме $l=L$) степень турбулентности парового потока слабо зависит от его скорости. На участке $в—г$, соответствующем большим скоростям движения пара, имеет место резкое увеличение турбулентности парового потока, при этом величина k растет, что может привести к росту F_0 (при работе в так называемом «пенном режиме» или «режиме эмульгирования»). На участке $а—б$ происходит изменение удельной поверхности контакта фаз вследствие того, что при очень малой скорости жидкого потока

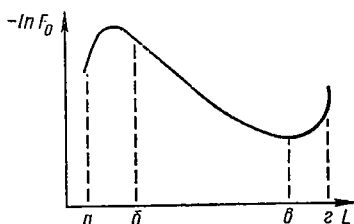


Рис. 16. Зависимость фактора разделения от скорости потока жидкости (нагрузки)

не вся поверхность насадки может быть смочена жидкостью. Следовательно, в этой области k также не является постоянной величиной, что приводит к изменению величины $-\ln F_0$.

Из соотношения (II-44) можно получить выражение для распределения примеси по высоте ректификационной части. Используя граничное условие $x=x_0$ при $z=0$ и интегрируя (II-44), получим

$$x = x_0 \exp \left[- \frac{k(\alpha - 1)z}{L} \right]$$

или, с учетом (II-46),

$$x = x_0 F_0^{z/z_k}. \quad (\text{II-47})$$

Таким образом, в логарифмических координатах распределение примеси по высоте колонны выражается уравнением прямой линии, что подтверждается и экспериментально. Путем анализа проб жидкости в различных сечениях по высоте колонны с помощью уравнения (II-47) можно определить величину F_0 или концентрацию примеси в жидкой фазе в нижнем конце колонны. К этому можно прибегнуть в том случае, когда для очистки используется высокоэффективная колонна и концентрация примеси в жидкой фазе на выходе из колонны может лежать ниже чувствительности используемого метода анализа.

3. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения

Фактор разделения, достигаемый в ректификационной колонне, как уже отмечалось при рассмотрении колонны тарельчатого типа, существенно зависит от того, с какой скоростью отбирается из колонны конечный продукт. Применительно к насадочной колонне количественная зависимость между скоростью отбора продукта и фактором разделения может быть получена следующим путем. Из уравнения рабочей линии (II-42) следует, что

$$y = \frac{x - px_p}{1 - p}. \quad (\text{II-48})$$

Подставляя выражение (II-48) в (II-41), имеем

$$L \frac{dx}{dz} = k \left(\frac{x - px_p}{1 - p} - \alpha x \right)$$

или, после деления переменных,

$$\frac{dx}{(1-\alpha\theta)x + \theta x_p} = -\frac{k(\alpha-1)}{L(1-p)} dz, \quad (II-49)$$

где, как и прежде, $\theta = p/\alpha - 1$. Интегрирование уравнения (II-49) при граничных условиях (II-45) дает

$$\ln \frac{(1-\alpha\theta)x_{z_k} + \theta x_p}{(1-\alpha\theta)x_0 + \theta x_p} = -\frac{k(\alpha-1)z_k}{L} \cdot \frac{1-\alpha\theta}{1-p}. \quad (II-50)$$

Так как в рассматриваемой нами схеме процесса продукт отбирается из нижнего конца колонны, то $x_{z_k} = x_p$. С учетом последнего, а также используя соотношение (II-46), из (II-50) получаем

$$\ln \frac{(1-\alpha\theta)x_p + \theta x_p}{(1-\alpha\theta)x_0 + \theta x_p} = F_0^{\frac{1-\alpha\theta}{1-p}}. \quad (II-51)$$

Выражение (II-51) после небольших преобразований можно записать в виде

$$F = \frac{1-\alpha\theta}{(1-p)F_0^{\frac{1-\alpha\theta}{1-p}} - \theta}, \quad (II-52)$$

где $F = x_p/x_0$ — фактор разделения в отборном режиме.

Из уравнения (II-52) следует, что F является функцией F_0 , p , α . На рис. 17 представлено несколько кривых, вычисленных по уравнению (II-52) при постоянной величине α для различных величин F_0 . Из рисунка видно, что скорость отбора продукта существенно влияет на значение фактора разделения F . Причем это влияние тем больше, чем больше значение F_0 , т. е. чем больше эффективность колонны в безотборном режиме. Если скорость отбора продукта велика, то конечное разделение, достигаемое на колоннах с большим и малым значениями F_0 , оказывается примерно одинаковым. Поэтому применение высокоэффективных колонн является оправданным только при проведении процесса ректификации с небольшой скоростью отбора продукта.

Расчеты по уравнению (II-52) показывают также, что при разделении смесей с различными α , но при одинаковой величине F_0 влияние скорости отбора продукта сильнее оказывается в случае меньшего значения величины коэффициента разделения.

Указанные закономерности, разумеется, в полной мере относятся и к колоннам тарельчатого типа. Так, из сравнения соотношения (II-52) с ранее полученной аналогичной зависимостью (II-31) для тарельчатой колонны можно видеть, что они идентичны по форме.

**4. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ).
Высота единицы переноса (ВЕР).
Взаимосвязь между ВЭТТ и ВЕР**

Существует и другой метод анализа работы насадочных колонн. Он состоит в том, что насадочная колонна в

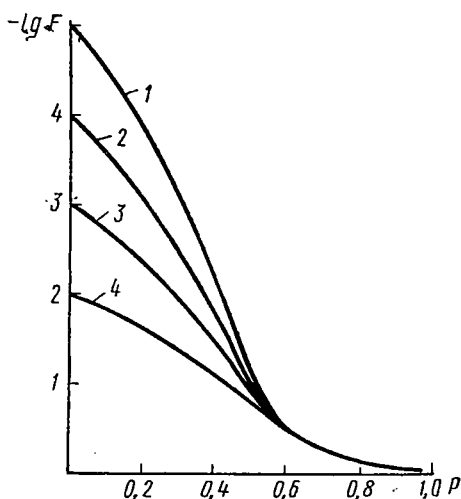


Рис. 17. Зависимость фактора разделения от скорости отбора продукта (расчеты проведены по формуле (II-52) с использованием следующих величин: $\alpha=2$;
1. $F_0=10^{-5}$; 2. $F_0=10^{-4}$; 3. $F_0=10^{-3}$;
4. $F_0=10^{-2}$)

некотором смысле уподобляется тарельчатой колонне. Под теоретической тарелкой в насадочной колонне понимается такой участок ректифицирующей части, на котором состав жидкости, стекающей с нижнего его конца, и состав пара, выходящего с его верхнего конца, связаны таким соотношением, которое эти жидкость и пар имели бы, находясь в термодинамическом равновесии. Число теоретических тарелок n , которым эквивалентна данная насадочная ко-

лонна, при разделении смеси может быть определено с помощью уравнения (II-21), если известен фактор разделения для этой смеси с известным значением α . Путем деления высоты ректифицирующей части на ЧТТ определяется высота слоя насадки, эквивалентная теоретической тарелке — ВЭТТ. Все уравнения, выведенные для

тарельчатых колонн, справедливы и для насадочных (и наоборот), если вместо теоретической тарелки оперировать величиной ВЭТТ.

Этот метод анализа приводит к удовлетворительным результатам, несмотря на то, что в насадочных колоннах, как уже отмечалось, разделение по высоте колонны происходит непрерывно, а не скачками. На рис. 18 показано, что скачкообразное изменение концентрации примеси от тарелки к тарелке может быть выражено через плавное изменение ее по высоте колонны. Чем меньше коэффициент разделения смеси и к. п. д. тарелки, тем меньше будет отличаться распределение примеси в тарельчатой колонне от распределения в насадочной колонне.

Величина ВЭТТ в отборном режиме всегда выше, чем в безотборном режиме, при соблюдении постоянства условий проведения процесса. Это различие будет определяться скоростью отбора

продукта. Поэтому сравнение разделительной способности различных ректификационных колонн через ЧТТ или ВЭТТ обычно проводят для безотборного режима их работы, тем более, что именно в безотборном режиме, как правило, наблюдается лучшая воспроизводимость результатов опытов.

Установим, от каких параметров зависит величина ВЭТТ применительно к безотборному режиму ($L=l$) работы насадочной колонны. Из уравнений (II-21) и (II-46) следует

$$n \ln \alpha = \frac{k(\alpha - 1) z_k}{L}, \quad (\text{II-53})$$

откуда

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L \ln \alpha}{k(\alpha - 1)} = \frac{l \ln \alpha}{k(\alpha - 1)}, \quad (\text{II-54})$$

где $\text{ВЭТТ} = z_k/n$.

Таким образом, высота, эквивалентная теоретической тарелке, возрастает с увеличением нагрузки колонны и уменьшается с увеличением величины k . Под нагрузкой

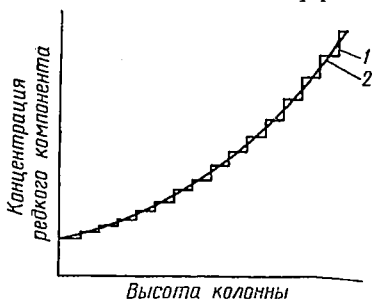


Рис. 18. Распределение концентраций по высоте колонны: 1 — для тарельчатой колонны; 2 — для насадочной колонны

колонны понимается скорость прохождения потока одной из фаз: L — нагрузка по жидкости, l — нагрузка по пару. Как видно из уравнения (II-54), величина ВЭТТ зависит и от коэффициента разделения α . Чем меньше значение ВЭТТ, тем выше в целом эффект разделения в колонне. В соответствии с этим для увеличения разделительной способности ректификационной колонны при заданной оптимальной нагрузке стремятся подобрать такую насадку, которая обуславливала бы наибольшую величину константы массообмена (коэффициента массопередачи). К сожалению, теоретическая оценка величины k в настоящее время пока не представляется возможной ввиду сложности процесса межфазового массообмена, который зависит от характера потоков жидкости и пара между элементами насадки колонны, от величины поверхности контакта фаз, от свойств разделяемой смеси и т. д. На первый взгляд кажется, что для достижения большей величины константы массообмена достаточно использовать очень мелкую насадку. Однако оказывается, что в этом случае существенную роль начинает играть гидродинамика процесса. Например, при этом может создаться большой перепад давлений пара вверху и внизу колонны, что является крайне нежелательным для процесса разделения. Поэтому выбор оптимальных размеров элементов насадки, материала, из которого она изготавливается, ее формы приходится определять опытным путем. В литературе имеется много практических рекомендаций по использованию того или иного типа насадки применительно к различным случаям разделения смесей веществ.

Значительный интерес представляет метод расчета эффективности насадочной колонны, основанный на понятии *единицы переноса*. Под единицей переноса понимается участок ректифицирующей части колонны, на котором разница в составах уходящего и поступающего пара равна средней движущей силе процесса:

$$\Delta y = (y - y^*)_{\text{ср.}} \quad (\text{II-55})$$

Высота такого участка колонны носит название *высоты единицы переноса* (ВЕР). Понятие единицы переноса учитывает тот факт, что массообмен в насадочной колонне, в отличие от тарельчатой, протекает непрерывно. Таким образом, разделительную способность насадочной колонны можно выразить через *число единиц переноса* ЧЕРП подобно тому, как она выше выражалась через ЧТТ.

Для этой цели составим дифференциальное уравнение материального баланса по примесному компоненту в паровой фазе для единицы объема насадки, которое по аналогии с соотношением (II-35) и с учетом (II-40) запишется в виде

$$l \frac{dy}{dz} = k(y - y^*) \quad (\text{II-56})$$

или, после разделения переменных,

$$\frac{dy}{y - y^*} = \frac{dz}{h_e}, \quad (\text{II-57})$$

где $h_e = l/k$.

Интегрируя выражение (II-57) при граничных условиях

$$\begin{aligned} z = 0 \quad y &= y_0 \\ z = z_K \quad y &= y_{z_K}, \end{aligned} \quad (\text{II-58})$$

получаем

$$\frac{z_K}{h_e} = \int_{y_0}^{y_{z_K}} \frac{dy}{y - y^*}. \quad (\text{II-59})$$

Как видно из (II-59), величина h_e имеет размерность длины. При $\Delta z = h_e$ из (II-57) следует, что $\Delta y = (y - y^*)_{\text{ср}}$ и таким образом, согласно определению [уравнение (II-55)], величина h_e представляет собой высоту единицы переноса. Число единиц переноса, которым эквивалентна данная насадочная колонна, можно определить графическим или аналитическим интегрированием уравнения (II-59). В последнем случае уравнение (II-59) запишем в более удобном виде. Из соотношения (II-35) следует, что

$$\frac{L}{l} \cdot \frac{dx}{dz} = \frac{k}{l} (y - y^*)$$

или, так как $l = L - P$,

$$h_e \frac{dx}{dz} = (1 - p) (y - y^*). \quad (\text{II-60})$$

Из выражений (II-59) и (II-60) имеем

$$n_e = \frac{z_K}{h_e} = \frac{1}{1 - p} \int_{x_0}^{x_{z_K}} \frac{dx}{y - y^*}, \quad (\text{II-61})$$

где n_e — число единиц переноса.

Производя интегрирование в (II-61), с использованием соотношений (II-5) и (II-48) и с учетом того, что $x_p = x_{z_k}$, получим

$$n_e = - \frac{1}{(\alpha - 1)(1 - \alpha\theta)} \ln \frac{(1 - p)F}{1 - \theta(\alpha - F)}, \quad (\text{II-62})$$

где $F = \frac{x_p}{x_0} = \frac{x_{z_k}}{x_0}$ — фактор разделения в отборном режиме. Если подставить в соотношение (II-62) выражение (II-52) для F , то после некоторых преобразований будем иметь

$$n_e = - \frac{\ln F_0}{(\alpha - 1)(1 - p)} \quad (\text{II-63})$$

или, с учетом (II-46),

$$n_e = \frac{kz_k}{L(1 - p)},$$

откуда

$$h_e = \frac{L(1 - p)}{k}. \quad (\text{II-64})$$

Из уравнений (II-63) и (II-64) следует, что чем больше скорость отбора продукта, тем большее число единиц переноса требуется для достижения заданного разделения. Число единиц переноса, как и величина h_e , не зависит от коэффициента разделения смеси. В этом смысле ВЕП является лучшей характеристикой эффективности колонны, чем ВЭТТ.

Как уже отмечалось, эффективность ректификационных колонн обычно сравнивается по их разделительной способности в безотборном режиме. В этом случае ($p=0$), сопоставляя выражения (II-64) и (II-54), получим следующую взаимосвязь между высотой, эквивалентной теоретической тарелке, и высотой единицы переноса:

$$\text{ВЭТТ} = \text{ВЕП} \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1}. \quad (\text{II-65})$$

При значениях α , близких к единице, величины ВЭТТ и ВЕП будут по существу совпадать; однако при больших величинах коэффициента разделения ($\alpha \gg 1$) ВЭТТ может существенно отличаться от ВЕП. В этом случае из уравнения (II-65) следует, что при одних и тех же условиях величина ВЭТТ колонны будет меньше величины ВЕП,

т. е. одна теоретическая тарелка будет вызывать меньшее изменение концентраций, чем одна единица переноса.

Следует заметить, что отсутствие методов расчета константы массообмена k вынуждает прибегать при оценке ЧЕП и ВЕП, так же как и при оценке ЧТТ и ВЭТТ, к экспериментальным определениям фактора разделения колонны.

§ 7. Пленочные колонны

В пленочной колонне жидкая фаза распределена в виде жидкой пленки, равномерно покрывающей внутренние стенки; пленка образуется с помощью специального распределительного устройства, расположенного на входе в ректифицирующую часть. Образующийся за счет испарения стекающей жидкости внизу колонны пар в виде сплошного столба поднимается противотоком вверх колонны, занимая все свободное пространство (рис. 19). В соответствии с этим межфазовый массообмен будет происходить непрерывно по высоте колонны на границе раздела жидкая пленка — пар. Так как толщина жидкой пленки обычно невелика, то можно полагать, что выравнивание состава жидкости по толщине пленки в поперечном сечении колонны в процессе ее работы происходит практически мгновенно. Следовательно, скорость межфазового массообмена в целом должна определяться диффузией интересующего компонента в паровой фазе. Таким образом, пленочные колонны по характеру контакта фаз близки к насадочным. Поэтому все уравнения, полученные для насадочных колонн, в принципе должны быть справедливыми и для пленочных колонн.

Интересно, однако, что, с другой стороны, анализ работы пленочной колонны, ввиду того что поверхность раздела фаз при этом известна, позволяет в некоторых случаях оценить ВЭТТ расчетным путем, не прибегая к экспериментальному определению фактора разделения. С этой целью рассмотрим ректифицирующую часть пле-

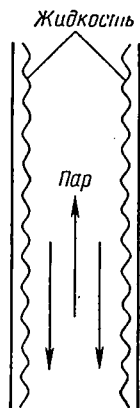


Рис. 19.
Схема ректифицирующей части пленочной — колонны

ночной колонны, представляющую собой полую цилиндрическую трубку, в которой противотоком движутся жидкий и паровой потоки (см. рис. 19). Пусть стекающая по внутренним стенкам трубки жидкая пленка имеет незначительную толщину, вследствие чего ее состав в радиальном направлении можно считать постоянным. Полагаем далее, что течение парового потока по колонне является ламинарным. В этом случае продольной диффузией, обусловленной градиентом концентраций по высоте ректификарующей части как в паровой, так и в жидкой фазах, можно пренебречь; такое же допущение делалось, в частности, и раньше, при анализе работы насадочной колонны.

По аналогии с уравнением радиального распространения тепла в цилиндре уравнение материального баланса по примесному компоненту для элемента объема парового пространства пленочной колонны, работающей в стационарном состоянии, запишется в виде

$$l\rho_l \frac{\partial y}{\partial z} = - \frac{D_l \rho_l}{r} \cdot \frac{\partial \left(r \frac{\partial y}{\partial r} \right)}{\partial r}, \quad (II-66)$$

где r — координата по радиусу колонны; l — скорость пара в некоторой точке парового пространства, $см/сек$; ρ_l — плотность пара, $моль/см^3$; D_l — коэффициент диффузии примеси в паре, $см^2/сек$.

Член, стоящий в левой части уравнения (II-66), выражает скорость извлечения примеси из рассматриваемого элемента объема потоком пара. Член, стоящий в правой части уравнения, обусловлен существованием радиального концентрационного градиента вследствие разницы в составах пара между точками, лежащими на оси и на границе с жидкостью. Следовательно, этот член выражает собой скорость диффузии примеси в радиальном направлении. Так как при принятой схеме процесса основное вещество концентрируется в жидкой фазе, то в этом случае примесь будет диффундировать от границы раздела жидкость — пар к оси колонны, т. е. в направлении, противоположном направлению координаты r . Этим объясняется знак минус, стоящий в правой части уравнения.

При условии, что движение потока пара в колонне является ламинарным, можно воспользоваться параболическим законом распределения скоростей ламинарного

го течения в трубе (закон Пуазейля), из которого следует, что

$$l = \frac{2\bar{l}(r_0^2 - r^2)}{r_0^2}, \quad (\text{II-67})$$

где \bar{l} — средняя скорость движения пара; r_0 — радиус парового пространства колонны (расстояние от оси колонны до поверхности стекающей вниз жидкой пленки).

С целью вывода пусть хотя бы и приближенных, но простых аналитических соотношений рассмотрим безотборный режим работы колонны применительно к случаю разделения смеси с коэффициентом разделения, близким к единице. В этом случае в первом приближении можно принять, что dy/dz не зависит от r , и таким образом в уравнении (II-66) перейти от частных производных к обыкновенным. Тогда из уравнения (II-66) с учетом соотношения (II-67) и принятых допущений следует:

$$d\left(r \frac{dy}{dr}\right) = -\frac{2\bar{l}}{D_l} \cdot \frac{dy}{dz} \left(\frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2}\right) r dr \quad (\text{II-68})$$

или, после интегрирования,

$$r \frac{dy}{dr} = \frac{2\bar{l}}{D_l} \cdot \frac{dy}{dz} \left(\frac{r^4}{4r_0^2} - \frac{r^2}{2}\right) + \text{const.} \quad (\text{II-69})$$

Константа интегрирования в выражении (II-69) равна нулю, так как при $r=0$, $dy/dr=0$. С учетом этого из (II-69) получим

$$dy = \frac{2\bar{l}}{D_l} \cdot \frac{dy}{dz} \left(\frac{r^3}{4r_0^2} - \frac{r}{2}\right) dr. \quad (\text{II-70})$$

Далее, в безотборном режиме и стационарном состоянии количество примеси, уносимое вниз потоком жидкости, равно количеству примеси, которое выносится вверх потоком пара. Это можно выразить следующим уравнением материального баланса, полагая, как и выше, что диффузия в вертикальном направлении и в жидкой и в паровой фазе незначительна:

$$\int_0^{r_0} l \rho_l (y - x) 2\pi r dr = 0. \quad (\text{II-71})$$

Уравнение (II-71) включает в себя допущение, что толщина жидкой пленки в колонне очень мала по сравнению с r_0 и что состав жидкой фазы x в любом сечении колонны не зависит от r . Из этого уравнения, после подстановки в него соотношения (II-67), следует:

$$\int_0^{r_0} (y-x) (r_0^2 r - r^3) dr = 0. \quad (\text{II-72})$$

Проводя в (II-72) интегрирование по частям, зная, что $d(y-x) = dy$, так как x не зависит от r , придем к уравнению

$$(y-x)_{r=r_0} \left(\frac{r_0^4}{2} - \frac{r_0^4}{4} \right) = \int_0^{r_0} \left(\frac{r_0^2 r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right) dy. \quad (\text{II-73})$$

Подставим в выражение (II-73) соотношение (II-70), после преобразований будем иметь

$$(y-x)_{r=r_0} = -\frac{11}{48} \frac{\overline{l} r_0^2}{D_l} \cdot \frac{dy}{dz}. \quad (\text{II-74})$$

Если теперь принять, что на границе раздела фаз имеет место равновесие между паром и жидкостью, т. е. $y_{r=r_0}/x = \alpha$, и что состав жидкости x мало отличается от состава y в паровом пространстве в поперечном сечении колонны, то из соотношения (II-74) получим

$$(\alpha - 1) y \simeq -\frac{11}{48} \cdot \frac{\overline{l} r_0^2}{D_l} \cdot \frac{dy}{dz}$$

или

$$\frac{dy}{y} = -\frac{48}{11} \cdot \frac{D_l (\alpha - 1)}{\overline{l} r_0^2}. \quad (\text{II-75})$$

Интегрируя выражение (II-75) при граничных условиях (II-58), имеем

$$\ln F_0 = -\frac{48}{11} \cdot \frac{D_l (\alpha - 1) z_k}{\overline{l} r_0^2}, \quad (\text{II-76})$$

где $F_0 = y_{z_k}/y_0$ — фактор разделения; y_{z_k} и y_0 — средний состав паровой фазы соответственно внизу иверху ректификарующей части колонны.

Из сравнения уравнений (II-76) и (II-46), следует, что величина $\frac{48}{11} \cdot \frac{D_l}{r_0^2}$ играет роль константы массообмена.

Эту величину нетрудно вычислить, если известен коэффициент диффузии интересующего компонента в паровой фазе, и, следовательно, тем самым оценить величину фактора разделения в пленочной колонне при заданных условиях проведения процесса. Из уравнения (II-76) следует также, что выражение для ВЭТТ пленочной колонны в рассмотренном простейшем случае будет иметь вид

$$\text{ВЭТТ} = \frac{11}{48} \cdot \frac{\overline{Tr}_0^2}{D_l} \cdot \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1}. \quad (\text{II-77})$$

Таким образом, величина ВЭТТ в пленочных колоннах в отдельных случаях может быть оценена расчетным путем (при $\alpha < 1,1$). Как следует из уравнения (II-77), ВЭТТ пленочной колонны существенно зависит от ее диаметра (зазор между стенками в колоннах типа коаксиальных цилиндров), и хороший эффект разделения следует ожидать лишь на колоннах малого диаметра, но при этом, разумеется, будет падать производительность.

Из сравнения уравнений (II-77) и (II-65) получаем выражение и для ВЕП пленочной колонны:

$$\text{ВЕП} = \frac{11}{48} \cdot \frac{\overline{Tr}_0^2}{D_l}. \quad (\text{II-78})$$

Можно показать, что при учете продольной молекулярной диффузии в паре по колонне в рассматриваемом случае малых значений α выражение для ВЭТТ будет следующее:

$$\text{ВЭТТ} = \frac{11}{48} \cdot \frac{\overline{Tr}_0^2}{D_l} \cdot \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1} + \frac{D_l}{l}. \quad (\text{II-79})$$

Составляющая ВЭТТ, обусловленная продольной диффузией, при фактически применяемых скоростях парового потока обычно незначительно и ею можно пренебречь. Однако существенную роль она может играть при сильной турбулизации фаз, так как при этом продольная диффузия носит конвективный характер.

В заключение следует заметить, что на величину ВЕП в целом будет влиять и поперечная неравномерность в массообменном устройстве, в результате чего, например,

могут иметь место дефекты в распределении потоков жидкости и пара, и следовательно, часть потоков не будет принимать участия в массообмене. Поэтому общее выражение для ВЕП (аналогично и для ВЭТТ) следует писать в виде

$$h_e = h_0 + h_d + h_n, \quad (11-80)$$

где h_0 — основная составляющая, обусловленная массообменом между фазами; h_d и h_n — составляющие, обусловленные диффузионным перемешиванием и поперечной неравномерностью в колонне соответственно.

При таком выражении ВЕП на основе специальных экспериментальных исследований или с помощью полуэмпирических расчетов с использованием критериальных величин (критерии Рейнольдса, Нуссельта, Пекле и т. д.) определяется влияние тех или иных условий и факторов на достигаемый эффект разделения в колоннах как тарельчатого, так и насадочного и пленочного типов.

§ 8. Нестационарные процессы в ректификационной колонне

1. Пусковой период колонны

Разделительная способность ректификационной колонны, выражаемая фактором разделения, не сразу достигает своего максимального значения при заданных

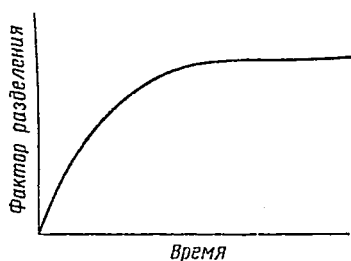


Рис. 20. Зависимость фактора разделения от времени работы колонны

условиях проведения процесса; фактор разделения зависит от времени работы колонны, асимптотически приближаясь к своему предельному значению (рис. 20).

По достижении предельного значения фактора разделения в колонне устанавливается стационарное состояние, при котором составы жидкой и паровой фаз в поперечном сечении колонны больше уже не изменяются. Все приведенные ранее уравнения для ректификационных колонн справедливы, как это и отмечалось, лишь применительно к их работе в стационарном состоянии. В этих уравнениях под значениями F_0 и F следует пони-

мать предельные значения фактора разделения в безотборном и отборном режимах соответственно.

Теоретически, как будет показано ниже, фактор разделения достигает своего предельного значения через бесконечно большое время. Однако в реальных случаях уже через некоторое конечное время, отсчитываемое с момента начала работы колонны, фактор разделения становится практически равным своему предельному значению. Это время называется *пусковым периодом колонны*, или *временем достижения стационарного состояния*.

Пусковой период зависит от длины колонны, скоростей потоков фаз, коэффициента разделения для данной смеси и других параметров процесса ректификации. Необходимость оценки величин пускового периода колонн появилась по существу только в 40-х годах текущего столетия в связи с применением ректификации и примыкающего к ней метода противоточного химического изотопного обмена для разделения изотопных смесей. Ввиду близости свойств изотопов для разделения их потребовались колонны с большим ЧТТ. При этом оказалось, что пусковой период таких колонн исчисляется не минутами или часами, как для применявшихся до этого малоэффективных колонн, а сутками и даже неделями. С целью оценки пускового периода и возможности его сокращения начались исследования влияния параметров процесса ректификации на время достижения стационарного состояния. В результате были предложены уравнения, позволяющие достаточно точно вычислить величину пускового периода или зависимость фактора разделения от времени работы колонны.

Как уже отмечалось, уравнения, описывающие работу насадочных колонн в стационарном состоянии, применимы к колоннам тарельчатого и пленочного типов. Поэтому, с целью наглядности вывода аналитических соотношений, рассмотрим нестационарную работу насадочной колонны. Для удобства будем рассматривать случай концентрирования примесного компонента в жидкой фазе. В соответствии с реальной действительностью принимаем, что количество паровой фазы в колонне пренебрежимо мало по сравнению с количеством жидкой фазы. Тогда процесс накопления примеси в колонне в период ее нестационарной работы при безотборном режиме ($L=I$) можно охарактеризовать следующим уравнением мате-

риального баланса:

$$\int_0^t L (x_0 - y_0) dt = \int_0^{z_K} H x dz - \int_0^{z_K} H x_0 dz, \quad (\text{II-81})$$

где t — время работы колонн; H — количество жидкости в единице объема насадки — «жидкостный захват» колонны, моль/см^3 . Член, стоящий в левой части уравнения (II-81), выражает количество примеси, накопленное в колонне в период ее нестационарной работы за счет противоточного межфазового массообмена. Члены, стоящие в правой части уравнения, выражают соответственно количество примеси, находящейся в жидкой фазе к моменту времени t и в начальный момент времени ($t=0$); в начале работы колонны вся жидкость на насадке имеет постоянный исходный состав x_0 .

По достижении в колонне стационарного состояния распределение примеси в жидкой фазе по высоте ректификационной части будет характеризоваться, как было показано выше, соотношением вида (II-47). Если в первом приближении полагать, что в течение пускового периода пар, покидающий колонну, находится в равновесии с поступающей в колонну жидкостью, т. е. что

$$x_0/y_0 \approx \alpha, \quad (\text{II-82})$$

то с учетом этого допущения и соотношения (II-47) из уравнения (II-81) будем иметь

$$L \frac{\alpha - 1}{\alpha} x_0 t = \int_0^{z_K} H x_0 F_0^{z/z_K} dz - \int_0^{z_K} H x_0 dz. \quad (\text{II-83})$$

После интегрирования в правой части выражения (II-83) и последующих преобразований получим

$$t = \frac{H z_K \alpha (F_0 - 1 - \ln F_0)}{L (\alpha - 1) \ln F_0}. \quad (\text{II-84})$$

Уравнение (II-84) является весьма приближенным, поскольку использованное при его выводе соотношение (II-82) справедливо лишь для начального периода работы колонны. По мере достижения в колонне стационарного состояния величина y_0 приближается к величине x_0 ; в пределе при стационарном состоянии $y_0 = x_0$. Скорость накопления примеси в колонне вследствие этого падает, приближаясь к нулю. Поэтому значение величины пускового периода, определенное с помощью уравнения

(II-84), будет заниженным. С другой стороны, уравнение (II-84) хотя и является приближенным, позволяет наглядно оценить влияние различных параметров процесса ректификации на пусковой период.

Более строго пусковой период может быть рассчитан методом, основанным на решении системы дифференциальных уравнений, описывающих нестационарный межфазовый массообмен в насадочной колонне. Эти уравнения будут отличаться от уравнений (II-35) и (II-56), характеризующих стационарный массообмен в элементе объема колонны, лишь наличием соответствующих членов, учитывающих изменения концентраций интересующего компонента в жидкой и паровой фазах со временем. Иными словами говоря, исходную систему дифференциальных уравнений можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} L \frac{\partial x}{\partial z} + H \frac{\partial x}{\partial t} &= k(y - y^*) \\ -l \frac{\partial y}{\partial z} + h \frac{\partial y}{\partial t} &= -k(y - y^*) \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-85})$$

или, с учетом того, что примесь концентрируется в жидкой фазе, т. е. с учетом соотношения (II-4),

$$\left. \begin{aligned} L \frac{\partial x}{\partial z} + H \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{k}{a}(x - ay) &= 0 \\ l \frac{\partial y}{\partial z} - h \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{k}{a}(x - ay) &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (\text{II-86})$$

где h — количество пара в единице объема насадки — «паровой захват колонны», — моль/см³.

Решая эту систему уравнений при условиях:

$$\begin{aligned} x(t, 0) &= x_0, \\ x(t, z_k) &= y(t, z_k), \\ x(0, z) &= x_0 \end{aligned} \quad (\text{II-87})$$

операторным методом с допущением, что $h \ll H$, получим соотношение, выражающее зависимость фактора разделения от времени работы колонны (см. Приложение I). Применительно к безотборному режиму ($L=l$) имеем

$$\bar{F}_0 = F_0 - C_1 e^{-p_1 t} - C_2 e^{-p_2 t}, \quad (\text{II-88})$$

\bar{F}_0 — текущее значение фактора разделения;

$$C_1 = \frac{T_1 - T_3}{T_1 - T_2} (F_0 - 1), \quad C_2 = \frac{T_3 - T_2}{T_1 - T_2} (F_0 - 1);$$

$$\rho_1 = \frac{1}{T_1 T}; \quad \rho_2 = \frac{1}{T_2 T}; \quad T = \frac{H z_K}{L}, \quad T_3 = \frac{g'(0)}{g(0)};$$

$$T_{1,2} = \frac{f'(0) \pm \sqrt{f'(0)^2 - 2f(0)f''(0)}}{2f(0)}.$$

Значения величин $f(0)$, $f'(0)$, $f''(0)$ и $g(0)$, $g'(0)$, входящих соответственно в T_1 , T_2 и T_3 , зависят от предельного значения фактора разделения F_0 и коэффициента разделения α :

$$f(0) = e^{-x_0}; \quad f'(0) = \frac{g(0)}{2} (1 + \gamma_0) - x_0 g'(0);$$

$$f''(0) = \frac{1}{4} \left\{ \frac{2g'(0)}{\gamma_0} \left[2\gamma_0 - x_0 \left(1 - 3 \frac{\gamma_0^0}{x_0^2} \right) \right] + \right. \\ \left. + g(0) \left[1 - \frac{\gamma_0^2}{x_0^2} (1 + x_0) \right] + \frac{\gamma_0^2}{x_0^2} \operatorname{ch} x_0 \right\}; \quad (\text{II-89})$$

$$g(0) = \frac{\operatorname{sh} x_0}{x_0}, \quad g'(0) = \frac{x_0 \operatorname{ch} x_0 - \operatorname{sh} x_0}{x_0^3} \cdot \frac{\gamma_0}{2},$$

$$\text{где } x_0 = \frac{\ln F_0}{2}; \quad \gamma_0 = \frac{\ln F_0}{2} \cdot \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1}; \quad \operatorname{sh} x_0 = \frac{e^{x_0} - e^{-x_0}}{2}; \quad \operatorname{ch} x_0 = \\ = \frac{e^{x_0} + e^{-x_0}}{2}.$$

Ход кривой, рассчитываемый с помощью уравнения (II-88), графически представлен на рис. 20. Эту кривую при постоянстве параметров процесса ректификации можно назвать *кинетической кривой первичного выхода колонны к стационарному состоянию*. Из хода этой кривой нетрудно определить величину пускового периода с достаточной точностью. Однако, как следует из уравнения (II-88), действительное стационарное состояние в колонне должно устанавливаться лишь через бесконечно большое время с момента начала ее работы. Поэтому сравнение кинетических кривых относительно пускового периода иногда проводят по времени, за которое дости-

гается 90 или 99% предельного значения величины $\bar{F}_0 - 1/F_0 - 1$. Эта величина, как следует из уравнения (II-88), характеризует собой степень приближения к стационарному состоянию.

2. Влияние скорости отбора продукта на пусковой период

Если колонна с самого начала работает в отборном режиме при заданной степени отбора p , т. е. часть жидкого потока непрерывно отводится из нижней части колонны в виде продукта, то $l = L(1-p)$. Уравнение, описывающее пусковой период в рассматриваемом случае, имеет вид, аналогичный уравнению (II-88):

$$\bar{F} = F - C_1 e^{-\rho_1 t} - C_2 e^{-\rho_2 t}, \quad (\text{II-90})$$

где F — предельное значение фактора разделения и коэффициенты C_1, C_2, ρ_1, ρ_2 будут зависеть уже от степени отбора p . Соответственно необходимые для расчета величины $f(0), f'(0), f''(0), g(0), g'(0)$ имеют другие значения:

$$f(0) = \text{ch } x_0 + \sigma g(0); \quad f'(0) = \frac{g(0)}{2} (1 + \gamma_0) + \sigma g'(0);$$

$$f''(0) = \frac{1}{4x_0^2} [(x_0^2 - \sigma - \gamma_0) g_0 + (\sigma + \gamma_0) \text{ch } x_0] + \frac{\sigma \gamma_0^2}{2x_0^4} \left[g(0) + \frac{x_0 \text{sh } x_0 - 2 \text{ch } x_0}{2} \right] + \frac{g'(0)}{2} \left[\left(1 - \frac{\sigma}{x_0^2} \right) \gamma_0 + 1 \right]; \quad (\text{II-91})$$

$$g(0) = \frac{\text{sh } x_0}{x_0}; \quad g'(0) = \frac{x_0 \text{ch } x_0 - \text{sh } x_0}{x_0^3} \cdot \frac{\gamma_0}{2},$$

где

$$x_0 = \frac{[\alpha - (1-p)] \ln F_0}{2(\alpha - 1)(1-p)}; \quad \gamma_0 = \frac{[\alpha + (1-p)] \ln F_0}{2(\alpha - 1)(1-p)}; \\ \sigma = \frac{\ln F_0 [\alpha + (1-2\alpha)(1-p)]}{2(\alpha - 1)(1-p)}.$$

Выражение для F имеет следующий вид:

$$F = \frac{1 + \theta}{(1-p) F^{-\frac{1+\theta}{1-p}} + \alpha \theta}, \quad (\text{II-92})$$

$$\text{где } \theta = \frac{p}{\alpha - 1}.$$

Нетрудно показать, что соотношение (II-92) вытекает и из уравнения (II-52), если в последнем взять обратную величину α и F_0 ; это эквивалентно тому, что при выводе уравнения вида (II-52) воспользоваться выражением (II-4) для α .

В отборном режиме кривая первичного выхода колонны к стационарному состоянию имеет большую крутизну, чем кинетическая кривая для безотборного режима при соблюдении постоянства остальных параметров процесса (рис. 21). Таким образом, в отборном режиме работа колонна фактически быстрее приходит к стационарному состоянию, разумеется, отличающемуся, как это можно видеть из рис. 21, от стационарного состояния в безотборном режиме.

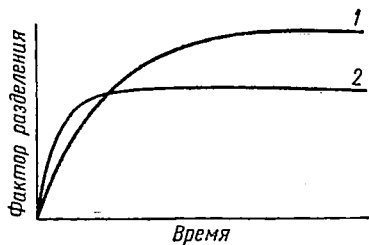


Рис. 21. Зависимость фактора разделения от времени работы колонны в безотборном и отборном режимах:

1 — безотборный режим; 2 — отборный режим

Это позволяет ценой потери (отбрасывания) некоторого (начального, вплоть до установления в колонне стационарного состояния), количества продукта сократить пусковой период.

3. Вторичный выход колонны к стационарному состоянию при изменении условий проведения процесса ректификации

Изменение какого-либо из условий проведения процесса (скорость потока питания, состав питания, скорость отбора продукта) в колонне, работающей в стационарном состоянии, приводит к изменению распределения концентраций по высоте ректифицирующей части и, как следствие этого, к изменению фактора разделения вплоть до установления в колонне нового стационарного состояния. Графическое изображение временной зависимости подобного изменения называется *кривой вторичного выхода колонны к стационарному состоянию*. Такие кривые в общем случае имеют S-образный вид (рис. 22), т. е. изменение одного из параметров процесса «вверху колонны (при принятой схеме процесса) отражается на составах

фаз внизу колонны лишь через некоторое время (время запаздывания).

Наиболее простое аналитическое выражение для кривой вторичного выхода колонны получается, если изменяется состав поступающей на разделение смеси. В этом случае можно принять, что предельное значение фактора разделения не изменяется в зависимости от изменения состава разделяемой смеси *. Поэтому вторичный выход колонны к стационарному состоянию при этом удобно характеризовать изменением концентрации примесного компонента в жидкости внизу колонны со временем.

Пусть состав поступающей на разделение смеси скачкообразно изменился после достижения в колонне стационарного состояния. Через некоторое время изменится и состав жидкости внизу колонны до новой стационарной величины. Обозначим через $\Delta x_{z_k(c)}$ изменение состава жидкости внизу колонны между двумя стационарными состояниями, а через Δx_0 — изменение состава поступающей на разделение смеси. Решая систему уравнений (II-86), в которых переменные x и y заменены соответственно на приращения Δx и Δy при граничных условиях:

$$\begin{aligned} \Delta x(t, 0) &= \Delta x_0; \\ \Delta x_{z_k}(t) &= \Delta y_{z_k}(t); \end{aligned} \quad (\text{II-93})$$

$$\Delta x(0, z) = \Delta y(0, z) = 0$$

операторным методом, получим следующее уравнение для вторичной кинетической кривой (см. Приложение I):

$$\Delta x_{z_k}(t) = \Delta x_{z_k(c)} \left[1 - C_1 e^{-\frac{t-0,5T}{T_1 T}} + C_2 e^{-\frac{t-0,5T}{T_2 T}} \right], \quad (\text{II-94})$$

* Это, по-видимому, оправдливо лишь при небольших концентрациях одного из компонентов, так как константа массообмена, определяющая фактор разделения, в целом зависит от вязкости, плотности и других характеристик смеси, которые, в свою очередь, связаны с ее составом.

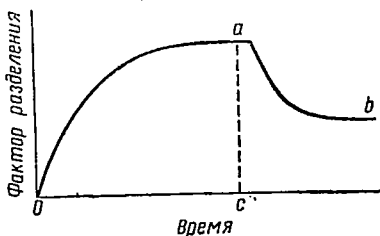


Рис. 22. Выход колонны на стационарное состояние:

оа — кривая первичного выхода колонны на стационарное состояние; аb — кривая вторичного выхода колонны на стационарное состояние; ос — пусковой период

где

$$C_1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2}; C_2 = \frac{T_2}{T_1 - T_2}, \quad T = \frac{Hz_{\kappa}}{L}.$$

Величины T_1 , T_2 , T_3 , входящие в уравнение (II-94), имеют те же значения, что и в уравнениях (II-88) и (II-90) для безотборного и отборного режимов работы колонны соответственно. Необходимая для расчетов величина F_0 определяется из экспериментальных данных и в соответствии с принятым допущением выражается как

$$F_0 = \frac{x_{z_{\kappa(1)}}}{x_{01}} = \frac{x_{z_{\kappa(2)}}}{x_{02}} = \frac{\Delta x_{z_{\kappa(c)}}}{\Delta x_0}. \quad (\text{II-95})$$

Расчеты по уравнению (II-94) показывают, что кинетические кривые для вторичного выхода колонны к стационарному состоянию в отборном режиме так же, как и кинетические кривые для первичного выхода колонны, имеют большую крутизну, чем в безотборном режиме. Нужно отметить, что проведенные экспериментальные исследования подтвердили эти закономерности.

§ 9. Влияние загрязняющего действия материала аппаратуры на глубину очистки веществ методом ректификации

Так как конечной целью ректификации является получение продукта заданного состава, то при глубокой очистке веществ этим методом весьма важной задачей является рассмотрение вопроса о возможном загрязнении очищаемого вещества материалом аппаратуры. Эффект загрязнения при этом может быть обусловлен «вымыванием» нежелательной примеси из материала аппаратуры, а также химической реакцией материала аппаратуры с очищаемым веществом или с какой-либо агрессивной, но более легко отделяемой примесью, содержащейся в очищаемом веществе. К этим случаям можно отнести и случай проникновения примеси из окружающей среды через стенки разделительного аппарата — колонны.

Поскольку, как уже отмечалось, уравнения, выведенные для оценки работы насадочных колонн, применимы и для колонн других типов, рассмотрим поставленную задачу применительно к насадочной колонне, тем более, что поверхность контактного устройства в ней обычно

велика. В целях простоты и наглядности установим взаимосвязь между эффективностью очистки, достигаемой в колонне, работающей в стационарном состоянии, и скоростью «вымывания» примеси из стенок и насадки колонны, полагая, что загрязняющая примесь одноименна с отделяемой. Предполагается также, что предел растворимости загрязняющей примеси в разделяемой смеси не достигается и что в течение процесса примесь поступает из материала аппаратуры в жидкую фазу равномерно и с постоянной скоростью по всему объему ректифицирующей части. Если обозначить через v_n скорость поступления примеси в единицу объема колонны, то для отрезка колонны высотой Δz с единичным поперечным сечением будет справедливым следующее уравнение баланса по примесному компоненту:

$$[L + v_n(z + \Delta z)](x + \Delta x) - (L + v_n z)x = (v + v_n)\Delta z. \quad (\text{II-96})$$

Из уравнения материального баланса (II-96) после перехода к пределам, пренебрегая членом $v_n dx dz$ как величиной второго порядка, получим

$$L \left(1 + \frac{v_n z}{L} \right) \frac{dx}{dz} = v + v_n(1 - x). \quad (\text{II-97})$$

Соответственно запишем уравнение рабочей линии

$$(L + v_n z)x + v_n(z_k - z) = (L + v_n z_k)(1 - p)y + (L + v_n z_k)px_p$$

или

$$x = (1 - p)y + px_p + \frac{v_n z}{L}(1 - x) - \frac{v_n z_k}{L}[1 - y + p(y - x_p)]. \quad (\text{II-98})$$

Так как для процесса глубокой очистки веществ справедливы соотношения $x \ll 1$, $y \ll 1$, $p(y - x_p) \ll 1$ и, кроме того, есть смысл рассматривать задачу только для случая $v_n z/L \ll 1$ (в противном случае глубокая очистка веществ методом ректификации становится нецелесообразной), то, пренебрегая этими величинами по сравнению с единицей в уравнениях (II-97) и (II-98), имеем с учетом соотношений (II-40) и (II-5):

$$L \frac{dx}{dz} = k(y - \alpha x) + v_n; \quad (\text{II-99})$$

$$y = \frac{x - px_p + \frac{v_n}{L}(z_k - z)}{1 - p}. \quad (\text{II-100})$$

1. Фактор разделения в безотборном режиме

В случае безотборного режима ($p=0$) из соотношения (II-100) следует, что

$$y = x + \frac{v_n z_k}{L} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right). \quad (\text{II-101})$$

Подставляя (II-101) в (II-99), приходим к линейному дифференциальному уравнению первого порядка:

$$\frac{dx}{dz} + P_1 x = Q_1(z), \quad (\text{II-102})$$

где
$$P_1 = \frac{k(\alpha - 1)}{L}, \quad Q_1(z) = \frac{v_n [k(z_k - z) + L]}{L^2}.$$

Решение уравнения (II-102) в общем виде записывается как

$$x = e^{-\int P_1 dz} \left[\int Q(z) e^{\int P_1 dz} dz + A \right]. \quad (\text{II-103})$$

Произведя в (II-103) интегрирование и определяя постоянную A из условия, что при $z=0$, $x=x_0$, после некоторых преобразований с учетом соотношения (II-46), получаем выражение для распределения примеси по высоте колонны

$$x = x_0 F_0^{z/z_k} + \beta \left[\left(1 - \frac{\alpha}{\ln F_0}\right) \left(1 - F_0^{z/z_k}\right) - \frac{z}{z_k} \right], \quad (\text{II-104})$$

где
$$\beta = \frac{v_n z_k}{L(\alpha - 1)}.$$

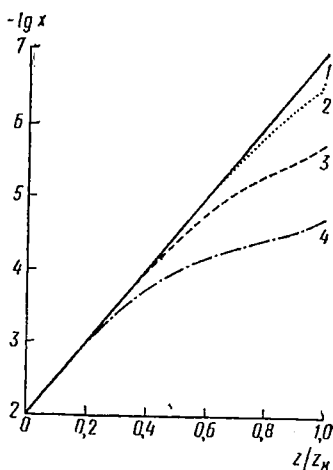
Если теперь подставить в (II-104) $z=z_k$ и, следовательно, $x=x_{z_k}$, то получим выражение для фактора разделения

$$F_{01} = \left(1 - \frac{\beta}{x_0}\right) F_0 - \frac{\beta \alpha}{x_0 \ln F_0} (1 - F_0), \quad (\text{II-105})$$

где $F_{01} = x_{z_k}/x_0$ — фактор разделения в безотборном режиме при наличии эффекта загрязнения; F_0 — фактор разделения в безотборном режиме при отсутствии эффекта загрязнения.

Из сравнения уравнений (II-46) и (II-105), а также (II-47) и (II-104) видно, что влияние загрязняющего действия материала аппаратуры должно проявляться тем сильнее, чем меньше скорость орошения и коэффициент разделения смеси и чем больше высота колонны и скорость поступления примеси.

На рис. 23 графически представлены результаты расчетов по уравнениям (II-47) и (II-104). При этом были использованы следующие величины: $L = 10^{-3}$ моль/сек·см²; $z_k = 100$ см; $x_0 = 10^{-2}$; $F_0 = 10^{-5}$; $\alpha = 2$. Расчеты проведены для значений v_n (моль/сек·см³): 10^{-11} , 10^{-10} , 10^{-9} . Из рисунка видно, что поступление примеси из материала колонны даже с незначительной скоростью может оказать существенное влияние на глубину очистки.



2. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения

Применительно к отборному режиму подстановка (II-100) в (II-99) приводит к дифференциальному уравнению, аналогичному уравнению (II-102):

Рис. 23. Распределение примеси по высоте колонны:

1 — вычисление по уравнению (II-47); 2, 3, 4 — вычисление по уравнению (II-104) для значений v_n , моль/(сек·см³): 10^{-11} , 10^{-10} , 10^{-9} соответственно

$$\frac{dx}{dz} + P_2 x = Q_2(z), \quad (\text{II-106})$$

где

$$P_2 = \frac{k[\alpha(1-p) - 1]}{L(1-p)}, \quad Q_2(z) = \frac{v_n(1-p) - kpx_p + \frac{kv_n}{L}(z_k - z)}{L(1-p)}.$$

Решение уравнения (II-106) можно записать в виде соотношения, подобного выражению (II-103); постоянная интегрирования полученного выражения будет определяться из того же граничного условия, что и при нахождении

дении решения (II-103): $x = x_0$ при $z = 0$. В результате получим

$$x = x_0 m^{z/z_K} - \left\{ \frac{x_p^\theta \ln F_0 + \beta [(a-1)(1-p) - \ln F_0]}{(1-p) \ln m} + \frac{\beta}{(1-\alpha\theta) \ln m} \right\} (1 - m^{z/z_K}) - \frac{\beta}{1-\alpha\theta} \cdot \frac{z}{z_K}, \quad (\text{II-107})$$

где $m = \frac{1-\alpha\theta}{F_0^{1-p}}$, $\theta = \frac{p}{a-1}$.

Уравнение (II-107) характеризует распределение примеси по высоте колонны, работающей в стационарном состоянии и безотборном режиме.

Вводя в (II-107) условие, что $x = x_p$ при $z = z_K$, после некоторых преобразований получим выражение для фактора разделения:

$$F_1 = F \left[1 - \frac{\beta}{x_0} \cdot \frac{\alpha(1-p)(m^{-1}-1) + \ln m}{(1-\alpha\theta) \ln m} \right], \quad (\text{II-108})$$

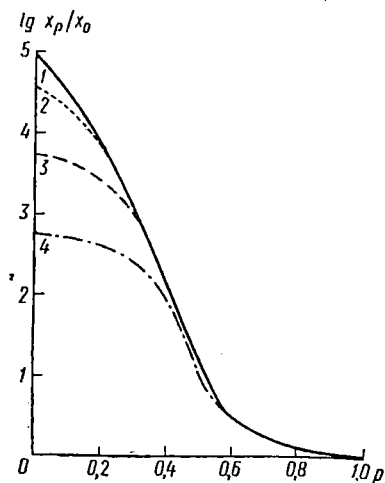


Рис. 24. Зависимость фактора разделения от степени отбора продукта при различных скоростях поступления примеси:

1 — вычислено по уравнению (II-52);
2, 3, 4 — вычислено по уравнению (II-108) для значений v_n ,
соответственно $\frac{-11}{10}, \frac{-10}{10}, \frac{-9}{10}$ моль/(сек · см³); 10, 10, 10

где $F_1 = x_p/x_0$ — фактор разделения в отборном режиме при наличии эффекта загрязнения; F — фактор разделения в отборном режиме при отсутствии эффекта загрязнения [см. уравнение (II-52)].

На рис. 24 графически иллюстрируется влияние скорости отбора продукта на фактор разделения. Как видно из рисунка, даже при небольших степенях отбора эффект загрязнения может быть существенным; при увеличении степени отбора он постепенно «затухает». Следовательно, загрязняющее действие материала аппаратуры должно проявляться сильнее при ма-

лой скорости отбора продукта. В то же время применение высокоэффективных колонн, необходимых для глубокой очистки, требует небольших скоростей отбора продукта.

С помощью уравнений (II-104), (II-105), (II-107) и (II-108) можно оценить величину скорости «вымывания» примеси v_n из интересующего материала по результатам опытов, если известны значения F_0 , α , x_0 .

3. Предельное значение концентрации примеси

Значительный интерес представляет оценка предельного минимального значения концентрации примеси, достигаемого в ректификационной колонне при наличии эффекта загрязнения. Для этой цели соотношение (II-46) с учетом (II-21) запишем в следующем виде:

$$F_0 = \exp \left[-\frac{k(\alpha - 1) z_k}{L} \right] = \alpha^{-n} = \exp \left[-\frac{z_k \ln \alpha}{\text{ВЭТТ}} \right]. \quad (\text{II-109})$$

Подставляя соотношение (II-109) в уравнение (II-105) и положив, что ВЭТТ — величина постоянная, получим следующее выражение для F_{01} при $z_k \rightarrow \infty$:

$$\lim_{z_k \rightarrow \infty} F_{01} = \frac{\text{ВЭТТ}}{\ln \alpha} \cdot \frac{v_n \alpha}{L(\alpha - 1) x_0}, \quad (\text{II-110})$$

откуда

$$\lim_{z_k \rightarrow \infty} x_{z_k} = \frac{\text{ВЭТТ}}{\ln \alpha} \cdot \frac{v_n \alpha}{L(\alpha - 1)}. \quad (\text{II-111})$$

Из выражения (II-111) следует, что при наличии эффекта загрязнения имеет место предельное значение концентрации примеси на выходе из колонны, которое нельзя снизить за счет увеличения длины последней. Таким образом, для заданной величины v_n должна существовать оптимальная длина колонны, дальнейшее увеличение которой по существу не влияет на глубину очистки. Из выражения (II-111) также видно, что предельное значение концентрации примеси не зависит от ее исходного содержания в очищаемом веществе. Отсюда следует, что соотношение (II-111) будет характеризовать и тот случай, когда интересующая примесь в исходном очищаемом веществе не содержится, а вносится в него только вследствие загрязняющего действия материала аппаратуры.

§ 10. Оценка глубины ректификационной очистки термонестойких веществ

Приведенные выше соотношения должны быть справедливы и в том случае, когда примесь проникает из внешней среды через стенки колонны или образуется в результате той или иной химической реакции, например, реакции термического разложения очищаемого вещества. При этом в соответствующие уравнения вместо $u_{\text{п}}$ будет входить скорость проникновения примеси через стенки колонны или скорость выделения примеси вследствие химической реакции, отнесенные к единице объема колонны. Это нетрудно показать на примере очистки термонестойких веществ.

В общем случае для осуществления процесса глубокой очистки термонестойких веществ требуются методы, исключаяющие использование таких температур, при которых очищаемое вещество разлагалось бы с заметной скоростью. Последнее обуславливает возможность появления ощутимых количеств нежелательных примесей. Но если скорость разложения вещества при температуре кипения невелика, то для очистки может быть применена и ректификация, особенно если другие методы малоэффективны, требуют больших затрат или вообще неприменимы.

Пусть в процессе ректификации очищаемое вещество А частично разлагается на вещества В, С, ... и т. д. по реакции



где $\nu_1 = \frac{\nu_B}{\nu_A}$, $\nu_2 = \frac{\nu_C}{\nu_A}$; ν_A , ν_B , ν_C — стехиометрические коэффициенты.

Как уже отмечалось, в разбавленных растворах, с которыми приходится иметь дело при глубокой очистке веществ, взаимное влияние примесей можно считать незначительным. Следовательно, задачу можно свести к рассмотрению бинарной системы, состоящей из основного вещества А и образующегося при его разложении вещества В, одноименного с отделяемой примесью. В соответствии с этим запишем уравнение реакции (II-112) в следующем виде:



Тогда скорость реакции распада очищаемого вещества, если скорость обратной реакции незначительна, выразится уравнением

$$\frac{d\bar{H}_A}{dt} = -k_1\bar{H}_A, \quad (\text{II-114})$$

где \bar{H}_A — концентрация компонента А в жидкой фазе в данном элементе объема колонны, *моль/см³*, в некоторой момент времени; k_1 — константа скорости прямой реакции. В соответствии с (II-114) скорость образования примеси В (скорость поступления примеси в разделяемую смесь) может быть выражена соотношением

$$v_1 k_1 \bar{H}_A = v_1 k_1 H (1 - \kappa) (1 - x), \quad (\text{II-115})$$

где κ — степень разложения вещества А.

Так как паровой захват в колонне всегда значительно меньше жидкостного захвата, то загрязнением вещества А за счет его частичного разложения в паровой фазе можно пренебречь. Также пренебрегаем изменениями величин жидкостного захвата и скорости потока жидкости в колонне за счет термического разложения, поскольку рассматривается случай, когда $\kappa \ll 1$. На основании выше изложенных допущений и с учетом того, что $x \ll 1$, дифференциальное уравнение, описывающее суммарный процесс (массообмен и термическое разложение) в элементе объема колонны, и уравнение рабочей линии будут иметь вид:

$$L \frac{dx}{dz} = k(y - \alpha x) + v_1 k_1 H \quad (\text{II-116})$$

и

$$Lx + v_1 k_1 H (z_K - z) = L(1 - p)y + Lp x_p. \quad (\text{II-117})$$

Решая дифференциальное уравнение (II-116) после подстановки в него соотношения (II-117) методом, изложенным в предыдущем параграфе, с использованием принятых обозначений, получим выражение для фактора разделения применительно к безотборному и отборному режимам соответственно:

$$F_{01} = \left[1 - \frac{v_1 k_1 T}{(\alpha - 1) x_0} \right] F_0 - \frac{v_1 k_1 T \alpha}{(\alpha - 1) x_0 \ln F_0} (1 - F_0) \quad (\text{II-118})$$

и

$$F_1 = F \left[1 - \frac{v k_1 T}{(\alpha - 1) x_0} \cdot \frac{\alpha(1 - p)(m^{-1} - 1) + \ln m}{(1 - \alpha\theta) \ln m} \right], \quad (\text{II-119})$$

где $T = H z_K / L$ — полное время прохождения потока жидкости через колонну.

Сравнивая уравнения (II-118) и (II-119) с соответствующими уравнениями (II-105) и (II-108), характеризующими влияние загрязняющего действия материала ректификационной колонны на глубину очистки, можно видеть, что они действительно по форме идентичны. Это объясняется тем, что как в первом, так и во втором случае скорость поступления примеси принималась величиной постоянной, а содержание примеси в разделяемой смеси по сравнению с содержанием основного очищаемого вещества — пренебрежимо малым.

§ 11. Молекулярная дистилляция

Из изложенного следует, что для успешного проведения процесса ректификационной очистки интересующего вещества необходимо, чтобы это вещество могло выдерживать без заметного разложения длительное кипение. Если термическая стойкость очищаемого вещества невелика, то ректификацию можно проводить под пониженным давлением, поскольку при этом температура кипения разделяемой смеси основное вещество — примесь будет ниже, как это следует из уравнения Клаузиуса — Клапейрона:

$$\frac{d \ln P}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (\text{II-120})$$

в котором P — давление насыщенного пара; ΔH — теплота испарения вещества при температуре T .

Учитывая, что при кипении под атмосферным давлением давление насыщенного пара должно быть равно внешнему давлению, и, пренебрегая зависимостью ΔH от температуры, из уравнения (II-120) получим:

$$\ln \frac{P}{760} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

или

$$T = \frac{\Delta H}{\frac{\Delta H}{T_0} - R \ln \frac{760}{P}}, \quad (\text{II-121})$$

где T_0 — нормальная температура кипения вещества; T — температура кипения при давлении P .

Из уравнения (II-121) видно, что температура кипения может быть существенно понижена путем уменьшения давления над кипящей жидкостью. Например, когда нормальная температура кипения жидкости $T_0 = 500^\circ \text{K}$ (227°C) и согласно правилу Трутона $-\Delta H/T_0 \approx 21$, то из уравнения (II-121) следует, что при $760/P = 10^3$, $T \approx 300^\circ \text{K}$ (27°C).

С понижением температуры коэффициент разделения в дистилляционных методах почти всегда повышается. Кроме того, при пониженном давлении частичная конденсация может быть очень избирательной. Поэтому и в кубе, и в конденсаторе ректификационной колонны даже при работе с отбором продукта может иметь место разделение в α раз. При обычной же ректификации такое разделение по существу имеет место лишь в кубе колонны. Отсюда в целом следует, что при проведении дистилляционных процессов под пониженным давлением можно ожидать не только уменьшения вероятности термического разложения перегоняемой жидкости, но и более высокого эффекта разделения.

К сожалению, это не распространяется на ректификацию под вакуумом (при давлении ниже 10 торр) ввиду следующих причин. При понижении давления в колонне увеличивается скорость диффузии в паре, так как коэффициент диффузии в газах обратно пропорционален давлению. Это вызывает улучшение переноса примеси в паровой фазе. Отсюда следует, что, начиная с некоторого давления, скорость массообмена в ректификационной колонне будет лимитироваться диффузией в жидкой фазе и дальнейшее уменьшение давления не будет увеличивать скорость массообмена. Одновременно при понижении давления увеличивается скорость диффузии в паровой фазе вдоль оси колонны. В соответствии с этим вертикальный градиент концентрации в паровой фазе колонны падает и разделение смеси ухудшается. Далее, при понижении давления в колонне возрастает также линейная скорость движения пара, что приводит к резкому увеличению перепада давления между кубом и конденсатором колонны, вследствие чего в кубе не удастся поддерживать низкое давление. В результате ректификация при давлении ниже $10\text{--}20 \text{ торр}$ становится неэффективной.

Очистку веществ, не выдерживающих длительного кипячения при остаточном давлении $\sim 10\text{--}15 \text{ торр}$, целе-

сообразнее проводить *дистилляцией в высоком вакууме*, которую иногда еще называют *молекулярной дистилляцией*. На рис. 25 представлена схема простейшей установки для осуществления процесса молекулярной дистилляции. При такой дистилляции равновесие между жидкостью и паром отсутствует. Установлению равновесия между жидкостью и испарившимися молекулами мешает конденсация последних. Можно считать, что в идеальном случае молекулы испаряющейся жидкости проходят рас-

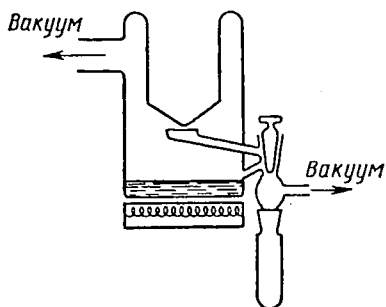


Рис. 25. Схема простейшей установки для молекулярной дистилляции

стояние от поверхности жидкости до поверхности конденсатора без столкновения друг с другом или с молекулами остаточных газов (вследствие столкновения они могут не попасть на конденсатор) и полностью конденсируются; конденсат отводится в виде продукта. Одним из условий приближения к этому допущению является создание и поддержание в разделительном аппарате такого давления, чтобы величина средней длины свободного пробега испарившихся молекул была больше расстояния между поверхностью испарения и поверхностью конденсации. Вследствие этого молекулярную дистилляцию обычно проводят при остаточном давлении $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ торр.

Коэффициент разделения. Коэффициент разделения для процесса молекулярной дистилляции определяется следующим соотношением:

$$\alpha_M = \frac{x_{\text{конд}}}{1 - x_{\text{конд}}} : \frac{x}{1 - x}, \quad (\text{II-122})$$

в котором $x_{\text{конд}}$ — мольная доля примеси в конденсате, а x — мольная доля примеси в испаряющейся жидкости в данный момент времени. Так как скорость конденсации в процессе молекулярной дистилляции пропорциональна скорости испарения, то, полагая, что при давлении $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ торр в дистилляционном пространстве скорость испарения описывается формулой (II-10) — урав-

нением Лангмюра, имеем

$$L_{\text{конд}} = \xi \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (\text{II-123})$$

где $L_{\text{конд}}$ — скорость конденсации веществ, *моль/см²·сек*; ξ — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом аккомодации.

Коэффициент аккомодации показывает, какая доля испарившихся молекул, достигших поверхности конденсации, перейдет в конденсат. Величина ξ зависит от остаточного давления в дистилляционном пространстве: чем ниже остаточное давление, тем ближе значение ξ к единице. Далее, ξ зависит от чистоты поверхности конденсатора, который в процессе перегонки обычно покрывается пленкой жидкого конденсата. Когда поверхность конденсатора является чистой, коэффициент аккомодации также приближается к единице.

Поскольку содержание примеси и основного вещества в жидкой пленке конденсата в данный момент перегонки будет пропорциональным их соответствующим скоростям конденсации, то можно записать, что

$$\frac{x_{\text{конд}}}{1 - x_{\text{конд}}} = \frac{L''_{\text{конд}}}{L'_{\text{конд}}}, \quad (\text{II-124})$$

где $L'_{\text{конд}}$ и $L''_{\text{конд}}$ — скорости конденсации основного вещества и примеси соответственно. Подставляя соотношение (II-123) в (II-124), получим

$$\frac{x_{\text{конд}}}{1 - x_{\text{конд}}} = \frac{\xi_2 P_2}{\xi_1 P_1} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}, \quad (\text{II-125})$$

где P_1 , M_1 , ξ_1 и P_2 , M_2 , ξ_2 — парциальное давление пара, молекулярный вес и коэффициент аккомодации основного вещества и примеси. Так как $P_1 = P_1^0(1-x)\gamma_1$ и $P_2 = P_2^0 x \gamma_2$, то с учетом этих соотношений из (II-125) имеем

$$\frac{x_{\text{конд}}}{1 - x_{\text{конд}}} : \frac{x}{1 - x} = \frac{P_2^0 \gamma_2}{P_1^0 \gamma_1} \cdot \frac{\xi_2}{\xi_1} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}, \quad (\text{II-126})$$

где P_1^0 и P_2^0 — давление пара основного вещества и примеси при температуре испарения; γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности основного вещества и примеси.

Можно заметить, что $P_2^0 \gamma_2 / P_1^0 \gamma_1$ — не что иное, как коэффициент разделения данной смеси при обычной дис-

тиллиции. Учитывая это, а также то, что отношение ξ_2/ξ_1 , как правило, мало отличается от единицы, и используя соотношение (II-122), уравнение (II-126) можно написать в виде

$$\alpha_M \simeq \frac{x_{\text{конд}}}{x} = \alpha \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}. \quad (\text{II-127})$$

Из уравнения (II-127) видно, что коэффициент разделения α_M пропорционален корню квадратному из отношения молекулярных весов компонентов. Поскольку обычно при $M_1 > M_2$ и $\alpha > 1$ (и, наоборот, при $M_1 < M_2$, $\alpha < 1$), то разделение, достигаемое при молекулярной дистилляции, как правило, выше, чем при обычной перегонке.

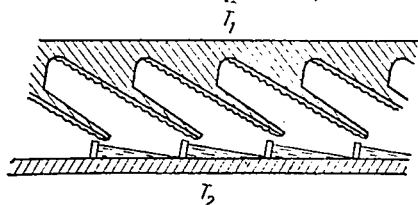


Рис. 26. Схема рабочей части многоступенчатого аппарата для противоточной молекулярной дистилляции ($T_2 > T_1$)

умных насосов и смазочных масел с незначительным температурным изменением вязкости, очистка пластификаторов, приготовление витаминов и т. д.). Молекулярной дистилляцией могут быть разделены и вещества с одинаковыми парциальными давлениями паров при температуре разгонки, но с различными молекулярными весами. В частности, молекулярной дистилляцией, как это следует из уравнения (II-127), можно разделять и азеотропные смеси, для которых α равно единице.

Применительно к глубокой очистке веществ разделение, достигаемое при однократном процессе, обычно все же недостаточно. Поэтому и здесь прибегают к осуществлению процесса с использованием принципа противоточка фаз и их обращения на концах соответствующего аппарата колонного типа, как это имеет место в ректификации. Схема многоступенчатого аппарата для противоточной молекулярной дистилляции представлена на рис. 26. Можно полагать, что основные уравнения, описывающие работу ректификационных колонн, по-видимому, справедливы и для многоступенчатых аппаратов молекулярной дистилляции.

Области применения молекулярной дистилляции весьма разнообразны. Этим методом производят очистку термостойких или высококипящих веществ с молекулярным весом 250—1200 (получение масла для ваку-

Г Л А В А III

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

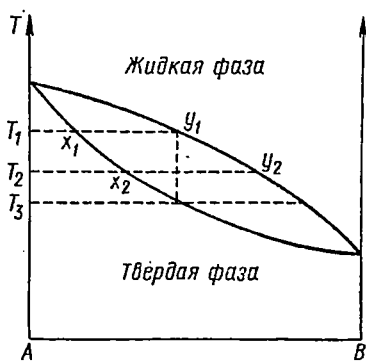
Кристаллизационные методы разделения смесей, как и дистилляционные, к настоящему времени получили широкое распространение. Так, дробная перекристаллизация веществ из раствора применяется для очистки некоторых смесей и продуктов нефтепереработки. В связи с проблемой получения веществ особой чистоты были предложены два новых метода кристаллизационной очистки: зонная перекристаллизация (зонная плавка) и противоточная кристаллизация из расплава. Зонная плавка является конечной стадией очистки ряда получаемых в настоящее время веществ особой чистоты. Противоточная кристаллизация из расплава, по-видимому, имеет также большую перспективу, поскольку, как показали исследования, она обладает даже преимуществами перед зонной плавкой в отношении времени проведения процесса и энергетических затрат. В основе всех кристаллизационных методов лежит различие в составах жидкости (расплав или раствор) и образующейся из нее в ходе процесса (кристаллизации) твердой фазы (кристаллы).

Хотя любая разделяемая смесь является многокомпонентной, применительно к глубокой очистке веществ задачу оценки эффекта разделения и здесь можно свести к рассмотрению бинарной системы основное вещество — интересующая примесь; в первую очередь это относится к процессу кристаллизации из расплава. В случае кристаллизации веществ из раствора третий компонент — растворитель — обычно играет роль среды, но иногда выступает и в качестве сольватирующего агента. Образующиеся при этом в системе сольваты можно рассматривать как индивидуальные вещества.

§ 1. Кристаллизация из расплава

При кристаллизации веществ из расплава различие между соотношением компонентов в жидкой и равновесной с ней твердой фазах обычно изображается графически в виде так называемых *диаграмм состояния* или *диаграмм плавкости*. Некоторые типичные формы диаграмм плавкости применительно к бинарным системам приведены на рис. 27, 28 и 29.

На рис. 27 линия y_1x_1 связывает между собой точки,



обозначающие состав жидкой и твердой фаз, которые находятся в равновесии при температуре T_1 . В данном примере концентрация компонента В в твердой фазе ниже, чем в жидкой. Если расплав хорошо перемешивается, скорость диффузии в твердой фазе достаточна для выравнивания состава кристаллов, и охлаждение расплава проводится так медленно, что равновесие между фазами поддерживается на

Рис. 27. Диаграмма плавкости для системы, образующей непрерывный ряд твердых растворов

протяжении всего процесса охлаждения, например до температуры T_2 , то y_2 и x_2 будут обозначать равновесные концентрации компонента В в жидкой и твердой фазах при указанной температуре. По достижении температуры T_3 весь расплав закристаллизуется и, следовательно, состав кристаллов будет таким же, как и состав исходного расплава, т. е. концентрация компонента В в затвердевшем расплаве будет равна y_1 .

Если компоненты только частично смешиваются в твердом состоянии, то диаграмма плавкости имеет вид, изображенный на рис. 28. Многие бинарные системы имеют диаграмму плавкости вида, изображенного на рис. 29. Однако в реальных случаях и эти системы при преобладающем содержании одного из компонентов, т. е., например, когда мольная (атомная) доля одного из компонентов в смеси близка к единице, имеют вид диаграммы плавкости, соответствующий правой или левой части

рис. 28. Это обусловлено тем, что в процессе кристаллизации часть микрокомпонента захватывается кристаллами макрокомпонента, благодаря образованию смешанных кристаллов замещения или внедрения.



Рис. 28. Диаграмма плавкости для системы с ограниченной растворимостью компонентов

1. Коэффициент разделения (коэффициент распределения)

Важнейшей характеристикой кристаллизационных методов разделения смесей является отношение концентраций компонентов в равновесных твердой и жидкой фазах. По аналогии с дистилляционными методами, называя это отношение *коэффициентом разделения*, можно записать, что

$$\alpha = \frac{x}{1-x} : \frac{y}{1-y}, \quad (\text{III-1})$$

где x — мольная доля примесного компонента в твердой фазе; y — мольная доля примесного

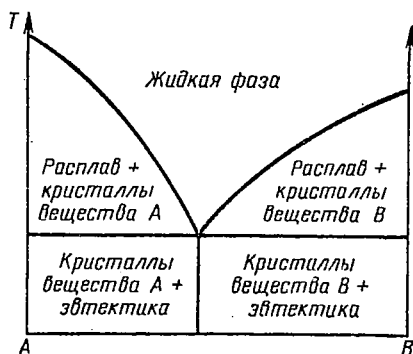


Рис. 29. Диаграмма плавкости для системы с простой эвтектикой

компонента в жидкой фазе, находящейся в равновесии с твердой фазой. Во избежание недоразумений необходимо отметить, что при рассмотрении кристаллизационных процессов величину, определяемую соотношением (III-1), чаще называют *коэффициентом распределения*, а иногда — коэффициентом сокристаллизации.

При анализе процессов разделения кристаллизационными методами в случае, когда примесный компонент концентрируется в жидкой фазе, приходится, в отличие от дистилляционных методов, оперировать величиной α , меньшей единицы, как это видно из уравнения (III-1). При глубокой очистке веществ, как уже отмечалось, приходится иметь дело с разбавленными растворами. Поэтому, поскольку в этом случае $x \ll 1$ и $y \ll 1$, в дальнейшем для определения коэффициента разделения будем пользоваться соотношением

$$\alpha = x/y. \quad (\text{III-2})$$

Коэффициент разделения в кристаллизационных методах, так же как и в дистилляционных, в принципе может быть вычислен с помощью методов химической термодинамики, исходя из того, что химический потенциал примесного компонента должен иметь одно и то же значение в твердой и жидкой фазах. Но так как удовлетворительной теории жидкого состояния до настоящего времени еще не разработано, то подобные вычисления еще пока не очень надежны, и для определения коэффициента разделения обычно необходимы экспериментальные данные по равновесию твердая фаза — жидкая фаза. Коэффициент разделения α нетрудно определить, если известна диаграмма плавкости данной бинарной системы. Однако для целей глубокой очистки необходимо знать численное значение величины α в области малых концентраций одного из компонентов, т. е. нужно знать «угол» диаграмм плавкости, изображенных на рис. 27 и 28. К сожалению, соответствующие экспериментальные данные в литературе обычно отсутствуют и поэтому в большинстве случаев приходится прибегать к оценке коэффициента разделения опытным путем. Одним из таких методов определения этого коэффициента применительно к случаю малых концентраций одного из компонентов является метод нормальной *направленной кристаллизации*.

2. Нормальная направленная кристаллизация

Пусть сосуд 1 (рис. 30) охлаждается таким образом (например, путем медленного ввода сосуда в криостат), что находящаяся в нем жидкая смесь основное вещество — примесь начинает кристаллизоваться в нижней части сосуда, и фронт кристаллизации постепенно передвигается вверх. Примем далее, что жидкая фаза при этом интенсивно перемешивается и, следовательно, жидкость, остающаяся в процессе такой нормальной направленной кристаллизации, однородна в любой момент времени.

Если коэффициент разделения больше единицы, то выпадающие кристаллы будут иметь более высокую концентрацию примеси, чем остающаяся жидкость. По мере продвижения фронта кристаллизации обеднение жидкости примесью будет становиться более заметным, и последний, верхний слой жидкости может быть уже в значительной степени освобожден от примеси. Если же коэффициент разделения меньше единицы, то образующаяся позади фронта кристаллизации твердая фаза будет содержать примеси меньше, чем жидкость, находящаяся перед фронтом кристаллизации. Применительно к последнему случаю для установления количественной зависимости между концентрацией примеси, количеством закристаллизовавшегося вещества и коэффициентом разделения будем исходить из следующего уравнения материального баланса:

$$\psi (N_0 - N_T) = x dN_T + (N_0 - N_T - dN_T) (y + dy), \quad (\text{III-3})$$

где N_0 — общее начальное количество вещества в расплаве, *моль*; N_T — количество закристаллизовавшегося вещества к моменту времени t , *моль*; dN_T — количество закристаллизовавшегося вещества за время dt .

Если принять допущение, что коэффициент разделения не изменяется с изменением состава фаз в процессе

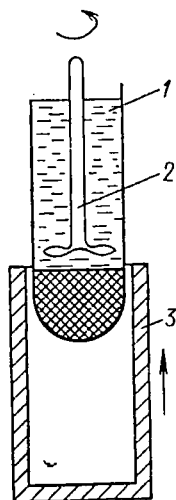


Рис. 30. Схема прибора для осуществления процесса нормальной направленной кристаллизации:

1 — сосуд с расплавом; 2 — мешалка; 3 — криостат

кристаллизации, то, подставляя выражение (III-2) в (III-3) и пренебрегая членом $dydN_T$ как величиной второго порядка малости, получим

$$\frac{dy}{y} = -(\alpha - 1) \frac{dN_T}{N_0 - N_T}. \quad (\text{III-4})$$

После интегрирования (III-4) с учетом начального условия $y = y_0$ при $N_T = 0$ следует

$$\ln \frac{y}{y_0} = (\alpha - 1) \ln \frac{N_0 - N_T}{N_0}$$

или

$$y = y_0 (1 - x)^{\alpha-1}, \quad (\text{III-5})$$

где y_0 — мольная доля примеси в исходном расплаве; $x = N_T/N_0$ — доля закристаллизовавшегося вещества.

С помощью уравнения (III-5) можно определить коэффициент разделения. Для этого уравнение (III-5) с учетом (III-2) можно записать в виде

$$\lg x = \lg (\alpha y_0) + (\alpha - 1) \lg (1 - x). \quad (\text{III-6})$$

Отбирая после окончания процесса направленной кристаллизации на анализ пробы из разных сечений полученного в сосуде 1 слитка и

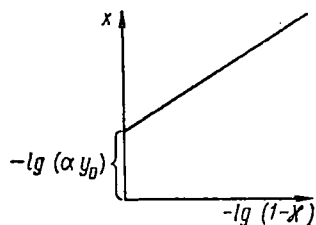


Рис. 31. Зависимость концентрации примеси в твердой фазе от доли закристаллизовавшегося вещества

строим график зависимости $\lg x \sim \lg (1 - x)$, нетрудно найти величину $\alpha - 1$ как тангенс угла наклона получающейся прямой линии (рис. 31). Величина x при этом обычно выражается как отношение длины части слитка, в конце которой отбирается проба, к общей длине слитка (или как соответствующее отношение объемов). Величину α можно определить и из отрезка, отсекаемого на

оси ординат. Определенная указанным способом величина коэффициента разделения будет представлять собой значение так называемого *эффективного коэффициента разделения* $\alpha_{\text{эфф}}$. Равновесное значение коэффициента разделения можно найти, если опыты проводить при различных скоростях движения фронта кристаллизации и затем полученные результаты экстраполировать к нуле-

вой скорости. Для этой цели, например, удобно воспользоваться следующим соотношением, предложенным для характеристики зависимости величины эффективного коэффициента разделения от скорости кристаллизации:

$$\alpha_{\text{эфф}} = \frac{\alpha}{\alpha + (1 - \alpha) \exp \left(-\frac{f\delta}{D_{\text{ж}}} \right)}, \quad (\text{III-7})$$

где α — равновесный коэффициент распределения; f — скорость кристаллизации, *см/сек* (в рассматриваемом случае отождествляется со скоростью движения фронта кристаллизации); $D_{\text{ж}}$ — коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе, *см²/сек*; δ — толщина так называемого диффузионного слоя на границе расплав — твердая фаза, *см* (лежит примерно в пределах 0,1—0,001 *см*).

Для удобства соотношение (III-7) можно записать в виде

$$\lg \left(\frac{1}{\alpha_{\text{эфф}}} - 1 \right) = \lg \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) - \frac{\delta}{2,303 D_{\text{ж}}} f. \quad (\text{III-8})$$

Строя график зависимости $\lg \left(\frac{1}{\alpha_{\text{эфф}}} - 1 \right) \sim f$, нетрудно определить α из отрезка, отсекаемого на оси ординат получающейся прямой линией. При этом предполагается, что величина δ не зависит от f .

Величина эффективного коэффициента разделения всегда несколько ближе к единице, чем величина равновесного коэффициента разделения. Хотя в реальных случаях при проведении кристаллизационных процессов величина равновесного коэффициента разделения не достигается, в дальнейшем, чтобы не усложнять картину, под коэффициентом разделения α будем подразумевать его равновесную величину.

Необходимо далее отметить, что уравнение (III-5) по форме идентично уравнению (II-14), характеризующему релеевскую дистилляцию. Из этой аналогии следует, что направленная кристаллизация, как и простая перегонка, для разделения обычных смесей, и особенно смесей веществ с близкими свойствами, малоэффективна. Однако она с успехом используется для получения монокристаллов некоторых веществ. В этом случае направленную кристаллизацию с целью очистки можно проводить так, как это изображено на рис. 32. Затравка кристаллического вещества в виде небольшого монокристалла вносится

в расплав сверху. На границе между затравкой и расплавом начинает протекать процесс кристаллизации, вследствие чего размер кристалла-затравки увеличивается. Для того чтобы фронт кристаллизации всегда находился в верхнем слое расплава, растущий кристалл постепенно поднимают вверх (вытягивают). С целью перемешивания жидкой фазы кристалл вращают вокруг вертикальной оси; вращение кристалла вызывает вращение жидкости и как следствие этого — лучшее ее перемешивание. При этом, разумеется, лучшие результаты будут достигнуты в том случае, когда исходное вещество предварительно будет очищено от основной массы примесей тем или иным способом.

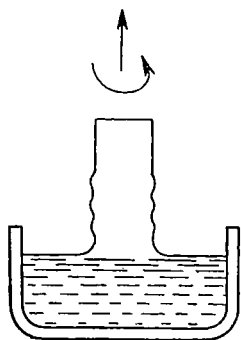


Рис. 32. Схема «вытягивания» монокристалла

§ 2. Зонная перекристаллизация (зонная плавка)

Направленная кристаллизация как метод разделения позволяет получить достаточно удовлетворительные результаты лишь применительно к смеси веществ, значительно отличающихся по своим физико-химическим свойствам. Для смесей веществ с близкими свойствами коэффициент разделения α обычно мало отличается от единицы, и указанный метод разделения становится неэффективным. Для разделения подобных смесей кристаллизацией необходим такой метод, который позволял бы умножать эффект, имеющий место при однократной кристаллизации, например, подобно тому, как с помощью ректификации умножается разделение, получающееся при обычном равновесном испарении жидкости. Одним из таких мето-

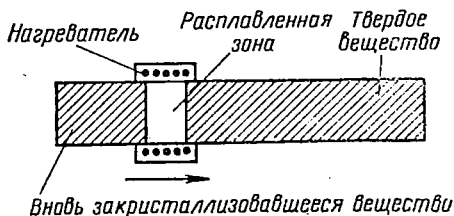


Рис. 33. Схема процесса зонной перекристаллизации (зонной плавки)

дов является метод зонной перекристаллизации, или, как его обычно называют, *метод зонной плавки*. Идея этого метода состоит в перемещении узкой расплавленной зоны вдоль твердого образца, как это показано на рис. 33.

Так как диффузионные процессы в твердой фазе всегда протекают значительно медленнее, чем в жидкости, то можно считать, что твердая фаза, попадающая в область нагревателя, превращается в расплав без изменения состава. Если при этом скорость кристаллизации вещества позади движущейся жидкой зоны мала (скорость кристаллизации равна скорости плавления или

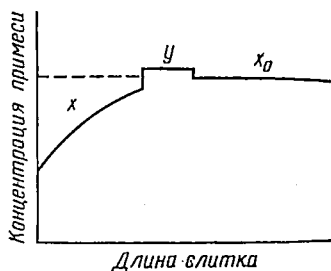


Рис. 34. Распределение примеси по длине слитка при первом проходе расплавленной зоны ($\alpha < 1$)



Рис. 35. Распределение примеси по длине слитка при S-м проходе расплавленной зоны ($\alpha < 1$)

скорости передвижения зоны), то соотношение между концентрациями примеси в расплаве и в выпадающих из него кристаллах в каждый момент времени можно считать близким к равновесному. На рис. 34 схематически представлено распределение примеси по длине образца вблизи зоны плавления при первом проходе расплавленной зоны ($\alpha < 1$). При многократном проходе (s -м проходе) расплавленной зоны распределение примеси по длине слитка будет иметь вид, изображенный на рис. 35. Как видно из рис. 34 и 35, в результате прохождения расплавленной зоны примесь оттесняется в правый конец слитка при движении расплавленной зоны слева направо и при $\alpha < 1$. Если $\alpha > 1$, то примесь будет концентрироваться в левом конце слитка.

**1. Распределение примеси
по длине слитка
после одного прохода
расплавленной зоны**

Если расплавленную зону путем перемещения нагревателя (см. рис. 33) продвинуть на некоторое расстояние dz вдоль длины слитка так, чтобы dN_T молей твердой фазы с исходной концентрацией x_0 расплавилось и такое же количество твердой фазы выделилось из жидкости на задней границе расплавленной зоны, то будет справедливо следующее уравнение материального баланса:

$$yG + x_0 dN_T = x dN_T + (y + dy)G, \quad (\text{III-9})$$

в котором G — число молей вещества в расплавленной зоне. Первый член в левой части уравнения (III-9) представляет собой содержание примеси в расплавленной зоне в некоторый момент времени, второй — количество примеси, поступившее в расплавленную зону при продвижении зоны на расстояние dz вдоль по длине слитка. При этом продвижении на задней границе расплавленной зоны выпадает dN_T молей твердой фазы. Количество примеси в ней выражается первым членом правой части уравнения (III-9). Второй член правой части этого уравнения характеризует собой количество примеси в жидкой зоне после ее продвижения на расстояние dz .

При расплавлении нагревателем самого начального участка слитка, длина которого равна длине расплавленной зоны, когда кристаллы из расплава еще не выпадают, концентрация примеси в жидкой фазе будет такая же, как и в исходной твердой фазе, т. е.

$$y_0 = x_0. \quad (\text{III-10})$$

Подставляя соотношение (III-2) и (III-10) в уравнение (III-9) и разделяя переменные, придем к уравнению вида

$$\frac{dy}{ay - y_0} = - \frac{dN_T}{G}. \quad (\text{III-11})$$

После интегрирования (III-11) с использованием начального условия $y = y_0$ при $N_T = 0$ имеем

$$\frac{1}{a} \ln \frac{ay - y_0}{(a - 1)y_0} = - \frac{N_T}{G}$$

или

$$\alpha \frac{y}{y_0} = 1 + (\alpha - 1) \exp \left(-\alpha \frac{N_T}{G} \right). \quad (\text{III-12})$$

Обозначая $N_T/G = U$, где U — длина части слитка, подвергнутой перекристаллизации, выраженная в длинах расплавленной зоны, и, вновь используя соотношения (III-2) и (III-10), из (III-12) получим

$$\frac{x}{x_0} = 1 + (\alpha - 1) \exp (-\alpha U). \quad (\text{III-13})$$

Уравнение (III-13) описывает распределение примеси по длине слитка вплоть до последнего его участка, равного длине зоны. Для характеристики распределения примеси в последней зоне это уравнение неприменимо, так как длина зоны при этом перестает быть постоянной, и поступление примеси в зону за счет плавления твердой фазы прекращается. Отсюда следует, что при перемещении нагревателя со слитка в последней зоне должна идти направленная кристаллизация. Таким образом, распределение примеси в последнем участке слитка при его затвердевании описывается уравнением (III-6); распределение примеси по длине слитка в целом после одного прохода расплавленной зоны будет иметь вид, изображенный на рис. 36.

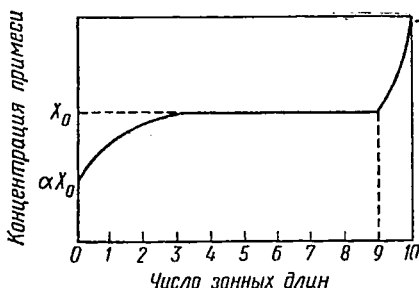


Рис. 36. Распределение примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны ($\alpha < 1$)

Нетрудно заметить, что, используя результаты опытов по распределению примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны, можно графическим путем на основании уравнения (III-13) определить величину коэффициента разделения α .

2. Распределение примеси

по длине слитка после
нескольких проходов
расплавленной зоны

Рассмотрение процесса кристаллизационной очистки веществ при одном проходе расплавленной зоны показывает, что хотя уже в этом случае процесс является многоступенчатым, тем не менее общий эффект очистки в большинстве случаев недостаточен. Максимальное разделение, причем не больше чем в α раз, имеет место лишь в начале исходного образца. В значительной же части слитка состав его после одного прохода расплавленной зоны мало отличается от исходного состава (см. рис. 36). Поэтому на практике при использовании метода зонной перекристаллизации обычно стремятся повысить эффект очистки путем увеличения числа проходов расплавленной зоны. Для этой цели часто используется система последовательно расположенных друг за другом нагревателей (плавителей) и холодильников. Так, например, перемещение по длине слитка системы из пяти нагревателей будет эквивалентно пятикратному проходу расплавленной зоны через слиток. В результате после нескольких таких проходов расплавленной зоны распределение примеси по длине слитка может существенно измениться, и некоторую часть слитка можно будет уже отобрать в качестве продукта.

Вычисление распределения примеси по длине очищаемого образца после нескольких проходов расплавленной зоны, например для того, чтобы оценить, какую его часть можно отобрать как продукт, представляет собой трудную задачу. Предложенное для этой цели основоположником метода зонной плавки В. Пфанном уравнение имеет довольно сложный вид:

$$\frac{x}{x_0} = 1 + (\alpha - 1)e^{-\alpha U} \left\{ S_K - \sum_{S=1}^{S_K-1} (S_K - S) \alpha^{S-1} \times \right. \\ \left. \times e^{-S\alpha} \frac{(S+U)^{S-2}}{S!} [U(S-1) + (1 + \alpha U)(S+U)] \right\}, \quad (\text{III-14})$$

где S_K — число проходов расплавленной зоны; $S=1, 2, 3, \dots (S_K - 1)$; U — расстояние от начала слитка до заданного сечения, выраженное в длинах расплавленной зоны.

В рассматриваемом случае, как и в случае одного прохода расплавленной зоны, для последней зоны длины слитка, в которой идет направленная кристаллизация, уравнение (III-14) неприменимо.

Для $U=0$ (начало слитка) выражение (III-14) значительно упрощается:

$$x_{U=0} = x_0 \left[1 + S_K (\alpha - 1) - \sum_{S=1}^{S_K-1} \frac{(S_K - S) (\alpha - 1) S^{S-2}}{(S-1)!} \alpha^{S-1} e^{-S\alpha} \right]. \quad (\text{III-15})$$

Уравнение (III-15) позволяет оценить концентрацию примеси в начале слитка после S_K проходов расплавленной зоны. Это иногда важно знать для оценки предела достигаемой чистоты, пусть даже в малом количестве, очищенного образца при заданных величинах S_K и α .

3. Распределение примеси по длине слитка после бесконечно большого числа проходов расплавленной зоны [конечное распределение]

После достаточно большого (в пределе — бесконечно большого) числа проходов расплавленной зоны через твердый образец дальнейшего изменения распределения примеси по его длине с увеличением числа зонных проходов практически происходить уже не будет. Когда достигается такое состояние, то оно может рассматриваться как равновесное, конечное распределение, при котором происходит равновесное перемещение примеси в прямом и обратном направлении относительно движения расплавленной зоны. Знание этого конечного распределения примеси по длине слитка очень важно, так как оно позволяет оценивать предельные возможности зонной перекристаллизации как метода очистки при заданных условиях проведения процесса.

Рассмотрим проход расплавленной зоны через образец, в котором уже достигнуто предельное распределение примеси и дальнейшего изменения состава слитка в заданном сечении при проходе расплавленной зоны не происходит. Количество примеси в жидкой зоне в этом слу-

чае должно выражаться уравнением

$$yG = \int_{N_T}^{N_T+G} x dN_T. \quad (\text{III-16})$$

Из (III-16) и (III-2) следует

$$x = \frac{\alpha}{G} \int_{N_T}^{N_T+G} x dN_T. \quad (\text{III-17})$$

Будем искать решение уравнения (III-17) в виде

$$x = Ae^{BN_T}, \quad (\text{III-18})$$

где A и B — некоторые константы. Производя в (III-17) интегрирование с учетом выражения (III-18), получаем

$$Ae^{BN_T} = \frac{A\alpha}{BG} (e^{BG} - 1) e^{BN_T}$$

или

$$e^{BG} = 1 + \frac{BG}{\alpha}. \quad (\text{III-19})$$

Константа B в уравнении (III-18) зависит от величин G и α ; при заданных величинах G и α она может быть определена с помощью соотношения (III-19), например графическим путем, как при решении трансцендентного уравнения.

Константу A нетрудно определить, исходя из следующего уравнения материального баланса:

$$x_0 N_0 = \int_0^{N_0-G} x dN_T + \int_0^G x_G dN_T. \quad (\text{III-20})$$

Член, стоящий в левой части уравнения (III-20), выражает количество примеси в исходном твердом однородном образце. Первый член в правой части уравнения характеризует количество примеси после достижения конечного распределения в слитке от его начала вплоть до последнего участка длиной в одну зону. В этом последнем участке, как уже отмечалось, идет направленная кристаллизация. В соответствии с этим второй член в правой части уравнения (III-20) выражает количество примеси в конечной части слитка длиной в одну зону, содержащей G молей вещества.

Концентрация примеси в конце закристаллизовавшейся части слитка перед началом кристаллизации последнего участка равна $Ae^{B(N_0-G)}$, как это следует из уравнения (III-18). Следовательно, состав последней расплавленной зоны с учетом соотношения (III-2) должен характеризоваться величиной $Ae^{B(N_0-G)}/\alpha$. Нетрудно заметить, что эта величина соответствует величине y_0 в уравнении (III-5) для направленной кристаллизации. Если теперь в уравнении (III-5) заменить переменную y эквивалентной переменной x_G/α , то

$$x_G = Ae^{B(N_0-G)} (1-x)^{\alpha-1}, \quad (\text{III-21})$$

где для рассмотренного случая $x = (G-N_T)/N_T$; N_T — количество вещества в закристаллизовавшейся последней зоне от ее начала до заданного сечения. Интегрирование выражения (III-20) после подстановки в него соотношений (III-18) и (III-21) дает

$$x_0 N_0 = \frac{A}{B} [e^{B(N_0-G)} - 1] + Ae^{B(N_0-G)} \frac{G}{\alpha},$$

откуда

$$A = \frac{x_0 N_0}{\left(\frac{1}{B} + \frac{G}{\alpha}\right) e^{B(N_0-G)} - \frac{1}{B}}. \quad (\text{III-22})$$

Таким образом, зная величины G и α , вначале с помощью уравнения (III-19) находится константа B , а затем из соотношения (III-22) — константа A . Используя найденные значения констант A и B , по уравнению (III-18) рассчитывается конечное распределение примеси по слитку от его начала до последнего участка длиной в одну зону. Распределение примеси в этой части слитка вычисляется по уравнению (III-21). Результаты подобных расчетов, как уже отмечалось, позволяют оценить, обычно путем их графической интерпретации, какую часть слитка можно отобрать в качестве продукта.

На основании опытов по определению конечного распределения примеси по длине образца при зонной перекристаллизации можно определить и коэффициент разделения α . С этой целью уравнение (III-18) записывается в виде

$$\ln x = \lg A + 2,303BN_T. \quad (\text{III-23})$$

Следовательно, если данные опытов представить графически в виде зависимости $\lg x \sim N_T$, то по наклону полу-

чающейся прямой линии легко найти величину B . Подставляя найденное значение B и заданное значение G в уравнение (III-19), нетрудно оценить величину α .

§ 3. Противоточная кристаллизация из расплава

От недостатков метода зонной перекристаллизации, в первую очередь относительно производительности и времени проведения процесса разделения, в значительной мере свободен метод *противоточной кристаллизации из расплава*. Этот метод разделения, как и метод зонной перекристаллизации, является многоступенчатым, но осуществляется в виде противоточного процесса в аппарате колонного типа — *кристаллизационной колонне*. В литературе описан ряд конструкций кристаллизационных колонн, отличающихся в основном устройством для создания противотока фаз. Схема одной из таких конструкций приведена на рис. 37.

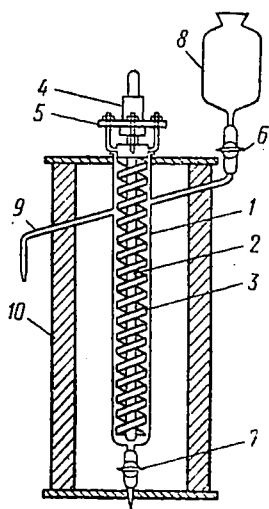


Рис. 37. Схема кристаллизационной колонны:

- 1 — внешняя трубка; 2 — внутренняя трубка; 3 — спираль — «бесконечный» винт;
- 4 — втулка; 5 — вращающийся диск, скрепленный со спиралью; 6, 7 — краны;
- 8 — питающий сосуд; 9 — выходной патрубок;
- 10 — теплоизоляционный кожух

В нижнем конце колонны температура поддерживается выше, а в верхнем — ниже температуры плавления смеси. Образующиеся сверху колонны кристаллы направляются с помощью спирального транспортера — «бесконечного» винта — (или каким-либо другим способом) книзу колонны, где они плавятся. Перемещение кристаллов вызывает вытеснение расплава в противоположном направлении, что создает противоток твердой и жидкой фаз. В результате такого процесса (применительно к бинарной системе) один из компонентов разделяемой смеси будет концентрироваться внизу колонны, откуда его можно отбирать в качестве продукта; другой компонент соответственно будет концентрироваться сверху колонны.

Метод противоточной кристаллизации в принципе аналогичен другому двухфазному методу разделения смесей — ректификации. Разделение в кристаллизационной колонне, как и в ректификационной, основано на различии составов равновесных фаз. При осуществлении противоточной кристаллизации разделяемая смесь может также вводиться в середину колонны, с одного конца которой находится устройство для кристаллизации, а с другого — устройство для плавления. В этом случае кристаллизационная колонна по существу будет состоять из двух секций, которые соответственно следует называть исчерпывающей и укрепляющей. Вообще, по-видимому, для характеристики процесса противоточной кристаллизации из расплава можно применять основные понятия и термины, используемые в ректификации. Так, в частности, при оценке эффективности кристаллизационных колонн обычно пользуются понятием ВЭТТ. Определенные для некоторых конструкций кристаллизационных колонн величины ВЭТТ лежат в пределах 2—3 см. Примерно такую же величину ВЭТТ имеют и эффективные лабораторные насадочные ректификационные колонны.

Несмотря на кажущуюся простоту метода противоточной кристаллизации из расплава, осуществляемый в кристаллизационной колонне, процесс разделения имеет довольно сложную природу. Во-первых, помимо эффекта кристаллизации, имеющего место при образовании твердой фазы в кристаллизаторе колонны, в общий эффект разделения будет входить и эффект отмывки кристаллов от захваченной жидкости двигающимся в противоток расплавом. Во-вторых, размер кристаллов твердой фазы, движущейся по колонне, может изменяться, например, за счет рекристаллизации. Следовательно, эффект хотя бы частичной перекристаллизации в колонне также имеет место, подобно тому как в ректификационной колонне происходит частичная конденсация пара и испарение жидкости непосредственно в ректифицирующей части. И, в-третьих, сравнение результатов очистки веществ с молекулярной и ионной кристаллическими решетками указывает на наличие диффузионного характера межфазового массообмена в кристаллизационной колонне. Так, в случае веществ с молекулярной кристаллической решеткой достигается более высокий эффект очистки, что нетрудно объяснить большей скоростью диффузии примеси в таких веществах:

Учет всех этих явлений при анализе работы кристаллизационной колонны весьма затруднителен. Можно, однако, с целью получения хотя бы приближенных аналитических зависимостей принять во внимание и рассматривать лишь одну, основную стадию процесса. Такой основной стадией при незначительном эффекте перекристаллизации будет, по-видимому, по аналогии с ректификацией, диффузионный межфазовый массообмен. В соответствии с этим допущением примем далее, что скорость межфазового массообмена в кристаллизационной колонне лимитируется скоростью диффузии примеси в твердой фазе.

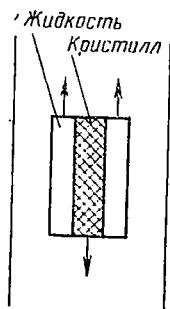


Рис. 38. Элемент объема кристаллизационной колонны

Пусть твердая фаза имеет форму пластинок толщиной $2W$. Тогда, исходя из принятых допущений, уравнение материального баланса по примеси для элемента объема кристаллизационной колонны (рис. 38), работающей в стационарном состоянии, можно записать в виде

$$L\rho_L \frac{\partial x}{\partial z} = D_L \rho_L x \frac{\partial^2 x}{\partial w^2} \quad (\text{III-24})$$

с граничными условиями

$$x(w, 0) = x_0, \quad (\text{III-25})$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_{w=0} = 0, \quad (\text{III-26})$$

где L — скорость потока твердой фазы, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$; ρ_L — плотность твердой фазы, $\text{моль}/\text{см}^3$; x — доля твердой фазы в элементе объема колонны; D_L — коэффициент диффузии примеси в твердой фазе, $\text{см}^2/\text{сек}$; x — мольная доля примеси в твердой фазе; z — координата вдоль высоты колонны; w — координата вдоль полутолщины кристалла (с началом в середине кристалла).

Выражение (III-24) представляет собой видоизмененную запись известного уравнения диффузии (второго закона Фика). Соответственно рассматриваемой схеме процесса (см. рис. 37) запишем уравнение рабочей линии колонны:

$$\bar{x} = (1 - p) y + p \bar{x}_p, \quad (\text{III-27})$$

где \bar{x} — средняя концентрация примеси в твердой фазе в данном сечении колонны; \bar{x}_p — средняя концентрация примеси в отбираемом продукте; y — концентрация примеси в жидкой фазе в данном сечении колонны; p — степень отбора продукта.

Если скорость процесса диффузии в твердой фазе лимитирует скорость процесса массообмена, то на границе раздела фаз ($w=W$) должно иметь место равновесное соотношение между $x(W, z)$ и $y(z)$, т. е. в этом случае будет справедливым уравнение вида (III-2). Тогда, используя теорему о среднем, из (III-27) получим

$$\frac{1}{W} \int_0^W x(w, z) dw = \frac{1-p}{\alpha} x(W, z) + \frac{p}{W} \int_0^W x(w, z_k) dw. \quad (\text{III-28})$$

1. Фактор разделения в безотборном режиме

Для безотборного режима ($p=0$) из уравнения (III-28) следует, что

$$x(W, z) = \frac{\alpha}{W} \int_0^W x(w, z) dw. \quad (\text{III-29})$$

Решая уравнение (III-24) с граничными условиями (III-25) и (III-26) и используя соотношение (III-29), получим следующее приближенное выражение (см. Приложение II) для фактора разделения кристаллизационной колонны:

$$F_0 = \frac{\bar{x}_{z_k}}{x_0} \simeq \left(\alpha e^{D\beta_0^2} \right)^{-1}, \quad (\text{III-30})$$

где

$$\alpha = 1 + \epsilon \left[1 - \frac{\pi^2 (29 - \epsilon)}{240} \right], \quad \beta_0^2 = \epsilon \left[\left(\frac{\pi^2}{4} - 3 \right) \epsilon - 3 \right],$$

$$\epsilon = \alpha - 1, \quad D = \frac{D_L x_{z_k}}{L W^2}.$$

Уравнение (III-30) позволяет при заданных величинах D и α оценить разделительную способность кристаллизационной колонны, работающей в стационарном состоянии и безотборном режиме.

Для значений коэффициента α , близких к единице, уравнение (III-30) существенно упрощается и

$$F_0 \approx \exp \left[- \frac{3D_L \kappa z_K}{LW^2} (\alpha - 1) \right]. \quad (\text{III-31})$$

Формулу (III-31) удобно сравнить с аналогичной формулой (II-46), выведенной для насадочной ректификационной колонны*. Из этого сравнения следует, что $3D_L \kappa / W^2$ — величина, аналогичная константе массообмена в процессе ректификации, которая лежит в пределах $\sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Коэффициент диффузии в твердых телах обычно мал. Так, для металлов он составляет $\sim 10^{-12} - 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$. Но для веществ с молекулярной кристаллической решеткой коэффициент диффузии может достигать величины $\sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$. В этом случае, например, при $W = 10^{-2} \text{ см}$ и $\kappa = 1/3$, $3D_L \kappa / W^2 \sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Следовательно, противоточная кристаллизация из расплава может быть не менее эффективна, чем ректификация для разделения смесей веществ, имеющих молекулярную кристаллическую решетку, и при удалении примеси, кристаллизующийся по границам раздела зерен в поликристаллах основного вещества.

2. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны

При принятых выше допущениях распределение примеси в твердой фазе по высоте кристаллизационной колонны можно выразить (см. Приложение II) следующим соотношением:

$$\bar{x}(z) = x_0 \left(a e^{D \beta_0^2 z / z_K} \right)^{-1}, \quad (\text{III-32})$$

в котором коэффициенты a , β_0^2 и D имеют те же значения, что и в уравнении (III-30). Из соотношения (III-32) следует, что распределение примеси в твердой фазе по высоте кристаллизационной колонны при постоянстве параметров процесса носит экспоненциальный характер. Разумеется, аналогичным по характеру должно быть распределение примеси и в расплаве. Однако в ходе про-

Формула (III-31) может быть получена и непосредственным решением уравнения (III-24) применительно к рассматриваемому случаю малых значений α , когда можно принять, что dx/dz не зависит от w .

цесса при перемещении кристаллов твердой фазы сверху вниз по колонне их средний размер может несколько изменяться вследствие частичной перекристаллизации. Это будет приводить к отклонению распределения примеси по колонне от экспоненциального закона и, следовательно, к изменению разделительной способности кристаллизационной колонны. В реальных случаях, помимо изменения размеров кристаллов, может происходить также изменение доли твердой фазы. Вследствие этого учет эффекта перекристаллизации в общем случае является затруднительным.

Рассмотрим частный случай перекристаллизации, когда доля твердой фазы и скорость ее потока по колонне не изменяются. Таким образом, допускаем, что при перекристаллизации происходит образование более крупных кристаллов из мелких или растворение части кристаллов в расплаве с эквивалентным выделением из него твердой фазы на оставшиеся кристаллы. Даже при такой постановке рассматриваемой задачи она довольно сложна.

Можно, однако, провести приближенную оценку, полагая, что уравнение (III-30) справедливо к некоторому среднему размеру кристаллов твердой фазы в колонне, который будем выражать как

$$\bar{W}_{cp} = \frac{\bar{W}_0 + \bar{W}_K}{2}, \quad (\text{III-33})$$

где \bar{W}_0 — средний размер (полутолщина) кристаллов вверху колонны; \bar{W}_K — средний размер (полутолщина) кристаллов внизу колонны.

Тогда из уравнения (III-30) следует, что

$$D_L \approx - \frac{(\ln F_0 + \ln a) L}{\alpha z_K \beta_0^2} \bar{W}_{cp}^2. \quad (\text{III-34})$$

Аналогично средний размер кристаллов на участке колонны от верха до заданного поперечного сечения z выразится соотношением

$$\bar{W}_{cp} = \frac{\bar{W}_0 + \bar{W}}{2}, \quad (\text{III-35})$$

где \bar{W} — средний размер (полутолщина) кристаллов в сечении z . Подставим выражения (III-33) — (III-35) в

уравнение (III-32):

$$\bar{x}(z) = x_0 \left\{ a \exp \left[-(\ln F_0 + \ln a) \left(\frac{1 + \frac{\bar{W}_K}{\bar{W}_0}}{1 + \frac{\bar{W}}{\bar{W}_0}} \right)^2 \frac{z}{z_K} \right] \right\}^{-1} \quad (\text{III-36})$$

Соотношение (III-36) позволяет охарактеризовать распределение примеси по колонне в случае изменения размеров кристаллов твердой фазы. Для этого необходимо знать аналитическую зависимость \bar{W} от z , которая может быть определена экспериментально. Так, в опытах по очистке бензола от тиофена, стильбена от азобензола, серы от битумов, было замечено, что эта зависимость имеет вид

$$\bar{W} = \bar{W}_0 + (\bar{W}_K - \bar{W}_0) \sqrt{\frac{z}{z_K}} \quad (\text{III-37})$$

После подстановки выражения (III-37) в соотношение (III-36) получаем следующее уравнение для описания распределения примеси по высоте кристаллизационной колонны:

$$\lg \bar{x}(z) = \lg \frac{x_0}{a} + (\lg F_0 + \lg a) \left[\frac{1 + \frac{\bar{W}_0}{\bar{W}_K}}{1 - \frac{\bar{W}_0}{\bar{W}_K} \left(1 - 2 \sqrt{\frac{z_K}{z}} \right)} \right]^2 \quad (\text{III-38})$$

Формула (III-36) весьма приближенна; при более строгом рассмотрении задачи необходимо принимать во внимание изменение величины \bar{W} при решении исходного дифференциального уравнения (III-24).

3. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения

В отборном режиме работы кристаллизационной колонны часть образующегося из поступающих вниз кристаллов расплава постоянного состава выводится из колонны в качестве продукта. Решение дифференциального уравнения (III-24) с граничными условиями (III-25) и (III-26) применительно к отборному режиму, т. е. с учетом соотношения (III-28), является более сложным (см. Приложение II), чем для безотборного режима.

II, в частности, довольно трудно установить вид аналитической зависимости фактора разделения от степени отбора продукта для большого интервала значений p . Однако, поскольку при глубокой очистке веществ степень отбора продукта не должна превышать нескольких процентов, можно ограничиться небольшим интервалом изменений величины p . Так, для вполне достаточного в практических целях ряда значений p ($0 < p < 0,3$) конечная приближенная зависимость влияния величины p на фактор разделения получена (Приложение II) в виде

$$F = \frac{\bar{x}_p}{x_0} \left[a(p) e^{D\beta_0^2(p)} \right]^{-1}, \quad (\text{III-39})$$

в которой

$$a(p) = 1 + \varepsilon \left[1 - \frac{\pi^2 (29 - \varepsilon)}{240} \right] + \left(1 - e^{D\varepsilon \frac{\pi^2}{4}} \right) (\Pi_1 - \Pi_2);$$

$$\beta_0^2(p) = \varepsilon_p (3 - 0,535\varepsilon_p) - 0,06\varepsilon_p^2 (1 - \varepsilon_p); \quad (\text{III-40})$$

$$\Pi_1 = (1 + \varepsilon) (1 + 1,50) - 1,234\varepsilon; \quad \Pi_2 = 1 - 2320;$$

$$\varepsilon = \alpha - 1, \quad \varepsilon_p = 1 - \frac{1 + \varepsilon}{1 - p}, \quad \theta = \frac{p}{\alpha - 1}, \quad D = \frac{D_L x_{\text{жк}}}{L W^2}.$$

Для расчетов по формулам (III-39) и (III-40) необходимо знание величины D . Эта величина может быть найдена из результатов опыта по определению разделительной способности кристаллизационной колонны в безотборном режиме [см. уравнение (III-30)]. Во избежание недоразумений следует отметить, что, как следует из соотношений (III-40), выражение для $a(p)$ и $\beta_0^2(p)$ при $p=0$ не переходят в соответствующие выражения для безотборного режима в уравнении (III-30). Это объясняется несколько различной аппроксимацией, проведенной в том или другом случаях.

Противоточная кристаллизация из расплава, по сравнению с ректификацией, имеет свои преимущества и недостатки. В частности, противоточную кристаллизацию из расплава целесообразно применять в тех случаях, когда очищаемое вещество при температуре кипения разлагается, реагирует с материалом аппаратуры и т. п. Далее, разница в равновесных фазовых составах в системе кристаллы — жидкость может значительно отличаться от разницы в фазовых составах в системе жидкость — пар для одной и той же разделяемой смеси. Примени-

тельно к глубокой очистке вещества в отдельных случаях это дает преимущество методу противоточной кристаллизации из расплава перед методом ректификации.

Основным недостатком противоточной кристаллизации из расплава является сравнительная трудность осуществления самого процесса, в частности, трудность в создании достаточно большого и однородного потока твердой фазы по высоте кристаллизационной колонны. Кроме того, диффузионные процессы в системе твердая фаза — жидкость протекает значительно медленнее, чем, например, в системе жидкость — жидкость (экстракция) или в системе жидкость — пар (ректификация). Это может привести к тому, что даже при выбранных оптимальных условиях равновесие между фазами в кристаллизационной колонне будет достигаться по существу лишь на границе их раздела. В результате в ряде случаев средний состав кристаллов твердой фазы при их прохождении по колонне в противотоке с расплавом будет изменяться мало, что соответственно будет обуславливать большую величину ВЭТТ.

§ 4. Кристаллизация из раствора

Кристаллизация из раствора как метод разделения и очистки веществ находит широкое применение и в лабораторной практике, и в промышленности. Особенно успешно этот метод используется для разделения смесей солей, так как при этом в большинстве случаев в качестве дешевого растворителя может быть использована вода, а растворимость солей в воде обычно существенно меняется с изменением температуры. Для разделения ряда смесей органических веществ с этой точки зрения хорошими растворителями являются различные спирты и эфиры, ацетон, бензол, сероуглерод и т. д. В нефтеперерабатывающей промышленности в целях избирательной растворимости отдельных компонентов разделяемой смеси иногда используют комбинированные растворители.

В отличие от кристаллизации из расплава, кристаллизация из раствора обычно проводится в интервале сравнительно невысоких температур. В этом отношении кристаллизация из раствора обладает большим преимуществом по сравнению с кристаллизацией из расплава, так как с ее помощью можно производить очистку боль-

шого числа термостойких или тугоплавких веществ. Но с другой стороны, наличие растворителя иногда осложняет процесс очистки, так как в растворе могут происходить процессы сольватации (гидратации) или сольволиза (гидролиза). Кроме того, при глубокой очистке веществ рассматриваемым методом исходный растворитель должен быть уже сам по себе достаточно чистым во избежание попадания в ходе процесса нежелательных примесей в кристаллы очищаемого вещества.

Кристаллизация из растворов — сложный и по существу состоящий из нескольких этапов процесс. Не останавливаясь на рассмотрении каждого из этих этапов, необходимо отметить, что общим условием выделения кристаллов из раствора является его *пересыщение*, под которым понимается избыточная концентрация содержащегося в растворе вещества (сверх его растворимости).

Так как растворимость большинства твердых веществ уменьшается с понижением температуры, то пересыщения, обуславливающего выделение кристаллов, можно достигнуть, например, путем охлаждения исходных горячих растворов. Этот вариант метода кристаллизации из растворов получил название *изогидрической кристаллизации*; при его осуществлении количество растворителя в растворе практически остается постоянным. Разновидностью этого варианта является кристаллизация *вымораживанием*, которая осуществляется путем охлаждения растворов до температур ниже 0°C .

Перевод исходного раствора в пересыщенное состояние можно осуществить и за счет частичного удаления растворителя выпариванием раствора. Такой вариант получил название *изотермической кристаллизации*, поскольку после достижения состояния насыщения выпаривание раствора в этом случае происходит при постоянной температуре его кипения.

Выбор оптимального варианта кристаллизации из раствора зависит от характера изменения растворимости вещества при различной температуре. Когда растворимость вещества мало меняется с изменением температуры (например, даже уменьшается с увеличением температуры), целесообразно применить изотермическую кристаллизацию. На практике иногда приходится комбинировать оба варианта.

Существуют и другие способы выделения твердой фазы из раствора, например, путем добавления в раствор

какого-либо специально подобранного вещества, которое снижает растворимость выделяемого вещества; этот способ получил название *высаливания*. При проведении так называемой *аддуктивной кристаллизации* в исходный раствор вводится реагент, образующий с выделяемым веществом менее растворимое соединение или комплекс — аддукт. Эти способы могут быть использованы в качестве предварительной стадии концентрирования интересующего вещества перед его последующей глубокой очисткой.

Как следует из изложенного, процесс кристаллизации из растворов характеризуется типичным фазовым превращением. В этом смысле принципиальной разницы между кристаллизацией из растворов и кристаллизацией из расплавов нет, хотя каждый из этих процессов имеет свои существенные особенности.

При кристаллизации вещества из раствора оно в той или иной степени загрязняется примесями, находящимися в исходной жидкой фазе. Процесс захвата примеси твердой фазой в общем случае принято называть *соосаждением*. Таким образом, соосаждением примеси с выделяемым веществом можно считать любой ее переход в твердую фазу независимо от причин, обуславливающих этот переход. Различают истинное, гомогенное, соосаждение и поверхностное, гетерогенное, обусловленное адсорбцией. Гомогенное соосаждение имеет место тогда, когда интересующее вещество и примесь изоморфны или изодиморфны, т. е. обладают способностью кристаллизоваться в совместной кристаллической решетке. Эту разновидность соосаждения обычно называют *сокристаллизацией*. Существенную роль в процессах соосаждения, особенно при гетерогенном соосаждении, играют условия выделения твердой фазы. При определенных условиях между твердой и жидкой фазами может быть достигнуто равновесие; в этом случае говорят о равновесном распределении примеси между указанными фазами.

1. Коэффициент разделения (коэффициент распределения)

Разделительный эффект при кристаллизации из раствора обусловлен различием составов образующейся твердой фазы и остающегося раствора, который носит название *маточного*. Рассматривая в общем случае систему основное вещество — примесь — растворитель как

трехкомпонентную, это различие графически можно представить диаграммой фазового состояния в виде равностороннего треугольника, строящегося при условии постоянного давления (треугольник Розебома). Чаше, однако, для характеристики указанного различия пользуются тем или иным аналитическим соотношением, вид которого определяется способом выражения состава фаз и условиями соосаждения (равновесное или неравновесное соосаждение, сокристаллизация или адсорбционные процессы и т. д.).

Для процесса кристаллизации, в котором достигается термодинамическое равновесие относительно основного вещества и примеси, между твердой и жидкой (маточный раствор) фазами будет справедлив закон распределения, аналитическое выражение которого в рассматриваемом случае можно представить известной формулой:

$$\frac{x'}{a' - x'} : \frac{y'}{b' - y'} = D', \quad (\text{III-41})$$

где a' и b' — исходное количество примеси и основного вещества в растворе; x' и y' — соответственно количества примеси и основного вещества, перешедшие в твердую фазу; D' — коэффициент распределения.

Формула (III-41) выведена применительно к гомогенному соосаждению для случая, когда конечные состояния вещества внутри кристалла равновесны с конечными состояниями вещества в растворе. Если захват примеси твердой фазой происходит также и за счет гетерогенного соосаждения, например вследствие адсорбции примеси поверхностью твердой фазы, то величина коэффициента распределения при этом будет несколько отличной.

Соотношение (III-41) после несложных преобразований можно привести к уравнению вида (III-1), в котором x будет означать мольную долю примеси в выделившихся кристаллах, y — мольную долю примеси (относительно основного очищаемого вещества) в растворе, $\alpha = D'$. Отсюда следует, что для оценки эффекта разделения кристаллизацией из раствора при глубокой очистке веществ можно пользоваться выражением вида (III-2).

Существует несколько способов определения величины α применительно к процессу кристаллизации из раствора. Большинство из них основаны на результатах анализа исходного и маточного растворов на содержание в

них интересующего вещества и примеси, что дает возможность для нахождения α непосредственно использовать уравнение (III-41). Для выполнения условия термодинамического равновесия процесс кристаллизации проводят с достаточно малой скоростью при интенсивном перемешивании раствора. Имеются также отдельные попытки определения величины α и методом направленной кристаллизации, который, однако, для рассматриваемого случая кристаллизации из растворов не всегда применим.

2. Фракционированная (дробная) кристаллизация

Уже в результате однократного кристаллизационного соосаждения иногда удается достичь весьма заметного эффекта разделения. Однако в большинстве случаев эффект разделения бывает существенно занижен из-за включений маточного раствора в трещины и поры образующихся кристаллов, смачивания поверхности кристаллов маточным раствором, содержащим нежелательную примесь, и т. д. Степень загрязнения кристаллов примесью в принципе можно уменьшить путем предварительной очистки исходного раствора, промывкой продукта или последующей его перекристаллизацией. Промывка кристаллического продукта свежим растворителем (иногда для этой цели применяется насыщенный раствор кристаллизующего вещества) не всегда дает хорошие результаты. Так, например, маточный раствор, включенный в кристалл твердой фазы, в целом не может быть удален из них промывкой; для его удаления требуется перекристаллизация выделенной твердой фазы. Многократное повторение процесса кристаллизации позволяет, хотя в большинстве случаев и с небольшим выходом, достичь требуемой степени чистоты интересующего продукта. При многократной перекристаллизации происходит очистка основного вещества от примесей, попадающих в кристаллы как за счет гомогенного, так и за счет гетерогенного соосаждения. Существует несколько вариантов многократной перекристаллизации (например, с возвратом и без возврата в цикл маточных растворов). Одним из таких вариантов является *метод фракционированной (дробной) кристаллизации*. Суть этого метода схематично представлена на рис. 39.

По этой схеме исходный раствор путем кристаллизации разделяются на две фракции — кристаллы и маточный раствор (первая ступень кристаллизации). В соответствии с законом распределения обе полученные фракции будут иметь состав, отличный от состава исходного раствора. Каждая из этих фракций аналогичным образом делится на две новые фракции, в результате чего получается четыре фракции (вторая ступень кристаллизации). Процесс такого фракционирования (дробления) может быть продолжен, пока не будет достигнута необходимая степень очистки интересующего вещества от

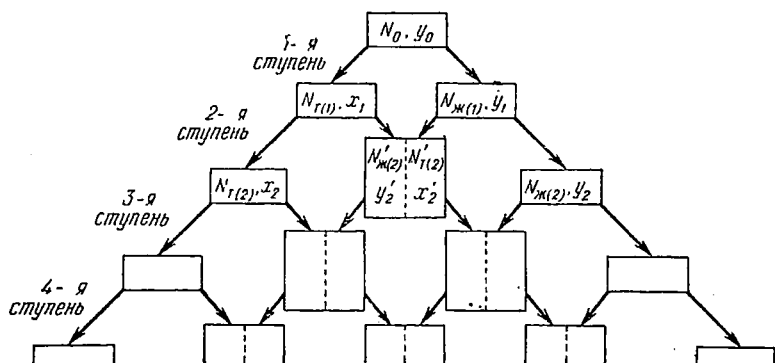


Рис. 39. Схема дробной кристаллизации

примеси. Если примесь концентрируется в маточных растворах, то конечным продуктом будут являться полученные в результате процесса кристаллы (на схеме слева).

Для оценки эффекта очистки будем исходить из материального баланса на ступенях разделения. Для первой ступени кристаллизации уравнения материального баланса процесса имеют вид:

$$N_0 y_0 = N_{т(1)} x_1 + N_{ж(1)} y_1; \quad (\text{III-42})$$

$$N_0 = N_{т(1)} + N_{ж(1)},$$

где \dot{N}_0 — общее число молей очищаемого вещества (основное вещество + примесь) в исходном растворе; $N_{т(1)}$ — общее число молей вещества в кристаллах; $N_{ж(1)}$ — общее число молей вещества в маточном раство-

ре; y_0 — мольная доля примеси в исходном веществе; y_1 — мольная доля примеси в веществе, находящемся в маточном растворе; x_1 — мольная доля примеси в кристаллах. Принимая, что $x_1/y_1 = \alpha$, из системы уравнений (III-42) получим

$$y_1 = \frac{y_0(1 + \theta_1)}{1 + \alpha\theta_1}, \quad x_1 = \frac{\alpha y_0(1 + \theta_1)}{1 + \alpha\theta_1}, \quad (\text{III-43})$$

где

$$\theta_1 = \frac{N_{\tau(1)}}{N'_{\text{ж}(1)}}.$$

Аналогичные уравнения материального баланса можно записать и для второй ступени кристаллизации:

$$N_{\tau(1)}x_1 = N_{\tau(2)}x_2 + N'_{\text{ж}(2)}y'_2; \quad (\text{III-44})$$

$$N_{\tau(1)} = N_{\tau(2)} + N'_{\text{ж}(2)}$$

$$N_{\text{ж}(1)} = N'_{\tau(2)}x'_2 + N_{\text{ж}(2)}y_2;$$

$$N_{\text{ж}(1)} = N'_{\tau(2)} + N_{\text{ж}(2)},$$

откуда следует, что

$$y_2 = \frac{y_1(1 + \theta'_2)}{1 + \alpha\theta'_2}; \quad x_2 = \frac{\alpha x_1(1 + \theta_2)}{1 + \alpha\theta_2};$$

$$y'_2 = \frac{x_1(1 + \theta_2)}{1 + \alpha\theta_2}; \quad x'_2 = \frac{\alpha y_1(1 + \theta'_2)}{1 + \alpha\theta'_2}, \quad (\text{III-45})$$

где

$$\theta_2 = \frac{N_{\tau(2)}}{N'_{\text{ж}(2)}}, \quad \theta'_2 = \frac{N'_{\tau(2)}}{N_{\text{ж}(2)}}.$$

Соответствующие соотношения нетрудно вывести и для последующих ступеней кристаллизации. Таким образом, рассматриваемая схема фракционированной кристаллизации представляет собой схему *многоступенчатого кристаллизационного каскада*.

Условием построения рационального каскада является требование минимума числа фракций при заданном числе ступеней. Для этого процесс должен проводиться таким образом, чтобы отдельные промежуточные фракции можно было объединить, как это схематично пока-

зано на рис. 39. Но такое смешивание промежуточных фракций наиболее целесообразно в том случае, когда их состав одинаков. Это достигается лишь тогда, когда отношение количества вещества, выпавшего в виде кристаллов, к количеству вещества, оставшемуся в маточном растворе, сохраняется постоянным на всех ступенях. Например, как видно из соотношения (III-45), для того чтобы соблюдалось равенство концентраций y_2' и x_2' в двух промежуточных фракциях второй ступени, необходимо равенство величин θ_2 и θ_2' . При этом условии, как нетрудно показать, минимальное число фракций после первой ступени кристаллизации будет равно 2, после второй — 3, после третьей — 4; соответственно после n -й ступени оно будет равно $n + 1$.

При соблюдении равенства $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \dots = \theta_n$ из соотношений (III-43) и (III-45) для второй ступени каскада

$$x_2/y_2 = \alpha^2 \quad (\text{III-46})$$

и

$$\frac{y_2}{y_0} = \left(\frac{1 + \theta_1}{1 + \alpha\theta_1} \right)^2; \quad (\text{III-47})$$

аналогично для последней n -й ступени

$$\frac{x_n}{y_n} = \alpha^n \quad (\text{III-48})$$

и

$$\frac{y_n}{y_0} = \left(\frac{1 + \theta_1}{1 + \alpha\theta_1} \right)^n. \quad (\text{III-49})$$

Подставляя соотношение (III-49) в (III-48), и если $y_0 = x_0$, получим

$$\frac{x_n}{x_0} = \left[\frac{\alpha(1 + \theta_1)}{1 + \alpha\theta_1} \right]^n. \quad (\text{III-50})$$

Как видно из выражений (III-48), (III-49) и (III-50), методом дробной кристаллизации можно достичь очень высокого эффекта разделения смесей. Действительно, как уже отмечалось, дробная кристаллизация с успехом используется для глубокой очистки ряда веществ. Например, этим методом получены хорошие результаты при очистке циркония от гафния (K_2ZrF_6 от K_2HfF_6), при разделении редкоземельных элементов и т. д. Однако, хотя дробная кристаллизация позволяет получить до-

вольно чистые вещества, метод в целом характеризуется низкой производительностью. Кроме того, он включает в себя большое количество операций: образование кристаллов, отделение кристаллов от маточных растворов, добавление к кристаллам растворителя, смешивание промежуточных фракций, упаривание маточных растворов и т. п.; эти операции трудоемки сами по себе и к тому же при их осуществлении могут происходить как потери вещества, так и загрязнение продукта.

3. Противоточная кристаллизация из раствора

Другими вариантами фракционированной кристаллизации являются метод последовательной перекристаллизации твердой фазы с возвратом в цикл маточных растворов и метод многократной кристаллизации маточного

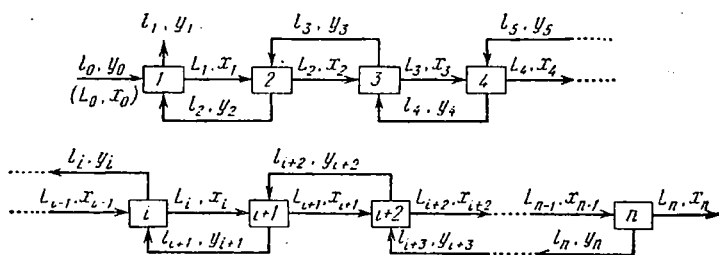


Рис. 40. Схема каскада для противоточной кристаллизации из раствора:

1, 2, 3, 4, ..., i -й номер ступени каскада; n — число ступеней каскада

раствора с возвратом в цикл твердой фазы. Если примесь концентрируется в жидкой фазе, то применяется первый из указанных методов. Если же примесь концентрируется в твердой фазе, то применяется второй метод. Существенное преимущество этих методов перед методом дробной кристаллизации заключается в том, что при их осуществлении используется принцип противотока, обуславливающий большую производительность.

На рис. 40 приведена простейшая схема противоточного кристаллизационного каскада с рециркуляцией маточных растворов. Исходя из материального баланса по примесному компоненту на каждой ступени каскада, по

достижении стационарного состояния будем иметь:

$$L_i + l_{i+2} = L_{i+1} + l_{i+1}; \quad (\text{III-51})$$

$$L_i x_i + l_{i+2} y_{i+2} = L_{i+1} x_{i+1} + l_{i+1} y_{i+1},$$

где индекс i означает номер ступени каскада; L — скорость потока твердой фазы; x — мольная доля примеси в кристаллах; l — скорость потока очищаемого вещества (основное вещество + примесь), находящегося в растворе; y — мольная доля примеси в веществе, находящемся в растворенном состоянии. Далее, принимая условие постоянства потоков твердой и жидкой фаз от ступени к ступени, нетрудно показать, что система уравнения (III-51) преобразуется к виду

$$L = l + P \quad (\text{III-52})$$

$$L x_i = l y_{i+1} + P x_p,$$

где P — скорость отбора кристаллического продукта; $x_p = (x_n)$ — мольная доля примеси в продукте.

Из системы уравнений (III-52) получим

$$y_{i+1} - x_i = \frac{x_i - x_p}{\frac{l}{P}}. \quad (\text{III-53})$$

Для случая безотборного режима, т. е. когда $P=0$, выражение (III-53) существенно упрощается:

$$y_{i+1} = x_i. \quad (\text{III-54})$$

Полагая, что выходящие с каждой ступени твердая и жидкая фазы находятся в термодинамическом равновесии, т. е. что

$$x_{i+1} = \alpha y_{i+1},$$

из соотношения (III-54) вытекает, что

$$x_{i+1} = \alpha x_i. \quad (\text{III-55})$$

Если теперь составить уравнения вида (III-55) для каждой ступени каскада и соответственно перемножить левые и правые части этих уравнений, то

$$x_n = \alpha^{n-1} x_1. \quad (\text{III-56})$$

Далее, так как $x_1/y_0 = \alpha$ и $y_0 = x_0$, то

$$\frac{x_n}{x_0} = \alpha^n. \quad (\text{III-57})$$

Выражение (III-57) аналогично выражению (II-21), характеризующему разделительную способность ректификационной тарельчатой колонны в безотборном режиме. Таким образом, в рассматриваемой схеме кристаллизационного каскада каждая его ступень играет роль тарелки. Отсюда следует, что уравнения, описывающие работу ректификационных колонн, будут справедливы и для кристаллизационного каскада. В частности, с помощью соотношения (II-31) можно оценить разделительную способность рассматриваемого кристаллизационного каскада в отборном режиме.

Г Л А В А IV

ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Помимо рассмотренных методов разделения смесей, перспективными, применительно к задаче глубокой очистки веществ, являются другие физико-химические методы (метод термодиффузии, метод ионного обмена, сорбционные методы, электрохимические методы и т. д.). Рассмотрим некоторые из этих методов.

§ 1. Метод термодиффузии

Метод термодиффузии как метод разделения основан на возникновении градиента концентраций в газовой или жидкой смеси, помещенной в температурное поле (например, один конец запаянной трубки, в которой находится смесь, нагревается, а другой охлаждается). Само явление термодиффузии, применительно к растворам солей, было открыто еще в середине прошлого века. Для газовых смесей подобный эффект был вначале предсказан (1911 г.), а затем подтвержден и экспериментально (1917 г.).

В настоящее время явление термодиффузии лежит в основе одного из методов разделения изотопов — метода термодиффузии. Этот метод оказался весьма эффективным для разделения газовых смесей; применительно же к разделению жидких смесей он используется редко.

Рассмотрим основные положения теории термодиффузионного разделения применительно к газовым смесям.

1. Коэффициент разделения установки, свободной от конвекции

Рассмотрим систему, состоящую из двух сосудов, находящихся соответственно при температурах T_1 и T_2 и соединенных между собой трубкой (рис. 41). Пусть эта система заполнена смесью двух газов (основное вещество

во и примесь). Так как между сосудами имеет место разность температур, то это вызывает термическую диффузию газов, скорость которой выражается следующим уравнением:

$$L_T = -\rho D_T \text{grad} (\ln T) = -\rho D_T \frac{d \ln T}{dz}, \quad (\text{IV-1})$$

где L_T — скорость термодиффузии примеси, т. е. количество примеси, переносимое через единицу сечения соединительной трубки в единицу времени; T — температура, °K; z — координата вдоль соединительной трубки; D_T —

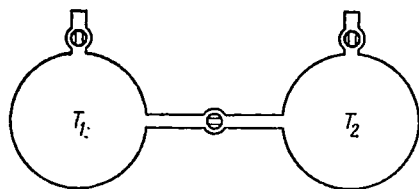


Рис. 41. Схема термодиффузионной установки, свободной от конвекции ($T_2 > T_1$)

коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом термодиффузии; ρ — плотность газовой смеси. В результате протекания процесса термодиффузии концентрация примеси в одном из сосудов будет возрастать, что приводит к

возникновению концентрационного градиента вдоль соединительной трубки. Последний вызывает обычную концентрационную диффузию, которая стремится выровнять состав смеси во всем объеме системы, вследствие чего примесь переносится по соединительной трубке в обратном направлении. Скорость этой концентрационной диффузии будет тем выше, чем больше разница в концентрациях примеси в сосудах 1 и 2, и в соответствии с законом Фика может быть выражена соотношением

$$L_D = -\rho D_2 \text{grad} (x) = -\rho D_2 \frac{dx}{dz}, \quad (\text{IV-2})$$

где L_D — скорость концентрационной (молекулярной) диффузии примеси, т. е. количество примеси, переносимое через единицу сечения соединительной трубки в единицу времени; D_2 — коэффициент диффузии примеси; x — мольная доля примеси в данном сечении соединительной трубки. При установлении в системе равновесия, т. е. при $L_D = L_T$ из выражений (IV-1) и (IV-2) следует, что

$$D_2 \frac{dx}{dz} = D_T \frac{d \ln T}{dz}, \quad (\text{IV-3})$$

Коэффициент термодиффузии связан с коэффициентом молекулярной диффузии соотношением

$$D_T = D_2 \alpha (1 - x) x, \quad (IV-4)$$

или для рассматриваемого случая небольших концентраций примеси

$$D_T = D_2 \alpha x, \quad (IV-5)$$

где α — постоянная термодиффузии, которую в первом приближении можно считать не зависящей от концентрации и температуры. Далее, так как $\frac{d \ln T}{dz} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dz}$, то с учетом этого соотношения и выражения (IV-5) из уравнения (IV-3) следует, что

$$\frac{dx}{x} = \alpha \frac{dT}{T}. \quad (IV-6)$$

Интегрируя уравнение (IV-6) при граничных условиях

$$x = x_1 \quad \text{при} \quad T = T_1,$$

$$x = x_2 \quad \text{при} \quad T = T_2,$$

получим

$$\frac{x_2}{x_1} = e^{\alpha \ln T_2/T_1} \quad (IV-7)$$

или

$$q = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^\alpha, \quad (IV-8)$$

где $q = x_2/x_1$ — коэффициент разделения *.

2. Постоянная термодиффузии

Таким образом, коэффициент разделения при термодиффузии без конвекции нетрудно оценить, если известна постоянная термодиффузии α , зависящая от природы компонентов смеси. Теоретическое вычисление постоянной термодиффузии представляет собой трудную задачу, поскольку при этом приходится прибегать к той или иной модели, иллюстрирующей закон межмолекулярного взаимодействия. Расчет сравнительно упрощается для смеси

* В работах по термодиффузионному разделению через α обозначается постоянная термодиффузии, поэтому коэффициент разделения обозначается другой буквой, обычно буквой q .

изотопных молекул. При этом наиболее часто используются результаты, полученные при использовании следующих моделей:

1. Молекулы ведут себя подобно твердым упругим шарам, т. е.

$$f(r) \sim 1/r^\infty,$$

где $f(r)$ — сила притяжения, действующая между молекулами; r — расстояние между центрами молекул. Расчет показывает, что в этом случае

$$\alpha = \frac{105}{118} \cdot \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}, \quad (\text{IV-9})$$

где m_1 и m_2 — массы молекул разделяемых веществ.

2. Молекулы взаимодействуют с силами, обратно пропорциональными степени ν расстояния между их центрами, т. е.

$$f(r) \sim 1/r^\nu.$$

В этом случае выражение для α имеет вид

$$\alpha = \frac{105}{118} \cdot \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \cdot \frac{\nu - 5}{\nu - 1} f(\nu). \quad (\text{IV-10})$$

Величина ν связана с коэффициентом вязкости и может быть вычислена из его температурной зависимости по приближенной формуле

$$\lg \eta \approx \frac{3 + \nu}{2(\nu - 1)} \lg T \quad (\text{IV-11})$$

(например, графическим путем).

Функция $f(\nu)$ имеет довольно сложный вид. Вычисления показали, что $f(\nu)$ лежит примерно в пределах от 0,8 до 0,9. Таким образом, формула (IV-10) может быть использована для приближенной оценки величины α и, следовательно, коэффициента разделения q .

Существуют и другие более точные методы расчета α , но они и более сложны и относятся, так же как и рассмотренные методы, к изотопным смесям. Для смеси разнородных молекул методы расчета α отсутствуют, и поэтому на практике в конкретных случаях приходится прибегать к экспериментальному определению этой величины. Для этой цели после установления в системе (см. рис. 41) равновесия, что определяется из предваритель-

ных опытов, из первого и второго сосудов отбирают пробы газа и анализируют их состав. По результатам анализа с помощью уравнения (IV-8) определяют α . Когда достигаемое в системе разделение невелико, прибегают к следующему приему. После установления равновесия газ из одного резервуара откачивают, после чего снова добиваются установления равновесного разделения (соответственно при закрытом или открытом кране на соединительной трубке). Затем газ из указанного резервуара вновь откачивают и т. д.; в результате оставшийся газ существенно обогащается одним из компонентов. При давлениях ниже 1—2 атм α не зависит от давления, поэтому определение величины α из результатов эксперимента не представляет трудностей; полученное значение α относят к средней температуре и средней концентрации газа в системе.

§ 2. Термодиффузионные колонны

Разделение смеси, достигаемое путем однократной термодиффузии, обычно очень мало, поэтому величины q всегда близки к единице. Этим и объясняется то, что термодиффузионный метод разделения смесей по существу не находил практического применения до тех пор, пока для умножения эффекта разделения не был применен принцип противотока. Суть противоточного варианта термодиффузионного метода, осу-

ществляемого в вертикальных аппаратах — *термодиффузионных колоннах*, — можно пояснить с помощью схемы, представленной на рис. 42. Разделяемая смесь находится между двумя стенками, одна из которых имеет низкую температуру T_1 (холодная стенка), другая — более высокую температуру T_2 (горячая стенка). Различие в температурах стенок приводит к возникновению конвекционных потоков газа в вертикальном направлении вдоль этих стенок: «холодный» поток, движущийся вниз, играет роль «тяжелой» фазы, а «горячий» поток, движущийся вверх — роль «легкой» фазы.

Такой противоток «фаз» и позволяет многократно умножать термодиффузионный эффект разделения, имеющий

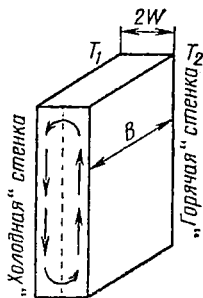


Рис. 42. Характер конвективных потоков между «горячей» и «холодной» стенками термодиффузионной колонны

место в горизонтальном направлении между холодной и горячей стенками. В результате один из компонентов смеси (в случае бинарной смеси) будет концентрироваться в одном конце колонны, а второй — в другом ее конце; из соответствующего конца колонны можно отбирать интересующий продукт.

Термодиффузионные колонны конструктивно обычно

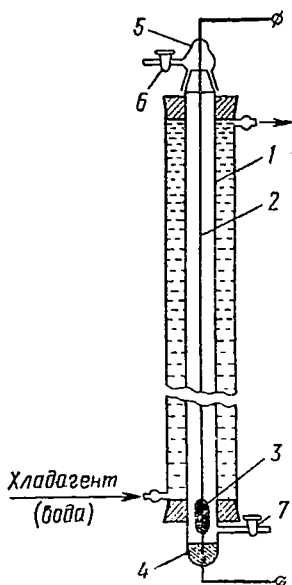


Рис. 43. Схема термодиффузионной колонны с нагреваемой проволокой:

1 — «холодная» стенка; 2 — нагреваемая проволока; 3 — груз для натяжения проволоки (стеклянная ампула со ртутью и впаянными контактными проволоками); 4 — ртутный контакт; 5 — штифт с впаянной контактной проволокой; 6, 7 — края для отбора проб и фракций газа

выполняются в виде двух типов: а) колонны с нагреваемой проволокой; б) колонны типа коаксиальных цилиндров. Каждый из этих типов колонн имеет свои преимущества и недостатки.

Колонны с нагреваемой проволокой. Схема конструкции одной из таких колонн приведена на рис. 43. Колонна представляет собой закрытую с обоих концов вертикальную трубку 1 (обычно стеклянную), окруженную холодильником, по которому циркулирует холодагент (водопроводная вода). Охлаждаемая поверхность трубки служит холодной стенкой. По оси трубки проходит проволока 2, нагреваемая электрическим током, которая играет роль горячей стенки; проволока натягивается с помощью грузика 3, погруженного в ртутное контактирующее устройство 4. Горячий газ, окружающий проволоку,

поднимается вверх трубки, а вдоль стенки трубки вниз движется холодный поток газа. Вследствие этого в трубке имеет место противоток с обращением потоков на концах 4 и 5. Под влиянием разности температур легкие молекулы из холодного потока диффундируют в горячий поток, а тяжелые молекулы — в обратном направ-

лении. Следовательно, между потоками происходит массообмен, в результате чего процесс разделения становится многоступенчатым; однократный эффект разделения умножается подобно тому, как это имеет место в других противоточных процессах. Краны 6 и 7 служат для ввода разделяемой смеси и для отбора продукта. Диаметр трубки обычно составляет 7—12 мм, а диаметр проволоки — 0,3—0,5 мм. Преимуществом таких колонн является их конструктивная простота. Именно с помощью такого типа колонн в 1938 г. Клаузиусу и Диккелю впервые удалось применить принцип противотока к термодиффузионному разделению. Используя систему (каскад) колонн общей длиной около 36 м, они достигли очень хорошего разделения H^{35}Cl и H^{37}Cl друг от друга в обычном хлористом водороде (вверху колонны — 96% H^{35}Cl , внизу — 99,4% H^{37}Cl). Полученная в их опытах величина фактора разделения (~ 4000) позволила оценить значение ВЭТТ, которое оказалось равным ~ 5 см (величина α известна и составляет 1,01).

Основным недостатком колонн подобного типа является то, что в них нельзя разделять термически нестойкие вещества. Для того чтобы производительность таких колонн была более или менее удовлетворительной, температуру проволоки приходится поддерживать равной $800\text{—}1000^\circ\text{C}$; термически нестойкие вещества при этом разлагаются на поверхности проволоки. Недостатком яв-

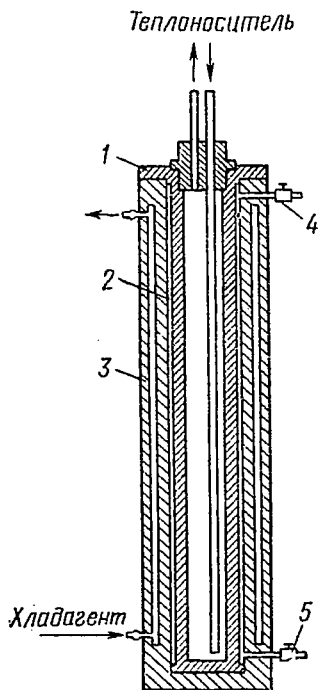


Рис. 44. Схема термодиффузионной колонны типа коаксиальных цилиндров:

1 — внутренний цилиндр; 2 — зазор; 3 — внешний цилиндр; 4, 5 — краны для отбора проб и фракций газа

ляется также и то, что для нагрева расходуется дорогой вид энергии — электроэнергия.

Колонны типа коаксиальных цилиндров. Схема колонны такого типа изображена на рис. 44. Диаметр внутреннего цилиндра 1 лежит обычно в пределах 20—80 мм, зазор 2 между внешней стенкой внутреннего цилиндра и внутренней стенкой внешнего цилиндра 3 составляет 0,25—0,5 мм. Через краны 4 и 5, соединенные с зазором, производится ввод смеси и отбор продукта. Преимуществом такого типа колонн является то, что они обладают большей производительностью, чем колонны с нагреваемой проволокой, при малой разности температур между холодной и горячей стенками, роль которых играют соответствующие поверхности цилиндров. Это позволяет эксплуатировать их при сравнительно низких температурах; последнее особенно ценно тогда, когда разделяемые вещества не обладают высокой термической стойкостью. Однако колонны типа коаксиальных цилиндров применяются редко ввиду значительных технических трудностей в их изготовлении.

При анализе работы термодиффузионных колонн обычно пользуются феноменологической теорией, которая исходит из указанного выше факта, что градиент температур в колонне вызывает градиент концентраций. Работу термодиффузионной колонны в принципе можно сравнить с работой ректификационной колонны. Основное различие, не считая различия в физической природе процессов в обоих случаях, состоит в том, что массообмен в первом случае происходит между восходящим и нисходящим конвекционными по-

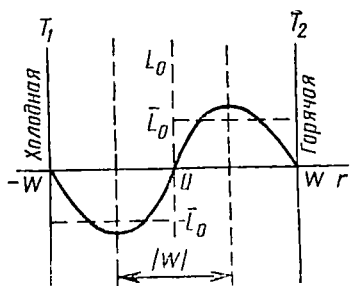


Рис. 45. Схема участка термодиффузионной колонны, состоящей из двух параллельных пластин

токами газа, а не между жидкостью и паром, как во втором случае.

Разработанная к настоящему времени теория термодиффузионного разделения в колонне в математическом описании сложна. Однако наряду со строгим изложением Джонсом и Ферри предложено и элементарное объясне-

ние сущности процессов, протекающих в колонне. Это изложение является сравнительно доступным и приводит к результатам, отличающимся от результатов строгой теории только числовыми коэффициентами.

1. Скорость движения газа в колонне

В соответствии со схемой, представленной на рис. 42, рассмотрим участок термодиффузионной колонны, состоящей из двух параллельных пластин (рис. 45). Скорость течения газа, заключенного между стенками, определяется следующим уравнением:

$$\eta \frac{d^2 L}{dr^2} - \rho_r g - \frac{dP}{dz} = 0, \quad (\text{IV-12})$$

где η — коэффициент вязкости, пуаз ; ρ_r — плотность газа, г/см^3 ; L — объемная скорость газа, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$; P — давление, дин/см^2 ; r, z — координаты вдоль сечения и вдоль длины колонны соответственно. Обозначая через $\bar{\rho}_r$ среднюю плотность газа в данном поперечном сечении

и учитывая, что $dP/dz = -\bar{\rho}_r g$, из уравнения (IV-12) получим

$$\eta \frac{d^2 L}{dr^2} = (\rho_r - \bar{\rho}_r) g. \quad (\text{IV-13})$$

Далее примем, что теплопроводность газа не зависит от температуры, т. е.

$$\frac{dT}{dr} = \text{const}, \quad (\text{IV-14})$$

а плотность является линейной функцией r :

$$\rho_r = \bar{\rho}_r \left(1 - \frac{T - \bar{T}}{T} \right), \quad (\text{IV-15})$$

где \bar{T} — средняя температура.

Из рис. 45 и соотношения (IV-14) следует, что

$$T = \bar{T} + \frac{\Delta T}{2W} r, \quad (\text{IV-16})$$

где $2W$ — расстояние между холодной и горячей стенками; $\Delta T = T_2 - T_1$.

Подстановка выражения (IV-16) в соотношение (IV-15) дает

$$\rho_r = \bar{\rho}_r \left(1 - \frac{r}{2W} \cdot \frac{\Delta T}{\bar{T}} \right). \quad (\text{IV-17})$$

Из (IV-13), используя уравнение (IV-17), имеем

$$\eta \frac{d^2 L_0}{dr^2} = - \bar{\rho}_r g \frac{r}{2W} \cdot \frac{\Delta T}{\bar{T}}. \quad (\text{IV-18})$$

После интегрирования в (IV-18) следует, что

$$L = - \frac{\bar{\rho}_r g}{12\eta W} r^3 \frac{\Delta T}{\bar{T}} + A_1 r + A_2, \quad (\text{IV-19})$$

где A_1 и A_2 — константы интегрирования. Для определения этих констант используем граничные условия $L=0$ при $r=W$ и $L=0$ при $r=0$, в результате получим

$$A_1 = \frac{\bar{\rho}_r g}{12\eta} W \frac{\Delta T}{\bar{T}}, \quad (\text{IV-20})$$

а $A_2=0$. Подстановка значений A_1 и A_2 в уравнение (IV-19) дает

$$L = \frac{\bar{\rho}_r g}{12\eta W} \frac{\Delta T}{\bar{T}} r (W^2 - r^2). \quad (\text{IV-21})$$

С помощью уравнения (IV-21) находим выражение для характеристики средней скорости движения холодного и горячего потоков газа \bar{L} :

$$\bar{L} = \frac{1}{W} \int_0^W L dr = \frac{1}{W} \int_0^W \frac{\bar{\rho}_r g}{12\eta W} \cdot \frac{\Delta T}{\bar{T}} r (W^2 - r^2) dr$$

откуда, полагая, что $\bar{\rho}_r \approx \rho_r$,

$$\bar{L} = \frac{\rho_r g W^2}{48\eta} \cdot \frac{\Delta T}{\bar{T}}. \quad (\text{IV-22})$$

2. Вычисление скорости переноса примеси вдоль по колонне

Пусть примесь концентрируется в холодном потоке. Тогда выражение для скорости переноса примеси τ_1 вниз колонны можно записать в виде

$$\tau_1 = (x - y) \rho \bar{L} W B, \quad (\text{IV-23})$$

где ρ — плотность газа, *моль/см³*; x — молярная доля примеси в некотором сечении колонны в холодном потоке газа, идущем вниз колонны; y — молярная доля примеси в этом же сечении колонны в горячем потоке газа, идущем вверх колонны B — глубина щели (зазора). Скорость переноса примеси вверх колонны за счет молекулярной диффузии будет выражаться соотношением

$$\tau_2 = WB\rho D_2 \frac{dx}{dz} + WB\rho D_2 \frac{dy}{dz}. \quad (IV-24)$$

Отсюда, полагая, что $dy/dz = dx/dz$, выражение для результирующего переноса будет иметь вид

$$\tau = \tau_1 - \tau_2 = \bar{\rho}L(x - y)WB - 2WB\rho D_2 \frac{dx}{dz}. \quad (IV-25)$$

Вычислим теперь скорость переноса примеси τ_3 из горячего потока в холодный:

$$\tau_3 = Q_T - Q_D, \quad (IV-26)$$

где $Q_T = \rho D_2 \alpha x WB \frac{d \ln T}{dr}$ — скорость перехода примеси из горячего потока в холодный за счет термодиффузии; $Q_D = \rho D_2 WB \frac{dx}{dr}$ — скорость перехода примеси из холодного потока в горячий за счет молекулярной (концентрационной) диффузии. Используя приближения

$$\frac{d \ln T}{dr} \simeq \frac{1}{\bar{T}} \cdot \frac{\Delta T}{2W} \quad \text{и} \quad \frac{dx}{dr} \simeq \frac{x - y}{W},$$

получим, что результирующая скорость переноса примеси из горячего потока в холодный

$$\tau_3 = \rho D_2 \alpha x WB \frac{\Delta T}{2W\bar{T}} - \rho D_2 WB \frac{x - y}{W}. \quad (IV-27)$$

Эту скорость «межфазового» переноса примеси приравняем к конвективной скорости переноса τ_4 , выражаемой соотношением

$$\tau_4 = \bar{\rho}L W \frac{\partial x}{\partial z} WB, \quad (IV-28)$$

получим

$$x - y = \alpha x \frac{\Delta T}{2\bar{T}} - \frac{\bar{L}W^2}{D_2} \cdot \frac{\partial x}{\partial z}. \quad (IV-29)$$

Подставляя выражение (IV-29) в соотношение (IV-25) и заменяя в первом приближении $\partial x/\partial z$ на dx/dz , имеем

$$\tau = \rho W B a \bar{L} x \frac{\Delta T}{2\bar{T}} - \rho W^3 B \frac{\bar{L}^2}{D_2} \cdot \frac{dx}{dz} - 2 W B \rho D_2 \frac{dx}{dz}. \quad (\text{IV-30})$$

С учетом выражения (IV-22) уравнение (IV-30) преобразуем к следующему виду:

$$\tau = Hx - (K_c + K_d) \frac{dx}{dz}, \quad (\text{IV-31})$$

где

$$H = \frac{\alpha \rho_r \rho g W^3 B}{96 \eta} \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}} \right)^2; \quad (\text{IV-32})$$

$$K_c = \frac{\rho_r^2 \rho g^2 W^7 B}{2304 r_1^2 D_2} \left(\frac{\Delta T}{\bar{T}} \right)^2; \quad (\text{IV-33})$$

$$K_d = 2 W B \rho D_2. \quad (\text{IV-34})$$

Уравнение (IV-31) выражает зависимость переноса примеси вдоль колонны от параметров колонны и разделяемой смеси. Величины H , K_c и K_d для данной смеси и данной колонны являются постоянными, характеризующими скорость переноса примеси вдоль колонны; в соответствии с этим они называются *коэффициентами переноса*.

Соответствующие выражения для коэффициентов переноса, полученные для колонн с нагреваемой проволокой, при строгом рассмотрении задачи имеют вид:

$$H = \left(\frac{2\pi}{6!} \right) \left(\alpha \rho^2 \frac{g}{\eta} \right)_{T_1} r_1^4 h \left(\frac{T_2}{T_1}; \frac{r_1}{r_2} \right);$$

$$K_c = \left(\frac{2\pi}{9!} \right) \left(\rho^3 \frac{g^2}{\eta^2 D} \right)_{T_1} r_1^8 k_c \left(\frac{T_2}{T_1}; \frac{r_1}{r_2} \right);$$

$$K_d = 2\pi (\rho D)_{T_1} r_1^2 k_d \left(\frac{T_2}{T_1}; \frac{r_1}{r_2} \right),$$

где r_1 — радиус колонны; r_2 — радиус проволоки; h , k_c , k_d — функции, имеющие довольно сложный вид, вследствие чего они обычно заданы в табулированном виде. Из приведенных соотношений нетрудно видеть качественную аналогию между приближенными и точными выражениями для коэффициентов переноса.

3. Фактор разделения в безотборном режиме

Опыт показывает, что асимметрия стенок колонны приводит к паразитному перемешиванию газовой смеси и, соответственно, к ухудшению разделения. Это перемешивание имеет конвективную природу и может быть учтено введением в уравнение (IV-31) дополнительного коэффициента K_p , аналогичного K_c . В результате уравнение (IV-31) принимает следующий вид:

$$\tau = Hx - (K_c + K_p + K_d) \frac{dx}{dz}. \quad (\text{IV-35})$$

В стационарном состоянии и безотборном режиме работы колонны $\tau = 0$. В этом случае, как следует из уравнения (IV-35),

$$\frac{dx}{x} = \frac{H}{K_c + K_p + K_d} dz. \quad (\text{IV-36})$$

Интегрирование в (IV-36) при граничных условиях $x = x_0$ при $z = 0$ и $x = x_{z_k}$ при $z = z_k$ дает .

$$F_0 = \exp \left[\frac{H}{K_c + K_p + K_d} z_k \right], \quad (\text{IV-37})$$

где $F_0 = x_{z_k}/x_0$ — фактор разделения; z_k — длина колонны.

Из уравнения (IV-37) видно, что, как и в других противоточных процессах, фактор разделения, достигаемый в термодиффузионной колонне, экспоненциально зависит от ее длины.

Вводя понятие теоретической тарелки как участка колонны, на концах которого отношение составов газовой смеси (например, в холодном потоке) отвечает коэффициенту разделения, из уравнения (IV-37) нетрудно получить выражение для ВЭТТ:

$$\text{ВЭТТ} = \frac{(K_c + K_p + K_d) \ln q}{H}. \quad (\text{IV-38})$$

К сожалению, теоретический расчет величины ВЭТТ в данном случае затруднен тем, что в выражение (IV-38) входит коэффициент паразитного перемешивания K_p , который может быть определен только опытным путем; он зависит от того, насколько хорошо изготовлена колонна.

Экспериментальную оценку величины K_p , например, с целью определения ее влияния на эффект разделения, можно произвести следующим образом. Из кинетической теории газов известно, что коэффициент вязкости от давления не зависит (в пределах обычно используемых давлений), а $\rho_g, \rho \sim P, D \sim P^{-1}$. В соответствии с этим из соотношений (IV-32) и (IV-33) следует, что $H \sim P^2, K_c, K_p \sim P^4$ и поэтому уравнение (IV-37) можно записать в таком виде:

$$\ln F_0 = \frac{A_H P^2}{B_K P^4 + K_d}, \quad (\text{IV-39})$$

где A_H и B_K — константы. Интересно заметить, что, как следует из выражения (IV-39), фактор разделения зависит от давления газа в колонне; существует некоторое давление, оптимальное для заданного разделения.

Выражение (IV-39) для удобства перепишем в следующем виде:

$$\frac{1}{P^2} \cdot \frac{1}{\ln F_0} = \frac{B_K}{A_H} + \frac{K_d}{A_H} \cdot \frac{1}{P^4}. \quad (\text{IV-40})$$

Строя график указанной зависимости в координатах $\frac{1}{P^2} \cdot \frac{1}{\ln F_0} \sim \frac{1}{P^4}$, можно найти отношение K_d/A_H как тангенс угла наклона получающейся прямой линии, а B_K/A_H — как отрезок на оси ординат. Вычислив величину K_d по соотношению (IV-34), определяем A_H и затем B_K . Далее, рассчитав величину K_c по соотношению (IV-33) и вычтя ее из $B_K P^4$, находим K_p .

4. Пусковой период колонны

Представляет также интерес хотя бы приближенная оценка пускового периода термодиффузионной колонны, работающей в безотборном режиме. Пусть состав разделяемой смеси на входе у одного конца колонны поддерживается постоянным (например, верхний конец колонны соединен с большим резервуаром, содержащим исходную смесь). Тогда после достижения стационарного состояния распределение примеси по высоте колонны можно выразить соотношением

$$x = x_0 \exp \left(\frac{H}{K_c + K_p + K_d} z \right), \quad (\text{IV-41})$$

вытекающим из выражения (IV-36). В начальный момент времени ($t=0$) вся колонна заполнена разделяемой смесью исходного состава, т. е. при этом в любом сечении колонны $x=x_0$ и $dx/dz=0$. В соответствии с этим скорость начального переноса примеси по колонне будет определяться соотношением

$$\tau_0 \simeq Hx_0. \quad (\text{IV-42})$$

Если приближенно считать, что скорость переноса примеси в течение всего процесса установления стационарного состояния не меняется, т. е. равна начальной, то материальный баланс по накоплению примеси в колонне за пусковой период выразится как

$$\tau_0' = 2 \left[\int_0^{z_k} x_p W B dz - \int_0^{z_k} x_0 p W B dz \right]. \quad (\text{IV-43})$$

Подставим в уравнение (IV-43) соотношения (IV-41) и (IV-42):

$$t = \frac{2WBp}{H} \left[\int_0^{z_k} \exp \left(\frac{H}{K_c + K_p + K_d} z \right) dz - \int_0^{z_k} dz \right]. \quad (\text{IV-44})$$

После интегрирования (IV-44) с учетом выражения (IV-37) получим

$$t = \frac{2WBpz_k}{H} \cdot \frac{F_0 - 1 - \ln F_0}{\ln F_0}. \quad (\text{IV-45})$$

Уравнение (IV-45) по форме идентично уравнению (II-84), выведенному для приближенной оценки пускового периода ректификационной колонны, и также имеет небольшую точность.

Так как $H \sim \ln q$, то, как следует из уравнения (IV-45), при большой длине колонны и при близких к единице величинах коэффициента разделения пусковой период может быть довольно большим (в реальности он еще выше рассчитанного значения). С целью его сокращения иногда вместо одной большой колонны используют каскад колонн меньшей длины. Такой каскад выполняется в виде совокупности ряда ступеней с последовательно уменьшающейся производительностью, обычно путем последовательного уменьшения числа колонн в каждой ступени.

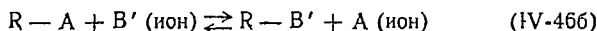
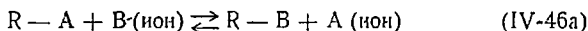
Следует отметить, что, несмотря на часто достигаемый большой эффект разделения, производительность

термодиффузионных колонн в целом очень мала. Это и является сдерживающим стимулом в применении термодиффузионного метода разделения и очистки. Указанный существенный недостаток, к сожалению, не удастся устранить, например, путем увеличения сечения колонн или скорости конвекции. В этом случае резко возрастает ВЭТТ и термодиффузионный метод лишается своего основного преимущества — эффективности.

Все эти недостатки в той же мере относятся и к термодиффузионному разделению жидких смесей. Но поскольку величина термодиффузионной постоянной в жидкостях обычно значительно меньше, чем в газах, то для достижения желаемого эффекта разделения жидкой смеси приходится прибегать к уменьшению зазора между холодной и горячей стенками в термодиффузионной колонне. Однако производительность колонны при этом резко падает. Этот недостаток можно устранить, используя каскад параллельно включенных термодиффузионных колонн.

§ 3. Метод ионного обмена

Одним из методов разделения смесей, применяющимся также и для глубокой очистки веществ, является *метод ионного обмена*. В основе этого метода лежат гетерогенные обменные химические реакции между ионами, т. е. между составляющими частями веществ — электролитов. Для осуществления метода обычно используется система, состоящая из твердой фазы, которая представляет собой способное к ионному обмену вещество — ионит, и жидкой фазы — раствора, содержащего разделяемую смесь (в частности, очищаемое вещество и примесь). В качестве ионитов применяются специально подбираемые некоторые природные, а также получаемые синтетическим путем материалы как органического (например, различные смолы), так и неорганического [например, цеолиты общего химического состава (Na_2O , CaO , Al_2O_3 , $n \text{ SiO}_2$, $m \text{ H}_2\text{O}$)] происхождения. Рассматривая ионит как вещество, состоящее из фиксированных и подвижных групп, реакции ионного обмена, протекающие в указанной гетерогенной системе, схематически можно записать следующим образом:



где R — фиксированная группа ионита; A — поногенная группа ионита (обменивающийся ион ионита); B, B' — обменивающиеся ионы основного вещества и примеси соответственно. Иониты должны подбираться таким образом, чтобы переходящие в раствор ионы A не были нежелательной примесью для очищаемого вещества, содержащего ионы B . Кроме того, вещество — ионит практически не должно обладать растворимостью в окружающем его растворе; в противном случае может происходить загрязнение исходного раствора или получаемого продукта теми или иными примесями.

В зависимости от характера способных к обмену ионов иониты подразделяются на *катиониты* и *аниониты*, подвижными ионами в которых соответственно являются катионы (например, ион водорода H^+ ; в этом случае говорят, что катионит находится в H^+ -форме) или анионы (например, гидроксильный ион OH^- ; в этом случае говорят, что анионит находится в OH^- -форме). С другой стороны, фиксированный ион ионита, представляющий собой совокупность атомов или групп атомов, связанных между собой ковалентными связями, лишен подвижности, являясь гигантским анионом (в случае катионита) или катионом (в случае анионита). Полагая в простейшем случае, что подвижные ионы ионита и рассматриваемые ионы основного вещества в растворе одноименны, суть процесса можно охарактеризовать уравнением реакции (IV-466). Отсюда следует, что принципиально процесс ионного обмена сводится к взаимодействию двух электролитов, один из которых (ионит) содержит практически неподвижный анионный (или катионный) комплекс. Достижимый при этом эффект разделения обусловлен тем, что примесные ионы из исходного раствора сорбируются в фазе ионита. Находящийся же в равновесии с сорбентом-ионитом раствор соответственно будет обедняться этими ионами. Величину эффекта разделения можно оценить через константу равновесия протекающей ионнообменной реакции или через коэффициент разделения (распределения). Выражение для коэффициента разделения в рассматриваемом случае имеет тот же вид, что и в кристаллизационных методах очистки и будет представлять собой отношение равновесных концентраций примесных ионов в фазе ионита и в растворе.

Несмотря на кажущуюся простоту метода ионного обмена количественные его характеристики известны лишь для отдельных, частных случаев. Даже при рас-

смотре́нии процесса как гетерогенной химической реакции двойного обмена (уравнение (IV-466) в реальных случаях приходится сталкиваться с рядом принципиальных осложнений. Если равновесие между фазами можно, как уже отмечалось, охарактеризовать, исходя из общих законов термодинамики, то рассмотрение кинетики процесса осложнено явлениями диффузии. Диффузионные явления, в частности, являются определяющими в следующих последовательных стадиях ионного обмена: 1) перемещение вытесняющего иона из раствора к поверхности зерна ионита; 2) перемещение вытесняющего иона внутри зерна к точке обмена; 3) перемещение вытесняемого иона внутри зерна от точки обмена к поверхности; 4) перемещение вытесняемого иона от поверхности зерна в раствор. Помимо этих явлений, необходимо принимать во внимание и структуру ионита, его пористость, набухаемость в растворе и т. д.

Известны два способа (с различными вариантами) осуществления ионообменных процессов: статический и динамический.

1. Статический способ

Этот способ ионного обмена заключается в контактировании ионита с исходным раствором в статических условиях. С целью более быстрого установления ионообменного равновесия содержимое сосуда, в котором протекает процесс, перемешивается. Так как при этом возможен лишь однократный процесс обмена ионами, то указанный способ дает относительно хороший эффект разделения, если коэффициент разделения ионов между ионитом (ионообменником) и раствором достаточно велик. В противном случае процесс можно проводить в виде ступенчатого варианта. С этой целью после установления равновесия в первом сосуде (первая ступень) находящийся в нем раствор переливается во второй сосуд (вторая ступень), содержащий свежий ионит. Затем после равновесного обмена во втором сосуде раствор переливается в третий сосуд (третья ступень) и т. д. С помощью такого многоступенчатого варианта можно добиться существенного отделения примеси от основного вещества в растворе. Однако для глубокой очистки веществ статический способ почти не используется; он находит применение как способ выделения (концентрирования) редких элементов из растворов.

2. Динамический способ

Статический способ в однократном варианте характеризуется сравнительной неполнотой извлечения примеси из раствора, определяемой константой равновесия ионообменной реакции. С целью повышения эффекта разделения используется многоступенчатый вариант, по форме несколько похожий на метод дробной кристаллизации и по существу имеющий недостаток последнего — ряд механических операций. Это затруднение можно устранить, если процесс проводить динамическим способом, т. е. в условиях относительного движения фаз. Один из вариантов этого способа заключается в следующем. Ионит помещается в вертикальную трубку — колонку. Исходный раствор поступает в колонку сверху и вытекает снизу (или наоборот). Таким образом, процесс ионного обмена при этом происходит в условиях последовательного контакта двигающегося по колонке раствора со все новыми, «свежими» порциями ионита, в результате чего достигается большая глубина разделения. Этот вариант динамического способа с одновременным использованием явления комплексообразования в фазе ионита обычно используется на практике для концентрирования редких элементов из разбавленных растворов, а в отдельных случаях и для глубокой очистки веществ. В частности, этим способом в промышленном масштабе получают так называемую деионизированную воду, т. е. воду, содержащую незначительное количество солей.

В другом варианте динамического способа обе фазы — ионит и раствор — движутся противотоком по ионообменной колонке; ионит движется вниз, а раствор — вверх. По достижении ионитом низа колонки сорбированные на нем ионы вытесняются ионами специально подобранного реагента в раствор, который движется в противоток твердой фазе. Указанный вариант метода ионного обмена применительно к задаче глубокой очистки веществ, по-видимому, является наиболее перспективным по сравнению с другими вариантами, так как принцип противотока позволяет достичь значительно большего эффекта разделения в колонке. Основная трудность в осуществлении противоточного варианта метода ионного обмена заключается в устройстве для перемещения фаз по колонке с одновременной десорбцией поглощенных в ходе процесса ионов с ионита вниз по колонке.

Следует заметить, что метод ионного обмена как метод глубокой очистки веществ используется еще сравнительно редко. Это объясняется тем, что вследствие частичной растворимости ионита может происходить загрязнение раствора, а следовательно, и конечного продукта примесями. Так, получаемая методом ионного обмена деионизированная вода, практически не содержащая солей, часто бывает загрязнена примесями органического характера, вымываемыми из ионита. Далее, отработанный ионит обычно регенерируют в первоначальную форму путем его промывки соответствующими вытеснителями (растворители, растворы кислот, оснований, солей) в целях дальнейшего использования. Последующее применение регенерированного ионита также чревато опасностью загрязнения конечного получаемого продукта примесями реактивов-вытеснителей сорбированных на таком ионите в некотором избытке.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССООБМЕНА В РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

1. Первичный выход колонны к стационарному состоянию

Пусть в начале работы ($t=0$) колонна заполнена жидкостью с исходной концентрацией примеси x_0 . Тогда количество молей примеси в жидкой фазе в единице объема колонны будет равно Hx_0 . В процессе работы колонны количество примеси в жидкостном захвате будет со временем меняться. Это изменение для некоторого заданного элемента объема будем характеризовать дельта-функцией $\delta(t)$. Тогда систему дифференциальных уравнений, описывающих работу ректификационной колонны с кубом полного испарения можно записать в виде

$$L \frac{\partial x}{\partial z} + H \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{k}{\alpha} (x - ay) - Hx_0 \delta(t) = 0; \quad (1)$$

$$l \frac{\partial y}{\partial z} - h \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{k}{\alpha} (x - ay) = 0.$$

Вводя безразмерные параметры

$$\varphi = z/z_k, \quad \theta = \frac{t}{T},$$

(где z_k — полная длина ректифицирующей части колонны; $T = HZ/L$ — время прохождения потока жидкости через колонну) в систему уравнений (1), получим:

$$L \frac{1}{z_k} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} + H \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{k}{\alpha} (x - ay) - H \frac{1}{T} x_0 \delta(\theta) = 0; \quad (2)$$

$$l \frac{1}{z_k} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} - h \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{k}{\alpha} (x - ay) = 0.$$

Из (2) следует, что

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{kz_k}{L\alpha} (x - \alpha y) - x_0 \delta(\theta) = 0; \quad (3)$$

$$\frac{l}{L} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} - \frac{h}{H} \cdot \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{kz_k}{L\alpha} (x - \alpha y) = 0$$

или

$$x' + \dot{x} + \beta x - \gamma y - x_0 \delta(\theta) = 0; \quad (4)$$

$$\xi y' - \mu \dot{y} + \beta x - \gamma y = 0,$$

где штрихами обозначены частные производные по φ , а точками — частные производные по θ ;

$$\xi = \frac{l}{L}, \quad \mu = \frac{h}{H}, \quad \beta = \frac{kz_k}{L\alpha}, \quad \gamma = \alpha\beta = \frac{kz_k}{L}.$$

Граничные условия уравнения (4) при этом запишутся в следующем виде:

$$x(\theta, 0) = x_0(\theta); \quad (5)$$

$$x(0, 1) = y(0, 1).$$

Решаем систему дифференциальных уравнений (4) операторным методом. Пусть $\bar{x}(p, \varphi)$ — изображение оригинала $x(\theta, \varphi)$, а $\bar{y}(p, \varphi)$ — изображение оригинала $y(\theta, \varphi)$, т. е.

$$x(\theta, \varphi) \rightleftharpoons \bar{x}(p, \varphi); \quad y(\theta, \varphi) \rightleftharpoons \bar{y}(p, \varphi). \quad (6)$$

Тогда

$$\dot{x}(\theta, \varphi) \rightleftharpoons p\bar{x}(p, \varphi) - x(0); \quad \dot{y}(\theta, \varphi) \rightleftharpoons p\bar{y}(p, \varphi) - y(0). \quad (7)$$

Для граничных условий (5) $x(0) = 0$ и $y = 0$. Далее

$$x_0 \delta(\theta) \rightleftharpoons x_0 \bar{\delta}(p) = x_0 p \bar{1}(p) = x_0 p \frac{1}{p} = x_0. \quad (8)$$

Заменяя оригиналы в системе уравнений (4) их изображениями, получим

$$\bar{x}' + (p + \beta) \bar{x} - \gamma \bar{y} - x_0 = 0; \quad (9a)$$

$$\xi \bar{y}' + \beta \bar{x} - (\mu p + \gamma) \bar{y} = 0 \quad (9b)$$

с граничными условиями

$$\bar{x}(p, 0) = \bar{x}_0(p) = \frac{x_0}{p}; \quad (10a)$$

$$\bar{x}(p, 1) = \bar{y}(p, 1). \quad (106)$$

Система уравнений (9) представляет собой систему линейных неоднородных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными (по φ) коэффициентами. Общее решение линейного неоднородного дифференциального уравнения равно сумме общего решения соответствующего однородного уравнения и частного решения неоднородного уравнения. Общее решение однородных уравнений будем искать в виде

$$\begin{aligned} \bar{x} &= Ae^{\lambda\varphi}; \\ \bar{y} &= Be^{\lambda\varphi}. \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда, исключив x_0 из системы уравнений (9) и подставив в нее соотношения (11), получим:

$$\lambda Ae^{\lambda\varphi} + (p + \beta) Ae^{\lambda\varphi} - \gamma Be^{\lambda\varphi} = 0; \quad (12)$$

$$\xi \lambda Be^{\lambda\varphi} + \beta Ae^{\lambda\varphi} - (\mu p + \gamma) Be^{\lambda\varphi} = 0$$

или

$$(\lambda + p + \beta) \bar{x} - \gamma \bar{y} = 0; \quad (13)$$

$$\beta \bar{x} + (\xi \lambda - \mu p - \gamma) \bar{y} = 0.$$

Для определения λ составляем характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} \lambda + p + \beta & -\gamma \\ \beta & \xi \lambda - \mu p - \gamma \end{vmatrix} = 0, \quad (14)$$

откуда

$$\xi \lambda^2 + [(p + \beta) \xi - (\mu p + \gamma)] \lambda + [\beta \gamma - (p + \beta)(\mu p + \gamma)] = 0 \quad (15)$$

и, следовательно,

$$\lambda_{1,2} = \frac{-[(p + \beta) \xi - (\mu p + \gamma)] \pm \sqrt{[(p + \beta) \xi - (\mu p + \gamma)]^2 - 4\beta\gamma\xi}}{2\xi}. \quad (16)$$

Так как общее решение однородного уравнения равно сумме его частных решений, то

$$\bar{x} = A_1 e^{\lambda_1 \varphi} + A_2 e^{\lambda_2 \varphi}; \quad (17a)$$

$$\bar{y} = B_1 e^{\lambda_1 \varphi} + B_2 e^{\lambda_2 \varphi}. \quad (176)$$

Из уравнения (17a) следует, что

$$\bar{x}' = \lambda_1 A_1 e^{\lambda_1 \varphi} + \lambda_2 A_2 e^{\lambda_2 \varphi}. \quad (18)$$

Подставим (17а) и (18) в уравнение (9а) (без x_0)

$$\lambda_1 A_1 e^{\lambda_1 \varphi} + \lambda_2 A_2 e^{\lambda_2 \varphi} + (p + \beta) (A_1 e^{\lambda_1 \varphi} + A_2 e^{\lambda_2 \varphi}) - \gamma \bar{y} = 0, \quad (19)$$

откуда

$$\bar{y} = \frac{(\lambda_1 + p + \beta) A_1}{\gamma} e^{\lambda_1 \varphi} + \frac{(\lambda_2 + p + \beta) A_2}{\gamma} e^{\lambda_2 \varphi}. \quad (20)$$

Сопоставляя выражение (20) с выражением (17б), видим, что

$$B_1 = \frac{(\lambda_1 + p + \beta) A_1}{\gamma}, \quad B_2 = \frac{(\lambda_2 + p + \beta) A_2}{\gamma}. \quad (21)$$

Обозначим $C_1 = \lambda_1 + p + \beta$ и $C_2 = \lambda_2 + p + \beta$, из соотношения (16) получим:

$$C_1 = \frac{b_1 + \sqrt{b_1^2 - 4\beta\gamma\xi}}{2\xi}, \quad C_2 = \frac{b_1 - \sqrt{b_1^2 - 4\beta\gamma\xi}}{2\xi}, \quad (22)$$

где $b_1 = [(p + \beta)\xi + (\mu p + \gamma)]$.

Отсюда

$$A_1 = \frac{B_1}{C_1} \gamma, \quad A_2 = \frac{B_2}{C_2} \gamma. \quad (23)$$

Исходя из вышеизложенного, общее решение системы неоднородных дифференциальных уравнений (9) запишется в следующем виде:

$$\bar{x} = A_1 e^{\lambda_1 \varphi} + A_2 e^{\lambda_2 \varphi} + E; \quad (24)$$

$$\bar{y} = B_1 e^{\lambda_1 \varphi} + B_2 e^{\lambda_2 \varphi} + D,$$

где E и D — частные решения соответствующих неоднородных уравнений.

Будем искать частные решения E и D . Пусть $x = E$ и $y = D$. Тогда

$$\bar{x} = p\bar{x} = pE, \quad \bar{x}' = E' = 0, \quad (25)$$

и

$$\bar{y} = p\bar{y} = pD, \quad \bar{y}' = D' = 0$$

и из системы уравнений (9) с учетом (25) следует:

$$(p + \beta)E - \gamma D - x_0 = 0; \quad (26)$$

$$\beta E - (\mu p + \gamma)D = 0.$$

Система уравнений (26) является системой алгебраических уравнений с двумя неизвестными. Решая ее, находим, что

$$E = \frac{x_0}{p} \cdot \frac{\mu p + \gamma}{Q}, \quad D = \frac{x_0}{p} \cdot \frac{\beta}{Q}, \quad (27)$$

где $Q = (p + \beta)\mu + \gamma$.

Далее, используя граничное условие (10), из системы уравнений (24) получаем:

$$\frac{x_0}{p} = A_1 + A_2 + E; \quad (28)$$

$$\bar{x}(p, 1) = B_1 e^{\lambda_1} + B_2 e^{\lambda_2} + D$$

или, учитывая соотношение (23),

$$\frac{x_0}{p} = A_1 + A_2 + E,$$

$$\bar{x}(p, 1) = \frac{A_1 C_1}{\gamma} e^{\lambda_1} + \frac{A_2 C_2}{\gamma} e^{\lambda_2} + D. \quad (29)$$

Из системы уравнений (29) находим коэффициенты A_1 и A_2 :

$$A_1 = \left[\bar{x}(p, 1) - D - \left(\frac{x_0}{p} - E \right) \frac{C_2 e^{\lambda_2}}{\gamma} \right] \frac{\gamma}{C_1 e^{\lambda_1} - C_2 e^{\lambda_2}}; \quad (30)$$

$$A_2 = - \left[\bar{x}(p, 1) - D - \left(\frac{x_0}{p} - E \right) \frac{C_1 e^{\lambda_1}}{\gamma} \right] \frac{\gamma}{C_1 e^{\lambda_1} - C_2 e^{\lambda_2}}.$$

Подставляя теперь выражения (27) и (30) в первое уравнение системы (24), получим решение этой системы в следующем виде:

$$\begin{aligned} \bar{x}(p, \varphi) = & \frac{x_0}{p} \cdot \frac{(\mu p + \gamma)}{Q} + \frac{\gamma}{C_1 e^{\lambda_1} - C_2 e^{\lambda_2}} \times \\ & \times \left\{ \left[\bar{x}(p, 1) - \frac{x_0}{p} \cdot \frac{\beta}{Q} \right] (e^{\lambda_1 \varphi} - e^{\lambda_2 \varphi}) + \left[\frac{x_0}{p} - \frac{x_0}{p} \cdot \frac{(\mu p + \gamma)}{Q} \right] \times \right. \\ & \times \left. \frac{C_1 e^{\lambda_1 + \lambda_2 \varphi} - C_2 e^{\lambda_2 + \lambda_1 \varphi}}{\gamma} \right\}. \quad (31) \end{aligned}$$

Для интересующего нас случая изменения состава смеси со временем внизу колонны ($\varphi = 1$) выражение (31) несколько упрощается:

$$\begin{aligned} \bar{x}(p, 1) = & \\ = & \frac{x_0}{p} \left\{ \frac{1}{Q [1 - K_2(p, 1)]} \left[Q - \beta K_2(p, 1) + \mu \beta (K_1(p, 1) - 1) \right] \right\}, \quad (32) \end{aligned}$$

где

$$K_1(p, 1) = \frac{(C_1 - C_2) e^{\lambda_1 + \lambda_2}}{C_1 e^{\lambda_1} - C_2 e^{\lambda_2}}; K_2(p, 1) = \frac{\gamma (e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2})}{C_1 e^{\lambda_1} - C_2 e^{\lambda_2}}.$$

Уравнение (32) преобразуем к виду

$$x(p, 1) =$$

$$= \bar{x}_0(p) \left\{ 1 + \frac{1}{Q[1 - K_2(p, 1)]} \left[(Q - \beta) K_2(p, 1) + \mu \beta (K_1(p, 1) - 1) \right] \right\}. \quad (33)$$

При ректификационном разделении паровой захват колонны значительно меньше жидкостного захвата, и поэтому в рассматриваемом случае для получения не слишком громоздкого выражения величины $\mu = h/H$ в уравнении (33) без заметной погрешности можно пренебречь, тогда из (33) имеем

$$\frac{\bar{x}(p, 1)}{\bar{x}_0(p)} \approx 1 + \frac{K_2(p, 1)}{1 - K_2(p, 1)} \left(1 - \frac{\beta}{Q} \right). \quad (34)$$

Подставляя значения $\lambda_1, \lambda_2, C_1, C_2$ (при $\mu = 0$) в выражение для $K_2(p, 1)$ и вводя обозначение

$$\nu = \frac{\sqrt{[(p + \beta)\xi + \gamma]^2 - 4\beta\gamma\xi}}{2\xi}, \quad (35)$$

получим

$$K_2(p, 1) = \frac{\gamma \text{Sh } \nu}{\frac{(p + \beta)\xi + \gamma}{2\xi} \text{Sh } \nu + \nu \text{Ch } \nu}, \quad (36)$$

где

$$\text{Sh } \nu = \frac{e^\nu - e^{-\nu}}{2}, \quad \text{Ch } \nu = \frac{e^\nu + e^{-\nu}}{2}.$$

С учетом выражения (36) и при $\mu = 0, Q = \gamma = \alpha\beta$ из уравнения (34) следует

$$\frac{\bar{x}(p, 1)}{\bar{x}_0(p)} = 1 + \beta(\alpha - 1) \frac{\frac{\text{Sh } \nu}{\nu}}{(0,5p + \sigma) \frac{\text{Sh } \nu}{\nu} + \text{Ch } \nu}, \quad (37)$$

$$\text{где } \sigma = \gamma_0 - \gamma, \quad \gamma_0 = \frac{\beta\xi + \gamma}{2\xi}.$$

Для получения конечного выражения в явной форме необходимо от изображения (37) перейти к оригиналу. Для этой цели введем обозначения:

$$g(p) = \frac{\text{Sh } \nu}{\nu} \quad (38)$$

$$\text{и} \quad f_p = (0,5p + \sigma) \frac{\text{sh } v}{v} + \text{ch } v. \quad (39)$$

Тогда уравнение (37) запишется в виде

$$\frac{\bar{x}(p, 1)}{x_0(p)} = 1 + \beta (\alpha - 1) \frac{g(p)}{f(p)}. \quad (40)$$

Найдем приближенное представление для $\bar{x}(p, 1)/x_0(p)$ разложением функций $g(p)$ и $f(p)$ в ряд по p в окрестности точки $p=0$. В силу того, что при $p \rightarrow \infty$ отношение $g(p)/f(p)$ стремится к $1/p$, при нахождении приближенного решения будем брать число членов разложения функции $g(p)$ на единицу меньше, чем число членов ряда разложения функции $f(p)$. Таким образом

$$f(p) = f(0) + p \frac{f'(0)}{1!} + p^2 \frac{f''(0)}{2!} + \dots \quad (41)$$

Ограничиваясь тремя членами ряда (41), имеем

$$f(p) \simeq f_0 \left[1 + \frac{f'(0)}{f(0)} p + \frac{f''(0)}{2f(0)} p^2 \right] \quad (42)$$

и аналогично для функции $g(p)$

$$g(p) \simeq g(0) \left[1 + \frac{g'(0)}{g(0)} p \right]. \quad (43)$$

Подставим выражения (42) и (43) в уравнение (40):

$$\frac{\bar{x}(p, 1)}{x_0(p)} = 1 + \beta (\alpha - 1) \frac{g_0}{f_0} \cdot \frac{1 + T_3 p}{(1 + T_1 p)(1 + T_2 p)}, \quad (44)$$

где

$$T_{1,2} = \frac{f'(0) \pm \sqrt{f'(0)^2 - 2f(0)f''(0)}}{2f(0)}; \quad T_3 = \frac{g'(0)}{g(0)}.$$

Переходя в уравнении (44) от изображений к оригиналам*, будем иметь:

$$\begin{aligned} \frac{x(0, 1)}{x_0} = 1 + \frac{\beta (\alpha - 1) g(0)}{f(0)} & \left\{ \frac{T_1}{T_1 - T_2} \left(1 - e^{-\frac{0}{T_1}} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{T_2}{T_1 - T_2} \left(1 - e^{-\frac{0}{T_2}} \right) + \frac{T_3}{T_1 - T_2} \left(e^{-\frac{0}{T_1}} - e^{-\frac{0}{T_2}} \right) \right\} \quad (45) \end{aligned}$$

* В. А. Диткин, П. И. Кузнецов. Справочник по операционному исчислению. М. — Л., Гостехтеоретиздат, 1951.

или

$$\frac{x(t)_{z_k}}{x_0} = 1 + \frac{\beta(\alpha-1)g_0}{f_0} \left\{ \frac{T_1}{T_1-T_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{TT_1}} \right) - \frac{T_2}{T_1-T_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{TT_2}} \right) + \frac{T_3}{T_1-T_2} \left(e^{-\frac{t}{TT_1}} - e^{-\frac{t}{TT_2}} \right) \right\}. \quad (46)$$

Для определения коэффициентов T_1 , T_2 и T_3 , входящих в уравнение (46), необходимо знать коэффициенты членов рядов (42) и (43).

Безотборный режим. Введем обозначение

$$v_{p=0} = x_0. \quad (47)$$

В безотборном режиме, т. е. при $\xi=1$, из (47), и выражения (35), следует, что

$$x_0 = \frac{\beta(\alpha-1)}{2},$$

и, следовательно, в соотношении (37) имеем, что $\gamma_0 = \gamma_0 \frac{\alpha+1}{\alpha-1}$ и $\sigma = -x_0$. Таким образом, в рассматриваемом случае из соотношений (38) и (39) нетрудно получить выражения для $g(0)$, $g'(0)$, $f(0)$, $f'(0)$, $f''(0)$; они приведены в основном тексте [см. (II-89)]. Отношение $\beta(\alpha-1)g(0)/f_0$, входящее в уравнение (46), можно теперь преобразовать:

$$\beta(\alpha-1) \frac{g_0}{f_0} = \frac{\beta(\alpha-1)}{e^{-x_0}} \cdot \frac{\text{sh } x_0}{x_0} = \frac{2 \text{sh } x_0}{e^{-x_0}} = e^{2x_0} - 1 = F_0 - 1, \quad (49)$$

так как в рассматриваемом случае

$$F_0 = e^{\frac{k(\alpha-1)}{La}} = e^{\beta(\alpha-1)} = e^{2x_0}.$$

Отсюда уравнение (46) можно преобразовать в более удобную для расчетов форму [см. уравнение (II-88) в основном тексте]. Уравнение (46) [или уравнение (II-88) в основном тексте] будет справедливо лишь в случае, если

$$f'(0)^2 - 2f(0)f''(0) > 0. \quad (50)$$

Возможен, однако, случай, когда

$$f'(0)^2 - 2f(0)f''(0) < 0. \quad (51)$$

Из неравенства (51) следует, что необходимые для расчетов значения T_1 и T_2 будут мнимыми.

Учитывая неравенство (51), из уравнения (46) после некоторых преобразований можно получить формулу для расчетов и в этом случае:

$$\bar{F}_0 = 1 + (F_0 - 1) \left\{ 1 - e^{-\frac{b}{T}t} \left[\cos\left(\frac{d}{T}t\right) + \Phi \sin\left(\frac{d}{T}t\right) \right] \right\}, \quad (52)$$

$$\text{где } b = \frac{f'(0)}{f''(0)}; d = \frac{\sqrt{2f(0)f''(0) - f'(0)^2}}{f''(0)};$$

$$\Phi = \frac{b}{d} \left[\frac{f'(0) + 2f(0)T_3}{f'(0)} \right].$$

Отборный режим. Так как вывод уравнения (46) был рассмотрен для общего случая, когда $\xi \neq 1$, т. е. $L \neq l$, то оно будет справедливым и для отборного режима. В этом случае из выражения (35) следует, что

$$\gamma_{(p=0)} = \gamma_0 = \frac{\beta(\alpha - \xi)}{2\xi} \quad (53)$$

и, таким образом, в выражении (37)

$$\gamma_0 = \gamma_0 \frac{\alpha + \xi}{\alpha - \xi}, \quad \text{а } \sigma = \frac{\beta[\xi(1 - 2\alpha) + \alpha]}{2\xi} \neq \gamma_0. \quad (54)$$

Принимая во внимание соотношения (53) и (54), можно получить соответствующие коэффициенты разложения функций (42) и (43) в ряд [соотношения (II-91) в основном тексте]. Нетрудно показать, что в рассматриваемом случае множитель $\beta(\alpha - 1)g_0/f_0$ в уравнении (46) преобразуется к виду

$$\beta(\alpha - 1) \frac{g_0}{f_0} = F - 1, \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \text{где } F &= \frac{\frac{\alpha - \xi}{\alpha - 1}}{\xi \exp \left[-\frac{\beta(\alpha - \xi)}{\xi} \right] + \alpha \frac{1 - \xi}{\alpha - 1}} = \\ &= \frac{1 + \frac{1 - \xi}{\alpha - 1}}{\xi F_0 - \left(\frac{1 + \frac{1 - \xi}{\alpha - 1}}{\xi} \right) + \alpha \frac{1 - \xi}{\alpha - 1}} = \end{aligned}$$

— фактор разделения в отборном режиме. Используя уравнение (55), уравнение (46) можно привести к более простому виду [уравнение (II-90) в основном тексте]. Применительно к случаю

$$f'(0) - 2f(0)f''(0) < 0$$

уравнение (46) будет иметь вид уравнения (52), где \bar{F}_0 и F_0 заменены соответственно на \bar{F} и F .

2. Вторичный выход колонны к стационарному состоянию (при изменении состава поступающей на разделение смеси)

По достижении колонной стационарного состояния вдоль ее высоты устанавливается стационарное распределение примеси как в жидкой, так и в паровой фазах.

Пусть теперь концентрация примеси в поступающей на разделение смеси скачкообразно изменилась на величину Δx_0 . В соответствии с этим начнет изменяться и распределение примеси по высоте колонны. Система дифференциальных уравнений, описывающих работу колонны, с учетом введенных выше безразмерных параметров и обозначений при этом будет иметь вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial x}{\partial \theta} + \beta (x - ay) &= 0; \\ \xi \frac{\partial y}{\partial \varphi} - \mu \frac{\partial y}{\partial \theta} + \beta (x - ay) &= 0\end{aligned}\quad (56)$$

с начальными и граничными условиями:

$$\begin{aligned}\Delta x(0, \varphi) = \Delta y(0, \varphi) &= 0; \\ \Delta x(\theta, 0) &= \Delta x_0; \\ \Delta x(\theta, z_k) &= \Delta y(\theta, z_k).\end{aligned}\quad (57)$$

Решая систему дифференциальных уравнений (56) с условиями (57), в которых концентрации x и y заменены соответственно на приращения Δx и Δy , рассмотренным выше операторным методом, в изображениях получим

$$\frac{\bar{\Delta x}(p, 1)}{\bar{\Delta x}_0(p)} = \frac{e^{x_0 - 0,5p}}{(0,5p + \sigma) \frac{\text{sh } \nu}{\nu} + \text{ch } \nu}, \quad (58)$$

где x_0 , σ и ν соответственно имеют те же значения, что и в уравнениях (37) и (47).

Для отыскания приближенного решения разложим знаменатель правой части выражения (58) в ряд по p в окрестности точки $p=0$. Ограничиваясь третьим членом ряда, уравнение (58) можно записать в виде

$$\frac{\bar{\Delta x}(p, 1)}{\bar{\Delta x}_0(p)} \approx \frac{e^{x_0}}{f_0} \cdot \frac{e^{-0,5p}}{(1 + T_1 p)(1 + T_2 p)}, \quad (59)$$

в котором значения f_0 , T_1 и T_2 определяются теми же выражениями, что и в уравнении (44). Переходя от изображений к оригиналам, получим

$$\frac{\Delta x(\theta, 1)}{\Delta x_0} = \frac{e^{x_0}}{f_0} \left[\frac{T_1}{T_1 - T_2} \left(1 - e^{-\frac{\theta - 0,5}{T_1}} \right) - \right.$$

$$- \frac{T_2}{T_1 - T_2} \left(1 - e^{-\frac{t-0,5}{T_2}} \right) \Bigg]. \quad (60)$$

Обозначая через $\Delta x_{z_k(c)}$ изменение концентрации примеси внизу колонны между двумя стационарными состояниями, для безотборного режима будем иметь

$$\frac{e^{x_0}}{f(0)} = \exp[\beta(\alpha - 1)] = \frac{\Delta x_{z_k(c)}}{\Delta x_0}. \quad (61)$$

Из уравнения (60), после подстановки в него соотношения (61), следует:

$$\Delta x_{z_k(t)} = \Delta x_{z_k(c)} \left[\frac{T_1}{T_1 - T_2} \left(1 - e^{-\frac{t-0,5T}{TT_1}} \right) - \frac{T_2}{T_1 - T_2} \left(1 - e^{-\frac{t-0,5T}{TT_2}} \right) \right]. \quad (62)$$

Уравнение (62) в виде уравнения (II-94) приведено в основном тексте.

Аналогичный вид уравнение будет иметь и в случае отборного режима. Когда $f'(0)^2 - 2f(0)f''(0) < 0$, значения T_1 и T_2 будут мнимыми. Уравнение (62) при этом для удобства расчетов можно преобразовать к виду

$$\Delta x_{z_k(t)} = \Delta x_{z_k(c)} \left\{ 1 - e^{-\frac{b}{T}(t-0,5T)} \times \right. \\ \left. \times \left[\cos \frac{d}{T}(t-0,5T) + \frac{b}{d} \sin \frac{d}{T}(t-0,5T) \right] \right\}, \quad (63)$$

где b и d имеют те же значения, что и в уравнении (52).

ПРИЛОЖЕНИЕ II

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ

СТАЦИОНАРНОГО МАССООБМЕНА В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

Рассмотрим работу противоточной кристаллизационной колонны в стационарном состоянии. Введем безразмерные координаты

$$u = \frac{\omega}{W}; \quad \varphi = \frac{z}{z_k}, \quad (1)$$

где W — линейный размер кристаллов твердой фазы (полутолщина); z_k — полная длина разделительной части колонны.

Используя соотношение (1), уравнение материального баланса для элемента объема кристаллизационной колонны [уравнение

(III-24) в основном тексте] можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = D \frac{\partial^2 x}{\partial u^2}, \quad (2)$$

где $D = \frac{D_L \cdot z_k}{L W^2}$ — приведенный коэффициент диффузии. Соответственно запишем граничные условия [соотношения (III-25) и (III-26) в основном тексте]:

$$\int_0^1 x(u, 0) du = x_0; \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_{u=0} = 0. \quad (4)$$

Поскольку рассматривается процесс очистки основного вещества от примеси, то при заданной схеме процесса кристаллы внизу колонны будут содержать меньше примеси, чем кристаллы вверху колонны и, следовательно, имеет место случай, когда $\alpha < 1$. В дальнейшем для удобства будем оперировать величиной $\alpha' = 1/\alpha$. Таким образом, с введением безразмерных координат (1) уравнение рабочей линии [уравнение (III-28) в основном тексте] запишется как

$$\int_0^1 x(u, \varphi) du = \alpha' (1 - p) x(1, \varphi) + p \int_0^1 x(u, 1) du. \quad (5)$$

Безотборный режим. Применительно к безотборному режиму ($p=0$) из уравнения (5) следует, что

$$\int_0^1 x(u, \varphi) du = \alpha' x(1, \varphi). \quad (6)$$

Решение уравнения (2) будем искать в виде *

$$x(u, \varphi) = e^{-\gamma \varphi} (A \cos \beta u + B \sin \beta u), \quad (7)$$

где A, B, β, γ — постоянные.

Подставим (7) в (2); после дифференцирования будем иметь

$$-\gamma e^{-\gamma \varphi} (A \cos \beta u + B \sin \beta u) = -D \beta^2 e^{-\gamma \varphi} (A \cos \beta u + B \sin \beta u)$$

или

$$\gamma = D \beta^2. \quad (8)$$

Из граничного условия (4) следует, что в выражении (7) $B=0$. С учетом последнего и соотношения (8) выражение (7) принимает более простой вид:

$$x(u, \varphi) = e^{-D \beta^2 \varphi} A \cos \beta u. \quad (9)$$

* Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. М., Госхимиздат, 1960, стр. 321.

Подстановка (9) в (6) дает

$$\frac{\sin \beta}{\beta} = \alpha' \cos \beta. \quad (10)$$

Трансцендентное уравнение (10) имеет бесконечное множество корней β_k . Следовательно, решение (9) в общем случае будет иметь вид

$$x(u, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k e^{-D\beta_k^2 \varphi} \cos \beta_k u, \quad (11)$$

в котором значения β_k , в соответствии с соотношением (10), будут определяться характеристическим уравнением

$$\operatorname{tg} \beta_k = \alpha' \beta_k \quad (12)$$

и могут быть легко найдены, например, графическим путем.

Для определения значений коэффициентов A_k используем граничное условие (3); при этом из выражения (11) следует, что

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos \beta_k u = 1, \quad (13)$$

где $a_k = A_k/x_0$.

Далее, исходя из (13) и из требований минимума * величины

$$I = \int_0^1 \left[\left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos \beta_k u \right) - 1 \right]^2 du, \quad (14)$$

получим

$$\frac{\partial I}{\partial a_k} = \int_0^1 \left[\left(\sum_{j=0}^{\infty} a_j \cos \beta_j u \right) - 1 \right] \cos \beta_j u du = 0$$

или

$$\int_0^1 \sum_{j=0}^{\infty} a_k \cos \beta_k u \cos \beta_j u du = \int_0^1 \cos \beta_j u du. \quad (15)$$

Из соотношения (15), поскольку

$$\cos \beta_k u \cos \beta_j u = \frac{1}{2} [\cos (\beta_k - \beta_j) u + \cos (\beta_k + \beta_j) u],$$

можно получить систему линейных уравнений для определения зна-

* Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М., Физматгиз, 1959, стр. 572.

чений a_k (а следовательно, и A_k):

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_k a_{kj} = 2 \frac{\sin \beta_j}{\beta_j}; \quad (16)$$

$$a_{kj} = \begin{cases} \frac{\sin(\beta_k - \beta_j)}{\beta_k - \beta_j} + \frac{\sin(\beta_k + \beta_j)}{\beta_k + \beta_j} & \text{при } j \neq k \\ 1 + \frac{\sin 2\beta_k}{2\beta_k} & \text{при } j = k \end{cases}$$

На основании вышесказанного выражение для фактора разделения запишется в виде

$$F_0 = \frac{\int_0^1 x(u, 1) du}{x_0} = \frac{\int_0^1 \sum_{k=0}^{\infty} A_k e^{-D\beta_k^2} \cos \beta_k u du}{x_0} =$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} a_k e^{-D\beta_k^2} \frac{\sin \beta_k}{\beta_k}. \quad (17)$$

Формула (17) позволяет производить расчет фактора разделения кристаллизационной колонны при заданных значениях величин α и D . Однако такие расчеты, включающие в себя предварительное определение значений a_k из системы уравнений (16), без использования вычислительной машины крайне трудоемки. Поэтому весьма интересным представляется отыскание на основе соотношения (17) хотя бы и более приближенной, но зато более удобной для вычислений аналогичной зависимости. С этой целью на цифровой вычислительной машине ЭЦВМ М-20 были проведены численные расчеты по уравнениям (12) и (16) для сравнительно большого интервала значений α' (1,01—100). Эти расчеты показали, что ряд, стоящий в правой части соотношения (17), быстро сходится, причем определяющей величиной по существу является первый член ряда. Например:

$$1) \alpha' = 1,05$$

$$F_0 = 0,991e^{-0,142D} + 0,0047e^{-20,3D} + 0,0016e^{-59,8D} + \dots, \quad (18)$$

$$2) \alpha' = 4$$

$$F_0 = 0,857e^{-1,94D} + 0,070e^{-21,7D} + 0,0025e^{-61,2D} + \dots \quad (19)$$

Таким образом, как следует из численных примеров (18) и (19), для оценки величины фактора разделения в выражении (17) можно ограничиться одним первым членом ряда, т. е.

$$F_0 \approx a_0 e^{-D\beta_0^2} \frac{\sin \beta_0}{\beta_0} \quad (20)$$

или в более удобной для расчетов форме

$$F_0 \simeq \left(a e^{D\beta_0^2} \right)^{-1}, \quad (21)$$

где

$$a = \frac{\beta_0}{a_0 \sin \beta_0}.$$

Рассчитанные с помощью ЭЦВМ М-20 по уравнениям (12) и (16) значения β_0 , a_0 и a в зависимости от α' представлены в табл. 1. Отсюда необходимые для вычислений в каждом конкретном случае величины a и β_0^2 нетрудно найти, например, графическим путем. С другой стороны, на основании данных таблицы значения коэффициентов a и β_0^2 в выражении (21) в зависимости от α' хорошо аппроксимируются формулами:

$$a = 1 + \varepsilon' \left[\frac{\pi^2 (29 + \varepsilon')}{240} - 1 \right], \quad (22)$$

$$\beta_0^2 = \varepsilon' \left[3 - \left(3 - \frac{\pi^2}{4} \right) \varepsilon' \right], \quad (23)$$

которых $\varepsilon' = \alpha' - 1/\alpha'$.

Вычисления по соотношению (21) с учетом (22) и (23) для различных значений α' и D показали вполне удовлетворительное согласие с соответствующими расчетами по уравнению (17), проведенным на ЭЦВМ. Таким образом, заменяя теперь α' на $1/\alpha$ в выражениях (22) и (23), из соотношения (21) получим расчетную формулу для интересующего случая $\alpha < 1$ [уравнение (III-30) в основном тексте].

На основе изложенного можно определить распределение примеси в твердой фазе по высоте кристаллизационной колонны. Для этой цели в уравнении (11) ограничимся одним первым членом ряда так же, как это было сделано при выводе соотношения (21). Используя при этом теорему о среднем значении, будем иметь

$$\bar{x}(\varphi) \simeq \int_0^1 A_0 e^{-D\beta_0^2 \varphi} \cos \beta_0 u du \quad (24)$$

или, после интегрирования, поскольку $A_0 = a_0 x_0$,

$$\bar{x}(\varphi) \simeq x_0 \left(a e^{D\beta_0^2 \varphi} \right)^{-1}, \quad (25)$$

где a и β_0^2 соответственно характеризуются выражениями (22) и (23).

Отборный режим. Применительно к отборному режиму решение дифференциального уравнения (2), используя граничное условие (4), будем искать в виде

$$x(u, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k e^{-D\beta_k^2 \varphi} \cos \beta_k u + \text{const.} \quad (26)$$

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов
 β_0, a_0, a

α'	β_0	a_0	a
1,01	0,1722	1,003	1,002
1,03	0,2947	1,009	1,006
1,05	0,3762	1,015	1,009
1,07	0,4401	1,020	1,013
1,10	0,5175	1,028	1,018
1,15	0,6175	1,040	1,026
1,20	0,6954	1,050	1,033
1,40	0,8999	1,085	1,058
1,60	1,022	1,111	1,078
2,0	1,166	1,146	1,107
3	1,324	1,191	1,146
4	1,393	1,212	1,168
6	1,457	1,233	1,189
8	1,487	1,243	1,200
10	1,504	1,250	1,207
20	1,538	1,261	1,220
100	1,564	1,271	1,231

Подставляя соотношение (26) в уравнение рабочей линии (5), после некоторых преобразований получим следующее выражение:

$$x(u, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k e^{-D\beta_k^2} \cos \beta_k u - \alpha' \theta' \sum_{k=0}^{\infty} A_k e^{-D\beta_k^2} \cos \beta_k u, \quad (27)$$

в котором $\theta' = p/\alpha' - 1$, а значения β_k определяются из характеристического уравнения

$$\operatorname{tg} \beta_k = \alpha' (1 - p) \beta_k. \quad (28)$$

При $p=0$ соотношения (27) и (28) переходят в соответствующие выражения (11) и (12) для безотборного режима.

Коэффициенты A_k в выражении (27) могут быть найдены тем же способом, что и в выражении (11), т. е. с учетом граничного условия (3), исходя из требования минимума величины

$$I = \int_0^1 \left[\left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{A_k}{x_0} \cos \beta_k u - \alpha' \theta' \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A_k}{x_0} e^{-D\beta_k^2} \cos \beta_k \right) - i \right]^2 du. \quad (29)$$

При этом получается система алгебраических уравнений, решение которых может быть получено с помощью вычислительной машины.

Из соотношений (27) и (28) можно получить выражение для

фактора разделения

$$F = \frac{\int_0^1 x(u, 1) du}{x_0} = \frac{1 - \alpha' \theta'}{1 - p} \sum_{k=0}^{\infty} a_k e^{-D\beta_k^2} \frac{\sin \beta_k}{\beta_k}, \quad (30)$$

где $a_k = A_k/x_0$.

Расчеты по формуле (30), проведенные с помощью вычислительной машины БЭСМ-4, показали, что ряд, стоящий в правой части формулы, быстро сходится и определяющей величиной является первый член ряда. Поэтому приближенно можно записать, что

$$F \simeq \frac{1 - \alpha' \theta'}{1 - p} \cdot \frac{a_0 \sin \beta_0}{\beta_0} e^{-D\beta_0^2} \quad (31)$$

или

$$F \simeq (a e^{D\beta_0^2})^{-1}, \quad (32)$$

где $a = \left[1 + \frac{\alpha' \theta'}{\alpha' (1 - \alpha' \theta')} \right] \frac{\beta_0}{a_0 \sin \beta_0}$.

На основании результатов расчета при различных значениях $D(0,1-10)$, $\alpha'(1,005-20)$ и $\alpha' \theta'(0,05-0,3)$ получены следующие аппроксимирующие формулы для a и β_0^2 :

$$a = 1 + \epsilon' \left[\frac{\pi^2 (29 + \epsilon')}{240} - 1 \right] + \left(1 - e^{-i D \epsilon' \frac{\pi^2}{4}} \right) (\Pi_1 - \Pi_2);$$

$$\beta_0^2 = \epsilon'_p (3 - 0,535 \epsilon'_p) - 0,06 (\epsilon'_p)^2 (1 - \epsilon'_p);$$

$$\epsilon'_p = 1 - \frac{1 - \epsilon'}{1 - p}; \quad \epsilon' = \frac{\alpha' - 1}{\alpha'};$$

$$\Pi_1 = (1 - \epsilon') (1 - 1,5 \alpha' \theta') + 1,234 \epsilon'; \quad \Pi_2 = 1 + 0,232 \alpha' \theta'.$$

Заменяя α' на $1/\alpha$, получим расчетную формулу для случая $\alpha < 1$ [уравнение (III-37) в основном тексте].

ЛИТЕРАТУРА

Введение

- И. И. Черняев. Чистое вещество. М., «Энергия», 1957.
- А. П. Виноградов. Проблема чистоты материалов. Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 5—10.
- Н. П. Сажин. Вещества высокой чистоты и их роль в науке и технике. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 13, № 5, 499—509 (1968).
- Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм, Г. М. Курдюмов, И. П. Оглоблина. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., «Химия», 1969, стр. 3—29.

Глава I

- А. Е. Ван-Аркель, Дж. Г. де Бур. Сб. «Методы получения чистых металлов», М., ИЛ, 1957.
- Г. Шефер. Химические транспортные реакции. М., «Мир», 1964.
- Г. Г. Девярых. Некоторые проблемы глубокой очистки веществ. Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 3—14.
- А. В. Новоселова. Применение химических транспортных реакций для получения веществ высокой чистоты. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 13, № 5, 539—542 (1968).
- Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм, Г. М. Курдюмов, И. П. Оглоблина. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., «Химия», 1969, стр. 397—408, 415—429.

Глава II

- А. Роз, Е. Роз. Теория. Сб. «Перегонка», М., ИЛ, 1954, стр. 5—153.
- А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 56—65.
- Э. Крель. Руководство по лабораторной ректификации. М., ИЛ, 1960.
- А. М. Розен. Теория разделения изотопов в колоннах. М., Атомиздат, 1960.
- В. А. Дозоров, Г. Г. Девярых, Ю. Е. Еллиев. Кинетика процесса ректификации бинарных смесей. ЖФХ, 36, № 11, 2413—2418 (1962).

Ю. Е. Еллиев, Г. Г. Девярых, В. А. Дозоров. Кинетика процесса ректификации бинарных смесей в отборном режиме. ЖФХ, 37, № 10, 2179—2183 (1963).

Г. Г. Девярых, Ю. Е. Еллиев. Влияние загрязняющего действия материала аппаратуры на глубину очистки веществ методом ректификации. Теорет. осн. хим. технологии, 3, № 1, 26—31 (1969).

Ю. Е. Еллиев, Г. Г. Девярых. Анализ процесса глубокой очистки термостойких веществ при ректификации. Теорет. осн. хим. технологии, 5, № 1, 134—136 (1971).

Глава III

В. Дж. Пфанн. Зонная плавка. М., Metallurgizdat, 1960.

Е. Херингтон. Зонная плавка органических веществ. М., «Мир», 1965.

В. Н. Вигдорович. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. М., Metallurgizdat, 1969.

Г. Г. Девярых. К теории работы противоточной кристаллизационной колонны. ЖФХ, 41, № 5, 957—961 (1967).

Г. Г. Девярых, В. А. Дозоров, Ю. Е. Еллиев, Л. Л. Сибирякова. Анализ работы противоточной кристаллизационной колонны в безотборном режиме. Теорет. осн. хим. технологии, 5, № 5, 663—667 (1971).

Е. В. Хамский. Кристаллизация из растворов. М., «Наука», 1967.

Г. Г. Девярых, В. А. Умилин, А. В. Бояркин. Исследование процесса разделения смесей солей противоточной кристаллизацией из раствора. Теорет. осн. хим. технологии, 3, № 2, 225—230, (1969).

Глава IV

К. Джонс, В. Ферри. Разделение изотопов методом термодиффузии. М., ИЛ, 1947.

К. Э. Грю, И. Л. Иббс. Термическая диффузия в газах. М., Гостехиздат, 1956.

А. И. Бродский. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 77—90.

Р. Гриссбах. Теория и практика ионного обмена. М. — Л., ил 1963.

Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм, Г. М. Курдюмов, И. П. Оглоблина. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., «Химия», 1969, стр. 127—229, 409—414.

Оглавление

	Стр.
Введение	3
1. Классификация веществ особой чистоты	4
2. Классификация методов глубокой очистки веществ	6
Глава I. Химические методы глубокой очистки веществ	8
§ 1. Характеристика химических методов глубокой очистки веществ	—
§ 2. Оценка предельных возможностей химических методов глубокой очистки веществ	9
§ 3. Химические транспортные реакции (реакции переноса)	15
1. Перенос вещества потоком газа-реагента	18
2. Перенос вещества молекулярной диффузией	23
3. Перенос вещества посредством конвекции	25
§ 4. Сравнительная характеристика химических и физико-химических методов очистки веществ	27
Глава II. Дистилляционные методы	29
§ 1. Коэффициент разделения	—
§ 2. Методы определения коэффициента разделения	31
1. Метод испарения небольших количеств раствора	—
2. Определение коэффициента разделения на приборе однократного испарения (на приборе в одну теоретическую ступень)	—
3. Метод релеевской дистилляции	32
§ 3. Простая перегонка	36
§ 4. Ректификация	37
§ 5. Тарельчатые колонны	41
1. Фактор разделения в стационарном состоянии и безотборном режиме	42
2. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения	44
§ 6. Насадочные колонны	46
1. Понятие о движущей силе массообмена	47
2. Фактор разделения в стационарном состоянии и безотборном режиме	50
3. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения	52
4. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ) Высота единицы переноса (ВЕП). Взаимосвязь между ВЭТТ и ВЕП	54
§ 7. Пленочные колонны	59

§ 8. Нестационарные процессы в ректификационной колонне	64
1. Пусковой период колонны	—
2. Влияние скорости отбора продукта на пусковой период	69
3. Вторичный выход колонны к стационарному состоянию при изменении условий проведения процесса ректификации	70
§ 9. Влияние загрязняющего действия материала аппаратуры на глубину очистки веществ методом ректификации	72
1. Фактор разделения в безотборном режиме	74
2. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения	75
3. Предельное значение концентрации примеси	77
§ 10. Оценка глубины ректификационной очистки термостойких веществ	78
§ 11. Молекулярная дистилляция	80
Глава III. Кристаллизационные методы	85
§ 1. Кристаллизация из расплава	86
1. Коэффициент разделения (коэффициент распределения)	87
2. Нормальная направленная кристаллизация	89
§ 2. Зонная перекристаллизация (зонная плавка)	92
1. Распределение примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны	94
2. Распределение примеси по длине слитка после нескольких проходов расплавленной зоны	96
3. Распределение примеси по длине слитка после бесконечно большого числа проходов расплавленной зоны (конечное распределение)	97
§ 3. Противоточная кристаллизация из расплава	100
1. Фактор разделения в безотборном режиме	103
2. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны	104
3. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения	106
§ 4. Кристаллизация из раствора	108
1. Коэффициент разделения (коэффициент распределения)	110
2. Фракционированная (дробная) кристаллизация	112
3. Противоточная кристаллизация из раствора	116
Глава IV. Другие методы	119
§ 1. Метод термодиффузии	—
1. Коэффициент разделения установки, свободной от конвекции	—
2. Постоянная термодиффузии	121
§ 2. Термодиффузионные колонны	123
1. Скорость движения газа в колонне	127
2. Вычисление скорости переноса примеси вдоль по колонне	128
3. Фактор разделения в безотборном режиме	131
4. Пусковой период колонны	132
§ 3. Метод ионного обмена	134
1. Статический способ	136
2. Динамический способ	137

Приложение 1. Вывод уравнений нестационарного массообмена в ректификационной колонне	139
1. Первичный выход колонны к стационарному состоянию	—
2. Вторичный выход колонны к стационарному состоянию (при изменении состава поступающей на разделение смеси)	148
Приложение II. Вывод уравнений стационарного массообмена в кристаллизационной колонне	149
Литература	156

Григорий Григорьевич Девярых,

Юрий Ефремович Еллиев

Глубокая очистка веществ

Редактор М. М. Поплавская. Технический редактор Л. А. Григорчук.
Художественный редактор Н. Б. Ильенко. Художник Е. Г. Байтман.
Корректор С. К. Марченко.

Сдано в набор 11/VI—73 г. Подп. к печати 25/XII—73 г. Формат 84×108^{1/32}.
Бум. тип. № 3. Объем 5 печ. л. 8,4 усл. п. л. 7,75 уч.-изд. л: Изд. № ХИМ 409
Тираж 11 000 экз. Цена 28 коп. План выпуска литературы издательства «Высшая
школа» (вузы и техникумы) на 1974 год. Позиция № 72 Москва, К-51,
Неглинная ул., д. 29/14. Издательство «Высшая школа»

Московская типография № 8 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
Хохловский пер., 7. Зак. 3193