

Г. Г. ДЕВЯТЫХ  
Ю. Е. ЕЛЛИЕВ

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ

ГЛУБОКОЙ  
ОЧИСТКИ  
ВЕЩЕСТВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СЕКЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
И БИОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

Г. Г. ДЕВЯТЫХ  
Ю. Е. ЕЛЛИЕВ

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ  
ГЛУБОКОЙ  
ОЧИСТКИ  
ВЕЩЕСТВ



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Москва 1981

245  
7200  
541

УДК 541:54.058

Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. 320 с.

В монографии рассмотрены теоретические основы ряда используемых в настоящее время химических и физико-химических методов глубокой очистки веществ. При этом уделяется большое внимание одному из наиболее эффективных методов очистки — методу ректификации, в развитие которого самими авторами внесен значительный вклад. Достаточно подробно изложена разработанная авторами теория другого метода глубокой очистки веществ — метода противоточной кристаллизации из расплава.

Книга предназначена для сотрудников научно-исследовательских институтов и специалистов промышленных предприятий, работающих в области получения веществ высокой чистоты. Она может быть также полезна студентам химико-технологических специальностей вузов.

Табл. 4. Ил. 76. Библиогр. 1512 назв.

Ответственный редактор  
член-корреспондент АН СССР

В. А. МАЛЮСОВ  
737741

Григорий Григорьевич Девятых,  
Юрий Ефремович Еллиев

**ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ  
ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ**

Утверждено в печати Сенцией химико-технологических и биологических наук АН СССР

Редактор Р. А. Баранова. Художник А. Н. Жданов. Художественный редактор С. А. Литвак.  
Технические редакторы Л. И. Курьянова, З. Б. Павлюк  
Корректоры Н. И. Казарина, Т. С. Коалова

ИБ № 21112

Сдано в набор 08.12.80. Подписано в печати 26.05.81. Т-09528. Формат 10×90/16.  
Бумага типографская № 2. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая  
Усл. печ. л. 20,0. Уч.-изд. л. 22. Усл. нр.-отл. 20. Тираж 2150 экз. Тип. экз. 47.  
Цена 2 р. 50 к.

Издательство «Наука». 117884 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90  
2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время химикам известно более 9,5 миллионов различных веществ. В то же время развитие новых отраслей науки и техники, таких, как термоядерная энергетика, радиоэлектроника, волоконная и инфракрасная оптика, определяется небольшим числом (несколько сотен) высокочистых веществ.

Понятие о высокочистых веществах изменялось во времени. Если к 1940-м годам в наиболее чистых веществах содержание отдельных примесей было на уровне  $10^{-2}\%$  при суммарном их содержании, достигающем нескольких процентов, то сейчас в высокочистых веществах содержание отдельных примесей лежит на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-8}\%$  при суммарном содержании  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$ .

Состав вещества является таким же важным параметром, как температура или давление. При суммарном содержании примесей в наиболее чистых в настоящее время веществах, равном  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$ , в конденсированном состоянии в каждом кубическом сантиметре еще содержится  $10^{18}$ — $10^{17}$  посторонних атомов. Удаление примесей может привести к открытию новых, ранее не известных свойств, или более отчетливого проявления известных свойств. Поэтому стремление получать все более и более чистые вещества является вполне естественным.

Несмотря на то что работы в этом направлении ведутся весьма интенсивно во всех развитых странах мира, продвижение вперед идет не очень быстро. За последние 40 лет суммарное содержание примесей в наиболее чистых веществах понизилось не более чем на 3—4 порядка. Это объясняется огромными трудностями, которые приходится преодолевать при удалении примесей с близкими к основному веществу свойствами, при освобождении от взвешенных частиц субмикронного размера, при подборе материала аппаратуры, не загрязняющего очищаемое вещество, при разработке более чувствительных методов анализа и решения других вопросов.

Получение высокочистого вещества состоит в его глубокой очистке или в очистке исходных веществ для его синтеза и продуктов синтеза. В отличие от обычного разделения смесей для глубокой очистки веществ пока находят применение только химические и физико-химические методы.

Предлагаемая книга посвящена теории этих методов. Из физико-химических методов подробно рассмотрены противоточные методы, успехи в развитии которых, по-видимому, будут определять достижения в деле получения более чистых веществ в ближайшем будущем.

Книга содержит обзор литературы по глубокой очистке веществ по 1978 г. включительно.

Авторы будут признательны за критические замечания и советы. Они благодарят ответственного редактора монографии, члена-корреспондента АН СССР В. А. Малюсова за ценные замечания, сделанные при редактировании рукописи и учтенные авторами при подготовке ее к печати.

*Г. Г. Десятых  
Ю. Е. Елизеев*

## ВВЕДЕНИЕ

### ВЕЩЕСТВА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Вещества высокой чистоты в настоящее время используются во многих отраслях народного хозяйства. Атомная энергетика, полупроводниковая техника, физика сверхпроводников, волоконная оптика — вот далеко не полный перечень отраслей народного хозяйства, потребляющих вещества высокой чистоты. Уже сейчас совершенно очевидно, что сверхпрочные материалы завтрашнего дня можно создать лишь на основе веществ высокой степени чистоты [1—4].

Еще в начале XIX в., когда в химии установилось понятие об индивидуальном веществе как химическом соединении постоянного состава, выяснилось, что свойства вещества во многом определяются степенью его чистоты. Проводившиеся в то время физико-химические исследования, как правило, требовали очистки веществ не от каких-либо отдельных примесей, а от примесей вообще, ибо физико-химические свойства веществ от природы примесей практически не зависят вследствие слабой зависимости от природы вещества сил межмолекулярного взаимодействия, определяющих эти свойства [5].

В дальнейшем тенденция к повышению чистоты веществ приобретала все большее развитие вследствие возрастающих потребностей науки и техники в чистых материалах [6—10]. Особенно резко возросли требования к чистоте ряда веществ в 1940—1950-е годы в связи с бурным развитием атомной энергетике [11—16] и полупроводниковой техники [17—23]. Оказалось, что ядерные и электрофизические свойства веществ более чувствительны к его чистоте, чем физико-химические, и, главное, чрезвычайно сильно зависят от природы примеси; зависимость указанных свойств от одних примесей, называемых *лимитируемыми*, может быть неизмеримо более высокой, чем от других. Тогда же получил распространение термин «элементы особой чистоты». Так стали называть простые вещества, подвергнутые очистке до такого остаточного содержания лимитируемых примесей, когда начинали проявляться те или иные специфические свойства этих веществ.

Наряду с производством простых особо чистых веществ появилось и производство 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 его получения и трудности анализа. Так, содержание ряда лимитируемых примесей в полупроводниковых кремнии и германии не должно превышать  $10^{-7}$ — $10^{-8}$ % [3]. В то же время даже в наиболее чистых образцах этих веществ содержание примесей углерода, кислорода и некоторых других элементов может достигать  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ %, а иногда и  $10^{-3}$ % [24, 25]. Это объясняется тем, что очистка кремния и германия от углерода, кислорода, азота и определение последних представляют собой наиболее трудную задачу, а главное, в основном не эти примеси лимитируют полупроводниковые свойства указанных веществ.

Вещества особой чистоты играют исключительно важную роль во многих областях новой и новейшей техники, развитие которых определяет темпы и уровень научно-технического прогресса. В данном случае конкретные свойства вещества в особо чистом состоянии используются для создания принципиально новых приборов или технологических процессов, которые были бы невозможны при недостаточной степени чистоты этого вещества по лимитируемым примесям. Заметим, что здесь особо чистое вещество выступает как материал, обладающий уникальными свойствами и отличающийся от других материалов меньшей доступностью и более высокой стоимостью. Проблема веществ особой чистоты, таким образом, становится проблемой материаловедения, от прогресса которого зависят само существование и развитие отрасли-потребителя.

Особо чистые материалы со строго выдержанным количественным и качественным составом примесей нужны в значительных количествах, например для радиоэлектронной промышленности. Допустимый уровень концентрации лимитируемых примесей в веществах особой чистоты оценивается в настоящее время величиной  $10^{-6}$ — $10^{-8}$ % [5]. Если при этом суммарное содержание примесей в таких веществах не превышает  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ %, то для их обозначения, по-видимому, более целесообразно использовать термин «высокочистые вещества». Это позволяет рассматривать задачу получения веществ особой чистоты как один из этапов более общей проблемы получения веществ высокой чистоты в целом.

Вещества высокой чистоты имеют непреходящее самостоятельное значение в сугубо научном плане. Повышение степени чистоты часто приводило к открытию новых свойств вещества и новых явлений [26—31], т. е. к повышению уровня знаний о веществе как форме существования материи. Имеющиеся в нашем распоряжении материалы высокой чистоты пока представляют собой лишь слабое приближение к «абсолютно чистому веществу», поскольку суммарное число примесных атомов или молекул в них в лучшем случае всего на пять-шесть порядков меньше числа частиц основного вещества.

Вместе с тем высокочистое вещество можно рассматривать

как вещество в экстремальных условиях, ибо состав — такой же фундаментальный параметр состояния вещества, как температура и давление. Подобный подход поддерживает наш оптимизм в отношении обнаружения новых свойств при повышении степени чистоты веществ.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

До настоящего времени не существует единой международной классификации химических веществ по степени их чистоты. Это объясняется разнообразными специфическими требованиями, предъявляемыми к высокочистым веществам и материалам различными отраслями науки и техники.

Чтобы подчеркнуть различие химических веществ по их чистоте, наиболее чистые вещества, применяющиеся при химическом анализе, а также для научных исследований, уже в начале текущего столетия были объединены под общим названием *реактивы*, которое часто используется и в настоящее время [32—36]. В Советском Союзе эти вещества делятся на четыре категории: чистые (ч), чистые для анализа (чда), химически чистые (хч) и особо чистые (осч). Перечень нежелательных 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 в основном трудностью освобождения реактива от той или иной примеси. Отсюда ясно, что приведенная классификация реактивов является весьма условной. То же самое можно сказать и о таких бытующих в практике определениях степени чистоты вещества, как «спектрально чистое», «хроматографически чистое», «криоскопически чистое», «люминоесцентной чистоты» и т. д.

Содержание примесей или основного компонента в веществе выражается в массовых (мас. %), атомных (ат. %) процентах или в мольных долях. Иногда концентрацию примесей выражают в частях на миллион (*ppm*), в частях на миллиард (*ppb*, или *ppM*) [3]. При такой маркировке часто не указывается, какие части (атомы или их масса) имеются в виду.

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 [37, 38]. По этой классификации все чистые вещества делятся на три класса: А, В, С. Суммарное содержание примесей в веществе указывается в виде отрицательного десятичного логарифма их атомного (массового) процента и записывается после буквы, характеризующей класс чистоты. Вещества с содержанием суммы примесей  $10^{-1}$ — $10^{-2}$ % составляют класс А и обозначаются А1—А2. Вещества с содержанием примесей  $10^{-3}$ — $10^{-6}$ %



составляют класс В и обозначаются ВЗ—В6. И наконец, вещества с содержанием примесей  $10^{-7}$ — $10^{-10}$  % составляют класс С и обозначаются С7—С10.

Указанной системой маркировки предлагалось пользоваться в первую очередь при характеристике степени чистоты полупроводниковых веществ. Подобная классификация появилась и в ряде других стран. В частности, в ФРГ [39] содержание примесей в веществах особой чистоты указывается в виде индекса чистоты  $R-n$ , где индекс  $R$  (Reinheitsgrad) обозначает степень чистоты,  $n = -\lg c + 2$ ,  $c$  — суммарная концентрация примесей в массовых процентах. Таким образом, например, индекс чистоты  $R-4$  означает, что препарат содержит 99,99 мас. % основного вещества.

Выражение чистоты вещества через содержание основного компонента широко используется в металлургии. При этом содержание основного компонента принимается равным разности  $100\% - \sum_i c_i\%$ , где  $\sum_i c_i\%$  — суммарное процентное содержание определяемых примесей. Так, если общее содержание определяемых в веществе примесей составляет  $\sim 10^{-2}\%$ , то говорят, что это вещество имеет чистоту 99,99%, или, по терминологии металлургов [3], не выше четырех девяток.

Как можно видеть, в рассмотренных способах выражения чистоты вещества в качестве определяющего критерия принято суммарное содержание примесей в веществе. Однако, как уже отмечалось, количества определяемых и действительно содержащихся в веществе примесей могут быть далеко не одинаковыми. Отсюда становится ясным, что использование указанного критерия в качестве основы для классификации веществ по степени их чистоты оказалось преждевременным. Тем более что из-за отсутствия достаточно хорошей базы для проведения анализов на содержание большого числа примесей требования к суммарной чистоте вещества выдвигались не очень настойчиво. Поэтому в 1965 г. в СССР Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов была введена система классификации [40,41], в соответствии с которой при установлении чистоты вещества контролируется содержание в нем только лимитируемых примесей. Таким образом, предложенная классификация относится не к высокочистым веществам вообще, а лишь к веществам особой чистоты. По этой классификации 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 числами. Первое из этих чисел показывает количество лимитируемых примесей неорганических веществ, а второе представляет собой отрицательный десятичный логарифм суммарного процентного содержания

этих примесей (цифры пишутся через тире). Например, марка «осч 10—6» характеризует собой особо чистое вещество, в котором количественно определены 10 лимитируемых примесей с их суммарным содержанием  $1 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-6}$  мас. %.

Для особо чистых веществ, в которых контролируются только примеси органических веществ, марка обозначается буквами «оп» (органические примеси) с числом (через тире), которое соответствует отрицательному десятичному логарифму суммарного процентного содержания определяемых примесей органических веществ, и индексом «осч». Так, марка вещества, в котором суммарное содержание примесей органических веществ составляет  $2 \cdot 10^{-3}$ %, обозначается «оп—3 осч». Если же в веществе контролируются примеси неорганических и органических веществ, то при установлении его чистоты необходимо учитывать содержание и тех и других примесей. Например, марка особо чистого вещества, в котором суммарное содержание определяемых примесей органических веществ равно  $4 \cdot 10^{-3}$ %, а суммарное содержание 8 лимитируемых примесей неорганических веществ составляет  $6 \cdot 10^{-5}$ % (или  $\sim 10^{-4}$ %), обозначается «оп—3 осч 8—4».

Нетрудно видеть, что рекомендуемая классификация также не лишена недостатков. В частности, в ней не нашел отражения вопрос о содержании примесей, присутствие которых в данном веществе не определялось, но которые в нем могут находиться. В то же время этот вопрос имеет принципиальное значение, поскольку с расширением наших знаний о свойствах индивидуального вещества число лимитируемых по отношению к нему примесей, естественно, будет увеличиваться. Необходимо также принять во внимание и то, что в последние годы растет тенденция к повышению спроса на вещества, очищенные от всех примесей. Отсюда вытекает необходимость разработки такой классификации веществ по их чистоте, чтобы в ней учитывались как содержание в веществе лимитируемых примесей, так и суммарная степень его чистоты. В настоящее время уже имеются работы [42—44], в которых рекомендуют для построения соответствующей классификации использовать термодинамические критерии, характеризующие предельно разбавленные растворы, каковыми и являются высокочистые вещества.

## КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Природа не приготовила для людей ни простых, ни сложных веществ в особо чистом состоянии. Хотя ряд веществ, такие, как алмаз, кварц, самородное золото, сера и т. д., и встречается в природе на первый взгляд в чистом виде, но и эти вещества содержат разнообразные примеси — одних больше, других меньше. 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 получения индивидуального вещества состоит в выделении из этой смеси основного вещества, в отделении от него других веществ. При получении того или иного вещества с помощью химической реакции примеси, сопровождающие реагенты, частично переходят в продукты реакции. Кроме того, при этом всегда образуются побочные соединения, загрязняющие получаемое вещество. Таким образом, получение простых и сложных веществ в высокочистом состоянии заключается в глубокой их очистке, в освобождении их от примесей. Отличие от обычного разделения здесь состоит в том, что при получении вещества высокой 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 [45—55]. 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 вещества потребовала усовершенствования ранее известных методов разделения смесей, а также разработки новых методов.

Характерной особенностью применяемых 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 [5, 54, 56]. Методы, в основе которых лежит различие в физических свойствах разделяемых веществ, например разделение в центрифугах, электромагнитная сепарация, широко используемые для разделения изотопов, для глубокой очистки веществ применения пока не находят.

Таким образом, все используемые в настоящее время методы глубокой очистки веществ по природе эффекта, лежащего в их основе, можно объединить в две группы: *химические и физико-химические методы* [52—54]. Для достижения требуемой степени чистоты конкретного вещества часто приходится прибегать к различным сочетаниям этих методов [57—65].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Черняев И. И. Чистое вещество. М.: Знание, 1957. 16 с.
2. Виноградов А. П.— В кн.: Методы определения и анализа редких элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 5—10.
3. Сажин Н. П. Вещества высокой чистоты в науке и технике. М.: Знание, 1969. 63 с.
4. Jazwinski S. T.— Chemik, 1974, vol. 27, N 10, s. 365—371.
5. Девятых Г. Г.— Вестн. АН СССР, 1975, № 6, с. 37—42.
6. Сажин Н. П.— В кн.: Материалы Всесоюзного совещания по методам получения особо чистых веществ, 1965. М.: НИИТЭХим, 1967, с. 5—11.
7. Сажин Н. П.— Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, т. 13, № 5, с. 499.
8. Сажин Н. П.— В кн.: 100 лет периодического закона химических элементов. М.: Наука, 1969, с. 103—112.
9. Барушкова Р. И. Материалы высокой чистоты. М.: ЦНИИТИ, 1967.
10. Финкельштейн Д. Н. Чистота вещества. М.: Атомиздат, 1975. 224 с.
11. Панченков Г. М., Макаров А. В., Романов Г. В.— Ж. физ. химии, 1961, т. 35, № 6, с. 1314—1320.
12. Pâris R.— Chimia, 1961, t. 15, N 9, p. 443—449.
13. Arden T. V.— Chem. and Ind., 1962, N 12, p. 547—550.
14. Ягодин Г. А., Синегрибова О. А., Чекмарев А. М. Технология редких металлов в атомной технике. М.: Атомиздат, 1974. 344 с.
15. Gregory B. C., Martel J. G., St-Jacques R. G., Terreault B.— J. Canad. Chem. Soc., 1974, vol. 43, p. 47—51.
16. Gruen D. M.— Isr. J. Chem., 1976, vol. 14, p. 205—212; РЖХим, 1976, 18Л2.
17. Сажин Н. П.— В кн.: Методы определения и анализа редких элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 11—36.
18. Новоселова А. В.— Вестн. АН СССР, 1964, № 8, с. 71—76.
19. Салли И. В., Фалькевич Э. С. Производство полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1970. 150 с.
20. Халм К.— В кн.: Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. М.: Мир, 1968, с. 147—208.
21. Zimmerman D. D.— Electron Packag. and Prod., 1974, vol. 14, N 7, p. 214—224.
22. Вяткин А. П., Копылов В. В.— В кн.: Арсенид галлия. Томск: Изд-во ТГУ, 1975, вып. 6, с. 3—18.
23. Куанцов Ф. А., Юделевич И. Г., Борисова Л. А. и др.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1976, № 4, вып. 2, с. 12—23.
24. Девятых Г. Г.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 5—12.
25. Балабанов В. В., Ларин Н. В., Зорин А. Д., Регин Ю. В.— Там же, с. 153—158.
26. Trendelenburg F.— Angew. Chem., 1954, Bd. 66, N 17/18, S. 520—524.
27. Rexer E.— Exp. Techn. Phys., 1963, Bd. 11, N 6, S. 381—394.
28. Беснар С.— В кн.: Физические и химические свойства металлов высокой чистоты. М.: Металлургия, 1964, с. 140—161.
29. Суркова С. С.— В кн.: Физические свойства особо чистых металлов и полупроводников. Ташкент: Фан, 1966, с. 118—123.
30. Woolfolk E. O.— Ohio J. Sci., 1967, vol. 67, N 4, p. 193—199.
31. Шаевич Р. В.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 133—138.
32. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. Л.: ОНТИ, Химтеорет., 1936. 617 с.
33. Ластовский Л. П., Уединова Н. А.— В кн.: Советская химическая наука и промышленность. М.: Химия, 1967, с. 399—415.
34. Архипов С. М., Булик А. И., Киреевцев А. Н.— В кн.: Синтез, очистка и анализ неорганических материалов. Новосибирск: Наука, 1971, с. 107.
35. Zief M. A.— Ind. Rev., 1971, vol. 13, N 4, p. 36—39.

36. *Sulzbacher M.*— *Manuf. Chem. and Aerosol News*, 1976, vol. 47, 7, p. 44.
37. Технические требования на особо чистые вещества для полупроводниковой техники. М.: ГНТК Совета Министров СССР, 1959, вып. 1, 12 с.
38. *Ормонт Б. Ф.*— *Ж. неорг. химии*, 1959, т. 4, № 10, с. 2295—2303.
39. *Melchior P.*— *Metall*, 1958, Bd. 12, N 9, S. 822—823.
40. Инструкция по классификации высокочистых веществ. М.: Гиредмет, 1965. 10 с.
41. Каталог химических реактивов и высокочистых химических веществ. М.: Химия, 1971. 647 с.
42. *Степин Б. Д.*— В кн.: *Методы получения и анализа веществ особой чистоты*. М.: Наука, 1970, с. 17—21.
43. *Десятых Г. Г., Степанов В. М.*— *Ж. физ. химии*, 1970, т. 44. № 10, с. 2613—2614.
44. *Десятых Г. Г., Степанов В. М.*— В кн.: *Получение и анализ чистых веществ*. Горький: ГГУ, 1978, вып. 3, с. 3—7.
45. *Lessing L. P.*— *Sci. Amer.*, 1954, vol. 191, N 1, p. 36—40.
46. *Ensslin F.*— *Z. Erzbau und Metallhüttenwesen*, 1962, Bd. 15, N 8, S. 419—422; РЖХим, 1963, 10Л160.
47. *Вигдорович В. Н.* Свойства, применение и методы получения особо чистых металлов и полупроводниковых материалов. М.: Цветметинформация, 1966. 53 с.
48. *Рубес Е.*— В кн.: *Получение и анализ веществ особой чистоты*. М.: Металлургия, 1968, с. 7—11.
49. *Белая А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А.* Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 503 с.
50. *Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. З.* и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969. 430 с.
51. *Находнова А. П., Мохосеев М. В.* Методы очистки неорганических веществ. Донецк: Донецкий ун-т, 1972. 195 с.
52. *Десятых Г. Г.*— В кн.: *Получение и анализ веществ особой чистоты*. М.: Наука, 1966, с. 3—14.
53. *Десятых Г. Г.*— В кн.: *Методы получения и анализа веществ особой чистоты*. М.: Наука, 1970, с. 5—16.
54. *Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е.* Глубокая очистка веществ. М.: Высшая школа, 1974. 160 с.
55. *Десятых Г. Г., Чурбанов М. Ф.* Методы получения веществ особой чистоты. М.: Знание, 1976. 64 с.
56. *Вигдорович В. Н., Лобанов А. А., Морозов М. А.* Теоретические вопросы разделения и глубокой очистки веществ. М.: МИЭТ, 1974. 24 с.
57. *Gussione E.*— *Chem. Engng*, 1963, vol. 70, N 16, p. 86—88.
58. *Armington A. F.*— *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1966, vol. 137, N 1, p. 232.
59. *Селиванов И. М., Баймаков А. Ю.*— В кн.: *Синтез, очистка и анализ неорганических материалов*. Новосибирск: Наука, 1971, с. 71—83.
60. *Филиппов Э. П., Федоров В. А., Соколов Е. Б.*— В кн.: *Научные труды по проблеме микроэлектроники*. М.: МИЭТ, 1974, вып. 19, с. 67—71.
61. *Рябенко Е. А., Блюм Г. З., Ефремов А. А., Шалумов В. З.*— *Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ*, 1976, вып. 38, с. 221—226.
62. *Иванов В. Е., Евстюхин А. И., Ажажа В. М.* и др.— В кн.: *Вопросы атомной науки и техники: Физика и техника высокого вакуума*. Харьков: Физ.-техн. ин-т АН УССР, 1976, вып. 2(6), с. 40—47.
63. *Валюбов А. В., Вигдорович В. Н., Худайбердиев В. Г.* и др.— В кн.: *Материалы совещания по вопросам получения и исследования свойств чистых металлов*. Харьков: Физ.-техн. ин-т АН УССР, 1977, с. 17—22.
64. *Павлов В. С., Панкратьева М. И.*— *Изв. АН СССР. Металлы*, 1977, № 2, с. 62—64.
65. *Агуллинский А. И., Станерит П. Г.*— *Ж. прикл. химии*, 1977, т. 50, № 6, с. 1201—1204.

---

# ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

---

Химические методы разделения смесей веществ относятся к наиболее древним методам очистки веществ, выделения их в индивидуальном виде, как это, например, наглядно иллюстрируется историей развития металлургии. Характерной особенностью этих методов является то, что для их осуществления требуются те или иные реагенты, специально подбираемые в каждом конкретном случае очистки.

### Г Л А В А 1

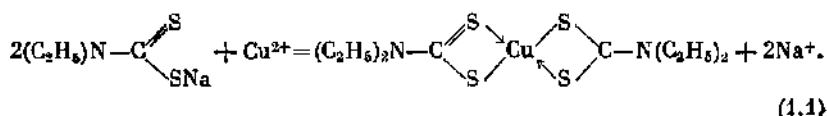
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

### § 1. ОСНОВНЫЕ ВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Химические методы очистки веществ основаны на различии в константах равновесия или константах скорости реакций с участием основного вещества и примесей [1]. Указанное различие широко используется в классических методах химического анализа. Последние 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 высокой чистоты химические методы стали применяться и для глубокой очистки веществ [2—11]. Например, обработка кремния минеральными кислотами позволяет перевести значительную часть содержащихся в кремнии металлов в растворимые соли, которые затем можно отмыть. Таким образом можно достичь снижения содержания металлов в кремнии до  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$  [12]. Разумеется, при этом исходные реагенты сами должны иметь высокую степень чистоты [13—15] во избежание побочного загрязнения очищаемого вещества.

Хорошо зарекомендовали себя методы связывания примесей специально подобранными реагентами в такие химические соединения, которые сравнительно легко тем или иным способом (фильтрование, центрифугирование, отгонка и т. д.) отделяются от основного вещества [16—23]. Так, действуя на водные растворы хлоридов и сульфатов некоторых щелочных и щелочноземельных элементов диэтилдитиокарбаматом натрия, можно перевести содержащиеся в этих солях примеси железа, кобальта, меди и некоторых других переходных металлов в малорастворимые соединения типа хелатов по схеме



Эти соединения выпадают в осадок и могут быть отфильтрованы. Данным методом удается понизить содержание железа в указанных солях до  $10^{-5}\%$ , меди — до  $10^{-6}\%$  и т. д. [16]. Аналогичный результат был получен в работе [17] при глубокой очистке четыреххлористого кремния от примеси бора с помощью комплексообразователя N,N-дифенилацетамида.

Другими весьма эффективными химическими методами глубокой очистки веществ являются методы избирательного окисления или восстановления по отношению к очищаемому веществу или примесям. В качестве окислителя используется кислород [24—27], галогены, в особенности хлор [28—31] (метод избирательного хлорирования). При использовании кислорода обычно стремятся с его помощью химически связать и удалить примеси, находящиеся в очищаемом веществе. Таким способом в работе [24] удалось снизить содержание некоторых лимитируемых примесей в свинце до  $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$ . Но иногда лучшая очистка достигается переводом в окисел основного элемента с последующим его восстановлением [27].

При использовании же в качестве окислителя галогена почти всегда преследуется цель перевода в галогенид основного элемента. Полученный галогенид подвергается восстановлению водородом [32—37] или термораспаду [38—41]. В результате протекания соответствующих химических реакций происходит значительное снижение содержания примесей в очищаемом веществе. Для увеличения степени чистоты получаемого материала промежуточное соединение-галогенид и выделяемый из него элемент подвергают дополнительной очистке.

На практике в качестве таких промежуточных соединений в рассматриваемом галогенидном методе используются летучие галогениды, т. е. галогениды, имеющие давление насыщенного пара при 500 К больше 10 торр [37], для которых разработаны достаточно эффективные методы очистки. Из рассмотрения свойств

							VII	VIII		
	I	II	III	IV	V	VI	H	He		
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Фторид Хлорид Бромид Иодид	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
4	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
5	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
6	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
7	Fr	Ra	Ac							

РИС. 1. Элементы периодической системы, имеющие летучие галогениды

галогенидов элементов периодической системы следует, что возможности галогенидного метода достаточно высоки (рис. 1). Действительно, как видно из рис. 1, летучие галогениды имеют более чем 20 элементов, в то время как галогенидный метод используется для глубокой очистки лишь некоторых из них (бор, галлий, олово, мышьяк, сурьма, висмут, молибден, вольфрам).

Проведенный расчет константы равновесия реакций восстановления летучих галогенидов водородом [35—37] позволяет сделать вывод о том, что все элементы, имеющие летучие галогениды, за исключением алюминия, титана, циркония и гафния, могут быть получены с помощью этих реакций при температуре до 1500 К. Расширению возможностей галогенидного метода может способствовать и более широкое использование реакций термораспада летучих галогенидов, особенно иодидов. Однако следует иметь в виду, что при повышенных температурах, обычно характерных для процесса термораспада, возрастает вероятность загрязнения выделяемого элемента материалом аппаратуры.

Ряд элементов может быть подвергнут глубокой очистке по следующей схеме: перевод в гидрид — очистка гидрида — термическое разложение гидрида на элемент и водород. Применение этой схемы в основном определяется тем, обладает ли нужными свойствами гидрид данного элемента. Поэтому такой метод очистки следует назвать *гидридным* методом получения элементов особой чистоты [42, 43].



Для осуществления этого метода необходимо, чтобы интересующий гидрид можно было переводить в жидкое или газообразное состояние без разложения. В противном случае его очистка становится затруднительной. Ввиду этого твердые солеобразные гидриды для указанной цели непригодны, так как они, за исключением  $\text{LiH}$ , разлагаются при температурах, ниже температуры их плавления. В то же время гидрид должен иметь не очень высокую температуру разложения<sup>1</sup>, чтобы равновесие реакции  $\text{Э}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons a\text{Э} + \frac{1}{2} b\text{H}_2$  (где Э — гидридообразующий элемент) было смещено вправо вследствие низкой упругости пара элемента при температуре разложения. Указанными свойствами обладают простейшие неорганические (летучие) гидриды элементов В, С, Si, Ge, Sn, Р, As, Sb, S, Se, Te [44—46]. По данным работы [47], к этим элементам следует отнести и галлий, но результаты более поздних исследований [48] говорят о том, что сведения о получении гидроксида галлия недостоверны.

Для гидридного метода характерна высокая селективность, что обуславливает большую глубину очистки уже в стадии синтеза гидрида. Эта особенность гидридного метода была использована в работе [49] для удаления примеси бора из кремния путем обработки его расплава влажным водородом. Но, с другой стороны, гидриды — термически неустойчивые соединения, легко распадающиеся на элемент и водород [50], в особенности это характерно для гидридов В, Sn, Sb, Te. Тепловой эффект реакций распада может быть достаточно большим. Выделяющееся тепло повышает температуру системы, что ведет к увеличению скорости реакции термораспада гидрида.

Распад всех гидридов, за исключением сероводорода, селеноводорода и теллуридов, протекает с увеличением числа молей газообразных веществ. Отсюда следует, что термораспад гидридов может иметь взрывной характер [51—54]. Необходимо отметить также высокую токсичность гидридов. Все это создает определенные трудности в использовании гидридного метода получения элементов особой чистоты, вследствие чего в промышленном масштабе он находит ограниченное применение [45]. Тем не менее исследования по применению гидридного метода ввиду его больших потенциальных возможностей в отношении чистоты полученного элемента проводятся и в настоящее время. Так, в работах [55, 56] показано, что олово и сурьма, полученные гидридным методом, имеют более высокую чистоту, чем аналогичные образцы этих металлов, полученные другими методами, хотя гидриды указанных элементов относятся к термодинамически наименее устойчивым в ряду летучих неорганических гидридов.

<sup>1</sup> Под температурой разложения подразумевается такая температура, при которой термическое разложение гидрида протекает с заметной скоростью.

В литературе имеются также сведения о том, что гидридная технология является весьма перспективной в процессах получения пленочных материалов для микроэлектроники [57—59]. Поэтому интерес к гидридному методу, к разработке его новых вариантов, несмотря на отмеченные трудности, очевидно, будет проявляться и в дальнейшем.

В последнее время все большее значение приобретает метод получения высокочистых металлов, диэлектрических и полупроводниковых материалов через металлоорганические соединения (МОС) [60—63]. Этот метод по своей структуре адекватен гидридному, поскольку он осуществляется по аналогичной схеме: синтез МОС — очистка МОС — термораспад МОС.

Как и в гидридном методе, селективность синтеза МОС позволяет уже при протекании первой стадии процесса достигнуть весьма существенной очистки интересующего металла от сопутствующих примесей. Синтезированные металлоорганические соединения, как правило, содержат лишь примеси углеводородов и других МОС того же самого металла, но не содержат заметных количеств примесей других металлов. Более полное удаление последних осуществляется в двух других стадиях. Термораспад МОС протекает при достаточно низких температурах, что является преимуществом рассматриваемого метода по сравнению с галогенидным методом, поскольку при этом снижается вероятность загрязнения получаемого металла материалом аппаратуры.

Другим преимуществом данного метода является принципиальная возможность его более широкого применения, чем галогенидного и гидридного методов, так как летучие МОС известны для большинства элементов-металлов периодической системы [64]. Но, к сожалению, выделяющийся при термораспаде МОС металл всегда загрязнен углеродом, хотя, как отмечается в работе [65], эффект такого загрязнения можно значительно уменьшить, а в ряде случаев практически свести на нет правильным выбором типов МОС, а также использованием специальной обработки получаемого металла. С этой точки зрения применение МОС наиболее целесообразно для получения таких металлов, из которых углерод может быть «вымыт» водородом [66], т. е. для металлов, не образующих соединений с углеродом или карбиды которых могут быть легко восстановлены водородом.

Следует отметить, что реакция совместного термораспада специально подобранных МОС и гидрида интересующих элементов лежит в основе одного из современных методов получения сложных полупроводниковых материалов химическим осаждением из паровой фазы [67—69]. Имеются также сведения о том, что металлоорганические соединения являются наиболее перспективным сырьем для плазмохимического синтеза веществ особой чистоты, осуществляемого в безэлектродной плазме при высокочастотном (ВЧ) или сверхвысокочастотном (СВЧ) разряде [70]. Чистота продукта,

196657

получаемого в результате такого синтеза, определяется чистотой исходных МОС.

В практике получения высокочистых металлов в виде порошков, пленок и покрытий находит применение и так называемый карбонильный метод [74—75], в котором в качестве связующего интересующий металл реагента используется окись углерода. Образующееся соединение — карбонил — подвергается термораспаду. Метод по существу является двухстадийным, так как специальной очистке синтезируемый карбонил обычно не подвергают ввиду его достаточно высокой чистоты, обусловленной специфичностью протекающей химической реакции. Однако получаемый карбонил в ряде случаев может быть загрязнен образующимися при протекании реакции примесями карбониллов некоторых других металлов, близких по свойствам к очищаемому и содержащихся в нем [76]. В результате получаемое вещество будет в той или иной степени загрязняться примесями этих металлов, хотя последующая стадия термораспада карбонила сама по себе является селективной.

Термораспад карбониллов в целом протекает при более высоких температурах, чем термораспад гидридов и МОС, и возможность загрязнения материалом аппаратуры здесь больше. Тем не менее карбонильный метод с успехом используется при получении целого ряда чистых металлов, таких, как Fe, Co, Ni, Os, Mn, Re, Cr, Mo, W, там, где другие методы оказываются или неприемлемыми, или осуществление которых связано с большими трудностями.

Из других химических методов глубокой очистки веществ особого внимания заслуживает метод химических транспортных реакций [77]. Этот метод рассмотрен в следующей главе.

Нужно отметить, что химические методы очистки веществ обычно используются в сочетании с физико-химическими методами (фильтрование, отмывка осадков, выпаривание, дистилляция, экстракция и т. д.) [78—81]. Значительный интерес представляет оценка эффекта разделения, который может быть достигнут непосредственно в химических методах глубокой очистки веществ.

## § 2. ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Пусть протекает обратимая реакция



и параллельная ей реакция



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 (1.2а) и (1.2б), очищаемое вещество  $A$  будет связываться в вещество  $C$ , а образующееся соединение  $C'$  будет заключать в себе исходную примесь  $A'$ . Поэтому в дальнейшем под содержанием примеси в продуктах подразумевается мольная доля вещества  $C'$  в продуктах реакций (1.2а) и (1.2б).

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*, который обычно обозначается через  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{x^*}{1-x^*} \bigg/ \frac{x}{1-x} \quad (1.3)$$

Здесь  $x^*$  — 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  $\alpha$  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  $\alpha$  принимают обратное ей значение, для того чтобы коэффициент разделения всегда выражался числом больше единицы. Составив выражение вида (1.3) для реакций (1.2а) и (1.2б), получим

$$\alpha = c_C c_{A'} / c_{A'} c_C \quad (1.4)$$

где  $c_A, c_C, c_{A'}, c_{C'}$  — равновесные концентрации веществ  $A, C, A', C'$  соответственно в моль/л. Если реакции (1.2а) и (1.2б) являются гетерогенными, то в выражение (1.4) вместо концентраций веществ следует подставлять их парциальные давления. Согласно определению константы равновесия, применительно к реакциям (1.2а) и (1.2б) имеем

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{c_C^{\nu_3} c_A^{\nu_1} c_B^{\nu_2 - \nu'_2}}{c_C^{\nu_3} c_A^{\nu_1}} \quad (1.5)$$

Из соотношений (1.4) и (1.5) следует, что

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} \frac{c_C^{\nu_3-1} c_{A'}^{\nu_1-1}}{c_C^{\nu_3-1} c_A^{\nu_1-1} c_B^{\nu_2-\nu'_2}} \quad (1.6)$$

Из уравнения (1.6) 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 (1.2а) и (1.2б) равны единице. Уравнение (1.6) при этом будет иметь вид

$$\alpha = K_2/K_1. \quad (1.7)$$

Константа равновесия химической реакции может быть рассчитана с помощью уравнения изотермы химической реакции [82]

$$\ln K = -\Delta G_T^\circ/RT, \quad (1.8)$$

в которой  $\Delta G_T^\circ$  — изменение изобарно-изотермического потенциала системы вследствие протекания в ней химической реакции при температуре  $T$ . Его изменение связано с изменениями энтальпии  $\Delta H_T^\circ$  и энтропии  $\Delta S_T^\circ$  реакционной системы следующим соотношением:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (1.9)$$

Из соотношений (1.8) и (1.9) для реакций (1.2а) и (1.2б) имеем

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_{T(2)}^\circ - \Delta H_{T(1)}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{T(2)}^\circ - \Delta S_{T(1)}^\circ}{R}, \quad (1.10)$$

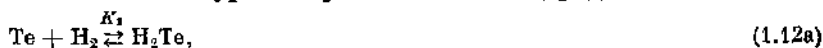
где индексы 1 и 2 относятся к реакциям, характеризуемым константами равновесия  $K_1$  и  $K_2$  соответственно.

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 К) можно пренебречь. С учетом этого и выражения (1.7) уравнение (1.10) преобразуется к виду

$$\ln \alpha \approx -\frac{\Delta H_{298(2)}^\circ - \Delta H_{298(1)}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298(2)}^\circ - \Delta S_{298(1)}^\circ}{R}, \quad (1.11)$$

где  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  — соответствующие изменения энтальпии и энтропии системы, отнесенные к стандартным условиям; эти величины для многих простых и сложных веществ приведены в термохимических 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 (1.12а) и (1.12б) [83]  $\Delta H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{Te}) = 23,83$  ккал/моль,

$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{Te}) = 54,69$  кал/моль·град,  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{Se}) = 8$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{Se}) = 52,3$  кал/моль·град, из соотношения (1.11) имеем

$T, \text{K}$	298	400	1000
$\alpha$	$10^{11}$	$10^8$	$10^2$

Как следует из приведенных расчетов, гидридный метод очистки теллура от селена должен быть весьма эффективным. Этот вывод подтверждается результатами работ [84, 85]. Еще более эффективен гидридный метод очистки олова от углерода:



$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{SnH}_4) = 38,9$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ}(\text{SnH}_4) = 54,65$  кал/моль·град,  $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CH}_4) = -17,88$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ}(\text{CH}_4) = 44,53$  кал/моль·град;

$T, \text{K}$	298	400	1000
$\alpha$	$10^{39}$	$10^{39}$	$10^{10}$

Исходя из приведенных данных, нетрудно видеть, что вклад энтропийного члена в выражении (1.11), а следовательно, и в выражении (1.10) невелик по сравнению с энтальпийным членом. Это позволяет производить оценку  $\alpha$  на основании лишь сведений о тепловых эффектах протекающих химических реакций вида (1.2a) и (1.2б). Из результатов такой предельной оценки  $\alpha$  следует [1], что с помощью химических реакций содержание примеси в очищаемом веществе в принципе можно снизить до ничтожно малой величины. Разумеется, в каждом конкретном случае нужно подбирать соответствующие температурные условия, при которых скорость интересующих реакций была бы достаточно высока для достижения в системе равновесия.

Когда очистка вещества от примеси обусловлена различием в константах скорости химических реакций (1.2a) и (1.2б), то применительно к случаю равенства стехиометрических коэффициентов единице можно записать, что [1]

$$\ln \alpha = \ln (k_2/k_1) = - (E_2 - E_1)/RT + \ln (k_2^0/k_1^0), \quad (1.14)$$

где  $k$  — константа скорости прямой реакции;  $k^0$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении для скорости реакции;  $E$  — энергия активации реакции при заданной температуре  $T$ ; индексы 1 и 2 относятся к реакциям (1.2a) и (1.2б) соответственно.

К сожалению, необходимых для оценки коэффициента разделения данных о константах скорости химических реакций в литературе очень мало. Отсутствуют также и способы их вычисления из молекулярных данных. В общем случае, как следует из теории абсолютных скоростей химических реакций, отношение  $k_2^0/k_1^0$  может изменяться от 1 до  $10^8$  [86]. Энергия активации изменяется примерно в тех же пределах, что и тепловой эффект реакции. Следовательно, достигаемое химическими методами разделение, ос-

нованное на различии в константах скорости реакций очищаемого вещества и содержащихся в нем примесей с подобранным реагентом, может быть так же эффективно, как и основанное на различии в константах равновесия этих реакций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Десятых Г. Г.* — В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1966, с. 3—14.
2. *Lagrenaudie J.* — J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1953, t. 50, N 11/12, p. 629—633.
3. *Akerman K., Orman M.* — Acta techn. Acad. sci. hung., 1956, vol. 15, N 1/2, p. 179—189.
4. *Горюнова Н. А., Крадинова Л. В., Соколова В. Н., Соколов Е. В.* — Ж. прикл. химии, 1960, т. 33, № 6, с. 1409—1410.
5. *Десятых Г. Г., Односвечев А. И., Умиллин В. А.* — Там же, 1961, т. 34, № 8, с. 1696—1699.
6. *Reizer E.* — Z. Chem., 1964, Bd. 4, N 10, S. 361—367.
7. *Колесов А. П., Житников П. М., Соколов В. Э.* и др. — В кн.: Переработка твердого топлива. Кемерово: Кемеров. кн. изд-во, 1968, вып. 1, с. 131—143.
8. *Ластовский Р. П., Степин Б. Д., Блюм Г. Э.* и др. — Хим. пром-сть, 1969, № 6, с. 47—49.
9. *Квицко Л. А., Ицкович Р. Ю., Коток Л. А., Рамакаева Р. Ф.* — В кн.: Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1974, вып. 1 (10), с. 119—123.
10. *Чурбанов М. Ф., Скрипачев И. В., Николаев Л. И., Улесватый Б. Е.* — В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1977, вып. 2, с. 36—39.
11. *Титов А. А., Нисельсон Л. А., Бочкарев Э. П.* и др. — Цвет. металлы, 1977, № 7, с. 46—48.
12. *Мурач Н. Н.* — В кн.: Чистые металлы и полупроводники. М.: Металлургияздат, 1959, с. 206—211.
13. *Лельчук Ю. Л., Глуховская Р. Д.* — Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 1968, т. 16, с. 235—239.
14. Пат. 3663382 (США)/G. J. Garris; РЖХим, 1973, 5Л149П.
15. Пат. 102922 (ГДР)/H. Berge, S. Newmann; РЖХим, 1975, 3Л72П.
16. *Ангелов И. И., Хаинсон С. И.* — В кн.: Вещества высокой чистоты и реактивы. М.: Госхимиздат, 1959, вып. 23, с. 19—24.
17. *Naikawa M.* — Bull. Chem. Soc. Jap., 1964, vol. 37, N 3, p. 314—316.
18. *Рубан Н. Н., Карташова Л. А.* — Тр./Ин-т металлургии и обогащения АН КазССР, 1966, т. 18, с. 49—57.
19. *Опаловский А. А., Тыминская И. И., Шмагарев В. Г., Бикматова С. Г.* — Ж. прикл. химии, 1967, т. 40, № 6, с. 1221—1224.
20. *Попов В. П., Редченко В. Т., Анфимов Ю. А., Валетто Д. И.* — В кн.: Люминесцентные материалы и особо чистые вещества. Ставрополь: ВНИИ люминофоров, 1972, вып. 7, с. 64—65.
21. *Серебренникова Г. М., Сафонова В. И., Шеварц М. М.* и др. — Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1972, вып. 34, с. 112—118.
22. *Попов В. П., Редченко В. Т., Анфимов Ю. А.* и др. — В кн.: Люминесцентные материалы и особо чистые вещества. Ставрополь: ВНИИ люминофоров, 1973, вып. 9, с. 119—124.
23. *Кузнецов А. И., Тимакова О. П., Рябенко Е. А.* и др. — Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1974, вып. 36, с. 160—163.
24. *Соколовский В. В., Плохов В. Г.* — Цвет. металлы, 1964, N 6, с. 76—78.
25. *Ksinsk D., Brückel G.* — Dechema Monogr., 1971, Bd. 68, N 1264—1291, S. 215—224.

26. *Storcka P., Verpek-Siška J.*— Chem. listy, 1973, vol. 67, N 4, p. 424—427.
27. *Jevtic D., Vitorovic D.*— Ind. Engng Chem. Prod. Res. Develop., 1974, vol. 13, N 4, p. 275—279.
28. Пат. 1022803 (ФРГ)/W. Dehmelt; РЖХим, 1965, 8Л108П.
29. *Макинтош А. Б., Бродлей Дж. С.*— В кн.: Извлечение и очистка редких металлов. М.: Атомиздат, 1960, с. 334—350.
30. *Морозова И. С.* Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966. 253 с.
31. *Othmer D. F., Nowak R.*— Amer. Inst. Chem. Engng J., 1972, vol. 18, N 1, p. 217—220.
32. *Giuchowska H., Hoffman H.*— Przem. chem., 1961, wol. 40, № 4, s. 210—211.
33. *Шпичко Л. А., Петрусевич И. В., Нисельсон Л. А., Белая А. И.*— Электронная техника: Материалы, 1967, сер. 14, вып. 8, с. 115—118.
34. *Петрусевич И. В., Нисельсон Л. А.*— Науч. тр./Научно-исслед. и проейт. ин-т редкомет. пром-сти, 1972, т. 42, с. 37—44.
35. *Юшин А. С., Осипова Л. И., Зверева В. И.*— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 97—103.
36. *Осипова Л. И., Юшин А. С.*— В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1976, вып. 1, с. 68—72.
37. *Десятых Г. Г., Юшин А. С., Осипова Л. И.*— В кн.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 55—69.
38. Пат. 1082883 (ФРГ)/E. Enck, J. Nickl; РЖХим, 1962, 7К98.
39. *Rolsten R. F.*— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1966, vol. 137, N 1, p. 162—186.
40. *Алферов А. Н., Круаков Ф. Н., Любинов Е. С.* и др.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1975, т. 11, № 6, с. 1124—1125.
41. *Hallais J., Vossou-Gibod D., Chane J. D.* et al.,— J. Electrochem. Soc., 1977, vol. 124, N 8, p. 1290—1294.
42. *Десятых Г. Г.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1962, вып. 2, с. 221—232.
43. *Десятых Г. Г.*— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1966, с. 15—21.
44. *Десятых Г. Г., Юшин А. С.*— Ж. физ. химии, 1964, т. 38, № 4, с. 957—962.
45. *Десятых Г. Г.*— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 5—12.
46. *Чурбанов М. Ф., Балабанов В. В., Зуева М. В.* и др.— В кн.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 78—88.
47. *Херд Д.* Введение в химию гидридов. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 239 с.
48. *Shriver D. F., Parry R. W., Greenwood N. N.* et al.— Inorg. Chem., 1963, vol. 2, N 4, p. 867—868.
49. *Theister H. C.*— J. Metals, 1956, vol. 8, N 10, p. 1316—1319.
50. *Десятых Г. Г., Зорин А. Д.* Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 208 с.
51. *Десятых Г. Г., Верховский В. Я., Мизеев В. С., Юшин А. С.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 8, с. 1861—1863.
52. *Юшин А. С., Пазомов Р. В.*— Там же, № 12, с. 2801—2803.
53. *Мизеев В. С., Николаев Л. И., Верховский В. Я., Юшин А. С.*— Там же, 1977, № 9, с. 2117—2119.
54. *Моисеев А. Н., Мизеев В. С., Верховский В. Я.*— В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1977, вып. 2, с. 30—32.
55. *Пазомов Р. В.*— Там же, с. 11—15.
56. *Юшин А. С., Моисеев А. Н.*— Там же, с. 27—29.
57. *Кутяцов О. А., Зевеке Т. А., Толмасов В. А.* и др.— В кн.: Материало-



- ведение. Физика и химия конденсированных сред. Воронеж: Воронеж. политехн. ин-т, 1975, ч. 3, с. 95—99.
58. *Born P. J., Robertson D. S.*— *J. Mater. Sci.*, 1976, vol. 11, N 3, p. 395—398.
59. *Аникин В. К., Скворцов И. М., Липидус И. И., Коложолов Л. А.*— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1977, т. 13, № 7, с. 1171—1174.
60. *Tsutsui M.*— *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1966, vol. 137, N 1, p. 205—216.
61. *Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Саламатин В. А.* Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. 479 с.
62. *Грибов Б. Г.*— Успехи химии, 1973, т. 42, № 11, с. 1921—1942.
63. *Десятых Г. Г., Власов С. М., Мазанин С. М.*— Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 2, с. 87—91.
64. *Kital S.*— *J. Chem. Educ.*, 1975, vol. 52, N 5, p. 319—322.
65. *Грибов Б. Г.*— В кн.: Галлиды, галлиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 97—109.
66. *Мазанин С. М.* Получение хрома особой чистоты по реакции термораспада бисареновых л-комплексов хрома. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1977.
67. *Manaserii H. M., Simpson W. J.*— *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, N 1, p. 135—137.
68. *Федоров В. А., Филиппов Э. П., Ефремов Е. А.* и др.— В кн.: Арсенид галлия. Томск: Изд-во ТГУ, 1975, вып. 6, с. 53—73.
69. *Фролов Н. А., Челюков В. Б., Болдыревский П. Б.* и др.— В кн.: Научные труды по проблемам микроэлектроники. М.: МИЭТ, 1976, вып. 24, с. 104—108.
70. *Расторгуев Ю. И., Курашкина Т. Н., Иванов М. Я.* и др. Методы получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХим, 1976. 55 с.
71. *Белоцерский М. А.* Карбонилы металлов. М.: Металлургияздат, 1958. 372 с.
72. *Розен А. А.*— Укр. хим. ж., 1959, т. 25, № 6, с. 735—738.
73. *Вербловский А. М., Ротинян А. Л.*— Ж. прикл. химии, 1960, т. 33, № 1, с. 102—110.
74. *Кипнис А. Я., Михайлова Н. Ф., Пезнер Г. Р.* Карбонильный способ получения никеля. М.: ЦНИИТЭМ, 1972. 104 с.
75. *Сыркин В. Г.* Химия и технология карбонильных материалов. М.: Химия, 1972. 240 с.
76. *Калитович И. М., Кипнис А. Я., Михайлова Н. В., Таганов Д. Н.*— Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, № 1, с. 43—48.
77. *Шефер Г.* Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964. 189 с.
78. *Новоселова А. В., Пашинкин А. С., Поповкин Б. А.*— Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1960, т. 5, № 5, с. 557—562.
79. *Коляндра Л. Я.* Получение чистого бензола для синтеза. М.: Металлургия, 1966. 172 с.
80. *Нисельсон Л. А., Голубков Ю. В., Худайбергенов Г. Е.*— Цвет. металлы, 1971, № 11, с. 41—46.
81. *Eckschlagel K., Veprek-Siska J.*— *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1971, vol. 36, N 7, p. 2436—2445.
82. *Герасимов Я. И., Дрезинг В. П., Еремин Е. Н.* и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1969, т. 1. 592 с.
83. Термические константы веществ: Справочник/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1966, вып. 2; 1970, вып. 4.
84. *Новоселова А. В.*— Ж. неорг. химии, 1962, т. 7, № 5, с. 960—962.
85. *Rawling J. R., Toguri J. M.*— *Canad. J. Chem. Engng.*, 1969, vol. 47, N 2, p. 188—192.
86. *Глассстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с.

## ГЛАВА 2

## ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. ОСОБЕННОСТИ И ВЫБОР ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ  
ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

В ряде случаев для глубокой очистки веществ, как выше уже отмечалось, с успехом используются *химические транспортные реакции* (реакции переноса) [1—5]. 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

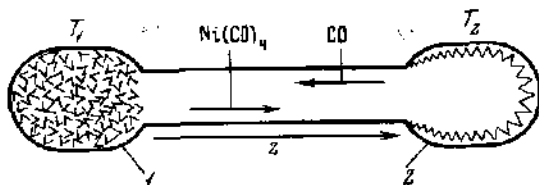


РИС. 2. Схема установки для проведения транспортной реакции при наличии градиента температур ( $T_2 > T_1$ )

$T_1$  — температура в зоне прямой реакции;  $T_2$  — температура в зоне обратной реакции; 1 — исходный, 2 — очищенный никель

с разностью температур. В качестве примера может быть рассмотрен перенос никеля в виде тетракарбонила никеля (рис. 2) [1]. В один конец стеклянной трубки помещается никель, который необходимо подвергнуть очистке. Из трубки откачивается воздух, после чего она заполняется окисью углерода. В холодном конце трубки ( $T_1 = 318 \div 323$  К) протекает реакция образования тетракарбонила никеля по схеме



Газообразный тетракарбонил никеля диффундирует в горячий конец трубки, где под влиянием высокой температуры ( $T_2 = 453 \div 473$  К) разлагается по уравнению



Выделяющийся никель оседает на стенках трубки, а освобождающаяся окись углерода диффундирует к холодному концу трубки. Реакции (2.1) и (2.2) являются проявлением одной и той же

обратимой реакции



При температуре  $T_2$  равновесие реакции (2.3) заметно смещено влево по сравнению с тем, что имеет место при температуре  $T_1$ . Вследствие этого постепенно весь никель из холодного конца трубки может быть перенесен в ее горячий конец. Поэтому такие реакции и называются *реакциями переноса*. Переносимое вещество при условиях опыта должно находиться в конденсированном состоянии и обладать низким давлением пара, а химический реагент (в данном случае окись углерода) и продукт его взаимодействия

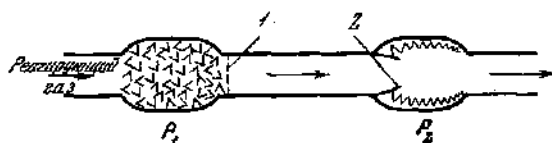


РИС. 3. Схема установки для проведения химической транспортной реакции при наличии градиента давления ( $P_1 > P_2$ )

$P_1$  — давление газа в зоне прямой реакции;  $P_2$  — давление газа в зоне обратной реакции; 1 — фильтр; 2 — сопло

с переносимым веществом (тетракарбонил никеля) должны быть газообразными. Уравнение транспортной реакции в общем виде можно записать в следующем виде:



для основного вещества A и



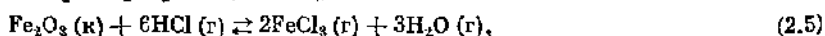
для примесного вещества  $A'$ . Здесь  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu'_1, \nu'_2, \nu'_3$  — стехиометрические коэффициенты; B (r) — газ-реагент; C,  $C'$  — продукты реакций (2.4a) и (2.4b) соответственно. Обычно формула транспортируемого вещества записывается в левой части уравнения, а через  $T_2$  обозначают температуру более горячей части системы (горячей зоны). В большинстве случаев транспортируемым веществом является основное вещество. Поэтому в дальнейшем основное внимание уделим поведению этого вещества при протекании реакции (2.4a).

Равновесие реакции (2.4a) может смещаться не только в результате изменения температуры, но и изменения давления, как это, например, показано на рис. 3. Если  $\nu_3 < \nu_2$ , то при уменьшении давления равновесие реакции (2.4a) смещается влево. Это приводит к выпадению переносимого вещества в правой части установки, схематично изображенной на рис. 3. Однако большой перепад дав-

ления, необходимый для заметного смещения равновесия реакции (2.4а), осуществить трудно.

Значительно проще осуществить это смещение путем создания разности температур между зонами. Поэтому двухтемпературный вариант метода транспортных реакций является более распространенным. Направление переноса определяется тепловым эффектом реакции. Если реакция вещества с заданным реагентом является экзотермической, то, в соответствии с принципом Ле Шателье, будет иметь место 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 [1] на примере реакций



Однако практическое использование явления такого массопереноса, получившего название *химического транспорта*, началось лишь с тридцатых годов текущего столетия в связи с проблемой получения чистых металлов, особенно тугоплавких. Для этой цели были использованы реакции с участием иодидов металлов. В качестве реагента использовался газообразный иод, например:



Такой метод очистки металлов от примесей получил название *иодидного метода* [6,7]. Он нашел, в частности, промышленное применение для глубокой очистки циркония от примеси гафния [8, 9]. Были получены хорошие результаты при очистке этим методом титана, ванадия, ниобия, вольфрама, тория [10—12]. Находит он также применение в процессах синтеза и выделения в индивидуальном виде некоторых сложных веществ [13—16].

В настоящее время явление химического транспорта успешно используется в целях глубокой очистки ряда веществ, как простых, так и сложных, а также для получения эпитаксиальных полупроводниковых пленок и монокристаллов [17—22]. Реагентами, с помощью которых осуществляется перевод очищаемого вещества в транспортируемое соединение, помимо указанных выше окиси углерода и вода, служат хлор, бром [23, 24], галогеноводороды [25, 26] (см. уравнение (2.5)), галогениды [27—29] (см. уравнения (2.6), (2.7)). Интересно отметить, что при использовании последних процесс переноса обычно протекает через стадию образования соответствующего субгалогенида, т. е. соединения с низшей валентно-

стью. В результате перенос вещества в целом осуществляется за счет реакции диспропорционирования, как это, например, имеет место в случае очистки элементов III—IV группы периодической системы [30—35]:



(где Э = В, Al, Ga, In; Г = F, Cl, J) и соответственно



где Э = Si, Ge, Ti, Pb.

Об эффективности субгалогенидного метода можно судить по результатам очистки алюминия, индия и кремния через их субхлориды [34]. Содержание примесей в полученном указанным методом алюминии было на порядок ниже, чем в наиболее чистом электролитически рафинированном алюминии. Концентрация примесей Pb, Cu, Ni, Cd, Zn, Sn, Fe в очищенном таким методом индии составляла менее чем  $10^{-3}\%$ , а чистота кремния была выше чистоты, достигнутой в иодидном методе.

Рассмотрим вопрос о скорости переноса очищаемого вещества с помощью химических транспортных реакций [1, 36—39]. Пусть транспортная реакция выражается уравнением (2.4а). Перенос вещества из одной зоны в другую может быть осуществлен разными путями [1]: а) потоком газа-реагента с продуктами реакции; б) молекулярной диффузией газа-реагента и продуктов реакции; в) конвективной диффузией газа-реагента и продуктов реакции.

## § 2. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА ПОТОКОМ ГАЗА-РЕАГЕНТА

Схема установки приведена на рис. 4. Для осуществления этого варианта необходимо, чтобы реагент В уже при комнатной температуре был в газообразном или конденсированном состоянии

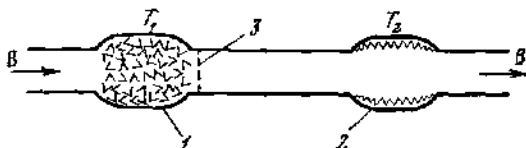


РИС. 4. Схема установки для химического транспорта вещества из зоны прямой реакции в зону обратной реакции потоком газа-реагента

Здесь и на рис. 5: 1 — зона прямой реакции, 2 — обратной; 3 — фильтр

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 количеств реагента даже

с ничтожным содержанием примесей может иметь место 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  $(v_1/v_3) (L_C^I/L_B)$ , где  $L_B$  — скорость (моль/с) 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  $(v_1/v_3) (L_C^{II}/L_B)$ , где  $L_C^{II}$  — скорость (моль/с) вывода вещества С из второй зоны.

Таким образом, скорость переноса вещества А из первой зоны во вторую определяется уравнением

$$\tau_A = L_B \left( \frac{v_1}{v_3} \frac{L_C^I}{L_B} - \frac{v_1}{v_3} \frac{L_C^{II}}{L_B} \right) = \frac{v_1}{v_3} (L_C^I - L_C^{II}), \quad (2.11)$$

в котором  $\tau_A$  — скорость переноса вещества А.

Если в первую зону ввести  $N_{B(\text{вх})}$  молей вещества В, то в результате протекания реакции (2.4а) общее количество молей газообразных веществ  $N_{\text{общ}}$  в зоне будет соответствовать величине

$$N_{\text{общ}} = N_{B(\text{вх})} + N_C(1 - v_2/v_3), \quad (2.12)$$

где  $N_C$  — количество молей вещества С.

Из уравнения Менделеева — Клапейрона следует, что

$$N_C/N_{\text{общ}} = P_C/P_{\text{общ}}, \quad (2.13)$$

где  $P_C$  — парциальное давление пара вещества С, а  $P_{\text{общ}}$  — общее давление в рассматриваемой зоне. Подставляя соотношение 2.12) в выражение (2.13) и проводя преобразования, получим

$$\frac{N_C}{N_{B(\text{вх})}} = \frac{P_C}{[P_{\text{общ}} - P_C(1 - v_2/v_3)]}. \quad (2.14)$$

Из вполне очевидных соображений следует, что

$$L_C/L_B = N_C/N_{B(\text{вх})}. \quad (2.15)$$

Из (2.15) с учетом (2.14) имеем

$$L_C = L_B \frac{P_C}{P_{\text{общ}} [1 - (P_C/P_{\text{общ}}) (1 - v_2/v_3)]}. \quad (2.16)$$

При  $P_C \ll P_{\text{общ}}$ , что обычно имеет место в практических случаях, или при  $v_2 = v_3$  выражение (2.16) упрощается:

$$L_C = L_B P_C/P_{\text{общ}}. \quad (2.17)$$

Так как в системе поддерживается постоянное давление за счет

постоянства скорости вводимого газа-реагента, то очевидно, что

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{В(исх)}}, \quad (2.18)$$

где  $P_{\text{В(исх)}}$  — давление газа-реагента, вводимого в систему. Подставляя соотношение вида (2.17) для  $L_{\text{С}}^{\text{I}}$  и  $L_{\text{С}}^{\text{II}}$  в уравнение (2.11) и используя выражение (2.18), получаем

$$\tau_{\text{А}} = L_{\text{В}} \frac{v_1}{v_3} \frac{P_{\text{С}}^{\text{I}} - P_{\text{С}}^{\text{II}}}{P_{\text{В(исх)}}}. \quad (2.19)$$

Из уравнения (2.19) 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  $L_{\text{С}}$  из уравнения (2.16) в уравнение (2.11).

При переносе вещества из одной зоны в другую оно будет освобождаться от примесей. Одни примеси будут менее охотно взаимодействовать с реагентом В с образованием летучих продуктов и будут концентрироваться в остатке, другие примеси с реагентом В будут давать более устойчивые продукты, чем основное вещество, и будут выноситься потоком газа-реагента из прибора [40—43]. Оценим величину разделительного эффекта.

Пусть одновременно с реакцией (2.4а) протекает параллельная ей реакция (2.4б). Скорость переноса вещества А' из первой зоны во вторую будет выражаться по аналогии с уравнением (2.19) соотношением

$$\tau_{\text{А}'} = L_{\text{В}} \frac{v_1'}{v_3} \frac{P_{\text{С}'}^{\text{I}} - P_{\text{С}'}^{\text{II}}}{P_{\text{В(исх)}}}, \quad (2.20)$$

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

$$\frac{\tau_{\text{А}'}}{\tau_{\text{А}}} = \frac{v_1' v_3}{v_3 v_1} \frac{P_{\text{С}'}^{\text{I}} - P_{\text{С}'}^{\text{II}}}{P_{\text{С}}^{\text{I}} - P_{\text{С}}^{\text{II}}} = \frac{x^*}{1 - x^*} \approx x^*. \quad (2.21)$$

Если в системе достигается равновесие, то  $P_{\text{С}}$  и  $P_{\text{С}'}$  могут быть выражены через константы равновесия реакций (2.4а) и (2.4б). Как и выше, ограничимся рассмотрением характерного для практики случая, когда  $P_{\text{С}} \ll P_{\text{общ}}$  и  $P_{\text{С}'} \ll P_{\text{общ}}$ . В соответствии с выражением (2.18) величину  $P_{\text{В(исх)}}$  в системе при этом можно считать постоянной. С учетом последнего, полагая, что конденсированная фаза гетерогенна и не обладает сколько-нибудь заметной упругостью пара, имеем

$$K_{\text{Р}} = P_{\text{С}}^{v_3}, \quad K_{\text{Р}'} = P_{\text{С}'}^{v_3'}$$

Подстановка значений  $P_C$  и  $P_C'$  из этих равенств в выражение (2.21) дает

$$x^* = \frac{v_1'v_3}{v_3'v_1} \frac{(K_P^I)^{1/v_3} - (K_P^{II})^{1/v_3}}{(K_P^I)^{1/v_3} - (K_P^{II})^{1/v_3}} \quad (2.22)$$

Из уравнения (2.22) следует довольно неожиданный вывод о том, что 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 (2.22) упрощается:

$$x^* = \frac{v_1'v_3}{v_3'v_1} \frac{(K_P^I)^{1/v_3}}{(K_P^I)^{1/v_3}} \quad (2.23)$$

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;  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$  — коэффициенты активности примеси и основного вещества соответственно. Если, как и выше, 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:

$$K_P' = P_{C'}^{v_3} / (P_{A'}^0 x \gamma_2)^{v_1}, \quad (2.24)$$

$$K_P = P_C^{v_3} / [P_A^0 (1-x) \gamma_1]^{v_3}. \quad (2.25)$$

Подстановка соотношений (2.24) и (2.25) в (2.22) дает

$$x^* = \frac{v_1'v_3}{v_3'v_1} \frac{(K_P^I)^{1/v_3} (P_{A'}^0 x \gamma_2)_I^{v_1/v_3} - (K_P^{II})^{1/v_3} (P_{A'}^0 x \gamma_2)_{II}^{v_1/v_3}}{(K_P^I)^{1/v_3} (P_A^0 \gamma_1)_I^{v_1/v_3} - (K_P^{II})^{1/v_3} (P_A^0 \gamma_1)_{II}^{v_1/v_3}} \quad (2.26)$$

Из уравнения (2.26) 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 (2.26) принимает более простой вид

$$x^* = \frac{v_1'v_3}{v_3'v_1} \frac{(K_P^I)^{1/v_3} (P_{A'}^0 \gamma_2)_I^{v_1/v_3}}{(K_P^I)^{1/v_3} (P_A^0 \gamma_1)_I^{v_1/v_3}} \quad (2.27)$$

Для большей наглядности оценки эффекта очистки примем, что стехиометрические коэффициенты в уравнениях протекающих



химических реакций (2.4а) и (2.4б) равны единице и что конденсированная фаза представляет собой идеальный раствор. Тогда из (2.27) имеем

$$\alpha = \frac{x^*}{x} = (P_A^0/P_A^I)(K_P^I/K_P^I). \quad (2.28)$$

### § 3. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИФФУЗИЕЙ

В этом случае транспортная реакция осуществляется в замкнутом сосуде (см. рис. 3). 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 [44—46].

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

$$\tau_C = D_C S \, dc_C/dz, \quad (2.29)$$

где  $\tau_C$  — скорость переноса вещества С, моль/с;  $D_C$  — коэффициент взаимной диффузии для смеси (С + В), см<sup>2</sup>/с;  $S$  — площадь поперечного сечения трубки, см<sup>2</sup>;  $z$  — координата вдоль длины трубки. Приближенно можно принять, что

$$\frac{dc_C}{dz} \simeq \frac{\Delta c_C}{\Delta z} = \frac{c_C^I - c_C^{II}}{z_K}, \quad (2.30)$$

где  $z_K$  — длина диффузионного участка (длина трубки, соединяющей первую и вторую зоны). Используя соотношение (2.30) и заменяя концентрации на давления, из (2.29) получим

$$\tau_C = \frac{D_C S}{z_K R T} (P_C^I - P_C^{II}), \quad (2.31)$$

где  $T$  — средняя температура диффузионного участка. В соответствии с выражением (2.31), скорость переноса вещества А будет определяться соотношением

$$\tau_A = \frac{v_1}{v_3} \frac{D_C S}{z_K R T} (P_C^I - P_C^{II}) = \frac{v_1}{v_3} \frac{D_C S c_{\text{общ}}}{z_K P_{\text{общ}}} (P_C^I - P_C^{II}), \quad (2.32)$$

где  $c_{\text{общ}}$  — суммарная концентрация газа в моль/см<sup>3</sup>. Составив уравнение вида (2.32) для скорости переноса примеси и используя соотношение  $\tau_A/\tau_A = x^*/(1 - x^*) \simeq x^*$ , имеем

$$x^* = \frac{v_1' v_3}{v_3' v_1} \frac{D_C'}{D_C} \frac{P_C^I - P_C^{II}}{P_C^I - P_C^{II}}. \quad (2.33)$$

Это уравнение отличается от соответствующего выражения для «метода потока» (см. уравнение (2.21)) 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 (2.33) могут быть заменены на  $K_P$  и  $K'_P$  так же, как это было сделано выше для «метода потока». При этом получается выражение

$$x^* = \frac{D_C v_1 v_3 (K'_P)^{1/v_3} - (K'_P)^{1/v_3}}{D_C v_3 v_1 (K_P)^{1/v_3} - (K_P)^{1/v_3}} \quad (2.34)$$

Если реакция экзотермична, то  $K_P^{\text{II}} < K_P^{\text{I}}$  и, как уже отмечалось, транспорт вещества будет направлен из холодной зоны в горя-

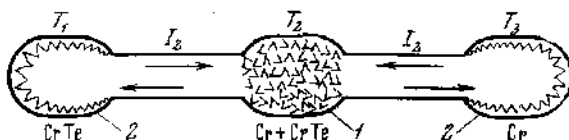
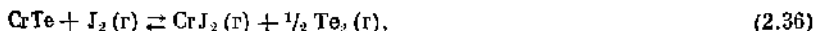


РИС. 5. Схема установки для одновременного проведения двух транспортных реакций ( $T_3 > T_2 > T_1$ )

чую. Могут быть и такие случаи, когда транспорт одного вещества направлен в одну сторону, а другого — в противоположную. Например, хром и теллурид хрома в атмосфере иода переносятся в противоположных направлениях (рис. 5) вследствие протекания реакций



первая из которых является экзотермической, а вторая — эндотермической.

#### § 4. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА ПОСРЕДСТВОМ КОНВЕКЦИИ

Перенос вещества из одной зоны в другую при осуществлении химических транспортных реакций может быть увеличен за счет конвекции [47, 48]. Если ампулу с очищаемым веществом и газом-реагентом (например, ампулу, схематично изображенную на рис. 2) расположить наклонно так, 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, схематично изображенное на рис. 6 [1]. Установка представляет со-

бой кольцевую 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 различных 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

$$L_{об} = \pi r^4 \Delta P / 8 \eta z, \quad (2.37)$$

в котором  $\eta$  — вязкость газа, г/см·с;  $\Delta P = 981 (m_1 - m_2) / \pi r^2$ , дин/см<sup>2</sup>;  $m_2$  — масса газа в «горячей» части трубки при  $T = T_2$ ;  $m_1$  — масса газа в таком же объеме при  $T = T_1$ . Используя уравнение Менделеева—Клапейрова, можно записать, что

$$m_1 - m_2 = \frac{z_{T_2} \pi r^2 P M}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.38)$$

где  $z_{T_2}$  — длина «горячей» части трубки;  $M$  — относительная молекулярная масса газа;  $P$  — среднее значение общего давления. Комбинируя уравнения (2.37) и (2.38), получим

$$L_{об} = \frac{981 \pi r^4 z_{T_2} P M}{8 \eta z R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

или

$$L_{об} = \frac{385 r^4 z_{T_2} P M}{\eta z R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.39)$$

( $L_{об}$  и  $\eta$  относятся к температуре  $T_1$ ).

Обозначив, как и раньше, скорость поступления газа-реагента в горячую зону через  $L_B$ , имеем

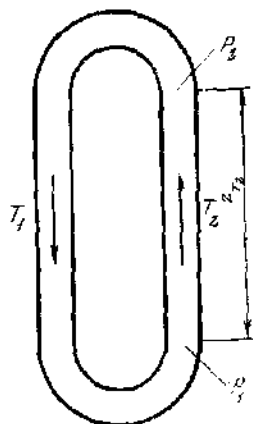
$$L_B = \rho_B L_{об}, \quad (2.40)$$

где  $\rho_B = P_{B(исх)} / RT_1$  — плотность газа, моль/см<sup>3</sup>. Подставим соотношение (2.40) в выражение (2.39):

$$L_B = P_{B(исх)}^2 \left[ \frac{385 z_{T_2} r^4 M_B}{\eta z R^2 T_1} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (2.41)$$

РИС. 6. Схема установки для химического транспорта вещества из зоны прямой реакции в зону обратной реакции посредством конвекции

$P_1, P_2$  — давление газа при температурах  $T_1, T_2$  соответственно;  $z_{T_2}$  — участок трубки, находящийся при температуре  $T_2$



Из (2.41) с учетом (2.19) следует

$$\tau_A = \frac{v_I}{v_3} P_{В(исх)} (P_C^I - P_C^{II}) \left[ \frac{385z T_2 r^4 M_B}{v_2 R^2 T_1} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]. \quad (2.42)$$

Сравнивая выражения (2.42) и (2.32) и учитывая соотношения (2.18), можно видеть, что если в методе диффузии скорость процесса переноса обратно пропорциональна давлению газа-реагента, то в методе конвекции она прямо пропорциональна  $P_{В(исх)}$ . 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.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964. 189 с.
2. Белая А. И. — Изв. АН СССР. Metallургия и горное дело, 1964, № 1, с. 3—14.
3. Новоселова А. В. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1965, т. 1, № 7, с. 1010—1015.
4. Новоселова А. В. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, т. 13, № 5, с. 539—542.
5. Spear K. E. — J. Chem. Educ., 1972, vol. 49, N 2, p. 81—86.
6. Ван Аркель А. Е., Де Бур Дж. Г. — В кн.: Методы получения чистых металлов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 30—35.
7. Ролстон Р. Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов. М.: Metallургия, 1968. 524 с.
8. Андреев Н. Х., Малахов А. И., Фурфеев Л. С. Новые материалы в технике. М.: Высшая школа, 1968. 368 с.
9. Евстюхин А. И., Леонтьев Г. А., Шулов В. А. — В кн.: Материалы совещания по вопросам получения и исследования свойств чистых металлов. Харьков: Физ.-техн. ин-т АН УССР, 1977, с. 13—16.
10. Чижиков Д. М., Гринько А. М. — Ж. неорг. химии, 1959, т. 4, № 5, с. 982—984.
11. Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Абанин Д. Д. — В кн.: Metallургия и металловедение чистых металлов. М.: Атомиздат, 1960, вып. 2, с. 5—13.
12. Fast J. D. — Ingenieur, 1969, Bd. 81, N 28, S. 9—11.
13. Hartmann H. — Krist. und Techn., 1974, Bd. 9, N 7, S. 743—753.
14. Rajczkowska A., Peshev P., Ivanova M., Galazka R. — Mat. Res. Bull., 1974, vol. 9, N 9, p. 1267—1272.
15. Diehl R., Nitsche R. — J. Cryst. Growth, 1975, vol. 28, N 3, p. 306—310.
16. Krabbes G., Opperman H., Wolf E. — Z. anorg. und allg. Chem., 1976, Bd. 421, N 2, S. 111—121.
17. Кузнецов Ф. А. — В кн.: Арсенид галлия. Томск: Изд-во ТГУ, 1968, с. 323—340.

18. *Леонардт Г. Р.* — В кн.: *Металлургия в электронике*. М.: *Металлургия*, 1970, с. 171—179.
19. *Горьня В. А., Серый В. И., Радзиш В. П., Коршак Н. М.* — В кн.: *Актуальные вопросы физики твердого тела*. Киев: *Гос. пед. ин-т*, 1973, с. 23—29.
20. *Боднарь И. В.* — В кн.: *Кинетика и механика кристаллизации*. Минск: *Наука и техника*, 1973, с. 248—251.
21. *Nicolau I. F.* — *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1974, Bd. 407, N 1, S. 83—97.
22. *Winkler K., Hein K., Leipner K.* — *Krist. und Techn.*, 1974, Bd. 9, N 11, S. 1223—1238.
23. *Schäfer H.* — *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1974, Bd. 410, N 3, S. 269—273.
24. *Зульфугарлы Д. И., Гейберов Б. А.* — *Азерб. хим. ж.*, 1974, № 2, с. 110—112.
25. *Kleber W., Raidt H., Klein R.* — *Krist. und Techn.*, 1970, Bd. 5, N 4, S. 479—488.
26. *Peshev P., Toshev A.* — *Mater. Res. Bull.*, 1975, vol. 10, N 12, p. 1335—1342.
27. *Gross P., Levin R. H.* — *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 1973, N 8, p. 158—164.
28. *Lutz H. D., Bertram K.-H., Wrobel G., Ridder M.* — *Monatsh. Chem.*, 1974, Bd. 105, N 4, S. 849—852.
29. *Oppertman H., Ritschel M.* — *Krist. und Techn.*, 1975, Bd. 10, N 5, S. 485—503.
30. *Marinace J. C.* — *IBM. J. Res. and Develop.*, 1960, vol. 4, N 3, p. 248—255.
31. *Кузьмин А. А., Сафонов Е. К.* — *Ж. прикл. химии*, 1960, т. 33, № 3, с. 591—597.
32. *Lesser R., Erben E.* — *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1961, Bd. 309, N 5/6, S. 297—303.
33. *Беляев А. И., Фирсанова Л. А., Вольфсон Г. Е.* и др. — *Науч. тр./Ин-т цвет. мет. им. М. И. Калинина*, 1963, № 35, с. 101—107.
34. *Беляев А. И., Фирсанова Л. А., Егоров Л. П.* и др. — В кн.: *Методы получения и анализа веществ особой чистоты*. М.: *Наука*, 1970, с. 87—92.
35. *Viljakov G., Peshev P.* — *J. Less-Common Metals*, 1976, vol. 47, p. 61—65.
36. *Нечас В. В., Евстюхин А. И., Абакин Д. Д.* — В кн.: *Методы получения и анализа веществ особой чистоты*. М.: *Наука*, 1970, с. 81—87.
37. *Кузнецов Ф. А.* — В кн.: *Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводниковых материалов*. Новосибирск: *Наука*, 1971, с. 183—194.
38. *Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Спицын Б. В., Спиринов О. В.* — В кн.: *Физико-химические проблемы кристаллизации*. Алма-Ата: *Казах. ун-т*, 1971, вып. 2, с. 24—29.
39. *Klosse K.* — *J. Solid State Chem.*, 1975, vol. 15, N 2, p. 105—116.
40. *Дорфман В. Ф., Большаков К. А., Кисляков И. П.* — В кн.: *Материалы Всесоюзного совещания по методам получения особо чистых веществ*, 1965. М.: *НИИТЭХим*, 1967, с. 12—23.
41. *Шефтель Н. Н., Магомедов Х. А.* — *Кристаллография*, 1967, т. 12, № 1, с. 152—154.
42. *Kim Y.-W., Belton G. R.* — *Met. Trans.*, 1975, vol. 5, N 8, p. 1811—1816.
43. *Fischer K. J.* — *J. Cryst. Growth*, 1976, vol. 34, N 1, p. 139—144.
44. *Nitsche R.* — *J. Phys. and Chem. Solids*, 1960, vol. 17, N1/2, p. 163—165.
45. *Hähnert M.* — *Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin*, 1964, Bd. 6, N 12, S. 909—913.
46. *Аризуми Т., Нашинага Т.* — В кн.: *Металлургия в электронике*. М.: *Металлургия*, 1970, с. 75—87.
47. *Kempter C. P., Alvarez-Tostado C.* — *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1957, Bd. 290, N 5/6, S. 238—250.
48. *Van Egmond C. F., Lieth R. M. A.* — *Mater. Res. Bull.*, 1974, vol. 9, N 6, p. 763—774.

---

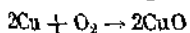
## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

---

Как было показано выше, химические методы очистки веществ обладают большими возможностями. В некоторых случаях хороших результатов можно ожидать даже при очистке простых веществ от сопутствующих им примесных элементов-аналогов (см. главу 1, уравнения (1.12а), (1.12б)). В целом же очистка веществ от близких к нему по свойствам примесей химическими методами обычно малоэффективна. Действительно, если обратиться к периодической системе элементов, то можно заметить, что сходные по свойствам элементы имеют и близкую по величине электроотрицательность. В таблице электроотрицательности некоторые из них, например Si и Ge, занимают одно место. Это означает, что различие в энергиях их взаимодействия с каким-либо третьим элементом не превышает  $1/25$ . Следовательно, константы равновесия реакций взаимодействия этих элементов с каким-то одним и тем же реагентом при 1000 К вряд ли будут отличаться больше чем на порядок. При более низкой температуре это различие, возможно, более существенно, но здесь возникает вопрос о скорости протекания указанных химических реакций при заданной температуре.

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 кислорода. 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 сил. 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 разделительный эффект, имеющий место в физико-химических процессах, обычно невелик, последние широко используются для глубокой очистки веществ. Это объясняется следующими причинами.

Не всегда удается подобрать химическую реакцию, с помощью которой можно было бы эффективно очистить данное вещество от всех лимитируемых примесей. 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 достаточно удовлетворительные схемы многоступенчатых процессов глубокой очистки веществ с помощью химических реакций. Существующие многоступенчатые химические методы разделения смесей всегда сопровождаются загрязнением выделяемого вещества химическими реагентами.

Физико-химические методы разделения смесей не требуют химических реагентов для своего осуществления. При осуществлении же химических методов почти всегда возникает проблема отделения очищаемого вещества от продуктов реакции.

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

Из совокупности используемых в настоящее время физико-химических методов глубокой очистки веществ ограничимся рассмотрением теоретических основ дистилляционных и кристаллизационных методов, которые являются наиболее распространенными в практике получения веществ высокой чистоты. Кратко рассмотрим также основы термодиффузионного метода, обладающего в силу своих специфических особенностей большими потенциальными возможностями для повышения степени чистоты веществ.

### ГЛАВА 3

## ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Из физико-химических методов разделения смесей веществ широкое применение как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве находят дистилляционные методы. Своими достижениями эти методы обязаны прежде всего тем результатам, которые получены при решении задач промышленного

производства целого ряда веществ. Большое развитие при этом получила также разработка их теоретических основ [1—9].

Во избежание недоразумений следует заметить, что в литературе термин «дистилляция» часто используется в более узком смысле и отождествляется с термином «простая перегонка». С другой стороны, продукт, получаемый конденсацией пара, выходящего из верхней части перегонного разделительного аппарата, независимо от его конструкции принято называть дистиллятом. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться термином «дистилляционные методы» для общего обозначения всех известных методов очистки веществ с использованием фазового перехода жидкость—пар.

Дистилляционные методы, включающие в себя различные варианты простой перегонки, ректификации и молекулярной дистилляции, с успехом используются и при получении веществ особой чистоты [10—18]. Проблема глубокой очистки веществ потребовала усовершенствования этих методов. Так, здесь особенно наглядно проявляется настоятельная задача выбора конструкционного материала для аппаратуры, который не загрязнял бы очищаемое вещество, например, вследствие частичного растворения или химического взаимодействия. Далее, поиск оптимальных условий осуществления дистилляционных методов применительно к глубокой очистке веществ непосредственно связан с разработкой вопросов теории процесса дистилляции разбавленных растворов.

Несмотря на многообразие разработанных к настоящему времени способов осуществления дистилляции, все они основаны на использовании различия в составах разделяемой жидкой смеси и образующегося из нее пара. Это различие можно охарактеризовать величиной *относительной летучести* отделяемого редкого компонента, называемой в этом случае обычно *коэффициентом разделения*.

## § 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ

~~Определяемая~~ летучесть интересующего компонента разделяемой смеси, которая в принципе всегда является многокомпонентной, зависит прежде всего от свойств компонентов смеси. Учет этой зависимости составляет одну из основных задач теории и практики разделения смесей, причем задачу не из легких. Разумеется, и при глубокой очистке веществ рабочим объектом также является многокомпонентная смесь, состоящая из очищаемого вещества и примесей. Однако здесь мы имеем специфическую особенность, которая заключается в том, что исходное очищаемое вещество содержит примеси в сравнительно небольших количествах. В отдельных случаях для достижения этой цели применяет-



ся предварительная очистка вещества. Таким образом, при глубокой очистке веществ приходится иметь дело с разбавленными растворами. Это дает возможность для описания процесса очистки использовать закономерности, характеризующие поведение разбавленных растворов, откуда нетрудно получить выражение для коэффициента разделения [7]

$$\alpha_j = \frac{P_j^{\circ} \gamma_j}{P_1 \gamma_1} = \frac{y_j}{y_1} / \frac{x_j}{x_1}, \quad (3.1)$$

где  $\alpha_j$  — коэффициент разделения  $j$ -го компонента по отношению к основному компоненту смеси;  $P_j^{\circ}$ ,  $\gamma_j$  — давление насыщенного пара и коэффициент активности  $j$ -го компонента;  $x_j$ ,  $y_j$  — мольные доли  $j$ -го компонента в жидкости и в равновесном с ней паре;  $P_1^{\circ}$ ,  $\gamma_1$ ,  $x_1$ ,  $y_1$  — соответствующие величины для основного компонента смеси. Как следует из выражения (3.1), коэффициент разделения  $\alpha_j$  в общем случае зависит от природы и состава разделяемой смеси, а также от температуры проведения процесса.

В разбавленных растворах, в которых содержание растворенных веществ (примесей) незначительно по сравнению с содержанием растворителя (основное вещество), т. е. при выполнении условия

$$\Sigma x_j \ll x_1, \quad \Sigma y_j \ll y_1, \quad (3.2)$$

взаимным влиянием примесей можно пренебречь [19, 20]. Следовательно, в этом случае многокомпонентную смесь, каковой, как уже отмечалось, является каждое очищаемое вещество, можно рассматривать как бинарную, состоящую из основного компонента и данной примеси. С учетом этого выражение (3.1) принимает более простой вид:

$$\alpha = \frac{y}{1-y} / \frac{x}{1-x}, \quad (3.3)$$

где у величин  $\alpha$ ,  $y$ ,  $x$  здесь и в дальнейшем индексы для простоты записи опускаются. При этом принципиально не важно, какую из фаз считать первой; выражение (3.3) обычно записывается таким образом, чтобы величина коэффициента разделения  $\alpha$  была больше единицы.

Коэффициент разделения  $\alpha$  является важнейшей характеристикой однократного элементарного акта разделения. Из соотношения (3.3) видно, что если  $\alpha = 1$ , то разделение смеси не происходит, т. е. состав обеих равновесных фаз будет одинаков. Это имеет место, в частности, тогда, когда основное вещество с отделяемой примесью образует азеотроп. Чем больше  $\alpha$  отличается от единицы, тем больше эффект разделения. Поэтому в теории процессов разделения иногда пользуются величиной

$$\varepsilon = \alpha - 1, \quad (3.4)$$

называемой *коэффициентом обогащения* [21]. Как было показано выше, в химических методах очистки величина коэффициента разделения обычно намного больше единицы. Поэтому понятие о коэффициенте обогащения используется лишь в теории физико-химических методов, в которых величина  $\alpha$  часто мало отличается от единицы. Для определения состава паровой фазы при известном составе равновесной жидкой фазы выражение (3.3) обычно записывается в виде, разрешенном относительно  $y$

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (3.5)$$

и называется уравнением *кривой фазового равновесия* системы жидкость—пар. Это уравнение является основным при описании и расчетах дистилляционного процесса.

Для предельно разбавленных растворов  $x \ll 1$  и поэтому обычно  $(\alpha - 1)x \ll 1$ , вследствие чего выражение (3.5) упрощается и может быть записано в виде

$$\alpha \simeq y/x. \quad (3.6)$$

При принятых обозначениях соотношение (3.6) характеризует процесс очистки, когда примесь концентрируется в паровой фазе. В том случае, когда паровая фаза обедняется примесью, коэффициент разделения, как нетрудно показать, будет выражаться соотношением

$$\alpha = x/y. \quad (3.7)$$

Применение уравнения (3.6) или (3.7) в расчетах определяется схемой проведения процесса очистки, построение которой зависит от природы отделяемой примеси.

Использование условия  $x \ll 1$  и  $y \ll 1$  и принятие допущения о постоянстве величины коэффициента разделения для разбавленных растворов существенно упрощает расчеты по оценке глубины очистки веществ. При этом многие зависимости, характеризующие взаимосвязь параметров процесса, принимают простой и удобный для расчетных целей вид.

Знание величины коэффициента разделения необходимо для оценки эффективности используемого метода, для выбора рациональной схемы и режима процесса, для оценки размеров разделительной аппаратуры и т. д. Иными словами, при разработке того или иного дистилляционного способа очистки конкретного вещества в первую очередь необходимо определить величину коэффициента разделения.

Существует несколько методов определения коэффициента разделения, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [22—24]. Рассмотрим некоторые из этих методов, нашедших применение в практике работы с разбавленными растворами.

## 1. ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

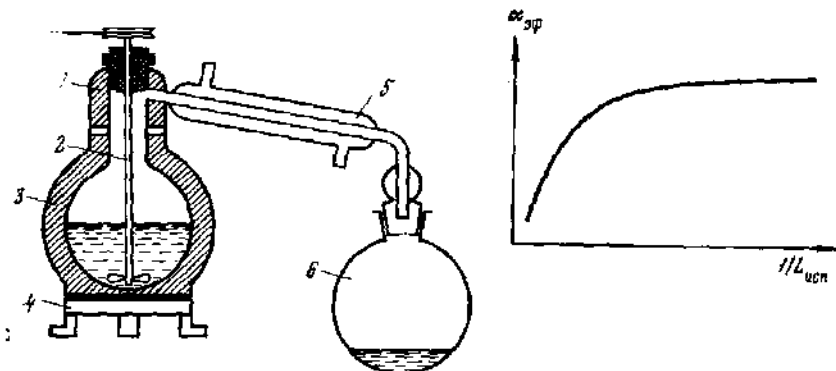
В основе динамических методов лежит равновесная перегонка исходной жидкой смеси. Принципиальная схема установки для проведения процесса приведена на рис. 7. Однако, поскольку процесс испарения при этом происходит все же с конечной скоростью, значение коэффициента разделения, определенное по результатам такой перегонки, получается несколько заниженным по сравнению с равновесным значением. Таким образом, динамические методы позволяют определять величину так называемого *аффективного коэффициента* разделения  $\alpha_{эф}$ . Равновесную величину  $\alpha$  можно найти путем экстраполяции значений  $\alpha_{эф}$ , полученных при различных скоростях испарения, к нулевой скорости этого процесса (рис. 8).

**Метод испарения небольших количеств раствора.** Если в распоряжении экспериментатора имеется метод анализа, не требующий больших количеств исследуемого вещества-пробы, то коэффициент разделения можно определить наиболее простым способом: путем отгонки небольшого объема пара от большого объема раствора [25, 26]. Отводимый пар при этом конденсируется, а конденсат подвергается анализу на содержание компонентов. Можно долагать, что при испарении небольшой части раствора состав жидкой фазы практически не изменяется. Аналогично принимается, что в процессе такого испарения не изменяется и первоначальный состав пара, т. е. состав отгона-дистиллята не отличается от состава пара, находящегося над раствором в начале процесса ис-

РИС. 7. Схема прибора для определения коэффициента разделения методом релеевской дистилляции

1 — перегонная колба; 2 — мешалка; 3 — теплоизоляция; 4 — нагреватель; 5 — холодильник; 6 — приемник дистиллята

РИС. 8. Зависимость коэффициента разделения от скорости испарения раствора (молекулярный раствор)



парения. Отсюда, зная составы раствора и сконденсированного пара, по уравнению (3.6) или (3.7) нетрудно определить коэффициент разделения.

**Метод релеевской дистилляции.** Этот метод является более точным. Отличие его от предыдущего состоит в том, что отгонке подвергается большая часть раствора с целью достижения по возможности более значительной разницы между его начальным составом и составом остающейся в перегонной колбе жидкости (см. рис. 7), которая при этом будет обогащаться высококипящим компонентом. Взаимосвязь между этими величинами и величиной коэффициента разделения можно установить следующим образом. Обозначим через  $N$  общее число молей жидкой смеси в некоторый момент процесса испарения, в которой мольная доля примеси равна  $x$ . Для упрощения задачи принимаем, что в любой момент процесса испарения количество паровой фазы пренебрежимо мало по сравнению с количеством жидкой фазы. Исходя из этого допущения можно полагать, что если  $dN$  молей жидкости переходит в пар, то содержание примеси в образовавшемся паре будет равно  $y dN$ , где  $y$  — мольная доля примеси в паре. В результате испарения раствора изменяется и его количество, и его состав. Поэтому уравнение баланса можно записать как

$$d(Nx) = y dN. \quad (3.8)$$

После дифференцирования и разделения переменных получаем

$$dN/N = dx/(y - x). \quad (3.9)$$

Пусть примесью является высококипящий компонент. Тогда, подставив соотношение (3.7) в выражение (3.9) и произведя интегрирование, получим

$$\ln N = [\alpha/(\alpha - 1)] \ln x = \text{const}. \quad (3.10)$$

Постоянная интегрирования легко определяется из условия  $x = x_0$  при  $N = N_0$ , где  $N_0$  — число молей исходного раствора, а  $x_0$  — мольная доля примеси в этом растворе. В результате будем иметь

$$x/x_0 = (N_0/N)^{(\alpha-1)/\alpha}, \quad (3.11)$$

или

$$x/x_0 = (V_0/V)^{(\alpha-1)/\alpha}, \quad (3.12)$$

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 (3.12) связывает изменение концентраций раствора с изменением его количества вследствие испарения и с величиной коэффициента разделения. Это уравнение называется формулой *Релея*, так как впервые аналогичное соотношение было получено

Дж. Релеем [27] еще в 1896 г. при разделении смеси газов путем диффузии через пористую перегородку.

Определив концентрацию примеси в растворе и замерив соответственно его объем в начале и в конце испарения, с помощью формулы (3.12) можно определить коэффициент разделения  $\alpha$  [28—32]. С большей точностью величина  $\alpha$  может быть найдена из данных нескольких опытов графическим путем из наклона прямой линии в координатах  $\lg x - \lg V$ . Преимущество графического способа заключается в том, что при его использовании не требуется знания величины  $x_0$ , которую иногда трудно определить с достаточной степенью точности. В том случае, когда примесью является низкокипящий компонент, определение  $\alpha$  производится с помощью формулы

$$x/x_0 = (V/V_0)^{\alpha-1}, \quad (3.13)$$

которая вытекает из соотношений (3.9) и (3.6) или из формулы (3.12), если в последней взять обратную величину коэффициента разделения.

Как следует из вывода формул (3.12) и (3.13), они справедливы при следующих условиях: а) состав жидкости должен быть одинаков (однороден) во всем ее 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), разумеется, при условиях, исключающих явления брызгоуноса [33, 34], второе — применением очень медленного испарения. Такой процесс отгонки в целом получил название *релеевской дистилляции*. Как показывает опыт [35, 36], уже в некотором интервале достаточно малых, но конечных скоростей испарения коэффициент разделения почти не изменяется (см. рис. 8). Поэтому при оптимальном выборе рабочей скорости процесса в области, где дальнейшее уменьшение скорости испарения не вызывает заметного изменения величины коэффициента разделения, можно получить величину  $\alpha_{\text{эф}}$ , достаточно близкую к равновесной величине  $\alpha$ .

Максимальное значение скорости испарения можно оценить следующим образом. В случае высокого вакуума скорость испарения вещества характеризуется уравнением Лэнгмюра [37]

$$L_{\text{исп}}^0 = P/\sqrt{2\pi MRT}, \quad (3.14)$$

где  $L_{\text{исп}}^0$  — скорость испарения в вакууме, моль/см<sup>2</sup>·с;  $P$  — давление пара над поверхностью испарения (дин/см<sup>2</sup>) при температуре  $T$  К;  $M$  — относительная молекулярная масса вещества;  $R$  — газовая постоянная, эрг/моль·град. Уравнение (3.14) выведено в предположении, что испаряющееся в ходе процесса вещество полностью отводится в конденсат. Однако даже в условиях

вакуума нельзя избежать как взаимного столкновения испарившихся молекул, так и их столкновения с молекулами остаточных газов. В результате таких столкновений часть испарившихся молекул будет возвращаться обратно в исходную фазу [38—40]. Это приходится учитывать введением коэффициента  $\xi$ , обычно называемого *коэффициентом accommodations*. Величина  $\xi$  представляет собой долю образующегося конденсата от количества испаряющегося в единицу времени вещества. Кроме того, жидкость испаряется в атмосфере собственного пара, находящегося под давлением  $\bar{P}$ , меньшим, чем равновесное давление  $P$ , соответствующее температуре жидкости. С учетом изложенного уравнение (3.14) запишется в виде соотношения [41—44]

$$L_{\text{исп}} = \xi \frac{P - \bar{P}}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (3.15)$$

где  $L_{\text{исп}}$  — скорость испарения смеси в атмосфере собственного пара. Таким образом, как следует из уравнения (3.15), максимальная скорость испарения зависит от величины допустимого расхождения между равновесным давлением пара  $P$  и давлением пара  $\bar{P}$  при данных условиях испарения, от температуры процесса и молекулярного веса испаряемого вещества. При больших значениях  $\alpha$  допустимое расхождение между  $P$  и  $\bar{P}$  может быть значительно больше, чем при значениях  $\alpha$ , близких к единице. К сожалению, неопределенность численного значения величины  $\xi$ , которая может быть найдена лишь экспериментально [45—48], в большинстве случаев не позволяет непосредственно пользоваться уравнением (3.15) для расчета допустимой скорости испарения, вследствие чего она обычно подбирается опытным путем (см. рис. 8).

Метод релеевской дистилляции позволяет с удовлетворительной точностью определять даже небольшие значения  $\alpha$ , и поэтому он с большим успехом используется при работе со смесями близких по свойствам веществ. Действительно, если отношение объемов жидкости в начале и в конце испарения достаточно велико, то величина  $x/x_0$  в уравнениях (3.12) и (3.13) будет заметно отличаться от единицы даже при малых величинах  $\alpha$  и может быть определена с достаточной точностью. Таким образом, чтобы получить при определении небольших  $\alpha$  заметное различие в составах исходной и остающейся жидкости, количество последней, казалось бы, должно быть по возможности минимально малым. Однако в этом случае в конце процесса испарения количества обеих фаз могут стать соизмеримыми, и уравнения (3.12) и (3.13) будут несправедливы.

Для учета влияния количества паровой фазы используем условие, что общий объем системы жидкость—пар в ходе процесса испарения не изменяется. Тогда, принимая, что пар, поступающий в конденсатор, переходит в дистиллят, объем  $\Omega$  отгонной

системы (до входа в конденсатор) будет выражаться соотношением

$$\Omega = \Omega_L N_L + \Omega_I N_I, \quad (3.16)$$

в котором  $N_L$ ,  $\Omega_L$  — число молей жидкости в заданный момент времени и ее мольный объем при температуре процесса;  $N_I$ ,  $\Omega_I$  — соответствующие величины для паровой фазы. Таким образом, исходя из принятых обозначений, общее содержание примеси в суммарном объеме жидкости и пара  $\Omega$  в некоторый момент времени процесса испарения будет составлять  $N_L x + N_I y$  молей. По истечении малого промежутка времени содержание примеси в этом же объеме  $\Omega$  будет уже иным за счет того, что часть примеси с некоторым количеством пара перейдет в дистиллят. Эти изменения содержания примеси и количества жидкости и пара в объеме  $\Omega$  можно охарактеризовать уравнением материального баланса

$$d(N_I x + N_I y) = y d(N_L + N_I). \quad (3.17)$$

Подставляя значение  $N_I$  из соотношения (3.16) в уравнение (3.17), получаем

$$d \left( N_L x + \frac{\Omega - \Omega_L N_L}{\Omega_I} y \right) = y d \left( N_L + \frac{\Omega - \Omega_L N_L}{\Omega} \right), \quad (3.18)$$

или, после дифференцирования, при допущении, что изменением мольных объемов жидкости и пара в ходе процесса можно пренебречь,

$$N_L dx + \frac{\Omega - \Omega_L N_L}{\Omega_I} dy = (y - x) dN_L. \quad (3.19)$$

Рассматривая случай, когда примесь является низкокипящим компонентом, т. е. используя соотношение (3.6), из (3.19) после разделения переменных будем иметь

$$\frac{dx}{x} = \frac{\Omega_I (\alpha - 1) dN_L}{(\Omega_I - \alpha \Omega) N_L + \alpha \Omega}. \quad (3.20)$$

Интегрирование в соотношении (3.20) с определением константы интегрирования из условия  $x = x_0$  при  $N_L = N_{L(0)}$  дает

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{\Omega_I (\alpha - 1)}{\Omega_I - \alpha \Omega_I} \ln \frac{(\Omega_I - \alpha \Omega_I) N_L + \alpha \Omega}{(\Omega_I - \alpha \Omega_I) N_{L(0)} + \alpha \Omega}. \quad (3.21)$$

После некоторых преобразований в правой части уравнения (3.21) получаем

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{\alpha - 1}{1 - \alpha \Omega_I / \Omega_I} \ln \frac{N_L + \alpha N_I}{N_{L(0)} + \alpha N_{I(0)}}, \quad (3.22)$$

или, в более удобной для расчетов форме,

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{\alpha - 1}{1 - \alpha \Omega_I / \Omega_I} \ln \frac{V_I / V_{L(0)} + \alpha (\Omega_L / \Omega_I) (V_I / V_{L(0)})}{1 + \alpha (\Omega_I / \Omega_I) (V_{I(0)} / V_{L(0)})}, \quad (3.23)$$

где  $V_L, V_{L(0)}$  — объем жидкой фазы в заданный момент времени и в начале процесса испарения;  $V_i, V_{i(0)}$  — соответствующие обозначения для паровой фазы.

Из выражения (3.23) следует, что при учете количества паровой фазы в процессе равновесного испарения взаимосвязь содержания примеси в жидкой фазе с ее количеством и с коэффициентом разделения более сложная, чем это задается соотношением вида (3.13). Выражение (3.23) можно несколько упростить, если в начале процесса дистилляции объемы жидкой и паровой фаз имеют одинаковый порядок; согласно эмпирическому правилу, при перегонке жидкости ее начальный объем не должен превышать  $\frac{2}{3}$  объема перегонной колбы. Следует также учесть, что при обычных условиях мольный объем жидкости примерно на три порядка меньше, чем мольный объем ее пара. Указанные ограничения позволяют без большой погрешности пренебречь в (3.23) величинами  $\alpha (\Omega_L/\Omega_i)$  и  $\alpha (\Omega_L/\Omega_i) (V_{i(0)}/V_{L(0)})$  по сравнению с единицей. В результате получаем

$$\ln \frac{x}{x_0} = (\alpha - 1) \ln \left[ \frac{V_L}{V_{L(0)}} + \alpha \frac{\Omega_L}{\Omega_i} \frac{V_i}{V_{L(0)}} \right]. \quad (3.24)$$

Нетрудно видеть, что в случае соизмеримости объемов жидкости и пара вплоть до окончания процесса соотношение (3.24) по существу переходит в соотношение (3.13). Однако, когда  $V_L \ll V_i$ , количество паровой фазы в перегонной системе необходимо принимать во внимание при определении величины  $\alpha$ . Особенно это следует иметь в виду, когда требуется знание коэффициента разделения при давлениях выше атмосферного, поскольку паровая фаза при этом становится более плотной. Применительно к этому случаю в работе [49] было предложено следующее уравнение (в принятых нами обозначениях) для определения  $\alpha$ :

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{\alpha - 1}{1 - \alpha \Omega_L/\Omega_i} \ln \frac{\alpha (\Omega_L/\Omega_i) (1 + V_{i(0)}/V_{L(0)}) + (1 - \alpha \Omega_L/\Omega_i) V_L/V_{L(0)}}{1 + \alpha (\Omega_L/\Omega_i) (V_{i(0)}/V_{L(0)})}. \quad (3.25)$$

С целью удобства практических расчетов авторы работы [49] упрощают полученное уравнение с помощью допущения  $\alpha \Omega_L/\Omega_i \simeq \Omega_L/\Omega_i$ , что, по их мнению, вносит ошибку в определение величины  $\varepsilon = \alpha - 1$  не более чем 2%. В результате уравнение (3.25) преобразуется к виду

$$\ln \frac{x}{x_0} \simeq \frac{\alpha - 1}{1 - \Omega_L/\Omega_i} \ln \frac{(\Omega_L/\Omega_i) (1 + V_{i(0)}/V_{L(0)}) + (1 - \Omega_L/\Omega_i) V_L/V_{L(0)}}{1 + (\Omega_L/\Omega_i) (V_{i(0)}/V_{L(0)})}. \quad (3.26)$$

Однако легко заметить, что уравнения (3.25) и (3.26) не учитывают конечный объем паровой фазы и, таким образом, не отражают ис-



комую зависимость. Аналогичное замечание можно сделать и относительно соотношений, полученных при рассмотрении указанной зависимости [50, 51] с использованием понятия средней концентрации примесного компонента паро-жидкостной смеси.

## 2. СТАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Преимуществом статических методов является то, что при их осуществлении не требуется большого количества исходной смеси. Кроме того, здесь скорость испарения не играет такой роли, как в динамических методах. Рассмотрим варианты статических методов.

**Метод статического уравнивания фаз.** По этому методу для установления термодинамического равновесия между фазами раствор и находящийся над ним пар выдерживают при заданной температуре в течение некоторого времени [52—57]. Затем из паровой и жидкой фаз отбираются пробы на анализ. По результатам анализа с помощью уравнения (3.6) или (3.7) определяется коэффициент разделения.

**Циркуляционный метод.** С целью более быстрого установления равновесия между паром и жидкостью испарение последней и контактирование сосуществующих фаз обычно осуществляют в специальных аппаратах, называемых приборами эффективностью в одну теоретическую ступень (теоретическую тарелку). В литературе описано большое количество конструкций таких приборов. Достаточно полная сравнительная характеристика конструктивных особенностей их основных типов изложена, например, в монографиях [22, 58]. На рис. 9 приведена принципиальная схема одного из приборов, имеющего ряд преимуществ перед другими [59]. Пар, образующийся при кипении жидкости в емкости (кубе) *A* сосуда *1*, поднимается по трубке *2* и конденсируется в холодильнике *C<sub>л</sub>*. Конденсат через капельницу *3* стекает в приемник дистилята *B*, откуда избыток дистилята по дренажной трубке *5*

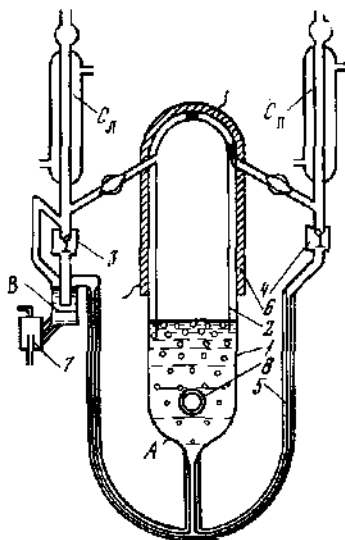


РИС. 9. Схема прибора для определения коэффициента разделения циркуляционным методом [59]

*1* — сосуд с исследуемой смесью; *2* — внутренняя трубка; *3, 4* — капельницы; *5* — дренажная трубка; *6* — теплоизоляция; *7, 8* — краны; *A* — куб; *B* — приемник конденсата; *C<sub>л</sub>, C<sub>п</sub>* — холодильники (левый и правый)

поступает в куб *A*. Температура стенок трубки *2* в течение опыта поддерживается при температуре кипения жидкости во избежание частичной конденсации пара на стенках трубки и связанного с этим дополнительного разделения компонентов смеси. Это достигается путем создания обогреваемой паровой рубашки между трубкой *2* и корпусом сосуда *1*, который окружается теплоизоляционным кожухом *6* с вмонтированным в него электронагревателем. Другой существенной особенностью прибора является то, что в течение всего опыта нижний конец трубки *2* остается частично (на 1—2 см) погруженным в жидкость, в результате чего пар из паровой рубашки не попадает в сборник дистиллята, а поступает в правый холодильник *C*<sub>п</sub>, где конденсируется. Образующаяся при этом жидкость проходит через капельницу *4* и по дренажной трубке *5* поступает в куб *A*. Таким образом, в приборе имеет место циркуляция жидкости, отсюда и название метода. Контроль стабильности процесса циркуляции осуществляется с помощью прокалиброванных капельниц *3* и *4*, с их помощью легко контролируется равновесная температура внутри паровой рубашки. Через некоторое время дистиллят в приемнике *B* будет иметь состав, соответствующий составу пара, равновесного с жидкостью в кубе *A*. Скорость установления равновесия между дистиллятом и жидкостью куба зависит от соотношения их количеств, а также от природы исследуемой системы и составляет обычно 1—3 ч [60]. Отбор проб дистиллята и кубовой жидкости на анализ производится через краны *7* и *8*. Исходя из полученных результатов, коэффициент разделения  $\alpha$  определяется по уравнению (3.6) или (3.7).

Прибор данного типа позволяет получать достаточно точные данные, если даже скорость испарения жидкости изменяется в относительно широком интервале. Он с успехом был использован для определения коэффициента разделения целого ряда систем смесь—основное вещество [61—67]; полученные результаты хорошо согласуются с данными других методов, использованных в этих же работах. В практике работы с разбавленными растворами при исследовании их фазового равновесия находят применение и другие конструкции циркуляционных приборов [68—74].

Основным источником ошибки при определении коэффициента разделения циркуляционным методом, как это следует из рассмотрения схемы прибора, приведенного на рис. 9, является, по-видимому, эффект возможной частичной дефлегмации (конденсации) пара при его движении от поверхности испарения до поверхности конденсатора. Для устранения этого эффекта паровая трубка в большинстве конструкций циркуляционных приборов дополнительно прогревается или помещается в теплоизоляцию. При устранении эффекта конденсации циркуляционный метод, как показывает практика, дает наиболее точные значения коэф-

эффициента разделения, если величина  $\alpha$  исследуемой системы не очень велика. Последнее ограничение обусловлено тем, что в процессе циркуляции паро-жидкостной смеси сосуществующие фазы ее не находятся в термодинамическом равновесии. При этом особенно заметно составы фаз отличаются от равновесных в системах с большими значениями  $\alpha$  вследствие повышенного испарения низкокипящего компонента. Поэтому для определения коэффициента разделения в таких системах обычно используют метод статического уравновешивания фаз. Циркуляционный метод приводит к неточным результатам и тогда, когда коэффициент разделения смеси мало отличается от единицы, поскольку при этом трудно с удовлетворительной точностью определить различие в составах фаз, даже если в распоряжении имеется достаточно чувствительный способ анализа. В этом случае лучше воспользоваться методом релееской дистилляции.

Принцип циркуляции паро-жидкостной смеси используется также и в так называемом эбуллиометрическом методе. Он основан на определении температур кипения смесей разного состава при заданном давлении с последующим расчетом по полученным данным коэффициента активности (и коэффициента разделения) [22, 75—77]. Непосредственно для исследования разбавленных растворов этот метод практического применения не нашел. Однако из полученных с его помощью значений  $\alpha$  для области растворов средних концентраций путем экстраполяции можно оценить величину коэффициента разделения в области разбавленных растворов [78—80].

**Дифференциальный метод.** Дифференциальный метод основан на определении разности в давлении насыщенного пара исследуемого раствора и специально подобранного вещества-стандарта при заданной температуре [81]. На основании полученных результатов [22, 82—86] рассчитываются коэффициенты активности компонентов смеси. Для разбавленных растворов коэффициент активности основного компонента близок к единице. Поэтому применительно к бинарной системе очищаемое вещество—примесь из выражения (3.1) имеем

$$\alpha = (P_2^0/P_1^0) \gamma_2. \quad (3.27)$$

Следовательно, для определения коэффициента разделения такой системы, помимо знания коэффициента активности примесного компонента, требуется также знание величин  $P_1^0$ ,  $P_2^0$ . Эти величины берутся или из литературных данных, или находятся опытным путем, в частности, например, с помощью рассматриваемого метода.

Принцип метода легко понять из рис. 10. Сосуд *A* состоит из двух отделений — *1* и *2*. В отделение *1* вводится образец вещества-стандарта, а в отделение *2* — образец исследуемой смеси. Оба отделения соединяются с плечами дифференциального манометра *3*, который позволяет измерять разность давлений пара  $\Delta P$  образ-

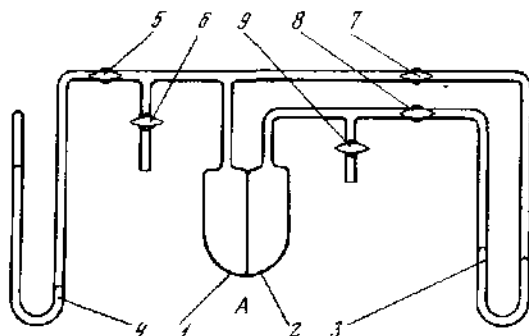


РИС. 10. Схема прибора для определения коэффициента разделения дифференциальным методом

1, 2 — отделения сосуда А с исследуемым и стандартным образцами веществ, соответственно; 3 — дифференциальный манометр; 4 — манометр для определения давления пара вещества-стандарта; 5—9 — краны

цов при заданной температуре, отсюда и название метода — *дифференциальный*. Для точности отсчета обычно используется катетометр. С помощью манометра 4 определяется давление насыщенного пара вещества-стандарта. Таким образом, давление насыщенного пара смеси будет представлять собой алгебраическую сумму  $\Delta P$  и величины давления, определяемой по манометру 4. Чтобы поддержать постоянную температуру в системе, она термостатируется. Выбор термостатирующей и манометрических жидкостей зависит от условий опыта.

При использовании дифференциального метода очень важным является то, чтобы во избежание ошибки при определении  $\Delta P$  образец смеси и вещество-стандарт находились при одинаковой температуре. С этой целью термостатирующая жидкость перемешивается, а сосуд А, когда это возможно, изготавливается из материала с хорошей теплопроводностью, например из металла. Иногда, особенно при работе с агрессивными смесями, более подходящим материалом оказывается стекло. В этом случае целесообразно из теплопроводящего материала (например, из платины) изготовить перегородку между отделениями 1 и 2 сосуда А.

Для осуществления дифференциального метода требуются (по сравнению с циркуляционным методом) небольшие количества исходных веществ. Хотя данный метод, как и эбуллиметрический, является косвенным, он весьма удобен при работе с веществами, которые при обычных условиях являются газами. Так, дифференциальный метод с успехом был использован при исследовании бинарных систем на основе летучих неорганических гидридов [87—90] для изучения возможности глубокой очистки последних дистилляционными методами. По-видимому, он является также перспективным при рассмотрении вопросов разделения

изотопных смесей [91, 92] и смесей изомеров [93, 94]. И те, и другие близки к идеальным, и, следовательно, при описании их поведения в процессах разделения можно принять, что коэффициент активности каждого компонента смеси равен единице. Это дает возможность установления непосредственной аналитической зависимости между коэффициентом разделения  $\alpha$  и величиной  $\Delta P$  [95, 96]. С этой целью несколько изменяется постановка эксперимента: в качестве вещества-стандарта берется образец исследуемой же смеси, но с меньшим (обычно природным — в случае изотопной смеси) содержанием редкого компонента.

Пусть в отделении 1 сосуда А (см. рис. 10) помещена смесь, используемая в качестве стандарта, в которой мольная доля примесного компонента (редкого изотопа, изомера) очень мала и составляет  $x'$ . В отделении 2 находится смесь с более высоким содержанием примесного компонента  $x''$ . Тогда при установлении в системе стационарного состояния для двухкомпонентной смеси, в соответствии с законами Рауля и Дальтона, получаем

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= P_1^{\circ}(1-x') + P_2^{\circ}x' \\ P_2 &= P_1^{\circ}(1-x'') + P_2^{\circ}x'' \end{aligned} \right\}, \quad (3.28)$$

где  $P_1$  — давление насыщенного пара в отделении 1;  $P_2$  — давление насыщенного пара в отделении 2. Из выражений (3.28) для случая, когда примесным компонентом является низкокипящий компонент, т. е. с учетом соотношения (3.6), следует, что

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{1-x'' + (P_2^{\circ}/P_1^{\circ})x''}{1-x' + (P_2^{\circ}/P_1^{\circ})x'} = \frac{1+(\alpha-1)x''}{1+(\alpha-1)x'}, \quad (3.29)$$

откуда

$$\alpha - 1 = (P_2 - P_1)/(P_1x'' - P_2x'). \quad (3.30)$$

Как правило,  $P_2$  мало отличается от  $P_1$ , но зато для повышения точности определения  $\alpha$  обычно берется  $x' \ll x''$ , и поэтому членом  $P_2x'$  по сравнению с членом  $P_1x''$  в знаменателе правой части уравнения (3.30) можно пренебречь. В результате уравнение (3.30) запишется в виде

$$\alpha - 1 = \Delta P/P_1x'', \quad (3.31)$$

где  $\Delta P = P_2 - P_1$ . Нетрудно показать, что, когда примесью является высококипящий компонент, из системы уравнений (3.28) с использованием соотношения (3.7) и условия  $x' \ll x''$  получим

$$(\alpha - 1)/\alpha = \Delta P/P_1x''. \quad (3.32)$$

Здесь уже  $\Delta P = P_1 - P_2$ .

Дифференциальный метод впервые и был применен к смесям изотопов [81, 97—103]. На основании сравнения теоретических оценок и известных из литературы результатов, полученных

этим методом и методом релеевской дистилляции при определении коэффициентов разделения для одних и тех же изотопных смесей, в работе [104] был сделан вывод, что дифференциальный метод, по-видимому, является более точным. В других работах [105, 106] предпочтение отдается методу релеевской дистилляции. Необходимо, однако, принять во внимание, что определяемая в дифференциальном методе величина  $\Delta P$  существенно зависит от наличия в сравниваемых образцах посторонних примесей, особенно низкокипящих. Поэтому соответствующим измерениям должна предшествовать тщательная очистка исходных веществ. В методе же релеевской дистилляции, как было показано выше, это ограничение не является очень жестким. Далее, в случае неизотопных смесей некоторая погрешность при использовании дифференциального метода всегда имеет место в вычислениях значений коэффициента активности вследствие приближенности расчетных формул и экстраполяции полученных результатов в область разбавленных растворов. Указанные ограничения дифференциального метода, по-видимому, и являются причиной того, что в настоящее время он используется сравнительно редко и преимущественно при работе с изотопными смесями.

С целью более достоверного определения значения  $\alpha$  на практике иногда используют сочетание рассмотренных методов [107—111]. 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  $\alpha$  с эффектом разделения, который достигается в процессе ректификации в тех или иных условиях (стационарное или нестационарное состояние, отборный или безотборный режим). Методы таких определений  $\alpha$  будут рассмотрены в разделе, посвященном ректификации.

Известны и другие методы определения равновесия жидкость—пар, которые используются в отдельных случаях. Так, например, в работах [112, 113] показано, что в системах с малой растворимостью примесного компонента коэффициент разделения можно оценивать с помощью соотношения

$$\alpha = (P_1^0/P_2^0) x_{\text{нас}}, \quad (3.33)$$

в котором  $x_{\text{нас}}$  — растворимость примеси, выраженная через ее мольную долю. Для описания поведения расслаивающихся смесей и смесей высококипящих веществ иногда используется метод «струи инертного газа» [36, 114, 115]. Для грубой оценки величины  $\alpha$  предложен ряд эмпирических формул [58, 116], основанных на различии температур кипения компонентов смеси. Величина коэффициентов разделения может быть оценена также методом газо-жидкостной распределительной хроматографии [117—122],

суть которого заключается в определении различия растворимости компонентов смеси в заданном растворителе. Однако большинство из указанных косвенных методов находит ограниченное применение при определении коэффициента разделения для разбавленных растворов.

Для термодинамической проверки экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость—пар разработаны способы, основанные на использовании зависимости того или иного свойства раствора (коэффициент активности компонентов раствора, температура кипения и т. д.) от его состава [22, 23]. Для разбавленных растворов такого рода зависимости выражены очень слабо, и поэтому в рассматриваемом случае известные способы термодинамической проверки практически неприменимы.

Перейдем к рассмотрению основных дистилляционных методов очистки веществ.

## § 2. ОДНОКРАТНАЯ ПЕРЕГОНКА

### 1. ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА

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 (см. рис. 7). Аналогичным образом такая *простая перегонка* позволяет разделить многокомпонентную смесь на фракции [8, 123], состоящие в основном из индивидуальных веществ. В соответствии с этим при разделении обычных смесей можно получить несколько фракций, заметно отличающихся по своему составу, поэтому для обозначения такого процесса 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. 7, простота его осуществления. Примером очистки рассматриваемым методом может служить дистилляция воды. Соли, содержащиеся в воде, температура кипения которых очень 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 [10, 124—128].

Исходя из аналогии простой перегонки с релеевской дистилляцией, содержание примеси в остатке в перегонном кубе можно оценить по формулам (3.12) или (3.13). Для определения концентрации примеси  $x_D$  в отогнанной фракции можно принять, что в любой момент времени процесса перегонки образующийся пар непрерывно отводится из отгонной системы в виде дистиллята. Примем также, что количество пара по сравнению с количеством жидкости в течение всего процесса пренебрежимо мало. Указанное условие для простой перегонки практически выполняется всегда, поскольку обычно даже при фракционированной перегонке процесс заканчивается, не доходя до полной отгонки жидкости. С учетом этих допущений уравнение материального баланса по примесному компоненту запишется в виде

$$N_0 x_0 = Nx + (N_0 - N) x_D, \quad (3.34)$$

откуда

$$x_D = \frac{x_0 - xN/N_0}{1 - N/N_0} \approx \frac{x_0 - xV/V_0}{1 - V/V_0}. \quad (3.35)$$

Подставляя соотношения (3.12) и (3.13) в (3.35), получим

$$x_D = x_0 \frac{1 - (V/V_0)^{1-\alpha}}{1 - (V/V_0)}, \quad (3.36)$$

когда примесью является высококипящий компонент, и соответственно

$$x_D = x_0 \frac{1 - (V/V_0)^\alpha}{1 - V/V_0}, \quad (3.37)$$

когда примесью является низкокипящий компонент.

При использовании формул (3.12), (3.13), (3.36) и (3.37) для определения содержания примеси в остающейся или отогнанной фракции необходимо, разумеется, предварительно знать величину  $\alpha$ .

Простая перегонка иногда используется и для очистки термонестойких и нестойких по отношению к воздуху веществ. В этих случаях процесс перегонки обычно проводят при пониженном давлении (перегонка в вакууме) с целью снижения температуры кипения очищаемого вещества или для удаления воздуха из перегонной системы. В таком варианте простая перегонка особенно часто применяется в лабораторной практике для выделения продуктов реакции из реакционной смеси.

Та же цель, которая преследуется перегонкой в вакууме, в ряде случаев достигается перегонкой с водяным паром. Ввод водяного пара в разделяемую смесь понижает ее температуру кипения, что создает лучшие условия для отгонки более летучих или термонестойких компонентов смеси. Осуществление этого варианта простой перегонки требует выполнения условий расслоения дистиллята на отгоняемое вещество и воду, т. е. данный способ



пригоден лишь для смесей с малой взаимной растворимостью их компонентов и воды в конденсированном состоянии; в противном случае возникла бы проблема разделения дистиллята. Указанному условию обычно удовлетворяют смеси углеводородов, и поэтому перегонка с водяным паром в основном и используется для их грубого разделения на отдельные фракции [8]. В принципе вместо водяного пара может быть использован любой подходящий, т. е. химически инертный по отношению к разделяемой смеси, газ. Однако здесь возникают некоторые трудности в улавливании паров отгоняемого вещества, что снижает интерес к рассматриваемому методу разделения как к методу очистки.

## 2. ПЕРЕГОНКА С ПОСТОЯННЫМ УРОВНЕМ ЖИДКОСТИ В ПЕРЕГОННОМ КУБЕ

При необходимости получения относительно большого количества дистиллята по сравнению с емкостью перегонного куба перегонку приходится проводить периодическим способом, т. е. циклами, каждый из которых включает в себя операции по загрузке исходной смеси, отгонке части жидкости и выгрузке остатка. Однако с целью сокращения общего времени, затрачиваемого при такой организации процесса на получение определенного количества продукта, перегонку в этом случае целесообразно проводить с непрерывной подкачкой исходной смеси в куб по мере удаления из отгонной системы дистиллята [129, 130]. Уровень жидкости в перегонном кубе при этом остается постоянным. В результате ее состав будет постепенно изменяться за счет обогащения высококипящими компонентами. По достижении определенного предела степени обогащения, что легко оценивается по составу отбираемого дистиллята, подкачка прекращается, а кубовая жидкость или удаляется, или подвергается переработке, например, путем обычной фракционированной перегонки.

Состав дистиллята, получаемого в результате перегонки с постоянным уровнем, можно рассчитать следующим образом. По условию задачи, если за время  $dt$  в пар переходит  $dN$  молей жидкости, то за это же время такое же количество молей исходной смеси поступает в перегонный куб, так что количество жидкости в кубе  $N_0$  остается неизменным, а изменяется лишь ее состав. Тогда, исходя из принятых допущений, изменение содержания примеси в кубовой жидкости за время  $dt$  процесса перегонки можно описать дифференциальным уравнением:

$$N_0 dx = x_0 dN - y dN, \quad (3.38)$$

или

$$(dN/N_0) = dx/(x_0 - y). \quad (3.39)$$

Для случая, когда примесью является высококипящий компонент, после подстановки в уравнение (3.39) выражения (3.7) и интегри-

рования будем иметь

$$N_D/N_0 = V_D/V_0 = -\alpha \ln(\alpha x_0 - x) + \text{const}, \quad (3.40)$$

где  $N_D$  — количество молей дистиллята в заданный момент времени;  $V_D$  — объем дистиллята. Константа интегрирования легко находится из условия  $x = x_0$  при  $N_D = 0$  ( $V_D = 0$ ), которое означает, что, когда процесс перегонки еще не начался, жидкость в перегонном кубе имеет исходный состав. В результате имеем

$$\frac{V_D}{V_0} = -\alpha \ln \frac{\alpha x_0 - x}{x_0(\alpha - 1)}, \quad (3.41)$$

или

$$x = x_0 [\alpha - (\alpha - 1) \exp(-V_D/\alpha V_0)]. \quad (3.42)$$

Аналогичное соотношение нетрудно получить и для случая, когда примесью является низкокипящий компонент, интегрированием (3.39) с учетом выражения (3.6):

$$x = (x_0/\alpha) [1 + (\alpha - 1) \exp(-\alpha V_D/V_0)]. \quad (3.43)$$

При принятых выше допущениях уравнение материального баланса по примесному компоненту для рассматриваемого процесса можно записать в виде

$$N_0 x_0 + N_D x_0 = N_0 x + N_D x_D, \quad (3.44)$$

откуда

$$x_D = \frac{N_0(x_0 - x) + N_D x_0}{N_D} = x_0 \left( 1 + \frac{1 - x/x_0}{V_D/V_0} \right). \quad (3.45)$$

После подстановки соотношения (3.42) в уравнение (3.45) получаем формулу для определения содержания высококипящего примесного компонента в дистилляте к некоторому моменту времени:

$$x_D = x_0 \left\{ 1 + \frac{(\alpha - 1) [\exp(-V_D/\alpha V_0) - 1]}{V_D/V_0} \right\}. \quad (3.46)$$

Для случая, когда примесью является низкокипящий компонент, соответствующая расчетная формула, получаемая подстановкой соотношения (3.43) в уравнение (3.45), имеет вид

$$x_D = x_0 \left\{ 1 + \frac{(\alpha - 1) [1 - \exp(-\alpha V_D/V_0)]}{\alpha V_D/V_0} \right\}. \quad (3.47)$$

Из соотношений (3.42) и (3.43) получаем, что предельное относительное изменение содержания примеси в кубовой жидкости при сколь угодно большой длительности процесса ( $V_D \rightarrow \infty$ ) не превысит величины  $\alpha$ . В соответствии с этим из формул (3.46) и (3.47) следует, что при увеличении количества дистиллята его состав будет приближаться к составу исходной смеси. Таким об-

разом, начиная с какого-то момента времени хода процесса перегонка с подкачкой становится нецелесообразной. Момент окончания процесса можно определить путем оценки величины  $x_D$  по формулам (3.46) и (3.47).

В качестве примера успешного использования рассматриваемого метода можно отметить проведенные в работе [131] опыты по очистке соляной кислоты. В этих опытах использовалась перегонная установка, изготовленная из фторопласта-4; перегонная колба (куб) имела рабочую емкость  $\sim 1$  л. Перегонке с подкачкой со скоростью 165—200 мл/ч подвергалась кислота марки «хч». После отгонки 5 л дистиллята опыт прекращался и остаток сливался. Содержание примесей в дистилляте составляло  $10^{-6}$ — $10^{-8}\%$ , что соответствовало увеличению степени чистоты полученной соляной кислоты по отдельным примесям примерно на один порядок по сравнению с исходной кислотой.

Применительно к глубокой очистке веществ однократная перегонка может быть использована и в качестве предварительной стадии перед применением многоступенчатых процессов разделения. Для разделения смесей веществ с близкими температурами кипения однократная перегонка малоэффективна. В этих случаях эффект очистки может быть увеличен путем частичной *дефлегмации* (конденсации) поднимающегося из перегонного куба пара перед его поступлением в конденсатор и переходом в дистиллят. Это достигается с помощью специальных устройств — дефлегматоров [132, 133]. Образующаяся в результате частичной конденсации пара жидкость — *флегма* — стекает обратно в перегонный куб. Получаемый же при этом дистиллят будет содержать уже меньше высококипящей примеси, чем, например, в случае простой перегонки.

Существенного увеличения чистоты вещества можно достигнуть и в результате его многократной перегонки с отбросом «хвостовых» фракций (кубового остатка и первых порций дистиллята) [134—138]. Однако резко возрастающая при этом длительность процесса и малая его производительность ограничивают применение этого метода.

### § 3. ПОВЕДЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ

При описании рассмотренных вариантов однократной перегонки подразумевалось, что разделяемая смесь представляет собой истинный раствор. Однако примесь в очищаемом веществе может находиться и в виде взвешенных частиц, образуя совместно с основным компонентом устойчивую коллоидную систему. Источником таких взвешенных частиц могут быть атмосферные загрязнения, пыль производственных помещений [139—145], а также материал аппаратуры, попадающий в очищаемое вещество в резуль-

тате трения отдельных ее частей или вследствие явления самопроизвольного диспергирования [146, 147].

Самопроизвольное диспергирование твердого тела в жидкости, т. е. переход в раствор его частиц с образованием устойчивой коллоидной системы, характерно прежде всего для практически нерастворимых веществ, что связано с обычно наблюдающимися при этом низкими значениями удельной межфазовой поверхностной энергии. Исследования [148, 149] показали, что такое коллоидообразование может иметь место и в случае твердых веществ, имеющих достаточно высокие значения удельной межфазовой поверхностной энергии на границе с дисперсионной средой. Так, в работе [149] было найдено, что при контакте порошкообразного серебра с водой происходит образование коллоидного раствора серебра концентрации  $\sim 10^{-3}$  г/л, содержащего взвешенные частицы серебра со средним размером, равным  $5,2 \cdot 10^{-7}$  см.

Аналогичные результаты ранее были получены при исследовании растворимости в воде некоторых смол и пластмасс [146, 150]. Например, в случае полиэтилена содержание его в воде в виде взвешенных частиц со средним размером  $16,5 \cdot 10^{-7}$  см может достигать  $1,6 \cdot 10^{-2}$  г/л [146]. Таким образом, при использовании полиэтилена в качестве конструкционного материала для изготовления разделительной аппаратуры следует уже заранее ожидать загрязнения очищаемого вещества примесями органических веществ. Аналогичное загрязнение в большей или меньшей степени будет иметь место и при использовании других конструкционных материалов. Отсюда весьма актуальным является вопрос об удалении примесей, находящихся в очищаемом веществе в виде взвешенных частиц в процессе его очистки.

Рассмотрим поведение взвешенных частиц при перегонке [151—154]. В соответствии с  $\epsilon$ -теоремой Больцмана [155] распределение примеси в равновесной двухфазной системе можно охарактеризовать соотношением

$$\frac{c_1}{c_2} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right), \quad (3.48)$$

где  $c$  — объемная концентрация примеси, а  $E$  — средняя потенциальная энергия молекул примеси в данной фазе (индексы «1» и «2» означают первую и вторую фазы соответственно);  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура системы. Уравнение (3.48) справедливо для случая, когда примесь с основным веществом образует молекулярный раствор. Если же примесь в рассматриваемой двухфазной системе находится в виде взвешенных частиц, то исходя из различия *эффективных масс* [156] этих частиц в сосуществующих фазах можно записать, что [157]

$$\frac{c_1}{c_2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right), \quad (3.49)$$

где  $m_1, m_2$  — эффективные массы взвешенных частиц в первой и второй фазах соответственно.

Для разбавленных растворов применительно к системе жидкость—пар имеем

$$c_1/c_2 = \alpha, \quad m_1/m_2 = m_L/m_1. \quad (3.50)$$

С учетом (3.50) выражение (3.49) будет иметь вид

$$\alpha = (m_L/m_1)^{1/2} \exp(-\Delta E/kT), \quad (3.51)$$

где  $m_L, m_1$  — эффективные массы взвешенных частиц в жидкой и паровой фазах соответственно;  $\Delta E$  — изменение потенциальной энергии частицы при ее переходе из жидкости в пар, т. е. энергия, необходимая для перемещения взвешенной частицы из жидкой фазы в паровую. Полагая, что взвешенные частицы распределены в системе в виде шариков со средним радиусом  $\bar{r}$ , имеющих плотность  $\rho_S$ , и пренебрегая их взаимодействием с молекулами основного вещества в паре, для паровой фазы будем иметь

$$m_1 = \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 \rho_S. \quad (3.52)$$

Исходя из анализа явления броуновского движения частиц в жидкостях, Р. Буржесс [156] получил следующее выражение для эффективной массы взвешенной частицы в жидкой фазе с плотностью  $\rho_L$ :

$$m_L = \frac{2}{3} \pi \bar{r}^3 (2\rho_S + \rho_L). \quad (3.53)$$

Подставляя (3.52) и (3.53) в выражение (3.51), получим

$$\alpha = (1 + \rho_L/2\rho_S)^{3/2} \exp(-\Delta E/kT). \quad (3.54)$$

Обычно, за редкими исключениями,  $\rho_L < \rho_S$ , и поэтому предэкспоненциальный множитель в правой части соотношения (3.54) близок к единице. Отсюда следует, что различие в эффективных массах взвешенных частиц в жидкой и паровой фазах мало влияет на межфазовое распределение этих частиц. Основной вклад в значение величины  $\alpha$  дает различие потенциальной энергии частицы в жидкости и паре. С учетом этого, выражая изменение потенциальной энергии взвешенной частицы при ее переходе из жидкости в пар через соответствующее изменение поверхностной энергии, соотношение (3.54) можно записать в виде

$$\alpha \approx \exp(-4 \pi \bar{r}^2 \Delta \sigma / kT), \quad (3.55)$$

где  $\Delta \sigma = \sigma_{SL} - \sigma_S$ ;  $\sigma_{SL}, \sigma_S$  — удельная поверхностная энергия взвешенной частицы в жидкости и паре соответственно. Величину  $\Delta \sigma$  нетрудно оценить следующим образом. Для расчета  $\sigma_{SL}$  воспользуемся формулой [158]

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 8 (\sigma_S \sigma_L)^{1/2} \frac{(\rho_S \rho_L)^{1/3}}{(\rho_S^{1/2} + \rho_L^{1/2})^2}, \quad (3.56)$$

в которой  $\sigma_S, \sigma_L$  — удельные поверхностные энергии частицы и жидкости на границе с собственным паром. Удельную поверхностную энергию  $\sigma_S$  взвешенной частицы, находящейся в паре, можно охарактеризовать соотношением

$$\sigma_{Sl} = \sigma_S - \Delta\sigma_S, \quad (3.57)$$

где  $\Delta\sigma_S$  — изменение удельной поверхностной энергии частицы за счет адсорбции пара на ее поверхности. Из (3.56) и (3.57) имеем

$$\Delta\sigma = \sigma_L + \Delta\sigma_S - 8(\sigma_S\sigma_L)^{1/2} \frac{(\rho_S\rho_L)^{1/3}}{(\rho_S^{1/3} + \rho_L^{1/3})^2}. \quad (3.58)$$

Если в первом приближении пренебречь адсорбцией пара на поверхности находящихся в нем частиц, то

$$\Delta\sigma = \sigma_L - 8(\sigma_S\sigma_L)^{1/2} \frac{(\rho_S\rho_L)^{1/3}}{(\rho_S^{1/3} + \rho_L^{1/3})^2}. \quad (3.59)$$

Приближенные расчеты по соотношению (3.55) с учетом (3.59), проведенные в работе [151], показали, что величина коэффициента разделения при межфазовом распределении взвешенных частиц в системе жидкость—пар может быть очень большой. Однако в проведенных в этой же работе соответствующих опытах наблюдался относительно небольшой эффект разделения. Одна из причин такого несоответствия заключается в том, что процесс испарения протекает с конечной скоростью, вследствие чего взвешенные частицы из жидкости захватываются образующимся паром и переносятся в дистиллят. Таким образом, при разделении смеси жидкость—взвешенные частицы дистилляцией условия процесса могут существенно отличаться от равновесных, в то время как при использовании в расчетах уравнения (3.55) подразумевается наличие термодинамического равновесия в рассматриваемой системе жидкость—пар.

Действительно, результаты опытов по очистке изопропилового спирта от введенных в него частиц германия простой перегонкой показали [151], что ход очистки хорошо описывается уравнением вида (3.12). Это позволило экспериментально определить значения эффективного коэффициента разделения  $\alpha_{эф}$  при различных величинах скорости перегонки. Полученные данные графически представлены на рис. 11. Нетрудно видеть, что они принципиально отличаются от соответствующих данных, приведенных на рис. 8 и относящихся к перегонке молекулярных растворов. Указанное различие заключается в том, что для жидкостей, содержащих примесь в виде взвешенных частиц, при уменьшении скорости испарения не наблюдается приближения  $\alpha_{эф}$  к постоянной величине, как это имеет место в случае молекулярных растворов, а, наоборот, происходит резкое увеличение  $\alpha_{эф}$ .

Хотя найденная зависимость ввиду своей специфичности не позволяет провести количественную экстраполяцию полученных в опытах значений  $\alpha_{эф}$  к нулевой скорости перегонки, качественный ее ход указывает на то, что равновесная величина коэффициента разделения действительно может быть очень высокой, как это предсказывается теорией.

В целом при анализе процесса необходимо принимать во внимание и другие особенности поведения взвешенных частиц в сосуществующих фазах. Так, например, при учете адсорбции пара на взвешенных частицах следует ожидать уменьшения эффекта разделения. Это нетрудно показать исходя из адсорбционного

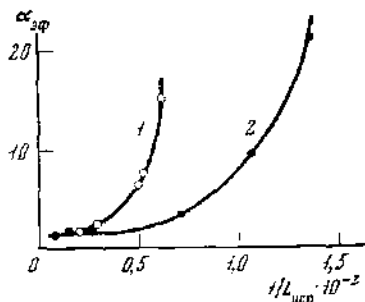


РИС. 11. Зависимость эффективного коэффициента от скорости испарения раствора в системе изопропиловый спирт—взвешенные частицы германия

1 — перегонка с медленным испарением;  
2 — перегонка с кипением

уравнения Гиббса, которое для системы твердое тело—пар может быть записано в виде [159]

$$-d\sigma_s = \Gamma(\bar{P}) d\mu_1, \quad (3.60)$$

где  $\Gamma(\bar{P})$  — зависящее от давления паровой фазы избыточное содержание адсорбированных молекул в объеме поверхностного слоя, примыкающего к единичной поверхности твердого тела, по сравнению с содержанием молекул в одинаковом объеме парового пространства, не содержащего взвешенных частиц;  $d\mu_1$  — изменение химического потенциала адсорбированного пара. При адсорбции паров (газов) объемная концентрация молекул пара в адсорбционном слое много больше объемной концентрации молекул пара в остальной части парового пространства, и поэтому величину  $\Gamma(\bar{P})$  можно рассматривать как величину поверхностной концентрации адсорбированного вещества. Далее, так как значение химического потенциала основного вещества в паровой фазе выражается соотношением

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \bar{P}, \quad (3.61)$$

в котором  $\mu_1^0$  — стандартное значение химического потенциала, то

$$d\mu_1 = RT d\bar{P}/\bar{P}. \quad (3.62)$$

Подставляя соотношение (3.62) в (3.60), получаем

$$d\sigma_s = -RT\Gamma(\bar{P}) d\bar{P}/\bar{P}. \quad (3.63)$$

В общем случае, если известны экспериментальные данные о величинах  $\Gamma(\bar{P})$ , уравнение (3.63) легко решается графическим путем. При отыскании же аналитического решения необходимо знать соответствующее экспериментальным результатам уравнение изотермы адсорбции. Во многих случаях полимолекулярная адсорбция паров удовлетворительно описывается уравнением Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) [160, 161]

$$\Gamma(P) = \Gamma_m \frac{B\bar{P}/P}{(1 - \bar{P}/P)[1 + (B-1)\bar{P}/P]}, \quad (3.64)$$

где  $\Gamma_m$  — количество адсорбированного вещества (моль/г адсорбента) на частицах, покрытых плотным монослоем (емкость монослоя);  $P$  — давление насыщенного пара;  $B$  — «константа равновесия» для полимолекулярной адсорбции, аналогичная константе равновесия в известном уравнении Лэнгмюра [162], описывающем мономолекулярную адсорбцию. Вводя новую переменную  $\zeta = \bar{P}/P$  и подставляя уравнение (3.64) в выражение (3.63), будем иметь

$$d\sigma_s = -RT\Gamma_m \frac{B}{(1-\zeta)[1+(B-1)\zeta]} d\zeta, \quad (3.65)$$

или в интегральной форме

$$\int_{\sigma_s}^{\sigma_s'} d\sigma_s = -RT\Gamma_m \int_0^{\zeta} \frac{B d\zeta}{(1-\zeta)[1+(B-1)\zeta]}. \quad (3.66)$$

Интегрирование в (3.66) дает

$$\Delta\sigma_s = -RT\Gamma_m \ln \frac{1+(B-1)\bar{P}/P}{1-\bar{P}/P}. \quad (3.67)$$

Необходимые для расчета  $\Delta\sigma_s$  константы  $\Gamma_m$  и  $B$  в принципе можно определить исходя из экспериментальных данных по адсорбции пара на поверхности твердого тела, полагая, что происходящее при этом изменение удельной поверхностной энергии адсорбента не зависит от степени его измельчения вплоть до линейных размеров  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  см [163]. Однако обычно такие данные в литературе отсутствуют, поэтому весьма интересной представляется возможность оценки величин  $\Gamma_m$  и  $B$  расчетным путем. Так, емкость монослоя  $\Gamma_m$  нетрудно определить, если известна поверхность взвешенных частиц и размер адсорбируемых на них молекул пара. Константу  $B$  можно вычислить с помощью соотношения [164]

$$B = \exp\left(-\frac{\Delta G_{T(S)}^\circ - \Delta G_{T(l)}^\circ}{RT}\right), \quad (3.68)$$

в котором  $\Delta G_{T(S)}^\circ$ ,  $\Delta G_{T(l)}^\circ$  — изменение изобарно-изотермических потенциалов в системе вследствие адсорбции и конденсации пара



соответственно. Если изменениями энтропии системы в результате одновременного протекания процессов адсорбции и конденсации пренебречь, то константа  $B$  приближенно выразится через соответствующие изменения энтальпии:

$$B \simeq \exp\left(-\frac{\Delta H_{T(s)}^{\circ} - \Delta H_{T(l)}^{\circ}}{RT}\right), \quad (3.69)$$

где  $\Delta H_{T(s)}^{\circ}$  характеризует тепловой эффект адсорбции, а  $\Delta H_{T(l)}^{\circ}$  — тепловой эффект конденсации пара.

Совершенно очевидно, что величина коэффициента разделения будет зависеть и от других характеристик системы, некоторые из которых трудно поддаются количественному учету [154, 165]. Как следует из уравнения (3.55), величина  $\alpha$  особенно сильно зависит от размера взвешенных частиц; при одних и тех же условиях проведения процесса коэффициенты разделения по отношению к частицам разных размеров должны заметно отличаться. Проведенная экспериментальная проверка [154] показала удовлетворительное согласие результатов опытов с характером соответствующей зависимости  $\lg \alpha_{\text{эф}} \simeq \bar{r}^2$  (рис. 12), предсказываемой уравнением (3.55). Это указывает на справедливость принятой модели, использованной для объяснения особенностей явления перехода примеси, находящейся в виде взвешенных частиц, из жидкости в пар в процессе перегонки. В результате приходим к важному выводу о том, что при очистке веществ от взвешенных частиц перегонкой лучших результатов следует ожидать в тех случаях, когда эти частицы имеют относительно крупные размеры.

#### § 4. РЕКТИФИКАЦИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Процесс ректификации осуществляется в специальных аппаратах, называемых *ректификационными колоннами*. Простейшая схема ректификационной колонны изображена на рис. 13. Пар, образующийся при кипении жидкости в кубе колонны 1, поднимается вверх по ректифицирующей части 2 и попадает в конденсатор 3. Конденсат (флегма) стекает вниз по колонне в куб 1. Поднимающийся пар, вступая в контакт со стекающей жидкостью, обедняется высококипящим компонентом, а взамен обогащается низкокипящим компонентом. Таким образом, в ректифицирующей части 2, которая представляет собой вертикальный цилиндр, обычно заключающий в себе то или иное устройство для улучшения контакта жидкости и пара, осуществляется противоток фаз. В результате между жидкостью и паром протекает процесс массообмена, т. е. происходит межфазовое перераспределение компонентов. На концах колонны имеет место 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, т. е. ректификация в отличие от однократной перегонки является многоступенчатым процессом. Чем лучше контакт между жидкостью и паром в ректифицирующей части, тем выше скорость межфазового массообмена и эффект разделения в колонне.

Вследствие межфазового массообмена в процессе ректификации нижекипящие компоненты разделяемой смеси концентрируются вверху колонны и в виде дистиллята (конденсата) могут оттуда отбираться в качестве продукта (или, наоборот, в качестве отбрасываемой фракции). Для этой цели в конденсаторе осуществляется деление потока жидкости, образующейся из поступающего пара, на две части. Одна, меньшая, часть отбирается в сборник дистиллята, 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:

$$p = 1/(\Phi + 1), \quad (3.70)$$

где  $p$  — степень отбора;  $\Phi$  — 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 может быть разделена путем непрерывного отбора дистиллята на несколько

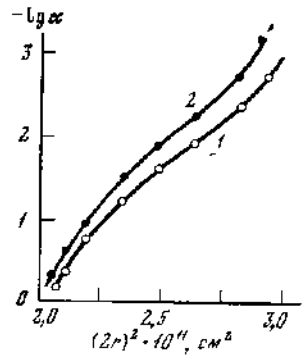


РИС. 12. Зависимость коэффициента разделения в системе жидкость — взвешенные частицы от размера частиц в системах изопропиловый спирт — частицы германия (1) и третбутиловый спирт — частицы германия (2)

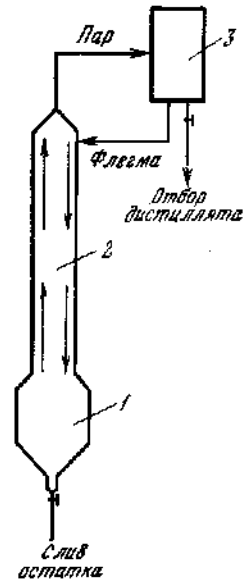


РИС. 13. Схема ректификационной колонны периодического действия  
1 — куб (кипятильник); 2 — ректификационная часть; 3 — конденсатор

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. 14). 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 [166]. Непрерывно действующие колонны иногда еще называются колоннами с *открытым циклом*.

Таким образом, при работе непрерывно действующей колонны исходная питающая смесь в принципе делится на две фракции: низкокипящую, которая отбирается из конденсатора колонны в виде части дистиллята, и высококипящую, которая отбирается из куба колонны в виде части кубовой жидкости. Применительно к случаю глубокой очистки одна из этих фракций и будет представлять собой интересующий продукт. Так, например, при получении кислорода особой чистоты (99,999 объемн. %  $O_2$ ) ректификацией технического кислорода (99,5 объемн. %  $O_2$ ) в такой колонне в качестве продукта отбирается высококипящая фракция [167]. При выделении же анилина из фенол-анилиновой смеси интересующим продуктом является низкокипящая фракция [168].

По характеру контакта между жидкостью и паром ректификационные колонны условно можно разделить на следующие типы.

**Тарельчатые колонны.** Контакт между жидкостью и паром в таких колоннах происходит скачкообразно на специальных горизонтально установленных в различных сечениях ректифицирующей части колонны устройствах — *тарелках*.

**Насадочные колонны.** К насадочным колоннам обычно относятся колонны, ректифицирующая часть которых заполнена засыпной (нерегулярной) *насадкой*. Контакт между

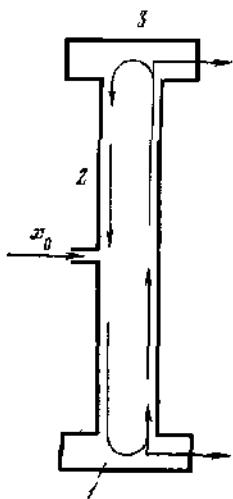


РИС. 14. Схема ректификационной колонны непрерывного действия с питанием в середине  
1 — куб (кипятельный); 2 — ректифицирующая часть; 3 — конденсатор;  $x_0$  — концентрация примеси в исходной смеси

жидкостью и паром здесь осуществляется непрерывно по всей высоте колонны в ее объеме на насадке.

**Пленочные колонны.** В колоннах этого типа жидкость движется сверху вниз в виде пленки по поверхности специального приспособления (регулярная насадка), вводимого в ректификационную часть для обеспечения большей площади контакта фаз и их движения по заданному пути. Контакт между жидкостью и паром при этом происходит на поверхности этой пленки непрерывно по всей высоте колонны. Наиболее простой из таких колонн является колонна с ректификационной частью в виде полой трубки (колонна с орошаемыми стенками).

По специфике работы к колоннам с регулярной насадкой при- мыкают **роторные колонны**, в которых введенное в ректификационную часть приспособление для улучшения межфазового контакта в ходе процесса может вращаться. Но ввиду трудностей при их изготовлении и эксплуатации они используются редко, при глубокой очистке веществ роторные колонны практически не применяются.

Для установления взаимосвязи между параметрами процесса ректификации разбавленных растворов будем рассматривать процесс, протекающий в *ректифицирующей* части одной из секций непрерывно действующей колонны, исходя из следующей схемы (рис. 15).

1. Разделяется бинарная смесь основное вещество—примесь. Смесь имеет постоянный состав и со скоростью  $L$  непрерывно поступает в верхний конец ректификационной части.

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

3. В случае отборного режима часть потока жидкости при обращении фаз в низу ректификационной части с определенной и постоянной скоростью  $п$  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) в низу и в вершине ректификационной части будет при этом постоянной величиной. Этим отношением обычно и характеризуют *разделительную способность* ректификационной колонны [169], разумеется, при заданных условиях проведения процесса.

Исходя из задачи глубокой очистки веществ, анализ работы ректификационной колонны будем проводить для рассмотренного выше случая, когда содержание примеси (редкого компонента) в разделяемой бинарной смеси незначительно по сравнению с со-

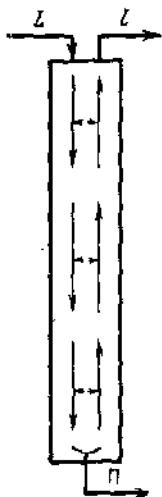


РИС. 15. Схема ректификационной колонны непрерывного действия с питанием сверху

$L$  — скорость потока жидкости;  
 $l$  — скорость потока пара;  $\pi$  — скорость отбора продукта

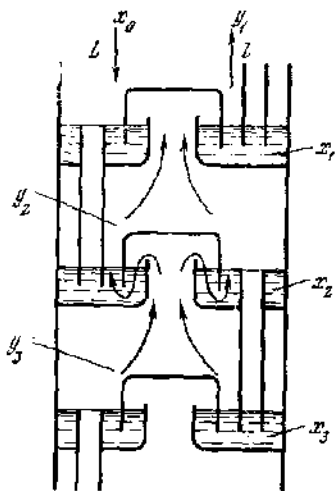


РИС. 16. Схема верхней участка ректификационной тарельчатой (колпачковой) колонны

$x_0$  — мольная доля примеси в исходной смеси, поступающей в колонну;  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  — мольные доли примеси на 1, 2 и 3-й тарелках соответственно;  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  — мольные доли примеси в паре над 1, 2 и 3-й тарелками соответственно

держанием основного вещества, т. е. для случая разбавленных растворов. При этом можно принять, что такая бинарная смесь близка к идеальной. Это, в свою очередь, позволяет сделать допущение о том, что скорости потоков жидкости и пара по высоте колонны не меняются, а количества жидкости и пара в ректификационной части постоянны, т. е. не изменяются в течение процесса ректификации.

## § 5. РЕКТИФИКАЦИЯ В ТАРЕЛЬЧАТЫХ КОЛОННАХ

В колоннах этого типа, как уже отмечалось, ректификационная часть содержит ряд чередующихся специальных устройств — тарелок — для осуществления контакта между стекающей сверху жидкостью и поступающим снизу паром. В практике используется много конструкций таких устройств [170—172]. Схема действия одного из них — колпачковой тарелки [173] — приведена на рис. 16; в промышленных колоннах тарелка этого типа обычно содержит несколько паровых патрубков с колпачками [171, 172].

Как видно из рис. 16, на каждой тарелке колонны происходит перераспределение компонентов смеси между жидкостью и паром, т. е. на каждой тарелке имеет место межфазовый массообмен. Результатом такого массообмена является скачкообразное увеличение содержания низкокипящего компонента в паре, покидающем тарелку, по сравнению с составом пара, поступающего на эту же тарелку. Соответственно стекающая с тарелки жидкость имеет более высокую концентрацию высококипящего компонента по сравнению с его содержанием в жидкости, поступающей на тарелку.

При этом находящаяся на тарелке жидкость и поднимающийся с нее пар имеют тенденцию к установлению термодинамического равновесия между ними. Чем лучше условия контакта, тем ближе будет соотношение между составами жидкости и пара на тарелке к равновесному. В предельном случае это соотношение становится равновесным. Тарелка, соответствующая такому разделению, называется *теоретической тарелкой* (ТТ), или *теоретической ступенью* (ТС). Отсюда легко объясняется факт частого использования термина «прибор в одну теоретическую тарелку» для обозначения, как отмечалось выше, некоторых циркуляционных аппаратов при исследовании равновесия жидкость—пар.

Совершенно очевидно, что достигаемый в ректификационной колонне общий эффект разделения будет выражаться через совокупность изменений составов жидкости и пара на тарелках колонны. Первая попытка установления этой взаимосвязи была предпринята еще в конце прошлого столетия Е. Сорелем [166]. Суть предложенного им способа состоит в последовательном расчете состава фаз от тарелки к тарелке в ректифицирующей части колонны исходя из соответствующих уравнений материального и теплового балансов для каждой тарелки и данных по равновесию жидкость—пар разделяемой смеси. Аналогичный, но более приближенный подход к решению указанной задачи был предпринят одновременно Э. Хаусбрандом [174], который принял допущение о постоянстве теплот испарения жидкости на каждой тарелке колонны и исключил из рассмотрения тепловые балансы.

Оба способа расчета позволяют вычислить число *теоретических тарелок* (ЧТТ), которое требуется для получения продукта с заданной степенью чистоты, но процедура соответствующих вычислений является весьма трудоемкой и в том, и в другом способах [3, 175, 176]. Поэтому в дальнейшем метод расчета «от тарелки к тарелке» подвергся усовершенствованию и упрощению. В результате были разработаны эквивалентные ему графические и графоаналитические методы расчета ЧТТ [177—186], более простые, но требующие геометрических построений, как, например, широкоизвестный метод Мак-Каба и Тиле [177, 178], или метод с использованием номограмм. Применительно к глубокой очистке веществ, когда обычно требуются высокоэффективные колонны, т. е. колонны с большим числом тарелок, эти методы становятся практически неприемлемыми ввиду возникающих трудностей графического представления. Поэтому для приближенной оценки ЧТТ целесообразнее воспользоваться соответствующей аналитической зависимостью, полученной при тех или иных допущениях [166, 187]. Нетрудно показать, что для случая глубокой очистки веществ эта зависимость преобразуется к более простому и удобному для практических расчетов виду.

## 1. ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ И БЕЗОТБОРНОМ РЕЖИМЕ

Составим уравнения материального баланса по примесному компоненту для отдельной тарелки колонны в соответствии с принятой схемой (см. рис. 15, 16). Когда в колонне уже достигнуто стационарное состояние, т. е. когда дальнейшего изменения составов жидкости и пара на любой тарелке больше уже не происходит, будет справедливо соотношение

$$Lx_0 = ly_1 + px_n, \quad (3.71)$$

где  $L$  — скорость потока жидкости, моль/см<sup>2</sup>·с;  $l$  — скорость потока пара, моль/см<sup>2</sup>·с;  $p$  — скорость отбора продукта, моль/см<sup>2</sup>·с;  $x_0$  — мольная доля примеси в исходной смеси;  $y_1$  — мольная доля примеси в паре, покидающем первую тарелку;  $x_n$  — мольная доля примеси в отбираемом продукте, т. е. в жидкости, отводимой с последней,  $n$ -й, тарелки колонны (счет ведется сверху вниз).

Соотношение (3.71) представляет собой уравнение материального баланса ректифицирующей части колонны. Оно отражает очевидный факт: сколько примеси поступает в единицу времени в ректифицирующую часть с потоком  $L$ , столько же примеси выводится из нее за это время с потоками  $l$  и  $p$ . При этом предполагается, что жидкость на тарелке полностью перемешивается, т. е. ее состав в любой момент времени однороден; разумеется, что это в равной степени относится и к паровой фазе. Нетрудно видеть, что, с другой стороны, это уравнение характеризует также материальный баланс по примесному компоненту на первой тарелке. Отсюда следует, что уравнение вида (3.71) будет справедливым для любой  $i$ -й тарелки колонны, и его можно записать в общем виде как

$$Lx_{i-1} = ly_i + px_n. \quad (3.72)$$

Из соотношения (3.71) следует, что в безотборном режиме ( $p = 0$  и, следовательно,  $L = l$ )  $x_0 = y_1$ . Аналогично из (3.72) следует, что

$$x_{i-1} = y_i, \quad (3.73)$$

т. е. в стационарном состоянии и безотборном режиме работы колонны концентрация примесного 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

$$y_i/x_i = \alpha. \quad (3.74)$$

Подстановка (3.73) в (3.74) дает

$$x_{i-1}/x_i = \alpha. \quad (3.75)$$

Составляя  $n$  уравнений вида (3.75) для  $i = 1, 2, \dots, n$  (где  $n$  — число теоретических тарелок в ректификационной части колонны) и перемножая соответственно левые и правые части этих уравнений, получим

$$F_0 = x_n/x_0 = \alpha^{-n}. \quad (3.76)$$

Соотношение (3.76) представляет собой видоизмененную применительно к ректификации разбавленных растворов форму широко известного уравнения М. Фенке [188], аналогичное уравнение было выведено одновременно также А. Ундервудом [189].

Величина  $F_0$  называется *фактором разделения* (степень разделения [7, 14], фактор фракционирования [169]) в *безотборном режиме*. Фактор разделения  $F_0$  определяет разделительную способность колонны. Чем больше величина  $F_0$  отличается от  $\alpha$ , тем больше эффект разделения, достигаемый в ректификационной колонне, по сравнению с эффектом разделения при обычном испарении жидкости.

Уравнение (3.76) наглядно отражает многоступенчатость процесса ректификации и большую ее эффективность по отношению к простой перегонке. Так, например, при  $\alpha = 2$  содержание примеси в дистилляте в ходе процесса однократной перегонки нельзя уменьшить более чем в два раза по сравнению с ее содержанием в исходной смеси. В результате же ректификации этой смеси на колонне, содержащей всего лишь 10 тарелок, следует ожидать, в соответствии с уравнением (3.76), уменьшения содержания примеси в очищаемом веществе примерно на три порядка. В действительности, правда, результат будет получаться иной, поскольку разделение, достигаемое на реальной тарелке, всегда меньше теоретически возможного, т. е. составляет лишь долю (50—90%) того разделения, которое соответствует теоретической тарелке, и характеризуется соотношением (3.74). Для выражения количественной характеристики этого различия, которая носит название коэффициента полезного действия (КПД) тарелки, используется несколько способов. Так, по способу Хаузена [190—192] эффективность реальной тарелки выражается в виде отношения количества интересующего компонента, перешедшего в единицу времени из одной фазы в другую на данной тарелке, к соответствующему его количеству, которое перешло бы за это же время и в том же направлении при условии достижения на тарелке фазового равновесия.

При расчетах иногда пользуются также величиной условного КПД по Мерффи [193]. Под этой величиной понимается отношение изменения концентрации пара (жидкости) на данной  $i$ -й тарелке по сравнению с концентрацией пара (жидкости) на предыдущей



(последующей) тарелке к соответствующему изменению, которое имело бы место, если бы между паром и жидкостью достигалось термодинамическое равновесие. Обозначая указанную величину через  $E_{M(i)}$ , для паровой фазы имеем:

$$E_{M_i} = \frac{y_i - y_{i+1}}{y_i^* - y_{i+1}}, \quad (3.77)$$

где  $y_i^*$  — равновесная концентрация пара на  $i$ -й тарелке. Соответствующее выражение можно записать и для жидкой фазы. Поскольку оба способа связаны с некоторыми экспериментальными неудобствами, касающимися определения состава фаз на отдельных тарелках, на практике часто выражают КПД тарелок через КПД колонны, под которым понимается отношение числа теоретических тарелок  $n$ , которым эквивалентна данная колонна, к числу содержащихся в ней действительных тарелок  $n_d$  [170]. Принимая, что средний КПД тарелок равен КПД колонны, имеем

$$E = n/n_d. \quad (3.78)$$

Между  $E$  и  $E_{M_i}$  нетрудно установить взаимосвязь, исходя из допущения о том, что для разбавленных растворов величина  $E_{M_i}$  одинакова для всех тарелок колонны и равна  $E_M$ . Так, в частности, для безотборного режима имеем [14]

$$E = \lg [E_M (\alpha - 1) + 1] / \lg \alpha. \quad (3.79)$$

Из сравнения результатов по определению эффективности тарелок одной и той же конструкции при заданных условиях указанными способами следует, что найденные значения КПД не сильно отличаются друг от друга, особенно при небольших величинах  $\alpha$ . Например, для  $E = 80\%$  из выражения (3.79) получаем, что при  $\alpha = 1,1$   $E_M = 79\%$ , а при  $\alpha = 2$   $E_M = 74\%$ . Это дает основание для практического применения наиболее простого из рассмотренных способов, позволяющего использовать соотношение (3.78) для определения КПД тарелки. Из опубликованных в литературе экспериментальных данных известно, что КПД тарелок разных конструкций заметно отличаются друг от друга [170, 194]. Это накладывает определенные ограничения при конструировании колонны с заданной производительностью и разделительной способностью.

Теоретический расчет величины КПД сталкивается с большими трудностями, так как эта величина сложным образом зависит как от особенностей устройства тарелки, так и от условий проведения процесса и свойств разделяемой смеси [195—198]. Главная из этих трудностей заключается в недостоверности знания действительной поверхности контакта фаз на тарелке. Указанная трудность усугубляется еще тем, что взаимодействие фаз при этом происходит в результате барботажного пара через жидкость, что при-

водит к возникновению перекрестных потоков фаз на тарелке. Расчет осложняется также необходимостью учета механического уноса капель жидкости паром с нижележащей тарелки на вышележащую [199—204]. Для приближенной оценки КПД предложены различные критериальные уравнения [205—210], составленные на основании эмпирических зависимостей КПД от геометрических характеристик тарелки и колонны в целом, скоростей потоков жидкости и пара по колонне, степени уноса жидкости, физико-химических свойств разделяемой смеси (относительная летучесть, плотность, вязкость, поверхностное натяжение и т. д.). Достаточно же точная величина КПД тарелки может быть определена лишь опытным путем, т. е. путем проведения предварительных опытов.

## 2. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОТБОРА ПРОДУКТА НА ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ

При оценке эффекта разделения в ректификационной колонне еще Е. Сорелем [4, 166] было показано, что разделительная способность колонны, работающей в отборном режиме, всегда меньше, чем ее разделительная способность в безотборном режиме, если соблюдается постоянство всех остальных условий процесса. Знание этой закономерности имеет очень важное значение при решении практических вопросов конструирования и эксплуатации ректификационных установок. В общем виде эту зависимость можно установить методом расчета «от тарелки к тарелке» или графическими методами. Но, как уже отмечалось выше, в ряде случаев, особенно когда приходится иметь дело с колоннами, содержащими большое число тарелок, для этой цели удобнее пользоваться соответствующей аналитической зависимостью, полученной при допущениях, справедливых для заданных условий. Этим объясняется большое число работ, посвященных установлению аналитической взаимосвязи между скоростью отбора (флегмовым числом) продукта, его составом и числом теоретических тарелок колонны при использовании тех или иных допущений для различных типов колонн. В большинстве из этих работ вопросы применения ректификации для глубокой очистки веществ не рассматриваются, однако разработанные в них методы расчета можно использовать и для решения указанной задачи. В связи с этим большой интерес представляет сопоставление результатов, которые дают наиболее строгие из этих методов. С этой целью рассмотрим вначале метод, предложенный К. Торманом [2], который, пожалуй, является самым наглядным, будучи прямым аналитическим эквивалентом метода расчета «от тарелки к тарелке».

При принятой схеме процесса для колонны, работающей в отборном режиме, имеет место следующее уравнение баланса

потоков:

$$L = l + n. \quad (3.80)$$

Вводя величину степени отбора  $p = n/L$ , из соотношения (3.72) с учетом (3.80) получаем

$$x_{i-1} = (1 - p) y_i + px_n. \quad (3.81)$$

Уравнение вида (3.81) обычно называется уравнением *рабочей линии колонны*.

Из уравнения (3.81) следует, что для первой тарелки колонны ( $i = 1$ )

$$x_0 = (1 - p) y_1 + px_n, \quad (3.82)$$

а из соотношения (3.74) соответственно имеем

$$y_1 = \alpha x_1. \quad (3.83)$$

Подставляя (3.83) в (3.82), получаем

$$x_0 = (1 - p) \alpha x_1 + px_n, \quad (3.84)$$

или

$$x_1 = \frac{x_0 - px_n}{\alpha(1 - p)}. \quad (3.85)$$

Аналогично для второй тарелки ( $i = 2$ ) из выражения (3.81) следует

$$x_1 = (1 - p) y_2 + px_n, \quad (3.86)$$

или после подстановки в (3.86) соотношения  $y_2 = \alpha x_2$

$$x_2 = \frac{x_1 - px_n}{\alpha(1 - p)}. \quad (3.87)$$

Комбинирование (3.85) и (3.87) дает

$$x_2 = \frac{x_0 - px_n [1 + \alpha(1 - p)]}{[\alpha(1 - p)]^2}. \quad (3.88)$$

Если теперь выражение (3.81) записать для третьей тарелки ( $i = 3$ ), то после его преобразования с учетом соотношения  $y_3 = \alpha x_3$  и (3.88) будем иметь

$$x_3 = \frac{x_0 - px_n \{1 + [\alpha(1 - p)] + [\alpha(1 - p)]^2\}}{[\alpha(1 - p)]^3}. \quad (3.89)$$

Нетрудно показать, что для  $n$ -й тарелки соответствующее уравнение будет иметь вид

$$x_n = \frac{x_0 - px_n \{1 + [\alpha(1 - p)] + [\alpha(1 - p)]^2 + \dots + [\alpha(1 - p)]^{n-1}\}}{[\alpha(1 - p)]^n}. \quad (3.90)$$

Поскольку выражение в фигурных скобках в числителе правой части уравнения (3.90) представляет собой геометрическую прогрессию, то

$$1 + [\alpha(1-p)] + [\alpha(1-p)]^2 + \dots + [\alpha(1-p)]^{n-1} = \frac{[\alpha(1-p)]^n - 1}{\alpha(1-p) - 1}. \quad (3.91)$$

После подстановки соотношения (3.91) в выражение (3.90) и небольших преобразований получим

$$[\alpha(1-p)]^n = \frac{[\alpha(1-p) - 1] x_0/x_n + p}{(\alpha - 1)(1-p)}. \quad (3.92)$$

С помощью уравнения (3.92) легко определяется  $n$  — число теоретических тарелок колонны, которое требуется для получения продукта заданной чистоты  $x_n$  при степени отбора  $p$ . Для этой цели уравнение (3.92) удобнее записать в виде

$$n = \frac{\lg \{[(\alpha(1-p) - 1) F^{-1} + p]/(\alpha - 1)(1-p)\}}{\lg [\alpha(1-p)]}, \quad (3.93)$$

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

В другом методе, развитом в работах [4, 211], используются некоторые вспомогательные функции, которые позволяют искомую зависимость представить в виде соотношения, идентичного по форме соотношению (3.76). При этом для удобства в преобразованиях уравнение фазового равновесия можно записать как

$$y_i = x_i (\varepsilon + 1). \quad (3.94)$$

Подставляя (3.94) в уравнение рабочей линии колонны (3.81), будем иметь

$$x_{i-1} = x_i + \varepsilon b_p (x_i + d_p), \quad (3.95)$$

где  $b_p = 1 - p - \theta$ ;  $d_p = \theta x_n/b_p$ ;  $\theta = p/\varepsilon$ ;  $\varepsilon = \alpha - 1$ . Введем вспомогательную функцию

$$\varphi = x + d_p. \quad (3.96)$$

Тогда  $x_i = \varphi_i - d_p$ ,  $x_{i-1} = \varphi_{i-1} - d_p$  и из уравнения (3.95) следует, что

$$\varphi_{i-1} = \varphi_i (1 + \varepsilon b_p). \quad (3.97)$$

Составляя  $n$  уравнений вида (3.97), аналогично (3.76) получим  $\varphi_n/\varphi_0 = [\alpha(1-p)]^n$ ,

или с учетом (3.96)

$$\frac{x_n + d_p}{x_0 + d_p} = [\alpha(1-p)]^n. \quad (3.99)$$

После преобразования выражения (3.99) имеем

$$F = \frac{x_n}{x_0} = \frac{1 - \alpha\theta}{(1 - p)[\alpha(1 - p)]^n - \theta} \quad (3.100)$$

Из сравнения соотношений (3.100) и (3.93) следует, что они по существу представляют собой две формы записи одного и того же уравнения. Это объясняется тем, что при их выводе были использованы одинаковые допущения. Соотношение (3.100) является более удобным, чем соотношение (3.93), для расчета фактора разделения (разделительной способности) колонны в отборном режиме. Но при этом необходимо знать величину  $n$ , предварительная оценка которой может быть произведена на основе известных значений КПД тарелки для заданных условий работы колонны. Легко показать, что для уравнения (3.100) соблюдаются необходимые краевые условия по составу фаз на концах ректификарующей части. Так, при  $p = 0$  из (3.100) следует, что  $F = F_0 = \alpha^{-n}$ , т. е. уравнение (3.100) переходит, как это и должно быть, в уравнение вида (3.76). При  $p = 1$  из (3.100) получаем, что  $F = 1$ ; это означает, что когда жидкий поток, поступающий в колонну с определенной скоростью, с той же скоростью из нее отводится, то его состав остается неизменным, т. е. никакого эффекта разделения в колонне при этом не будет наблюдаться. В связи с этим, касаясь других методов «потарельчатого» расчета [212—218], следует заметить, что в интересующем нас случае они дают или зависимость вида (3.93), или же приводят к более приближенным соотношениям, не удовлетворяющим указанным крайним условиям.

Из уравнения (3.100) видно, что увеличение степени отбора  $p$  должно приводить к уменьшению разделительной способности колонны, т. е. к ухудшению чистоты продукта. Этим объясняется то, что при глубокой очистке веществ ректификацией процесс проводится при небольших значениях  $p$ . Полагая, что в этом случае КПД тарелки мало отличается от ее КПД в безотборном режиме, число теоретических тарелок  $n$  в уравнении (3.100) приблизительно можно выразить с помощью соотношения (3.76). В результате получаем

$$F \approx \frac{1 - \alpha\theta}{(1 - p) F_0^{-1/\alpha} [\alpha(1 - p)]^{1/\alpha} \alpha - \theta} \quad (3.101)$$

Уравнение (3.101) позволяет произвести более наглядную оценку влияния скорости отбора продукта на разделительную способность колонны. Чем больше величина  $p$ , тем меньше величина фактора разделения  $F$  будет отличаться от единицы при постоянстве остальных параметров процесса. Как следует из уравнения, для соответствующей оценки величины  $F$  при заданной степени отбора необходимо знать разделительную способность колонны

в безотборном режиме  $F_0$  и коэффициент разделения  $\alpha$  данной смеси. Численные расчеты по уравнению (3.101) показывают, что чем больше величина  $\alpha$ , тем меньше влияет степень отбора  $p$  на величину фактора разделения, а чем больше значение  $F_0$  отличается от единицы, тем сильнее влияет изменение величины  $p$  на раздельную способность колонны.

Представляет интерес оценка максимального значения  $p_{\max}$  для получения продукта состава  $x_n$  при исходном содержании примеси  $x_0$  в разделяемой смеси. В принципе такую оценку можно произвести с помощью соотношения (3.100) или (3.101), например, путем построения кривой зависимости  $F$  от  $p$ . Разработан и другой графический способ, в соответствии с которым  $p_{\max}$  определяется по наклону прямой, получающейся при построении рабочей линии (см. уравнение (3.81)) на диаграмме равновесия жидкость—пар в интервале концентраций от  $x_0$  до  $x_p$ , однако для разбавленных растворов он практически неприменим. Проще определить  $p_{\max}$  аналитическим путем, в последнем случае из уравнения (3.82) имеем

$$x_0 = (1 - p_{\max})y_1 + p_{\max}x_n, \quad (3.102)$$

откуда

$$p_{\max} = (y_1 - x_0)/(y_1 - x_n), \quad (3.103)$$

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

Как уже отмечалось, при анализе работы ректификационной колонны часто оперируют величиной флегмового числа. Так как максимальной степени отбора  $p_{\max}$  должна соответствовать величина *минимального флегмового числа*  $\Phi_{\min}$ , то из выражений (3.103) и (3.70) следует

$$\Phi_{\min} = (x_0 - x_n)/(y_1 - x_0). \quad (3.104)$$

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

Понятие *минимального флегмового числа* широко используется в технологических расчетах процесса ректификации [219—221]. Обычно ректификационные колонны работают при флегмовом числе, несколько большем минимального [221]:

$$\Phi_d = (1,4 \div 2) \Phi_{\min}. \quad (3.105)$$

Для приблизительной оценки величин  $p_{\max}$  и  $\Phi_{\min}$  можно полагать, что  $y_1 \approx \alpha x_0$ ; последнее справедливо лишь в случае, если колонна содержит бесконечно большое ЧТТ. Отсюда, с учетом того, что при глубокой очистке обычно  $F \ll 1$ , из соотношений (3.103) и (3.104) следует

$$p_{\max} \approx \frac{x_0(\alpha - 1)}{\alpha x_0 - x_n} = \frac{\alpha - 1}{\alpha - F} \approx \frac{\alpha - 1}{\alpha}, \quad (3.106)$$

$$\Phi_{\min} \approx \frac{x_0 - x_n}{x_0(\alpha - 1)} = \frac{1 - F}{\alpha - 1} \approx \frac{1}{\alpha - 1}. \quad (3.107)$$

Для получения высокочистых веществ требуются колонны с большим числом тарелок. При этом для их изготовления необходимо подбирать такой материал, который бы в заметной степени не загрязнял очищаемое вещество. В противном случае эффективность колонны будет резко падать, а увеличение ее высоты (увеличение числа тарелок в колонне) с целью повышения разделительной способности не дает желаемого результата (см. § 10 этой главы).

## § 6. РЕКТИФИКАЦИЯ В НАСАДОЧНЫХ КОЛОННАХ

В насадочных колоннах контакт между движущимися противотоком жидкостью и паром происходит на насадке, заполняющей объем ректифицирующей части (рис. 17). В качестве насадки используются фарфоровые или стеклянные кольца, отрезки металлической спирали, тела различной геометрической формы из проволоочной сетки и т. д. [58, 222]. 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. С целью сведения к минимуму последствий этого эффекта 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.

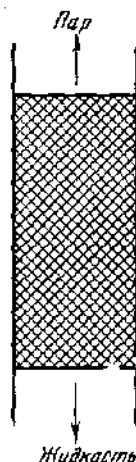


РИС. 17. Схема ректифицирующей части насадочной колонны

### 1. ПОНЯТИЕ О ДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ МАССООБМЕНА

Исходя из непрерывного характера процесса межфазового массообмена по высоте насадочной колонны, составим уравнение материального баланса по редкому компоненту (примеси) для единицы объема слоя насадки (рис. 18). Введем обозначения:  $x$  — мольная доля примеси в жидкой фазе в некотором поперечном сечении слоя насадки;  $z$  — координата вдоль высоты колонны;  $v$  — скорость межфазового перехода примеси, т. е. количество молей примеси, переходящее из жидкой фазы в паровую (в соответствии с принятой схемой) или, наоборот, из паровой фазы в жид-

кую (когда продукт отбирается в виде части дистиллята) в единице объема колонны в единицу времени. Пусть колонна работает в стационарном состоянии, когда изменения концентрации примеси по высоте колонны со временем не происходит. Примем далее, что движущиеся противотоком жидкость и пар равномерно распределены по всему сечению колонны, что скорость движения отдельных частей потоков фаз одинакова, а продольное перемешивание в них отсутствует. Полагаем также, что перенос примеси вдоль высоты колонны за счет осевой молекулярной диффузии, обусловленной концентрационным градиентом, пренебрежимо мал по сравнению с переносом примеси потоками фаз. Тогда при принятых допущениях скорость поступления примеси на единичную площадь сечения  $z$  с потоком  $L$  составит  $Lx$ , а на единичную площадь сечения  $(z + \Delta z)$  колонны —  $L(x - \Delta x)$ . Отсюда следует, что

$$Lx - L(x - \Delta x) = v\Delta z, \quad (3.108)$$

или, переходя от приращений к дифференциалам,

$$L \, dx/dz = v. \quad (3.109)$$

Скорость межфазового перехода компонентов в целом определяется механизмом массообмена, величиной поверхности раздела фаз, а также степенью отклонения системы жидкость—пар от равновесного состояния. Действительно, если паровая и жидкая фазы находятся в термодинамическом равновесии, изменения их состава не происходит, т. е. скорость перехода примеси (или равная ей по величине скорость перехода основного вещества) из одной фазы в другую будет равна нулю. Следовательно, чем больше состояние системы отклоняется от равновесного состояния, тем выше в этой системе будет скорость массообмена.

В общем случае, как известно, отклонение системы от равновесия определяется разницей значений химического потенциала данного компонента в обменивающихся фазах. Когда эта разность равна нулю, система находится в термодинамическом равновесии и перераспределения компонентов между фазами не происходит, т. е. значения химического потенциала данного компонента во всех фазах системы, находящейся в равновесии, равны между собой. Отсюда следует, что мерой отклонения системы от равновесия может служить также разница между фактическим значением химического потенциала  $\mu$  данного компонента в одной из фаз системы и тем значением химического потенциала  $\mu^*$ , которое этот компонент имел бы в той же фазе, если бы система находилась в равновесии. Таким образом, скорость массообмена можно оха-

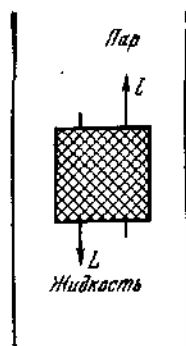


РИС. 18. Элемент объема насадочной колонны



рактизовать соотношением

$$v \sim \mu - \mu^*. \quad (3.110)$$

Линейная зависимость между  $v$  и  $(\mu - \mu^*)$  соблюдается тем точнее, чем меньше величина  $\mu - \mu^*$ . Поэтому значения химического потенциала  $\mu$  и  $\mu^*$  в соотношении (3.110) целесообразно рассматривать применительно к основному компоненту, для которого разность  $\mu - \mu^*$  всегда меньше, чем для примесного компонента. Эту разность обычно относят к паровой фазе, хотя в принципе она может быть отнесена и к жидкой фазе.

Химический потенциал основного компонента в паровой фазе связан с концентрацией последнего известными уравнениями

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(1 - y) \quad (3.111)$$

и

$$\mu^* = \mu_0 + RT \ln(1 - y^*), \quad (3.112)$$

где  $y$  и  $y^*$  — текущая и равновесная концентрации примесного компонента в паровой фазе.

Так как скорость переноса примесного компонента  $v$  равна по величине скорости переноса основного компонента, но противоположна по знаку, то с учетом этого, подставляя выражение (3.111) и (3.112) в соотношение (3.110), получим

$$v = -k'RT [\ln(1 - y) - \ln(1 - y^*)], \quad (3.113)$$

где  $k'$  — коэффициент пропорциональности. Разлагая в ряд функции  $\ln(1 - y)$  и  $\ln(1 - y^*)$  по степеням  $y$  и  $y^*$  соответственно и отбрасывая члены второй и более высоких степеней, имеем:

$$\ln(1 - y) \approx -y, \quad \ln(1 - y^*) \approx -y^*.$$

С учетом этих соотношений из (3.113) следует, что

$$v = k(y - y^*), \quad (3.114)$$

где  $k = k'RT$ . Постоянная  $k$  получила название *константы скорости* массообмена, или коэффициента массопередачи, а разность  $(y - y^*)$  — *движущей силы* процесса массообмена (массопередачи) или концентрационного напора [7, 171].

Понятие движущей силы широко применяется при анализе массообменных процессов [171]. При этом часто весьма важным оказывается соответствующий выбор фазы, через составы которой выражается движущая сила с учетом явлений, лимитирующих скорость массообмена. При небольших нагрузках, что характерно для процесса глубокой очистки, жидкая фаза в насадочной колонне обычно распределена в виде непрерывно обновляющейся тонкой пленки, обволакивающей поверхность элементов насадки. Так как можно считать, что в тонкой жидкой пленке однородность состава по ее толщине устанавливается сравнительно быстро, то

массообмен в этом случае будет определяться диффузией примесного компонента в паровом пространстве: из парового пространства к поверхности жидкой пленки или от поверхности жидкой пленки в паровое пространство. Скорость же изменения содержания примеси в паровой фазе в результате диффузии в свою очередь зависит от степени отклонения состава фазы от равновесного; в состоянии равновесия количество примеси, диффундирующей из жидкости в пар, равно количеству примеси, диффундирующей из пара в жидкость, вследствие чего изменения состава фаз при этом не происходит. Таким образом, при течении жидкости по насадке в виде достаточно тонкой пленки предпочтительный выбор выражения движущей силы процесса ректификации в насадочной колонне через концентрации в паровой фазе является вполне обоснованным. Константа массообмена  $k$  в выражении (3.114) зависит от свойств системы и условий процесса: величина  $k$  будет тем больше, чем больше удельная поверхность контакта фаз и чем выше скорость диффузии (коэффициент диффузии) примесного компонента в паровой фазе [14]. 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 значительное изменение величины  $k$  и, следовательно, скорости массообмена в целом.

## 2. ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ И БЕЗОТБОРНОМ РЕЖИМЕ

Дифференциальное уравнение (3.109) материального баланса по примесному компоненту для элемента объема насадки колонны, работающей в стационарном состоянии, в соответствии с (3.114) и (3.6) будет иметь вид

$$L \frac{dx}{dz} = k (y - \alpha x). \quad (3.115)$$

Концентрация  $y$  в уравнении (3.115) может быть выражена через концентрацию  $x$  с помощью уравнения рабочей линии, которое по форме аналогично соотношению (3.81), но ввиду непрерывности процесса массообмена в насадочной колонне запишется так:

$$x = (1 - p) y + px_p, \quad (3.116)$$

где  $x$  и  $y$  означают соответственно концентрации примеси в жидкой и паровой фазах в некотором поперечном сечении колонны, а  $x_p$  — концентрацию примеси в отбираемом продукте.

Для безотборного режима работы колонны ( $p = 0$ ) из выражения (3.116) 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

щей силы процесса разделения, о котором говорилось выше. В соответствии с изложенным из уравнений (3.115) и (3.116) имеем

$$L \, dx/dz = k(x - \alpha x), \quad (3.117)$$

или, разделяя переменные,

$$\frac{dx}{x} = -\frac{k(\alpha - 1)}{L} dz. \quad (3.118)$$

Исходя из принятой схемы процесса и допущения о том, что при постоянстве параметров процесса ( $L = \text{const}$ ,  $\alpha = \text{const}$ ) величина

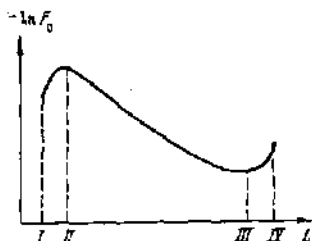


РИС. 19. Зависимость разделительной способности колонны от скорости потока жидкости

на  $k$  также является постоянной, интегрируем уравнение (3.118) при следующих граничных условиях:

$$x = x_0 \text{ при } z = 0, \quad x = x_{z_K} \text{ при } z = z_K, \quad (3.119)$$

где  $z_K$  — полная высота ректификарующей части;  $x_{z_K}$  — концентрация примеси в жидкости в нижнем конце колонны. В результате получаем

$$F_0 = \exp[-k(\alpha - 1)z_K/L], \quad (3.120)$$

где  $F_0 = x_{z_K}/x_0$  — фактор разделения. Из уравнения (3.120) видно, что величина  $F_0^{-1}$  возрастает с увеличением длины колонны, коэффициента обогащения  $\varepsilon = \alpha - 1$ , константы скорости массообмена  $k$  и уменьшается при увеличении скорости потока жидкости  $L$ . Из уравнения (3.120) 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, например, схематично изображено на рис. 19. На участке II—III зависимость между  $-\ln F_0$  и  $L$  соответствует уравнению (3.120), так как при небольших скоростях движения пара (заметьте, что в рассматриваемом безотборном режиме  $l = L$ ) степень турбулентности парового потока слабо зависит от его скорости. На участке III—IV, соответствующем большим скоростям движения пара, имеет место резкое увеличение турбулентности парового потока, при этом величина  $k$  растет, что приводит к увеличению значения  $-\ln F_0$  (при работе в так называемом «пешном режиме»,

или «режиме эмульгирования» [223—228]). На участке I—II происходит изменение удельной поверхности контакта фаз вследствие того, что при очень малой скорости жидкого потока 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 (3.118) можно получить выражение для распределения примеси по высоте ректификарующей части. Используя граничное условие  $x = x_0$  при  $z = 0$  и интегрируя (3.118), получим

$$x = x_0 \exp \{-k(\alpha - 1)z/L\}, \quad (3.121)$$

или с учетом (3.120)

$$x = x_0 F^{z/Lx}, \quad (3.122)$$

Таким образом, в логарифмических координатах распределение примеси по высоте колонны выражается уравнением прямой линии, что подтверждается и экспериментально [229—230]. На основании анализа проб жидкости в различных сечениях по высоте колонны с помощью уравнения (3.121) 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 [231]. Из уравнения рабочей линии (3.116) следует, что

$$y = (x - px_p)/(1 - p). \quad (3.123)$$

Подставляя выражение (3.123) в (3.115), имеем

$$L \frac{dx}{dz} = k \left( \frac{x - px_p}{1 - p} - \alpha x \right), \quad (3.124)$$

или после разделения переменных

$$\frac{dx}{(1 - \alpha\theta)x + \theta\tau_p} = - \frac{k(\alpha - 1)}{L(1 - p)} dz, \quad (3.125)$$

где, как и прежде,  $\theta = p/(\alpha - 1)$ . Интегрирование уравнения

(3.125) при граничных условиях (3.119) дает

$$\ln \frac{(1-\alpha\theta)x_{z_k} + \theta x_p}{(1-\alpha\theta)x_0 + \theta x_p} = -\frac{k(\alpha-1)x_k}{L} \frac{1-\alpha\theta}{1-p}. \quad (3.126)$$

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 (3.120), из (3.126) получаем

$$\frac{(1-\alpha\theta)x_p + \theta x_p}{(1-\alpha\theta)x_0 + \theta x_p} = F_0^{(1-\alpha\theta)/(1-p)}. \quad (3.127)$$

Выражение (3.127) после небольших преобразований можно записать в виде

$$F = \frac{1-\alpha\theta}{(1-p)F_0^{(1-\alpha\theta)/(1-p)} - \theta}, \quad (3.128)$$

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

Из уравнения (3.128) следует, что  $F$  является функцией  $F_0$ ,  $p$ ,  $\alpha$ . На рис. 20 приведено сравнение результатов опытов [232] по очистке бензола от тиофена (использовались искусственно приотравленные смеси бензол—тиофен с небольшим содержанием тиофена) с результатами соответствующих расчетов. Для разбавленных растворов тиофена в бензоле величина коэффициента разделения, определенная методом релеевской дистилляции с использованием радиоизотопа серы  $^{35}\text{S}$  при определении содержания тиофена в пробах, составляет 1,094 [233]. Наблюдаемое на рисунке достаточно удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями фактора разделения дает основание для вывода об обоснованности предположений, принятых

при выводе уравнения (3.128). Из рисунка видно, что скорость отбора продукта существенно влияет на значение фактора разделения  $F$ . Причем это влияние тем больше, чем больше значение  $F_0$  отличается от единицы, т. е. чем больше эффективность колонны в безотборном режиме. Если скорость отбора продукта велика, то конечное разделение, достигаемое на колон-

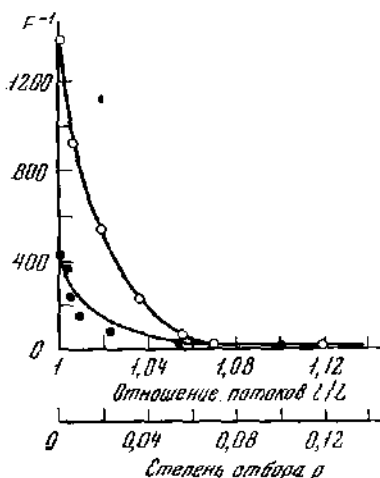


РИС. 20. Зависимость разделительной способности колонны от скорости отбора продукта

Кривые — расчет по уравнению (3.128); точки — результаты двух опытов [232]

нах 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 (3.128) показывают, что при разделении смесей с различными  $\alpha$ , но при одинаковой величине  $F_0$  влияние скорости отбора продукта сильнее сказывается в случае меньшего значения величины коэффициента разделения.

Аналогичная выражению (3.128) соответствующая аналитическая зависимость для случая концентрирования примесного компонента в жидкости имеет вид

$$F = \frac{1 + \theta}{(1 - p) F_0^{-(1+\theta)/(1-p)} + \alpha\theta} \quad (3.129)$$

Экспериментальная проверка уравнения (3.129) показала [231], что она также хорошо согласуется с результатами опытов.

Для этого же случая И. Достровский с сотрудниками [234], выражая движущую силу процесса ректификации через разность равновесного и текущего составов жидкой фазы, получили несколько иную зависимость, которая в принятых нами обозначениях имеет вид

$$F = \frac{1 + \theta}{(1 - p)^2 \alpha^{(\alpha\theta)/(1-p)} F_0^{-(1+\theta)/(1-p)} + \alpha\theta} \quad (3.130)$$

Результаты проведенных по уравнению (3.130) расчетов практически совпадают с результатами расчетов по уравнению (3.129) [232]; это показывает равноценность выражения движущей силы процесса через концентрации как в жидкой, так и в паровой фазах.

Приближенное соотношение для описания влияния степени отбора продукта на его состав, полученное при тех же условиях и допущениях, которые были использованы при выводе уравнения (3.129), было предложено А. М. Розеном [7]. Для сравнения с (3.129) это соотношение удобнее записать как

$$F = (1 + \alpha\theta)/(F_0^{-(1+\alpha\theta)} + \alpha\theta). \quad (3.131)$$

В случае уменьшения содержания редкого компонента в отбираемом продукте соотношение (3.131) легко преобразуется к виду

$$F = (1 - \theta)/(F_0^{-(1-\theta)} - \theta). \quad (3.132)$$

Приближенный характер уравнения (3.131), а следовательно, и уравнения (3.132) проявляется, в частности, в несоблюдении условия  $F = 1$  при  $p = 1$ , которое четко выполняется для уравнений (3.128)–(3.130). Но так как для всех приведенных уравнений условие  $F = F_0$  при  $p = 0$  выполняется, то следует ожидать, что при небольших степенях отбора результаты расчетов по уравнениям (3.128) и (3.132) не должны очень заметно отличаться друг от друга.

Исходя из предположения, что массообмен между жидкостью и паром в процессе ректификации бинарной смеси осуществляется по механизму бимолекулярной реакции обмена, К. Коэн [235] применительно к процессу концентрирования редкого компонента в паровой фазе получил

$$F = \frac{1 - \alpha\theta}{(1 - p) F_0^{-(1-\alpha\theta)} - \theta} \quad (3.133)$$

Выражение (3.133) для случая концентрирования редкого компонента в жидкой фазе по аналогии с (3.128) и (3.129) запишется в виде

$$F = \frac{1 + \theta}{(1 - p) F_0^{-(1+\theta)} + \alpha\theta} \quad (3.134)$$

Уравнения (3.133) и (3.134) отличаются от уравнений (3.128) и (3.129) соответственно на величину  $(1 - p)$  в показателе степени при  $F_0$ . Отсюда следует, что значения  $F$ , рассчитанные по (3.134), должны быть несколько заниженными по сравнению со значениями  $F$ , рассчитанными по (3.129) (при одних и тех же величинах  $p$ ). В результате, как было показано в работе [231], уравнение (3.134) хуже согласуется с результатами опытов, чем уравнение (3.129).

#### 4. ВЫСОТА, ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ТАРЕЛКЕ (ВЭТТ)

Существует и другой метод анализа работы насадочных колонн. Он состоит в том, что насадочная колонна в некотором смысле уподобляется тарельчатой колонне, чтобы можно было оперировать в расчетах высотой слоя насадки, эквивалентной теоретической тарелке [236]. 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 жидкости и пар имели бы, находясь в термодинамическом равновесии. Таким образом, для каждого такого  $i$ -го участка будет справедливо выражение вида (3.74). Отсюда число теоретических тарелок  $n$ , которым эквивалентна данная насадочная колонна при разделении заданной смеси, например, в безотборном режиме, может быть определено с помощью уравнения (3.76), если известен фактор разделения  $F_0$  для этой смеси с известным значением  $\alpha$ . Путем деления высоты ректифицирующей части на  $n$  определяется *высота, эквивалентная теоретической тарелке* — ВЭТТ. И наоборот, при известном значении ВЭТТ, например, для колонны небольшой высоты нетрудно оценить величину  $n$  для такой же колонны большей высоты, разумеется, при одних и тех же условиях процесса.

Для расчета разделительной способности насадочных колонн в отборном режиме с использованием понятия ВЭТТ разработано несколько способов [166, 237—246]. Так, в соответствии со способом Льюиса [237, 238], разделив условно слой насадки в ректифицирующей части колонны на  $n$  участков, каждый из которых равен ВЭТТ (за исключением, быть может, одного, поскольку величина  $n$  может быть дробной), уравнение рабочей линии колонны записывается в виде соотношения (3.81). Вычитая  $x_i$  из левой и правой частей этого соотношения, получим

$$\Delta x_i / \Delta i = x_{i-1} - x_i = (1 - p) y_i + p x_n - x_i, \quad (3.135)$$

или в интегральной форме

$$\int_{i=0}^{i=n} di = \int_{x_0}^{x_n} \frac{dx_i}{(1 - p) y_i + p x_n - x_i}. \quad (3.136)$$

Если теперь подставить в выражение (3.136) соотношение (3.74), то после интегрирования и некоторых преобразований получим

$$F = \frac{x_n}{x_0} = \frac{1 - \alpha \theta}{(1 - p) \exp [(\alpha - 1) (1 - \alpha \theta) n] - \theta}. \quad (3.137)$$

Из уравнения (3.137) следует, что при  $p = 0$   $F = F_0 = \exp [-(\alpha - 1) n] \neq \alpha^{-n}$ . Таким образом, способ Льюиса может быть использован только для приближенной оценки фактора разделения колонны или числа теоретических тарелок, которому она эквивалентна при работе в отборном режиме. Лишь при  $\alpha - 1 \ll 1$ , когда можно принять, что  $\alpha - 1 \simeq \ln \alpha$ , имеем  $F_0 \simeq \alpha^{-n}$ ; в этом случае результаты расчетов по уравнению (3.137) будут близки к результатам расчетов по уравнению (3.100).

Точность соответствующих расчетных уравнений, полученных другими способами, определяется точностью принятых при выводе их соотношений (обычно эмпирических), характеризующих равновесие жидкость—пар. Для смесей, близких к идеальным, наиболее строгим, по-видимому, является способ Смокера [239], который может быть применен и для реальных разбавленных растворов. Суть метода состоит в преобразовании координат на диаграмме равновесия жидкость—пар с использованием координат точки пересечения рабочей линии и линии фазового равновесия, т. е. если решить совместно уравнения (3.6) и (3.116), то для координат точки пересечения получим

$$x_{\text{пер}} = \frac{p x_p}{1 - \alpha (1 - p)}, \quad (3.138)$$

$$y_{\text{пер}} = \frac{p x_p [1 - \alpha (1 - p)] - p x_p}{1 - p}. \quad (3.139)$$

Далее, вводя обозначения  $x' = x - x_{\text{пер}}$ ,  $y' = y - y_{\text{пер}}$ , не-



трудно показать, что

$$y' = \alpha x'. \quad (3.140)$$

Представим теперь, что слой насадки колонны представляет собой совокупность последовательно расположенных участков размером ВЭТГ. Тогда для  $i$ -й ВЭТГ выражение (3.140) запишется как

$$y'_i = \alpha x'_i, \quad (3.141)$$

а уравнение (3.81) — в виде

$$y'_i = x'_{i-1}/(1-p). \quad (3.142)$$

Подставляя (3.141) в (3.142), получаем

$$x'_i = x'_{i-1}/\alpha(1-p). \quad (3.143)$$

Из соотношения (3.143) будем иметь для первой теоретической тарелки ( $i = 1$ )

$$x'_1 = x'_0/\alpha(1-p). \quad (3.144)$$

Соответственно для второй ( $i = 2$ )

$$x'_2 = x'_1/\alpha(1-p) = x'_0/[\alpha(1-p)]^2, \quad (3.145)$$

для третьей ( $i = 3$ )

$$x'_3 = x'_2/\alpha(1-p) = x'_0/[\alpha(1-p)]^3 \quad (3.146)$$

и для  $n$ -й ( $i = n$ ) теоретической тарелки

$$x'_n = x'_0/[\alpha(1-p)]^n. \quad (3.147)$$

Поскольку

$$x'_n/x'_0 = \left[ x_n - \frac{px_p}{1-\alpha(1-p)} \right] / \left[ x_0 - \frac{px_p}{1-\alpha(1-p)} \right],$$

а  $x_p = x_n$ , то с учетом этого из соотношения (3.147) получаем

$$n = \frac{\lg [F^{-1}(1-\alpha\theta) + \theta]/(1-p)}{\lg [\alpha(1-p)]}. \quad (3.148)$$

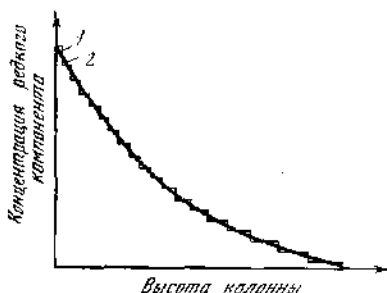
Легко видеть, что уравнение (3.148) представляет собой несколько видоизмененную форму уравнений (3.93) и (3.100), полученных другими способами; к аналогичному виду нетрудно привести и соответствующее уравнение, предложенное Н. М. Жаворонковым и Я. Д. Зельвенским [241]. Касаясь других известных в литературе способов расчета, следует заметить, что они или являются вариантами рассмотренных способов, или приводят к более приближенным зависимостям [232].

Так как уравнение (3.148) полностью идентично уравнениям (3.93) и (3.100), то представляет интерес проверка применимости

уравнений, выведенных для описания работы насадочных колонн, к тарельчатым колоннам. Опыты по разделению смеси *n*-гептан—метилциклогексан на колпачковой колонне показали, что с экспериментальными данными хорошо согласуется как уравнение (3.148), записанное в виде соотношения (3.101), так и уравнение (3.129) [247]. На основании теоретического анализа Е. М. Кузнецова и Г. М. Панченков [248] для оценки эффекта разделения в отборном режиме рекомендуют пользоваться уравнением (3.129). Однако при расчете необходимого для заданного разделения числа реальных тарелок с учетом их КПД в случае тарельчатых колонн некоторые преимущества имеет способ Смокера, усовершенствованный в работах [249—252].

РИС. 21. Распределение примеси по высоте ректификационной колонны

- 1 — для тарельчатой колонны,  
2 — для насадочной



Из изложенного следует, что наиболее строгие из уравнений, выведенных для тарельчатых колонн, справедливы и для насадочных колонн, если вместо теоретической тарелки оперировать величиной ВЭТТ. Действительно, как уже отмечалось выше, метод анализа с использованием понятия ВЭТТ приводит к удовлетворительным результатам, несмотря на то что в насадочных колоннах разделение по высоте колонны происходит непрерывно, а не скачками. На рис. 21 показано, что характерное для тарельчатой колонны скачкообразное изменение концентрации примеси от тарелки к тарелке может быть выражено через плавное изменение ее по высоте колонны. Очевидно, чем меньше коэффициент разделения смеси и КПД тарелки, тем меньше будет отличаться распределение примеси в тарельчатой колонне от распределения в насадочной колонне.

Разделительная способность ректификационной колонны в отборном режиме, как уже отмечалось, ниже, чем в безотборном, при соблюдении постоянства условий проведения процесса. Это различие будет определяться скоростью отбора продукта. Поэтому сравнение разделительной способности различных ректификационных колонн обычно проводят для безотборного режима их работы; 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 (3.76) и (3.120) следует

$$n \ln \alpha = k(\alpha - 1) z_w/L, \quad (3.149)$$

откуда

$$\text{ВЭТТ} = \frac{z_k}{n} = \frac{L \ln \alpha}{k(\alpha - 1)} = \frac{l \ln \alpha}{k(\alpha - 1)}. \quad (3.150)$$

Таким образом, высота, эквивалентная теоретической тарелке, возрастает с увеличением *нагрузки* колонны и уменьшается с увеличением  $k$ . Под нагрузкой колонны понимается величина скорости прохождения потока одной из фаз:  $L$  — нагрузка по жидкости,  $l$  — нагрузка по пару. 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, достаточно строгая теоретическая оценка величины  $k$  в настоящее время пока не представляется возможной ввиду сложности процесса межфазового массообмена, который зависит от характера движения потоков жидкости и пара между элементами насадки колонны, от величины поверхности контакта фаз, от свойств разделяемой смеси и т. д. [253—256]. На первый взгляд кажется, что для достижения большей величины константы массообмена достаточно использовать очень мелкую насадку. Однако с уменьшением размера элементов насадки увеличивается ее способность к захвату «неактивной» жидкости в пространстве между ними, вследствие чего условия межфазового массообмена будут ухудшаться. 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 изготовляется, 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, а также предложен ряд эмпирических уравнений для расчета величины ВЭТТ [257—262].

#### 5. ВЫСОТА ЕДИНИЦЫ ПЕРЕНОСА (ВЕП). ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ВЭТТ И ВЕП

Значительный интерес представляет метод расчета эффективности насадочной колонны, основанный на понятии *единицы переноса* [2, 263]. Под единицей переноса понимается такой участок ректифицирующей части колонны, для воображаемых концов ко-

того разница составов уходящего и поступающего потоков пара (жидкости) равна средней движущей силе процесса, т. е. при выражении движущей силы через концентрации в паровой фазе единица переноса будет характеризоваться соотношением

$$\Delta y = (y - y^*)_{\text{ср}}. \quad (3.151)$$

Высота такого участка колонны носит название *высоты единицы переноса* — ВЕП. 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* — ЧЕП, 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 (3.109) и с учетом (3.114) запишется в виде

$$l \, dy/dz = k (y - y^*), \quad (3.152)$$

или после разделения переменных

$$\frac{dy}{y - y^*} = \frac{dz}{h_e}, \quad (3.153)$$

где  $h_e = l/k$ . Интегрируя выражение (3.153) при граничных условиях

$$z = 0, \quad y = y_0, \quad z = z_K, \quad y = y_{z_K}, \quad (3.154)$$

получаем

$$n_e = \frac{z_K}{h_e} = \int_{y_0}^{y_{z_K}} \frac{dy}{y - y^*}. \quad (3.155)$$

Как видно из (3.155), величина  $h_e$  имеет размерность длины. Далее, поскольку из выражения (3.153) следует, что при  $\Delta z = h_e$ ,  $\Delta y = (y - y^*)_{\text{ср}}$ , то, согласно определению (см. уравнение (3.151)), величина  $h_e$  представляет собой ВЕП, а величина  $n_e$  — ЧЕП. Выражение вида (3.155) для расчета высоты колонны (насадки), требуемой для достижения заданной степени разделения, впервые было предложено К. Торманом [2]. Однако при конкретных расчетах автор необоснованно отождествил величину  $h_e$  с величиной ВЭТТ. Ясно, что при таком допущении ЧЕП колонны должно совпадать с ее ЧТТ; как было показано Т. Чилтоном и А. Кольтерном [263], в общем случае это не соответствует действительности.

Число единиц переноса, которым эквивалентна данная насадочная колонна, можно определить графическим [264, 265] или аналитическим [266, 267] интегрированием уравнения (3.155). В последнем случае уравнение (3.155) запишем в более удобном для пре-

образования виде. Из соотношений (3.109) и (3.114) следует, что

$$\frac{L}{l} \frac{dx}{dz} = \frac{k}{l} (y - y^*), \quad (3.156)$$

или, так как  $l = L(1 - p)$ ,

$$k_e dx/dz = (1 - p)(y - y^*). \quad (3.157)$$

Из выражений (3.155) и (3.157) имеем

$$n_e = \frac{1}{1 - p} \int_{x_0}^{x_K} \frac{dx}{y - y^*}. \quad (3.158)$$

Производя интегрирование в (3.158) с использованием соотношений (3.6) и (3.116) с учетом того, что  $x_p = x_{Kp}$ , получим

$$n_e = \frac{1}{(\alpha - 1)(1 - \alpha\theta)} \ln \frac{1 - \theta(\alpha - F)}{(1 - p)F}, \quad (3.159)$$

где  $F = x_p/x_0$  — фактор разделения в отборном режиме. Если подставить в соотношение (3.159) выражение (3.128) для  $F$ , то после некоторых преобразований будем иметь

$$n_e = -\ln F \theta / (\alpha - 1)(1 - p), \quad (3.160)$$

или с учетом (3.120)

$$n_e = kz_K/L(1 - p). \quad (3.161)$$

Из уравнения (3.161) следует, что чем больше скорость отбора продукта, тем больше ЧЭП требуется для достижения заданного разделения.

Как уже отмечалось, эффективность ректификационных колонн обычно сравнивается по их разделительной способности в безотборном режиме. В этом случае из выражения (3.150) с учетом того, что  $ВЭП = l/k$ , получим следующую взаимосвязь между ВЭТТ и ВЭП:

$$ВЭТТ = ВЭП \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1}. \quad (3.162)$$

При значениях  $\alpha$ , близких к единице, величины ВЭТТ и ВЭП будут по существу совпадать, однако при больших величинах коэффициента разделения ВЭТТ может существенно отличаться от ВЭП. В этом случае из уравнения (3.162) следует, что при одних и тех же условиях величина ВЭТТ колонны будет меньше величины ВЭП, т. е. одна теоретическая тарелка будет вызывать меньшее изменение концентрации, чем одна единица переноса.

Таким образом, в общем случае при одних и тех же условиях число единиц переноса будет отличаться от числа теоретических тарелок, которым эквивалентна данная колонна. В связи с этим интересно отметить тождественность уравнений (3.159) и (3.137), из которой следует, что рассмотренный выше способ Льюиса

[237] расчета эффективности насадочной колонны через ЧТТ представляет собой по существу способ расчета через ЧЭП. Это объясняется тем, что при выводе как соотношения (3.137), так и соотношения (3.159) использовались дифференциальные уравнения, характеризующие непрерывный характер контакта фаз в насадочной колонне, решение которых при одних и тех же допущениях приводит к одинаковым результатам.

Сравнение рассмотренных методов расчета эффективности насадочных колонн показывает, что метод расчета с использованием понятия «теоретическая тарелка» является формальным. В литературе предлагалось или изъять этот метод из расчетной практики, или же пользоваться им лишь при анализе работы тарельчатых колонн [268, 269]. Однако, поскольку этому понятию соответствует вполне определенный физический смысл, он наравне с понятием «единица переноса» широко используется при рассмотрении работы насадочных колонн. Следует заметить, что отсутствие удовлетворительных методов расчета константы массообмена [14], через которую выражаются величины ВЭТТ и ВЕП, вынуждает прибегать при оценке ЧЭП и ВЕП, так же как и при оценке ЧТТ и ВЭТТ, к экспериментальному определению раздельной способности колонны или к использованию соответствующих эмпирических уравнений [270].

## § 7. РЕКТИФИКАЦИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ КОЛОННАХ

Известно несколько конструкций пленочных колонн. В наиболее простой из них ректифицирующая часть представляет собой полую трубку [271—274]. В такой колонне жидкая фаза распределена в виде жидкой пленки, равномерно покрывающей внутренние стенки трубки; пленка образуется с помощью специального распределительного устройства, расположенного на входе в ректифицирующую часть. Образующийся за счет испарения стекающей жидкости в низу колонны пар поднимается противотоком вверх, занимая все свободное пространство трубки (рис. 22). 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 в первом приближении 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 ко-

лонн, в принципе должны быть справедливыми и для пленочных колонн.

Анализ работы пленочной колонны, ввиду того что поверхность раздела фаз при этом известна, позволяет в некоторых случаях оценивать ВЭТТ (или ВЕП) расчетным путем, не прибегая к экспериментальному определению фактора разделения [275—281]. С этой целью рассмотрим ректифицирующую часть пленочной колонны, представляющую собой полую цилиндрическую трубку, в которой противотоком движутся жидкий и паровой потоки (см. рис. 22). 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 ректифицирующей части как в паровой, так и в жидкой фазах, можно пренебречь; такое же пренебрежение делалось, в частности, и раньше, при анализе работы насадочной колонны.

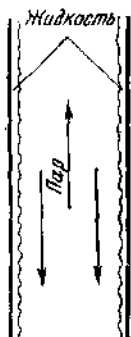


РИС. 22. Схема ректифицирующей части пленочной колонны

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 [275]

$$l_r \rho_l \frac{dy}{dz} = - \frac{D_l \rho_l}{r} \frac{\partial (r \frac{\partial y}{\partial r})}{\partial r}, \quad (3.163)$$

где  $r$  — координата по радиусу колонны;  $l_r$  — скорость пара в некоторой точке парового пространства, см/с;  $\rho_l$  — плотность пара, моль/см<sup>3</sup>;  $D_l$  — коэффициент диффузии примеси в паре, см<sup>2</sup>/с. Член, стоящий в левой части уравнения (3.163), 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 воображаемой оси парового потока 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 течения в трубе (закон Пуазейля), из которого следует, что

$$l_r = 2l (r_0^2 - r^2)/r_0^2, \quad (3.164)$$

где  $l$  — 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 можно принять, что  $dy/dz$  не зависит от  $r$  и, таким образом, в уравнении (3.163) можно перейти от частных производных к обыкновенным. Тогда из уравнения (3.163) с учетом соотношения (3.164) и принятых допущений следует

$$d \left( r \frac{dy}{dz} \right) = - \frac{2l}{D_1} \frac{dy}{dz} \left( \frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2} \right) r dr, \quad (3.165)$$

или после интегрирования

$$r \frac{dy}{dr} = \frac{2l}{D_1} \frac{dy}{dz} \left( \frac{r^4}{4r_0^2} - \frac{r^2}{2} \right) + \text{const.} \quad (3.166)$$

Константа интегрирования в выражении (3.166) равна нулю, так как при  $r = 0$   $dy/dr = 0$ . С учетом этого из (3.166) получаем

$$dy = \frac{2l}{D_1} \frac{dy}{dz} \left( \frac{r^3}{4r_0^2} - \frac{r}{2} \right) dz. \quad (3.167)$$

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 фазах незначительна:

$$\int_0^{r_0} l_r \rho_l (y - x) 2\pi r dr = 0. \quad (3.168)$$

В уравнении (3.168) сделано допущение о том, 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 (3.164) следует

$$\int_0^{r_0} (y - x) (r_0^2 r - r^3) dr = 0. \quad (3.169)$$

Проводя в (3.169) интегрирование по частям и зная, что-



$d(y - x) = dy$ , так как  $x$  не зависит от  $r$ , придем к уравнению

$$\frac{1}{4} r_0^4 (y - x)_{r=r_0} = \int_0^{r_0} \left( \frac{r_0^2 r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right) dy. \quad (3.170)$$

Подставив в выражение (3.170) соотношение (3.167), после преобразований будем иметь

$$(y - x)_{r=r_0} = - \frac{11}{48} \frac{l r_0^2}{D_l} \frac{dy}{dz}. \quad (3.171)$$

Если принять, что на границе раздела фаз имеет место равновесие между паром и жидкостью, т. е.  $y_{r=r_0}/x \approx \alpha$ , и что состав жидкости мало отличается от среднего состава пара в том же поперечном сечении колонны, то из соотношения (3.171) получим

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

или

$$\frac{dy}{y} = - \frac{48}{11} \frac{D_l (\alpha - 1)}{l r_0^2} dz. \quad (3.172)$$

Интегрируя выражение (3.172) при граничных условиях (3.155), имеем

$$\ln F_0 = - \frac{48}{11} \frac{D_l (\alpha - 1) z_K}{l r_0^2}, \quad (3.173)$$

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

Из сравнения уравнений (3.173) и (3.120) следует, что величина  $(48/11)(D_l/l r_0^2)$  играет роль константы массообмена. Эту величину легко 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 (3.173) нетрудно получить выражение для ВЭТТ пленочной колонны, которое в рассмотренном простейшем случае будет иметь вид

$$\text{ВЭТТ} = \frac{11}{48} \frac{l r_0^2}{D_l} \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1}. \quad (3.174)$$

Как следует из вывода уравнения (3.174), оно справедливо лишь тогда, когда градиент состава пара вдоль высоты колонны одинаков во всем заданном сечении парового пространства, что приближенно выполняется лишь в случае  $\alpha - 1 \ll 1$ . В этом случае

$\ln \alpha \simeq \alpha - 1$  и уравнение (3.174) упрощается до уравнения вида

$$\text{ВЭТТ} = \frac{11}{48} \frac{l_0^2}{D_l} \quad (3.175)$$

которое впервые было получено Дж. Вестхавером [275]. Для случая же, когда величина  $\alpha$  заметно отличается от единицы, выражение для ВЭТТ имеет более сложный вид [279]; так, при  $x \ll 1$  и  $y \ll 1$

$$\text{ВЭТТ} = \frac{11}{48} \frac{l_0^2}{D_l} \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1} e^\psi (1 - 0,236\psi - 0,0455\psi^2), \quad (3.176)$$

где  $\psi$  находится из трансцендентного уравнения

$$e^\psi = (\alpha\psi^2 - 2)/2(\psi - 1). \quad (3.177)$$

В работе [279] было показано, что результаты расчетов по уравнению (3.176) с использованием соотношения (3.177) хорошо согласуются с результатами ранее проведенных опытов [272].

Для расчета величины ВЭТТ в отборном режиме Дж. Вестхавер получил выражение, имеющее по сравнению с зависимостью (3.175) еще более приближенный характер. Этим, очевидно, объясняется его согласие с опытами лишь при очень малых скоростях отбора продукта [282]. Позднее попытка более строгого подхода к оценке влияния скорости отбора продукта на разделительную способность пленочной колонны была предпринята В. П. Пешковым [277, 278] с учетом конечной скорости диффузии в жидкой фазе. Однако принятые им упрощения при решении системы дифференциальных уравнений, описывающих диффузию в обеих фазах, позволили получить также лишь приближенное расчетное выражение, справедливое при небольших скоростях отбора [282].

Таким образом, величина ВЭТТ в пленочных колоннах в отдельных случаях может быть оценена расчетным путем. Как следует из приведенных уравнений, ВЭТТ пленочной колонны типа полой трубки с орошаемыми стенками существенно зависит от ее диаметра, и хороший эффект очистки следует ожидать лишь на колоннах малого диаметра, но при этом, разумеется, будет падать производительность. Аналогичные результаты получены [276] при рассмотрении работы так называемых щелевых колонн — пленочных колонн типа коаксиальных цилиндров. Ректификационная часть колонны этого типа представляет собой совокупность двух или нескольких аксиально расположенных трубок [283—286] или трубку с помещенным внутри нее стержнем [287—292] при определенной величине зазора (щели) между ними. В таких колоннах величина зазора играет ту же роль, что и величина радиуса в однотрубчатых пленочных колоннах.

С целью лучшего перемешивания паровой фазы в радиальном направлении внутренний цилиндр (трубка или стержень) иногда делают подвижным, чтобы он мог вращаться вокруг своей оси [293, 294]. В некоторых конструкциях пленочных колонн внутренний цилиндр заменен вращающимся спиралеобразным ленточным устройством или другим приспособлением, с помощью которого жидкая фаза в ходе процесса распределяется по высоте колонны в виде тонкой пленки [295, 296]. Для этой же цели используются колонны с ректифицирующей частью, состоящей из пучка параллельно расположенных полых трубок или пакета пластин, заключенных в общий цилиндр [297—300]. Поскольку перепад давлений пара между кубом и конденсатором в пленочных колоннах значительно ниже, чем в насадочных и тарельчатых, то первые обладают преимуществом при очистке веществ ректификацией под пониженным давлением [300—302].

В ходе процесса ректификации вдоль высоты колонны устанавливается градиент концентраций как в жидкой, так и в паровой фазах. Это приводит к возникновению обратной концентрационной диффузии. Наличие эффекта такой продольной молекулярной диффузии ухудшает степень разделения, в результате чего возрастает величина ВЭТТ. Особенно наглядный вид эта зависимость имеет применительно к однотрубчатой пленочной колонне в случае очистки вещества от примеси с малым значением  $\alpha$  [275]:

$$\text{ВЭТТ} = \frac{11}{48} \frac{I_0^2}{D_i} + \frac{D_i}{l} \quad (3.178)$$

Составляющая ВЭТТ, обусловленная продольной диффузией, при фактически применяемых скоростях парового потока обычно незначительна, и, как показали опыты [279], ею можно пренебречь. Однако существенную роль она может играть в случае нарушения структуры потоков фаз, что характерно для высоких скоростей жидкости и пара. При этом продольная диффузия может носить конвективный характер, что приводит к *продольному перемешиванию* фазового потока и, следовательно, к снижению разделительной способности колонны.

Эффективность пленочных колонн чаще выражают через ВЕП. Наиболее простое выражение для ВЕП легко получается из сравнения уравнений (3.174) и (3.162), из которого следует, что величина ВЕП определяется соотношением

$$\text{ВЕП} = \frac{11}{48} \frac{I_0^2}{D_i} \approx 0,229 \frac{I_0^2}{D_i} \quad (3.179)$$

т. е. совпадает с величиной ВЭТТ при  $\alpha - 1 \ll 1$ . Соответственно при учете эффекта продольного перемешивания выражение для ВЕП запишется в виде:

$$\text{ВЕП} = \text{ВЕП}_{\text{ог}} + \text{ВЕП}_{\text{д}}, \quad (3.180)$$

где  $ВЕП_{ov}$  — основная составляющая ВЕП, обусловленная межфазовым массообменом при лимитирующей роли диффузии в паровой фазе;  $ВЕП_{п}$  — составляющая, обусловленная продольным перемешиванием в паровом потоке. 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

$$ВЕП = ВЕП_{ov} + ВЕП_{п} + ВЕП_{н}, \quad (3.181)$$

где  $ВЕП_{н}$  — составляющая высоты единицы переноса, обусловленная поперечной неравномерностью массообменного устройства. 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 плечочного, так и насадочного и тарельчатого типов [272, 303—306]. Так, например, для однотрубчатой плечочной колонны исходя из допущения о постоянстве величины диффузионного критерия Нуссельта при ламинарном движении парового потока получено следующее выражение для  $ВЕП_{ov}$  [272]:

$$ВЕП_{ov} = 0,272 \frac{l r_0^2}{D_l} = 0,136 Re_v Pr_v, \quad (3.182)$$

где  $Re_v$ ,  $Pr_v$  — числа Рейнольдса и Прандтля соответственно для паровой фазы. Легко видеть, что выражение (3.182) очень близко к соотношению (3.179), наблюдается небольшое различие лишь в числовых коэффициентах. В то же время из выражения (3.182) следует, что величину  $ВЕП_{ov}$  нетрудно рассчитать, если для заданных условий процесса известны значения критериев Рейнольдса и Прандтля по паровой фазе.

В заключение следует заметить, что при использовании понятия ВЕП выше везде принималось, что скорость массообмена лимитируется скоростью диффузии компонентов в паре, или, как говорят, *диффузионным сопротивлением* паровой фазы. Однако в общем случае необходимо принимать во внимание и диффузионное сопротивление жидкой фазы, обусловленное скоростью диффузии компонентов в жидкости. Для определения соотношения диффузионных сопротивлений паровой и жидкой фаз обычно используется так называемая *двулучечная модель* [171], согласно которой в каждой из фаз вблизи границы их раздела имеется тонкая пленка, создающая основное сопротивление межфазовому

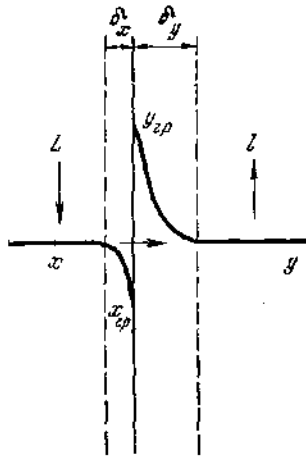


РИС. 23. Схема дуопленочной модели при противоточном движении фаз в системе жидкость—пар

$\delta_x, \delta_y$  — эффективная толщина диффузионного пограничного слоя в жидкой и паровой фазах соответственно;  $x_{гр}, y_{гр}$  — концентрация примеси на границе раздела фаз со стороны жидкости и пара соответственно

переходу вещества (рис. 23). Наличие такого сопротивления в обеих пленках обосновывается допущением о том, что их составы на границе раздела  $y_{гр}$  и  $x_{гр}$  отвечают состоянию подвижного равновесия, т. е. что  $y_{гр}/x_{гр} = \alpha$ . Следовательно, скорость межфазового перехода примесного компонента будет определяться скоростью его массопереноса от границы раздела внутрь пленки, состав которой меняется от  $x_{гр}$  до  $x$  со стороны жидкой фазы и от  $y_{гр}$  до  $y$  со стороны паровой фазы. Отсюда, выражая движущую силу этого процесса через разность концентраций примеси в основной массе фазы ( $x, y$ ) и на границе раздела ( $x_{гр}, y_{гр}$ ), соотношение для скорости массообмена можно записать в виде

$$v = k_{oy} (y - y^*) = k_{ox} (x^* - x) = \beta_x (x_{гр} - x) = \beta_y (y - y_{гр}), \quad (3.183)$$

где  $k_{oy}, k_{ox}$  — коэффициенты массообмена при выражении движущей силы процесса через разность текущей и равновесной концентраций в паровой и жидкой фазах соответственно;  $\beta_y, \beta_x$  — так называемые пленочные коэффициенты для пара и жидкости, которые могут быть выражены через соответствующие коэффициенты диффузии [14]. Взаимосвязь между коэффициентом массообмена, например,  $k_{oy}$  и пленочными коэффициентами  $\beta_y$  и  $\beta_x$  нетрудно установить следующим путем. Из выражения (3.183) с учетом принятого допущения, что  $x_{гр} = y_{гр}/\alpha$ , имеем

$$\frac{y - y_{гр}}{1/\beta_y} = \frac{x_{гр} - x}{1/\beta_x} = \frac{y_{гр}/\alpha - x}{1/\beta_x} = \frac{y_{гр} - \alpha x}{\alpha/\beta_x} = \frac{y_{гр} - y^*}{\alpha/\beta_x}, \quad (3.184)$$

откуда

$$y_{гр} = \frac{(\alpha/\beta_x) y + (1/\beta_y) y^*}{\alpha/\beta_x + 1/\beta_y}. \quad (3.185)$$

Подставляя (3.185) в левую часть выражения (3.184), получим

$$\frac{y - y_{гр}}{1/\beta_y} = \frac{y - y^*}{1/\beta_y + \alpha/\beta_x}. \quad (3.186)$$

Из сравнения (3.186) с (3.183) следует, что

$$1/k_{oy} = 1/\beta_y + \alpha/\beta_x. \quad (3.187)$$

Получаемая аналогичным образом взаимосвязь между  $k_{ox}$  и пленочными коэффициентами  $\beta_x$  и  $\beta_y$  имеет вид

$$1/k_{ox} = 1/\alpha\beta_y + 1/\beta_x. \quad (3.188)$$

Вводя в соответствии с обозначениями в уравнении (3.153) обозначения  $h_{oy} = l/k_{oy} = \text{ВЕП}_{oy}$  и  $h_{ox} = L/k_{ox} = \text{ВЕП}_{ox}$  из соотношений (3.187) и (3.188), будем иметь

$$\text{ВЕП}_{oy} = \frac{l}{\beta_y} + \alpha \frac{l}{L} \frac{L}{\beta_x} = \text{ВЕП}_y + \alpha \frac{l}{L} \text{ВЕП}_x, \quad (3.189)$$

$$\text{ВЕП}_{ox} = \frac{L}{\beta_x} + \frac{L}{\alpha l} \frac{l}{\beta_y} = \text{ВЕП}_x + \frac{L}{\alpha l} \text{ВЕП}_y, \quad (3.190)$$

или

$$\text{ВЕП}_{oy} = \alpha (l/L) \text{ВЕП}_{ox}, \quad (3.191)$$

где величины  $\text{ВЕП}_y = l/\beta_y$  и  $\text{ВЕП}_x = L/\beta_x$  носят название *частной высоты единицы переноса* по пару и жидкости соответственно. Таким образом, если известна величина  $\text{ВЕП}_{ox}$ , то с помощью соотношения (3.191) легко определить величину  $\text{ВЕП}_{oy}$ , и наоборот. Преимущественное использование  $\text{ВЕП}_{ox}$  или  $\text{ВЕП}_{oy}$  для расчета эффективности колонны не приводит к заметным ошибкам, если основное сопротивление массообмену сосредоточено в соответствующей фазе [307—309]. Для оценки вклада диффузионных сопротивлений каждой из фаз необходимо знание величин  $\text{ВЕП}_x$  и  $\text{ВЕП}_y$ , определение которых может быть произведено несколькими способами [310—315]. Относительное сопротивление массообмену удобно характеризовать отношением [307]

$$\eta_x = \text{ВЕП}_x / (\text{ВЕП}_x + \text{ВЕП}_y). \quad (3.192)$$

На основании проведенных опытов было установлено [307], что в пленочной колонне диффузионное сопротивление жидкой фазы незначительно ( $\eta_x = 0,03$ ) и им можно пренебречь, что, собственно, и было использовано выше при анализе работы колонн этого типа. Найдено также, что в насадочных колоннах значение  $\eta_x$  достигает величины 0,2 [309]. Это говорит о том, что основное сопротивление массообмену (80%) оказывает паровая фаза. Однако диффузионное сопротивление фаз зависит и от соотношения скоростей их потоков. Так, например, опытами по разделению смеси бензол—четырёххлористый углерод в насадочной колонне, запол-

ненной кольцами Рашига, было показано [308], что при  $U/L < 1$  сопротивление массообмену со стороны паровой фазы значительно выше, чем со стороны жидкой фазы, а при  $U/L > 1$  — наоборот.

Следует иметь также в виду, что диффузионное сопротивление зависит и от природы отделяемого компонента (примеси), поскольку значения пленочных коэффициентов  $\beta_x$  и  $\beta_y$ , входящих в выражения  $ВЕП_x$  и  $ВЕП_y$ , определяются значениями коэффициента диффузии этого компонента в соответствующей фазе [316—318]. Этим, очевидно, можно объяснить результаты опытов по очистке селена ректификацией в тарельчатых колоннах, полученные в работе [319]; показано, что при очистке селена от теллура основное сопротивление массообмену оказывает паровая фаза, а при очистке от серы диффузионное сопротивление обеих фаз примерно одинаково. Но, с другой стороны, диффузия и в жидкой, и в паровой фазах колонны в действительности часто не является молекулярной, вследствие чего величины  $ВЕП_x$  и  $ВЕП_y$  трудно оценить расчетным путем [320—324]. Поэтому в целом для определения лимитирующей стадии процесса массообмена в ректификационной колонне приходится прибегать к эксперименту.

## § 8. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

### 1. ПУСКОВОЙ ПЕРИОД

Разделительная способность ректификационной колонны, выражаемая через фактор разделения, не сразу достигает своего максимального значения при заданных условиях проведения процесса; фактор разделения зависит от времени работы колонны,

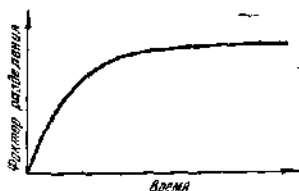


РИС. 24. Зависимость разделительной способности колонны от времени ее работы

асимптотически приближаясь к своему предельному значению (рис. 24).

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 лишь применительно к их работе в стационарном состоянии. В этих уравнениях под

значениями  $F_0$  и  $F$  следует понимать 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 близким к своему предельному значению. Это время называется *пусковым периодом* колонны или *временем достижения стационарного состояния*. Пусковой период зависит от высоты колонны, скоростей потоков фаз, коэффициента разделения для данной смеси и других параметров процесса ректификации. Необходимость оценки величин пускового периода колонны появилась по существу только в 1940-х годах в связи с применением ректификации и примыкающего к ней метода противоточного химического изотопного обмена для разделения изотопных смесей [325, 326]. Ввиду близости свойств изотопов для их разделения потребовались колонны с большим ЧТГ. 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 [327—335]. В результате были предложены уравнения, позволяющие достаточно точно вычислять величину пускового периода или зависимость фактора разделения от времени работы колонны.

Как уже отмечалось выше, уравнения, описывающие работу насадочных колонн в стационарном состоянии, применимы к колоннам тарельчатого и пленочного типов. Поэтому для 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 в самом первом приближении процесс накопления примеси в колонне в период ее нестационарной работы при безотборном режиме ( $L = l$ ) можно охарактеризовать следующим уравнением материального баланса [327]:

$$\int_0^t \tau dt = \int_0^{z_K} H_{жx} dz - \int_0^{z_K} H_{жx_0} dz, \quad (3.193)$$

где  $t$  — время работы колонны;  $\tau = L(x_0 - y_0)$  — скорость накопления примеси в колонне;  $H_{жx}$  — количество жидкости в единице объема насадки — «жидкостный захват» колонны, моль/см<sup>3</sup>. Член, стоящий в левой части уравнения (3.193), выражает количество



примеси, накопленное в колонне в период ее нестационарной работы за счет противоточного межфазового обмена. Члены, стоящие в правой части уравнения, выражают соответственно количества примеси, находящиеся 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 показано выше, соотношением вида (3.122). Если в первом приближении принять, что в течение пускового периода скорость переноса примеси по высоте колонны постоянна ( $L(x - y) \simeq L(x_0 - y_0)$ ) и что пар, покидающий колонну, находится в равновесии с поступающей в колонну жидкостью, т. е. что

$$x_0/y_0 = \alpha, \quad (3.194)$$

то, с учетом этих допущений и соотношения (3.122), из уравнения (3.193) будем иметь

$$L \frac{\alpha - 1}{\alpha} x_0 t = \int_0^{z_k} H_{жx_0} F^{z/z_k} dz - \int_0^{z_k} H_{жx_0} dz. \quad (3.195)$$

После интегрирования в правой части выражения (3.195) и последующих преобразований получим

$$t = \frac{H_{жz_k} \alpha (F_0 - 1 - \ln F_0)}{L(\alpha - 1) \ln F_0}. \quad (3.196)$$

Уравнение (3.196) является весьма приближенным, поскольку использованное при его выводе соотношение (3.194) 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 (3.196), будет заниженным. С другой стороны, уравнение (3.196), хотя и является приближенным, позволяет наглядно оценить влияние различных параметров процесса ректификации на пусковой период. Следует заметить, что аналогичное допущение, характеризуемое соотношением (3.194), было использовано и в некоторых других работах [328, 329, 334], посвященных анализу нестационарного процесса ректификации. Поэтому точность полученных в этих работах уравнений для оценки времени пускового периода невелика.

Из других подходов к решению рассматриваемой задачи следует отметить отличающийся большой наглядностью и удовлетворительной точностью метод, предложенный С. И. Бабковым и

Н. М. Жаворонковым [336] и полнее развитый позднее в работе [337]. Этот метод основан на использовании понятия ВЭТТ<sup>1</sup> и допущений, которые можно сформулировать следующим образом.

1. С начала процесса разделения концентрация примеси в контактирующих фазах в любом сечении колонны отличается от равновесной, и поэтому массообмен по всей высоте колонны начинается одновременно.

2. В ходе процесса содержание примеси в жидкой фазе на любой (теоретической) тарелке колонны изменяется начиная с исходного значения  $x_0$  и одновременно на всех тарелках достигает предельного значения, приближаясь асимптотически к соответствующей величине

$$x_1 = x_0\alpha, \dots, x_i = x_0\alpha^i, \dots, x_n = x_0\alpha^n. \quad (3.197)$$

Принятые допущения позволяют для решения задачи использовать принцип геометрического подобия нестационарного и стационарного профилей концентрации, согласно которому состав жидкости на тарелках колонны можно приближенно охарактеризовать соотношением

$$\frac{\bar{x}_1 - x_0}{x_1 - x_0} = \dots = \frac{\bar{x}_i - x_0}{x_i - x_0} = \dots = \frac{\bar{x}_n - x_0}{x_n - x_0}, \quad (3.198)$$

где  $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_n$  — мольная доля примеси в жидкости на соответствующих тарелках колонны в заданный момент времени пускового периода. Из соотношения (3.198) следует, что для  $i$ -й тарелки

$$\bar{x}_i = \frac{x_i - x_0}{x_1 - x_0} \bar{x}_1 + \left(1 - \frac{x_i - x_0}{x_1 - x_0}\right) x_0. \quad (3.199)$$

Подставляя (3.197) в (3.199), получим

$$\bar{x}_i = \frac{\alpha^i - 1}{\alpha - 1} \bar{x}_1 + \left(1 - \frac{\alpha^i - 1}{\alpha - 1}\right) x_0. \quad (3.200)$$

Аналогично из (3.198) и (3.197) нетрудно получить взаимосвязь между  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_n$ :

$$\bar{x}_1 = \frac{\alpha - 1}{\alpha^n - 1} \bar{x}_n + \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha^n - 1} - 1\right) x_0. \quad (3.201)$$

Применительно к безотборному режиму работы колонны уравнение ее материального баланса по изменению содержания примесного компонента со временем можно записать в виде

$$L(x_0 - \bar{y}_1) dt = H_T dx_1 + \dots + H_T d\bar{x}_i + \dots + H_T d\bar{x}_n, \quad (3.202)$$

<sup>1</sup> Вместо термина ВЭТТ (высота, эквивалентная теоретической тарелке) авторы пользуются термином ВЭТС (высота, эквивалентная теоретической ступени); это нельзя признать удачным ввиду возможной путаницы, поскольку термином ВЭТС в равной мере можно заменить и термин ВЕП (величина единицы переноса).

где  $H_T$  — «жидкостный захват» на участке колонны, соответствующем ВЭТТ;  $\tilde{y}_1$  — текущая концентрация примеси в паре, поднимающемся с первой тарелки. Поскольку из выражения (3.200) следует, что

$$d\tilde{x}_1 = \frac{\alpha^i - 1}{\alpha - 1} d\tilde{x}_1, \quad (3.203)$$

то, подставляя в уравнение (3.202) значения  $d\tilde{x}_i$  при  $i = 1, 2, \dots, n$ , будем иметь

$$L(x_0 - \tilde{y}_1) dt = H_T \left[ 1 + \dots + \frac{\alpha^i - 1}{\alpha - 1} + \dots + \frac{\alpha^n - 1}{\alpha - 1} \right] d\tilde{x}_1,$$

или

$$\int_0^t dt = \frac{H_T}{L(\alpha - 1)} [(\alpha + \dots + \alpha^i + \dots + \alpha^n) - n] \int_{x_0}^{\tilde{x}_1} \frac{d\tilde{x}_1}{x_0 - \tilde{y}_1}. \quad (3.204)$$

Принимая, что  $\tilde{y}_1 = \tilde{x}_1/\alpha$  и так как  $(\alpha + \dots + \alpha^i + \dots + \alpha^n) = \alpha(\alpha^n - 1)/(\alpha - 1)$ , из выражения (3.204) получим

$$t = \frac{H_T \alpha^2}{L(\alpha - 1)^2} \left[ \alpha^n - 1 - n \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right] \ln \frac{x_0(x - 1)}{\alpha x_0 - \tilde{x}_1},$$

или после небольших преобразований с учетом выражения (3.201)

$$t = \frac{H\alpha}{L(\alpha - 1)^2 \ln F_0} [(\alpha - 1) \ln F_0 - (F_0 - 1) \alpha \ln \alpha] \ln \left( 1 - \frac{\bar{F}_0 - 1}{F_0 - 1} \right), \quad (3.205)$$

где  $H = nH_T$  — полный «жидкостный захват» ректификационной части колонны;  $F_0 = x_n/x_0 = \alpha^n$  — фактор разделения колонны в стационарном состоянии;  $\bar{F}_0 = \tilde{x}_n/x_0$  — текущее значение фактора разделения. Как можно видеть, уравнение (3.205) существенно отличается от уравнения (3.196). Действительно, задавая в уравнении (3.205)  $\bar{F}_0 = F_0$ , мы получим, что стационарное состояние в колонне достигается лишь при  $t = \infty$ . Из уравнения (3.196) такого вывода не следует.

Как уже отмечалось, практически пусковой период работы колонны все же не является бесконечно большим, а заканчивается за некоторое конечное время. Время пускового периода обычно отождествляется со временем, за которое достигается определенное значение величины  $\varphi_t = (\bar{F}_0 - 1)/(F_0 - 1)$  (90–99%) [338], характеризующей собой *степень приближения к стационарному состоянию*. С использованием этого понятия уравнение (3.205) запишем в виде

$$t = t_0 \ln [1/(1 - \varphi_t)]. \quad (3.206)$$

Здесь  $t_0 = \frac{H\alpha}{L(\alpha - 1)^2 \ln F_0} [(F_0 - 1) \alpha \ln \alpha - (\alpha - 1) \ln F_0]$  — время

релаксации, т. е. время, по истечении которого степень приближения к стационарному состоянию становится равной величине  $(e - 1)/e$ , где  $e$  — основание натуральных логарифмов.

Нетрудно заметить, что выражение для  $t_0$  по существу идентично соотношению (3.196). Отсюда становится ясным, что это соотношение характеризует не время пускового периода, а лишь время релаксации. Таким образом, время релаксации можно рассматривать как время, которое потребовалось бы для достижения стационарного состояния в колонне, если бы скорость межфазового переноса примеси в ходе процесса не изменялась. Но так как скорость переноса примеси в колонне по мере приближения процесса к стационарному состоянию уменьшается, то в действительности имеет место уменьшение роста текущего значения фактора разделения колонны со временем. Особенно наглядно это выражается с помощью следующего соотношения, представляющего собой видоизмененную формулу уравнений (3.205) и (3.206):

$$F_0 = F_0 - (F_0 - 1) e^{-\rho_0 t}, \quad (3.207)$$

где  $\rho_0 = 1/t_0$ . Вид кривой, описываемой уравнением (3.207), приведен на рис. 24. Эту кривую при постоянстве параметров процесса ректификации можно назвать *кинетической кривой первичного выхода колонны к стационарному состоянию*. Из хода указанной кривой, т. е. из графика зависимости  $F_0 - t$ , построенного на основании результатов расчетов по уравнению (3.207) при заданных параметрах процесса, можно оценить время пускового периода.

Более строго пусковой период может быть рассчитан методом, основанным на решении системы дифференциальных уравнений, описывающих нестационарный межфазовый массообмен в насадочной колонне [235, 339—343]. Эти уравнения будут отличаться от уравнений (3.109) и (3.152), характеризующих стационарный массообмен в элементе объема колонны, лишь наличием членов, учитывающих изменения концентраций редкого компонента в жидкой и паровой фазах со временем. Исходную систему дифференциальных уравнений можно записать в виде [341]

$$\left. \begin{aligned} L \frac{\partial x}{\partial z} + H_{ж} \frac{\partial x}{\partial t} &= k(y - y^*) \\ - l \frac{\partial y}{\partial z} - h_{п} \frac{\partial y}{\partial t} &= -k(y - y^*) \end{aligned} \right\}, \quad (3.208)$$

или с учетом того, что примесь концентрируется в жидкой фазе, т. е. с учетом соотношения (3.7)

$$\left. \begin{aligned} L \frac{\partial x}{\partial z} + H_{ж} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{k}{\alpha} (x - \alpha y) &= 0 \\ l \frac{\partial y}{\partial z} - h_{п} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{k}{\alpha} (x - \alpha y) &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (3.209)$$

где  $h_n$  — количество пара в единице объема посадки — «паровой захват» колонны, моль/см<sup>3</sup>. Решая эту систему уравнений при условиях

$$\left. \begin{aligned} x(t, 0) &= x_0 \\ x(t, z_k) &= y(t, z_k) \\ x(0, z) &= x_0 \end{aligned} \right\} \quad (3.210)$$

операторным методом с допущением, что  $h_n \ll H_n$ , получим соотношение, выражающее зависимость фактора разделения от времени работы колонны [18, 341]. Применительно к безотборному режиму ( $L = l$ ) имеем

$$\hat{F}_0 = F_0 - C_1 e^{-\rho_1 t} - C_2 e^{-\rho_2 t}, \quad (3.211)$$

где  $\hat{F}_0$  — текущее значение фактора разделения;

$$C_1 = \frac{T_1 - T_3}{T_1 - T_2} (F_0 - 1); \quad C_2 = \frac{T_3 - T_2}{T_1 - T_2} (F_0 - 1); \quad \rho_1 = 1/T_1 T_\tau;$$

$$\rho_2 = 1/T_2 T_\tau; \quad T_\tau = H_n z_k / L; \quad T_{1,2} = \frac{f'(0) \pm \sqrt{[f'(0)]^2 - 2f(0)f''(0)}}{2f(0)};$$

$$T_3 = g'(0)/g(0).$$

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  $\alpha$ :

$$\left. \begin{aligned} f(0) &= \exp(-\kappa_0); \quad f'(0) = (g(0)/2)(1 + \gamma_0) - \kappa_0 g'(0); \\ f''(0) &= \frac{1}{4} \left\{ \frac{2g'(0)}{\gamma_0} \left[ 2\gamma_0 - \kappa \left( 1 - 3 \frac{\gamma_0^2}{\kappa_0^2} \right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + g(0) \left[ 1 - \frac{\gamma_0^2}{\kappa_0^2} (1 + \kappa_0) \right] + \frac{\gamma_0^2}{\kappa_0^2} \operatorname{ch} \kappa_0 \right\}; \\ g(0) &= \operatorname{sh} \kappa_0 / \kappa_0; \quad g'(0) = \frac{\kappa_0 \operatorname{ch} \kappa_0 - \operatorname{sh} \kappa_0}{\kappa_0^3} \frac{\gamma_0}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (3.212)$$

где

$$\kappa_0 = \ln F_0 / 2; \quad \gamma_0 = \frac{\ln F_0}{2} \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1}; \quad \operatorname{sh} \kappa_0 = \frac{e^{\kappa_0} - e^{-\kappa_0}}{2};$$

$$\operatorname{ch} \kappa_0 = \frac{e^{\kappa_0} + e^{-\kappa_0}}{2}.$$

Следует заметить, что точное решение системы уравнений (3.209) с граничными условиями (3.210) приводит к более сложному, чем уравнение (3.211), выражению, содержащему бесконечно большой ряд последовательно уменьшающихся по величине экспоненциальных членов [7, 235, 343]. Однако при расчетах на основе этого решения приходится сталкиваться со значительными трудно-

стями, для преодоления которых требуется применение ЭЦВМ. С учетом этого для практических расчетов более удобным является уравнение (3.211); как показала экспериментальная проверка, оно достаточно хорошо согласуется с результатами опытов [341, 343].

## 2. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОТБОРА ПРОДУКТА НА ПУСКОВОЙ ПЕРИОД

Если колонна с самого начала работает в отборном режиме при заданной степени отбора, 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 (3.211):

$$\hat{F} = F - C_1 e^{-\rho_1 t} - C_2 e^{-\rho_2 t}, \quad (3.213)$$

где  $F$  — предельное значение фактора разделения, и коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  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 [18, 342], а именно:

$$\left. \begin{aligned} f(0) &= \text{ch } \kappa_0 + \sigma g(0); & f'(0) &= \frac{g(0)}{2} (1 + \gamma_0) + \sigma g'(0); \\ f''(0) &= \frac{1}{4\kappa_0^2} [(\kappa_0^2 - \sigma - \gamma_0) g(0) + (\sigma + \gamma_0) \text{ch } \kappa_0] + \\ &+ \frac{\sigma \gamma_0^2}{2\kappa_0^2} \left[ g(0) + \frac{\kappa_0 \text{sh } \kappa_0 - 2 \text{ch } \kappa_0}{2} \right] + \frac{g'(0)}{2} \left[ \left(1 - \frac{\sigma}{\kappa_0^2}\right) \gamma_0 + 1 \right]; \\ g(0) &= \frac{\text{sh } \kappa_0}{\kappa_0}; & g'(0) &= \frac{\kappa_0 \text{ch } \kappa_0 - \text{sh } \kappa_0}{\kappa_0^3} \frac{\gamma_0}{2}, \end{aligned} \right\} (3.214)$$

где

$$\begin{aligned} \kappa_0 &= \frac{[\alpha - (1 - p)] \ln F_0}{2(\alpha - 1)(1 - p)}; & \gamma_0 &= \frac{[\alpha + (1 - p)] \ln k_0}{2(\alpha - 1)(1 - p)}; \\ \sigma &= \frac{[\alpha + (1 - 2\alpha)(1 - p)] \ln F_0}{2(\alpha - 1)(1 - p)}, \end{aligned}$$

а  $F$  выражается соотношением (3.129).

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. 25). Таким образом, в отборном режиме работы колонна фактически быстрее приходит к стационарному состоянию, разумеется, отличающемуся, как это можно видеть на рис. 25, от стационарного состояния в безотборном режиме. 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 (скорости потока питания, состава питания, скорости отбора продукта) в колонне, работающей в стационарном состоянии, приводит к изменению распределения концентраций по высоте ректифицирующей части вплоть до установления в колонне нового стационарного состояния [344—347]. Графическое изображение временной зависимости подобного изменения называется *кривой вторичного выхода колонны к стационарному состоянию*. Такие кривые в общем случае имеют S-образный вид (рис. 26), т. е. изменение одного из параметров процесса вверху колонны (при принятой схеме процесса) отражается на составах фаз в низу колонны лишь через некоторое время («время запаздывания»). Знание таких зависимостей необходимо для оценки происходящего при этом изменения степени чистоты получаемого продукта [348—351]. Непосредственный интерес зависимости такого рода представляют с точки зрения задачи управления технологическими процессами, в частности при рассмотрении ректификационной колонны как объекта автоматического регулирования [352—355]. Здесь задача управления процессом заключается в поддержании его в нужном, заданном режиме, несмотря на возможные изменения того или иного условия процесса, или, как говорят, при внесении соответствующего возмущения по данному параметру.

Расчет вторичных кинетических кривых в общем случае без использования ЭЦВМ крайне затруднителен. Однако в характерном для глубокой очистки веществ случае преобладающего содержания одного из компонентов в разделяемой смеси взаимосвязь возмущения и реакции колонны на это возмущение может быть получена и в аналитическом виде.

Наиболее простое аналитическое выражение для кривой вторичного выхода колонны получается в случае изменения состава поступающей на разделение смеси [341]. В этом случае можно принять, что предельное значение фактора разделения не изменяется в зависимости от изменения состава разделяемой смеси<sup>2</sup>. Поэтому вторичный выход колонны к стационарному состоянию при этом удобно характеризовать изменением концентрации примесного компонента в жидкости в нижней части колонны со временем.

Пусть состав поступающей на разделение смеси скачкообразно изменился после достижения в колонне стационарного состояния.

<sup>2</sup> Это, по-видимому, справедливо 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.

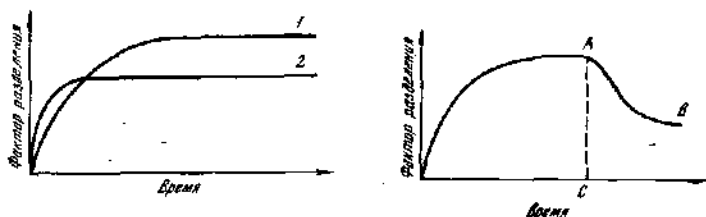


РИС. 25. Влияние отбора продукта на зависимость разделительной способности колонны от времени ее работы в безотборном (1) и отборном (2) режимах

РИС. 26. Кривая выхода колонны к стационарному состоянию при скачкообразном изменении состава питания

ОА — состав питания  $x_{01}$ ; АВ — состав питания  $x_{02}$ ; С — мгновенное изменение состава питания от  $x_{01}$  до  $x_{02}$

Через некоторое время изменится и состав жидкости в низу колонны до новой стационарной величины. Обозначим через  $\Delta x_{z_{K(c)}}$  изменение состава жидкости в низу колонны между двумя стационарными состояниями, а через  $\Delta x_0$  — изменение состава поступающей на разделение смеси. Решая систему уравнений (3.209), в которых переменные  $x$  и  $y$  заменены соответственно на приращения  $\Delta x$  и  $\Delta y$ , при граничных условиях

$$\left. \begin{aligned} \Delta x(t, 0) &= \Delta x_0 \\ \Delta x_{z_{K(c)}}(t) &= \Delta y_{z_{K(c)}}(t) \\ \Delta x(0, z) &= \Delta y(0, z) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.215)$$

операторным методом получим следующее уравнение для вторичной кинетической кривой [18, 340]:

$$\Delta x_{z_{K(c)}}(t) = \Delta x_{z_{K(c)}} \left[ 1 - C_1 \exp\left(-\frac{t - 0,5T_r}{T_1 T_r}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{t - 0,5T_r}{T_2 T_r}\right) \right], \quad (3.216)$$

где  $C_1 = T_1/(T_1 - T_2)$ ;  $C_2 = T_2/(T_1 - T_2)$ . Величины  $T_1, T_2, T_r$ , входящие в уравнение (3.216), имеют те же значения, что и в уравнениях (3.211) и (3.213) для безотборного и отборного режимов работы колонны соответственно. Необходимая для расчетов величина  $F_0$  в соответствии с принятым допущением о независимости разделительной способности от состава смеси выражается как

$$F_0 = \frac{x_{z_{K(1)}}}{x_{01}} = \frac{x_{z_{K(2)}}}{x_{02}} = \frac{\Delta x_{z_{K(c)}}}{\Delta x_0}. \quad (3.217)$$

Расчеты по уравнению (3.216) показывают, что кинетические кривые для вторичного выхода колонны к стационарному состоя-



нию в отборном режиме, так же как и кинетические кривые для первичного выхода колонны, имеют большую крутизну, чем в безотборном режиме. В работе [342] это было подтверждено экспериментально.

### § 9. ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЕ НА ГЛУБИНУ ОЧИСТКИ

Как выше было показано, в процессе массообмена в ректификационной колонне вдоль ее высоты в жидкой и паровой фазах устанавливается градиент концентраций, определяющий разделительную способность колонны. Достижимая при этом глубина очистки существенным образом зависит от таких гидродинамических характеристик процесса, как количества («захват») жидкости и пара и скорости их движения в колонне. При строгом рассмотрении задачи следует также учитывать явление обратной концентрационной диффузии, стремящейся выровнять состав фазы в продольном направлении. Однако имеющий при этом место эффект смешения по сравнению с эффектом разделения за счет межфазового массообмена обычно незначителен, и им можно пренебречь. Это допущение уже использовалось при выводе рассмотренных выше зависимостей, характеризующих работу ректификационных колонн. Иначе говоря, при анализе массообменного процесса в ректификационной колонне принималось, что движущийся по колонне поток жидкости или пара представляет собой поток *идеального вытеснения* («поршневой поток»), который в поперечном сечении имеет одинаковый состав — идеально перемешан. Реальный же поток может заметно отличаться от потока идеального вытеснения [356—359], хотя бы вследствие различной скорости перемещения отдельных его частей. Это явление уже рассматривалось при анализе работы пленочной колонны (см. уравнение (3.164)). Различие в скоростях, а следовательно, и в концентрациях отдельных частей потока, усиливаемое конвекцией [360—365], приводит к уменьшению градиента его среднего состава вдоль высоты ректификационной колонны, или, как говорят, к его *частичному продольному перемешиванию*. Движущая сила процесса массообмена при этом уменьшается, что в свою очередь обуславливает снижение разделительной способности колонны. Поэтому пренебрежение эффектом продольного перемешивания в колонном аппарате не всегда допустимо, поскольку это может приводить к существенным ошибкам в расчетах [366, 367].

Для описания явления продольного перемешивания в движущихся потоках предложено несколько моделей [368, 369], из которых наибольшее распространение получила *диффузионная модель* [370—374]. В основе этой модели лежит внешняя аналогия между явлением продольного перемешивания и упомянутым выше

явлением концентрационной (молекулярной) диффузии. Эта аналогия позволяет формально выразить скорость переноса вещества в движущемся потоке вследствие продольного перемешивания последнего с помощью известных уравнений диффузии (закон Фика), в которых коэффициент пропорциональности (коэффициент диффузии) в этом случае называют *коэффициентом продольного перемешивания*. Знание этой величины при известных значениях других параметров процесса позволяет оценить влияние продольного перемешивания на эффективность массообмена в разделительных аппаратах [375—381], в частности в тарельчатых [382—385], насадочных [386—389] и пленочных [275, 390] колоннах. К сожалению, предложенные в литературе методы решения указанной задачи даже в ее линейаризованном виде в большинстве случаев довольно сложны и мало пригодны для практических расчетов. Задача осложняется тем, что при общей ее постановке следует учитывать продольное перемешивание как в жидкой, так и в паровой фазах [391—393]. Так, проведенные с помощью ЭЦВМ соответствующие расчеты для насадочной ректификационной колонны показали [391], что негативный «вклад» продольного перемешивания в обеих фазах в межфазовый массообмен при определенных условиях может быть весьма значительным. Из результатов вычислений следует также, что при этом преобладающее влияние на разделительную способность колонны оказывает эффект продольного перемешивания в жидкой фазе. Принимая это во внимание применительно к анализу работы насадочной колонны и учитывая, что количество пара в колонне по сравнению с количеством жидкости мало, продольным перемешиванием в паровой фазе в первом приближении можно пренебречь. Отсюда с использованием диффузионной модели уравнения (3.115) и (3.116), описывающие работу насадочной колонны в стационарном состоянии, преобразуются к виду

$$L \frac{dx}{dz} - D_{ж(п)} H_{ж} \frac{d^2x}{dz^2} = k(y - \alpha x), \quad (3.218)$$

$$Lx - D_{ж(п)} H_{ж} \frac{dx}{dz} = ly + px_p(p), \quad (3.219)$$

или соответственно при переходе к безразмерной переменной  $\varphi = z/z_k$

$$\frac{dx}{d\varphi} - \frac{1}{Pe_{ж}} \frac{d^2x}{d\varphi^2} = \frac{kz_k}{L} (y - \alpha x), \quad (3.220)$$

$$x - \frac{1}{Pe_{ж}} \frac{dx}{d\varphi} = (1 - p)y + px_p(p), \quad (3.221)$$

где  $D_{ж(п)}$  — коэффициент продольного перемешивания в жидкой фазе;  $Pe_{ж} = Lz_k/D_{ж(п)}H_{ж} = v_{ж(п)}z_k/D_{ж(п)}$  — критерий Пекле для жидкой фазы (иногда этот критерий называют критерием Боден-

штейна и обозначают  $Vo$  [394—397]);  $v_{\text{лин}}$  — линейная скорость жидкого потока;  $x_{p(n)}$  — мольная доля примеси в отбираемом продукте при наличии эффекта продольного перемешивания в колонне. Подставляя значение  $y$  из выражения (3.221) в соотношение (3.220), получим

$$\frac{d^2x}{d\varphi^2} - b \frac{dx}{d\varphi} + cx = d, \quad (3.222)$$

где

$$b = \text{Pe}_{\text{ж}} + kz_{\text{ж}}/L(1-p), \quad c = \text{Pe}_{\text{ж}}(kz_{\text{ж}}/L(1-p))(1 - \alpha(1-p)), \quad d = \text{Pe}_{\text{ж}}(kz_{\text{ж}}/L(1-p))px_{p(n)}.$$

Общее решение уравнения (3.222) — неоднородного дифференциального уравнения второго порядка с постоянными коэффициентами — имеет вид [398]

$$x = c_1 \exp(\lambda_1 \varphi) + c_2 \exp(\lambda_2 \varphi) + d/c, \quad (3.223)$$

в котором

$$\lambda_{1,2} = (b/2) \pm \sqrt{(b/2)^2 - c}, \quad (3.224)$$

а коэффициенты  $c_1, c_2$  определяются из граничных условий при  $\varphi = 1$

$$x = x_{p(n)}, \quad dx/d\varphi|_{\varphi=1} = 0. \quad (3.225)$$

С учетом граничных условий (3.225) из (3.223) имеем

$$\left. \begin{aligned} c_1 \exp(\lambda_1) + c_2 \exp(\lambda_2) + d/c &= x_{p(n)} \\ c_1 \lambda_1 \exp(\lambda_1) + c_2 \lambda_2 \exp(\lambda_2) &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (3.226)$$

откуда

$$c_1 = \frac{(1-p)x_{p(n)}}{(1-\alpha\theta)(1-\lambda_1/\lambda_2)\exp(\lambda_1)}, \quad c_2 = \frac{(1-p)x_{p(n)}}{(1-\alpha\theta)(1-\lambda_2/\lambda_1)\exp(\lambda_2)}. \quad (3.227)$$

Подстановка (3.227) в соотношение (3.223) и использование условия  $x = x_0$  при  $\varphi = 0$  приводят к следующему выражению для фактора разделения колонны:

$$F_{(n)} = \frac{x_{p(n)}}{x_0} = \frac{1-\alpha\theta}{(1-p) \frac{[\lambda_1 \exp(-\lambda_2) - \lambda_2 \exp(-\lambda_1)]}{\lambda_1 - \lambda_2}}. \quad (3.228)$$

Для упрощения задачи при ориентировочных расчетах можно принять также, что в интересующем нас случае небольшого эффекта продольного перемешивания константа массообмена  $k$  не зависит от величины  $D_{\text{ж}(n)}$  (как, например, при выводе уравнения (3.128) принималось, что  $k$  не зависит от  $p$ ). Тогда из выражения (3.120) будем иметь, что  $kz_{\text{ж}}/L = -\ln F_0/(\alpha - 1)$ . С учетом этого

соотношение (3.224) запишется в виде

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[ \text{Pe}_{\text{ж}} - \frac{\ln F_0}{(\alpha - 1)(1 - p)} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left[ \text{Pe}_{\text{ж}} - \frac{\ln F_0}{(\alpha - 1)(1 - p)} \right]^2 - \text{Pe}_{\text{ж}} \frac{1 - \alpha\theta}{1 - p} \ln F_0} \right] \quad (3.229)$$

Численные расчеты по формуле (3.229) показывают, что для большинства практических случаев  $\lambda_1 \exp(-\lambda_2) \gg \lambda_2 \exp(-\lambda_1)$ , и поэтому выражение (3.228) может быть записано в более простом виде:

$$F_{(n)} \simeq \frac{1 - \alpha\theta}{(1 - p) [\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_2)] \exp(-\lambda_2) - \theta} \quad (3.230)$$

Уравнение вида (3.230) следует и из соответствующей зависимости, полученной в работе [14] несколько иным способом.

Нетрудно показать, что для безотборного режима работы колонны ( $p = 0$ ,  $F_{(n)} = F_{0(n)}$ ) соотношения (3.230) и (3.229) упрощаются и принимают вид

$$F_{0(n)} = (1 - \lambda_2/\lambda_1) \exp(\lambda_2) \quad (3.231)$$

и соответственно

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \text{Pe}_{\text{ж}} - \frac{\ln F_0}{\alpha - 1} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( \text{Pe}_{\text{ж}} - \frac{\ln F_0}{\alpha - 1} \right)^2 - \text{Pe}_{\text{ж}} \ln F_0} \quad (3.232)$$

Необходимая для расчетов по формуле (3.229) или (3.232) величина  $D_{\text{ж}(n)}$ , входящая в критерий  $\text{Pe}_{\text{ж}}$  и характеризующая интенсивность продольного перемешивания, находится опытным путем. Для этой цели на движущийся поток производится какое-либо возмущающее воздействие и одновременно анализируются вызванные этим воздействием последствия. В качестве возмущающего воздействия обычно используется ввод в поток специально подобранного химически инертного индикаторного вещества-трассера. Реакция на возмущение при этом определяется регистрацией изменения содержания трассера со временем в потоке на некотором заданном расстоянии от точки ввода этого трассера. Графическое изображение полученных таким образом экспериментальных данных носит название *выходной кривой*, или *кривой отклика*. В зависимости от характера воздействия (ступенчатое, импульсное и т. д.) кривая отклика имеет различный вид [368]. Для определения коэффициента продольного перемешивания наиболее часто используется способ импульсного ввода трассера [399—406]. Получаемая при этом кривая отклика по форме похожа на кривую нормального распределения Гаусса и особенно близка к последней при больших значениях диффузионного критерия  $\text{Pe}_{\text{ж}}$  [368, 407]. Однако при относительно небольших значениях  $\text{Pe}_{\text{ж}}$ , т. е. при значительном эффекте продольного перемешивания, кривая отклика заметно асимметрична и описывается более сложными

уравнениями [408], чем уравнение кривой нормального распределения. С помощью этих уравнений, исходя из экспериментально определенных значений концентрации трассера за некоторый промежуток времени, можно определить величину  $D_{ж(п)}$ . Правда, подобная процедура весьма трудоемка, поскольку при этом приходится прибегать к способу последовательного приближения или подбора подходящих значений  $D_{ж(п)}$  до совпадения экспериментальных и расчетных значений концентрации трассера. Эти трудности преодолены в известном методе Левеншиля и Смита [368, 371], в котором коэффициент продольного перемешивания находится из дисперсии распределения  $\sigma^2$ , характеризующей отклонение экспериментальных точек от их средних значений на полученной в опыте кривой отклика

$$\sigma^2 = \left(\frac{1}{t_E}\right)^2 \left\{ \frac{\sum_i y_{тр}(t_i) t_i^2 \Delta t_i}{\sum_i y_{тр}(t_i) \Delta t_i} - \left[ \frac{\sum_i y_{тр}(t_i) t_i \Delta t_i}{\sum_i y_{тр}(t_i) \Delta t_i} \right]^2 \right\}, \quad (3.233)$$

где  $y_{тр}(t_i)$  — концентрация трассера в отбираемой пробе в момент времени  $t_i$ ;  $\Delta t_i$  — промежуток времени между двумя последовательными отборами проб;  $t_E$  — время пребывания потока жидкости на участке колонны между точками ввода трассера и отбора пробы. Характер взаимосвязи  $\sigma^2$  с коэффициентом продольного перемешивания определяется граничными условиями, заданными при решении уравнения диффузии, используемого для описания продольного переноса вещества в движущемся потоке. Так, если трассер вводится в жидкую фазу ниже конденсатора колонны, а пробы на анализ отбираются выше куба, то влиянием концевых эффектов [409] при этом можно пренебречь, и для такой «открытой» системы взаимосвязь  $\sigma^2 - D_{ж(п)}$  имеет вид [371, 372]

$$\sigma^2 = 8 \left[ \frac{D_{ж(п)}}{v_{лин} z_1} \right]^2 + 2 \left[ \frac{D_{ж(п)}}{v_{лин}^2 z_1} \right], \quad (3.234)$$

или

$$D_{ж(п)} = (Lz_1/8H_{ж}) (\sqrt{8\sigma^2 + 1} - 1), \quad (3.235)$$

где  $z_1$  — расстояние между точкой введения трассера и точкой отбора проб жидкой фазы для анализа на содержание в них трассера. При других условиях осуществления процесса взаимосвязь между  $\sigma^2$  и  $D_{ж(п)}$  может быть более сложной [372]. Подробнее этот вопрос рассмотрен в главе 4.

Важное значение имеет и подбор индикаторного вещества-трассера. При введении трассера в исследуемую фазу он не должен за счет массообмена переходить в заметной степени в другую фазу, в противном случае это приведет к ошибкам в определении  $D_{ж(п)}$ , а следовательно, и  $Re_{ж}$ . Поскольку величина  $Re_{ж}$  в целом лимитируется гидродинамикой процесса, для ее оценки в лите-

ратуре предложен ряд критериальных уравнений [400, 410—413], составленных на основе опытных определений при различных условиях (скорость потоков фаз, диаметр колонны, тип и размер насадки и т. д.) преимущественно в системе вода—воздух. Хотя точность этих уравнений и невелика, тем не менее они позволяют приближенно определить величину  $Re_{ж}$ . Это, в свою очередь, дает возможность учесть влияние эффекта продольного перемешивания в ректификационной колонне на достигаемую глубину очистки.

### § 10. 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 какой-либо агрессивной, но более легко отделяемой примесью, содержащейся в очищаемом веществе [414—418]. К этим случаям, очевидно, можно отнести и случаи проникновения примеси из окружающей среды через стенки разделительного аппарата-колонны и самопроизвольного диспергирования конструкционных материалов при их контакте с очищаемым веществом в ходе процесса (см. § 3).

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. 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 [416]. Примем, 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  $v_{п}$  скорость поступления примеси в единицу объема колонны, то, пренебрегая эффектом продольного перемешивания, для отрезка колонны высотой  $\Delta z$  с единичным поперечным сечением будет справедливым следующее уравнение

баланса по примесному компоненту:

$$[L + v_n(z + \Delta z)](x + \Delta x) - (L + v_n z)x = (v + v_n)\Delta z. \quad (3.236)$$

Из уравнения (3.236) после перехода от приращений к дифференциалам, пренебрегая членом  $v_n dz dx$  как величиной второго порядка, получим

$$L \left(1 + \frac{v_n z}{L}\right) \frac{dx}{dz} = v + v_n(1 - x). \quad (3.237)$$

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

$$x = (1 - p)y + px_p + \frac{v_n z}{L}(1 - x) - \frac{v_n z_k}{L}[1 - y + p(y - x_p)]. \quad (3.238)$$

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 (3.237) и (3.238), имеем, с учетом соотношений (3.114) и (3.6):

$$L dx/dz = k(y - \alpha x) + v_n, \quad (3.239)$$

$$y = \frac{x - px_p + (v_n/L)(z_k - z)}{1 - p}. \quad (3.240)$$

### 1. ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ И БЕЗОТБОРНОМ РЕЖИМЕ

В случае безотборного режима ( $p = 0$ ) из соотношения (3.240) следует, что

$$y = x + \frac{v_n z_k}{L} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right). \quad (3.241)$$

Подставляя (3.241) в (3.239), приходим к линейному дифференциальному уравнению первого порядка

$$dx/dz + P_0 x = Q_0(z), \quad (3.242)$$

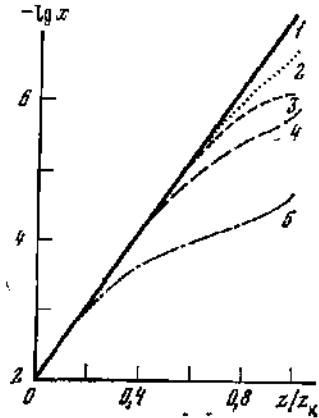
где  $P_0 = k(\alpha - 1)/L$ ,  $Q_0(z) = v_n [k(z_k - z) + L/L^2]$ . Решение уравнения (3.242) в общем виде записывается как [398]

$$x = \exp\left(-\int P_0 dz\right) \left[\int Q_0(z) \exp\left(\int P_0 dz\right) dz + A\right]. \quad (3.243)$$

Произведя в (3.243) интегрирование и определяя постоянную  $A$  из условия, что при  $z = 0$   $x = x_0$ , после некоторых преобразований с учетом соотношения (3.128) получаем выражение для рас-

РИС. 27. Распределение примеси по высоте колонны при наличии загрязняющего действия материала аппаратуры

1 — расчет по уравнению (3.122);  
 2, 4, 5 — расчет по уравнению (3.244) для значений  $\tau_{\text{п}}$   $10^{-11}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>·с соответственно;  
 3 — расчет по уравнению (3.244) для  $\tau_{\text{п}} = 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>·с при допущении, что  $y = x$  в любом сечении колонны



пределаения примеси по высоте колонны

$$x = x_0 F_0^{z/z_k} + \beta [(1 - \alpha / \ln F_0) (1 - F_0^{z/z_k}) - z/z_k], \quad (3.244)$$

где  $\beta = v_{\text{п}} z_k / L (\alpha - 1)$ . Если теперь подставить в (3.244)  $z = z_k$  и, следовательно,  $x = x_{z_k}$ , то получим выражение для фактора разделения

$$F_{01} = \left(1 - \frac{\beta}{x_0}\right) F_0 - \frac{\beta \alpha}{x_0 \ln F_0}, \quad (3.245)$$

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

Из сравнения уравнений (3.120) и (3.245), а также (3.121) и (3.244) 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.

Вопрос о влиянии внешних загрязнений на глубину очистки веществ методом ректификации был рассмотрен также и в работах [414, 415], в которых было предложено следующее уравнение для описания распределения примеси по высоте колонны:

$$x = x_0 \exp(-an) + (b_c/a_c)[1 - \exp(-an)], \quad (3.246)$$

где  $a_c = \ln \alpha$ ;  $b_c$  — константа;  $n$  — ЧТТ. Уравнение (3.246) отличается от уравнения (3.244) отсутствием в правой части члена  $\beta z/z_k$  (если отождествить величину  $b_c/a_c$  с величиной  $\beta (1 - \alpha / \ln F_0)$ ). Расхождение объясняется тем, что при выводе уравнения (3.246) было использовано допущение  $y = x$  в любом сечении колонны и при  $v_{\text{п}} \neq 0$ . Как видно из рис. 27, это допущение может существенно исказить результаты.

На рисунке 27 графически представлены результаты расчетов по уравнениям (3.122) и (3.244). При этом были использованы сле-



дующие величины:  $L = 10^{-3}$  моль/с·см<sup>2</sup>;  $z_k = 100$  см;  $x_0 = 10^{-2}$ ;  $F_0 = 10^{-5}$ ;  $\alpha = 2$ . 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 (3.240) в (3.239) приводит к дифференциальному уравнению, аналогичному уравнению (3.242):

$$dx/dz + P_p x = Q_p(z), \quad (3.247)$$

где

$$P_p = \frac{k[\alpha(1-p) - 1]}{L(1-p)}, \quad Q_p(z) = \frac{v_{II}(1-p) - kp\varepsilon_p + (kv_{II}/L)(z_k - z)}{L(1-p)}.$$

Решение уравнения (3.247) можно записать в виде отношения, подобного выражению (3.243); постоянная интегрирования полученного выражения будет определяться из того же граничного условия, что и при нахождении решения (3.243):  $x = x_0$  при  $z = 0$ . В результате получаем

$$x = x_0 m_\theta^{z/z_k} \left\{ \frac{x_p^\theta \ln F_0 + \beta [(\alpha - 1)(1 - p) - \ln F_0]}{(1 - p) \ln m_\theta} + \frac{\beta}{(1 - \alpha\theta) \ln m} \right\} \cdot (1 - m^{z/z_k}) - \frac{\beta}{1 - \alpha\theta} \frac{z}{z_k}, \quad (3.248)$$

где  $m_\theta = F_0^{(\alpha - \alpha\theta)/(1-p)}$ ,  $\theta = p/(\alpha - 1)$ . Уравнение (3.248) характеризует распределение примеси по высоте колонны, работающей в стационарном состоянии и отборном режиме.

Вводя в (3.248) условие, что  $x = x_p$  при  $z = z_k$ , после некоторых преобразований получим выражение для фактора разделения

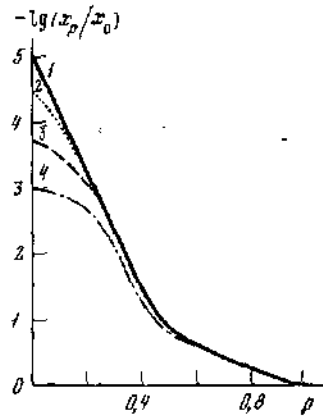
$$F_1 = F \left[ 1 - \frac{\beta}{x_0} \frac{\alpha(1-p)(m_\theta^{-1} - 1) + \ln m_\theta}{(1 - \alpha\theta) \ln m_\theta} \right], \quad (3.249)$$

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 (3.128)).

Рисунок 28 графически иллюстрирует влияние скорости отбора продукта на фактор разделения. Как можно видеть из рисунка, даже при небольших степенях отбора эффект загрязнения может быть существенным; при увеличении степени отбора он постепенно «затухает». Следовательно, загрязняющее действие

РИС. 28. Зависимость разделяющей способности колонны от степени отбора продукта при наличии загрязняющего действия материала аппаратуры

1 — расчет по уравнению (3.128);  
2, 3, 4 — расчет по уравнению (3.249) для значений  $v_{\text{н}}$   $10^{-11}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup> с соответственно



материала аппаратуры должно проявляться сильнее при малой скорости отбора продукта. В то же время применение высокоэффективных колонн, необходимых для глубокой очистки, требует небольших скоростей отбора продукта.

С помощью уравнений (3.244), (3.245), (3.248) и (3.249) можно оценить величину скорости вымывания примеси  $v_{\text{н}}$  из интересующего материала по результатам опытов, если известны значения  $F_0$ ,  $\alpha$ ,  $x_0$ .

### 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 (3.120) с учетом (3.76) запишем в следующем виде:

$$F_0 = \exp \left[ - \frac{k(\alpha - 1) z_{\text{к}}}{L} \right] = \alpha^{-n} = \exp \left[ - \frac{z_{\text{к}} \ln \alpha}{\text{ВЭТТ}} \right]. \quad (3.250)$$

Подставляя соотношение (3.250) в уравнение (3.245) и положив, что ВЭТТ — величина постоянная, получим следующее выражение для  $F_{01}$  при  $z_{\text{к}} \rightarrow \infty$ :

$$\lim_{z_{\text{к}} \rightarrow \infty} F_{01} = \frac{\text{ВЭТТ}}{\ln \alpha} \frac{v_{\text{н}} \alpha}{L(\alpha - 1) x_0}, \quad (3.251)$$

откуда

$$\lim_{z_{\text{к}} \rightarrow \infty} x_{z_{\text{к}}} = \frac{\text{ВЭТТ}}{\ln \alpha} \frac{v_{\text{н}} \alpha}{L(\alpha - 1)}. \quad (3.252)$$

Из выражения (3.252) 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  $v_{II}$  должна существовать оптимальная длина колонны, дальнейшее увеличение которой по существу не влияет на глубину очистки. Из выражения (3.252) также видно, что предельное значение концентрации примеси не зависит от ее исходного содержания в очищаемом веществе. Отсюда следует, что соотношение (3.252) будет характеризовать и тот случай, когда примесь в исходном веществе не содержится, а вносится в него только вследствие загрязняющего действия материала аппаратуры.

Для иллюстрации оценки влияния эффекта загрязнения воспользуемся данными опытов М. Грина и Дж. Кафалеса [419] по ректификационной очистке тетрахлорида германия от трихлорида мышьяка. Эти опыты были поставлены специально с целью проверки неожиданных на первый взгляд результатов, полученных несколько ранее Г. Ключи и Р. Чирнсайтом [420], которые установили, что при ректификации смеси  $\text{GeCl}_4\text{—AsCl}_3$  в насадочной колонне из стекла «пирекс» ее разделительная способность падала с уменьшением содержания  $\text{AsCl}_3$  в исходной смеси. Принимая, что это явление обусловлено эффектом вымывания примеси мышьяка из стекла, М. Грин и Дж. Кафалес для проверки своего допущения провели сравнительные опыты на двух насадочных колоннах одинаковой длины (60 см) и одинакового диаметра (2 см), но отличающихся материалом. Одна колонна, как и в опытах Г. Ключи и Р. Чирнсайта, была изготовлена из стекла «пирекс» (насадка — одновитковые кольца Фенске диаметром 0,3 см), а другая — из кварца (насадка — кольца Рашига  $0,3 \times 0,3$  см).

Рабочая смесь  $\text{GeCl}_4\text{—AsCl}_3$  готовилась введением в  $\text{GeCl}_4$  определенного количества  $^{74}\text{AsCl}_3$ , что позволяло наряду с определением общего состава проб осуществлять контроль также методом меченых атомов. Данные опытов, проведенных при одних и тех же условиях (безотборный режим, скорость орошения 3,42 моль/ч) представлены в табл. 1, из которой следует, что между значениями  $F_{01}$  и  $F_0$  для колонны из стекла «пирекс» наблюдается большое различие. Для объяснения этого различия авторы провели дополнительный эксперимент, заключающийся в том, что определенное количество  $\text{GeCl}_4$  с заданным содержанием  $\text{AsCl}_3$  ( $< 6,3 \cdot 10^{-8}$  мол. %) подвергалось в течение суток кипячению в экстракторе Сокулета, также изготовленном из стекла «пирекс». Проведенный по окончании эксперимента анализ находящегося в экстракторе тетрахлорида германия показал заметное увеличение в нем содержания  $\text{AsCl}_3$  ( $2,52 \cdot 10^{-7}$  мол. %). Отсюда следовал однозначный вывод: увеличение содержания мышьяка происходит в результате воздействия тетрахлорида германия на материал аппаратуры — стекло «пирекс».

Правда, природа эффекта вымывания при этом остается неясной: происходит ли частичное растворение стекла или протекает

Т а б л и ц а 1

Влияние загрязняющего действия материала аппаратуры при ректификационной очистке  $\text{GeCl}_4$  от  $\text{AsCl}_3$ 

Материал аппаратуры	Концентрация $\text{AsCl}_3$ , мол. доля		Фактор разделения $F_{01}^{-1}$	Фактор разделения $F_0^{-1}$ (по $^{67}\text{As}$ )
	низ колонны	верх колонны		
Стекло	$2,98 \cdot 10^{-7}$	$3,08 \cdot 10^{-8}$	9,7	$2 \cdot 10^4$
«спирекс»	$3,27 \cdot 10^{-7}$	$2,90 \cdot 10^{-8}$	11,3	$2 \cdot 10^4$
Кварц	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$6,30 \cdot 10^{-10*}$	260	300
	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$6,30 \cdot 10^{-10*}$	260	600

\* Нейтронно-активационный метод анализа (предел чувствительности).

химическая реакция между обычно находящимся в тетрахлориде германия небольшим количеством  $\text{HCl}$  и соединениями мышьяка (сульфиды, окислы и т. д.), входящими в состав стекла. Но в данном случае это не имеет принципиального значения. Из табл. 1 видно также, что вымывание мышьяка из кварца по сравнению со стеклом «спирекс» при условиях опытов незначительно, т. е. практически не происходит, вследствие чего использование кварца в качестве конструкционного материала является более предпочтительным. Таким образом, пренебрегая загрязняющим действием кварца (относительно мышьяка), для количественной оценки можно принять, что  $x_0 \approx 1,6 \cdot 10^{-6}$  мол. % (в табл. 1 представлены составы жидкой фазы в низу и в верху колонн, работающих в стационарном состоянии). Необходимая для расчетов величина коэффициента разделения  $\alpha$  системы  $\text{GeCl}_4$ — $\text{AsCl}_3$ , при малых концентрациях  $\text{AsCl}_3$  равная 2, взята из работы [421]. Подставляя приведенные данные в уравнение (3.245), получим, что из стенок и насадки колонны из «спирекса» трихлорид мышьяка вымывается со скоростью  $v_{\text{п}} = (3,6 \div 4,1) \cdot 10^{-13}$  моль/см<sup>2</sup>·с. Используя эти значения  $v_{\text{п}}$ , из уравнения (3.252) находим, что предельная концентрация примеси трихлорида мышьяка в тетрахлориде германия при ректификации в колонне из стекла «спирекс» не может быть меньше чем  $(1,4 \div 1,6) \cdot 10^{-6}$  мол. % независимо от размеров колонны. Так как в рассматриваемом примере загрязнение продукта мышьяком происходит за счет его вымывания из стеклянной аппаратуры, то следует ожидать наличия в продукте и примесей ряда других элементов, таких, как кремний, магний, железо, натрий, бор, кислород [422—426].

По указанной причине при ректификационной очистке серы на аналогичной колонне нельзя снизить содержание примеси кремния в сере более чем до  $(5 \div 7) \cdot 10^{-7}$  % [16]. При ректификации серы в алюминиевой колонне содержание алюминия в продук-

те будет не меньше чем  $(2 \div 8) \cdot 10^{-6} \%$ , а при ректификации серы в колонне из нержавеющей стали содержание железа, хрома и никеля не уменьшается ниже  $\sim 10^{-4} \%$ . Очистка цинка на ректификационной колонне из графита дала хорошие результаты в отношении примесей кадмия и свинца, но при этом наблюдалось загрязнение продукта примесью меди [427]; наличие в графите примеси меди, а также кальция и кремния было установлено и в работе [428]. Далеко не всегда в качестве конструкционного материала может быть использован и кварц. Так, при очистке цинка ректификацией в кварцевой колонне [427] происходило его загрязнение мышьяком (здесь процесс очистки происходит при значительно более высокой температуре, чем процесс очистки тетрахло-рида германия).

Получающийся по реакции восстановления тщательно очищенного трихлорсилана водородом особой чистоты кремний в процессе его очистки в аппаратуре из кварца загрязнялся фосфором [429]. Отсюда не требует объяснения факт, почему при хранении тетрахло-рида германия в кварцевой посуде в нем происходит увеличение содержания кремния [422]. Методом избирательного травления в отдельных сортах кварца были обнаружены [430] концентрирующиеся вдоль дислокаций в кристаллах кварца примеси магния, кальция, алюминия, калия, что делает непригодными эти сорта кварца при изготовлении аппаратуры для очистки полупроводниковых веществ.

Из изложенного ясно, что эффект загрязняющего действия материала аппаратуры (эффект «стенки» [431, 432]) является одной из причин несоответствия теоретических возможностей ректификации и получаемых на практике результатов. Действительно, анализ работ, посвященных применению ректификации для глубокой очистки веществ, показывает, что содержание примесей в продукте редко бывает ниже  $10^{-5}$ — $10^{-6} \%$ , что далеко отстоит от предельных возможностей этого метода, характеризуемых, в частности, уравнением (3.121). Отсюда следует, что к материалу ректификационных колонн должны предъявляться жесткие требования.

В работах [422, 433, 434] на основании изучения коррозионной стойкости различных веществ (стекло, кварц, графит, фарфор, нержавеющая сталь марки 1X18H9T, различные фторопласты, полиэтилен, винилпласт, эмаль кислотостойкая, резина из нитрильного каучука, резина из фторокаучука) в качестве материала с наименьшим эффектом загрязняющего действия рекомендуется фторопласт различных марок (4, 3М 4Д, 40). Однако использование фторопласта ограничено сравнительно узкой температурной областью. Кроме того, при изготовлении из фторопласта раздельной аппаратуры необходимо учитывать его термическое расширение. Правда, последнее ограничение в некоторой степени можно обойти путем изготовления насадочных колонн. В качест-

ве материала аппаратуры для проведения процесса глубокой очистки используются также некоторые металлы и их сплавы (никель, тантал и т. д.), когда примеси этих металлов не лимитируют свойства очищаемого вещества. Все большее применение на практике находит высокочистый кварц.

Таким образом, хотя выбор подходящих конструкционных материалов для проведения тех или иных технологических процессов представляет собой основную задачу материаловедения в целом, особенную остроту этот вопрос приобретает при решении проблемы получения веществ высокой чистоты [433—443].

Интерес представляет совместный учет рассмотренных выше явлений, протекающих в ректификационной колонне и приводящих к снижению глубины очистки, — загрязнения, обусловленного поступлением примеси из материала аппаратуры, и продольного перемешивания жидкой фазы. Этот вопрос был рассмотрен в работах [14, 444, 445], в которых поставленная задача решалась, как и при использовании модели идеального вытеснения [416], применительно к случаю поступления примеси из материала аппаратуры с постоянной скоростью. С учетом последнего и эффекта продольного перемешивания жидкой фазы в ректификационной колонне на основании уравнений вида (3.218) и (3.237) при условии, что  $v_{\text{ж}} \ll L$ , можно записать [14]

$$\frac{d^2x}{d\varphi^2} - \text{Pe}_{\text{ж}} \frac{dx}{d\varphi} - \frac{k_{\text{ж}}}{L} \text{Pe}_{\text{ж}} (y^* - y) - \text{Pe}_{\text{ж}} \frac{v_{\text{п}^{\text{ж}}}}{L} (1 - x) = 0. \quad (3.253)$$

За счет продольного перемешивания концентрация примеси в жидкой фазе увеличивается, в результате чего, по мнению авторов, зависимость, характеризующая равновесие между паровой и жидкой фазами, будет иметь вид

$$y^* = \alpha (x + \Delta x), \quad (3.254)$$

где  $\Delta x = (1/\text{Pe}_{\text{ж}}) dx/d\varphi$ . Отсюда исходя из зависимости (3.254) и уравнения рабочей линии (3.240) нетрудно получить выражение для движущей силы процесса ректификации при наличии эффектов загрязнения и продольного перемешивания:

$$y^* - y = \frac{x[(\alpha - 1)p - 1]}{1 - p} + \frac{\alpha}{\text{Pe}_{\text{ж}}} \frac{dx}{d\varphi} - \frac{v_{\text{п}^{\text{ж}}}}{L(1 - p)} (1 - \varphi) + \frac{px_p}{1 - p}. \quad (3.255)$$

Выражение (3.255) является приближенным ввиду приближенного характера использованных при его выводе уравнения рабочей линии (3.240) и соотношения (3.254). Так, в уравнении рабочей линии (3.240) не учтен эффект продольного перемешивания. В соотношении (3.254) величина  $x$  означает концентрацию примеси в жидкой фазе в сечении  $\varphi$  в отсутствие эффекта продольного перемешивания, влияние продольного перемешивания здесь выра-

жается членом  $\Delta x$ . В то же время в дальнейших преобразованиях принимается, что  $x$  зависит от эффекта продольного перемешивания. Тем не менее выражение (3.255), пусть хоть и не строго, но достаточно наглядно отражает обобщенную зависимость движущей силы процесса от интенсивности продольного перемешивания и загрязнения материалом аппаратуры в процессе ректификации.

Подставляя выражение (3.255) в (3.253) и решая полученное уравнение при граничных условиях (3.225), авторы указанных работ [14, 444, 445] получили расчетные формулы для описания распределения примеси по высоте колонны и оценки ее разделительной способности. Из результатов проведенных ими соответствующих расчетов следует, что одновременное протекание обоих рассматриваемых явлений в процессе ректификации должно приводить к большему снижению глубины очистки, чем при протекании каждого из указанных явлений в отдельности. Установлено, что наличие эффекта продольного перемешивания обуславливает увеличение оптимальной высоты колонны для достижения концентрации примеси в продукте, близкой к предельной, по сравнению с оптимальной высотой колонны при наличии лишь одного эффекта загрязнения. Снижение глубины очистки следует ожидать и при малых скоростях потока жидкой фазы. Причем, хотя влияние обоих эффектов в этом случае возрастает, относительный негативный вклад эффекта продольного перемешивания при этом становится более значительным.

Сравнение полученных результатов с результатами работы [416] показывает аналогичную рассматриваемых зависимостей в условиях идеального вытеснения и продольного перемешивания жидкой фазы. Однако в условиях продольного перемешивания влияние загрязняющего действия материала аппаратуры оказывается менее значительным, чем в условиях идеального вытеснения (для заданного значения  $u_{\text{п}}$ ).

## § 11. ХЕМОРЕКТИФИКАЦИЯ

### 1. ОЦЕНКА ГЛУБИНЫ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕРМОНЕСТОЙКИХ ВЕЩЕСТВ

Приведенные выше соотношения, очевидно, должны быть справедливы и в том случае, когда примесь проникает из внешней среды через стенки колонны или образуется в результате протекания в течение процесса ректификации той или иной химической реакции [446], например реакции термического разложения очищаемого вещества [300, 447—449]. 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 [450].

В общем случае для осуществления процесса глубокой очистки термонестойких веществ требуются методы, исключающие 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 его температуре кипения невелика, то для его очистки может быть применена и ректификация, особенно если другие методы малоэффективны, требуют больших затрат или вообще неприменимы, тем более что температура кипения очищаемого вещества, а следовательно, и температура процесса очистки могут быть снижены путем уменьшения давления в колонне.

Применительно к поставленной задаче рассмотрим ректификационную колонну, работающую в стационарном состоянии [450]. Пусть в процессе ректификации очищаемое вещество А частично разлагается на вещества В, С, . . . и т. д. по реакции



где  $\nu_1 = \nu_B/\nu_A$ ;  $\nu_2 = \nu_C/\nu_A$ ;  $\nu_A, \nu_B, \nu_C$  — 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 (3.256) в следующем виде:



Тогда скорость реакции распада очищаемого вещества при предположении, что скорость обратной реакции незначительна, выразится уравнением

$$d\bar{H}_A/dt = -k_1 \bar{H}_A, \quad (3.258)$$

где  $\bar{H}_A$  — концентрация компонента А в жидкой фазе в данном элементе объема колонны (моль/см<sup>3</sup>) в некоторый момент времени;  $k_1$  — константа скорости прямой реакции. В соответствии с (3.258) скорость образования примеси В (скорость поступления примеси в разделяемую смесь) может быть выражена соотношением

$$\nu_1 k_1 \bar{H}_A = \nu_1 k_1 H_{ж} (1 - \kappa_A)(1 - x), \quad (3.259)$$

где  $\kappa_A$  — 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  $\kappa \ll 1$ . С учетом изложенных выше 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

$$L \, dx/dz = k(y - \alpha x) + v_1 k_1 H_{ж} \quad (3.260)$$

и

$$Lx + v_1 k_1 H_{ж} (z_k - z) = L(1 - p)y + Lp x_p. \quad (3.261)$$

Решая дифференциальное уравнение (3.260) после подстановки в него соотношения (3.261) методом, изложенным в предыдущем параграфе, с использованием принятых обозначений, получим выражения для фактора разделения применительно к безотборному и отборному режимам соответственно:

$$F_{01} = \left[ 1 - \frac{v_1 k_1 T_r}{(\alpha - 1) x_0} \right] F_0 - \frac{v_1 k_1 T_r \alpha}{(\alpha - 1) x_0 \ln F_0} (1 - F_0) \quad (3.262)$$

и

$$F_1 = F \left[ 1 - \frac{v_1 k_1 T_r}{(\alpha - 1) x_0} \frac{\alpha(1 - p)(m^{-1} - 1) + \ln m}{(1 - \alpha\theta) \ln m} \right], \quad (3.263)$$

где  $T_r = H_{ж} z_k / L$  — полное время прохождения потока жидкости через колонну.

Сравнивая уравнения (3.262) и (3.263) с соответствующими уравнениями (3.245) и (3.249), 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. Нетрудно видеть, что сюда же следует отнести и важный для практики глубокой очистки веществ случай загрязнения продукта примесью, образующейся вследствие химической коррозии стенок и контактного устройства ректификационной колонны. Правда, понятие коррозии в этом случае приобретает несколько иной смысл, поскольку заметного разрушения материала колонны здесь не наблюдается даже в течение длительного времени ее эксплуатации, что обусловлено микроскопическим количеством образующейся примеси. Практически здесь даже трудно провести различие между этим случаем и рассмотренным выше случаем вымывания примеси из материала аппаратуры. Однако

при установленном факте, что ректификация сопровождается теми или иными химическими превращениями, появляется возможность расчета такого процесса *хеморектификации* [451—453] исходя из заданных величин констант скоростей соответствующих химических реакций.

Таким образом, для описания распределения примеси по высоте колонны в случае ректификации, сопровождающейся частичным термораспадом очищаемого вещества, могут быть использованы уравнения вида (3.244) и (3.248), если принять, что  $v_p = v_r k_1 H_{ж}$ . Это в полной мере относится и к уравнениям вида (3.251) и (3.252) при использовании их в рассматриваемом случае для оценки предельной глубины очистки в заданных условиях. Данный вывод был подтвержден результатами опытов [454, 455] по очистке четыреххлористого ванадия от примеси хлора, которая образуется и поступает в  $VCl_4$  вследствие его частичного разложения в процессе ректификации. Опыты проводились в безотборном режиме на стеклянной насадочной колонне с высотой ректификарующей части 200 см и диаметром 1,6 см (насадка — кварцевые кольца Фенекс диаметром 0,4 см;  $L = 2,1 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>2</sup>·с;  $H_{ж} = 7,3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>2</sup>;  $x_0 = 1$  мол. %  $Cl_2$ ;  $F_0 = 10^{-6}$ ) при различных температурах с целью выбора оптимального режима. В работе был использован температурный интервал 40—150° С, который соответствовал интервалу давлений пара в колонне 15—760 торр. Выбор заданного интервала температур объясняется тем, что при температурах выше 150° С степень разложения  $VCl_4$  резко возрастает [456, 457], вследствие чего очистка  $VCl_4$  ректификацией становится нецелесообразной. При температурах же ниже 40° С ректификация, как показал опыт, является малоэффективной из-за низкого давления пара в колонне (менее 15 торр), хотя степень разложения  $VCl_4$  при этом незначительна. Для каждой заданной температуры, при которой проводился опыт, была определена константа скорости  $k_1$  протекающей реакции термораспада и статистическим методом [458] был рассчитан коэффициент разделения  $\alpha$ . Было найдено, что значения  $\alpha$  для заданного температурного интервала описываются формулой  $\lg \alpha = -0,50 - 930,2/T$ . Полученные данные использовались для количественной интерпретации результатов опытов; показано, что уравнение (3.244) хорошо описывает определенное экспериментально распределение примеси по высоте колонны.

С помощью соотношения (3.262) при условии  $z_R \rightarrow \infty$  нетрудно оценить предельную концентрацию примеси в продукте для заданного интервала температур проведения процесса очистки:

$T, ^\circ C$	150	80	40
$k_1, \text{мин}^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$\lim_{z_R \rightarrow \infty} x_{z_R}, \text{ мол. \%}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$

Таким образом, для очистки склонных к термораспаду веществ методом ректификации в ряде случаев можно пользоваться, но при относительно невысоких температурах процесса, что обычно достигается понижением давления в колонне или проведением процесса в атмосфере инертного газа [459—462]. Так, из результатов рассмотренной работы [454] вытекает, что очистку четыреххлористого ванадия ректификацией следует проводить при температурах не выше  $80^{\circ}\text{C}$ , но и не ниже  $40^{\circ}\text{C}$ . Из данных работ [448, 453] следует, что оптимальной температурой процесса ректификационной очистки тетрабутилолова является температура  $\sim 180^{\circ}\text{C}$ , соответствующая давлению пара в колонне 40 торр; циркуляция паровой фазы проводилась в атмосфере аргона.

Заметный термораспад очищаемого вещества в ректификационной колонне может происходить и при пониженных давлениях в результате длительного пребывания вещества в зоне высоких температур или наличия в нем примесей, инициирующих химические превращения [463, 464]. В частности, как показали результаты исследования по очистке полипропиленгликоля вакуумной дистилляцией [463] при проведении процесса в стеклянной аппаратуре, особенно в присутствии в стекле примесей серебра, меди, алюминия, он частично подвергается термическому разложению, а также полимеризации. Особенно часто с подобными явлениями приходится сталкиваться при очистке мономеров [465—468].

Для предотвращения указанных химических превращений в колонну обычно вводят небольшое количество специально подобранного вещества-стабилизатора, которое, разумеется, само по себе не должно быть источником загрязняющей примеси, лимитирующей заданные свойства продукта. Так, например, ректификационную очистку бутилакрилата предложено [469] проводить в насадочной колонне при давлении 120 торр в присутствии хлористой меди, равномерно распределенной по насадке; в результате был получен продукт с содержанием примесей органических веществ  $\sim 6 \cdot 10^{-3}$  мол. %.

## 2. РЕКТИФИКАЦИЯ С ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

Помимо реакций термораспада, процесс ректификации может сопровождаться химическими реакциями и другого типа [468—477]. К последним, в частности, относятся и реакции изомеризации, которые иногда имеют место при ректификационной очистке органических веществ [478—480]. Если образующийся изомер является нежелательной примесью, то задача оценки влияния имеющего при этом место эффекта загрязнения совершенно аналогична задаче оценки влияния эффекта загрязнения при термораспаде. Правда, при этом следует иметь в виду, что реакция изомеризации является обычно обратимой, тогда как в большинстве слу-

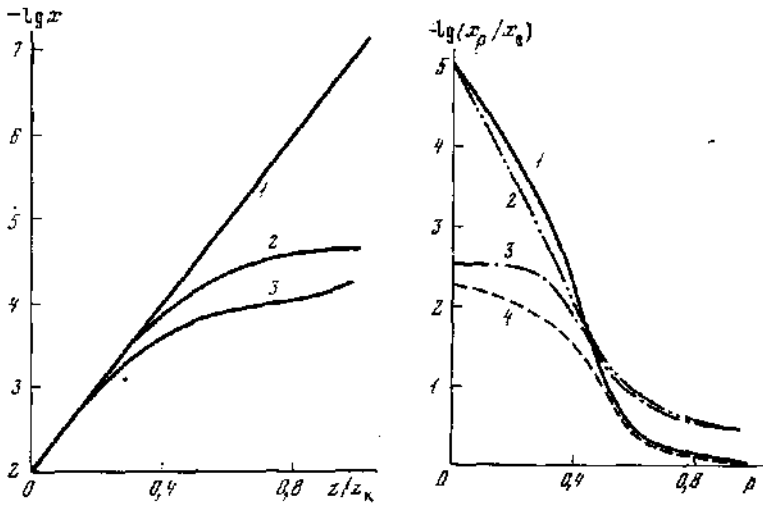


РИС. 29. Распределение примеси по высоте хеморектификационной колонны  $F_0 = 10^{-6}$ ;  $x_0 = 10^{-2}$ ;  $\alpha = 2$ ;  $T_r = 0,1$  ч;  $k_2 = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ;  $v_1 = 1$ ; 1 — расчет по уравнению (3.122); 2 — расчет по [481]; 3 — расчет по уравнению (3.244)

РИС. 30. Зависимость разделительной способности хеморектификационной колонны от степени роста отбора продукта

$F_0 = 10^{-6}$ ;  $x_0 = 10^{-2}$ ;  $\alpha = 2$ ;  $T_r = 0,1$  ч;  $v_1 = 1$ ; 1 — расчет по уравнению (3.128); 2 — расчет по [481] при  $k_1 = 0$ ; 3 — расчет по [481] при  $k_1 = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ; 4 — расчет по уравнению (3.263) при  $k_1 = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$

чаев реакцию термораспада можно считать практически необратимой. Процесс ректификации, сопровождающийся частичной изомеризацией основного вещества, рассмотрен в работе [481]. Влияние химической реакции при этом учитывалось введением соответствующего дополнительного члена, характеризующего рассматриваемое химическое превращение, в ранее предложенное уравнение [4, 129, 330] для расчета разделительной способности ректификационной колонны в зависимости от скорости отбора продукта. Однако, поскольку такой математический прием не является достаточно обоснованным, не следует ожидать большой точности в расчетах по полученным в работе [481] конечным соотношениям для оценки эффекта разделения в ректификационной колонне при наличии указанного химического превращения. Это, по-видимому, и является одной из причин заметного различия (рис. 29, 30) результатов расчетов по соотношениям (3.244) и (3.259) и по соответствующим зависимостям, полученным в работе [481]. Если же продукт реакции изомеризации является целевым (например, примесный изомер превращается в основной изомер), то ясно, что в этом случае протекание химической реакции способствует повышению глубины очистки вещества; этот

случай подробно рассмотрен в работах [482—487]. Сочетание такого направленного химического превращения с ректификацией позволяет варьировать смещение равновесия в протекающей реакции и вследствие этого достичь существенного повышения чистоты целевого продукта и большей полноты его выделения [470—476]. Для повышения глубины очистки вещества, особенно от примеси, близкой по свойствам к основному компоненту, прибегают также к переводу примеси в такое соединение, которое в процессе хеморектификации можно было бы с достаточной полнотой отделить от очищаемого вещества [477—479].

Иногда процесс хеморектификации осуществляется и по раздельной схеме. По этой схеме химическое превращение протекает в отдельном реакторе, а ректификации подвергается смесь продуктов реакции и непрореагировавших исходных веществ: отделяемые в процессе ректификации непрореагировавшие исходные вещества направляются обратно в реактор. Чаще все же процесс хеморектификации проводится в одном аппарате, представляющем собой реактор, совмещенный с ректификационной колонной. Способы расчета таких реакционно-ректификационных аппаратов изложены в ряде работ [487—493].

## § 12. ПОВЕДЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ

В очищаемом веществе примесь может содержаться и в виде взвешенных частиц (см. § 3), которые в процессе ректификации могут захватываться паром и переноситься по колонне в отбираемый продукт [494—498]. Так, из опыта работы по очистке летучих неорганических гидридов ректификацией известно, что они обычно бывают загрязнены твердыми взвешенными частицами, состоящими из нелетучих соединений [496, 497]. Анализ показал, что взвешенные частицы в гидридах в основном состоят из двуокиси кремния и окислов элементов, входящих в состав исходных веществ, используемых при синтезе гидрида. Было установлено, что при нормальных условиях в 1 л технического газообразного гидрида может находиться от  $4 \cdot 10^5$  до  $5 \cdot 10^7$  частиц с довольно широким интервалом размеров. Максимум кривых распределения частиц по размерам лежит от 0,02 мкм для германа до 0,3 мкм для арсина. Так как попадание таких взвешенных частиц в конечный продукт будет сказываться на его качестве, то представляет интерес оценка достигаемой при этом в процессе ректификации глубины очистки.

Поскольку примесь, находящаяся в очищаемой жидкости в виде взвешенных частиц, всегда является менее летучей, чем основное вещество, в процессе ректификации она будет концентрироваться в жидкой фазе. Таким образом, в этом случае схему

проведения процесса в отличие от рассмотренной выше следует видоизменить: очищаемое вещество поступает в низ колонны, а продукт отбирается сверху в виде части дистиллята. При этом для оценки чистоты получаемого продукта можно воспользоваться зависимостью (3.128), в которой величина  $x_p$  будет представлять собой концентрацию примеси в отбираемом дистилляте. Проведение соответствующих расчетов при заданных величинах  $p$ ,  $L$ ,  $z_k$  требует знания константы массообмена и коэффициента разделения.

Выше уже отмечалось (см. § 6), что константа массообмена сложным образом зависит от параметров проведения процесса, свойств разделяемой смеси, и, по-видимому, поэтому до настоящего времени еще не разработаны достаточно надежные методы ее расчета. При допущении, что основное сопротивление массообмену оказывает паровая фаза, константу массообмена можно характеризовать соотношением [171]

$$k \simeq Nu S_{уд}^2 D_l / 4 (1 - x_n), \quad (3.264)$$

где  $Nu$  — критерий Нуссельта для паровой фазы;  $D_l$  — коэффициент диффузии интересующего компонента (примеси) в паровой фазе;  $S_{уд}$  — удельная поверхность насадки;  $x_n$  — доля объема колонны, занимаемая насадкой.

Для выражения критерия Нуссельта в литературе предложено ряд эмпирических зависимостей [14]. Так, на основании опытов по ректификации разбавленных растворов дихлорэтана в бензоле и хлорбензола в этилбензоле (модельные смеси) было получено следующее критериальное уравнение для величины  $Nu$  [499]:

$$Nu = 1,05 \cdot 10^{-3} \sqrt{Re^*} Re^{0,4} Pr^{0,5}, \quad (3.265)$$

где  $Re^*$  — значение критерия Рейнольдса для предельно допустимой скорости парового потока в колонне;  $Pr \simeq 1/D_l$  — критерий Прандтля.

Из выражений (3.264) и (3.265) следует, что константа массообмена при постоянных условиях процесса зависит от скорости диффузии примеси в паровой фазе. Коэффициент диффузии частиц значительно ниже коэффициента диффузии молекул [500]. Поэтому следует ожидать, что для систем, содержащих взвешенные частицы, скорость массообмена будет ниже, чем для молекулярных систем, вследствие чего должен быть меньшим и достигаемый эффект очистки (величина ВЕП или ВЭТТ колонны будет больше при постоянстве остальных условий).

Для проверки этого вывода в работе [498] были проведены опыты со смесью изопропиловый спирт—взвешенные частицы германия со средним размером 0,08 мкм. Методики приготовления смеси и анализа (спектрального) состава отбираемых проб изложены в сообщениях [145, 147]. В опытах были использованы три стеклянные насадочные колонны одинакового диаметра

(3,2 см), но отличающиеся высотой. Насадкой служили стеклянные кольца типа колец Фенске ( $5 \times 1$  мм). Опыты проводились в безотборном режиме при различных скоростях парового потока. Пробы дистиллята и кубовой жидкости для определения фактора разделения отбирались из колонны по достижении в ней стационарного состояния. Пусковой период колонны оценивался на основании предварительных опытов.

На рисунке 31 приведены полученные экспериментальные данные. Как видно из рисунка, кривые соответствующей зависимости имеют максимум ( $Re \approx 45$ ) и минимум ( $Re \approx 79$ ), причем их вид аналогичен виду кривой для молекулярных смесей, приведенной на рис. 19. При переходе от области слабой турбулентности

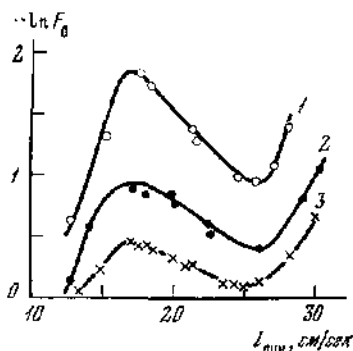


РИС. 31. Зависимость разделительной способности колонны от нагрузки при очистке от взвешенных частиц [498]

1)  $z_k = 80$  см; 2)  $z_k = 35$  см; 3)  $z_k = 15$  см; система: изопропиловый спирт — взвешенные частицы германия

в область развитой турбулентности эффективность разделения возрастает, что согласуется с аналогичной зависимостью для растворов с примесью, находящейся в молекулярном виде. Указанный переход наблюдается при  $Re/Re^* \approx 0,6$ , что также подтверждает результаты ранее проведенных исследований гидродинамики процесса в ректификационной колонне [499].

Полученные данные позволяют сделать вывод, что процесс очистки жидкостей от взвешенных частиц ректификацией подчиняется общим закономерностям этого метода. Небольшой эффект разделения, наблюдаемый в опытах, результаты которых представлены на рис. 31, по-видимому, объясняется специфичным для систем с взвешенными частицами большим сопротивлением паровой фазы массообмену, что обусловлено низкой скоростью диффузии частиц.

В режиме развитой турбулентности эффективность разделения возрастает, поэтому процесс ректификации при очистке от частиц целесообразно проводить в режиме эмульгирования или вблизи него.

При расчете ректификационных колонн не следует забывать, что глубина достигаемой очистки зависит и от эффекта брызгоуноса (см. § 5). Переносимые при этом паровым потоком капли

жидкости могут содержать в растворенном состоянии как летучие, так и нелетучие примеси [501—506]. Когда взвешенные частички жидкости находятся в паре в высокодисперсном состоянии, в колонне будет происходить туманонос [505, 506], который, как и брызгонос, может быть одной из причин низкого качества конечного продукта даже при больших величинах  $\alpha$ . Подтверждением этого, в частности, являются результаты исследования [505], посвященного очистке силана низкотемпературной ректификацией.

Опыты проводились на колонне с питанием сверху. Было установлено, что с повышением температуры в низу колонны в зоне отбора (куб полного испарения) и при увеличении скорости отбора эффективность очистки силана возрастает, последнее на первый взгляд является парадоксальным. Авторы объясняют эти факты тем, что при малой скорости отбора содержащиеся в силане примеси (спирт, триэтоксисилан, тетраэтоксисилан) могут достигать таких концентраций в зоне отбора, когда вполне реальной становится их конденсация в паровой фазе с образованием аэрозоля. На примере примеси тетраэтоксисилана авторами показано, что действительно в ходе процесса имеют место различные формы ее существования в парообразном силане в зависимости от концентрации и температуры среды.

Повышение температуры приводит к уменьшению или исчезновению области существования аэрозоля, что, по-видимому, и обуславливает большую глубину очистки силана. Увеличение же скорости отбора соответствует более быстрому удалению концентрата взвешенных частиц, вследствие чего эффективность очистки также повышается. Разумеется, отсюда никоим образом не следует делать вывод о том, что очистку веществ от таких частиц всегда следует проводить при больших скоростях отбора.

В целом для достижения желаемой глубины очистки вещества процесс ректификации целесообразно проводить при таких оптимальных условиях, которые позволили бы свести к минимуму влияние загрязняющих эффектов, к каковым относится и перенос примеси в виде взвешенных частиц по высоте колонны.

### § 13. ОСОБЕННОСТИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

Выше были рассмотрены закономерности процесса глубокой очистки веществ в непрерывно действующих колоннах. Однако, поскольку производство веществ особой чистоты в целом является малотоннажным, для их получения часто используются ректификационные колонны периодического действия. Характерной особенностью таких колонн является то, что ректификации в них подвергается определенное, заданное количество исходной смеси.



Перед началом процесса исходная смесь — *загрузка* — помещается в питающую емкость — куб — и колонна вводится в рабочий режим. По окончании процесса оставшаяся в кубе жидкость отводится, и аналогичная операция может быть повторена со следующей загрузкой. В зависимости от природы отделяемых примесей и очищаемого вещества применяются колонны разных конструкций, отличающихся в основном расположением питающего куба и соответственно способом отбора примеси или продукта.

Наиболее широкое применение на практике находят колонны с нижним кубом, играющим одновременно и роль кипятильника (см. рис. 13). Колонны такой конструкции особенно удобны в случае, когда примесь является высококипящим компонентом; в ходе процесса продукт отбирается в виде дистиллята, а примесь концентрируется в кубовом остатке [507—515]. Ясно, что в принципе эти колонны могут быть использованы и в случае, когда примесью является низкокипящий компонент: интересующим продуктом при этом будет являться кубовый остаток. Но здесь имеет место большая вероятность загрязнения продукта за счет его взаимодействия с материалом аппаратуры (куба) или вследствие протекания тех или иных химических превращений, более характерных для высокой температуры (температура кипения), при которой в течение всего процесса находится очищаемое вещество. Указанные причины возможного загрязнения в значительной мере устранены в конструкциях колонн с «верхним кубом» — питающим резервуаром, расположенным вверху колонны непосредственно за конденсатором или совмещенным с ним [516—520]. В таких колоннах, которые носят название колонн с обратным питанием, или ретроградных колонн [518—520], интересующее вещество отбирается из зоны обращения фаз, играющей при этом роль испарителя (куб полного испарения).

Поскольку в очищаемом веществе содержатся и ниже- и вышекипящие примеси, процесс ректификационной очистки иногда осуществляют в двухкубовой колонне [521—526]. Ректификация при этом происходит в две стадии. Вначале загрузка помещается в нижний куб, затем колонна вводится в рабочий режим и из верхнего куба (конденсатора) колонны производится отбор низкокипящих примесей до достижения заданного их содержания в жидкости, находящейся в нижнем кубе, после чего процесс прекращается. Затем жидкость из нижнего куба перегоняется в верхний куб, колонна опять вводится в рабочий режим и из нижнего куба, играющего при этом роль куба полного испарения, производится отбор высококипящих примесей до определенной степени чистоты конечного продукта, отводимого по окончании второй стадии из верхнего куба.

Существенным недостатком такой двухстадийной ректификации является ее длительность. С целью сокращения длительности ректификационной очистки предложены конструкции колонн со

«средним кубом», расположенным в средней части колонны [17, 527]. Такое расположение питающего куба позволяет производить очистку вещества от выше- и нижекипящих примесей одновременно, т. е. в ходе одностадийного процесса.

Отбор продукта или примеси в процессе периодической ректификации приводит к тому, что и количество, и состав загрузки в течение рабочего цикла непрерывно изменяются. При этом соответственно изменяются также составы жидкой и паровой фаз в колонне на любой ее тарелке в случае тарельчатых колонн или в любом ее сечении в случае насадочных и пленочных колонн. Указанная причина обуславливает то, что при проведении процесса периодической ректификации с постоянной скоростью отбора продукта (постоянное флегмовое число) состав последнего будет переменным. Соответственно, для того чтобы в ходе процесса можно было отбирать продукт постоянного состава, необходимо изменять скорость его отбора (переменное флегмовое число).

Таким образом, при описании процесса очистки и в том и в другом вариантах периодической ректификации следует иметь в виду, что уравнение рабочей линии, характеризующее материальный баланс в колонне по потокам фаз и их составам, здесь уже не будет выражаться уравнением прямой линии, как в случае непрерывно действующих колонн [528, 529]. Вследствие этого расчеты периодической ректификации в целом являются более сложными по сравнению с расчетами непрерывной ректификации и часто требуют принятия дополнительных упрощающих допущений [529—534], применения графических построений [535—543] или использования ЭЦВМ [544—551].

Хотя анализу периодической ректификации посвящено сравнительно много исследований, достаточно строгие методы ее расчета по сравнению с методами расчета непрерывной ректификации до настоящего времени еще не разработаны. Так, по поводу предложенных в литературе для описания процесса соответствующих аналитических зависимостей следует отметить, что большинство из них относится к случаю пренебрежимо малого жидкостного «захвата» в ректифицирующей части колонны по сравнению с количеством жидкости в питающем кубе [552—560]. Практически это условие обычно выполняется для промышленных установок [8]. Но, когда количество загрузки относительно невелико, жидкостный захват в ректифицирующей части колонны может оказывать существенное влияние на выход очищенного вещества, его чистоту, а также на время проведения процесса [561—567].

Приближенные методы расчета периодической ректификации с учетом жидкостного захвата изложены в работах [568—576]. Рассмотрим работу насадочной колонны с нижним питающим кубом; полученные соотношения после небольших преобразований в принципе будут справедливыми и для колонн других конструкций, кратко охарактеризованных выше. Пусть в начале работы

колонны в ее кубе находится  $N_0$  молей загрузки, в которой мольная доля высококипящей примеси составляет  $x_0$ . Для равномерного смачивания насадки жидкостью колонна вначале обычно подвергается «захлебыванию» [58, 577], после чего в ней устанавливается необходимый тепловой режим путем использования обогрева и теплоизоляции с тем, чтобы скорости потоков жидкой и паровой фаз по колонне были постоянными. Избыток жидкости из ректифицирующей части при этом стекает в куб, насадкой «захватывается» (задерживается) лишь некоторое определенное количество жидкости. Величина жидкостного захвата (задержки) зависит в основном от типа и поверхности насадки, а также от скоростей потоков фаз жидкости и пара в колонне.

Затем в течение некоторого времени (пусковой период) колонна обычно работает в безотборном режиме (режим полного орошения) до достижения в ней стационарного состояния и лишь после этого включается система отбора части дистиллята в качестве продукта. Оценка времени пускового периода при этом может быть произведена с помощью рассмотренных выше уравнений нестационарной ректификации, например с помощью уравнения (3.211), если изменением состава кубовой жидкости в течение пускового периода можно пренебречь. В противном случае можно воспользоваться уравнениями, предложенными в работах [335—337]

Однако, как было показано экспериментально и теоретически [342, 578], некоторый выигрыш времени пускового периода может быть получен, если с самого начала процесса колонна будет работать в отборном режиме. Разумеется, отбираемый при этом дистиллят по своему составу не будет отвечать составу требуемого продукта вплоть до выхода колонны к заданному стационарному состоянию, и его целесообразно во избежание потерь исходного вещества отводить в питающий куб. В результате будем иметь случай *стабилизированной* ректификации [579, 580], для которой будут справедливы закономерности, характеризующие непрерывную ректификацию. Таким образом, для оценки времени пускового периода в этом случае можно использовать зависимость (3.213), выведенную для непрерывного процесса. Совершенно очевидно, что, пренебрегая, как и при выводе (3.213), эффектом продольного перемешивания, уравнение рабочей линии колонны, работающей в стационарном состоянии, для рассматриваемого случая можно записать в виде

$$y = (1 - p)x + px_D, \quad (3.266)$$

где  $p = \pi/l$  — степень отбора;  $\pi$  — скорость отбора дистиллята;  $x_D$  — мольная доля примеси в дистилляте.

По аналогии с (3.109) дифференциальное уравнение, характеризующее обеднение примесью паровой фазы в элементарном объеме ректифицирующей части, т. е. с учетом того, что  $y^* = x/\alpha$ .

запишется как

$$l \, dy/dz = k (y - x/\alpha). \quad (3.267)$$

Подставляя соотношение (3.266) в (3.267), после разделения переменных получим

$$\frac{dy}{(1-\alpha\theta)y + \theta x_D} = \frac{k(\alpha-1)}{l\alpha(1-p)} dz. \quad (3.268)$$

Решение (3.268) с граничными условиями

$$z = 0, \quad y = y_D, \quad (3.269a)$$

$$z = z_K, \quad y = y_N \quad (3.269b)$$

приводит к выражению

$$\ln \frac{(1-\alpha\theta)y_N + \theta x_D}{(1-\alpha\theta)y_D + \theta x_D} = \frac{k(\alpha-1)(1-\alpha\theta)}{l\alpha(1-p)} z_K, \quad (3.270)$$

в котором  $y_D, y_N$  — мольные доли примеси в паре, поступающем в конденсатор и в ректифицирующую часть колонны соответственно.

Конденсат, образующийся из пара состава  $y_D$ , имеет тот же состав, т. е.  $x_D = y_D$ . Поднимающийся же из куба пар состава  $y_N$  в общем случае отличается от состава  $x_N$  остающейся кубовой жидкости: в пределе это различие должно достигать величины  $\alpha$ . Но в действительности равновесие между жидкостью и паром в кубе колонны ввиду конечной скорости испарения не достигается, и поэтому для высокоэффективных колонн, используемых при глубокой очистке веществ, указанным различием можно пренебречь. С учетом указанного допущения из (3.270) после преобразований имеем

$$F = \frac{x_D}{x_N} = \frac{1-\alpha\theta}{(1-p)F_0 - (1-\alpha\theta)/(1-p) - \theta}, \quad (3.271)$$

где

$$F_0 = \left( \frac{x_D}{x_N} \right)_{p=0} = \exp \left[ - \frac{k(\alpha-1)z_K}{l\alpha} \right].$$

Как можно видеть, соотношение (3.271), характеризующее раздельную способность колонны периодического действия в процессе стабилизированной ректификации, идентично ранее полученному выражению (3.128).

Из соотношения (3.268) можно получить также выражение для распределения примеси по высоте колонны, константа интегрирования при этом находится исходя из граничного условия (3.269a):

$$y = y_D \frac{\frac{-\left(\frac{1-\alpha\theta}{1-p}\right) \frac{z}{z_K} - \theta}{1-\alpha\theta}}{1-\alpha\theta}. \quad (3.272)$$

С помощью выражения (3.272) и с учетом соотношений (3.266) и (3.271) нетрудно оценить среднее значение концентрации примеси  $\bar{x}$  в жидкостном захвате колонны в зависимости от концентрации примеси в кубовой жидкости:

$$\bar{x} = x_N \frac{F}{1 - \alpha\theta} \left[ \frac{1 - p}{(1 - \alpha\theta) \ln F_0} (1 - F_0^{-(1-\alpha\theta)/(1-p)}) - \alpha\theta \right]. \quad (3.273)$$

### 1. РЕКТИФИКАЦИЯ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ ОТБОРА ПРОДУКТА

В ходе осуществления этого варианта ректификационной очистки при непрерывном отборе части дистиллята в виде продукта будет изменяться и мгновенный состав дистиллята  $x_D$ , и состав кубовой жидкости  $x_N$ . С учетом того, что разделительная способность колонны при ректификации разбавленных растворов от концентрации разделяемой смеси не зависит, величины  $x_D$  и  $x_N$  при постоянной заданной скорости отбора продукта и в процессе такой квазистационарной ректификации будут связаны соотношением (3.271). Совершенно очевидно, что и средняя концентрация примеси в жидкостном захвате в течение процесса также будет изменяться. Это можно выразить через изменение величины  $x_N$  с помощью соотношения (3.273). Таким образом, использование соотношений (3.271) и (3.273) позволяет рассчитать кривую разгонки, которая обычно выражается в виде графической зависимости состава дистиллята от доли его отгона. С другой стороны, исходя из кривой разгонки нетрудно определить оптимальную скорость отбора продукта или соответственно время проведения процесса, в которое, разумеется, не входит время пускового периода.

С этой целью, пренебрегая величиной парового захвата в колонне по сравнению с величиной жидкостного захвата, запишем уравнение материального баланса по примесному компоненту для некоторого момента времени  $t$  процесса ректификации:

$$N_0 x_0 = N x_N + N \bar{x} + N_{\text{конд}} x_D + N_D x_D, \quad (3.274)$$

где  $N$  — количество (моли) кубовой жидкости к моменту времени  $t$ ;  $N = H_{\text{жсзк}} s$  — жидкостный захват ректифицирующей части колонны;  $s$  — поперечное сечение колонны;  $N_{\text{конд}}$  — мгновенное количество жидкости в конденсаторе;  $N_D$  — количество отобранного продукта в сборнике дистиллята к моменту времени  $t$ ;  $x_D$  — мольная доля примеси в этом продукте. Используя теорему о среднем значении, имеем

$$\bar{x}_D = \frac{1}{t} \int_0^t x_D dt. \quad (3.275)$$

Отсюда

$$N_D \bar{x}_D = (nt) \frac{1}{t} \int_0^t x_D dt = n \int_0^t x_D dt. \quad (3.276)$$

Подставив (3.276) в (3.274), с учетом того, что  $N = N_0 - H - N_{\text{конд}} - N_D = N_0 - H - N_{\text{конд}} - nt$ , получим [575]

$$N_0 x_0 = [N_0 x_N - H(x_N - \bar{x}) - N_{\text{конд}}(x_N - x_D) - nt x_N] + n \int_0^t x_D dt. \quad (3.277)$$

Решение уравнения (3.277) определяется взаимосвязью значений  $x_D$  и  $\bar{x}$  со значением  $x_N$ . Выражая  $x_D$  и  $\bar{x}$  в уравнении (3.277) с помощью соотношений (3.271) и (3.273), будем иметь

$$(1 - n_1 - n_2 - n_3 t) x_N + n_4 \int_0^t x_N dt = x_0, \quad (3.278)$$

где

$$n_1 = \frac{H}{N_0} \left\{ 1 - \frac{F}{1 - \alpha\theta} \left[ \frac{1 - p}{(1 - \alpha\theta) \Gamma \Pi F_0} (1 - F_0^{-(1 - \alpha\theta)/(1 - p)}) - \alpha\theta \right] \right\},$$

$$n_2 = \frac{N_{\text{конд}}}{N_0} (1 - F), \quad n_3 = \frac{u}{N_0}, \quad n_4 = \frac{\Pi}{N_0} F.$$

Дифференцирование (3.278) дает

$$(1 - n_1 - n_2 - n_3 t) dx_N/dt - n_3 x_N + n_4 x_N = 0, \quad (3.279)$$

или после разделения переменных

$$\frac{dx_N}{x_N} = \frac{n_4 (1 - t) dt}{1 - n_1 - n_2 - n_3 t}. \quad (3.280)$$

Решая дифференциальное уравнение (3.280), получаем

$$x_N = \text{const} (1 - n_1 - n_2 - n_3 t)^{(F-1)}. \quad (3.281)$$

Для определения const подставим (3.281) в выражение (3.278). В результате имеем  $\text{const} = x_0 / (1 - n_1 - n_2)^F$  и, следовательно, соотношение (3.281) запишется как

$$x_N = x_0 \frac{(1 - n_1 - n_2 - n_3 t)^{(F-1)}}{(1 - n_1 - n_2)^F}. \quad (3.282)$$

Уравнение вида (3.282), но с несколько иными выражениями для  $F$  и  $n_i$  было впервые получено в работе [575].

На основе уравнения (3.282) нетрудно установить зависимость состава продукта от состава кубовой жидкости. Так, из (3.282) и (3.271) следует, что

$$x_D = x_0 \frac{F (1 - n_1 - n_2 - n_3 t)^{(F-1)}}{(1 - n_1 - n_2)^F}. \quad (3.283)$$

Если теперь подставить соотношение (3.283) в выражение (3.275), то можно получить уравнение кривой разгонки:

$$\begin{aligned} \bar{x}_D &= \frac{x_0}{n_3 t} \left[ 1 - \left( \frac{1 - n_1 - n_2 - n_3 t}{1 - n_1 - n_2} \right)^F \right] = \\ &= x_0 \frac{N_0}{N_D} \left[ 1 - \left( \frac{1 - n_1 - n_2 - N_D/N_0}{1 - n_1 - n_2} \right)^F \right]. \end{aligned} \quad (3.284)$$

Уравнение (3.284) позволяет оценить концентрацию примеси в отобранном продукте в любой момент времени при известных параметрах процесса и величине  $N_D/N_0$ . Если же, наоборот, величина  $\bar{x}_D$  задана, то с помощью уравнения (3.284) можно определить выход продукта, допустимую скорость отбора или время процесса. Нетрудно видеть, что если жидкостные захваты ректификационной части и конденсатора колонны незначительны и ими можно пренебречь, выражения (3.282) — (3.284) упрощаются и приводятся к виду известных из литературы соответствующих аналитических зависимостей, полученных другими способами [555, 560]. Так, например, выражение (3.282) в этом случае преобразуется в соотношение

$$x_N = x_0 (N/N_0)^{F-1} = x_0 (V/V_0)^{F-1}, \quad (3.285)$$

которое по виду аналогично уравнению (3.13), характеризующему релеевскую дистилляцию.

## 2. РЕКТИФИКАЦИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ СОСТАВЕ ПРОДУКТА

В рассматриваемом варианте периодической ректификации уравнение материального баланса для некоторого момента времени  $t$  с учетом того, что состав отбираемого продукта в ходе процесса не изменяется, будет иметь вид

$$N_0 x_0 = (N_0 - H - N_{\text{конд}} - N_D) x_N + H \bar{x} + N_{\text{конд}} x_D + N_D x_D, \quad (3.286)$$

или

$$N_D = N_0 \frac{\left(1 - \frac{H}{N_0} - \frac{N_{\text{конд}}}{N_0}\right) x_N + \frac{H}{N_0} \bar{x} + \frac{N_{\text{конд}}}{N_0} x_D - x_0}{x_N - x_D}. \quad (3.287)$$

Так как скорость отбора продукта можно охарактеризовать соотношением  $\pi = dN_D/dt$ , то дифференцированием (3.287) получим выражение

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{N_0}{(x_N - x_D)^2} \left\{ \left[ x_0 - \left(1 - \frac{H}{N_0}\right) x_D - \frac{H}{N_0} \bar{x} \right] \frac{dx_N}{dt} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{H}{N_0} (x_N - x_D) \frac{d\bar{x}}{dt} \right\}, \end{aligned} \quad (3.288)$$

откуда следует, что

$$dt = \frac{N_0}{pl(x_N - x_D)^2} \left\{ \left[ x_0 - x_D - \frac{H}{N_0}(x - x_D) \right] dx_N + \frac{H}{N_0}(x_N - x_D) dx \right\}, \quad (3.289)$$

где  $p$  — степень отбора продукта в заданный момент времени. Далее, если принять, что изменение скорости (степени) отбора в течение процесса происходит достаточно медленно, то исходя из уравнения (3.273), характеризующего взаимосвязь между мгновенными составами кубовой жидкости и жидкостного захвата, можно записать, что

$$d\bar{x} \simeq n_5 dx_N, \quad (3.290)$$

где

$$n_5 = [F(1 - \alpha\theta \ln F_0) - 1]/(1 - \alpha\theta) \ln F_0.$$

Подставляя соотношения (3.273) и (3.290) в выражение (3.289), получим

$$dt = \frac{N_0}{pl(x_N - x_D)^2} \left\{ x_0 - \left[ 1 - \frac{H}{N_0}(1 - n_5) \right] x_D \right\} dx_N, \quad (3.291)$$

или после интегрирования

$$t_{\text{кон}} = \frac{N_0}{l} \int_{x_{N(\text{нач})}}^{x_{N(\text{кон})}} \frac{x_0 - [1 - (H/N_0)(1 - n_5)] x_D}{p(x_N - x_D)^2} dx_N. \quad (3.292)$$

Когда жидкостным захватом ректификарующей части колонны можно пренебречь, уравнение (3.292) приводится к более простому виду — уравнению Богарта [581, 582]:

$$t_{\text{кон}} = \frac{N_0(x_0 - x_D)}{l} \int_{x_{N(\text{нач})}}^{x_{N(\text{кон})}} \frac{dx_N}{p(x_N - x_D)^2}. \quad (3.293)$$

Уравнения (3.292) и (3.293) позволяют произвести оценку времени проведения процесса  $t_{\text{кон}}$ , например, графическим интегрированием. С этой целью при известном значении  $p$ , соответствующем началу процесса, с помощью уравнения (3.271) задается состав кубовой жидкости  $x_{N(\text{нач})}$  (или, наоборот, при известном значении  $x_{N(\text{нач})}$  задается начальное значение  $p$ ). Рассчитывая затем по уравнению (3.271) для ряда последовательно уменьшающихся значений  $p$  соответствующие значения  $x_N$ , нетрудно построить кривую зависимости подынтегральной функции от  $x_N$ . Площадь под кривой в интервале от  $x_{N(\text{нач})}$  до  $x_{N(\text{кон})}$  и даст величину  $t_{\text{кон}}$  (с учетом предынтегрального множителя).

Приближенное интегрирование в уравнении вида (3.293) можно провести и не прибегая к геометрическому построению [555].



Так, исходя из уравнения рабочей линии (3.266) и допущения, что  $x_N/y_N \simeq (\alpha + 1)/2$ , можно записать, что

$$R = \frac{x - y}{x - x_D} \simeq \frac{x_N - y_N}{x_N - x_D} \simeq \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \frac{x_N}{x_N - x_D}. \quad (3.294)$$

Отсюда из уравнения (3.293) с учетом (3.294) будем иметь

$$\begin{aligned} t_{\text{кон}} &= \frac{N_0(x_0 - x_D)}{l} \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \int_{x_N(\text{нач})}^{x_N(\text{кон})} \frac{dx_N}{x_N(x_N - x_D)} = \\ &= \frac{N_0}{l} \left( \frac{x_0}{x_D} - 1 \right) \frac{\alpha + 1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_N(\text{нач}) |x_N(\text{кон}) - x_D|}{x_N(\text{кон}) |x_N(\text{нач}) - x_D|}. \end{aligned} \quad (3.295)$$

Причем если величина  $N_D$  задана, то значение  $x_{N(\text{кон})}$  легко определяется из соотношения

$$x_{N(\text{кон})} = (N_0 x_0 - N_D x_D) / (N_0 - N_D). \quad (3.296)$$

Сравнение обоих рассмотренных вариантов периодической ректификации (без учета жидкостного захвата) при получении продукта одинакового состава на основании приближенных численных расчетов [549, 555] показывает, что проведение процесса с постоянной скоростью отбора требует несколько большего времени. Тем не менее на практике этот вариант является более распространенным, что объясняется его большей технической простотой по отношению к варианту с переменной скоростью отбора.

### 3. РЕКТИФИКАЦИЯ С ДИСКРЕТНЫМ ОТБОРОМ ДИСТИЛЛЯТА

Интересным вариантом периодической ректификации является способ, в котором безотборный режим работы колонны чередуется с периодическим отбором продукта [583—587]. Отбор при этом производится из соответствующей емкости («кармана»), связанной с ректифицирующей частью и расположенной выше или ниже ее, в противоположном от питающего куба конце. Емкость кармана должна быть невелика по сравнению с емкостью питающего куба, в противном случае очень возрастает время достижения стационарного состояния [588, 589], по истечении которого производится отбор. Для полноты извлечения интересующего вещества цикл такой операции можно повторить несколько раз в ходе процесса.

Указанный вариант периодической ректификации может быть использован также для концентрирования примеси и отбора концентрата. По окончании процесса из питающего куба отводится продукт. Применительно к этому случаю рассмотрим работу колонны с нижним питающим кубом. Пусть исходная загрузка составляет  $N_0$  моль, в которой мольная доля примеси (нижеки-

пящей) равна  $x_0$ . После достижения стационарного состояния в колонне, работающей в безотборном режиме, будет справедливо следующее уравнение материального баланса (1-й цикл):

$$N_0 x_0 = N_1 x_{N_1} + H x_1 + N_{\text{конд}} x_{D_1}, \quad (3.297)$$

где  $N_1$ ,  $x_{N_1}$  — число молей жидкости в кубе и ее состав соответственно;  $H$ ,  $x_1$  — полный жидкостный захват ректификарующей части и его средний состав;  $N_{\text{конд}}$ ,  $x_{D_1}$  — число молей жидкости в кармане конденсатора и ее состав.

В соответствии с уравнениями (3.271) и (3.273) при  $p = 0$  и с учетом того, что в паровой фазе концентрируется низкокипящий компонент (примесь), можно записать, что

$$x_{D_1} = x_N F_0 \quad (3.298)$$

и

$$x_1 = x_N (F_0 - 1) / \ln F_0. \quad (3.299)$$

Поскольку  $N_1 = N_0 - H - N_{\text{конд}}$ , то, подставляя выражения (3.298) и (3.299) в уравнение (3.297), получим

$$x_{N_1} = N_0 x_0 / (R_N - N_{\text{конд}}), \quad (3.300)$$

где

$$R_N = N_0 + H [(F_0 - 1) / \ln F_0 - 1] + F_0 N_{\text{конд}}.$$

1-й цикл заканчивается сливом содержимого «кармана» конденсатора в сборник дистиллята. В начале 2-го цикла идет простая перегонка до заполнения кармана конденсатора жидкостью, после чего в колонне, работающей в безотборном режиме, достигается новое стационарное состояние. Соответствующее уравнение нового материального баланса будет иметь следующий вид:

$$N_0 x_0 = N_2 x_{N_2} + H x_2 + N_{\text{конд}} x_{D_2} + N_{\text{конд}} x_{D_1}, \quad (3.301)$$

или с учетом выражений вида (3.298) и (3.299)

$$N_0 x_0 = (N_0 - H - 2N_{\text{конд}}) x_{N_2} + H [(F_0 - 1) / \ln F_0] x_{N_2} + N_{\text{конд}} F_0 x_{N_2} + N_{\text{конд}} F_0 x_{N_1}. \quad (3.302)$$

Из (3.302) после преобразований имеем

$$x_{N_2} = (N_0 x_0 - N_{\text{конд}} F_0 x_{N_1}) / (R_N - 2N_{\text{конд}}). \quad (3.303)$$

Нетрудно показать, что

$$x_{N_2} = [N_0 x_0 - N_{\text{конд}} F_0 (x_{N_1} + x_{N_2})] / (R_N - 3N_{\text{конд}}) \quad (3.304)$$

и, следовательно,

$$x_{N_m} = \frac{N_0 x_0 - N_{\text{конд}} F_0 \sum_{i=1}^{m-1} x_{N_i}}{R_N - m N_{\text{конд}}}, \quad (3.305)$$

где  $m$  — число циклов.

Таким образом, последовательным расчетом по формулам (3.300), (3.303), (3.304) и т. д. нетрудно оценить содержание примеси в кубовом продукте после каждого цикла.

В интересующем нас случае отбора концентрата примеси  $N_{\text{конд}} \ll N_0$ , и поэтому величиной  $mN_{\text{конд}}$  по сравнению с величиной  $R_N$  можно пренебречь. В результате уравнение (3.305) преобразуется к виду

$$x_{N_m} \simeq x_{N_1} - q_N \sum_{i=1}^{m-1} x_{N_i}, \quad (3.306)$$

где

$$q = N_{\text{конд}} F_0 / R_N.$$

Из выражения (3.306) следует, что

$$x_{N_2} = x_{N_1} - q_N x_{N_1} = x_{N_1} (1 - q_N), \quad (3.307)$$

$$x_{N_3} = x_{N_1} - q_N x_{N_1} - q_N x_{N_2} = x_{N_1} [1 - q_N - q_N (1 - q_N)] = x_{N_1} (1 - q_N)^2, \quad (3.308)$$

$$x_{N_4} = x_{N_1} - q_N x_{N_1} - q_N x_{N_2} - q_N x_{N_3} = x_{N_1} [1 - q_N - q_N (1 - q_N) - q_N (1 - q_N)^2] = x_{N_1} (1 - q_N)^3. \quad (3.309)$$

На основании соотношений (3.307)–(3.309) выражение (3.306) можно записать в виде

$$x_{N_m} = x_{N_1} (1 - q_N)^{m-1}, \quad (3.310)$$

или с учетом выражений для  $x_{N_1}$ ,  $R_N$ ,  $q_N$

$$x_{N_m} = \frac{N_0 x_0}{N_0 + H \left( \frac{F_0 - 1}{\ln F_0} - 1 \right) + N_{\text{конд}} F_0} \times \left\{ 1 - \frac{N_{\text{конд}} F_0}{N_0 + H \left( \frac{F_0 - 1}{\ln F_0} - 1 \right) + N_{\text{конд}} F_0} \right\}^{m-1}. \quad (3.311)$$

Совершенно очевидно, что полученные выражения будут справедливы и для случая очистки вещества от вышележащей примеси в колонне с верхним кубом. Они могут быть использованы также для оценки состава продукта при ректификационной очистке вещества в колонне с кубом в средней части.

Необходимо иметь в виду, что при осуществлении рассматриваемого варианта ректификации общее время работы колонны относительно времени работы ее по предыдущим вариантам будет больше [587].

## 4. РЕКТИФИКАЦИЯ

## С ПОСТОЯННЫМ УРОВНЕМ ЖИДКОСТИ В ПИТАЮЩЕМ КУБЕ

Выше при анализе процесса простой перегонки (см. § 2) был рассмотрен случай перегонки с непрерывной подкачкой исходной смеси в питающий резервуар взамен испаряющейся жидкости. Аналогичный способ используется иногда и при проведении процесса периодической ректификации [590, 591]. Скорость подкачки подбирается равной скорости отбора продукта, так что уровень жидкости в питающем кубе в течение процесса остается постоянным. На практике этот вариант ректификации применяется редко, например для выделения основной массы низкокипящего компонента из смеси его с высококипящими веществами. С успехом он был использован для повышения выхода продукта, образующегося в результате проведения реакции изомеризации  $\beta$ -металлилхлорида в ректификационной колонне [485].

Из результатов исследований, посвященных сравнению непрерывного и периодического способов осуществления ректификационной очистки, следует, что периодическая ректификация в отдельных случаях имеет некоторые преимущества [533, 534]. Например, при использовании колонн с одинаковой разделительной способностью для получения продукта постоянного состава (постоянная скорость отбора при непрерывном процессе и переменная скорость отбора при периодическом процессе) для осуществления периодической ректификации требуется меньшая затрата тепловой энергии. Здесь, однако, следует принимать во внимание и эффективность колонны: на высокоэффективных колоннах непрерывный процесс позволяет достигнуть большей производительности [534]. В целом же при выборе того или другого способа необходимо учитывать и другие характеристики процесса: его продолжительность, выход продукта, жидкостный захват колонны, количество и состав разделяемой смеси и т. д.

§ 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ  
ИЗ ОПЫТОВ ПО РЕКТИФИКАЦИИ

Рассмотренные зависимости, характеризующие процесс ректификации, могут быть использованы для определения коэффициента разделения  $\alpha$  исходя из соответствующих экспериментальных данных. Это требуется, в частности, в тех случаях, когда применение прямых методов определения  $\alpha$  связано с рядом трудностей, таких, как, например, отсутствие достаточно точных методов анализа иногда мало отличающихся друг от друга составов равновесных фаз. Такой косвенный метод определения  $\alpha$  иногда называют методом колонны, он имеет несколько вариантов [24].

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ ПРИ РАБОТЕ КОЛОННЫ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ

**Безотборный режим.** Предельное разделение в колонне, достигаемое в безотборном режиме, характеризуется уравнением (3.250), из которого следует

$$\ln (x_{z_K}/x_0) = \ln F_0 = -n \ln \alpha = -z_K \ln \alpha / \text{ВЭТТ}. \quad (3.312)$$

Таким образом, если известна величина ВЭТТ (или ЧТТ) колонны, то при известном значении  $F_0$  с помощью соотношения (3.312) можно определить коэффициент разделения  $\alpha$ . Ошибку при таком определении нетрудно оценить следующим образом. Производя в (3.312) дифференцирование, получим

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = -\frac{1}{n} \frac{dF_0}{F_0} = -\frac{1}{nF_0} \frac{x_0 dx_{z_K} - x_{z_K} dx_0}{x_0^2} = \frac{1}{n} \left( \frac{dx_0}{x_0} - \frac{dx_{z_K}}{x_{z_K}} \right). \quad (3.313)$$

Если в выражении (3.313) перейти к приращениям с учетом того, что при нахождении общей ошибки отдельные ошибки суммируются, будем иметь

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{1}{n} \left( \frac{\Delta x_0}{x_0} + \frac{\Delta x_{z_K}}{x_{z_K}} \right). \quad (3.314)$$

Из выражения (3.314) видно, что при достаточно большом числе теоретических тарелок  $n$  относительная ошибка в определении  $\alpha$  может быть значительно меньше относительной ошибки в определении концентрации раствора.

Для определения ЧТТ (или ВЭТТ) в рассматриваемом варианте метода колонны [592—595] обычно проводят дополнительный опыт с исследуемой же смесью в той области концентраций, где величина  $\alpha$  известна или может быть найдена обычными методами. Определение ЧТТ с помощью ректификации смесей других веществ [596—599] может привести к неверным результатам, так как эффективность колонны зависит от природы разделяемой смеси [236, 600, 601]. Особенно наглядно это показано в работе [601], где было найдено, что при ректификации разбавленных растворов треххлористого фосфора в трихлорсилане и четыреххлористого углерода в бензоле в одинаковых условиях на одной и той же колонне величины ВЭТТ отличались примерно в два раза. В литературе имеются также рекомендации по определению ЧТТ с помощью смеси (с известной величиной  $\alpha$ ), основной компонент которой одинаков с основным компонентом исследуемой смеси [602—604]. Это позволяет путем добавки в очищаемое вещество нелимитирующей примеси с известной относительной летучестью

(или при наличии такой примеси в исходном веществе) в одном опыте определить ВЭТТ колонны, полагая, что она одинакова по отношению ко всем примесям, и величину  $\alpha$  интересующей бинарной системы.

Аналогичный подход при оценке ВЭТТ был использован и в другом варианте определения  $\alpha$  [63, 229, 230], основанном на использовании зависимости распределения примеси в жидкой фазе по высоте колонны. Эту зависимость, исходя из соотношений (3.122) и (3.312), можно записать в виде

$$\ln x = \ln x_0 - (\ln \alpha / \text{ВЭТТ}) z. \quad (3.315)$$

Рассматриваемый вариант не требует знания величины  $x_0$ , которая не всегда может быть достоверно известна, достаточно знать два экспериментальных значения концентрации примеси в жидкой фазе в отстоящих друг от друга по высоте колонны точках. Большая точность в определении  $\alpha$  при известном значении ВЭТТ получается из наклона прямой линии, получающейся на графике в координатах  $\ln x - z$ .

**Отборный режим.** Коэффициент разделения  $\alpha$  может быть определен также исходя из зависимости разделительной способности колонны от скорости отбора продукта. Как уже отмечалось (см. § 5, 6), для описания этой зависимости в литературе предложено много уравнений для различных типов колонн. По-видимому, критерием выбора того или иного уравнения для расчетных целей должна быть степень согласия последнего с экспериментом на системах с известным  $\alpha$ . Так, уравнение (3.133), с помощью которого определялись коэффициенты разделения смесей изотопов азота [605, 606], изотопов криптона и ксенона [607], дает, как показано в работе [234], заниженные значения фактора разделения, что, следовательно, будет приводить к заниженным значениям  $\alpha$ . Еще более приближенных значений  $\alpha$  следует ожидать при использовании полуэмпирических зависимостей, предложенных для этой цели в работах [608, 609]. Очевидно, достаточно надежные результаты могут быть получены лишь при использовании наиболее строгих соотношений, таких, как уравнения (3.128)–(3.130) или уравнение (3.104), к виду которого приводятся, например, соответствующие зависимости, предложенные в работах [2, 239, 241].

Для того чтобы с помощью этих уравнений можно было определить величину  $\alpha$ , проводятся как минимум два опыта с различной скоростью отбора продукта (один из опытов может быть проведен при  $p = 0$ ). Это дает возможность при расчетах исключить величину константы массообмена (или ВЭТТ). Поскольку константа массообмена все же зависит от скоростей потоков фаз в колонне, выбираемые для определения  $\alpha$  значения скорости отбора не должны сильно отличаться друг от друга. При этом величина  $\alpha$  находится подбором подходящих значений до совпадения расчет-

ной величины фактора разделения с экспериментальной величиной. Этот вариант метода колонны с использованием уравнения (3.129) был применен для определения  $\alpha$  системы четыреххлористый германий—1,2-дихлорэтан [63]; найденная величина  $\alpha = 1,17$  удовлетворительно согласуется с величиной  $\alpha = 1,1$ , определенной циркуляционным методом. Уравнение (3.129) было использовано также для определения  $\alpha$  в разбавленных растворах селена в сере [610], этилена в моногермане и арсина в моногермане [611]. Из опытов по разделению изотопов кислорода и водорода ректификацией воды с помощью уравнения (3.130) были определены значения  $\alpha$  системы  $\text{H}_2^{16}\text{O} - \text{H}_2^{18}\text{O}$  и системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HDO}$  [234], которые хорошо согласуются с соответствующими значениями  $\alpha$ , полученными на основании проведенных позднее определений методом релеевской дистилляции [612] и дифференциальным методом [96].

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ ПРИ РАБОТЕ КОЛОННЫ В НЕСТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ

Известны способы определения  $\alpha$  и с помощью уравнений, описывающих нестационарную работу ректификационных колонн (см. § 8). Эти уравнения связывают между собой разделительную способность колонны, скорость орошения, жидкостный захват, емкость питающего резервуара (для колонн периодического действия), коэффициент разделения и время. Связь между перечисленными величинами сравнительно сложная. Однако она может быть упрощена для случая непрерывного процесса, а также периодического, если емкость питающего резервуара достаточно велика, а емкостью второй, расположенной на другом конце колонны, зоны обращения фаз (конденсатор колонны, куб «полного испарения») можно пренебречь. Рассмотрим варианты определения  $\alpha$  с помощью основных кинетических уравнений. При их использовании необходимо знать  $F_0$ ,  $L$ ,  $H_{ж}$  и экспериментальную зависимость  $\bar{F}_0$  от  $t$ .

Определение коэффициента разделения по начальному участку кинетической кривой. Начальный участок кинетической кривой удовлетворительно описывается большинством уравнений, характеризующих нестационарную работу ректификационных колонн. Поэтому для вычисления  $\alpha$  целесообразно использовать наиболее простые из этих уравнений, например уравнения, предложенные в работах [327, 328]. К таковым, в частности, относятся уравнения, которые применительно к процессу ректификации разбавленных растворов легко приводятся к виду

$$\frac{\bar{F}_0 - 1}{\ln \bar{F}_0} = 1 + \frac{L}{H_{ж}} \frac{\alpha - 1}{\alpha} t. \quad (3.316)$$

Строя график зависимости  $(F_0 - 1)/\ln F_0 - t$  и определяя тангенс угла наклона получающейся прямой линией, нетрудно найти величину  $\alpha$ . Уравнение (3.316) было использовано для определения коэффициента разделения в системах  $\text{H}_2^{16}\text{O}-\text{H}_2^{17}\text{O}$  [613], сера—селен [610], однако найденные с его помощью значения  $\alpha$  в целом оказались заниженными по сравнению с соответствующими значениями  $\alpha$ , определенными другими методами. Это расхождение легко объясняется: при  $t = t_{\text{пуск}}$  выражение (3.316) переходит в уравнение (3.196), а так как точность уравнения (3.196) невелика, то не следует ожидать большой точности и от выражения (3.316). Более точно величину  $\alpha$  можно определить с помощью уравнения, предложенного для описания начального участка кинетической кривой А. М. Розеном [7]:

$$F_0 - 1 = a \sqrt{t}, \quad (3.317)$$

в котором постоянная  $a$  выражается соотношением

$$a = \sqrt{\frac{4(\alpha - 1)}{\pi\alpha} \frac{L}{H_{\text{ж}}} \ln F_0}. \quad (3.318)$$

В своей монографии [7] автор приводит пример определения  $\alpha$  с помощью соотношений (3.317) и (3.318) для системы  $\text{CH}_3^{16}\text{OH}-\text{CH}_3^{18}\text{OH}$  на основании экспериментальных данных работы [518]; величина  $\alpha$  была найдена равной 1,0014. Для проверки достоверности найденной величины  $\alpha$  автор использовал ее для расчета кинетической кривой по предложенному им ранее уравнению [340]. Было показано, что результаты расчета хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными [581], что говорит о надежности предлагаемой методики определения  $\alpha$ .

**Определение коэффициента разделения из хода кинетической кривой первичного выхода.** Метод вычисления  $\alpha$  по начальному участку кинетической кривой сравнительно прост, но требует точного экспериментального определения начального участка, что возможно осуществить только на высокоэффективных колоннах. Но, с другой стороны, в случае высокоэффективных колонн для достижения стационарного состояния требуется длительное время. Поэтому иногда используется более сложный метод определения  $\alpha$  из хода кинетической кривой. Достоинством этого варианта является то, что он позволяет определить  $\alpha$  и при отсутствии начального участка кривой.

Наиболее строгие из уравнений, предложенных для описания кинетической кривой, выражаются суммой экспоненциальных членов, имеющих сложный вид [7, 235, 343]. Но в такой форме для определения коэффициента разделения  $\alpha$  они практически неприменимы. Расчеты показали [235, 343], что в таких уравнениях определяющими являются два-три первых экспоненциальных члена, а остальные с ростом времени быстро «затухают» и ими



можно пренебречь. Даже в таком виде использование кинетических уравнений, например уравнения (3.211), для определения  $\alpha$  представляет большие трудности. Наиболее удобно производить определение  $\alpha$  с помощью уравнений с одним экспоненциальным членом, содержащих поправочные коэффициенты, компенсирующие неточность такого приближения [7, 235, 339]:

$$\bar{F}_0 = F_0 - A (F_0 - 1) \exp(-B\rho_1 t), \quad (3.319)$$

или в более наглядной форме

$$\ln [(F_0 - 1)/(F_0 - \bar{F}_0)] = \ln(1/A) + B\rho_1 t, \quad (3.320)$$

где  $A$ ,  $B$  — поправочные коэффициенты, сложным образом зависящие от  $F_0$ , которые протабулированы в указанных работах;  $\rho_1$  — коэффициент, зависимость которого от  $F_0$ ,  $L$ ,  $H_{ж}$  и  $\alpha$  представлена в аналитическом виде; характер этой зависимости определяется допущениями, принятыми при выводе уравнения вида (3.319). Уравнение вида (3.319), впервые полученное К. Коэном [235], было использовано для определения  $\alpha$  в системе  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ — $\text{H}_2^{17}\text{O}$  из опытов по ректификации обычной воды [613], в системе сера—селен при ректификационной очистке серы [610]. Однако значения коэффициентов  $A$  и  $B$ , протабулированные К. Коэном [235], а также другими авторами [7, 339], относятся лишь к небольшому интервалу изменения  $F_0$ , ввиду чего для определения коэффициента разделения  $\alpha$  по результатам опытов на высокоэффективных колоннах уравнение вида (3.320) становится неприменимым. В этом случае можно воспользоваться приближенным соотношением [24]

$$\ln [(F_0 - 1)/(F_0 - \bar{F}_0)] = \rho_1 t, \quad (3.321)$$

где

$$\rho_1 = \frac{L}{H_{ж}} \frac{2 \ln F_0}{(F_0 - 1) + (F_0 - 1 - \ln F_0) \frac{2-s}{\varepsilon}}$$

Найденную с помощью уравнения (3.321) величину  $\alpha$  можно уточнить путем расчета по более строгому уравнению (3.211) ряда кинетических кривых и их построения до достижения достаточно удовлетворительного согласия с соответствующими экспериментальными данными изменения фактора разделения колонны со временем.

Когда количеством жидкости  $N$  в зоне обращения фаз на конце колонны, где происходит обогащение интересующего компонента, пренебречь нельзя, для определения  $\alpha$  наименьшую трудность представляет использование кинетического уравнения, предложенного в работе [336]. Это уравнение легко привести к виду (3.321), по взаимосвязь между  $\rho_1$  и  $F_0$ ,  $L$ ,  $H_{ж}$ ,  $N$  и  $\alpha$  здесь

уже иная. Оно может быть использовано (см. уравнение (3.206)) и в случае  $N = 0$  [518], но точность полученных с его помощью значений  $\alpha$ , как показали результаты сравнительных расчетов [7. 24, 614], невелика.

### § 15. РЕКТИФИКАЦИЯ ПОД ПОНИЖЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Для успешного проведения процесса ректификационной очистки интересующего вещества необходимо, чтобы это вещество могло выдержать без заметного разложения длительное кипение. Если термическая стойкость очищаемого вещества недостаточно высока, то ректификацию можно проводить под пониженным давлением [14, 300], поскольку при этом температура кипения разделяемой смеси основное вещество—примесь будет ниже, как это следует из зависимости давления насыщенного пара от температуры, определяемой уравнением Клаузиуса—Клапейрона:

$$d \ln P / dT = -\Delta H / RT^2, \quad (3.322)$$

в котором  $P$  — давление насыщенного пара, а  $\Delta H$  — теплота испарения вещества при температуре  $T$ . Учитывая, что при кипении под атмосферным давлением давление насыщенного пара должно быть равно внешнему давлению, и пренебрегая зависимостью  $\Delta H$  от температуры, из уравнения (3.322) получим

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

или

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta H/T_0 - R \ln(760/P)}, \quad (3.323)$$

где  $T_0$  — нормальная температура кипения вещества;  $T$  — температура кипения при давлении  $P$ . Из уравнения (3.323) видно, что температура кипения может быть существенно понижена путем уменьшения давления над кипящей жидкостью. Например, когда нормальная температура кипения жидкости  $T_0 = 500$  К ( $227^\circ$  С) и, согласно правилу Трутона,  $(-\Delta H/T_0) \simeq 21$ , из уравнения (3.323) следует, что если  $(760/P) = 10^3$ , то  $T \simeq 300$  К ( $27^\circ$  С). Разумеется, в действительности, хотя бы потому, что величина  $\Delta H$  зависит от температуры, а правило Трутона является приближенным, температура кипения жидкости будет несколько отличной от расчетной величины. Однако такого рода оценочные расчеты, несомненно, представляют интерес, так как позволяют судить о целесообразности проведения дистилляции под пониженным давлением в том или ином конкретном случае.

С понижением температуры коэффициент разделения в дистилляционных методах почти всегда повышается. Кроме того, при

пониженном давлении частичная конденсация может быть избыточной, так как при этом наблюдается высокая скорость диффузии, обеспечивающая более свободный доступ молекул примеси к поверхности конденсатора. Поэтому и в кубе, и в конденсаторе ректификационной колонны даже при работе с отбором продукта может иметь место некоторый эффект разделения. При обычной же ректификации такое разделение по существу имеет место лишь в кубе колонны. Отсюда 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. Однако при изменении давления в колонне будут изменяться и другие условия процесса, что должно приводить к изменению величины ВЭТТ (ВЭП).

Как показали исследования по ректификации разбавленных растворов, проведенные Я. Д. Зельвенским с сотрудниками [615—617], с уменьшением давления в колонне величина ВЭТТ увеличивается. Причем это увеличение в области давлений, близких к атмосферному, невелико, но в области малых давлений оно очень существенно. Этот факт позволяет объяснить полученную авторами указанную работ экспериментальную зависимость разделительной способности колонны от давления, имеющую экстремальный характер.

При понижении давления в области давлений, близких к атмосферному, преобладающим является рост коэффициента разделения; в результате разделительная способность колонны увеличивается. По достижении некоторого значения давления эффект возрастания ВЭТТ начинает преобладать над эффектом возрастания  $\alpha$ , т. е. разделительная способность колонны начинает падать. Отсюда следует, что в каждом конкретном случае разделения той или иной смеси должно быть также оптимальное значение давления, при котором в колонне достигается наибольший фактор разделения. К аналогичному выводу по существу пришли и другие авторы [618, 619].

Понятие оптимального давления позволяет объяснить имеющиеся в литературе противоречивые на первый взгляд результаты, полученные некоторыми исследователями. В отдельных опытах было найдено, что в некотором интервале изменения давления эффективность колонны при уменьшении в ней давления практически не изменяется [620, 621], растет [622, 623] или падает [624, 625]; эти результаты в целом находятся в согласии с отмеченной выше экстремальной зависимостью. Существование оптимального давления позволяет сделать правильный выбор рабочего давления в каждом интересующем случае ректификационной очистки.

К сожалению, это не распространяется на ректификацию под вакуумом (при давлениях ниже 10 торр) ввиду следующих причин. При понижении давления в колонне увеличивается скорость диф-

фузии 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 [626] 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 [627—629], вследствие чего в кубе не удастся поддерживать низкое давление. В результате ректификация при давлении ниже 10—20 торр обычно становится неэффективной.

### § 16. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ

Очистку веществ, не выдерживающих длительного кипячения при остаточном давлении  $\sim 10$ —15 торр, иногда осуществляют с помощью *дистилляции в высоком вакууме*, которую иногда еще называют *молекулярной дистилляцией* [5, 630—634]. На рис. 32 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 расстояние от поверхности жидкости до поверхности конденсатора без столкновения друг с другом или с молекулами остаточных газов (вследствие столкновения они могут не попасть в 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, при котором величина средней длины свободного пробега испарившихся молекул была бы больше расстояния между поверхностью испарения и поверхностью конденсации. Вследствие этого молекулярную дистилляцию обычно проводят при остаточном давлении  $\sim 10^{-3}$ — $10^{-4}$  торр [630].

Для оценки эффекта разделения в процессе молекулярной дистилляции пользуются величиной коэффициента разделения  $\alpha_M$ , который определяется следующим соотношением [5, 635]:

$$\alpha_M = \frac{x_{\text{конд}}}{1 - x_{\text{конд}}} \bigg/ \frac{x}{1 - x}, \quad (3.324)$$

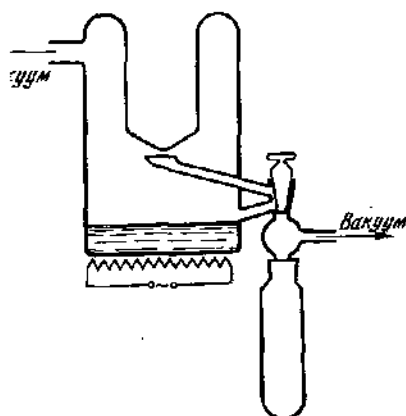


РИС. 32. Схема простейшей установки для молекулярной дистилляции

коэффициент пропорциональности, характеризующий поправку на столкновение испарившихся молекул с молекулами остаточных газов, который может быть назван, как и аналогичный коэффициент в уравнении (3.15), коэффициентом аккомодации [44]. Коэффициент аккомодации показывает, какая доля испарившихся молекул перейдет в конденсат. Величина  $\xi$  зависит от остаточного давления в дистилляционном пространстве: чем ниже остаточное давление, тем ближе значение  $\xi$  к единице. Далее,  $\xi$  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 пропорционален их соответствующим скоростям конденсации, можно записать, что

$$x_{\text{конд}}/(1 - x_{\text{конд}}) = L'_{\text{конд}}/L_{\text{конд}}, \quad (3.326)$$

где  $L'_{\text{конд}}$  и  $L_{\text{конд}}$  — скорости конденсации основного вещества и примеси соответственно. Подставляя соотношение (3.325) в (3.326), получаем

$$x_{\text{конд}}/(1 - x_{\text{конд}}) = (\xi_2 \bar{P}_2 / \xi_1 P_1) \sqrt{M_1 / M_2}, \quad (3.327)$$

где  $P_1$ ,  $M_1$ ,  $\xi_1$  и  $P_2$ ,  $M_2$ ,  $\xi_2$  — парциальное давление пара, относительная молекулярная масса и коэффициент аккомодации основного вещества и примеси. Так как  $P_1 = P_1^0 (1 - x)$  и

в котором  $x_{\text{конд}}$  — мольная доля примеси в конденсате, а  $x$  — мольная доля примеси в испаряющейся жидкости соответственно в данный момент времени.

Так как скорость конденсации в процессе молекулярной дистилляции пропорциональна скорости испарения [635—637], то, полагая, что при давлении  $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  торр в дистилляционном пространстве скорость испарения описывается формулой (3.14) — уравнением Лэнгмюра, имеем

$$L_{\text{конд}} = \xi P / \sqrt{2\pi MRT}, \quad (3.325)$$

где  $L_{\text{конд}}$  — скорость конденсации вещества, моль/см<sup>2</sup>·с;  $\xi$  —

$P_2 = P_2^0 x \gamma_2$ , то с учетом этих соотношений из (3.327) имеем

$$\frac{x_{\text{конд}}}{1 - x_{\text{конд}}} \bigg/ \frac{x}{1 - x} = \frac{P_2^0 \gamma_2}{P_1^0 \gamma_1} \frac{\xi_2}{\xi_1} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}, \quad (3.328)$$

где  $P_1^0$  и  $P_2^0$  — давление пара основного вещества и примеси при температуре испарения;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — коэффициенты активности основного вещества и примеси. Легко заметить, что  $P_2^0 \gamma_2 / P_1^0 \gamma_1$  — не что иное, как коэффициент разделения данной смеси при обычной дистилляции. Учитывая это, а также то, что отношение  $\xi_2 / \xi_1$ , как правило, мало отличается от единицы, и используя соотношение (3.324), уравнение (3.328) можно записать в виде

$$\alpha_M \simeq x_{\text{конд}}/x = \alpha \sqrt{M_1/M_2}. \quad (3.329)$$

Из уравнения (3.329) видно, что коэффициент разделения пропорционален корню квадратному из отношения молекулярных масс компонентов. Поскольку обычно при  $M_1 > M_2$   $\alpha > 1$  (и, наоборот, при  $M_1 < M_2$   $\alpha < 1$ ), разделение, достигаемое при молекулярной дистилляции, как правило, выше, чем при обычной перегонке [5, 638, 639].

Области применения молекулярной дистилляции весьма разнообразны. Этим методом проводят очистку термостойких или высококипящих веществ с относительной молекулярной массой 250—1200 (получение масла для вакуумных насосов и смазочных масел с незначительным температурным изменением вязкости [640, 641], очистка пластификаторов [642—644], приготовление витаминов [645—647] и т. д.). Молекулярной дистилляцией могут быть разделены изотопные смеси [648—650], а также вещества с одинаковыми парциальными давлениями паров при температуре разгонки, но с различными относительными молекулярными массами. В частности, например, молекулярной дистилляцией, как это следует из уравнения (3.329), можно разделять и азеотропные смеси, для которых  $\alpha$  равно единице [640, 651].

Известно много конструкций аппаратов для осуществления молекулярной дистилляции [640, 652—654], большинство из которых предназначено для проведения процесса в виде однократного варианта. Применительно к глубокой очистке веществ разделение, достигаемое при однократном процессе, обычно все же недостаточно. Поэтому и здесь стремятся к осуществлению процесса с использованием принципа противотока фаз и их обращения на концах соответствующего аппарата колонного типа [655—660], как это имеет место в ректификации.

Схема одного из таких колонных аппаратов для противоточной молекулярной дистилляции («молекулярной ректификации» [656]), предложенного в работе [653], представлена на рис. 33. Массообменное устройство колонны состоит из ряда чередующихся секций. Образующийся из жидкости секции пар попадает на

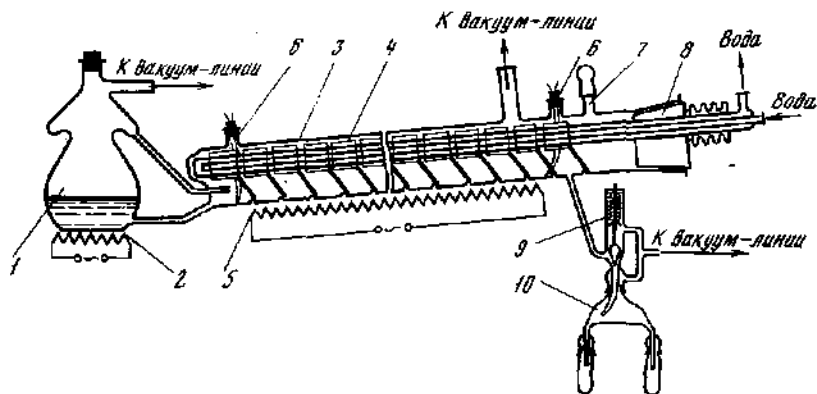


Рис. 33. Схема аппарата для противоточной молекулярной дистилляции [653]

1 — куб; 2 — нагреватель куба; 3 — корпус колонны; 4 — конденсатор; 5 — нагреватель колонны; 6 — вводы термопар; 7 — патрубок для ввода смеси и удаления остатка; 8 — шлиф; 9 — сильфонный клапан; 10 — сборники фракций дистиллята

лопасть конденсатора, конец которой проходит за перегородку следующей секции, конденсат стекает в жидкость этой секции. Избыток жидкости в секции через перегородку стекает в предыдущую секцию. Таким образом, в колонне имеет место противоток пара и жидкости.

Можно полагать, что основные уравнения, описывающие работу ректификационных колонн, по-видимому, справедливы и для многоступенчатых аппаратов молекулярной дистилляции. Об этом, например, свидетельствуют результаты работ [660—663]. Так, было найдено [663], что закономерности обычной ректификации могут быть использованы для расчета противоточной молекулярной дистилляции, если в расчетах вместо величины  $\alpha$  в соответствующих уравнениях использовать величину  $\alpha_M$ . А из результатов опытов по разделению бис-ареновых л-комплексов молибдена [660] следует, что распределение примеси по высоте колонны хорошо описывается уравнением вида (3.122).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Робинзон К. Ш. Основные начала дробной перегонки. Харьков: Коксострой, 1930. 176 с.
2. Торман К. Перегонка и ректификация. Л.: ГОНТИ, 1931. 128 с.
3. Трегубов А. М. Теория перегонки и ректификации. Баку: Гостоптехиздат, 1946. 400 с.
4. Гельперин Н. И. Дистилляция и ректификация. М.; Л.: Госхимиздат, 1947. 312 с.
5. Гильман К. — В кн.: Физическая химия разделения смесей. Дистилляция и ректификация. М.: Изд-во востр. лит., 1949, с. 180—204.

6. Стабильков В. Н., Харин С. Е. Теоретические основы перегонки и ректификации спирта. М.: Пищепромиздат, 1951. 246 с.
7. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 439 с.
8. Базатуров С. А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М.: Химия, 1974. 440 с.
9. Жаров В. Т., Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
10. Иванов В. Е., Папиров И. И., Тихинский Г. Ф., Амоненко В. М. Чистые и сверхчистые металлы. М.: Металлургия, 1965. 263 с.
11. Черняев В. Н.— Электронная техника. Материалы, 1967, сер. 14, № 8, с. 3—16.
12. Нисельсон Л. А., Титов А. А. Аппараты и процессы ректификационной металлургии. М.: Цветметинформация, 1970. 87 с.
13. Блюм Г. З., Вильшау К. В.— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1972, вып. 34, с. 84—89.
14. Зельвенский Я. Д., Титов А. А., Шальгин В. А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974. 216 с.
15. Девярых Г. Г.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1966, с. 3—14.
16. Девярых Г. Г.— В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 5—16.
17. Девярых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 208 с.
18. Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Глубокая очистка веществ. М.: Высшая школа, 1974. 160 с.
19. Степин Б. Д., Блюм Г. З.— Теорет. и эксперим. химия, 1968, т. 4, № 1, с. 102—106.
20. Розен А. М., Вострикова В. И.— Теорет. основы хим. технол., 1968, т. 3, № 1, с. 20—25.
21. Бенедикт М.— В кн.: Физическая химия разделения смесей. Дистилляция и ректификация. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, с. 11—72.
22. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилли О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 438 с.
23. Коган В. Б., Фриджан В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1—2. М.; Л.: Наука, 1966. 1426 с.
24. Девярых Г. Г., Аглицлов Н. Х., Еллиев Ю. Е.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1966, с. 55—64.
25. Журавлева М. Г., Чуфаров Г. И.— Ж. прикл. химии, 1951, т. 24, № 1, с. 28—31.
26. Ванюков А. В., Герасимов А. Д., Устюгова Г. П., Чернозубов Ю. С.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1969, т. 5, № 1, с. 3—7.
27. Rayleigh J. W.— Phil. Mag., 1896, vol. 42, p. 493—499.
28. Wahl M. H., Urey H. S.— J. Chem. Phys., 1935, vol. 3, N 7, p. 411—414.
29. Девярых Г. Г., Зорин А. Д., Николаев Н. И.— Ж. прикл. химии, 1958, т. 31, № 3, с. 368—375.
30. Зельвенский Я. Д., Шальгин В. А., Титов А. А.— Химия и технол. топлив и масел, 1962, № 4, с. 5—11.
31. Нисельсон Л. А., Голубков Ю. В.— Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 11, с. 2783—2786.
32. Астахова Г. В., Шитлина Н. П., Таганов Н. Д., Веселкова А. А.— Тр./НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам, 1975, вып. 226, с. 192—196.
33. Жаворонков Н. М., Уваров О. В., Севрюгова Н. Н.— В кн.: Применение меченых атомов в аналитической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 223—233.
34. Севрюгова Н. Н., Уваров О. В., Жаворонков Н. М.— Ж. физ. химии, 1960, т. 34, № 5, с. 1004—1008.
35. Девярых Г. Г., Зорин А. Д.— Там же, 1956, т. 30, № 5, с. 1133—1139.



36. *Просьянов Н. П., Шалыгин В. А., Зельвенский Я. Д.* — Тр./Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 75, с. 100—102.
37. *Langmuir I.* — *Phys. Rev.*, 1913, vol. 2, N 5, p. 331—342.
38. *Langmuir I.* — *Ibid.*, 1916, vol. 8, N 2, p. 149—176.
39. *Лозгачев В. И.* — Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1961, № 4, с. 31—38.
40. *Gregory N. W.* — *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, N 3, p. 618—621.
41. *Bogdandy L. von, Kleist H. G., Knacke O.* — *Z. Elektrochem. und angew. phys. Chem.*, 1955, Bd. 59, N 5, S. 460—462.
42. *Мурадов В. Г.* — *Ж. физ. химии*, 1967, т. 41, № 9, с. 2353—2356.
43. *Luikov A. V., Perelman T. L., Anisimov S. I.* — *Intern. J. Heat and Mass Transfer*, 1971, vol. 14, N 2, p. 177—184.
44. *Позорелова Н. П., Карпушина А. А., Гарба Н. И.* и др. — В кн.: Научные труды по проблемам микроэлектроники. М.: МИЭТ, 1975, вып. 21, с. 119—121.
45. *Littlewood R., Rideal E.* — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, vol. 52, N 12, p. 1598—1608.
46. *Корнеева Н. В., Беляев А. В., Новоселова А. В.* — *Ж. неорг. химии*, 1960, т. 5, № 1, с. 3—7.
47. *Pollok V. D.* — *J. Phys. Chem.*, 1961, vol. 65, N 5, p. 731—735.
48. *Амирханова Н. Б., Борисов А. В., Гервцители И. Г.* и др. — Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 1, с. 114—116.
49. *Vasmadjian D., Rogorski L. A.* — *Ind. Engng Chem. Fundament.*, 1967, vol. 6, N 2, p. 313—315.
50. *Князев Д. А.* — В кн.: Процессы химической технологии. М.: Наука, 1965, с. 248—251.
51. *Князев Д. А., Зельвенский Я. Д., Мясоедов Н. Ф., Филиппов Г. Г.* — Ученые труды химии, 1969, т. 38, № 7, с. 1314—1343.
52. *Kortüm G., Freier H.-J.* — *Monatsh. Chem.*, 1954, Bd. 85, N 3, S. 693—702.
53. *Ancona E., Voato G., Casanova G.* — *Nuovo cimento*, 1962, vol. 24, N 11, p. 111—121; РЖХим, 1963, 3Б268.
54. *Chang H. I., Hurt L. J., Kobayashi R.* — *Amer. Inst. Chem. Engng J.*, 1966, vol. 12, N 6, p. 1212—1216.
55. *Зорин А. Д., Кедрякин В. М., Степанов В. М.* и др. — Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1968, вып. 3 (21), с. 103—107.
56. *Десятых Г. Г., Дудоров В. Я., Аглиулов Н. Х.* и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 12, с. 2653—2657.
57. *Орлов Ю. Ф., Курчевская Е. О.* — *Ж. прикл. химии*, 1974, т. 47, № 10, с. 2197—2200.
58. *Крель Э.* Руководство по лабораторной ректификации. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 631 с.
59. *Бушмакин П. И.* — *Ж. прикл. химии*, 1959, т. 32, № 4, с. 812—817.
60. *Бушмакин П. И., Кузнецова П. И.* — Там же, с. 1751—1755.
61. *Сусарев М. И.* — Там же, 1961, т. 34, № 2, с. 412—415.
62. *Жаров В. Т., Морачевский А. Г.* — Там же, 1963, т. 36, № 11, с. 2397—2402.
63. *Десятых Г. Г., Аглиулов Н. Х., Флоренко И. А., Степанов В. М.* — *Ж. физ. химии*, 1968, т. 42, № 8, с. 2074—2075.
64. *Блюм Г. З., Куланова Г. А., Виноградов Г. Г.* — Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1973, вып. 35, с. 109—114.
65. *Блюм Г. З., Ярова В. А., Ивлева С. С., Климкина З. А.* — *Ж. прикл. химии*, 1974, т. 47, № 2, с. 446—447.
66. *Буданцева Л. С., Лестева Т. М., Лестев М. С.* — *Ж. физ. химии*, 1975, т. 49, № 7, с. 1844.
67. *Вешняков М. В., Ефдокимов С. Б., Носовский Ю. Е.* — *Ж. прикл. химии*, 1977, т. 50, № 3, с. 687—688.
68. *Нисельсон Л. А., Серяков Г. В.* — *Ж. неорг. химии*, 1960, т. 5, № 5, с. 1139—1145.

69. *Девятых Г. Г., Одношвец А. И., Умилиш В. А.*— Там же, 1962, т. 7, № 8, с. 1928—1932.
70. *Черняев В. Н., Керножитский В. К.*— Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 2, с. 307—312.
71. *Устюгов Г. П., Ванюков А. В., Герасимов А. Д.* и др.— Электронная техника. Материалы, 1967, т. 14, № 8, с. 111—114.
72. *Вострикова В. Н., Азаров М. Э., Гуревич Р. Э., Соломатина Р. М.*— Ж. прикл. химии, 1967, т. 40, № 3, с. 683—686.
73. *Зверев Ю. Б.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1968, вып. 2 (20), с. 47—50.
74. *Степанищев Г. П., Вильшай К. В., Бурмистрова Р. И.*— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо част. хим. веществ, 1973, вып. 35, с. 21—23.
75. *Лапидус И. И., Нисельсон Л. А., Каратеева А. А.*— Ж. неорг. химии, 1965, т. 10, № 10, с. 2372—2374.
76. *Kato M., Sato T., Hirata M.*— J. Chem. Engng Jap., 1971, vol. 4, N 4, p. 305—308.
77. *Милайли В. Н., Крапухин В. В., Кузнецов А. С.*— Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, № 10, с. 2339—2340.
78. *Нисельсон Л. А., Лапидус И. И.*— Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 7, с. 1756—1759.
79. *Лапидус И. И., Нисельсон Л. А., Каратеева А. А.*— Там же, 1967, т. 41, № 2, с. 482—484.
80. *Nataraj V., Rao M. R.*— Indian J. Technol., 1967, vol. 5, N 7, p. 212—215.
81. *Кевзон В. Н., Наантjes J.*— Physika, 1935, vol. 2, N 9, p. 986—999.
82. *Попова Л. М., Серафимов Л. А., Попов В. В.*— Химия и технол. топлив и масел, 1969, № 2, с. 41—44.
83. *Аристович В. Ю., Полозов А. Г., Терпузов А. К., Сабьлин И. И.*— Ж. прикл. химии, 1969, т. 42, № 7, с. 1531—1540.
84. *MacKay D., Salvador R. J.*— Ind. Engng Chem. Fundament., 1971, vol. 10, N 1, p. 167—169.
85. *Анисимова З. Х., Конамбаева Э. Г., Шахпаронов М. И.*— Вестн. МГУ. Химия, 1973, т. 14, № 6, с. 631—633.
86. *Nagata I., Yasuda S.*— Ind. Engng Chem. Process Design and Develop., 1974, vol. 13, N 3, p. 312—314.
87. *Девятых Г. Г., Фролов И. А.*— Ж. неорг. химии, 1963, т. 8, № 2, с. 265—268.
88. *Зорин А. Д., Девятых Г. Г., Крупнова Э. Ф., Краснова С. Г.*— Там же, 1964, т. 9, № 10, с. 2280—2283.
89. *Зорин А. Д., Краснова С. Г.*— Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1967, т. 10, № 10, с. 1097—1100.
90. *Девятых Г. Г., Зорин А. Д., Постникова Т. К., Умилиш В. А.*— Ж. неорг. химии, 1969, т. 14, № 6, с. 1626—1630.
91. *Linderstrom-Lang C. U., Vasiow F.*— J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, N 7, p. 2845—2850.
92. *Li Ch.-T., William W. T.*— J. Chem. and Engng Data, 1970, vol. 15, N 4, p. 510—513.
93. *Девятых Г. Г., Карабанов Н. Т., Зорин А. Д.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1958, вып. 3, с. 472—475.
94. *Девятых Г. Г., Зорин А. Д., Ежелева А. Е.* и др.— В кн.: Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 162—167.
95. *Девятых Г. Г.* Исследование в области разделения изотопов легких элементов.: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1954.
96. *Уваров О. В., Соколов Н. М., Жаворонков Н. М.*— Ж. физ. химии, 1962, т. 36, № 12, с. 2899—2706.
97. *Miles F. T., Menzies A. B. K.*— J. Amer. Chem. Soc., 1936, vol. 58, N 7, p. 1067—1069.
98. *Thode H. G.*— Ibid., 1940, vol. 62, N 3, p. 581—583.

99. Groth W., Ihle H., Murrenhoff A. — Z. Naturforsch., 1954, Bd. 9A, N 9, S. 805—806.
100. Clusius K., Schleich K. — Helv. chim. acta, 1958, Bd. 41, N 5, S. 1342—1358.
101. Bigeleisen J., Roth E. — J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, N 1, p. 68—77.
102. Сварькова Н. Н., Жаворонков Н. М. — Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 4, с. 875—878.
103. Борисов А. В., Гвердцители И. Г. — Ж. физ. химии, 1961, т. 36, № 6, с. 1242—1244.
104. Амирханова Д. Б., Борисов А. В., Гвердцители И. Г., Кучеров Р. Я. — Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 2, с. 351—352.
105. Уваров О. В., Соколов Н. М. — Ж. физ. химии, 1964, т. 38, № 7, с. 1863—1864.
106. Уваров О. В., Соколов Н. М. — Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1965, N 7, S. 93—106.
107. Цветков Ю. В., Эдельштейн В. М. — Тр./Ин-т металлургии АН СССР, 1963, вып. 12, с. 95—105.
108. Голубков Ю. В., Лапидус И. И., Нисельсон Л. А. — Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 8, с. 2090—2091.
109. Голубев Ю. Д., Смолян Э. С., Данов С. М. и др. — В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 128—133.
110. Десятых Г. Г., Зорин А. Д., Балабанов В. В. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 9, с. 1950—1955.
111. Нисельсон Л. А., Третьякова К. В. — Ж. неорг. химии, 1971, т. 41, № 1, с. 246—250.
112. Сержков Г. В., Нисельсон Л. А. — Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, № 3, с. 482—486.
113. Розен А. М., Вострикова В. Н., Азров М. Э. — Теор. основы хим. техн., 1969, т. 3, № 5, с. 672—679.
114. Лапина Л. М. — Ж. неорг. химии, 1958, т. 3, № 6, с. 1386—1390.
115. Shearer E. C. — J. Chem. Educ., 1973, vol. 50, N 6, p. 446—447.
116. Левин А. И. — Тр./ВНИИ нефтехим. процессов, 1962, вып. 5, с. 132—138.
117. Зорин А. Д., Ежелева А. Е., Десятых Г. Г. — Зав. лаб., 1963, т. 29, № 6, с. 659—662.
118. Бенедек П., Ратковский Ф. — В кн.: Газовая хроматография. Дзержинск: Дзержин. фил. ОКБА, 1966, с. 425—432.
119. Vogatzes A. S., Tassios D. P. — Ind. Engng Chem. Process Design and Develop., 1973, vol. 12, N 3, p. 274—278.
120. Zuideweg F. J. — Chem. and Ind., 1973, N 14, p. 662—668.
121. Vitenberg A. G., Ioffe B. V., Dimitrova Z. S., Butaeva I. L. — J. Chromatogr., 1975, N 112, p. 319—327.
122. Sugiyama T., Takeuchi T., Suzuki Y. — J. Chem. Engng Data, 1977, vol. 22, N 2, p. 153—156.
123. Миркин И. А. — Ж. физ. химии, 1953, т. 27, № 7, с. 941—949.
124. Десятых Г. Г., Односеццев А. И., Умиллин В. А. — Ж. прикл. химии, 1961, т. 34, № 8, с. 1696—1699.
125. Белые А. И., Егоров Л. П., Бутурлина Г. Г. — Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 3, с. 603—606.
126. Mattinson J. — Analyt. Chem., 1972, vol. 44, N 9, p. 1715—1716.
127. Nat. Bur. Stand. Techn. News Bull., 1972, vol. 56, N 5, p. 104—105; РЖХим, 1973, 1Д49.
128. Пат. 153229 (ЧССР)/Dubšek F., Cigánek F., Tomeš V., Juříčková M.; РЖХим, 1976, 7Д18П.
129. Гельперин Н. И. — Кислород, 1947, № 1, с. 40—47.
130. Бродский А. И. Химия азотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 595 с.
131. Куркевич Э. С., Факеев А. А., Степин Б. Д. — В кн.: Материалы Всесоюзного совещания по методам получения особо чистых веществ, 1965. М.: НИИТЭХим, 1967, с. 251—256.

132. *Розенгарт М. И.* Техника лабораторной перегонки и ректификации. М.; Л.: Госхимиздат, 1951. 194 с.
133. *Сийрде Э. К., Теаро Э. Н., Миккал В. Я.* Дистилляция. Л.: Химия, 1971. 216 с.
134. *Девятых Г. Г., Умиллин В. А., Одноосовцев А. И.* — Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1962, вып. 2, с. 306—310.
135. *Киселева Э. Н., Смыкова Н. Я.* — Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, № 2, с. 447—448.
136. *Тилинский Г. Ф., Христенко И. Н.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1969, № 5, с. 90—94.
137. Пат. 2307570 (ФРГ)/*Richter G.*; РЖХим, 1975, 13Н187П.
138. *Ристо С.* — Хим.-фарм. ж., 1975, т. 9, № 9, с. 29—35.
139. *Gartwright J., Negelschmidt G., Skidmore J. W.* — *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 1956, vol. 82, N 351, p. 82—86; РЖХим, 1956, № 21, 68065.
140. *Курчатова Г., Андреев В.* — Гелиена и савитария, 1968, № 2, с. 83—85.
141. *Степин Б. Д., Кафьяров М. И.* — Хим. пром-сть, 1968, № 1, с. 35—39.
142. *Степин Б. Д.* — Там же, 1968, № 2, с. 44—46.
143. *Bringfelt V.* — *Atmosph. Environ.*, 1969, vol. 3, N 6, p. 609—623.
144. *Ulrich W.* — *Masch. und Manag.*, 1970, Bd. 13, N 3, S. 70—74.
145. *Бутенин А. В., Коган В. Я.* — Квантовая электроника, 1971, № 5, с. 143—144.
146. *Шужин Е. Д., Ребиндер П. А.* — Коллоидн. ж., 1958, т. 20, № 5, с. 645—654.
147. *Талмуд С. Л., Шпензер Н. П., Ридигер В. К.* — Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 3, с. 668—671.
148. *Шпензер Н. П., Ридигер В. К., Талмуд С. Л.* — Тр./Ленингр. технол. ин-т целлюлозно-бум. пром-сти, 1969, вып. 22, с. 87—92.
149. *Ражи К. С., Раскин Е. С., Френкель С. Я.* — Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 5, с. 1131—1134.
150. *Талмуд С. Л., Туржецкая А. Н., Волков В. А.* и др. — Коллоидн. ж., 1960, т. 22, № 4, с. 477—481.
151. *Девятых Г. Г., Гусев А. В., Воротынцева В. М.* — Теор. основы хим. технол., 1976, т. 10, № 4, с. 614—617.
152. *Девятых Г. Г., Воротынцева В. М., Гусев А. В.* — В кн.: V Всесоюз. конференция по получению и анализу веществ особой чистоты: Тез. докл. М.: Наука, 1976, с. 28.
153. *Гусев А. В., Шишов В. Н., Ларин Н. В.* и др. — Ж. аналит. химии, 1976, т. 31, № 6, с. 1150—1153.
154. *Девятых Г. Г., Гусев А. В., Воротынцева В. М., Степанов В. М.* — Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 2, с. 355—357.
155. *Шалпаронов М. И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТТЛ, 1956. 507 с.
156. *Burgess R. E.* — *Phys. Lett.*, 1973, vol. A42, N 5, p. 395—396.
157. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
158. *Good R. J., Girifalco L. A., Kraus G.* — *J. Phys. Chem.*, 1958, vol. 62, N 11, p. 1418—1421.
159. *Герасимов Я. И., Древиня В. П., Еремин Е. Н.* и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1969. 592 с.
160. *Vrignauer S., Emmett P. H., Teiler E.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, N 2, p. 309—319.
161. *Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д.* — В кн.: Межфазовая граница газ—твердое тело. М.: Мир, 1970, с. 77—97.
162. *Langmuir I.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, vol. 40, N 9, p. 1361—1403.
163. *Дранова Ж. И., Дьяченко А. М., Михайловский И. М.* — В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972, с. 59—62.
164. *Goates J. R., Hatch C. V.* — *Soil. Sci.*, 1953, vol. 75, N 4, p. 275—278.
165. *Березин Г. В., Киселев А. В.* — Ж. физ. химии, 1968, т. 42, № 6, с. 1987—1991.

166. *Roa A., Roa E.*— В кн.: Перегонка. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 5—153.
167. *Будневич С. С., Шурубцев В. Н.*— В кн.: Холодильные машины и установки. Л.: Ленингр. технол. ин-т холод. пром-сти, 1974, с. 83—86.
168. Пат. 3682782 (США)/*Choo C. Y.*; РЖХим, 1973, 10Н139П.
169. *Hill J. B., Ferris S. W.*— *Ind. Engng Chem.*, 1927, vol. 19, N 4, p. 379—382.
170. *Локхарт Ф. Дж., Леджетт С. У.*— В кн.: Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. М.: Гостоптехиздат, 1960, т. 1, с. 137—172.
171. *Кафаров В. В.* Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1962. 656 с.
172. *Бастафеев А. Г.* Ректификационные установки. М.: Машиз, 1963. 163 с.
173. *Вигин J. H.*— *Ind. Engng Chem., Anal. Ed.*, 1936, vol. 8, N 3, p. 224—226.
174. *Хаусбранд Э.* Действие ректификационных и перегонных аппаратов. Л.: ГОНТИ, 1931. 293 с.
175. *Lewis W. K., Matheson G. L.*— *Ind. Engng Chem.*, 1932, vol. 24, N 5, 494—498.
176. *Стабников В. Н.* Ректификационные аппараты. М.: Машиностроение, 1965. 356 с.
177. *McCabe W. L., Thiele E. W.*— *Ind. Engng Chem.*, 1925, vol. 17, N 6, p. 605—611.
178. *Бэджер В., Мак-Кэб В.* Основные процессы и аппараты химических производств. М.; Л.: Госхимтехиздат, 1933. 476 с.
179. *Randall M., Longtin B.*— *Ind. Engng Chem.*, 1940, vol. 32, N 1, p. 125—129.
180. *Жаборонков Н. М., Азров М. Э.*— Хим. пром-сть, 1950, № 5, с. 138—141.
181. *Filipescu N.*— *Brit. Chem. Engng*, 1958, vol. 3, N 3, p. 156.
182. *Фролов А. Ф.*— Уч. зап. Ярослав. технол. ин-та, 1968, т. 9, с. 252—259.
183. *Hassett N. J.*— *Brit. Chem. Engng*, 1969, vol. 14, N 7, p. 952—953.
184. *Onda K., Soda E., Takahashi K., Mukhtar S. A.*— *Amer. Inst. Chem. Engng J.*, 1971, vol. 17, N 5, p. 1141—1152.
185. *Velten A. H.*— *Chem. Techn.*, 1974, Bd. 26, N 10, S. 643—645.
186. *Mostafa H.*— *Chem. Engng Sci.*, 1974, vol. 29, N 9, p. 1997—1999.
187. *Караку соя, Plant and Process*, 1974, vol. 16, N 12, p. 100—106; РЖХим, 1975, 23И120.
188. *Fenske M. R.*— *Ind. Engng Chem.*, 1932, vol. 24, N 5, p. 482—485.
189. *Underwood A. J. V.*— *Trans. Inst. Chem. Engrs*, 1932, vol. 10, p. 112—152.
190. *Hausen H.*— *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1953, Bd. 25, N 10, S. 594—597.
191. *Standart G., Kásiánek F.*— *Separat. Sci.*, 1966, vol. 1, N 1, p. 27—39.
192. *Stein W. A.*— *Verfahrenstechnik*, 1970, Bd. 4, N 11, S. 497—502.
193. *Murphree E. V.*— *Ind. Engng Chem.*, 1925, vol. 17, N 7, p. 747—750.
194. *Стабников В. Н., Мелектычева И. С.*— Спирт. пром-сть, 1958, № 1, с. 13—17.
195. *Wijk W. R. van, Thijssen H. A. C.*— *Chem. Engng Sci.*, 1954, vol. 3, N 4, p. 153—168.
196. *Marek J., Novosad Z.*— *Chem. listy*, 1956, sv. 50, N 3, s. 337—342.
197. *Chatyavesh P., Winkel M. van.*— *Ind. Engng Chem.*, 1961, vol. 53, N 3, p. 187—190.
198. *Veen A. J. van der, Drinkenberg A. M., Moens F. P.*— *Trans. Inst. Chem. Engrs*, 1974, vol. 52, N 3, p. 228—233.
199. *Colburn A. P.*— *Ind. Engng Chem.*, 1936, vol. 28, N 5, p. 526—530.
200. *Марфенина Н. В.*— *Кислород*, 1948, № 5, с. 10—16.
201. *Fair J. R., Matthews R. L.*— *Petrol. Refiner*, 1958, vol. 37, N 4, p. 153—158.
202. *Молоканов Ю. К., Скобло А. И.*— Изв. вузов. Нефть и газ, 1959, № 1, с. 49—55.
203. *Скобло А. И., Александров И. А.*— В кн.: Нефтехимия, переработка нефти и газа. М.: Гостоптехиздат, 1960, вып. 28, с. 80—92.

204. *Danly D. E.*— *Ind. Engng Chem. Fundament.*, 1962, vol. 1, N 3, p. 218—219.
205. *Kirschbaum F.*— *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1954, Bd. 26, N 8/9, S. 461—465.
206. *Osburn J. O.*— *Chem. Engng*, 1958, vol. 65, N 24, p. 119—122.
207. *English G. E., Winkle M. van.*— *Ibid.*, 1963, vol. 70, N 23, p. 241—244.
208. *Chidambaram S.*— *Brit. Chem. Engng*, 1966, vol. 11, N 4, p. 288.
209. *Bakowski S.*— *Ibid.*, 1969, vol. 14, N 7, p. 945—949.
210. *Hübner W.*— *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1972, Bd. 44, N 8, S. 546—552.
211. *Thomson G. W., Beatty H. A.*— *Ind. Engng Chem.*, 1942, vol. 34, N 9, p. 1124—1130.
212. *Suen T.-J.*— *Ibid.*, 1941, vol. 33, N 5, p. 656—657.
213. *Stage H., Juilfs J.*— *Chemiker-Zeitung*, 1954, Bd. 78, N 2, S. 43—47.
214. *Михайловский Б. Н.*— *Науч. докл. высш. школы. Химия и хим. технол.*, 1958, № 2, с. 392—397.
215. *Сусанов Е. Я.*— *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1962, т. 5, № 5, с. 854—855.
216. *Brigoli B.*— *Energia nucl.*, 1960, vol. 7, N 12, p. 845—848.
217. *Martin J. J.*— *Amer. Inst. Chem. Engrs J.*, 1963, vol. 9, N 5, p. 646—653.
218. *Strangio V. A., Treybal R. E.*— *Ind. Engng Chem. Process Design and Develop.*, 1974, vol. 13, N 3, p. 279—285.
219. *Gilliland E. R.*— *Ind. Engng Chem.*, 1940, vol. 32, N 9, p. 1220—1223.
220. *Фролов А. Ф., Аронович Х. А.*— *Уч. зап. Ярослав. технол. ин-та*, 1961, т. 6, с. 173—183.
221. *Касаткин А. Г.* *Основные процессы и аппараты химической технологии*. М.: Госхимиздат, 1960. 829 с.
222. *Глэзбрук А., Вильямс Ф.*— В кн.: *Переговка*. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 154—268.
223. *Кафаров В. В., Бляхман Л. И.*— *Ж. прикл. химии*, 1950, т. 23, № 3, с. 244—255.
224. *Кафаров В. В., Бляхман Л. И.*— В кн.: *Процессы и аппараты хим. технологии*. М.: Госхимиздат, 1953, с. 25—42.
225. *Кафаров В. В.*— *Хим. пром-сть*, 1953, № 5, с. 15—19.
226. *Едье Е.*— *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1955, Bd. 27, N 11, S. 651—880.
227. *Nunes C. M. J.*— *Rev. Fac. engenh. Univ. Porto*, 1964, vol. 29, N 1, p. 3—55; *РЖХим*, 1965, 20И88.
228. *Nunes C. M. J.*— *Rev. port. quim.*, 1969, vol. 11, N 1/4, p. 159—168; *РЖХим*, 1970, 20И116.
229. *Десятых Г. Г., Аглицулов Н. Х., Фещенко И. А.*— *Ж. аналит. химии*, 1968, т. 23, № 2, с. 166—169.
230. *Аглицулов Н. Х., Фещенко И. А., Десятых Г. Г.*— *Ж. прикл. химии*, 1971, т. 44, № 11, с. 2463—2467.
231. *Десятых Г. Г., Аглицулов Н. Х., Фролов И. А.*— *Ж. физ. химии*, 1959, т. 33, № 1, с. 161—164.
232. *Зельвенский Я. Д., Шалыгин В. А.*— *Химия и технол. топлив и масел*, 1960, № 7, с. 19—24.
233. *Зельвенский Я. Д., Шалыгин В. А.*— *Нефть. хоз-во*, 1955, № 8, с. 65—74.
234. *Dostrovski I., Gillis J., Llewellyn D. R., Vromen B. H.*— *J. Chem. Soc.*, 1952, N 9, p. 3517—3524.
235. *Cohen K.*— *J. Chem. Phys.*, 1940, vol. 8, N 8, p. 588—597.
236. *Peters W. A.*— *Ind. Engng Chem.*, 1922, vol. 14, N 6, p. 476—479.
237. *Lewis W. K.*— *Ibid.*, p. 492—497.
238. *Dodge B. F., Huffman J. R.*— *Ibid.*, 1937, vol. 29, N 12, p. 1434—1436.
239. *Smoker E. H.*— *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs*, 1938, vol. 34, N 2, p. 165—172.
240. *Pohl H.*— *Erdöl und Kohle*, 1952, Bd. 5, N 5, S. 291—294.
241. *Жаворонков Н. М., Зельвенский Я. Д.*— В кн.: *Процессы и аппараты химической технологии*. М.: Госхимиздат, 1953, с. 7—24.
242. *Brit. Chem. Engng*, 1959, vol. 4, N 6, p. 327.

243. *Terres E., Meyer W.*— *Erdöl und Kohle*, 1960, Bd. 13, N 4, S. 266—268.
244. *Subramaniam N.*— *Chem. Age India*, 1961, vol. 12, N 5, p. 441—442.
245. *Harkins A. E., Taub R. A.*— *Hydrocarbon Process. and Petrol. Refiner*, 1961, vol. 40, N 9, p. 227—229.
246. *Singh R.*— *Brit. Chem. Engng*, 1966, vol. 11, N 9, p. 1025—1029.
247. *Десятых Г. Г., Аглиуллов Н. Х.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1962, вып. 1, с. 3—9.
248. *Кузнецова Е. М., Панченков Г. М.*— *Ж. физ. химии*, 1967, т. 41, № 6, с. 1493—1494.
249. *Марушкин Б. К.*— *Изв. вузов. Нефть и газ*, 1966, № 9, с. 59—60.
250. *Рудов Г. Я., Пляковский А. Н.*— *Теор. основы хим., технол.*, 1967, т. 1, № 3, с. 408—410.
251. *Молоканов Ю. К.*— Там же, 1969, т. 3, № 4, с. 615—617.
252. *Молоканов Ю. К., Каратаев А. М.*— *Изв. вузов. Нефть и газ*, 1974, № 12, с. 81—84.
253. *Zuideweg F. J., Hartmans A.*— *Chem. Engng Sci.*, 1958, vol. 9, N 2/3, p. 89—103.
254. *Беленов Е. А., Зиков Д. Д.*— *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1964, т. 7, № 4, с. 661—664.
255. *Басаргин Б. Н.*— В кн.: *Процессы химической технологии*. М.; Л.: Наука, 1965, с. 271—276.
256. *Гимов А. А., Зельвенский Я. Д., Райтман Г. Н., Нисельсон Л. А.*— Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 2, с. 347—349.
257. *Murch D. P.*— *Ind. Engng Chem.*, 1953, vol. 45, N 12, p. 2616—2624.
258. *Кафаров В. В., Дятковский Ю. И.*— Тр./Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1956, № 23, с. 165—174.
259. *Granville W. H.*— *Brit. Chem. Engng*, 1957, vol. 2, N 2, p. 70—74.
260. *Billet R.*— *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1960, Bd. 32, N 8, S. 517—520.
261. *Beck R.*— *Ibid.*, 1972, Bd. 44, N 8, S. 596—598.
262. *Гышнин В. Н., Толстых В. П.*— *Теор. основы хим. технол.*, 1975, т. 9, № 1, с. 119—120.
263. *Chilton T. H., Colburn A. P.*— *Ind. Engng Chem.*, 1935, vol. 27, N 3, p. 255—260.
264. *Stage H., Juilfs J.*— *Chemiker-Zeitung*, 1954, Bd. 78, N 6, S. 182—185.
265. *Beek W. J.*— *Chem. weekbl.*, 1962, bd. 58, N 27, s. 327—332.
266. *Побал В. Л.*— *Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева*, 1961, т. 6, № 5, с. 589—591.
267. *Зырянов В. В., Фроловский Е. Е., Коган В. Б.*— *Ж. прикл. химии*, 1971, т. 44, № 10, с. 2327—2328.
268. *Пляковский А. Н., Касаткин А. Г.*— *Хим. пром-сть*, 1953, № 9, с. 32—38.
269. *Михайловский Б. Н.*— *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1959, т. 2, № 3, с. 467—471.
270. *Savkovic-Stevanovic J., Simonovic D., Popovic G.*— *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1977, Bd. 49, N 10, S. 825—826.
271. *Rose A.*— *Ind. Engng Chem.*, 1936, vol. 28, N 10, p. 1210—1212.
272. *Малюсов В. А., Умник Н. Н., Жаворонков Н. М.*— Докл. АН СССР, 1955, т. 105, № 4, с. 779—781.
273. *Brusset H., Peuscet J., Levain J. C.*— *Brit. Chem. Engng*, 1963, vol. 8, N 11, p. 746—750.
274. *Everitt C. T., Hutchison H. P.*— *Trans. Inst. Chem. Engrs*, 1967, vol. 45, N 1, p. 9—15.
275. *Westhaver J. W.*— *Ind. Engng Chem.*, 1942, vol. 34, p. 126—130.
276. *Kuhn W.*— *Helv. chim. acta*, 1942, Bd. 25, S. 252—295.
277. *Пешиков В. П.*— *Ж. техн. физики*, 1956, т. 26, № 3, с. 664—669.
278. *Пешиков В. П., Кузнецов В. М.*— В кн.: *Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия*. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 149—158.

279. Гуан-цзюнь Лю, Малюсов В. А.— Докл. АН СССР, 1958, т. 120, № 1, с. 151—154.
280. Witkowski A.— J. Phys. Chem., 1960, vol. 64, N 12, p. 1822—1825.
281. Huber M.— Brit. Chem. Engng, 1961, vol. 6, N 7, p. 459—465.
282. Девятых Г. Г., Аглиулов Н. Х.— Ж. фдз. химии, 1960, т. 34, № 11, с. 2509—2512.
283. Selker M. L., Burk R. E., Lankelma H. P.— Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1940, vol. 12, N 6, p. 352—355.
284. Donnell C. K., Kennedy R. M.— Proc. Amer. Petrol. Inst., 1946, vol. 26, N 3, p. 23—31.
285. Фастовский В. Г., Петровский Ю. В.— Хим. пром-сть, 1956, № 4, с. 230—234.
286. Brusset H., Levain J.-C.— Chim. et ind., 1967, t. 97, N 6, p. 909—914.
287. Naragon E. A., Lewis C. J.— Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1946, vol. 18, N 7, p. 448—450.
288. Гурьев М. В., Шагарин Ю. А., Тихомиров М. В.— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1958, вып. 3, с. 618—622.
289. Аглиулов Н. Х., Девятых Г. Г.— Там же, с. 623—625.
290. Аглиулов Н. Х., Девятых Г. Г.— Зав. лаб., 1961, т. 27, № 3, с. 350—352.
291. Фролов И. А., Аглиулов Н. Х., Девятых Г. Г.— Там же, 1962, т. 28, № 6, с. 750.
292. Кедяркин В. М., Зорин А. Д.— Там же, 1963, т. 29, № 4, с. 509.
293. Уиллингхэм Ч., Седлак В., Россини Ф., Вестлавер Дж.— В кн.: Физическая химия разделения смесей: Дистилляция и ректификация. М.: Изд-во иностран. лит., 1948, с. 248—266.
294. Шафрановский А. В., Ручинский В. Р.— Теор. основы хим. технол., 1970, т. 4, № 1, с. 106—110.
295. Lesene Sh. D., Lochte H. L.— Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1938, vol. 10, N 8, p. 450.
296. Боларчук П. Г.— Химия и технол. топлив и масел, 1969, № 11, с. 37—39.
297. Kuhn W., Baertschi P., Thürkauß M.— Chimia, 1954, Bd. 8, N 1, S. 109—122.
298. Huber M.— Riechstoffe und Aromen, 1960, Bd. 10, N 11, S. 390—394.
299. Adolphi C., Fleischer R.— Chem. Techn., 1955, Bd. 7, N 11, S. 638—647.
300. Олевский В. М., Ручинский В. Р. Ректификация термически нестойких продуктов. М.: Химия, 1972. 200 с.
301. Рой Д. К., Аксельрод Л. С.— Теор. основы хим. технол., 1974, т. 8, № 1, с. 17—21.
302. Verfahrenstechnik, 1976, Bd. 10, N 3, S. 102—104.
303. Лотхов В. А., Малюсов В. А.— Теор. основы хим. технол., 1967, т. 1, № 1, с. 105—110.
304. Конобеев Б. И., Лотхов В. А., Малюсов В. А.— Там же, 1968, т. 2, № 6, с. 931—932.
305. Жаворонков Н. М., Лотхов В. А., Малюсов В. А.— Хим. пром-сть, 1966, № 10, с. 777—781.
306. Черняев В. Н.— Ж. прикл. химии, 1969, т. 42, № 3, с. 633—643.
307. Paris A., Delzenne A.— Génie chim., 1961, t. 86, N 4, p. 83—100.
308. Serwinski M., Strumillo C., Zarzycki R.— Chem. stozow., 1966, wol. B3, N 1, v. 39—52.
309. Тиминин В. Н., Толстых В. П., Вертузая Е. Д.— Теор. основы хим. технол., 1973, т. 7, № 6, с. 916—918.
310. Шафрановский А. В., Ручинский В. Р.— Там же, 1967, т. 1, № 1, с. 111—115.
311. Гитов А. А., Зельвенский Я. Д.— Там же, № 4, с. 550.
312. Лотхов В. А., Малюсов В. А., Жаворонков Н. М.— Там же, 1967, т. 1, № 3, с. 319—321.
313. Лотхов В. А., Малюсов В. А.— Там же, 1968, т. 2, № 3, с. 365—372.



314. *Геляков Э. Ш., Николаев А. М.*— Там же, 1969, т. 3, № 6, с. 826—830.
315. *Рудов Г. Я., Чехов О. С., Тетивкин Ю. В.*— Химия и технол. топлив и масел, 1970, № 3, с. 34—37.
316. *Гитов А. А.*— Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 2, с. 368—371.
317. *Гитов А. А., Зельвенский Я. Д., Райтман Г. Н., Нисельсон Л. А.*— Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 5, с. 680—685.
318. *Голубков Ю. В., Соломаха Г. П.*— Там же, 1972, т. 6, № 2, с. 283—285.
319. *Нисельсон Л. А., Устюгов Г. П., Тараскин В. В., Гитов А. А.*— Ж. прикл. химии, 1971, т. 44, № 10, с. 2241—2246.
320. *Cornell D., Knapp W. G., Fair J. R.*— Chem. Engng Progr., 1960, vol. 56, N 7, p. 68—74.
321. *Serwiński M., Strumillo C., Zarzycki R.*— Chem. stosow., 1966, vol. B3, N 1, s. 53—66.
322. *Katayama T., Yoshida F.*— J. Chem. Engng Jap., 1968, vol. 1, N 1, p. 42—44.
323. *Krauze R., Serwiński M.*— Inż. chem., 1972, vol. 2, N 2, s. 113—127.
324. *Лебедев Б. А., Олевский В. М., Горюцкий И. Я., Герцовский В. А.*— Тр. Гос. научно-исслед. и проекти. ин-та азот. пром-сти и продуктов орг. синтеза, 1972, вып. 15, с. 63—73.
325. *Thode H. G., Urey H. C.*— J. Chem. Phys., 1939, vol. 7, N 1, p. 34—37.
326. *Hutchison C. A., Stewart D. W., Urey H. C.*— Ibid., 1940, vol. 8, N 7, p. 532—537.
327. *Huffman J. R., Urey H. C.*— Ind. Engng Chem., 1937, vol. 29, N 5, p. 531—535.
328. *Бродский А. И., Скарге О. К.*— Ж. физ. химии, 1939, т. 13, № 4, с. 451—463.
329. *Coulson E. A.*— J. Soc. Chem. Ind., 1945, vol. 64, № 1, p. 101—104.
330. *Гельперин Н. И., Кораблина Т. П.*— Хим. пром-сть, 1943, № 1, с. 11—19.
331. *Bartky W., Dempster A. J.*— Rev. Mod. Phys., 1948, vol. 20, N 1, p. 123—127.
332. *North E. D., White R. R.*— Ind. Engng Chem., 1951, vol. 43, N 10, p. 2390—2398.
333. *Davidson J. E.*— Trans. Inst. Chem. Engrs, 1956, vol. 34, N 1, p. 44—52.
334. *Sakata S., Morita N.*— Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, vol. 30, N 3, p. 254—259.
335. *Фрайман Р. С.*— Ж. прикл. химии, 1957, т. 30, № 12, с. 1763—1769.
336. *Бабков С. И., Жагоронков Н. М.*— Докл. АН СССР, 1956, т. 106, № 5, с. 877—880.
337. *Стрельцов Л. В., Филиппов Г. Г., Жагоронков Н. М., Зельвенский Я. Д.*— Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 3, с. 362—367.
338. *Jackson R. F., Pigford R. L.*— Ind. Engng Chem., 1956, vol. 48, N 6, p. 1020—1026.
339. *Berg C., James I. J.*— Chem. Engng Progr., 1948, vol. 44, N 4, p. 307—314.
340. *Розен А. М.*— Докл. АН СССР, 1956, т. 107, № 2, с. 295—298.
341. *Доворов В. А., Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е.*— Ж. физ. химии, 1962, т. 36, № 11, с. 2413—2418.
342. *Еллиев Ю. Е., Десятых Г. Г., Доворов В. А.*— Там же, 1963, т. 37, № 10, с. 2179—2183.
343. *Бербасова В. В., Доворов В. А., Еллиев Ю. Е.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1963, вып. 2 (8), с. 318—326.
344. *Williams T. J., Harnett R. G., Rose A.*— Ind. Engng Chem., 1956, vol. 48, N 6, p. 1008—1019.
345. *Rosenbrock H. H.*— Brit. Chem. Engng, 1958, vol. 3, N 7, p. 364—367.
346. *Веттер Г.*— В кн.: Динамические характеристики промышленных объектов регулирования. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 96—105.

347. *Toijala K.*— Acta Acad. aboensis, 1968, t. B28, N 8, s. 18.
348. *Shida K.*— Kagaku soti, Plant and Process, 1971, vol. 13, N 12, p. 11—18; РЖХим, 1972, 9И239.
349. *Weigand W. A., Jhawar A. K., Willtams T. J.*— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1972, vol. 18, N 6, p. 1243—1252.
350. *Стрельцов Л. В., Телков Ю. К., Кафаров В. В.*— Тр./Всесоюз. научно-исслед. и проектн. ин-т нефтеперераб. и нефтехим. пром-сти, 1973, вып. 4, с. 147—153.
351. *Алексеев Ю. А., Мазина С. Г., Масищев Ю. Г.*— Автоматиз. и контр.-измер. приборы, 1974, № 8, с. 5—8.
352. *Анисимов И. В.*— В кн.: Автоматизация непрерывных процессов: Труды II Международного конгресса по автоматическому управлению. М.: Изд-во АН СССР, 1965, т. 4, с. 265—274.
353. *Мамедов М. И.*— Автоматиз. и контр.-измер. приборы, 1972, № 12, с. 6—10.
354. *Nisenfeld A. E., Miyasaki R. K.*— Automatica, 1973, vol. 9, N 3, p. 319—327.
355. *Ariss J., Wild E.*— Neue Techn., 1973, Bd. 15, N 7, S. 271—276.
356. *Schwartz C. E., Smith J. M.*— Ind. Engng Chem., 1953, vol. 45, N 6, p. 1209—1218.
357. *Taylor G. I.*— Proc. Roy. Soc. (London), 1953, vol. A219, N 1137, p. 186—203.
358. *Taylor G. I.*— Proc. Phys. Soc., 1954, vol. B67, N 12, p. 857—869.
359. *Turner G. A.*— Chem. Engng Sci., 1958, vol. 7, N 3, p. 156—165.
360. *Prausnitz J. M.*— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1958, vol. 4, N 1, p. 14.
361. *Converse A. O.*— Ibid., 1960, vol. 6, N 2, p. 344—347.
362. *Farrell M. A., Leonard E. F.*— Ibid., 1963, vol. 9, N 2, p. 190—195.
363. *Кавецкий Г. Д., Планоцкий А. Н.*— Химия и технол. топлив и масел, 1969, № 12, с. 37—40.
364. *Bakowski S.*— Process Technol. Intern., 1972, vol. 17, N 10, p. 789—792.
365. *Tamir A., Taitel Y.*— Chem. Engng Sci., 1973, vol. 28, N 11, p. 1921—1929.
366. *Кафаров В. В., Шестопалов В. В.*— Ж. прикл. химии, 1964, т. 37, № 11, с. 2461—2468.
367. *Розен А. М., Рубежной Ю. Г.*— Теор. основы хим. технол., 1974, т. 8, № 5, с. 763—767.
368. *Левеншильд О.* Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969, 621 с.
369. *Singh P. C., Pandey G. N., Tripathi M. G.*— J. Sci. Ind. Res., 1974, vol. 33, N 1, p. 26—30.
370. *Dankwerts P. V.*— Chem. Engng Sci., 1953, vol. 2, N 1, p. 1—13.
371. *Levenspiel O., Smith W. K.*— Ibid., 1957, vol. 6, N 4/5, p. 227—232.
372. *Laan E. T. van der.*— Ibid., 1958, vol. 7, N 3, p. 187—191.
373. *Aris R.*— Ibid., 1959, vol. 9, N 4, p. 266—267.
374. *Bischoff K. B.*— Ibid., 1960, vol. 12, N 1, p. 69—70.
375. *Каган С. З.*— Тр./Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, 1964, вып. 47, с. 39—50.
376. *Дильман В. В.*— Теор. основы хим. технол., 1967, т. 1, № 1, с. 100—104.
377. *Сафонов М. С.*— Там же, 1970, т. 4, № 6, с. 813—819.
378. *Tolic A., Miyauchi T.*— J. Chem. Engng Jap., 1973, vol. 6, N 3, p. 241—246.
379. *Kerkhof P. J. A., Thijssen H. A. C.*— Chem. Engng Sci., 1974, vol. 29, N 6, p. 1427—1434.
380. *Карпачева С. М., Заларов Е. Н., Кошкин В. Н.*— В кн.: Разработка и применение пульсационной аппаратуры. М.: Атомиздат, 1974, с. 161—170.
381. *Догоров В. А.*— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 69—76.

382. *Hartmann M., Standart G.*— Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1967, vol. 32, N 3, p. 1166—1181.
383. *Mecklenburgh J. C., Hartland S.*— Chem. Engng Sci., 1969, vol. 24, N 5, p. 899—907.
384. *Нудель А. М., Заостровский Ф. П., Розен А. М.* и др.— Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 4, с. 513—517.
385. *Bauer U., Dietz H.*— Chem. Techn., 1970, Bd. 22, N 12, S. 713—719.
386. *Flatt P.*— Chem.-Ingr.-Techn., 1966, Bd. 38, N 3, S. 254—259.
387. *Bauer U., Kardos J.*— Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem., 1969, Bd. 11, N 1, S. 49—52.
388. *Furzer J. A., Ho G. E.*— Chem. Engng Sci., 1970, vol. 25, N 8, p. 1297—1300.
389. *Тимашев А. П., Гершановский В. С., Зелинский Ю. Г., Зельвенский Я. Д.*— Тр./Всесоюз. научно-исслед. хим.-фарм. ин-т, 1976, вып. 6, ч. 2, с. 121—135.
390. *Чернышев В. Н., Олевский В. М., Галицкий А. Я., Кузовкин Т. В.*— Тр./Гос. научно-исслед. и проект. ин-т азот. пром-сти и продуктов орг. синтеза, 1973, вып. 22, с. 44—52.
391. *Кафаров В. В., Марина Е. Н., Шестопалов В. В.*— Хим. пром-сть, 1967, № 9, с. 66—69.
392. *Розен А. М., Мартьянов В. А., Рубежной Ю. Г., Барышев Е. Н.*— Теор. основы хим. технол., 1970, т. 4, № 1, с. 73—81.
393. *Вайнберг А. М., Чернышев В. И., Олевский В. М.* и др.— Тр./Гос. научно-исслед. и проект. ин-т азот. пром-сти и продуктов орг. синтеза, 1975, вып. 31, с. 62—70.
394. *Gramboise P.*— Rev. Inst. franç. pétrole, 1960, t. 15, N 11, p. 1648—1663.
395. *Дильман В. В.*— Ж. прикл. химии, 1967, т. 40, № 1, с. 197—198.
396. *Elenkov D., Kolev N.*— Chem.-Ingr.-Techn., 1972, Bd. 44, N 13, S. 845—848.
397. *Hody D.*— Chem. Rundschau, 1975, Bd. 28, N 26, S. 9—15.
398. *Степанов В. В.* Курс дифференциальных уравнений. М.: Физматгиз, 1959. 468 с.
399. *Carberry J. J., Bretton R. H.*— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1958, vol. 4, N 3, p. 367—375.
400. *Sater V. E., Levenspiel O.*— Ind. Engng Chem. Fundament., 1966, vol. 5, N 1, p. 86—92.
401. *Кафаров В. В., Шестопалов В. В., Железнова Г. Л.*— Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3, с. 649—652.
402. *Побалк В. Л., Пекович Л., Дьякова М. И.*— Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 2, с. 259—267.
403. *Плаксин В. Г., Заостровский Ф. П., Красиков А. Н.*— Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1972, т. 15, № 11, с. 1734—1736.
404. *Hubert J. Z.*— Isotopenpraxis, 1973, Bd. 9, N 3, S. 91—94.
405. *Байбаков Д. П., Тарат Э. Я., Тапаева Э. А.*— Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, № 1, с. 110—113.
406. *Коваль Ж. А., Беспалов А. В., Кулешов О. Г.*— Теор. основы хим. технол., 1975, т. 9, № 2, с. 312—314.
407. *Flint L. F., Eisenklam P.*— Canad. J. Chem. Engng, 1969, vol. 47, N 2, p. 101—106.
408. *Дильман В. В., Айзенбуд М. Б., Шульц Э. Э.*— Хим. пром-сть, 1966, № 2, с. 43—51.
409. *Liles A. W., Geankoplis C. J.*— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1960, vol. 6, N 4, p. 591—595.
410. *Tripathi G., Pandey G. N., Singh P. C.*— Indian J. Technol., 1970, vol. 8, N 12, p. 435—438.
411. *Кафаров В. В., Шестопалов В. В., Бельков В. П.*— Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1971, т. 14, № 5, с. 790—792

412. Желаяняк А. С., Ландау А. М.— Теор. основы хим. технол., 1973, т. 7, № 4, с. 577—583.
413. Родионов А. И., Кочетов Н. М.— Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1974, т. 17, № 11, с. 1718—1720.
414. Блюм Р. З.— Ж. прикл. химии, 1966, т. 39, № 6, с. 1300—1307.
415. Блюм Р. З., Степин Б. Д.— Тр./ВНИИ хим. реактивов, 1967, вып. 30, с. 434—440.
416. Десятых Г. Г., Еллицев Ю. Е.— Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 1, с. 26—31.
417. Дозоров В. А., Макаров С. В.— Там же, 1977, т. 11, № 3, с. 451—453.
418. Десятых Г. Г., Чурбаков М. Ф.— Там же, с. 468—469.
419. Green M., Kafalas J. A.— J. Chem. Soc., 1955, p. 1604—1607.
420. Cluly H. J., Chirnside R. C.— Ibid., 1952, p. 2275—2276.
421. Пожиткова С. А., Симагина И. К., Розенгауз В. М. и др.— Ж. неорг. химии, 1969, т. 14, № 8, с. 2219—2222.
422. Стремиллова Н. Н., Волынская М. В., Шигина Л. Н.— Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т. 9, вып. 3, с. 522—524.
423. Чурбаков М. Ф., Скрипачев И. В.— В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1976, вып. 1 (45), с. 32—35.
424. Chauvin G., Coriou G., Jarry P.— Comptes sci. et techn., Paris, 1971, vol. 1, p. 17—22; РЖХим, 1973, 8Б1556.
425. Дерягин Б. Д., Паллаускас А. Б., Рябов В. А., Семенов Н. И.— Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 6, с. 1316—1318.
426. Maass J.— Kernenergie, 1960, Bd. 3, N 9, S. 843—846.
427. Черняев В. Н., Ершова С. А.— Ж. прикл. химии, 1964, т. 37, № 11, с. 2407—2414.
428. Александров Б. Н.— Физ. металлов и металловед., 1961, т. 11, № 4, с. 588—595.
429. Engelhardt F., Fischer C., Fischer W. et al.— In: Reinstoffe in Wissenschaft und Technik (Berlin), 1963, S. 105—109.
430. Чурбаков В. Ф., Чепижный К. И., Лаазарева В. Б., Диков Ю. П.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1974, т. 10, № 5, с. 880—883.
431. Нисельсон Л. А.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1966, с. 33—37.
432. Нисельсон Л. А., Голубков Ю. В., Тимов А. А. и др.— Ж. прикл. химии, 1967, т. 40, № 10, с. 2292—2297.
433. Сивошинская Т. И., Юшкова Ю. В., Макешина А. В. и др.— В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 134—137.
434. Степин Б. Д., Рябенко Е. А., Цейтленок Е. А. и др.— В кн.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 89—96.
435. Carlson O. N., Peterson D. T.— Electrochem. Technol., 1964, vol. 2, N 9—10, p. 282—285.
436. Тембер Г. А., Гладышев В. П.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1966, с. 27—32.
437. Вольман А. Е., Аверьянова В. П., Гинабург М. И.— Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 6, с. 926—930.
438. Дудник Е. П., Левинзон Д. И., Смирнов Ю. М.— В кн.: Кремний и германий. М.: Металлургия, 1969, вып. 1, с. 77—80.
439. Мазо А. А., Маршаков И. К., Фалина В. К., Образцов А. А.— Тр./Воронеж. ун-т, 1969, т. 72, с. 85—86.
440. Степин Б. Д.— Хим. пром-сть, 1969, № 3, с. 212—216.
441. Курдюмов Г. М., Молочко В. А.— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1970, вып. 32, с. 393—396.
442. Eisey R. J.— Vacuum, 1975, vol. 25, N 8, p. 347—361.
443. Ревин Ю. В., Рабинович В. Б., Шишов В. Н., Ларин Н. В.— В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1976, вып. 1(45), с. 45—46.

444. *Гитов А. А., Нисельсон Л. А., Зельвенский Я. Д.*— Теор. основы хим. технол., 1973, т. 7, № 1, с. 105—108.
445. *Гитов А. А., Нисельсон Л. А., Зельвенский Я. Д., Федоренко Н. Р.*— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 40—48.
446. *Астарита Дж.* Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, 1971. 223 с.
447. *King R. W.*— Brit. Chem. Engng, 1967, vol. 12, N 5, p. 722—727.
448. *Десятых Г. Г., Умилиш В. А., Циновой Ю. Н.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 3, с. 544—546.
449. *Кашишников А. М., Титкова О. П., Амалин Л. Н.*— Тр./Гос. научно-исслед. и проект. ин-т азот. пром-сти и продуктов орган. синтеза, 1972, вып. 15, с. 164—171.
450. *Ельцев Ю. Е., Десятых Г. Г.*— Теор. основы хим. технол., 1971, т. 5, № 1, с. 134—136.
451. *Данов С. М., Дозоров В. А., Поляков В. М.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1973, вып. 4(35), с. 8—10.
452. *Дозоров В. А., Умилиш В. А.*— В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1976, вып. 1(45), с. 17—18.
453. *Дозоров В. А., Умилиш В. А.*— Там же, с. 19—21.
454. *Десятых Г. Г., Зверева В. И., Агаиулов Н. Х., Зверев Ю. Б.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1975, вып. 1(40), с. 110—112.
455. *Десятых Г. Г., Зверева В. И., Агаиулов Н. Х., Зверев Ю. Б.*— Ж. прикл. химии, 1978, т. 49, № 5, с. 1099—1104.
456. *Simons J. H., Powell M. G.*— J. Amer. Chem. Soc., 1945, vol. 67, N 1, p. 75—77.
457. *Block F. E., Ferrante M. L.*— J. Electrochem. Soc., 1961, vol. 108, N 5, p. 464—468.
458. *Степанов В. М., Десятых Г. Г., Панасенко А. Г., Ширококов М. Я.*— Ж. физ. химии, 1970, т. 44 № 2, с. 445—451.
459. *Sizman R., Stuke B.*— Chem.-Ingr.-Techn., 1955, Bd. 27, N 11, S. 669—675.
460. *Умилиш В. А., Грибов В. Г., Зверев Ю. Б.* и др.— В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 116—122.
461. *Умилиш В. А., Зверев Ю. Б., Ванчагова В. К.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 7, с. 1560—1562.
462. *Ефремов Е. А., Федоров В. А., Орлов В. Ю.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1975, вып. 1 (40), с. 3—4.
463. *Frank W., Kutsche D.*— Verfahrenstechnik, 1968, Bd. 2, N 6, S. 259—263.
464. Пат. 3655520 (США)/Harkins A. E.; РЖХим, 1973, 2Н10.
465. Пат. 1238351 (Англия)/Costain W., Terry V. W.; РЖХим, 1972, 1Н68П.
466. Пат. 3647637 (США)/Rosewald R. H.; РЖХим, 1973, 3Н165П.
467. Пат. 48—31087 (Япония)/Ваганаба Ц.; РЖХим, 1974, 12Н53П.
468. Пат. 1380832 (Англия)/Otsuki S., Hori K., Miyanojara I.; РЖХим, 1975, 23Н56П.
469. *Конов А. С., Власов С. М.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1973, вып. 4(35), с. 32—33.
470. *Leyes C. E., Othmer D. E.*— Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1945, vol. 41, N 2, p. 157—196.
471. *Matz G.*— Chem.-Ingr.-Techn., 1961, Bd. 33, N 10, S. 653—658.
472. *Marek J.*— Chem. listy, 1954, sv. 48, N 7, s. 971—988.
473. *Corrigan T. E., Miller J. H.*— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1967, vol. 13, N 4, p. 809—810.
474. *Corrigan T. E., Miller J. H.*— Ind. Engng Chem. Process Design and Develop., 1968, vol. 7, N 3, p. 383—384.
475. *Jeffreys G. V., Barker P. E., Marners H.*— Chim. et ind.-Gén. chim., 1969, t. 101, N 8, p. 1111—1117.

476. Лутугина Н. В., Вовси Б. А., Кислякова Л. И.— Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, № 10, с. 2215—2219.
477. Saito S., Michtshita T., Maeda S.— J. Chem. Engng Jap., 1971, vol. 4, N 1, p. 37—43.
478. Белянина Т. И., Геловани Л. А., Ефремов А. А. и др.— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1973, вып. 4 (35), с. 44—45.
479. Filtr. et techn. sépar., 1975, N 2, p. 40—41.
480. Berg L., Hippely P. R., Reveat W. S.— Chem. Engng Progr., 1951, vol. 47, N 2, p. 283—286.
481. Зырянов В. В., Коган В. Б.— Ж. прикл. химии, 1966, т. 39, № 5, с. 1070—1075.
482. Данов С. М., Полякова Н. М., Поляков В. М.— Тр./Горьк. политехн. ин-т, 1971, т. 27, № 2, с. 72—74.
483. Данов С. М., Дозоров В. А.— Теор. основы хим. технол., 1973, т. 7, № 3, с. 440—443.
484. Дозоров В. А., Минчук Ф. Ф.— Там же, с. 927—932.
485. Данов С. М., Поляков В. М., Дозоров В. А., Сибирякова Л. Л.— Там же, 1974, т. 8, № 5, с. 781—783.
486. Данов С. М., Дозоров В. А., Поляков В. М., Минчук Ф. Ф.— Там же, 1975, т. 9, № 4, с. 615—617.
487. Данов С. М., Дозоров В. А., Сибирякова Л. Л.— Там же, 1977, т. 11, № 1, с. 142—144.
488. Савченко В. И., Гельперин Н. И.— Там же, 1972, т. 6, № 5, с. 748—755.
489. Baratella P., Carra S., Giardini G., Santi R. S.— Quad. ing. chim., ital., 1974, vol. 10, N 1, p. 1—8; Экспресс-инф. ВИНТИ. Пром. орг. синтез, 1974, № 22, с. 4—9.
490. Балашов М. И., Львов С. В.— В кн.: III Всесоюзная конференция по теории и практике ректификации. Северодонецк: ГИАП, 1973, ч. 1, с. 26—29.
491. Балашов М. И.— В кн.: Физико-химические основы ректификации. М.: МИТХТ, 1977, с. 193—206.
492. Komatsu H.— J. Chem. Engng Jap., 1977, vol. 10, N 3, p. 200—205.
493. Komatsu H., Holland Ch. D.— Ibid., p. 292—297.
494. Пат. 9321 (Япония)/Садзюки К.; РЖХим, 1972, 1И131П.
495. Пат. 3855400 (США)/Paolieri R., Pitts T. A., McCloskey J. W.; РЖХим, 1975, 22Л69П.
496. Десятых Г. Г., Балабанов В. В., Зверева В. И., Орловский П. А.— В кн.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 70—77.
497. Десятых Г. Г., Балабанов В. В., Зверева В. И. и др.— Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 2, с. 342—343.
498. Десятых Г. Г., Гусев А. В., Воротинычев В. М., Еллиев Ю. Е.— Там же, 1977, т. 235, № 2, с. 351—353.
499. Зельвенский Я. Д., Титов А. А., Шамшгин В. А.— Хим. пром-сть, 1963, № 2, с. 116—123.
500. Спурный Н., Йех Ч., Седлачек Б., Шторх О. Аэрозоли. М.: Атомиздат, 1964. 360 с.
501. Розен А. М., Амелькин Н. Ф., Голуб С. И.— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 3, с. 699—702.
502. Розен А. М., Костин В. М.— Хим. пром-сть, 1967, № 2, с. 143—145.
503. Костин В. М., Розен А. М.— Там же, 1970, № 1, с. 47—49.
504. Lessi A.— Hydrocarbon Process., 1972, vol. 51, N 3, p. 109—111.
505. Петрик А. Г., Шеварцман Л. Я., Семенов А. И., Макаров Г. Г.— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1973, вып. 4(35), с. 34—35.
506. Блюм Г. З., Виноградов Г. Г., Цейтленок Е. А.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978, с. 77—81.
507. Olderskow C. F.— Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1941, vol. 13, N 4, p. 265—268.

508. *Десятых Г. Г., Зорин А. Д., Данов С. М.*— Зав. лаб., 1959, т. 25, № 10, с. 1271—1272.
509. *Данов С. М., Десятых Г. Г., Анисимов Г. А.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1961, вып. 4, с. 727—730.
510. *Десятых Г. Г., Односвещев А. И., Умиллин В. А., Балабанов В. В.*— Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, № 9, с. 1946—1949.
511. *Десятых Г. Г., Фролов И. А., Аглиулов Н. Х.*— Ж. неорг. химии, 1966, т. 11 № 4, с. 714—719.
512. *Черкаев В. Н., Кожитов Л. В., Поведская Л. Г.*— Ж. прикл. химии, 1966, т. 39, № 3, с. 528—537.
513. *Нисельсон Л. А., Мозгуева В. В., Селянинова И. Ф.*— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1966, с. 38—43.
514. *Нисельсон Л. А., Балло Ю. П., Лепилина Р. Г.*— Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, № 7, с. 1597—1599.
515. *Безобразов Е. Г., Кротков В. А., Куадже Б. М.* и др.— Хим. пром-сть, 1974, № 4, с. 301—302.
516. *Десятых Г. Г., Зорин А. Д., Николаев Н. И.*— Ж. прикл. химии, 1958, т. 31, № 3, с. 368—375.
517. *Десятых Г. Г., Зорин А. Д.*— Зав. лаб., 1958, т. 24, № 4, с. 496—497.
518. *Зельянский Я. Д., Соколов В. Е., Шальгин В. А.*— Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., 1953, № 2, с. 388—391.
519. *Левин А. И.*— Тр./ВНИИ нефтехим. процессов, 1962, вып. 5, с. 3—19.
520. *Кива В. Н., Серафимов Л. А.*— Ж. физ. химии, 1973, т. 47, № 6, с. 1384—1388.
521. *Аглиулов Н. Х., Десятых Г. Г.*— Зав. лаб., 1961, т. 27, № 3, с. 350—352.
522. *Аглиулов Н. Х., Борисов Г. К., Руновская И. В.*— Там же, 1964, т. 30, № 9, с. 1152—1153.
523. *Зорин А. Д., Кедрякин В. М., Степанов В. М.* и др.— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1968, вып. 3(21), с. 103—107.
524. *Десятых Г. Г., Умиллин В. А., Заверев Ю. Б.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 8, с. 1689—1693.
525. *Аглиулов Н. Х., Феценко И. А., Десятых Г. Г.*— Ж. прикл. химии, 1971, т. 44, № 11, с. 2463—2467.
526. *Аглиулов Н. Х., Лучинкин В. В.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1973, вып. 4(35), с. 28—29.
527. *Десятых Г. Г., Зорин А. Д., Фролов И. А.* и др.— В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 42—50.
528. *Rhotmann K.*— Chem. Techn., 1950, Bd. 2, N 8, S. 255—256.
529. *Цаюй-фу Фу.*— Ж. прикл. химии, 1957, т. 30, № 6, с. 862—875.
530. *Лонгинов В., Зейфман В.*— Тр./ВНИИ хим. реактивов, 1939, вып. 13, с. 5—50.
531. *Николаева В. Г.*— Нефть. хоз-во, 1946, т. 24, № 12, с. 33—37.
532. *Оболенцев Р. Д., Фрост А. В.*— Там же, 1947, т. 25, с. 35—45.
533. *Rose A., Williams T. J., Kahn H. A.*— Ind. Engng Chem., 1951, vol. 43, N 11, p. 2608—2611.
534. *Ellis S. R. M., Shelton J. T.*— Chem. Process Engng, 1953, vol. 34, N 7, p. 193—196.
535. *Smoker E. H., Rose A.*— Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1940, vol. 36, N 4, p. 285—293.
536. *Коротков С. Я.*— Деревообр. и лесохим. пром-сть, 1953, № 10, с. 15—16.
537. *Ellis S. R. M.*— Ind. Engng Chem., 1954, vol. 46, N 2, p. 279—282.
538. *Krebs B.*— Kemisk, 1957, Bd. 38, N 9, S. 67—74; РЖХим, 1958, № 10, 32732.
539. *Horvath P. J., Schubert R. F.*— Chem. Engng, 1958, vol. 65, N 3, p. 129—132.
540. *Mohnhaupt D.*— Erdöl und Kohle, 1958, Bd. 11, N 12, S. 858—862.
541. *Molyneux F.*— Chem. Process Engng, 1960, vol. 41, N 2, p. 43—47.

542. *Darmois R.* — Rev. Inst. franç. pétrole, 1962, t. 17, N 9, p. 1142—1148.
543. *Ellerbe R. W.* — Chem. Engng, 1973, vol. 80, N 12, p. 110—116.
544. *Huckaba C. E., Darity D. E.* — Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1960, vol. 6, N 2, p. 335—342.
545. *Converse A. O., Gross G. D.* — Ind. Engng Chem. Fundament., 1963, vol. 2, N 3, p. 217—221.
546. *Pice P. C.* — Inst. Chem. Engrs Symp. Ser., 1967, N 23, p. 96—104.
547. *Goldman M. R., Robinson E. R.* — Brit. Chem. Engng, 1968, vol. 13, N 12, p. 1713—1716.
548. *Robinson E. R.* — Chem. Engng Sci., 1969, vol. 24, N 11, p. 1661—1668.
549. *Robinson E. R.* — Chem. Engng J., 1971, vol. 2, N 2, p. 135—136.
550. *Koppel P. M.* — Chem. Engng, 1972, vol. 79, N 23, p. 109—112.
551. *Domenech S., Guillion C., Enjalbert M.* — Chem. Engng Sci., 1974, vol. 29, N 7, p. 1529—1535.
552. *Kuhn W., Baerischi P.* — Helv. chim. acta, 1946, Bd. 29, S. 692—704.
553. *Chin-Chu Ju.* — Chem. Engng. Progr., 1950, vol. 46, N 5, p. 215—220.
554. *Kwang-Chu Chao.* — Chem. Engng, 1954, vol. 61, N 1, p. 168.
555. Цзюй-фу Фу. — Ж. прикл. химии, 1958, т. 31, № 4, 525—532.
556. *Coates J., Pressburg B. S.* — Chem. Engng, 1961, vol. 68, № 2, p. 131—136.
557. *Husain A.* — Chem. Process Engng, 1964, vol. 45, N 3, p. 133—136.
558. *Wilcox W. R.* — Ind. Engng Chem. Fundament, 1964, vol. 3, N 1, p. 81—83.
559. *Михайлов В. А., Харченко С. К.* — In: Reinstoffe in Wissenschaft und Technik (Berlin), 1966, S. 21—34.
560. *Mapstone G. E.* — Brit. Chem. Engng, 1970, vol. 15, N 2, p. 220.
561. *Colburn A. P., Stearns R. F.* — Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1941, vol. 37, N 2, p. 291—309.
562. *Pigford R. L., Tepe J. B., Garrahan C. J.* — Ind. Engng Chem., 1951, vol. 43, N 11, p. 2592—2602.
563. *Zulderweg F. J.* — Chem.-Ingr.-Techn., 1953, Bd. 25, N 6, S. 297—308.
564. *Mohnhaupt D.* — Chimia, 1959, Bd. 13, N 2, S. 47—55.
565. *Luyben W. L.* — Ind. Engng Chem. Process Design and Develop., 1971, vol. 10, N 1, p. 54—59.
566. Дейзенрот Н. В., Коган В. Б. — В кн.: III Всесоюзная конференция по теории и практике ректификации. Северодонецк: ГИАП, 1973, ч. I, с. 58—61.
567. *Wagner H., Blass E.* — Chem.-Ingr.-Techn., 1974, Bd. 46, N 5, p. 199.
568. *Edgeworth-Johnstone R.* — Ind. Engng Chem., 1943, vol. 35, N 4, p. 407—410.
569. *Chahwékilian E.* — Compt. rend. Acad. sci., 1954, t. 238, N 26, p. 2531—2533.
570. *Houtman J. P. W., Asghar H.* — Chem. Engng Sci., 1956, vol. 5, № 4, p. 178—187.
571. *Butten J.* — Ibid., 1958, vol. 9, N 2/3, p. 104—118.
572. *Converse A. O., Huber C. I.* — Ind. Engng Chem. Fundament., 1965, vol. 4, N 4, p. 475—477.
573. *Etchel F. G.* — Chem. Engng, 1966, vol. 73, N 15, p. 159—166.
574. *Князев В. К.* — Теор. основы хим. технол., 1970, т. 4, № 6, с. 912—914.
575. *Фетисов Ю. М., Зельвенский Я. Д., Ефремов А. А.* — В кн.: III Всесоюзная конференция по теории и практике ректификации. Северодонецк: ГИАП, 1973, ч. 1, с. 189—192.
576. *Портнов Л. Н., Филиппов Г. Г.* — Теор. основы хим. технол., 1974, т. 8, № 5, с. 767—770.
577. *Tonberg C. O., Lawroski S., Fenske M. R.* — Ind. Engng Chem., 1937, vol. 29, N 8, p. 957—958.
578. *Бушмакин И. Н.* — Ж. прикл. химии, 1960, т. 33, № 2, с. 296—304.
579. *Collins F. C., Lantz V.* — Ind. Engng Chem., Anal. Ed., 1946, vol. 18, N 11, p. 673—677.



580. Бушмакин И. Н., Лызлова Р. В.— Ж. прикл. химии, 1952, т. 25, № 3, с. 303—312.
581. Bogart M. J. P.— Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 1937, vol. 33, N 2, p. 139—152.
582. Кафаров В. В.— Тр./Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, с. 428—431.
583. Kojima K.— J. Res. Inst. Technol. Nihon Univ., 1959, N 20, p. 411—414; РЖХим, 1961, 1И74.
584. Block B.— Chem. Engng, 1961, vol. 68, N 3, p. 87—98.
585. Bortolini P.— Ing. chim. ital. 1965, vol. 1, N 2, p. 51—58; РЖХим, 1965, 24И110.
586. Treybal R. E.— Chem. Engng, 1970, vol. 77, № 21, p. 95—96.
587. Featherstone W., Newton A.— Chem. Process., 1974, vol. 20, N 3, p. 9—10.
588. Стрельцов Л. В., Зельвенский Я. Д., Жаворонков Н. М.— Теор. основы хим. технол., 1968, т. 2, № 6, с. 863—868.
589. Стрельцов Л. В., Жаворонков Н. М., Зельвенский Я. Д.— Там же, 1969, т. 3, с. 302—304.
590. Колляндр Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов. Харьков; М.: Metallurgizdat, 1953. 416 с.
591. Цайт-фу Фу.— Ж. прикл. химии, 1959, т. 32, № 3, с. 543—548.
592. Бушмакин И. Н., Воейкова Е. Д.— Ж. общ. химии, 1949, т. 19, № 9, с. 1615—1626.
593. Нисельсон Л. А., Третьякова К. В., Голубков Ю. В., Попов В. Д.— В кн.: Исследование в области хлорной металлургии титана. М.: Металлургия, 1969, с. 68—74.
594. Бочкарев Э. П., Пожиткова С. А., Розенгауз В. М., Симагина И. К.— В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 58—61.
595. Степанюшева Г. П., Вильшау К. В., Бурмистрова Р. И.— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1973, вып. 35, с. 18—20.
596. Lewis G. N., Cornish R.— J. Amer. Chem. Soc., 1933, vol. 55, N 6, p. 2616—2617.
597. Narten A., Kuhn W.— Helv. chim. acta, 1961, Bd. 44, N 6, S. 1474—1479.
598. Бушмакин И. Н., Молоденко П. Я., Никандрова Г. И.— Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, № 6, с. 1260—1265.
599. Сивошинская Т. И., Бочкарев Э. П., Макешина А. В.— Ж. физ. химии, 1968, т. 42, № 1, с. 54—55.
600. Бушмакин И. Н.— Ж. прикл. химии, 1959, т. 32, № 11, с. 2416—2423.
601. Ефремов А. А., Зельвенский Я. Д., Афанасьев О. П.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1966, с. 44—49.
602. Sakata S., Morita N.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1956, vol. 29, N 2, p. 284—285.
603. Нисельсон Л. А., Гаврилов С. Р.— Ж. неорг. химии, 1967, т. 12, № 11, с. 3166—3171.
604. Умлин В. А., Шипулина В. А.— Пласт. массы, 1967, № 4, с. 39—40.
605. Kauder L. N., Taylor T. I., Spindel W.— J. Chem. Phys., 1959, vol. 31, N 1, p. 232—235.
606. Monse E. V., Spindel W., Kauder L. N., Taylor T. I.— J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, N 5, p. 1557—1566.
607. Григорьев В. Н.— Ж. физ. химии, 1962, т. 36, № 8, p. 1779—1781.
608. Rose A., Biles W. R.— Chem. Engng Progr., 1955, vol. 51, N 3, p. 138—140.
609. Thürkkauf M., Kuhn W.— Chimia, 1960, Bd. 14, N 6, S. 212—217.
610. Девятых Г. Г., Умлин В. А., Азлуцков Н. Х., Куценин В. Ф.— Ж. неорг. химии, 1965, т. 10, № 7, с. 1647—1652.
611. Девятых Г. Г., Фролов И. А., Азлуцков Н. Х.— Там же, 1966, т. 11, № 4, с. 714—719.

612. *Baerischi P., Thürkauf M.*— *Helv. chim. acta*, 1960, Bd. 43, N 1, S. 80—89.
613. *Thode H. G., Smith S. R., Walkling F. O.*— *Canad. J. Res.*, 1944, vol. 22B, N 1, p. 127—136.
614. *Зельвенский Я. Д., Ефремов А. А.*— *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1962, т. 5, № 5, с. 727—730.
615. *Зельвенский Я. Д., Титов А. А., Шальгин В. А.*— *Тр./Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева*, 1963, вып. 40, с. 96—112.
616. *Зельвенский Я. Д., Николаев Д. А., Шальгин В. А., Татаринский В. С.*— *Хим. пром.*, 1965, № 5, с. 362—366.
617. *Зельвенский Я. Д., Шальгин В. А., Ефремов А. А.* и др.— *Теор. основы хим. технол.*, 1967, т. 1, № 2, с. 229—236.
618. *Robi I. V.*— *Rev. chim.*, 1956, t. 7, N 5, p. 263—267.
619. *Соколов Н. М., Сеарюгова Н. Н., Жаворонков Н. М.*— *Хим. пром-сть*, 1967, № 10, с. 776—779.
620. *Feldman J., Svedi A., Connel S., Orchin M.*— *Ind. Engng Chem.*, 1953, vol. 45, N 1, p. 214—215.
621. *Ellis S. R. M., Barker P. E., Contractor R. N.*— *Trans. Inst. Chem. Engrs*, 1960, vol. 38, N 1, p. 21—25.
622. *Гельперин Н. И., Зеленецкий Н. Н.*— *Ж. прикл. химии*, 1959, т. 32, № 9, с. 2001—2005.
623. *Кашников А. М., Титкова О. П.*— *Тр./Гос. научно-исслед. и проект. ин-т азот. пром-сти и продуктов орг. синтеза*, 1972, вып. 15, с. 160—163.
624. *Kirschbaum E., Busch W., Billet R.*— *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1956, Bd. 28, N 7, S. 475—480.
625. *Жмай Л. А., Олевский В. М., Кадер Т. Л.*— *Хим. пром-сть*, 1965, № 4, с. 58—62.
626. *Зельвенский Я. Д., Титов А. А., Райтман А. А.* и др.— *Тр. по химии и хим. технол. (Горький)*, 1969, вып. 3 (24), с. 8—14.
627. *Kirschbaum E., David A.*— *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1953, Bd. 25, N 10, S. 592—594.
628. *Vlaahut W.*— *Chem. Techn.*, 1953, Bd. 5, N 9, S. 515—520.
629. *Олевский В. М., Геруковский В. А., Городецкий И. Я.* и др.— *Хим. и нефт. машиностроение*, 1974, № 2, с. 22—23.
630. *Перри Е.*— В кн.: *Перегонка. М.: Изд-во иностр. лит.*, 1954, с. 417—454.
631. *Малюсов В. А., Жаворонков Н. М.*— *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 1958, vol. 23, № 9, p. 1720—1726.
632. *Frank W. A., Kutsche H. D.*— *Analyt. Chem.*, 1964, vol. 36, N 11, p. 2187—2170.
633. *Kawala Z.*— *Przem. chem.*, 1973, sv. 52, N 4, s. 271—276.
634. *Умилли В. А.*— В кн.: *Гидриды, галены и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука*, 1976, с. 134—148.
635. *Малюсов В. А., Малюфеев Н. А., Жаворонков Н. М.*— *Докл. АН СССР*, 1957, т. 116, № 4, с. 660—663.
636. *Жаркова Н. М., Клейниевская М. А., Молоканов Ю. К.*— *Химия и технол. топлив и масел*, 1969, № 4, с. 17—20.
637. *Ziolkowski Z., Kawala Z.*— *Chem. stowow.*, 1970, wol. B7, N 4, s. 539—565.
638. *Burrows G.*— *Trans. Inst. Chem. Engrs*, 1954, vol. 32, N 1, p. 23—34.
639. *Venkatachalam C. K.*— *Chem. Age India*, 1963, vol. 14, № 2, p. 137—142.
640. *Матрозов В. Н.* *Аппаратура для молекулярной дистилляции. М.: Машгиз*, 1954. 148 с.
641. *Kawala Z., Grabinski A., Respondek J.*— *Nafta*, 1973, wol. 29, N 7, s. 321—329.
642. *Kretchmar G., Pictet J.*— *Chimia*, 1954, Bd. 8, N 5, S. 123—128.
643. *Dickman K. C. D., Kinzer G. W.*— *Batelle Techn. Rev.*, 1961, vol. 10, N 8, p. 9—11; *РЖХим*, 1962, 9И57.

644. *Inform. chim.*, 1973, № 122, p. 101—102.
645. *Canad. Chem. Process.*, 1954, vol. 38, № 10, p. 29—36.
646. *Малюсов В. А., Умник Н. Н., Жаворонков Н. М.*— *Мед. пром-сть СССР*, 1960, № 11, с. 27—33.
647. *Lohwater R. K.*— *Res. Develop.*, 1965, vol. 18, N 8, p. 28—31.
648. Пат. 490849 (Канада)/*A. K. Brever, S. L. Madorsky*; РЖХим, 1956, № 14, 45763П.
649. *Burrows G.*— *Metropolitan Vickers Gaz.*, 1953, vol. 25, № 409, p. 40—43; *Chem. Abstr.*, 1954, vol. 48, N 5, 2420b.
650. *Малюсов В. А., Орлов В. Ю., Малафеев Н. А., Умник Н. Н., Жаворонков Н. М.*— *Атомная энергия*, 1961, т. 11, № 5, с. 435—439.
651. Пат. 1307375 (Англия)/*G. Loettel, K.-H. Druba, H. Gutwasser*; РЖХим, 1973, 21И102.
652. *Клейновская М. А., Соболевский М. В., Жаркова Н. М.*— *Пластмассы*, 1962, № 7, с. 27—31.
653. *Малюсов В. А., Умник Н. Н., Малафеев Н. А.*— В кн.: *Проблемы физической химии*. М.: Госхимиздат, 1963, вып. 3, с. 108—122.
654. *Frank W.*— *Z. Instrumentkunde*, 1964, Bd. 72, № 4, S. 91—97.
655. *Aldershoff W. G., Voou H., Langedijk S. L. et al.*— *J. Inst. Petrol.*, 1953, vol. 39, N 358, p. 688—694.
656. *Малюсов В. А., Умник Н. Н., Малафеев Н. А., Жаворонков Н. М.*— *Докл. АН СССР*, 1956, т. 109, № 4, с. 828—831.
657. *Малюсов В. А., Малафеев Н. А., Жаворонков Н. М.*— *Хим. машиностроение*, 1959, № 4, с. 4—6.
658. *Малюсов В. А., Малафеев Н. А., Умник Н. Н.* и др.— *Зав. лаб.*, 1959, т. 25, № 5, с. 629—630.
659. *Молоканов Ю. К., Кораблина Т. П., Клейновская М. А., Щелкунова М. А.* *Разделение смесей кремнийорганических соединений*. М.: Химия, 1974. 264 с.
660. *Десятых Г. Г., Умилкин В. А., Тютчев И. Н.*— *Ж. прикл. химии*, 1974, т. 47, № 3, с. 494—498.
661. *Малюсов В. А., Умник Н. Н., Жаворонков Н. М.*— *Хим. пром-сть*, 1958, № 5, с. 296—302.
662. *Малюсов В. А., Умник Н. Н., Глазунов Д. Н.*— *Зав. лаб.*, 1962, т. 28, № 6, с. 752—753.
663. *Умник Н. Н., Малюсов В. А.*— *Хим. пром-сть*, 1963, № 9, с. 694—699.

## ГЛАВА 4

## КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

В основе кристаллизационных методов разделения смесей лежит различие в составах жидкости (расплав или раствор) и образующейся из нее в ходе процесса (кристаллизации) твердой фазы (кристаллов). В ряде случаев это различие оказывается существенно выше, чем различие в составах той же жидкости и образующегося из нее пара [1,2]. В таких случаях использование кристаллизационных методов очистки является в принципе даже более предпочтительным, чем использование дистилляционных методов. К достоинствам кристаллизационных методов в целом следует отнести более низкую температуру процесса кристалли-

зации по сравнению с температурой процесса дистилляции (при очистке одного и того же вещества). Особенно важное значение это имеет при очистке термостойких веществ, при решении задачи снижения или устранения эффекта загрязняющего действия материала аппаратуры. Преимуществом кристаллизационных методов очистки является также и то, что при своем осуществлении они требуют меньших затрат энергии, чем дистилляционные методы, так как теплота плавления вещества, как правило, существенно ниже теплоты его испарения [1].

Хотя любая разделяемая смесь является многокомпонентной, применительно к глубокой очистке веществ задачу оценки эффекта разделения в кристаллизационных методах, как и в дистилляционных, можно свести к рассмотрению бинарной системы основное вещество—примесь. В случае кристаллизации веществ из раствора третий компонент — растворитель — играет роль среды или выступает 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 *диаграмм состояния* (*диаграмм плавкости*). Некоторые типичные формы диаграмм плавкости применительно к бинарным системам приведены на рис. 34—36.

На рисунке 34 линия  $y_1 - x_1$  является соединительной. Она 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 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. 35.

Многие бинарные системы имеют диаграмму плавкости вида, изображенного на рис. 36. Однако в реальных случаях и эти си-

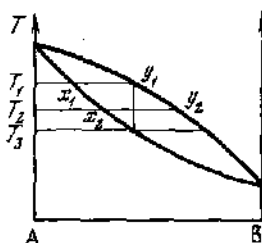
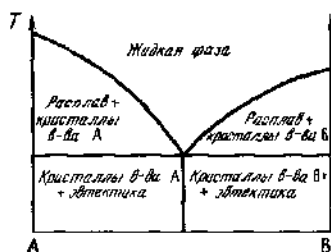
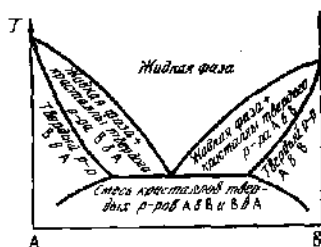


РИС. 34. Диаграмма плавкости для системы, образующей непрерывный ряд твердых растворов

РИС. 35. Диаграмма плавкости для системы с ограниченной растворимостью компонентов

РИС. 36. Диаграмма плавкости для системы с простой эвтектикой



стемы при преобладающем содержании одного из компонентов, т. е. когда мольная (атомная) доля одного из компонентов в смеси близка к единице, имеют диаграмму плавкости, соответствующую правой или левой части рис. 35. Это обусловлено тем, что в процессе кристаллизации часть примеси захватывается кристаллами основного вещества благодаря образованию смешанных кристаллов замещения или внедрения или вследствие адсорбции молекул (атомов) примеси на гранях кристаллов основного вещества.

#### 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* и обозначая его через  $\alpha$ , можно записать, что

$$\alpha = \frac{x}{1-x} / \frac{y}{1-y}, \quad (4.1)$$

где  $x$  — мольная доля интересующего компонента в твердой фазе;  $y$  — мольная доля интересующего компонента в жидкой фазе, находящейся в равновесии с твердой фазой.

Во избежание недоразумений необходимо отметить, что при рассмотрении кристаллизационных процессов величину, определяемую соотношением (4.1), иногда называют коэффициентом сокристаллизации. Концентрации компонентов в обеих фазах могут быть выражены в различных единицах, например в массовых процентах.

При анализе процессов разделения кристаллизационными методами в случае, когда редкий компонент концентрируется в жидкой фазе, в отличие от дистилляционных методов часто оперируют величиной  $\alpha$ , меньшей единицы, как это видно из уравнения (4.1). Применительно к задаче глубокой очистки веществ, когда  $x \ll 1$  и  $y \ll 1$ , в качестве определения для коэффициента разделения будем пользоваться соотношением

$$\alpha = x/y. \quad (4.2)$$

При использовании соотношения вида (4.2) для характеристики кристаллизационных процессов часто вместо термина «коэффициент разделения» пользуются термином «коэффициент распределения».

Коэффициент разделения  $\alpha$  нетрудно определить, если известна диаграмма плавкости данной бинарной системы [3]. Однако для целей глубокой очистки необходимо знать численное значение величины  $\alpha$  в области малых концентраций одного из компонентов, т. е. нужно знать «угол» диаграмм плавкости, изображенных на рис. 34 и 35. Соответствующие экспериментальные данные в литературе обычно отсутствуют, и поэтому приходится прибегать к определению коэффициента разделения, исходя из результатов соответствующих опытов по глубокой очистке веществ.

## 2. НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Одним из кристаллизационных методов очистки веществ является метод *нормальной направленной кристаллизации* [4]. Суть его заключается в следующем. Пусть сосуд 1 (рис. 37) охлаждается таким образом (например, путем медленного ввода сосуда в криостат), что находящаяся в нем жидкая смесь основного вещества — примесь начинает кристаллизоваться в нижней части сосуда и образующийся плоский фронт кристаллизации постепенно передвигается вверх. Примем также, что жидкая фаза интенсивно перемешивается и, следовательно, жидкость, остающаяся в сосуде в процессе такой кристаллизации, однородна в любой момент времени, а диффузия в твердой фазе по сравнению с диффузией в жидкой фазе незначительна. В дальнейшем для краткости при описании рассматриваемого процесса будем пользоваться термином *направленная кристаллизация*, хотя следует отметить, что в принципе направленными

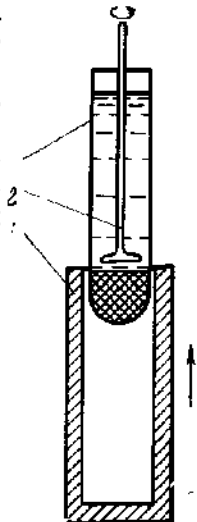


РИС. 37. Схема прибора для осуществления процесса нормальной направленной кристаллизации

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

являются также и кристаллизационные процессы, для обозначения которых используются общеупотребительные термины *зонная перекристаллизация* (зонная плавка) и *зонное замораживание*.

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. Количество примеси в незакристаллизовавшемся расплаве в некоторый момент времени протекания процесса равно  $y(N_0 - N_T)$ , где  $N_0$  — общее количество вещества (основное вещество + примесь) в исходном расплаве;  $N_T$  — количество закристаллизовавшегося вещества к заданному моменту времени. Через малый промежуток времени еще часть расплава закристаллизуется, в результате чего количество примеси в оставшейся части расплава изменится. Отсюда будет справедливым следующее уравнение материального баланса:

$$d[y(N_0 - N_T)] = \alpha d(N_0 - N_T). \quad (4.3)$$

Принимая, что составы выделяющейся твердой фазы и остающегося расплава в любой момент времени процесса отличаются в  $\alpha$  раз и что коэффициент разделения не изменяется с изменением состава фаз в процессе кристаллизации, после дифференцирования в (4.3) с учетом (4.2) получим

$$\frac{dy}{y} = -(\alpha - 1) \frac{dN_T}{N_0 - N_T}. \quad (4.4)$$

Интегрирование (4.4) при начальном условии  $y = y_0$ , когда  $N_T = 0$ , дает

$$\ln(y/y_0) = (\alpha - 1) \ln[(N_0 - N_T)/N_0],$$

или

$$y = y_0 (1 - \kappa)^{\alpha-1}, \quad (4.5)$$

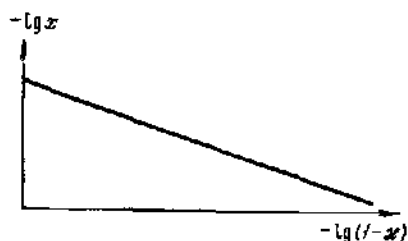
где  $y_0$  — мольная доля примеси в исходном расплаве;  $\kappa = N_T/N_0$  — доля закристаллизовавшегося вещества. С помощью уравнения (4.5) нетрудно определить коэффициент разделения. В соответствии с этой целью уравнение (4.5) с учетом (4.2) можно записать в виде

$$\lg x = \lg(\alpha y_0) + (\alpha - 1) \lg(1 - \kappa). \quad (4.6)$$

Отбирая после окончания процесса направленной кристаллизации на анализ пробы из разных сечений полученного в сосуде  $l$  (см.

рис. 37) слитка и строя график зависимости  $\lg x - \lg(1 - x)$ , нетрудно найти величину  $(\alpha - 1)$  как тангенс угла наклона получающейся прямой линии (рис. 38) [4]. 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  $\alpha$  можно определить и из отрезка, отсекаемого на оси ординат [4, 5]. Определяемые указанными способами величины  $\alpha$  обычно отличаются друг от друга. Одной из причин этого различия, по-видимому, является неодинаковая точность в последовательном определении содержания примеси по длине слитка: в той части слитка, где примеси меньше, ошибка определения выше. Поэтому на практике в качестве

РИС. 38. Зависимость концентрации примеси в твердой фазе от доли закристаллизованного вещества



искомого значения коэффициента разделения иногда рекомендуют пользоваться усредненным значением, полученным из обеих определенных величин  $\alpha$  [6].

Уравнение вида (4.6) для описания процесса направленной кристаллизации было предложено Г. Гулливером еще в 1922 г. [7]. Для количественных же расчетов применительно к задаче глубокой очистки веществ это уравнение впервые, по-видимому, было использовано В. Пфанном [8]. Поэтому принятые при выводе этого уравнения упрощенные допущения в литературе обычно называются пфанновскими допущениями. При проведении процесса направленной кристаллизации для выполнения условий поддержания однородности состава жидкой фазы обычно используются механические мешалки, известны также способы перемешивания расплава путем наложения поля центробежных сил [9, 10], путем воздействия электромагнитным полем [11], с помощью ультразвука [12, 13]. Если же в ходе процесса кристаллизации расплав перемешивается недостаточно полно, то определенную роль в этом случае уже будет играть протекающая в нем молекулярная диффузия, скорость которой недостаточна для выравнивания состава всего объема жидкой фазы даже при относительно небольшой скорости кристаллизации. В результате эффективность очистки ухудшается [14, 15].

Поскольку в целом процесс направленной кристаллизации протекает с конечной скоростью, то определенная указанным способом величина коэффициента разделения будет представлять



собой значение так называемого *эффективного коэффициента разделения*  $\alpha_{\text{эф}}$ . Равновесное значение коэффициента разделения можно найти, если опыты проводить при различных скоростях движения фронта кристаллизации и затем полученные величины  $\alpha_{\text{эф}}$  экстраполировать к нулевой скорости процесса [16—22]. Для этой цели обычно используют следующее соотношение между величиной эффективного коэффициента разделения и скоростью кристаллизации [16]:

$$\alpha_{\text{эф}} = \frac{\alpha}{\alpha + (1 - \alpha) \exp [-(v_{\text{кр}} \delta_{\text{ж}}) / D_{\text{ж}}]}, \quad (4.7)$$

где  $\alpha$  — равновесный коэффициент распределения;  $v_{\text{кр}}$  — скорость кристаллизации, см/с (в рассматриваемом случае отождествляется со скоростью движения фронта кристаллизации);  $D_{\text{ж}}$  — коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе, см<sup>2</sup>/с;  $\delta_{\text{ж}}$  — толщина так называемого диффузионного слоя в жидкой фазе на границе расплав—твердая фаза, см (лежит обычно в пределах 0,01—0,001 см [23—25]). Для удобства вычисления  $\alpha$  соотношение (4.7) можно записать в виде

$$\lg \left( \frac{1}{\alpha_{\text{эф}}} - 1 \right) = \lg \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) - \frac{\delta_{\text{ж}}}{2,303 D_{\text{ж}}} v_{\text{кр}}. \quad (4.8)$$

Строя график зависимости  $\lg (1/\alpha_{\text{эф}} - 1) - v_{\text{кр}}$ , нетрудно определить  $\alpha$  из отрезка, отсекаемого на оси ординат получающейся прямой линии. При этом предполагается, что величина  $\delta_{\text{ж}}$  не зависит от  $v_{\text{кр}}$ , что в общем не совсем точно [26].

Соотношения (4.6)—(4.8) были использованы для определения коэффициентов разделения некоторых примесей при очистке германия [27], а затем и других металлов, неорганических и органических соединений [28—33]. В литературе предложены и другие, более сложные способы [34—38] определения  $\alpha$  из результатов опытов по направленной кристаллизации.

В работах [39—45] отмечается, что на точность определения коэффициента разделения методом направленной кристаллизации существенное влияние оказывает частичный захват расплава образующейся твердой фазой. Последнее особенно проявляется при относительно высоких скоростях движения фронта кристаллизации. В результате концентрация примеси в пробах, отбираемых после окончания процесса, не будет соответствовать значениям  $\alpha$ , задаваемым уравнением (4.6). Это вносит ошибку в оценку величины  $\alpha_{\text{эф}}$ , а следовательно, и величины равновесного коэффициента разделения. Но при скоростях движения фронта кристаллизации порядка нескольких миллиметров в час, при которых осуществляется процесс направленной кристаллизации с целью определения коэффициента разделения, доля захватываемого расплава по отношению к единице поверхности раздела фаз

обычно невелика [42, 44]. При этом условии захватом расплава можно пренебречь и пользоваться для расчетов уравнениями (4.6) и (4.8). Когда же такое пренебрежение неправомерно, коэффициент разделения можно оценить с помощью соответствующей зависимости [42, 45], учитывающей эффект захвата расплава выделяющимися кристаллами. Но точность такой оценки ограничена отсутствием достаточно надежных экспериментальных методов определения величины захвата расплава.

Направленная кристаллизация используется и в качестве метода физико-химического анализа для построения диаграмм состояния или уточнения их «углов» при работе с разбавленными растворами [46—49]. Так, определив на основании опытов по направленной кристаллизации равновесный коэффициент разделения заданной системы основное вещество—примесь, нетрудно построить для интересующего концентрационного интервала линию солидуса при известной линии ликвидуса, полученной, например, методом дифференциального термического анализа. При решении вопроса о существовании области твердых растворов в бинарных системах с малым содержанием одного из компонентов она даже имеет преимущество в точности по сравнению с таким классическим методом, как метод дифференциального термического анализа. Находит она применение и как метод кристаллизационного концентрирования примеси [50—52] при анализе веществ особой чистоты.

Из сравнения уравнения (4.5) с формулами Рэлея (3.12) и (3.13) для разбавленных растворов (см. главу 3, § 1) можно видеть, что они идентичны по форме. Отсюда следует, что однократная направленная кристаллизация, как и простая перегонка, достаточно эффективна лишь при очистке веществ от примесей, существенно отличающихся по физико-химическим свойствам от основного вещества [28, 53—55]. В отношении же отделения примесей с коэффициентами разделения, близкими к единице, однократная направленная кристаллизация неэффективна [56—58].

### 3. МНОГОКРАТНАЯ НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

С целью повышения глубины очистки вещества процесс направленной кристаллизации можно проводить многократно с отбрасыванием в конце каждого цикла некоторой части расплава, в которой концентрируется примесь [59—61]. Для оценки эффекта очистки, достигаемого при проведении такой многократной направленной кристаллизации, примем, что доля незакристаллизованной жидкости, отбрасываемой в виде «хвостовой» фракции, в конце каждого цикла одинакова и составляет  $\kappa_{ж}$ . С учетом этого допущения на основании соотношения (4.5) нетрудно составить уравнение материального баланса для каждого цикла и всего процесса в целом.

1-й цикл. Количество 1-й «хвостовой» фракции составляет  $N_0 x_{ж}$ ; количество примеси в ней будет равно  $N_0 x_{ж} y = N_0 x_{ж}^{\alpha} y_0$ . Следовательно, в кристаллизате останется примеси  $N_0 y_0 - N_0 x_{ж}^{\alpha} y_0 = N_0 (1 - x_{ж}^{\alpha}) y_0$ ; концентрация примеси в расплавленном кристаллизате по окончании 1-го цикла будет составлять

$$y_1 = y_0 \frac{1 - x_{ж}^{\alpha}}{1 - x_{ж}} \quad (4.9)$$

2-й цикл. Количество 2-й «хвостовой» фракции будет составлять  $N_0 (1 - x_{ж}) x_{ж}$ , а количество примеси в ней —  $N_0 (1 - x_{ж}) x_{ж} x_{ж}^{\alpha-1} \cdot [(1 - x_{ж}^{\alpha}) / (1 - x_{ж})] y_0 = N_0 (1 - x_{ж}) x_{ж}^{\alpha} y_0$ . Тогда концентрация примеси в расплаве, образующемся из кристаллизата, будет равна

$$y_2 = y_0 \left( \frac{1 - x_{ж}^{\alpha}}{1 - x_{ж}} \right)^2 \quad (4.10)$$

Аналогично для  $n$ -го цикла будем иметь

$$y_n = y_0 \left( \frac{1 - x_{ж}^{\alpha}}{1 - x_{ж}} \right)^n = y_0 \left[ \frac{1 - (1 - x)^{\alpha}}{x} \right]^n \quad (4.11)$$

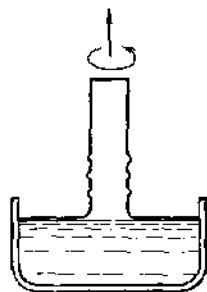


РИС. 39. Схема вытягивания монокристалла из расплава

Выражение (4.11) позволяет оценить чистоту получаемого продукта в результате проведения  $n$ -кратного процесса направленной кристаллизации с отбором некоторой постоянной доли вещества  $x_{ж} = 1 - x$  в качестве «хвостовой» фракции. Данный метод был использован для глубокой очистки тетраоксида германия, тетраоксида кремния [62], олова, индия [63], висмута [64], пода [65]. Тем не менее применение этого метода ограничено вследствие его низкой производительности и длительности.

Важнейшим практическим применением нормальной направленной кристаллизации является производство монокристаллов. Для выращивания монокристаллов используется много методов [66, 67]. Так, например, приведенная на рис. 37 схема установки для проведения процесса нормальной направленной кристаллизации представляет собой собственно схему варианта одного из таких методов — метода Бриджмена [68, 69]. Принцип другого широко используемого метода — метода Чохральского [70, 71] — схематично представлен на рис. 39. В этом методе 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, рас-

туший кристалл постепенно поднимают вверх (вытягивают). С целью перемешивания жидкой фазы кристалл вращают вокруг вертикальной оси; вращение кристалла вызывает вращение жидкости и как следствие этого ее перемешивание. При этом, разумеется, лучшие результаты в любом методе выращивания монокристаллов будут достигнуты в том случае, когда исходное вещество предварительно будет очищено от основной массы примесей [72—76].

## § 2. ЗОННАЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ (ЗОННАЯ ПЛАВКА)

Из изложенного ясно, что при использовании процесса кристаллизации из расплава для глубокой очистки веществ от трудноудаляемых примесей необходимы методы, которые позволили бы умножить эффект разделения, имеющий место при однократной кристаллизации. К таким методам относится метод многократной направленной кристаллизации, но ему присущ тот же недостаток,

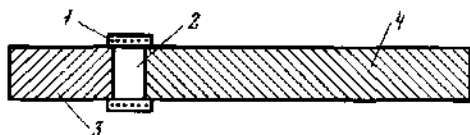


РИС. 40. Схема процесса зонной перекристаллизации (зонной плавки)

1 — нагреватель; 2 — расплавленная зона; 3 — вновь закристаллизовавшееся вещество; 4 — твердое вещество

что и методу многократной перегонки, — низкий выход продукта обусловленный отбрасыванием «хвостовых» фракций. Более предпочтительным в этом отношении является другой многоступенчатый метод кристаллизационной очистки веществ — метод *зонной перекристаллизации*, или, как его часто называют, метод *зонной плавки* [77]. Идея этого метода состоит в перемещении узкой расплавленной зоны [78] вдоль твердого образца, как это показано на рис. 40.

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 двигающейся жидкой зоны мала (скорость кристаллизации равна скорости плавления или 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 кри-

вой 1 рис. 41 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 кривой 2, изображенной на этом же рисунке. Из рис. 41 видно, что в результате прохождения расплав-

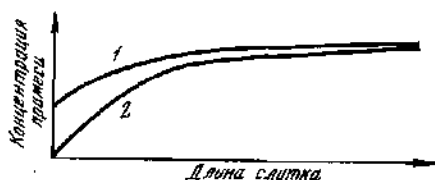


РИС. 41. Распределение примеси по длине слитка вблизи зоны плавления ( $\alpha < 1$ )

1 — при первом проходе расплавленной зоны; 2 — при  $S$ -м проходе расплавленной зоны

ленной 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. 40) 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:

$$yG + x_0 dN_T = x dN_T + (y + dy) G, \quad (4.12)$$

в котором  $G$  — число молей вещества в расплавленной зоне. Первый член в левой части уравнения (4.12) 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 (4.12). Второй член в 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.

$$y_0 = x_0. \quad (4.13)$$

Подставляя соотношения (4.2) и (4.13) в уравнение (4.12) и разделяя переменные, приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{dy}{\alpha y - y_0} = - \frac{dN_T}{G} \quad (4.14)$$

После интегрирования в (4.14) с использованием начального условия, что  $y = y_0$  при  $N_T = 0$ , имеем

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

или

$$\alpha y / y_0 = 1 + (\alpha - 1) \exp(-\alpha N_T / G). \quad (4.15)$$

Обозначая  $N_T / G = U$  (где  $U$  — длина части слитка, подвергнутой перекристаллизации, выраженная в длинах расплавленной

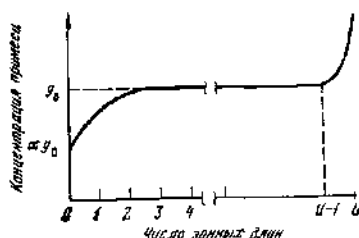


РИС. 42. Распределение примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны ( $\alpha < 1$ )

зоны), и вновь используя соотношения (4.2) и (4.13), из (4.15) получим [77]

$$x/x_0 = 1 + (\alpha - 1) \exp(-\alpha U). \quad (4.16)$$

Уравнение (4.16) 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 в последней зоне должна идти нормальная направленная кристаллизация. Таким образом, распределение примеси в последнем участке слитка длиной в одну зону при его затвердевании описывается уравнением (4.6); распределение примеси по длине слитка в целом после одного прохода расплавленной зоны будет иметь вид, изображенный на рис. 42.

Так как вывод уравнения (4.16) основан на тех же допущениях, что и вывод уравнения (4.5), то оно будет справедливо лишь в случае, когда содержимое расплавленной зоны при ее продвижении по слитку интенсивно перемешивается [79—85]. В противном случае лимитирующее влияние приобретает диффузионный массоперенос в объеме расплавленной зоны, в результате чего эффективность очистки будет снижаться [86, 87].

В принципе процесс однопроходной зонной перекристаллизации и процесс однократной направленной кристаллизации можно описать общим уравнением, если последний рассматривать как процесс, протекающий с переменной шириной расплавленной зоны [88]. Это наглядно указывает на взаимосвязь эффекта разделения, имеющего место в обоих методах, с условиями проведения процесса. В работах [60, 89, 90] было показано, что зонная перекристаллизация с одним проходом расплавленной зоны как метод разделения уступает методу однократной нормальной направленной кристаллизации.

Нетрудно заметить, что, используя результаты опытов по распределению примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны, можно графическим путем на основании уравнения (4.16) определить величину коэффициента разделения [4, 91—93]. Это позволяет использовать метод зонной перекристаллизации, как и метод нормальной направленной кристаллизации, в физико-химических исследованиях, в частности при построении диаграмм состояния систем кристаллы—расплав [94—96]. Зонная перекристаллизация используется также для выращивания монокристаллов и выравнивания их состава [89, 97—103], в качестве метода кристаллизационного концентрирования примеси [104—108].

## 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 здесь процесс является многоступенчатым, но тем не менее достигаемый при этом эффект очистки в большинстве случаев недостаточен [109, 110]. Максимальное разделение (не больше чем в  $\alpha$  раз) имеет место в начале исходного образца. В значительной части слитка состав его после одного прохода расплавленной зоны мало отличается от исходного состава, как это можно видеть из рис. 42. 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. Перемещение по длине слитка системы, например, из пяти нагревателей будет эквивалентно пятикратному проходу расплавленной зоны через слиток. В результате после нескольких таких проходов распределение примеси по длине слитка может существенно измениться и часть слитка можно отобрать в качестве продукта [111—116].

Вычисление распределения примеси по длине очищаемого образца после нескольких проходов расплавленной зоны [4,

117—123} представляет собой более трудную задачу, чем соответствующий расчет для одного прохода зоны. Даже наиболее простое из уравнений, характеризующих указанную зависимость, имеет довольно сложный вид [4, 119]:

$$\frac{x}{x_0} = 1 + (\alpha - 1) e^{-\alpha U} \left\{ S_K - \sum_{S=1}^{S_K-1} (S_K - S) \alpha^{S-1} e^{-S\alpha} \frac{(S + U)^{S-2}}{S!} \cdot [U(S - 1) + (1 - \alpha U)(S + U)] \right\}, \quad (4.17)$$

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.

На рисунке 43 приведен вид кривых, описываемых уравнением (4.17), построенных для различного числа проходов расплавленной зоны ( $\alpha < 1$ ) [4, 124]. Из этих кривых следует, что с увеличением числа зонных проходов  $S_K$  содержание примеси в начальной части слитка последовательно снижается, причем это снижение становится все меньшим и меньшим. Такая графическая интерпретация расчетных кривых дает возможность оценить оптимальную величину  $S_K$ , при дальнейшем возрастании которой заметного изменения состава заданной части слитка не происходит, но становится превалирующим фактор времени. Разумеется, в рассматриваемом случае, как и в случае одного прохода расплавленной зоны, для последней зонной длины расплава, в которой идет нормальная направленная кристаллизация, уравнение (4.17) неприменимо. Для  $U = 0$  (начало слитка) выражение (4.17) значительно упрощается:

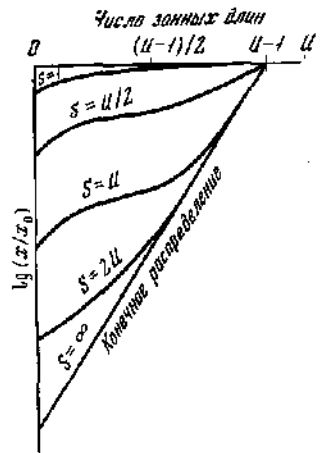


РИС. 43. Распределение примеси по длине слитка при различном числе проходов расплавленной зоны ( $\alpha < 1$ )

$$x_{U=0} = x_0 \left[ 1 + S_K (\alpha - 1) - \sum_{S=1}^{S_K-1} \frac{(S_K - S) (\alpha - 1) S^{S-2}}{(S - 1)!} \alpha^{S-1} e^{-S\alpha} \right]. \quad (4.18)$$

Уравнение (4.18) позволяет оценить концентрацию примеси в начале слитка после  $S_K$  проходов расплавленной зоны. Это иногда важно знать как предел достигаемой чистоты при заданных величинах  $S_K$  и  $\alpha$ .



### 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 стационарное конечное распределение, при котором происходит равновесное перемещение примеси в прямом и обратном направлениях 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 [125—129].

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 [4]. Количество примеси в жидкой зоне в этом случае должно выражаться уравнением

$$yG = \int_{N_T}^{N_T+G} x dN_T. \quad (4.19)$$

Из (4.19) и (4.2) следует, что

$$x = \frac{\alpha}{G} \int_{N_T}^{N_T+G} x dN_T. \quad (4.20)$$

Будем искать решение уравнения (4.20) в виде

$$x = Ae^{BN_T}, \quad (4.21)$$

где  $A$  и  $B$  — некоторые константы. Производя в (4.20) интегрирование с учетом выражения (4.21), получаем

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

или

$$e^{BG} = 1 + BG/\alpha. \quad (4.22)$$

Таким образом, константа  $B$  в уравнении (4.21) зависит от величин  $G$  и  $\alpha$ ; при заданных величинах  $G$  и  $\alpha$  она может быть определена с помощью соотношения (4.22), например, графическим путем. Константу  $A$  нетрудно определить исходя из следующего уравне-

ния материального баланса:

$$N_0 x_0 = \int_0^{N_0-G} x dN_T + \int_0^G x_G dN_T. \quad (4.23)$$

Член, стоящий в левой части уравнения (4.23), выражает количество примеси в исходном твердом однородном образце. Первый член в правой части указанного 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 нормальная направленная кристаллизация. В соответствии с этим второй член в правой части уравнения (4.23) 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 (4.21). Следовательно, состав последней расплавленной зоны с учетом соотношения (4.2) должен характеризоваться величиной  $(A/\alpha)e^{B(N_0-G)}$ . Нетрудно видеть, что эта величина соответствует величине  $y_0$  в уравнении (4.5) для направленной кристаллизации. Если теперь в этом уравнении заменить переменную  $y$  эквивалентной переменной  $x_G/\alpha$ , то получим

$$x_G = A e^{B(N_0-G)} (1 - \kappa)^{\alpha-1}, \quad (4.24)$$

где для рассматриваемого случая  $\kappa = N_T/G$ ;  $N_T$  — количество вещества в закристаллизовавшейся части последней зоны от ее начала до заданного сечения. Интегрирование выражения (4.23) после подстановки в него соотношения (4.21) и (4.24) дает

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

откуда

$$A = \frac{N_0 x_0}{(1/B + G/\alpha) e^{B(N_0-G)} - 1/B}. \quad (4.25)$$

Таким образом, если известны величины  $G$  и  $\alpha$ , вначале с помощью уравнения (4.22) можно найти константу  $B$ , а затем из соотношения (4.25) — константу  $A$ . Используя найденные значения констант  $A$  и  $B$ , по уравнению (4.21) можно рассчитать конечное распределение примеси по слитку от его начала до последнего участка длиной в одну зону. Распределение примеси в этой конечной части слитка вычисляется по уравнению (4.24). Результаты подобных расчетов, как уже отмечалось, позволяют оценить, обычно путем их графической интерпретации (см. рис. 43), 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  $\alpha$  [4, 130, 131]. С этой целью уравнение (4.21) записывается в виде

$$\ln x = \ln A + BN_T. \quad (4.26)$$

Следовательно, если данные опытов представить графически в виде зависимости  $\ln x - N_T$ , то по наклону получающейся прямой линии легко найти величину  $B$ . Подставляя найденное значение  $B$  и заданное значение  $G$  в уравнение (4.22), нетрудно оценить величину  $\alpha$ .

На практике процесс зонной перекристаллизации обычно осуществляется периодическим способом, хотя известны конструкции аппаратов для проведения непрерывного процесса [4, 132—137]. Обзор основных из предложенных в литературе вариантов непрерывной зонной перекристаллизации проведен в работе [137]. Ввиду ряда значительных технических трудностей в их осуществлении при относительно небольшой производительности на практике эти варианты используются редко. То же самое следует сказать и в отношении вариантов метода зонной перекристаллизации, в которых используется принцип противотока фаз [138, 139].

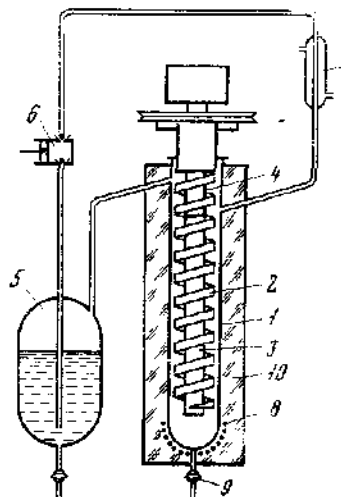
Хотя метод многократной зонной перекристаллизации в ряде случаев позволяет произвести очистку веществ до содержания в них отдельных лимитирующих примесей на уровне  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  мас. % и ниже [28, 140—146], в целом его эффективность сопоставима с эффективностью метода многократной нормальной направленной кристаллизации при прочих равных условиях [64, 147, 148]. Обоим этим методам присущи и одинаковые недостатки: малая производительность и длительность проведения процесса. От указанных недостатков в значительной мере свободен метод *противоточной кристаллизации*.

### § 3. ПРОТИВОТОЧНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВА

Метод противоточной кристаллизации как метод разделения смесей был предложен почти одновременно [149, 150] с методом зонной перекристаллизации, однако для глубокой очистки веществ он стал использоваться сравнительно недавно. Это объясняется прежде всего техническими трудностями в изготовлении и эксплуатации достаточно эффективных разделительных аппаратов — *кристаллизационных колонн*, в которых осуществляется противоток кристаллов и их расплава. По этой же причине до настоящего времени редко используется для целей глубокой очистки непрерывная зонная перекристаллизация.

РИС. 44. Схема кристаллизационной колонны с движением кристаллов сверху вниз с помощью шнекового транспортера

- 1 — корпус колонны;
- 2 — шнековый транспортер;
- 3 — направляющий стержень;
- 4 — кристаллизатор (медный стержень);
- 5 — питающий резервуар;
- 6 — плунжерный насос;
- 7 — холодильник;
- 8 — электронагреватель;
- 9 — кран для отбора продукта;
- 10 — теплоизоляция



В литературе описано много конструкций кристаллизационных колонн, отличающихся в основном устройством для создания противотока фаз [151—162]. Из результатов работы основных типов этих колонн следует, что наиболее эффективными из них являются колонны с транспортом кристаллов с помощью вращающейся спирали (шнека) и колонны с движением кристаллов под действием силы тяжести [161—163]. Схема колонны первого типа [163] приведена на рис. 44.

Нижний конец колонны 1 поддерживается выше, а верхний — ниже температуры плавления смеси. Образующиеся вверху, в кристаллизаторе 4 колонны, кристаллы (подвод хладагента к кристаллизатору на рисунке не показан) перемещаются с помощью расположенного вдоль направляющего стержня 3 спирального транспортера — «бесконечного винта» 2 (в колоннах других типов — иным способом) — к низу колонны в зону плавления с электронагревателем 8, 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 в низу колонны, откуда его можно отбирать в качестве продукта, другой компонент соответственно будет концентрироваться вверху колонны. Вращение спирали 2 осуществляется через редуктор с помощью расположенного над кристаллизатором электромотора (на рисунке не показан). Питание колонны разделяемой жидкой смесью производится из резервуара 5 насосом 6. Перед поступлением в колонну смесь охлаждается до температуры, близкой к температуре кристаллизации, с помощью холодильни-

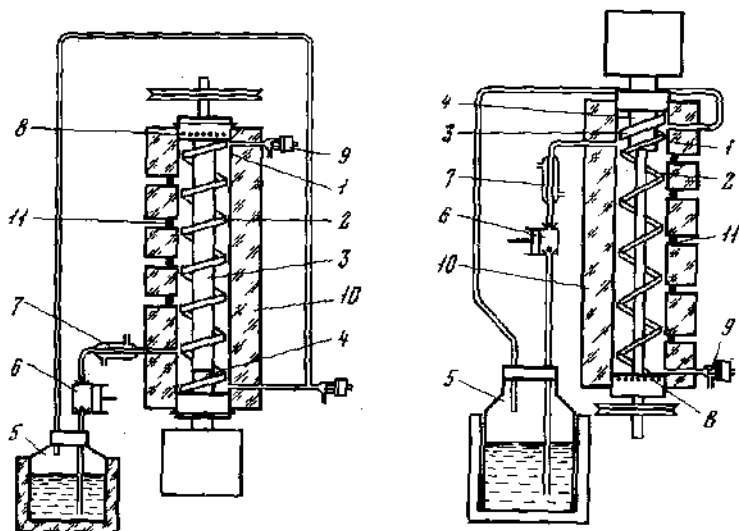


РИС. 45. Схема колонны с движением кристаллов снизу вверх

11 — отводы для отбора проб по высоте колонны (остальные обозначения те же, что и на рис. 44)

РИС. 46. Схема колонны с движением кристаллов под действием силы тяжести

2 — рыхлитель кристаллов; 3 — скребок для снятия кристаллов с поверхности кристаллизатора; 11 — отводы для отбора проб по высоте колонны (остальные обозначения те же что и на рис. 44)

ка 7. Через кран 9 производится отбор проб (или продукта) в ходе процесса, а также слив содержимого колонны по окончании опыта. Вся колонна заключена в теплоизоляционный кожух из пенопласта, в котором для наблюдения за процессом кристаллизации сделаны специальные окна. При необходимости отбор проб расплав из различных по высоте участков колонны производится с помощью шприца с длинной иглой. Для этой цели в направляющем стержне 3 в вертикальном направлении вырезана специальная канавка. Температура в зоне кристаллизации регулировалась расположенным на кристаллизаторе электронагревателем.

При перемещении кристаллов сверху вниз по колонне спиральным транспортером между витками спирали иногда наблюдается образование кристаллических «пробок», которые приводят к неравномерному заполнению колонны кристаллами и, следовательно, к неустойчивой ее работе. Этого можно избежать, если транспорт кристаллов производить снизу вверх, как это схематично представлено на рис. 45. Здесь кристаллизатор введен в нижнюю часть колонны с помощью перехода из фторопласта-4. Верхний

конец колонны также закрыт пробкой из фторопласта-4, через которую проходит вал спирали. Здесь же расположен электронагреватель для плавления поднимающихся кристаллов. Для герметизации колонны в нижней и верхней фторопластовых пробках проточены канавки, в которые вставлены уплотнительные кольца из силиконовой резины; для этой же цели использован фторопластовый уплотнительный материал (ФУМ).

На рисунке 46 приведена схема колонны с движением кристаллов под действием силы тяжести. Образующиеся в верхней части колонны кристаллы снимаются с кристаллизатора 4 фрезой 3 и под действием силы тяжести транспортируются вниз, в зону плавления. Расплав противотоком к кристаллам поднимается вверх и отводится в питающий резервуар 5. С целью недопущения образования в колонне кристаллического «столба» в ее разделительную часть введен рыхлитель 2 в виде отрезка спирали из стальной проволоки, эта спираль приварена к нижнему концу фрезы и вращается вместе с ней. Наличие рыхлителя предотвращает агломерацию кристаллов, что приводит к более устойчивой работе колонны.

Как нетрудно заметить, метод противоточной кристаллизации в принципе аналогичен другому противоточному 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 [164—168]. В этом случае кристаллизационная колонна по существу будет состоять из двух секций, которые соответственно можно назвать *исчерпывающей* и *укрепляющей*. Вообще для характеристики процесса противоточной кристаллизации из расплава часто применяют основные понятия и термины, используемые в ректификации, такие, как флегмовое число, ЧТТ, ВЭТТ и т. д. [156, 166]. Определенные для некоторых конструкций кристаллизационных колонн величины ВЭТТ лежат в пределах 2—3 см [156]. Примерно такую же величину ВЭТТ имеют и эффективные насадочные ректификационные колонны [169].

Использование понятия ЧТТ для оценки эффективности кристаллизационной колонны дает возможность охарактеризовать ее разделительную способность в безотборном режиме работы соотношением вида (3.76) (см. главу 3, § 5). Следовательно, с помощью этого соотношения можно определить и коэффициент разделения интересующей системы основное вещество—примесь из опытов по очистке веществ методом противоточной кристаллизации из расплава [161, 170]. Для определения коэффициента разделения могут быть использованы и другие зависимости, полученные на основании анализа взаимосвязи основных параметров процесса

противоточной кристаллизации с привлечением той или иной модели, но эти зависимости, будучи более сложными, в то же время являются и более приближенными.

#### 1. ОСНОВНЫЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА МАССООБМЕНА В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

Несмотря на кажущуюся простоту метода противоточной кристаллизации из расплава, осуществляемый в кристаллизационной колонне процесс разделения имеет довольно сложную природу. Во-первых, помимо эффекта разделения, имеющего место при образовании твердой фазы в кристаллизаторе колонны, в общий эффект разделения будет входить и эффект отмывки кристаллов от захваченной (окклюзированной) жидкости движущимся в противоток расплавом. Во-вторых, в колонне идет процесс частичной перекристаллизации подобно тому, как в ректификационной колонне могут иметь место частичные конденсация пара и испарение жидкости непосредственно в ректифицирующей части. И в-третьих, поскольку движущиеся противотоком по колонне твердая и жидкая фазы находятся в контакте друг с другом, то между ними будет происходить диффузионный массообмен, аналогичный диффузионному массообмену между жидкостью и паром в ректификации.

Одновременно в кристаллизационной колонне протекают и другие явления, такие, как, например, изменение среднего размера кристаллов и доли твердой фазы. Все это в целом затрудняет решение задачи об оценке общего эффекта разделения, достигаемого в колонне. Этим и объясняется то, что для описания процесса противоточной кристаллизации в литературе предложены различные модели массообмена, каждая из которых основана на том или ином допущении об основной лимитирующей стадии процесса.

Одной из первых была предложена модель [171—173], согласно которой массообмен в процессе противоточной кристаллизации протекает по тому же механизму, что и массообмен в процессе ректификации. При построении этой модели автор исходил из допущения, что в состоянии «предплавления» диффузия в твердом веществе должна резко возрастать. На основе указанного допущения было принято, что, поскольку кристаллическая масса в колонне, будучи все время в контакте с расплавом, находится при температуре, близкой к температуре своего плавления, скорость диффузии в кристаллах достаточно высока для выравнивания их состава. Таким образом, в модели принимается, что в любом заданном сечении колонны движущиеся в ней кристаллы имеют однородный состав, который зависит лишь от координаты вдоль высоты колонны, а при нестационарной ее работе — и от времени.

Такая модель позволяет провести полную аналогию между противоточной кристаллизацией и ректификацией и использовать для описания процесса массообмена в кристаллизационной ко-

лонне математический аппарат, который используется для описания работы ректификационных колонн. При этом, разумеется, следует принимать во внимание соизмеримость количеств твердой и жидкой фаз в кристаллизационной колонне, тогда как в ректификационной колонне количеством одной фазы (паровой) по сравнению с количеством другой фазы (жидкой) при расчетах обычно пренебрегают. Полученные в указанных работах [171—173] на основе принятой модели соотношения для оценки эффекта разделения в кристаллизационной колонне экспериментально не проверялись.

В другой модели, развитой Дж. Пауэрсом [174], наоборот, принимается, что скорость диффузии в твердой фазе в процессе противоточной кристаллизации, как и в других кристаллизационных процессах, по сравнению со скоростью диффузии в жидкой фазе пренебрежимо мала. Отсюда следует, что большое влияние на чистоту получаемого продукта должен оказывать эффект разделения, имеющий место в кристаллизаторе колонны при образовании твердой фазы, т. е. при разделении смеси, компоненты которой образуют непрерывный ряд твердых растворов, достигаемая степень очистки не должна превышать величины  $\alpha$ . Поскольку в своих же опытах автор получил значительно большую степень очистки, он сделал вывод, что общий эффект разделения в кристаллизационной колонне, по-видимому, обусловлен многократной перекристаллизацией кристаллов, движущихся в противотоке с жидкостью. Но при перекристаллизации состав кристаллов по высоте колонны уже не будет постоянным. С целью описания этой зависимости Дж. Пауэрс использовал систему дифференциальных уравнений материального баланса, решением которой получил выражения для оценки эффекта разделения в кристаллизационной колонне, работающей в стационарном состоянии.

При разделении же смеси, характеризуемой диаграммой состояния эвтектического типа, перекристаллизация твердой фазы, по мнению автора, не имеет большого значения. Полагая, что здесь более важную роль играет «экстрактивная» отмывка поднимающимися расплавом движущихся кристаллов от захваченной (окклюзированной) маточной жидкости, загрязненной примесью, Дж. Пауэрс с сотрудниками получили расчетные соотношения и для этого случая [175]. Предложенная модель обобщена в работах [176—178] для случая, когда имеет место одновременно перекристаллизация и экстрактивная отмывка. Однако полученные при этом уравнения мало пригодны для практических расчетов, так как включают в себя ряд неизвестных величин, характеризующих параметры процесса, которые могут быть определены лишь экспериментально.

Сравнивая обе модели, можно отметить, что, будучи основаны на прямо противоположных исходных предположениях, они при-



водят к уравнениям, которые характеризуют предельные случаи при оценке влияния скорости диффузии в твердой фазе на скорость массообмена в кристаллизационной колонне. Влияние размера движущихся кристаллов на эффект разделения учитывается в уравнениях, характеризующих обе модели лишь косвенно, через соответствующие коэффициенты, выражающие удельную поверхность контакта фаз при диффузионном массообмене между ними — первая модель, при теплообмене (перекристаллизация) и экстрактивной отмывке — вторая модель.

Основным недостатком первой модели является то, что она построена на очень грубом допущении, так как скорость диффузии в твердых веществах, вероятно, всегда значительно меньше, чем в жидкостях [179, 180]. Но, с другой стороны, диффузией в кристаллах, находящихся в колонне при температуре, близкой к температуре своего плавления, не всегда можно пренебречь, как принято во второй модели. Это тем более нужно иметь в виду, поскольку образование кристаллов в кристаллизаторе колонны происходит в неравновесных условиях, ввиду чего они имеют большее число дислокаций: в кристаллах с повышенной плотностью дислокаций диффузия протекает значительно быстрее, чем в более совершенных монокристаллах того же вещества [181—183].

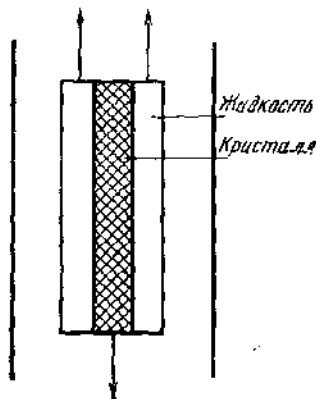


РИС. 47. Элемент объема кристаллизационной колонны

Таким образом, совершенно очевидно, что в целом эффект очистки, достигаемый в кристаллизационной колонне, зависит от скорости диффузии примеси в движущихся по колонне кристаллах. Это предположение и лежит в основе модели [184], согласно которой лимитирующей стадией процесса массообмена в кристаллизационной колонне является диффузия в твердой фазе. В соответствии с этой моделью размер кристаллов, составляющих твердую фазу, играет определяющую роль в процессе массообмена. Экспериментальная проверка [185, 186] показала, что указанная модель хорошо согласуется с результатами опытов. Поэтому рассмотрим ее подробно.

Пусть в первом приближении кристаллы, движущиеся сверху вниз по колонне с постоянной скоростью, имеют форму пластинок одинакового размера толщиной  $2W$ . Принимаем также, что доля твердой фазы по высоте колонны не изменяется и что продольным перемешиванием в колонне можно пренебречь. Тогда исходя из принятых допущений уравнение материального баланса по примеси для элемента объема кристаллизационной колонны (рис. 47), работающей в стационарном состоянии, можно записать в виде

[184, 187]

$$L_T \rho_T \partial x / \partial z = D_T \rho_T \kappa \partial^2 x / \partial w^2 \quad (4.27)$$

с граничными условиями

$$x(w, 0) = x_0, \quad (4.28)$$

$$\partial x / \partial w |_{w=0} = 0. \quad (4.29)$$

Как можно видеть, выражение (4.27) представляет собой видоизмененную запись известного уравнения диффузии. Здесь  $L_T$  — скорость потока твердой фазы,  $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ;  $\rho_T$  — плотность твердой фазы,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ;  $\kappa$  — доля твердой фазы в элементе объема колонны;  $D_T$  — коэффициент диффузии примеси в твердой фазе,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $x$  — мольная доля примеси в твердой фазе;  $z$  — координата вдоль высоты колонны;  $w$  — координата вдоль поперечного сечения кристалла (с началом в середине кристалла). Соответственно рассматриваемой схеме процесса, по которой продукт отбирается в низу колонны, запишем уравнение рабочей линии колонны

$$x = (1 - p)y + px_p, \quad (4.30)$$

где  $x$  — средняя концентрация примеси в твердой фазе в данном сечении колонны;  $x_p$  — 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 (4.2). С учетом этого, используя теорему о среднем, из (4.30) получим

$$\frac{1}{W} \int_0^W x(w, z) dw = \frac{1-p}{a} x(W, z) + \frac{p}{W} \int_0^W x(w, z_k) dw. \quad (4.31)$$

Для удобства решения уравнения (4.27) введем безразмерные координаты

$$u = w/W, \quad \varphi = z/z_k. \quad (4.32)$$

С учетом (4.32) уравнение (4.27) и граничные условия (4.28) (4.29) запишутся соответственно в виде

$$\partial x / \partial \varphi = D \partial^2 x / \partial u^2, \quad (4.33)$$

$$x(u, 0) = x_0, \quad (4.34)$$

$$\partial x / \partial \varphi |_{\varphi=0} = 0, \quad (4.35)$$

где  $D = D_T \kappa z_k / L_T W^2$  — приведенный коэффициент диффузии.

Поскольку рассматривается процесс очистки основного вещества от примеси, то при заданной схеме процесса кристаллы в низу

колонны будут содержать меньше примеси, чем кристаллы в верху колонны, и, следовательно, имеет место случай, когда  $\alpha < 1$ . В дальнейшем для удобства будем пользоваться величиной  $\alpha' = 1/\alpha$ . С учетом этого и с введением безразмерных координат (4.32) уравнение рабочей линии (4.31) запишется как

$$\int_0^1 x(u, \varphi) du = \alpha' (1 - p) x(1, \varphi) + p \int_0^1 x(u, 1) du. \quad (4.36)$$

## 2. ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ И БЕЗОТБОРНОМ РЕЖИМЕ

Применительно к безотборному режиму ( $p = 0$ ) из уравнения (4.36) следует, что

$$\int_0^1 x(u, \varphi) du = \alpha' x(1, \varphi). \quad (4.37)$$

Решение уравнения (4.33) будем искать в виде [188]

$$x(u, \varphi) = e^{-\gamma\varphi} (A \cos \beta u + B \sin \beta u), \quad (4.38)$$

где  $A, B, \gamma, \beta$  — постоянные. Подставим (4.38) в (4.33), после дифференцирования будем иметь

$$\gamma = D\beta^2. \quad (4.39)$$

Из граничного условия (4.35) следует, что в выражении (4.38)  $B = 0$ . С учетом последнего и соотношения (4.39) выражение (4.38) принимает более простой вид:

$$x(u, \varphi) = e^{-D\beta^2\varphi} A \cos \beta u. \quad (4.40)$$

Подстановка (4.40) в (4.37) дает

$$\sin \beta/\beta = \alpha' \cos \beta. \quad (4.41)$$

Трансцендентное уравнение (4.41) имеет бесконечное множество корней  $\beta_n$ . Следовательно, решение (4.40) в общем случае будет иметь вид

$$x(u, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-D\beta_n^2\varphi} \cos \beta_n u, \quad (4.42)$$

в котором значения  $\beta_n$ , в соответствии с соотношением (4.41), будут определяться характеристическим уравнением

$$\operatorname{tg} \beta_n = \alpha' \beta_n \quad (4.43)$$

и могут быть найдены, например, графическим путем. Для определения значений коэффициентов  $A_n$  используем граничное усло-

вие (4.34), при этом из выражения (4.42) будем иметь

$$\sum_{\kappa=0}^{\infty} a_{\kappa} \cos \beta_{\kappa} u = 1, \quad (4.44)$$

где  $a_{\kappa} = A_{\kappa}/x_0$ . Далее, с учетом (4.44), исходя из требования минимума [189] величины

$$I = \int_0^1 \left[ \left( \sum_{\kappa=0}^{\infty} a_{\kappa} \cos \beta_{\kappa} u \right) - 1 \right]^2 du, \quad (4.45)$$

получим

$$\frac{\partial I}{\partial a_{\kappa}} = \int_0^1 \left[ \left( \sum_{j=0}^{\infty} a_{\kappa} \cos \beta_{\kappa} u \right) - 1 \right] \cos \beta_j u du = 0,$$

или

$$\int_0^1 \sum_{j=0}^{\infty} a_{\kappa} \cos \beta_{\kappa} u \cos \beta_j u du = \int_0^1 \cos \beta_j u du. \quad (4.46)$$

Из соотношения (4.46), поскольку

$$\cos \beta_{\kappa} u \cos \beta_j u = \frac{1}{2} [\cos (\beta_{\kappa} - \beta_j) u + \cos (\beta_{\kappa} + \beta_j) u],$$

нетрудно получить систему линейных уравнений для определения значений  $a_{\kappa}$  (а следовательно, и  $A_{\kappa}$ ):

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_{\kappa} a_{\kappa j} = 2 \frac{\sin \beta_j}{\beta_j}, \quad (4.47)$$

где

$$a_{\kappa j} = \begin{cases} \frac{\sin (\beta_{\kappa} - \beta_j)}{\beta_{\kappa} - \beta_j} + \frac{\sin (\beta_{\kappa} + \beta_j)}{\beta_{\kappa} + \beta_j} & \text{при } j \neq \kappa \\ 1 + \frac{\sin 2\beta_{\kappa}}{2\beta_{\kappa}} & \text{при } j = \kappa. \end{cases}$$

На основании изложенного выше выражение для фактора разделения запишется в виде

$$F_0 = \frac{\int_0^1 x(u, 1) du}{x_0} = \frac{\int_0^1 \sum_{\kappa=0}^{\infty} A_{\kappa} e^{-D\beta_{\kappa}^2 \cos \beta_{\kappa} u} du}{x_0} = \sum_{\kappa=0}^{\infty} a_{\kappa} e^{-\frac{D\beta_{\kappa}^2 \sin \beta_{\kappa}}{\beta_{\kappa}}}. \quad (4.48)$$

Формула (4.48) позволяет производить расчет фактора разделения кристаллизационной колонны при заданных значениях величин  $\alpha'$  и  $D$ . Однако такие расчеты, включающие в себя предварительное определение значений  $a_{\kappa}$  из системы уравнений (4.47), без

использования вычислительной машины крайне трудоемки. Поэтому для практических вычислений весьма желательно иметь более простую расчетную формулу. С этой целью на электронной цифровой вычислительной машине были проведены численные расчеты [187] по уравнениям (4.43) и (4.47) для большого интервала значений  $\alpha'$  (1,01—100). Эти расчеты показали, что ряд, стоящий в правой части соотношения (4.48), быстро сходится, причем определяющей величиной по существу является первый член ряда. Например:

$$1) \alpha' = 1,05$$

$$F_0 = 0,991 e^{-0,142D} + 0,0047 e^{-20,3D} + 0,0016 e^{-59,8D} + \dots; \quad (4.49)$$

$$2) \alpha' = 4$$

$$F_0 = 0,857 e^{-1,94D} + 0,070 e^{-31,7D} + 0,0025 e^{-61,3D} + \dots \quad (4.50)$$

Таким образом, как следует из численных примеров (4.49) и (4.50), для оценки величины фактора разделения в выражении (4.48) можно ограничиться одним первым членом ряда, т. е. полагать, что

$$F_0 \simeq a_0 (\sin \beta_0 / \beta_0) e^{-D\beta_0^2}, \quad (4.51)$$

или в более удобной для расчетов форме

$$F_0 \simeq (ae^{D\beta_0^2})^{-1}, \quad (4.52)$$

где  $a = \beta_0 / a_0 \sin \beta_0$ . Рассчитанные с помощью ЭЦВМ по уравнениям (4.43) и (4.47) значения величин  $\beta_0$ ,  $a_0$  и  $a$  в зависимости от  $\alpha'$  представлены в табл. 2. Отсюда необходимые для вычислений в каждом конкретном случае величины  $a$  и  $\beta_0^2$  нетрудно найти, например, графическим путем. С другой стороны, на основании

Таблица 2  
Значения коэффициентов  $\beta_0$ ,  $a_0$ ,  $a$

$\alpha'$	$\beta_0$	$a_0$	$a$	$\alpha'$	$\beta_0$	$a_0$	$a$
1,01	0,1722	1,003	1,002	2,0	1,166	1,146	1,107
1,03	0,2947	1,009	1,006	3,0	1,324	1,191	1,146
1,05	0,3762	1,015	1,009	4,0	1,393	1,212	1,168
1,07	0,4401	1,020	1,013	6,0	1,457	1,233	1,189
1,10	0,5175	1,028	1,018	8,0	1,487	1,243	1,200
1,15	0,6175	1,040	1,026	10,0	1,504	1,250	1,207
1,20	0,6954	1,050	1,033	20,0	1,538	1,261	1,220
1,40	0,8999	1,085	1,058	100,0	1,564	1,271	1,231
1,60	1,022	1,111	1,078				

данных табл. 2 значения коэффициентов  $a$  и  $\beta_0^2$  в выражении (4.52) в зависимости от  $\alpha'$  хорошо аппроксимируются формулами

$$a = 1 + \epsilon' [\pi^2 (29 + \epsilon')/240 - 1], \quad (4.53)$$

$$\beta_0^2 = \epsilon' [3 - (3 - \pi^2/4)\epsilon'], \quad (4.54)$$

в которых  $\epsilon' = (\alpha' - 1)/\alpha$ . Вычисления по уравнению (4.52) с учетом (4.53) и (4.54) для различных значений  $\alpha'$  и  $D$  показали вполне удовлетворительное согласие с соответствующими расчетами по уравнению (4.48), проведенными на ЭЦВМ [187]. Нетрудно видеть, что уравнение (4.52) с учетом выражений (4.53) и (4.54) для значений  $\alpha'$ , близких к единице, существенно упрощается и принимает вид

$$F_0^{-1} \simeq \exp [3D_T \kappa z_K (\alpha' - 1)/L_T W^2 \alpha']. \quad (4.55)$$

Следует заметить, что формула (4.55) получается и при непосредственном решении уравнения (4.27) применительно к рассматриваемому случаю малых значений  $\alpha'$ , когда можно принять, что  $\partial x/\partial z$  не зависит от  $W$  [184]. Формулу (4.55) удобно сравнить с аналогичной формулой, выведенной для насадочной ректификационной колонны [190]:

$$F_0 = \exp [k (\alpha - 1) z_K / L \alpha]. \quad (4.56)$$

Из этого сравнения следует, что  $(3D_T \kappa / W^2)$  — величина, аналогичная константе массообмена в процессе ректификации. Эту величину нетрудно оценить и, следовательно, рассчитать  $F_0$ , если известно значение  $D_T$ , которое может быть определено независимым способом. Коэффициент диффузии в твердых телах обычно лежит в пределах  $10^{-10}$ — $10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с [191, 192], но для веществ с молекулярной кристаллической решеткой, а также для некоторых простых веществ он может достигать значений  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, в частности при диффузии по границам зерен в поликристаллических материалах [180, 193]. В этом случае, например, при  $W = 10^{-2}$  см и  $\kappa = 1/3$  величина  $3D_T \kappa / W^2$  составляет  $\sim 10^{-2}$ — $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Примерно такой же порядок имеет и величина константы массообмена. Следовательно, противоточная кристаллизация из расплава может быть не менее эффективна, чем ректификация, для разделения смесей веществ и при удалении примеси, кристаллизующейся по границам раздела зерен в поликристаллах основного вещества.

Из формулы (4.55) нетрудно получить выражение для ВЭТТ, если характеризовать разделительную способность кристаллизационной колонны через ЧТТ. Так, для колонны высотой  $z_K =$  = ВЭТТ имеем  $F_0^{-1} = \alpha'$ , и из формулы (4.55) следует

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L_T W^2}{3D_T \kappa} \frac{\alpha' \ln \alpha'}{\alpha' - 1}. \quad (4.57)$$

Более общее выражение для ВЭТТ можно получить из уравнения (4.52):

$$\text{ВЭТТ} = K(\alpha') L_T W^2 / D_T x, \quad (4.58)$$

где  $K(\alpha') = \ln(\alpha'/\beta_0^2)$ .

### 3. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОТБОРА ПРОДУКТА НА ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ

В отборном режиме работы кристаллизационной колонны часть расплава из зоны обращения фаз с постоянной скоростью выводится из колонны в качестве продукта. Применительно к отборному режиму решение дифференциального уравнения (4.33) является более сложным. С учетом граничного условия (4.35) это решение ищется в виде [194]

$$x(u, \varphi) = \sum_{\kappa=0}^{\infty} A_{\kappa} e^{-D\beta_{\kappa}^2 \varphi} \cos \beta_{\kappa} u + \text{const.} \quad (4.59)$$

Подставляя соотношение (4.59) в уравнение рабочей линии (4.36), после некоторых преобразований получим следующее выражение:

$$x(u, \varphi) = \sum_{\kappa=0}^{\infty} A_{\kappa} e^{-D\beta_{\kappa}^2 \varphi} \cos \beta_{\kappa} u - \alpha' \theta' \sum_{\kappa=0}^{\infty} A_{\kappa} e^{-D\beta_{\kappa}^2} \cos \beta_{\kappa}, \quad (4.60)$$

в котором  $\theta = p/(\alpha' - 1)$ , а значения  $\beta_{\kappa}$  определяются из характеристического уравнения

$$\text{tg } \beta_{\kappa} = \alpha' (1 - p) \beta_{\kappa}. \quad (4.61)$$

При  $p = 0$  соотношения (4.60) и (4.61) переходят в соответствующие выражения (4.42) и (4.43) для безотборного режима.

Коэффициенты  $A_{\kappa}$  в выражении (4.60) могут быть найдены тем же способом, что и в выражении (4.42), т. е. с учетом граничного условия (4.34), исходя из требования минимума величины:

$$I = \int_0^1 \left[ \left( \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{A_{\kappa}}{x_0} \cos \beta_{\kappa} u - \alpha' \theta' \sum_{\kappa=0}^{\infty} \frac{A_{\kappa}}{x_0} e^{-D\beta_{\kappa}^2} \cos \beta_{\kappa} \right) - 1 \right]^2 du. \quad (4.62)$$

Задавая  $\partial I / \partial a_{\kappa} = 0$  (где  $a_{\kappa} = A_{\kappa} / x_0$ ) из выражения (4.62), получаем систему линейных уравнений для определения значений  $a_{\kappa}$

$$\sum_{\kappa=0}^{\infty} a_{\kappa} a_{\kappa'} = \left[ 1 - \frac{p}{(\alpha' - 1)(1 - p)} e^{-D\beta_j^2} \right] \frac{\sin \beta_j}{\beta_j}, \quad (4.63)$$

где

$$a_{kj} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ \frac{\sin(\beta_k - \beta_j)}{\beta_k - \beta_j} + \frac{\sin(\beta_k + \beta_j)}{\beta_k + \beta_j} \right] - \frac{(\alpha')^2 p}{\alpha' - 1} \left[ (1-p) e^{-D\beta_j^2} + \right. \\ \left. + e^{-D\beta_k^2} - \frac{p}{\alpha' - 1} e^{-D(\beta_j^2 + \beta_k^2)} \right] \cos \beta_j \cos \beta_k & \text{при } j \neq k, \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\sin 2\beta_k}{2\beta_k} \right) - \frac{(\alpha')^2 p}{\alpha' - 1} \left[ 2(1-p) e^{-D\beta_k^2} - \right. \\ \left. - \frac{p}{\alpha' - 1} e^{-2D\beta_k^2} \right] \cos^2 \beta_k, & \text{при } j = k. \end{cases}$$

Как можно видеть, непосредственное определение значений  $a_k$  из системы уравнений (4.63) весьма затруднительно и практически может быть проведено лишь с использованием электронной вычислительной машины.

Из соотношения (4.60) с учетом выражения (4.61) нетрудно получить выражение для фактора разделения:

$$F = \frac{\int_0^1 x(u, 1) du}{x_0} = \frac{1 - \alpha'\theta'}{1 - p} \sum_{k=0}^{\infty} a_k e^{-D\beta_k^2} \frac{\sin \beta_k}{\beta_k}. \quad (4.64)$$

Расчеты по формуле (4.64), проведенные с помощью ЭЦВМ [194], показали, что ряд, стоящий в правой части формулы, быстро сходится и определяющей величиной является первый член ряда. Поэтому приближенно можно записать, что

$$F \simeq \frac{1 - \alpha'\theta'}{1 - p} \frac{a_0 \sin \beta_0}{\beta_0} e^{-D\beta_0^2}, \quad (4.65)$$

или

$$F^{-1} \simeq a e^{D\beta_0^2}, \quad (4.66)$$

где  $a = [1 + \theta'/(1 - \alpha'\theta')] (\beta_0/a_0 \sin \beta_0)$ .

Как следует из изложенного, величина  $\beta_0$  в выражении (4.66) зависит от  $\epsilon'$  и  $\theta'$ , а величина  $a$  — от  $\epsilon'$ ,  $\theta'$  и  $D$ . Если для определения величины  $\beta_0$  с помощью уравнения (4.61) достаточно графического построения, то при расчетах по формуле (4.66) требуется знание хотя бы протабулированных значений  $a_0$  от указанных трех переменных. Но при глубокой очистке веществ по существу всегда приходится иметь дело с небольшими скоростями отбора продукта, т. е. с малой величиной  $p$ . В этом случае, как следует из системы уравнений (4.63), коэффициенты  $a_k$  слабо зависят от  $D$  (при  $D \geq 1$ ). Отсюда появляется возможность поиска аппроксимирующей формулы для  $a_0$  (а также и для  $\beta_0$ ) или даже для выражения (4.66) с практически достаточной точностью. На основании численных расчетов  $a_0$  и  $\beta_0$  при различных значениях  $\epsilon'$  (в интер-



вале 0,05—0,95),  $p/\epsilon'$  (в интервале 0,05—0,3),  $D$  (в интервале 1—10) получены следующие аппроксимирующие формулы для  $a$  и  $\beta_0^2$  в выражении (4.66):

$$a = 1 + \epsilon' \left[ \frac{\pi^2(29 + \epsilon')}{240} - 1 \right] + (1 - e^{-D\epsilon' \frac{\pi^2}{4}}) (\Pi_1 - \Pi_2), \quad (4.67)$$

где  $\Pi_1 = (1 - \epsilon') (1 - 1,5 p/\epsilon') + 1,234 \epsilon'$ ,  $\Pi_2 = 1 + 0,232 p/\epsilon'$ ;

$$\beta_0^2 = \epsilon_p' (3 - 0,535 \epsilon_p') - 0,06 (\epsilon_p')^2 (1 - \epsilon_p'), \quad (4.68)$$

где  $\epsilon_p' = 1 - (1 - \epsilon')/(1 - p)$ .

Для расчета разделительной способности более эффективных кристаллизационных колонн ( $10 \leq D \leq 100$ ) может быть использована аппроксимирующая формула, полученная непосредственно для  $F$  [194]:

$$-\lg F \simeq 0,092\epsilon' - (1 - \epsilon') [0,53 p/\epsilon' + 0,72 (p/\epsilon')^2] + (1,072\epsilon' + \epsilon' (1 - \epsilon') [0,216 - 1,05 p/\epsilon' - 0,73 (p/\epsilon')^2]) D. \quad (4.69)$$

Из формулы (4.69), если ее записать в виде (4.66), следует, что

$$a = \exp \{0,21\epsilon' - (1 - \epsilon') [1,2 p/\epsilon' + 1,7 (p/\epsilon')^2]\}, \quad (4.70)$$

$$\beta_0^2 = 2,47\epsilon' + \epsilon' (1 - \epsilon') [0,497 - 2,42 p/\epsilon' - 1,68 (p/\epsilon')^2]. \quad (4.71)$$

Как можно видеть, для расчетов по формуле (4.66) с учетом соотношений (4.67) и (4.68), а также по формуле (4.69) необходимо знание величины  $D$ . Величина  $D$  может быть оценена, если известен коэффициент диффузии примеси в твердой фазе  $D_T$  при условиях опыта, т. е. вблизи температуры плавления основного вещества. К сожалению, таких данных в литературе мало. Можно рекомендовать косвенный способ определения  $D_T$  из результатов опытов по определению разделительной способности кристаллизационной колонны в безотборном режиме с помощью формулы (4.52). Во избежание недоразумений следует отметить, что выражения (4.67) и (4.68), (4.70) и (4.71) при  $p = 0$  формально не переходят в соответствующие выражения (4.53) и (4.54) для безотборного режима. Это объясняется несколько различной аппроксимацией, проведенной в том и другом случаях. Практически же рассчитанные с помощью выражений (4.53) и (4.54) значения  $a$  и  $\beta_0^2$  мало отличаются от значений  $a$  и  $\beta_0^2$ , рассчитанных с помощью выражений (4.67) и (4.68) или (4.70) и (4.71) при  $p = 0$ .

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ  
ПО ВЫСОТЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

При оценке эффекта разделения смеси веществ многоступенчатыми методами, к каковым относится и противоточная кристаллизация, важным является вопрос о распределении компонентов смеси по высоте (длине) разделительного аппарата-колонны. Знание этой зависимости позволяет предсказать, в какой степени увеличение высоты колонны будет влиять на ее разделительную способность и целесообразно ли использование на практике для достижения большей глубины очистки высоких колонн, которые обычно работают хуже, чем короткие колонны.

Выражение для распределения примеси по высоте кристаллизационной колонны, работающей в стационарном состоянии и безотборном режиме, нетрудно получить из соотношения (4.42) исходя из понятия средней концентрации примеси в твердой фазе  $\bar{x}(\varphi)$ , т. е. используя теорему о среднем, из соотношения (4.42) будем иметь

$$\bar{x}(\varphi) = x_0 \int_0^1 \sum_{\kappa=0}^{\infty} a_{\kappa} e^{-D\beta_{\kappa}^2 \varphi} \cos \beta_{\kappa} u du,$$

или после интегрирования

$$\bar{x}(\varphi) = x_0 \sum_{\kappa=0}^{\infty} a_{\kappa} e^{-D\beta_{\kappa}^2 \varphi} \frac{\sin \beta_{\kappa}}{\beta_{\kappa}}. \quad (4.72)$$

Ограничиваясь в (4.72) одним первым членом ряда, как это уже делалось в (4.48) при выводе формулы (4.52), получим

$$\bar{x}(\varphi) \simeq x_0 (a e^{D\beta_0^2 \varphi})^{-1}, \quad (4.73)$$

где  $a$  и  $\beta_0^2$  характеризуются выражениями (4.53) и (4.54) соответственно.

Путем аналогичных преобразований соотношения (4.60) получим выражение для распределения примеси в твердой фазе по высоте колонны, работающей в отборном режиме:

$$\bar{x}(\varphi) \simeq \frac{x_0}{a(\varepsilon' - p)} [\varepsilon'(1 - p) e^{-D\beta_0^2 \varphi} - p(1 - \varepsilon') e^{-D\beta_0^2 \varphi}], \quad (4.74)$$

где  $a$  и  $\beta_0^2$  характеризуются выражениями (4.67) и (4.68) или (4.70) и (4.71) соответственно. Нетрудно видеть, что применительно к безотборному режиму работы кристаллизационной колонны ( $p = 0$ ,  $\varepsilon' = \varepsilon$ ) выражение (4.74) преобразуется в выражение (4.73).

Из выражения (4.73) следует, что при постоянстве параметров процесса противоточной кристаллизации стационарное распреде-

ление примеси по высоте кристаллизационной колонны, как и в других противоточных методах глубокой очистки, должно иметь экспоненциальный характер. Экспериментально это было подтверждено в опытах по очистке элементной серы от битумов [195], а также винилацетата от воды и уксусной кислоты [196]. В работах Г. Шилдкнехта с сотрудниками [197, 198] было найдено, что распределение примеси по высоте колонны при очистке стеарилового и цетилового спиртов и бензофенона экспоненциальному закону не подчиняется. Правда, в этих работах определялось не содержание примеси в отбираемых по высоте колонны пробах очищаемого вещества, а температура плавления проб. Но поскольку можно принять, что величина  $\Delta T$ , характеризующая разницу в температурах плавления основного вещества и отбираемой пробы, линейно зависит от концентрации примеси в пробе, то следует ожидать, что зависимость  $\lg(\Delta T) - z$  также должна быть линейной.

Противоречивые данные были получены и Дж. Пауэрсом с сотрудниками [175, 199—201] при очистке азобензола, при разделении смесей бензол—циклогексан, бромнитробензол—хлорнитробензол с малым содержанием второго компонента. Так, при очистке азобензола характер распределения примесей по высоте колонны был найден, исходя из температурного профиля, экспоненциальным. Неэкспоненциальное распределение циклогексана по высоте колонны наблюдалось при очистке бензола от этой искусственно вводимой примеси [200]. В работе [201] при разделении смеси бромнитробензол—хлорнитробензол распределение хлорнитробензола по высоте кристаллизационной колонны было найдено близким к линейному. Нужно отметить, что экспериментальные результаты, полученные в указанной работе, имеют большой разброс, особенно в области малых концентраций хлорнитробензола.

В связи с отмеченной противоречивостью имеющихся в литературе экспериментальных данных вопрос о распределении примеси по высоте кристаллизационной колонны более детально был рассмотрен в работах [202, 203]. В проведенных при этом опытах по очистке бензола от тиофена было замечено, что распределение примеси по высоте колонны существенно отличается от экспоненциального и что кристаллы в любом сечении колонны имеют различный размер, причем средний размер кристаллов увеличивается при их прохождении сверху вниз по колонне. Аналогичные явления имели место и при разделении смеси стильбен—азобензол. Обе указанные системы образуют непрерывный ряд твердых растворов [204, 205] и весьма удобны в качестве модельных. Опыты проводились на двух колоннах типа той, схема которой представлена на рис. 44. Помимо небольшого различия в размерах, они отличались, ввиду специфичности использованных модельных смесей (для одной нужно охлаждение, а для другой — нагрев),

лишь устройствами зон охлаждения, плавления и теплоизоляции. Контроль процесса и эффекта разделения осуществляли с помощью газохроматографического анализа [32, 163] проб, отбираемых из различных по высоте колонны участков после достижения ею стационарного состояния. Стационарное состояние считалось достигнутым, если содержание примесного компонента в ряде последовательно отбираемых проб из одной и той же точки колонны не изменялось.

В целях сравнения условий опытов проводили определения количества твердой фазы и скорости ее потока в колонне. Количество твердой фазы оценивали по изменению объема смеси при полном плавлении находящихся в ней кристаллов по окончании опыта. Для определения скорости потока твердой фазы измеряли среднюю линейную скорость движения кристаллов, величину скорости потока находили как произведение средней линейной скорости кристаллов на содержание твердой фазы в единице объема колонны. Визуально было установлено, что в ходе опытов доля твердой фазы и скорость ее потока по высоте колонны не изменялись. Отсюда можно полагать, что наблюдаемое увеличение среднего размера движущихся кристаллов при постоянном количестве твердой фазы в колонне приводит к уменьшению эффективной поверхности массообмена между фазами в последовательно расположенных друг за другом одинаковых участках ее раздельной части. Последнее вызывает уменьшение эффекта разделения, следствием чего, очевидно, и является неэкспоненциальный характер распределения примеси по высоте колонны.

Для проверки этого предположения и поиска соответствующей аналитической зависимости в ходе процесса проводилось количественное определение изменения среднего размера кристаллов при их движении по колонне. Средний размер кристаллов на различных участках ее высоты находился фотографированием с помощью микроскопа, к тубусу которого через переходное кольцо был присоединен фотоаппарат.

Полученные результаты для безотборного режима работы кристаллизационной колонны (смесь бензол—тиофен) графически представлены на рис. 48, из которого можно видеть, что зависимость среднего линейного размера кристаллов от высоты колонны хорошо описывается соотношением

$$\bar{W} = \bar{W}_0 + \text{const} \sqrt{z}, \quad (4.75)$$

или, учитывая, что при  $z = z_k$   $\bar{W} = \bar{W}_k$ , и вводя безразмерную координату  $\varphi = z/z_k$ ,

$$\bar{W} = \bar{W}_0 + (\bar{W}_k - \bar{W}_0) \sqrt{\varphi}, \quad (4.76)$$

где  $\bar{W}$  — средняя полутолщина кристаллов в данном поперечном сечении колонны  $z$ ;  $\bar{W}_0$  — средняя полутолщина кристаллов в зоне

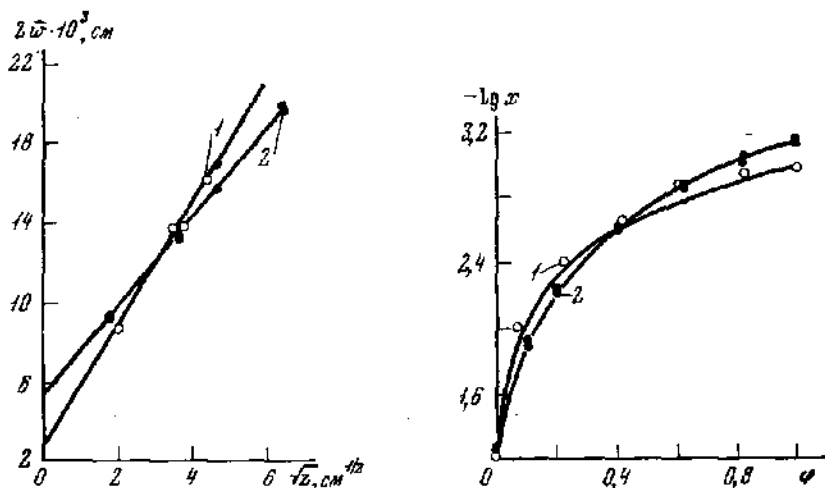


РИС. 48. Изменение среднего линейного размера кристаллов по высоте колонны

$x_0 = 4,2$  мол. % твюфена; 1)  $\bar{x}_{\text{ср}} = 0,8$ ;  $L_T = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ;  $z_K = 25 \text{ см}$ ; 2)  $\bar{x}_{\text{ср}} = 0,75$ ;  $L_T = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ;  $z_K = 46 \text{ см}$

РИС. 49. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны (безотборный режим)

Темные и светлые точки — экспериментальные данные, полученные при тех же условиях, что и экспериментальные данные на рис. 48; кривые рассчитаны по уравнению (4.80)

кристаллизации ( $z = 0$ );  $\bar{W}_K$  — средняя полутолщина кристаллов на входе в зону плавления ( $z = z_K$ ).

Так как в опытах заметного изменения доли твердой фазы и скорости ее потока по высоте колонны не наблюдалось, то можно полагать, что увеличение среднего размера движущихся кристаллов происходит вследствие их частичной перекристаллизации. При такой перекристаллизации идет образование более крупных кристаллов из мелких или растворение части кристаллов в расплаве с эквивалентным выделением из него твердой фазы на оставшихся кристаллы. Отсюда следует, что, если даже пользоваться понятием среднего размера кристаллов в заданном сечении колонны, непосредственное использование уравнений (4.52), (4.66) и (4.73), (4.74) для расчетов может привести к ошибочным результатам, поскольку эти уравнения не учитывают изменения кристаллов по высоте колонны. Для получения соответствующих расчетных зависимостей необходимо учесть эффект изменения среднего размера кристаллов при решении исходного дифференциального уравнения (4.33). К сожалению, аналитически это не всегда представляется возможным, в частности при использовании соотношения (4.76).

Можно, однако, произвести приближенный учет зависимости разделительной способности кристаллизационной колонны от размера кристаллов путем замены в указанных уравнениях (4.52), (4.66) и (4.73), (4.74) величины  $W$  соответствующими ее средними значениями:

$$\bar{W}_{cp} = (\bar{W}_0 + W_k)/2, \quad W_{cp} = (\bar{W}_0 + \bar{W})/2. \quad (4.77)$$

Тогда, например, для безотборного режима из уравнения (4.52) имеем

$$D_T = -L_T \ln (aF_0) \bar{W}_{cp} / \kappa \beta_0^2 z_k. \quad (4.78)$$

Если теперь соотношение (4.78) подставим в уравнение (4.73), то получим

$$x = x_0 \{a \exp [-(\ln F_0 + \ln a) (\bar{W}_{cp}/W_{cp})^2 \varphi]\}^{-1}. \quad (4.79)$$

Комбинирование выражений (4.76), (4.77) и (4.79) дает

$$\lg x = \lg \frac{x_0}{a} + (\lg F_0 + \lg a) \left[ \frac{1 + \bar{W}_0 \bar{W}_k}{1 - (\bar{W}_0 \bar{W}_k) (1 - 2\sqrt{\varphi})} \right]^2. \quad (4.80)$$

На рисунке 49 приведено сравнение результатов расчетов по уравнению (4.80) с экспериментальными данными. Необходимые для расчетов величины  $\bar{W}_0$  и  $\bar{W}_k$  определены графическим путем (см. рис. 48). Как можно видеть из рисунков, уравнение (4.80) достаточно хорошо описывает характер распределения примеси по высоте кристаллизационной колонны. Удовлетворительное согласие результатов расчетов по уравнению (4.80) и экспериментальных данных, полученных также при очистке стильбена [203], треххлористого мышьяка [206] и аммиака [207], приводит к выводу, что наблюдаемый и в этих случаях неэкспоненциальный характер распределения примеси по высоте кристаллизационной колонны обусловлен явлением укрупнения кристаллов.

Выражение для распределения примеси по высоте колонны нетрудно получить и для случая, когда колонна работает в отборном режиме. Соответственно из уравнения (4.66) и (4.74) с учетом (4.76) и (4.77) будем иметь

$$\lg x = \lg \frac{x_0}{a(1-p/\varepsilon')} + \lg \left\{ (1-p) \exp [(\ln F + \ln a) \cdot \left( \frac{1 + \bar{W}_0 \bar{W}_k}{1 - (\bar{W}_0 \bar{W}_k) (1 - 2\sqrt{\varphi})} \right)^2 - a(1-\varepsilon') \frac{p}{s'} F] \right\}. \quad (4.81)$$

Экспериментальная проверка уравнения (4.81) проводилась с использованием модельной смеси бензол—тиофен на двух колоннах, схемы которых представлены на рис. 45, 46. Из результатов опытов следует [208], что и в отборном режиме изменение среднего размера кристаллов по высоте колонны описывается зависимостью вида (4.75). Определенные на основании экспериментальных

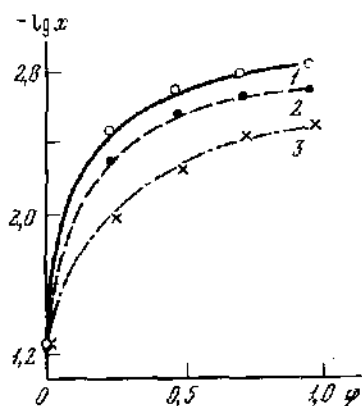


РИС. 50. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны (отборный режим)

$\bar{x}_{\text{ср}} = 0,55$ ;  $L_T = 1,37 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/см<sup>2</sup>·с;  $z_K = 23$  см; 1)  $p = 0$ ; 2)  $p = 0,11$ ; 3)  $p = 0,23$   
кривые рассчитаны по уравнению (4.81)

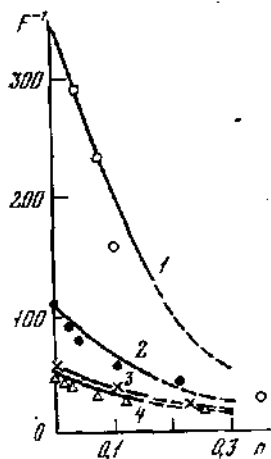


РИС. 51. Зависимость разделительной способности кристаллизационной колонны от скорости продукта

Кривые рассчитаны по уравнению (4.66); 1-4 — экспериментальные данные

Опыт	$\bar{x}_{\text{ср}}$	$L_T$ , см <sup>2</sup> /см <sup>2</sup> ·с	$z_K$ , см
1	0,52	$5,2 \cdot 10^{-2}$	91
2	0,9	$1,83 \cdot 10^{-2}$	23
3	0,55	$1,37 \cdot 10^{-2}$	23
4	0,5	$2,76 \cdot 10^{-2}$	23

данных величины  $\bar{W}_0$  и  $\bar{W}_K$  были использованы для расчета кривых распределения примеси по высоте колонны с помощью уравнения (4.81). Рассчитанные кривые на рис. 50 сопоставлены с соответствующими экспериментальными результатами. Наблюдаемое между ними хорошее согласие позволяет сделать вывод, что уравнение (4.81) может быть использовано для расчета разделительной способности кристаллизационной колонны в отборном режиме. В этом случае, задавая в (4.81)  $\phi = 1$ , приходим к уравнению вида (4.66), в котором под входящей в приведенный коэффициент диффузии  $D$  величиной  $W$  следует понимать средний по высоте колонны размер кристаллов  $\bar{W}_{\text{ср}}$ .

На рисунке 51 проведено сравнение результатов соответствующих расчетов с экспериментальными результатами, полученными на колоннах [208], схемы которых представлены на рис. 45, 46. Наблюдаемое на рис. 51 согласие дает основание для вывода о применимости формулы (4.66) для расчета разделительной способности кристаллизационной колонны в отборном режиме и в случае изменения размера кристаллов, если оперировать вели-

чиной  $\bar{W}_{\text{ср}}$ , а также величиной  $\bar{x}_{\text{ср}}$ , когда имеет место изменение доли твердой фазы по высоте колонны.

Более строго влияние изменения среднего размера кристаллов на распределение примеси можно учесть при решении дифференциального уравнения (4.27) с такой подобранной зависимостью  $\bar{W}-\varphi$ , которая удовлетворительно описывала бы экспериментальные данные и в то же время позволяла бы произвести разделение переменных в указанном уравнении. Как было показано в работах [209, 210], такой зависимостью, в частности, является соотношение

$$\bar{W} = \bar{W}_0 \sqrt{1 + [(\bar{W}_K/\bar{W}_0)^2 - 1]\varphi}, \quad (4.82)$$

которое графически в координатах  $\bar{W}^2-\varphi$  изображается прямой линией, удовлетворительно согласующейся с соответствующими экспериментальными данными. Решение дифференциального уравнения (4.27) с учетом (4.82) приводит к следующему приближенному выражению для распределения примеси по высоте колонны:

$$x = x_0 \left\{ a \left[ 1 + (\bar{W}_K^2/\bar{W}_0^2 - 1)\varphi \right] \left( \frac{D\beta_0^2}{\bar{W}_K^2/\bar{W}_0^2 - 1} \right)^{-1} \right\}, \quad (4.83)$$

где

$$a = 1 + \varepsilon' \left\{ \frac{\pi^2 \left[ 29 + \varepsilon' \left( 1 - \frac{\bar{W}_K^2/\bar{W}_0^2 - 1}{2D} \right) \right]}{240} - 1 \right\},$$

$$\beta_0^2 = \varepsilon' \left[ 3 - \left( 3 - \frac{\pi^2}{4} \right) \varepsilon' \left( 1 - \frac{\bar{W}_K^2/\bar{W}_0^2 - 1}{2D\varepsilon'} \right) \right].$$

Сравнение результатов расчетов, проведенных по уравнению (4.83), с результатами расчетов по уравнению (4.80) и с экспериментальными результатами показывает [210], что в отношении точности уравнение (4.83) перед уравнением (4.80) преимуществ не имеет. Следует отметить, что оба этих уравнения, а также уравнение (4.81) характеризуют собой лишь первое приближение при описании распределения примеси по высоте колонны. Поскольку изменение среднего размера кристаллов сопровождается плавлением мелких и ростом крупных кристаллов, то в колонне имеет место массообмен и за счет перекристаллизации, который также будет давать вклад в общий эффект очистки. Однако уже из проведенного сравнения результатов расчетов и результатов опытов следует, что вклад перекристаллизации в межфазовый массообмен при достаточно высокой скорости диффузии примеси в твердой фазе должен быть относительно небольшим.



## § 4. ОЦЕНКА ВКЛАДА ЭФФЕКТА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

Для оценки вклада перекристаллизации необходимо знать причины, вызывающие изменение размера кристаллов в колонне. То, что кристаллы, движущиеся по колонне, в любом ее заданном сечении отличаются по размерам, отмечалось и раньше [211, 212]. Так, при очистке парахсилола в пульсационной колонне было найдено, что кристаллы в поперечном сечении секции очистки по своему линейному размеру отличались примерно в два раза [211]. П. Болзейтис [212] принял, что в первом приближении распределение кристаллов по размерам в сечении колонны подчиняется закону нормального распределения, и на основании этого вывел выражение для расчета степени выхода продукта. При этом считалось, что очистка кристаллов происходит преимущественно за счет их «экстрактивной» отмывки поднимающимся расплавом. Вопрос же об изменении размера кристаллов при их движении от зоны кристаллизации к зоне плавления в указанных работах не рассматривался.

Применительно к системам эвтектического типа для улучшения очистки кристаллической массы в колонне Дж. Бродье [159] рекомендует проводить процесс противоточной кристаллизации при условиях, способствующих росту движущихся кристаллов, поскольку их перекристаллизация происходит из более чистого поднимающегося навстречу расплава. Г. Аркенбоут с сотрудниками [160], наоборот, явление укрупнения кристаллов в колонне считают нежелательным и предлагают их механически дробить в ходе самого процесса очистки. В результате дробления образуются обломки кристаллов различных размеров, наиболее мелкие из этих обломков являются наименее стабильными и плавятся. По мнению автора, это плавление приводит к росту более крупных кристаллов, чем обуславливается увеличение эффекта перекристаллизации, за счет которой возрастает глубина очистки. Диффузия в твердой фазе авторами во внимание не принимается, а обоснование причин, вызывающих самопроизвольное изменение размера кристаллов в колонне, не дается. Поскольку явление укрупнения кристаллов непосредственно связано с вопросом о распределении их по размерам в сечении кристаллизационной колонны, рассмотрим этот вопрос более детально.

### 1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПО РАЗМЕРАМ В СЕЧЕНИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

Выходящая из зоны кристаллизации мелкодисперсная кристаллическая масса с сильно развитой поверхностью представляет систему с избыточной поверхностной энергией. Это обуславливает протекание в такой системе прежде всего процессов, направ-

ленных в сторону уменьшения ее суммарной поверхностной энергии, что будет характеризоваться увеличением размера частиц твердой фазы, т. е. снижением суммарной поверхности твердой фазы в колонне. В результате кристаллы при своем движении по колонне должны или укрупняться, или число их должно уменьшаться. Как следует из рассмотренных выше данных [202, 203], в кристаллизационной колонне имеют место оба этих явления; происходит плавление мелких кристаллов и одновременный рост более крупных кристаллов. Поскольку изменения общего количества твердой фазы в колонне при этом не наблюдалось, то можно считать, что в процессе массовой кристаллизации из расплава, находящегося при температуре, близкой к температуре плавления твердой фазы, процесс укрупнения кристаллов происходит за счет плавления мелких и роста более крупных. Такой процесс, по-видимому, может протекать лишь тогда, когда переохлаждение расплава по высоте колонны относительно невелико и флуктуационное образование зародышей кристаллов и их непосредственный рост из переохлажденного расплава исключаются [213, 214].

Подобный процесс в литературе уже рассматривался при исследовании явлений рекристаллизации в твердых телах [215—220] и жидкостях [221—224]. В работе [223], в частности, установлено явление огрубления дендритов в процессе затвердевания металлических расплавов, обусловленного преимущественным ростом крупных «ветвей» и растворением мелких. Анализируя процесс укрупнения кристаллов в колонне, можно указать на две причины, способствующие протеканию такого специфического явления [222, 225]: 1) малость движущих сил процесса ввиду того, что система находится в состоянии, близком к равновесию; 2) зависимость равновесной температуры на границе раздела фаз от размера кристаллов.

В случае очень медленного фазового превращения, когда система находится в условиях, близких к равновесным, процесс роста кристаллов из расплава лимитируется кинетическими явлениями на поверхности раздела фаз [222]. Поэтому если не учитывать анизотропию кристаллов и считать, что они имеют сферическую форму и что поля температур в них являются стационарными, то выражение для скорости роста кристалла с учетом движущей силы этого процесса можно записать в виде

$$dr/dt = \mu_k (T_p - T), \quad (4.84)$$

где  $r$  — радиус кристалла в момент времени  $t$ ;  $(T_p - T)$  — движущая сила процесса;  $T$  — температура расплава;  $T_p$  — равновесная температура на границе раздела фаз;  $\mu_k$  — кинетический коэффициент. Учет несферичности кристаллов приводит лишь к изменению некоторых численных констант в исходных и соответственно в конечных уравнениях. Поэтому полученные ниже

результаты справедливы и для веществ, форма кристаллов которых отлична от сферической. Для этого объем кристалла нужно привести к объему эквивалентной сферы радиуса  $r$  и в дальнейших расчетах пользоваться этим эквивалентным радиусом. Подставляя в выражение (4.84) известную зависимость Гиббса—Томсона [222, 226]

$$T_p = T_{\text{пл}} - a_c/r \quad (4.85)$$

(где  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления массивного образца;  $a_c = 2\sigma T_{\text{пл}}/(\rho_T \Delta H_{\text{пл}})$ ;  $\sigma$  — поверхностная энергия на границе кристалл—расплав;  $\rho_T$  — плотность твердой фазы;  $\Delta H_{\text{пл}}$  — удельная теплота плавления), получим

$$dr/dt = \mu_k (\Delta T - a_c/r),$$

или, вводя обозначение  $r_k = a_c/\Delta T$  (где  $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$ ),

$$dr/dt = \mu_k a_c (1/r_k - 1/r). \quad (4.86)$$

Из выражения (4.86) следует, что при данном  $\Delta T$  кристаллы, размеры которых  $r > r_k$ , будут подрастать, выделяя теплоту, а кристаллы с размерами  $r < r_k$  — плавиться, поглощая теплоту, так как, в соответствии с уравнением (4.84), температура расплава для первых ниже, а для вторых выше равновесной. Этим и объясняется плавление мелких и рост более крупных кристаллов. Таким образом, величину  $r_k$  можно охарактеризовать как некий *критический размер* (радиус) кристалла. При уменьшении переохлаждения  $\Delta T$ , что имеет место по высоте колонны от зоны кристаллизации до зоны плавления, величина критического радиуса кристалла  $r_k = a_c/\Delta T$  увеличивается. В результате те кристаллы, которые в некотором заданном сечении колонны находились в равновесии с расплавом, при последующем перемещении по колонне будут плавиться. Другие же кристаллы будут расти, чтобы прийти в равновесие с расплавом. При этом число кристаллов в рассматриваемом объеме твердой фазы при его передвижении к зоне плавления будет уменьшаться, а средний размер кристаллов — возрастать.

Таким образом, в процессе противоточной кристаллизации будет происходить непрерывное перераспределение движущихся кристаллов по размерам. При этом в принципе совершенно необязательно, чтобы в ходе такого процесса объем расплавившихся кристаллов был равен объему кристаллической массы, выделившейся на подросших кристаллах. Так, например, в колоннах со свободным падением кристаллов наряду с ростом их среднего размера может происходить и некоторое изменение доли твердой фазы по высоте колонны: в своей нижней части колонна обычно более плотно заполнена кристаллами, чем в верхней части.

Ограничимся рассмотрением случая, когда количество твердой фазы по высоте колонны не изменяется, что обычно наблюдается

в колоннах со шнековым транспортером кристаллов [163]. Для удобства вместо переменной  $z$  будем пользоваться переменной  $t$ , характеризующей время движения кристаллов по колонне; обе эти переменные связаны между собой через линейную скорость перемещения кристаллов, которая принимается постоянной, т. е. когда в дальнейшем будет говориться о состоянии кристаллов в колонне в момент времени  $t$ , то тем самым будет подразумеваться их состояние в сечении колонны  $z$ .

Пусть в данный момент времени  $t$  распределение кристаллов по размерам описывается функцией  $f(r, t)$  [225]. Если обозначить через  $dN(t)$  число кристаллов в рассматриваемом объеме колонны  $dV$ , которые в момент времени  $t$  имеют радиус, лежащий в интервале от  $r$  до  $r + dr$ , то это число будет прямо пропорционально функции распределения и ширине интервала  $dr$ , т. е.

$$dN(t) = f(r, t) dr. \quad (4.87)$$

Отсюда полное число кристаллов в указанном объеме колонны будет определяться выражением

$$N(t) = \int_0^{\infty} f(r, t) dr. \quad (4.88)$$

В процессе укрупнения кристаллов значение  $f(r, t)$  в области их небольших размеров будет уменьшаться, а в области больших — увеличиваться. Величина же  $N(t)$ , как уже отмечалось, с течением времени будет уменьшаться. Зная зависимость скорости изменения радиуса кристаллов  $v_r = dr/dt$  от  $r$  и  $t$ , можно в каждый момент времени определить изменение функции распределения для всех значений  $r$ , т. е. определить  $\partial f(r, t)/\partial t$ . Выделим мысленно группу кристаллов с размерами, лежащими в интервале от  $r$  до  $r + dr$ . Число этих кристаллов  $dN(t)$ , согласно выражению (4.87), за время  $dt$  увеличится (с точностью до бесконечно малых высшего порядка) на величину

$$[f(r, t + dt) - f(r, t)] dr \simeq \frac{\partial f(r, t)}{\partial t} dt dr. \quad (4.89)$$

Это изменение функции распределения обусловлено следующими причинами. Во-первых, все кристаллы, размеры которых к моменту времени  $t$  лежат в интервале от  $[r - v_r(r, t)dt]$  до  $r$ , за время  $dt$  вырастут на величину  $v_r(r, t)dt$  и попадут в рассматриваемый интервал размеров. Число таких кристаллов (с точностью до бесконечно малых высшего порядка) будет равно  $f(r, t)v_r(r, t)dt$ . Во-вторых, кристаллы с размерами от  $[r + dr - v_r(r + dr, t)dt]$  до  $r + dr$  за тот же промежуток времени вырастут на величину  $v_r(r + dr, t)dt$  и выйдут из данного интервала размеров. Их число будет составлять  $f(r + dr, t)v_r(r + dr, t)dt$ . Отсюда разность

(с точностью до бесконечно малых величин высшего порядка)

$$\begin{aligned} f(r, t)v_r(r, t)dt - f(r + dr, t)v_r(r + dr, t)dt &\simeq \\ &\simeq -\partial/\partial r [v_r(r, t)f(r, t)]dr dt \end{aligned} \quad (4.90)$$

представляет собой увеличение числа кристаллов в рассматриваемом интервале  $dr$ . Приравнявая выражения (4.89) и (4.90), получим уравнение

$$\partial f(r, t)/\partial t + \partial [f(r, t)v_r(r, t)]/\partial r = 0, \quad (4.91)$$

описывающее кинетику укрупнения кристаллов в противоточной кристаллизационной колонне, которое представляет собой уравнение непрерывности в пространстве размеров. Для решения уравнения (4.91) используем граничные условия

$$f(r, 0) = f_0(r), \quad (4.92)$$

$$\int_0^{\infty} f(r, t)r^3 dr = \int_0^{\infty} f_0(r)r^3 dr = 3\kappa V/4\pi. \quad (4.93)$$

Условие (4.92) характеризует начальное распределение кристаллов по размерам, а условие (4.93) учитывает постоянство количества твердой фазы в рассматриваемом объеме колонны  $V$ . Подставляя (4.92) в (4.93), получим

$$\int_0^{\infty} f(r, t)r^3 dr = \int_0^{\infty} f_0(r)r^3 dr = 3\kappa V/4\pi. \quad (4.94)$$

Введем безразмерные переменные

$$u = r/r_K, \quad \varphi = r_K/r_{K0}, \quad (4.95)$$

где  $r_K = r_K(t)$ ,  $r_{K0} = r_{K(0)}$ . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad \frac{\partial [fv_r]}{\partial r} = \frac{\partial [fv_r]}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial r} + \\ &+ \frac{\partial [fv_r]}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial r}. \end{aligned} \quad (4.96)$$

Так как

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{r_K}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{r_{K0}} \frac{dr_K}{dt}, \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{r}{r_K^2} \frac{dr_K}{dt}, \quad (4.97)$$

то, подставляя (4.96) с учетом (4.97) в (4.91), будем иметь

$$\frac{1}{r_K} \left( v_r - u \frac{dr_K}{dt} \right) \frac{\partial f}{\partial u} + \frac{1}{r_{K0}} \frac{dr_K}{dt} \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{1}{r_K} \frac{\partial v_r}{\partial u} f = 0. \quad (4.98)$$

Выражение (4.86) для  $v_r = dr/dt$  через переменную  $u$  запишется в виде

$$v_r = \frac{\mu_K a}{r_K} \left( 1 - \frac{1}{u} \right) = \frac{\mu_K a}{r_K} v_u. \quad (4.99)$$

С учетом (4.99) из (4.98) получим

$$\varphi v_k \frac{\partial f}{\partial \varphi} + (v_u - uv_k) \frac{\partial f}{\partial u} + v'_u f = 0, \quad (4.100)$$

где

$$v'_u = \frac{\partial v_u}{\partial u} = -\frac{1}{u^2}, \quad v_k = \frac{r_k}{\mu_k a} \frac{dr_k}{dt}. \quad (4.101)$$

Исследование асимптотики изменения критических размеров кристаллов [227] показывает, что в переменных  $u$  и  $\varphi$  условие (4.94) постоянства доли твердой фазы во времени можно записать в виде

$$\varphi^4 \int_0^{u_0} f(u, \varphi) u^3 du = \int_0^{u_0} f(u, 1) u^3 du = 3\kappa V / 4\pi r_k^4. \quad (4.102)$$

Из анализа уравнения вида (4.99) следует [215, 227], что для выполнения условия (4.102) необходимо, чтобы были справедливы равенства  $v_k = 1/4$ ,  $u_0 = 2$ .

Решение уравнения (4.100) методом разделения переменных с условием (4.102) приводит к выражению [225, 227]

$$f(u, \varphi) = A\varphi^{-4}\psi(u), \quad (4.103)$$

в котором

$$\psi(u) = \frac{u}{(2-u)^5} \exp\left(-\frac{6}{2-u}\right).$$

Константа  $A$ , определяемая из условия (4.102), будет характеризоваться соотношением

$$A = \frac{3\kappa V}{4\pi r_k^4} \left/ \left[ \int_0^2 \psi(u) u^3 du \right] \right. . \quad (4.104)$$

Таким образом, подставляя (4.104) в (4.103), имеем

$$f(u, \varphi) = \kappa V r_k^{-4} P(u), \quad (4.105)$$

где

$$P(u) = \frac{3}{4\pi} \psi(u) \left/ \left[ \int_0^2 \psi(u) u^3 du \right] \right. .$$

Соответственно с учетом (4.105) выражение (4.88) преобразуется к виду

$$N(t) = \kappa V r_k^{-4} \int_0^2 P(u) du. \quad (4.106)$$

Определив с помощью выражения (4.106) число кристаллов  $N(t)$  в объеме  $V$ , можно оценить средний размер кристаллов  $\bar{r}$  в этом

объеме исходя из соотношения

$$^{4/3}\pi\bar{r}^3 = \kappa V/N(t). \quad (4.107)$$

Проведенные с помощью ЭЦВМ расчеты по (4.106) и (4.107) показали, что

$$\bar{r} \simeq 0,985r_k. \quad (4.108)$$

Из выражения (4.108) следует важный вывод о том, что средний размер кристаллов при кристаллизации в условиях, близких к равновесным, не должен заметно отличаться от критического размера и превышать его, хотя, разумеется, размер отдельных кристаллов может быть больше критического. С помощью выражений (4.101) и (4.108) нетрудно также качественно охарактеризовать приведенную выше экспериментально установленную зависимость (4.75). Действительно, из выражения (4.101) следует, что  $r_k dr_k \simeq dt$ , откуда  $r_k^2 \simeq t$  или с учетом (4.108)  $\bar{r} \simeq \sqrt{t}$ .

Экспериментальная проверка формулы (4.105) проводилась с использованием смеси бензол—тиофен и бензола марки «криоскопический». Это делалось с целью сравнения характера распределения кристаллов по размерам при кристаллизационной очистке вещества, заведомо содержащего примесь, и вещества, имеющего значительно большую степень чистоты. Методика проведения опытов была аналогична изложенной в работах [202, 203] с применением микрофотосъемки. По полученным фотографиям определялись число и размеры кристаллов в плоскости фокусировки микроскопа. Переход к объемному распределению осуществлялся с помощью известных положений стереометрической металлографии [228]. Экспериментальная функция распределения кристаллов по размерам  $f_{\text{эксп}}$  определялась как отношение числа кристаллов  $\Delta N$  в данном интервале  $\Delta r$  к величине этого интервала, т. е. в виде  $f_{\text{эксп}} = \Delta N/\Delta r$ .

На рисунках 52, 53 проведено сравнение результатов расчетов по формуле (4.105), выполненных с помощью ЭЦВМ, с данными опытов. Видно, что распределение кристаллов по размерам в сечении колонны удовлетворительно описывается уравнением (4.105) и подчиняется одним и тем же закономерностям как для бензола, так и для смеси бензол—тиофен. В последнем случае, как и следовало ожидать, средний размер кристаллов несколько меньше, что является известным проявлением отрицательного влияния большого содержания примеси в кристаллах на их величину при постоянстве других условий. Из рисунков также видно, что кривая распределения имеет асимметричную ветвь со стороны крупных размеров и, следовательно, закону нормального распределения не подчиняется. Площадь под кривой, согласно выражению (4.88), соответствует числу частиц в объеме колонны  $V$ . Она уменьшается от сечения к сечению, что указывает на последовательное

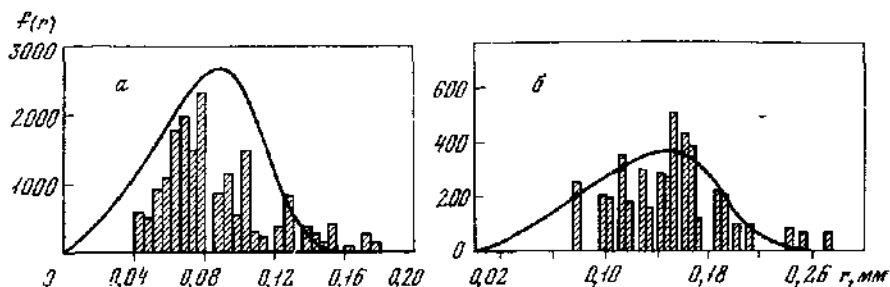


РИС. 52. Распределение кристаллов бензола по размерам в данном сечении колонны

$\bar{r}_{\text{ср}} = 0,59$ ;  $z_{\text{к}} = 23$  см; а:  $z = 8$  см;  $\bar{r} = 8,8 \cdot 10^{-3}$  см; б:  $z = 21$  см;  $\bar{r} = 1,45 \cdot 10^{-2}$  см; кривые рассчитаны по уравнению (4.105)

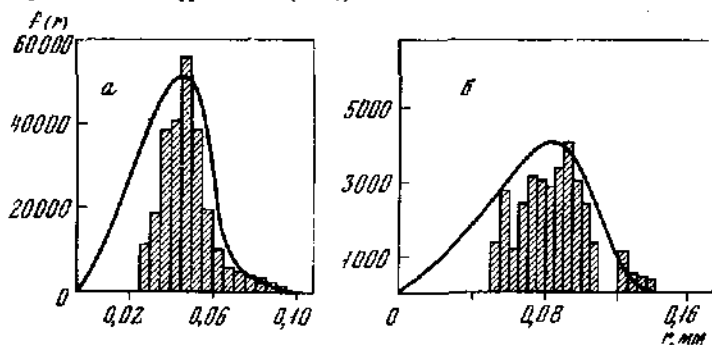


РИС. 53. Распределение кристаллов смеси бензол—толуен по размерам в данном сечении колонны

$\bar{r}_{\text{ср}} = 0,75$ ;  $z_{\text{к}} = 51$  см; а:  $z = 3$  см;  $\bar{r} = 4,5 \cdot 10^{-3}$  см; б:  $z = 34$  см;  $\bar{r} = 8,5 \cdot 10^{-3}$  см; кривые рассчитаны по уравнению (4.105)

уменьшение числа кристаллов при их движении по колонне вследствие того, что часть кристаллов плавится. Другие же кристаллы растут, что подтверждается наблюдаемым увеличением среднего размера кристаллов от сечения к сечению и говорит о том, что в колонне имеет место эффект перекристаллизации, увеличивающей глубину очистки.

## 2. РАСЧЕТ ГЛУБИНЫ ОЧИСТКИ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ЭФФЕКТОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрим два сечения кристаллизационной колонны (рис. 54), одно из которых расположено вблизи зоны кристаллизации, а другое — вблизи зоны плавления [229, 230]. Пусть в первом сечении распределение кристаллов по размерам описывается функцией  $f(r, t_1)$ , а во втором — функцией  $f(r, t_2)$ . Из рисунка видно,



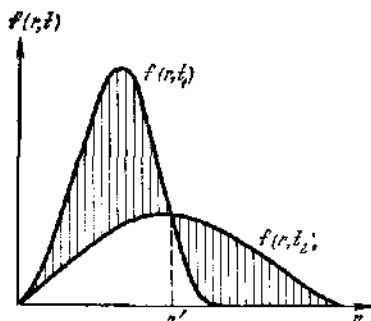


РИС. 54. Распределение кристаллов по размерам в двух произвольных сечениях колонны вблизи зоны кристаллизации и вблизи зоны плавления

что кривые распределения пересекаются в точке, определяемой на оси абсцисс значением  $r'$ . Ордината точки пересечения определяет число кристаллов размера  $r'$ , отнесенных к самому размеру; в этой точке, согласно графику,  $f(r', t_1) = f(r', t_2)$ . Таким образом,  $r'$  характеризует размер кристаллов, число которых осталось неизменным за время  $t_2 - t_1$ . Число кристаллов, размеры которых лежат в интервале от 0 до  $r'$ , за это время уменьшается, а число кристаллов с размерами, большими  $r'$ , за этот же период времени увеличивается. Отсюда следует, что общий

объем кристаллов с  $r < r'$  за время  $t_2 - t_1$  станет меньше, чем был в момент времени  $t_1$ , а общий объем кристаллов с  $r > r'$  при этом возрастает. Поскольку при постоянной доле твердой фазы в колонне оба явления взаимно компенсируются, общий объем  $V_{\Pi}$  перекристаллизовавшегося вещества можно оценить с помощью соотношения

$$V_{\Pi} = \frac{4\pi}{3} \left[ \int_0^{r'} f(r, t_1) r^3 dr - \int_0^{r'} f(r, t_2) r^3 dr \right]. \quad (4.109)$$

Подставив в соотношение (4.109) выражение для функции распределения (4.105) в безразмерных переменных с учетом (4.108), получим

$$V_{\Pi} = \frac{4\pi}{3} 0,941 \kappa V \left[ \int_0^{u_1} P(u) u^3 du - \int_0^{u_2} P(u) u^3 du \right], \quad (4.110)$$

или

$$V_{\Pi} = 1,18 \kappa V \int_{r_2}^{r_1} P(u) u^3 du, \quad (4.111)$$

где

$$r_1 = r' \bar{r}_1, \quad r_2 = r' \bar{r}_2.$$

Экспериментальное определение эффекта очистки за счет перекристаллизации проводилось на колонне типа той, которая схематично представлена на рис. 46. В опытах использовалась смесь бензол—тиофен с малым содержанием тиофена. По достижении стационарного состояния в колонне производилось определение распределения примеси по высоте колонны, среднего размера

кристаллов в различных сечениях колонны и доли твердой фазы. Опыты проводились при различной скорости вращения рыхлителя кристаллов. Было установлено, что при увеличении скорости вращения рыхлителя увеличение среднего размера кристаллов по высоте колонны замедлялось, что нетрудно объяснить «проникновением» переохлаждения на большую высоту колонны. Тем не менее происходящее в ходе процесса увеличение среднего размера кристаллов по высоте колонны и в этих опытах подчинялось зависимости (4.75) [231].

Определение вклада перекристаллизации в общий эффект разделения осуществлялось следующим образом. Исходя из данных о среднем размере кристаллов и доле твердой фазы, с помощью ЭЦВМ по уравнению (4.105) с учетом (4.108) рассчитывалась функция распределения кристаллов по размерам в различных сечениях колонны и графически определялись значения  $r'$ . Затем по соотношению (4.111) рассчитывались значения  $V_{\Pi}$ . Из материального баланса работы колонны в безотборном режиме следует, что  $x = y$ , где  $x, y$  — средние концентрации примеси в твердой и жидкой фазах соответственно. Поэтому можно принять, что при движении твердой фазы от сечения  $i$  к сечению  $(i + 1)$  вместо расплавленного объема  $V_{\Pi}$  с концентрацией примеси  $x_i$  выделяется такое же количество твердой фазы с концентрацией  $x_{i+1}$ , отсюда

$$(\rho_T \kappa V - \rho_T V_{\Pi}) \bar{x}_i + \rho_T V_{\Pi} \bar{x}_{i+1} = \rho_T \kappa V \bar{x}_{in}$$

или

$$\bar{x}_{in} = \left(1 - \frac{V_{\Pi}}{\kappa V}\right) \bar{x}_i + \frac{V_{\Pi}}{\kappa V} \bar{x}_{i+1}, \quad (4.112)$$

где  $\bar{x}_{in}$  — средняя концентрация примеси в кристаллах при условии, что очистка идет только за счет перекристаллизации.

Таким образом, переходя от сечения к сечению по высоте колонны и используя рассчитанные по (4.111) значения  $V_{\Pi}$ , с помощью выражения (4.112) можно определить изменение содержания примеси в твердой фазе по высоте колонны за счет перекристаллизации.

Результаты таких расчетов на рис. 55 сопоставлены с экспериментальными данными. Из рисунка следует, что фактор разделения, обусловленный перекристаллизацией, в опыте *a* составляет ~10%, а в опыте *b* ~4% от общего фактора разделения. Следовательно, при глубокой очистке веществ методом противоточной кристаллизации из расплава эффект разделения, обусловленный перекристаллизацией, дает сравнительно небольшой вклад в общий эффект разделения, и, таким образом, межфазовый массообмен в кристаллизационной колонне в основном обусловлен диффузионными процессами в твердой фазе. Особенно наглядно это подтверждается тем, что, как показывают экспериментальные

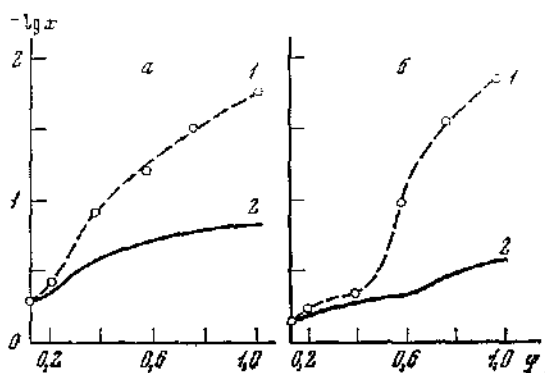


РИС. 55. Влияние эффекта перекристаллизации смеси бензол—толуен на распределение примеси (толуена) по высоте колонны

$\tau_k = 50$  см; 1 — экспериментальные данные; 2 — распределение примеси, обусловленное эффектом перекристаллизации; а:  $x_0 = 4,95$  мол. % толуена;  $\bar{z}_{\text{ср}} = 0,43$ ; б:  $x_0 = 5,4$  мол. % толуена;  $\bar{z}_{\text{ср}} = 0,38$

данные, при более медленном увеличении среднего размера движущихся кристаллов эффективность разделения заметно возрастает. Это находится в согласии с принятой моделью, поскольку, в соответствии с формулами (4.52) или (4.55), полученными на основании данной модели, зависимость фактора разделения от размера кристаллов выражается экспоненциальной функцией; показатель экспоненты обратно пропорционально зависит от квадрата размера кристаллов. Отсюда, казалось бы, напрашивается вывод, что чем меньше кристаллы в колонне, тем большей глубины их очистки можно достигнуть. Однако очень мелкие кристаллы трудно транспортировать, и они более склонны к перекристаллизации, в результате которой будет происходить их быстрое укрупнение.

Укрупнение кристаллов за счет перекристаллизации в основном протекает в области, близкой к зоне кристаллизации, что и является одной из причин наблюдаемого относительно небольшого вклада перекристаллизации по сравнению с вкладом диффузионного массообмена. Когда диффузия в твердой фазе мала, для достижения желаемого эффекта разделения процесс очистки необходимо проводить таким образом, чтобы роль перекристаллизации была преобладающей. Этого, в частности, можно достигнуть дроблением движущихся кристаллов, поскольку увеличение степени измельчения кристаллов приводит к увеличению скорости процесса перекристаллизации [160, 232, 233].

## § 5. ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЕ НА ГЛУБИНУ ОЧИСТКИ

Выше при анализе процесса противоточной кристаллизации из расплава в качестве модели структуры потока принималась модель идеального вытеснения. На практике же, как это уже отмечалось при рассмотрении работы ректификационной колонны (см. главу 3, § 9), в аппаратах колонного типа, каковыми являются и кристаллизационные колонны, существенное влияние на глубину очистки может оказывать эффект продольного перемешивания. Это тем более необходимо иметь в виду, если принять во внимание, что транспортирующие устройства — шнек или рыхлитель кристаллов — при своем вращении в определенном отношении играют и роль мешалок.

### 1. РАСЧЕТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Задача о влиянии эффекта продольного перемешивания на разделительную способность кристаллизационной колонны в литературе уже рассматривалась. Так, при использовании модели, согласно которой очистка кристаллов в колонне осуществляется за счет их перекристаллизации или отмывки поднимающимся расплавом, были получены уравнения [199—201] для описания распределения примеси по высоте кристаллизационной колонны, если известен коэффициент продольного перемешивания в жидкой фазе  $D_{ж(п)}$  (коэффициент турбулентной диффузии, по терминологии авторов [199—201]). Поскольку в литературе данные о величинах  $D_{ж(п)}$  для процесса противоточной кристаллизации к моменту проведения указанных работ отсутствовали, авторы использовали полученные уравнения для обратной цели, а именно для оценки этих величин, исходя из экспериментально определенного профиля состава жидкой фазы по высоте колонны.

Опыты проводились с модельными смесями бензол—циклогексан (диаграмма состояния эвтектического типа) и метаклорнитробензол—метабромнитробензол (диаграмма состояния с непрерывным рядом твердых растворов). Перемещение кристаллов осуществляется снизу вверх шнековым транспортером, которому наряду с вращательным движением сообщалось и колебательное движение для улучшения поперечного перемешивания расплава. Определенная из полученных опытных данных величина коэффициента продольного перемешивания  $D_{ж(п)}$  в зависимости от условий опыта менялась в пределах 1,3—4,6 см<sup>2</sup>/с. По порядку это близко к соответствующим величинам, полученным для экстракционных колонн [234, 235], но в то же время существенно больше величины коэффициента продольного перемешивания в потокообменных колоннах [236, 237], в которых механизм межфазового

массообмена близок к механизму массообмена в кристаллизационных колоннах. В связи с этим возникает сомнение относительно точности полученных авторами работ [200, 201] значений  $D_{ж(п)}$ , а следовательно, и относительно точности использованных для их расчета уравнений.

Более строгое рассмотрение задачи с учетом как диффузии в твердой фазе, так и эффекта продольного перемешивания было проведено в работе [238]. При этом принималось обычно используемое в анализе других противоточных непрерывных процессов допущение, что продольное перемешивание в аппарате колонного типа можно описать диффузионной моделью потока [239] (см. главу 4, § 9). Поскольку при глубокой очистке веществ содержание примеси в твердой фазе  $x$  и жидкой фазе  $y$  мало ( $x \ll 1$ ,  $y \ll 1$ ), в выражении для скорости массообмена на границе раздела фаз влиянием нелинейных членов можно пренебречь и принять, что  $v = k(\alpha'x|_{u=W} - y)$ . Тогда, полагая, как и выше, что в простейшем случае кристаллы имеют форму пластинок толщиной  $2W$  и переходя к безразмерным переменным, систему дифференциальных уравнений, описывающих массообмен в единице объема кристаллизационной колонны, можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} D \frac{\partial^2 x}{\partial u^2} - \frac{\partial x}{\partial \varphi} &= 0 \\ D_1 \frac{\partial^2 y}{\partial \varphi^2} + (1-p) \frac{\partial y}{\partial \varphi} + k_M (\alpha'x|_{u=1} - y) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.113)$$

с граничными условиями (4.34), (4.35) и

$$\int_0^1 x(u, 1) du = y|_{\varphi=1}, \quad (4.114)$$

$$k_M (\alpha'x|_{u=1} - y) = -D \frac{\partial x}{\partial u} \Big|_{u=1}, \quad (4.115)$$

где, как и выше (см. § 3),  $D = D_T \kappa z_K / L_T W^2$ , а  $k_M = k z_K / L_T \rho_T$ ;  $D_1 = D_{ж(п)} / z_K l_{ж}$ ;  $D_{ж(п)}$  — коэффициент продольного перемешивания в жидкой фазе;  $l_{ж} = [L_T / (1 - \kappa)] (\rho_T / \rho_{ж})$  — линейная скорость движения жидкости. Нетрудно видеть, что параметр  $D_1$  является обратной величиной числа Пекле (Боденштейна).

Решение системы уравнений (4.113) с граничными условиями (4.34), (4.35) и (4.114), (4.115) приводит к выражению вида (4.64). Если в выражении (4.64) ограничиться одним экспоненциальным членом и принять, что предэкспоненциальный множитель в нем близок к единице, как, например, это имеет место при работе колонны в безотборном режиме (см. табл. 2), то выражение для фактора разделения приближенно можно записать как

$$F \simeq \exp(-D\beta_0^2); \quad (4.116)$$

где  $\beta_0$  определяется из характеристического уравнения

$$[D\beta_0 k_M^{-1} + \beta_0^{-1} (1 - p - DD_1 \beta_0^2)^{-1}] \sin \beta_0 = \alpha' \cos \beta_0. \quad (4.117)$$

Исходя из выражения (4.117) величину  $\beta_0$  в зависимости от параметров процесса можно найти графическим путем. Однако это весьма трудоемкая процедура. Поэтому для оценки  $\beta_0$  можно воспользоваться более приближенной, но и более простой зависимостью, полученной разложением в ряд по параметрам неявной функциональной зависимости (4.117):

$$\beta_0(\alpha', p, DD_1, Dk_M^{-1}) \simeq \beta_0(\alpha') \{1 - [\alpha' - \varepsilon' \beta_0(\alpha')^{-2}]^{-1} [p\beta_0(\alpha')^{-2} + \div DD_1 + Dk_M^{-1}]\}, \quad (4.118)$$

где  $\beta_0(\alpha')$  определяется соотношением (4.54).

Из выражения (4.118) следует, что параметры  $DD_1, Dk_M^{-1}$  существенно влияют на величину  $\beta_0$ , а следовательно, и на значение фактора разделения. Проведенные в работе [238] расчеты показали, что при условии быстрого установления равновесия на границе раздела фаз ( $k_M^{-1} \rightarrow 0$ ) в безотборном режиме ( $p = 0$ ) величина  $F_0^{-1}$  без учета продольного перемешивания ( $D_1 = 0$ ) для  $D = 10$  и  $\alpha' = 2$  составляет  $\sim 10^6$ , тогда как при  $D_1 = 0,032$  она уменьшается в сто, а при  $D_1 = 0,05$  — в тысячу раз. Уравнение (4.118) для указанных значений фактора разделения дает значения  $D_1 = 0,0305$  и  $D_1 = 0,0476$ , что в целом говорит о надежности оценок с помощью линейного приближения. С целью учета влияния продольного перемешивания на эффективность кристаллизационной колонны можно воспользоваться аппроксимирующими формулами для  $\beta_0^2$ , полученными в указанной работе на основании численных расчетов по (4.117) с помощью ЭЦВМ при допущении, что  $k_M^{-1} \rightarrow 0$ . Так, для малых значений  $\varepsilon'$  найдено, что

$$\beta_0^2 \simeq 3 [\alpha' (1 - p) - 1] (1 + 3\alpha' DD_1)^{-1}. \quad (4.119)$$

Более точное выражение для  $\beta_0^2$  получено в виде

$$\beta_0^2 \simeq b - \left[ b^2 - \frac{3}{DD_1} \left( 1 - p - \frac{1}{\alpha'} \right) \right]^{0,5}, \quad (4.120)$$

где  $b = 0,5 [3 + (1 - p)/DD_1]$ .

Таким образом, подставляя (4.119) в соотношение (4.116), получим следующее выражение для расчета фактора разделения колонны, работающей в стационарном состоянии и безотборном режиме ( $p = 0$ ):

$$\ln F_0 \simeq \frac{3D_T \kappa z_R (\alpha' - 1)}{L_T W^2 \left[ 1 + 3\alpha' \frac{D_T D_{н(л)} \kappa (1 - \kappa) \rho_{н(л)}}{L_T^2 W^2 \rho_T} \right]}, \quad (4.121)$$

или при использовании (4.120)

$$\ln F_0 \simeq - \frac{3D_T \kappa_{\text{ж}}}{L_T W^2} \left\{ b - \left[ b^2 - \frac{3(\alpha' - 1) L_T^2 W^2 \rho_{\text{ж}}}{\alpha D_T D_{\text{ж}(n)} \kappa (1 - \kappa) \rho_{\text{ж}}} \right]^{0,5} \right\}, \quad (4.122)$$

где

$$b = 0,5 \left[ 3 + \frac{L_T^2 W^2 \rho_{\text{ж}}}{D_T D_{\text{ж}(n)} \kappa (1 - \kappa) \rho_{\text{ж}}} \right].$$

Соотношения (4.121) и (4.122) получены для случая постоянства параметров процесса. Они, по-видимому, могут быть использованы для оценочных расчетов фактора разделения и в случае, когда в ходе процесса по высоте колонны происходит изменение размера кристаллов, доли твердой фазы и т. д., если вместо величин  $W$  и  $\kappa$  пользоваться соответствующими средними величинами  $\bar{W}_{\text{ср}}$  и  $\bar{\kappa}_{\text{ср}}$ .

Путем аналогичных преобразований при решении системы дифференциальных уравнений (4.113) с учетом аппроксимаций (4.119) или (4.120) можно получить соответствующие выражения для описания распределения примеси по высоте колонны при наличии эффекта продольного перемешивания. Так, используя аппроксимацию (4.119), которая является более простой, и средние величины  $W_{\text{ср}}$  и  $\kappa_{\text{ср}}$  для заданного участка колонны, получим

$$x = x_0 \exp \left\{ - \frac{3D_T \kappa_{\text{ср}} (\alpha' - 1) z}{L_T W_{\text{ср}}^2 \left[ 1 + 3\alpha' \frac{D_T D_{\text{ж}(n)} \kappa_{\text{ср}} (1 - \kappa_{\text{ср}}) \rho_{\text{ж}}}{L_T^2 W_{\text{ср}}^2 \rho_{\text{ж}}} \right]} \right\}. \quad (4.123)$$

Выражая  $D_T$  из соотношения (4.121), в котором значения  $W$  и  $\kappa$  заменены соответственно на  $\bar{W}_{\text{ср}}$  и  $\bar{\kappa}_{\text{ср}}$ , и подставляя полученное значение  $D_T$  в (4.123), будем иметь

$$x = x_0 \exp \left\{ \frac{[(\kappa_{\text{ср}}/\bar{\kappa}_{\text{ср}}) (\bar{W}_{\text{ср}}^3/W_{\text{ср}}^2) \ln F_0] \varphi}{1 + \left( 1 - \frac{\kappa_{\text{ср}}}{\bar{\kappa}_{\text{ср}}} \frac{1 - \kappa_{\text{ср}}}{1 - \bar{\kappa}_{\text{ср}}} \frac{\bar{W}_{\text{ср}}^2}{W_{\text{ср}}^2} \right) \frac{\alpha'}{\alpha' - 1} \frac{D_{\text{ж}(n)} \rho_{\text{ж}}}{L_T \kappa_{\text{ср}} \rho_{\text{ж}}} (1 - \bar{\kappa}_{\text{ср}}) \ln F_0} \right\}. \quad (4.124)$$

Влияние эффекта продольного перемешивания на разделительную способность кристаллизационной колонны можно выразить также через сравнение величин высоты, эквивалентной теоретической тарелке, рассчитанных с учетом и без учета этого эффекта. Выражение для ВЭТТ нетрудно получить из (4.122) с заменой  $W$  и  $\kappa$  соответственно на  $\bar{W}_{\text{ср}}$  и  $\bar{\kappa}_{\text{ср}}$ , если использовать условие, что  $z_{\text{ж}} = \text{ВЭТТ}$  при  $F_0^{-1} = \alpha'$ :

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L_T \bar{W}_{\text{ср}}^2 \ln \alpha'}{3D_T \bar{\kappa}_{\text{ср}} \left\{ \left[ b^2 - \frac{3(\alpha' - 1) L_T^2 \bar{W}_{\text{ср}}^2 \rho_{\text{ж}}}{D_T D_{\text{ж}(n)} \alpha' \bar{\kappa}_{\text{ср}} (1 - \bar{\kappa}_{\text{ср}}) \rho_{\text{ж}}} \right]^{0,5} - b \right\}}. \quad (4.125)$$

Принимая, что

$$\text{ВЭТТ} = \text{ВЭТТ}_0 + \text{ВЭТТ}_п \quad (4.126)$$

(где  $\text{ВЭТТ}_0$  — часть  $\text{ВЭТТ}$ , обусловленная межфазовым массообменом, а  $\text{ВЭТТ}_п$  — часть  $\text{ВЭТТ}$ , обусловленная продольным перемешиванием), можно записать, что

$$\text{ВЭТТ}_0 = \lim_{D_{ж(п)} \rightarrow 0} \text{ВЭТТ}. \quad (4.127)$$

Отсюда, подставляя в (4.127) соотношение (4.125) и принимая во внимание выражение для  $b$  с использованием правила Лопиталья для определения предела функциональной зависимости (4.125), получим

$$\text{ВЭТТ}_0 = L_T \bar{W}_{ср}^2 \alpha' \ln \alpha' / 3 D_T \bar{\kappa}_{ср} (\alpha' - 1). \quad (4.128)$$

Следует заметить, что формула (4.128) полностью совпадает с формулой (4.57), если в последней значения  $W$  и  $\kappa$  заменить соответствующими средними значениями  $\bar{W}_{ср}$  и  $\bar{\kappa}_{ср}$ . Это указывает на то, что обе формулы получены в одном и том же приближении.

Таким образом, рассчитав по (4.128)  $\text{ВЭТТ}_0$ , а по (4.125)  $\text{ВЭТТ}$ , можно оценить вклад продольного перемешивания в величину  $\text{ВЭТТ}$  с помощью соотношения

$$E_п = (1 - \text{ВЭТТ}_0 / \text{ВЭТТ}) \cdot 100\%. \quad (4.129)$$

Из приведенных соотношений видно, что для соответствующих расчетов необходимо знание величины  $D_{ж(п)}$ , а также ее взаимосвязи с другими параметрами процесса.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Рассмотрению явления продольного перемешивания в движущихся потоках посвящено большое число работ. Наиболее часто для описания этого явления используется отмечавшаяся выше (см. главу 4, § 9) так называемая диффузионная модель [239], в которой процесс продольного перемешивания заменяется процессом эквивалентной продольной диффузии. По этой модели для описания переноса вещества в потоке за счет продольного перемешивания постулируется применимость известных уравнений диффузии с заменой в них коэффициента диффузии характеристическим параметром процесса — коэффициентом продольного перемешивания, имеющим ту же размерность. Таким образом, если, например, в движущийся по трубе (канал, колонна) поток жидкости ввести какое-либо индикаторное вещество — трассер, то его поведение в потоке в соответствии с диффузионной моделью можно описать уравнением

$$\partial y_{тр} / \partial t = D_{ж(п)} \partial^2 y_{тр} / \partial z^2 - l_{ж} \partial y_{тр} / \partial z, \quad (4.130)$$



где  $y_{тр}$  — концентрация трассера в сечении потока  $z$  в момент времени  $t$ ;  $l_{ж}$  — линейная скорость движения потока жидкости;  $D_{ж(п)}$  — коэффициент продольного перемешивания, характеризующий перенос трассера в движущемся потоке жидкости.

Решение уравнения (4.130) при заданных граничных условиях для фиксированного положения точки регистрации трассера приводит к зависимости  $y_{тр}(t)$ , на основании которой исходя из результатов соответствующих опытов можно определить величину  $D_{ж(п)}$ . Совершенно очевидно, что уравнение вида (4.130) в одинаковой степени будет справедливым и для описания переноса интересующего компонента, обусловленного продольным перемешиванием, в процессе разделения жидкой смеси, движущейся в аппарате колонного типа. Так как продольное перемешивание в потоке обычно обусловлено гидродинамикой процесса, то определенное с помощью трассера значение  $D_{ж(п)}$  может быть использовано для оценки влияния эффекта продольного перемешивания на глубину очистки в разделительной колонне. В качестве трассера подбирается такое вещество, которое химически не реагирует с компонентами разделяемой смеси и с материалом аппаратуры, не подвергается термораспаду, не участвует в межфазовом массообмене и для регистрации которого в распоряжении экспериментатора имеется удобный и достаточно чувствительный метод анализа.

Уравнение, аналогичное уравнению (4.130), можно записать также для потока дисперсной фазы, каковым, в частности, является поток твердой фазы в кристаллизационной колонне. Однако в тех условиях, в которых протекает процесс противоточной кристаллизации, продольное перемешивание в потоке жидкости, по-видимому, всегда является преобладающим над продольным перемешиванием в потоке кристаллов. В принципе можно ожидать, что на выходе из зоны кристаллизации, т. е. на участке вблизи кристаллизатора, очень мелкие кристаллики твердой фазы, находясь во взвешенном состоянии, будут несколько отставать в своем движении от основной массы кристаллов и даже частично перемещаться потоком жидкости в обратном направлении. Но в то же время для этих кристалликов, которые являются термодинамически неустойчивыми по сравнению с более крупными кристаллами, характерна тенденция к плавлению. Их плавление приводит к увеличению среднего размера оставшихся кристаллов, вследствие чего вероятность относительного перемещения последних потоком жидкой фазы падает и эффектом продольного перемешивания в твердой фазе можно пренебречь. Таким образом, для оценки эффекта продольного перемешивания в кристаллизационной колонне можно воспользоваться значением величины  $D_{ж(п)}$ , определенной с помощью трассера на основании зависимости  $y_{тр}(t)$ .

Вид зависимости  $y_{тр}(t)$ , графическое изображение которой

носит название *кривой отклика*, определяется способом ввода трассера (импульсный, циклический, ступенчатый и т. д.) и соответственно принятыми при решении уравнения (4.130) граничными и начальными условиями. Наиболее широкое применение при анализе работы экстракционных, ректификационных и ионообменных колонн получил импульсный способ ввода трассера с одновременной регистрацией расширения его полосы, движущейся с потоком интересующей фазы. Решение уравнения (4.130) при этом рассмотрено для следующих основных типов граничных условий [240].

1. Поток движется в канале бесконечной длины («открытая» система). В этом случае выражение для кривой отклика может быть представлено в виде

$$\Gamma_{\text{тр}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\text{Pe}_{\text{ж}}}{\pi \theta_t}} \exp \left[ -\frac{\text{Pe}_{\text{ж}} (1 - \theta_t)^2}{4 \theta_t} \right], \quad (4.131)$$

где  $\theta_t = t/t_E$ ;  $t_E = z_E/l_{\text{ж}}$ ;  $\Gamma_{\text{тр}} = y_{\text{тр}}/y_{\text{тр(ср)}}$ ;  $y_{\text{тр(ср)}}$  — средняя концентрация трассера на исследуемом участке канала длиной  $z_E$ .

2. Поток движется в канале, ограниченном с одного конца («полузакрытая» система). При заданном условии решение уравнения (4.130) усложняется:

$$\Gamma_{\text{тр}} = \sqrt{\frac{\text{Pe}_{\text{ж}}}{\pi \theta_t}} \exp \left\{ \frac{\text{Pe}_{\text{ж}}}{2} \left[ 1 - \frac{\theta_t}{2} \left( 1 + \frac{1}{\theta_t^2} \right) \right] \right\} - \frac{\text{Pe}_{\text{ж}}}{2} e^{\text{Pe}_{\text{ж}}} \text{erfc}(u_t), \quad (4.132)$$

где

$$u_t = \frac{1}{2} (1 + \theta_t) \sqrt{\frac{\text{Pe}_{\text{ж}}}{\theta_t}}; \quad \text{erfc}(u_t) = 1 - \text{erf}(u_t);$$

$$\text{erf}(u_t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{u_t} e^{-u_t^2} du_t.$$

При значениях  $u_t > 3$ , что практически в большинстве случаев выполняется, значения  $\text{erf}(u_t)$  почти не отличаются от единицы [241]. Поэтому для расчетов удобнее воспользоваться разложением функции  $\text{erf}(u_t)$  в ряд [241]

$$\text{erf}(u_t) = 1 - \frac{e^{-u_t^2}}{u_t \sqrt{\pi}} \left[ 1 - \frac{1}{2u_t^2} + \frac{1 \cdot 3}{(2u_t^2)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2u_t^2)^3} + \dots \right]. \quad (4.133)$$

Ограничиваясь двумя членами ряда, получим

$$\text{erf}(u_t) \simeq 1 - \frac{e^{-u_t^2}}{u_t \sqrt{\pi}} \left( 1 - \frac{1}{2u_t^2} \right) \quad (4.134)$$

и, следовательно,

$$\operatorname{erfc}(u_i) \simeq \frac{e^{-u_i^2}}{u_i \sqrt{\pi}} \left( 1 - \frac{1}{2u_i^2} \right). \quad (4.135)$$

Подставляя (4.135) в (4.134), будем иметь

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{ТР}} = & \sqrt{\frac{\text{Pe}_{\text{ж}}}{\pi \theta_i}} \exp \left\{ \frac{\text{Pe}_{\text{ж}}}{2} \left[ 1 - \frac{\theta_i}{2} \left( 1 + \frac{1}{\theta_i^2} \right) \right] \right\} - \\ & - \frac{\text{Pe}_{\text{ж}}}{2u_i \sqrt{\pi}} \left( 1 - \frac{1}{2u_i^2} \right) \exp(\text{Pe}_{\text{ж}} - u_i^2). \end{aligned} \quad (4.136)$$

3. Поток движется в канале, ограниченном с обоих концов («закрытая» система). Для этого случая решение уравнения (4.130) получено в виде

$$\Gamma_{\text{ТР}} = \sum_{\kappa=1}^{\infty} \frac{2\lambda_{\kappa}^2 \exp[(\text{Pe}_{\text{ж}}/2)(1 - \theta_i/2) - \lambda_{\kappa}^2 4\theta_i/\text{Pe}_{\text{ж}}]}{(1 + \text{Pe}_{\text{ж}}/2) \lambda_{\kappa} \sin 2\lambda_{\kappa} - [(\text{Pe}_{\text{ж}}/4)(1 + \text{Pe}_{\text{ж}}/4) - \lambda_{\kappa}^2] \cos 2\lambda_{\kappa}}, \quad (4.137)$$

где  $\lambda_{\kappa}$  определяется из уравнения

$$\operatorname{tg} 2\lambda_{\kappa} = \frac{(\text{Pe}_{\text{ж}}/2) \lambda_{\kappa}}{\lambda_{\kappa}^2 - \text{Pe}_{\text{ж}}/16}.$$

Как можно видеть из приведенных уравнений, предложенных для описания кривой отклика системы на импульсный ввод трассера, их непосредственное использование для определения  $\text{Pe}_{\text{ж}}$  и, следовательно,  $D_{\text{ж(п)}}$  весьма затруднительно. Поэтому обычно коэффициент продольного перемешивания определяют исходя из так называемых моментов распределения, к которым, в частности, относятся среднее время пребывания трассера  $t_{\text{ср}}$  и дисперсия распределения  $\sigma_t^2$  [242, 243]:

$$t_{\text{ср}} = \frac{\int_0^{\infty} t y_{\text{ТР}} dt}{\int_0^{\infty} y_{\text{ТР}} dt}, \quad (4.138)$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - t_{\text{ср}})^2 y_{\text{ТР}} dt}{\int_0^{\infty} y_{\text{ТР}} dt}. \quad (4.139)$$

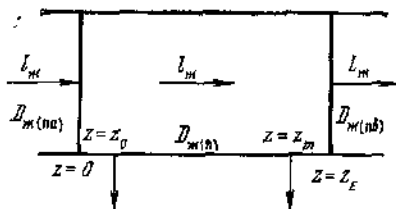
С учетом (4.138) выражение (4.139) преобразуется к виду

$$\sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 y_{\text{ТР}} dt}{\int_0^{\infty} y_{\text{ТР}} dt} - \left( \frac{\int_0^{\infty} t y_{\text{ТР}} dt}{\int_0^{\infty} y_{\text{ТР}} dt} \right)^2. \quad (4.140)$$

Для вывода аналитических зависимостей, связывающих моменты распределения с коэффициентом продольного перемешива-

ния, обычно используется операторный метод; в наиболее общем виде выражения для этих зависимостей впервые были предложены Е. Ван-дер-Лааном [244]. Для пояснения полученных им соотношений рассмотрим канал произвольной длины, по которому движется поток жидкости со скоростью  $l_m$  (рис. 56). Выделим некоторый участок канала, обозначив начало этого участка через  $z = 0$ , а конец — через  $z_E$  при условии, что на всем протяжении данного участка интенсивность продольного перемешивания в потоке одинакова, т. е. при условии, что на этом участке  $D_{ж(п)} = \text{const}$ . Место ввода трассера на исследуемом участке обозначим

РИС. 56. Движение потока жидкости по каналу произвольной длины



$D_{ж(п)}$  — коэффициент продольного перемешивания жидкого потока на рассматриваемом участке канала;  $D_{ж(пa)}$ ,  $D_{ж(пb)}$  — коэффициенты продольного перемешивания жидкого потока у входа на участок и на выходе с участка соответственно;  $z = 0$  — начало участка;  $z = z_E$  — конец участка;  $z = z_0$  — точка ввода трассера;  $z = z_m$  — точка отбора пробы жидкости для анализа содержания трассера

через  $z_0$ , а место отбора проб жидкости для анализа содержания трассера — через  $z_m$ . Пусть значения коэффициентов продольного перемешивания в движущемся потоке до и после рассматриваемого участка равны соответственно  $D_{ж(пa)}$  и  $D_{ж(пb)}$ . При выполнении этих условий выражения для указанных выше моментов распределения имеют вид [244]

$$t_{cp} = t_E \left\{ 1 + \frac{1}{Pe_{ж}} [2 - (1 - a_n) e^{-Pe_{ж}\varphi_0} - (1 - b_n) e^{-Pe_{ж}(\varphi_E - \varphi_m)}] \right\}, \tag{4.141}$$

$$\sigma_t^2 = \left( \frac{t_E}{Pe_{ж}} \right)^2 \{ 2Pe_{ж} + 8 + 2(1 - a_n)(1 - b_n) e^{-Pe_{ж}\varphi_E} - (1 - a_n) e^{-Pe_{ж}\varphi_0} [4\varphi_0 Pe_{ж} + 4(1 + a_n) + (1 - a_n) e^{-Pe_{ж}\varphi_0}] - (1 - b_n) e^{-Pe_{ж}(\varphi_E - \varphi_m)} [4(\varphi_E - \varphi_m) + 4(1 + b_n) + (1 - b_n) e^{-Pe_{ж}(\varphi_E - \varphi_m)}] \}, \tag{4.142}$$

где

$$a_n = \frac{D_{ж(пa)}}{D_{ж(п)}}; \quad b_n = \frac{D_{ж(пb)}}{D_{ж(п)}}; \quad \varphi_0 = \frac{z_0}{(z_m - z_0)}; \\ \varphi_E = \frac{z_E}{(z_m - z_0)}; \quad \varphi_m = \frac{z_m}{(z_m - z_0)}.$$

Из соотношений (4.141) и (4.142) нетрудно получить соответствующие выражения, характеризующие рассмотренные выше частные случаи.

1. «Открытая» система. В этом случае коэффициент продольного перемешивания одинаков на протяжении всего бесконечно большого канала, т. е. здесь  $a_{\Pi} = 1$ ,  $b_{\Pi} = 1$ ,  $\varphi_0 = 0$ ,  $\varphi_E = \varphi_m$ , отсюда

$$t_{cp} = t_E (1 + 2/Pe_{ж}), \quad (4.143)$$

$$\sigma_i^2 = (t_E/Pe_{ж})^2 (8 + 2Pe_{ж}). \quad (4.144)$$

Выражение (4.144) полностью совпадает с соответствующей зависимостью, полученной ранее О. Левеншилем и В. Смитом [242].

2. «Полузакрытая» система. Для этого случая, когда канал с одного конца ограничен,  $\varphi_0 = 0$ ,  $\varphi_E = \varphi_m$  и  $a_{\Pi} = 0$ ,  $b_{\Pi} = 1$  (канал ограничен слева) или  $a_{\Pi} = 1$ ,  $b_{\Pi} = 0$  (канал ограничен справа), из выражений (4.141) и (4.142) следует соответственно

$$t_{cp} = t_E (1 + 1/Pe_{ж}), \quad (4.145)$$

$$\sigma_i^2 = (t_E/Pe_{ж})^2 (2Pe_{ж} + 3). \quad (4.146)$$

3. «Закрытая» система. Канал ограничен с обоих концов, следовательно,  $\varphi_0 = 0$ ,  $\varphi_E = \varphi_m$  и  $a_{\Pi} = 0$ ,  $b_{\Pi} = 0$ . В этом случае

$$t_{cp} = t_E, \quad (4.147)$$

т. е. среднее время пребывания трассера в потоке равно времени прохождения потока в канале заданных размеров, а

$$\sigma_i^2 = 2(t_E/Pe_{ж})^2 (Pe_{ж} + e^{-Pe_{ж}} - 1). \quad (4.148)$$

Выражения (4.143)—(4.148) позволяют по экспериментально определенным значениям  $t_{cp}$  или  $\sigma_i^2$  найти величину  $Pe_{ж}$ . Использование системы уравнений (4.143)—(4.144), (4.145)—(4.146), (4.147)—(4.148) для двух моментов позволяет оценить и коэффициент продольного перемешивания, и скорость движения потока (или  $t_E$ ), если последняя неизвестна. При этом имеет место некоторое неудобство в определении  $t_{cp}$  и  $\sigma_i^2$  помощью формул (4.139), (4.140) исходя из экспериментальной кривой отклика, поскольку здесь приходится прибегать к графическому интегрированию. Однако этого неудобства с небольшой погрешностью в вычислениях можно избежать, если в указанных формулах бесконечный предел интегрирования заменить конечным и непрерывную функцию  $y_{TP}(t)$  заменить дискретной [242, 243]. С учетом этих приближений из формул (4.138) и (4.140) будем иметь соответственно

$$t_{cp} = \sum_i t_i y_{TP}(t_i) \Delta t_i / \sum_i y_{TP}(t_i) \Delta t_i, \quad (4.149)$$

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_i t_i^2 y_{TP}(t_i) \Delta t_i}{\sum_i y_{TP}(t_i) \Delta t_i} - \left[ \frac{\sum_i t_i y_{TP}(t_i) \Delta t_i}{\sum_i y_{TP}(t_i) \Delta t_i} \right]^2, \quad (4.150)$$

где  $y_{тр}(t_i)$  — концентрация трассера в отбираемой в момент времени  $t_i$  пробе;  $\Delta t_i$  — интервал времени между двумя последовательно отбираемыми пробами.

При известной величине скорости потока (или  $t_E$ ) коэффициент продольного перемешивания однозначно определяется на основании данных по дисперсии кривой отклика. Например, соответствующее расчетное соотношение для «открытой» системы, полученное преобразованием выражения (4.144), можно записать в виде

$$Re_{ж} = 8 \left[ \left( \sqrt{8 \frac{\sigma_t^2}{t_E^2} + 1} - 1 \right) \right] \quad (4.151)$$

или

$$D_{ж(п)} = \frac{l_{ж} z_E}{8} \left[ \sqrt{8 \sigma_t^2 \left( \frac{l_{ж}}{z_E} \right)^2 + 1} - 1 \right], \quad (4.152)$$

где  $\sigma_t^2$  находится с помощью соотношения (4.150). Аналогичное по форме выражение для расчета  $D_{ж(п)}$  получается и для «полузакрытой» системы путем преобразования соотношения (4.146):

$$D_{ж(п)} = \frac{l_{ж} z_E}{3} \left[ \sqrt{3 \sigma_t^2 \left( \frac{l_{ж}}{z_E} \right)^2 + 1} - 1 \right]. \quad (4.153)$$

В случае же «закрытой» системы, как следует из соотношения (4.148), для определения величины  $Re_{(ж)}$  приходится пользоваться трансцендентным уравнением

$$\frac{1}{2} \sigma_t^2 \left( \frac{l_{ж}}{z_E} \right)^2 Re_{ж} - Re_{ж} + 1 = e^{-Re_{ж}}, \quad (4.154)$$

решение которого нетрудно найти графическим путем (точка пересечения параболы — левая часть уравнения и экспоненты — правая часть уравнения).

Проверку применимости приведенных соотношений (4.152)—(4.154) для определения  $D_{ж(п)}$  можно провести опытным путем. Так, вначале по величинам  $D_{ж(п)}$ , определенным с помощью указанных соотношений, строятся кривые отклика по уравнениям (4.131), (4.136) и (4.139). Из сравнения полученных кривых с экспериментальной кривой отклика нетрудно выбрать наиболее достоверную величину  $D_{ж(п)}$ , а также оценить справедливость рассматриваемой модели движения потока в колонне. С этой целью были проведены соответствующие опыты [245] по очистке бензола от тиофена на колонне, схема которой приведена на рис. 57. Колонна представляет собой стеклянную трубку 1 диаметром 3 см и высотой рабочей части 50 см. В верхней ее части расположен кристаллизатор 2 — охлаждаемый медный стержень (подвод хладагента на рисунке не показан) и скребок 3 — отрезок спирали прямоугольного сечения. Скребок 3 и рыхлитель кристаллов 5 приводятся в движение приводами от отдельных электромоторов с

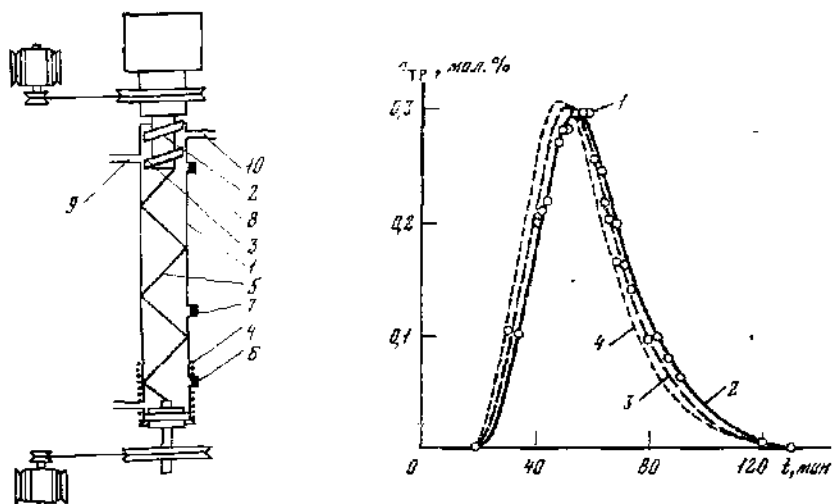


РИС. 57. Схема колонны с автономным вращением скребка и рыхлителя кристаллов

1 — корпус колонны; 2 — кристаллизатор (медный стержень); 3 — скребок для снятия кристаллов; 4 — нагреватель; 5 — рыхлитель кристаллов; 6 — отвод для отбора продукта; 7 — отвод для ввода трассера; 8 — отвод для отбора проб жидкого потока на анализ содержания трассера; 9, 10 — отводы для прокачки расплава исходного состава

РИС. 58. Изменение содержания трассера со временем в точке отбора проб

1 — точки — экспериментальные данные;  $L_T = 4 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/см<sup>2</sup>·с;  $\bar{K}_{ср} = 0,38$ ;  $\tau_R = 50$  см; скорость вращения рыхлителя кристаллов 12 об/мин; 2 — рассчитано по уравнению (4.134) с использованием величины  $D_{ж(п)} = 5,6 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с, определенной с помощью соотношения (4.152); 3 — рассчитано по уравнению (4.136) с использованием величины  $D_{ж(п)} = 7,1 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с, определенной с помощью соотношения (4.153); 4 — рассчитано по уравнению (4.137) с использованием величины  $D_{ж(п)} = 1,7 \cdot 10^{-1}$  см<sup>2</sup>/с определенной с помощью соотношения (4.154)

редукторами, что позволяет производить изменение скорости вращения рыхлителя без изменения условий работы кристаллизатора.

В качестве трассера использовался циклогексан, который не образует твердых растворов с бензолом [246, 247]. Поэтому при определении величины коэффициента продольного перемешивания массообмен трассером между жидкой и твердой фазами не учитывался. По достижении колонной стационарного состояния через отвод 7 шприцем вводился трассер (0,5—1,5 мл) и одновременно через отвод 8, расположенный на расстоянии 30 см от отвода 7, начинался отбор проб расплава для анализа их на содержание трассера. Для удаления из зоны кристаллизации достигающего ее трассера через отводы 9, 10 непрерывно прокачивалась исходная смесь бензола с тиофеном, охлажденная почти до температуры кристаллизации. Анализ проб на содержание тиофена и циклогексана проводился газохроматографическим методом [32].

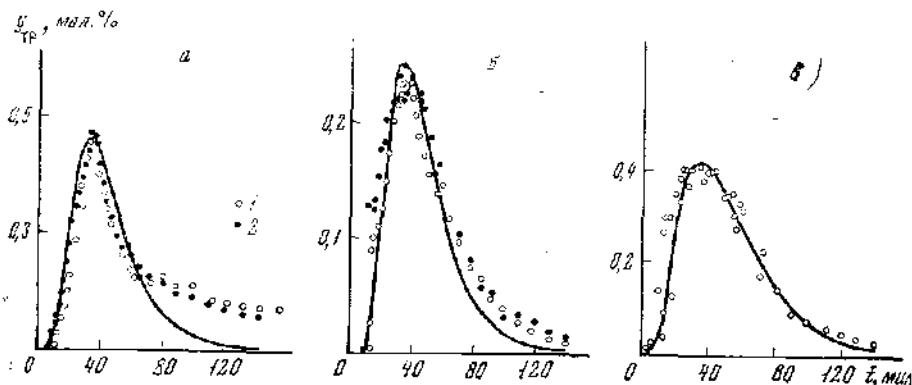


РИС. 59. Изменение содержания трассера со временем в точке отбора проб при различной скорости вращения рыхлителя кристаллов, об/мин;

а — 6; б — 30; в — 75; 1, 2 — точки — экспериментальные данные для двух опытов при одинаковых условиях; кривые рассчитаны по уравнению (4.131)

На рисунке 58 представлены результаты одного из опытов по установлению вида временной зависимости изменения содержания трассера в отбираемых пробах расплава. Исходя из этих данных и определяемых в каждом опыте параметров процесса по формулам (4.152)—(4.154) с учетом выражения (4.150) находились значения коэффициента продольного перемешивания  $D_{ж(п)}$ . Найденные значения  $D_{ж(п)}$  (0,056; 0,071; 0,17  $см^2/с$  соответственно) были использованы для расчета кривых отклика по уравнениям (4.131), (4.136) и (4.137); результаты расчетов на рис. 58 сопоставлены с экспериментальными данными. Из этого сопоставления следует, что диффузионная модель структуры потока достаточно удовлетворительно описывает продольное перемешивание в противоточной кристаллизационной колонне. Поскольку с экспериментальными данными несколько лучше согласуются расчеты по уравнению (4.131), то, очевидно, можно сделать вывод о том, что условия течения расплава в кристаллизационной колонне близки к условиям течения жидкости в трубе бесконечной длины. Аналогичные результаты были получены и в других опытах. Поэтому в дальнейших расчетах использовались значения  $D_{ж(п)}$ , определенные с помощью формулы (4.152).

Необходимо заметить, что на вид кривой отклика, особенно на протяженность ее «хвоста», заметное влияние могут оказывать так называемые застойные зоны [248—251], которые могут образовываться при плохом радиальном перемешивании в движущемся потоке. Так, из представленного на рис. 59, а сравнения результатов двух идентичных опытов, проведенных при небольшой скорости вращения рыхлителя кристаллов (6 об/мин), с результатами



соответствующих расчетов по формуле (4.131) следует, что в этих опытах имело место образование застойных зон. Сопоставление результатов опытов, приведенных на рис. 59, а, с результатами других опытов (рис. 59, б, в) показывает, что влияние застойных зон на характер распределения трассера уменьшается с увеличением интенсивности перемешивания расплава, поскольку при этом наблюдается лучшее согласие между результатами опытов и расчетов.

### 3. ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ С ОСНОВНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ПРОЦЕССА ПРОТИВОТОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Исследование эффекта продольного перемешивания в массообменных аппаратах показало, что он существенно зависит от скоростей потоков контактирующих фаз [252—255]. Применительно к кристаллизационной колонне связь параметров перемешивания с характеристиками потока расплава, движущегося противотоком к кристаллам, в литературе по существу еще не рассматривалась. Однако известно, что для жидкости, движущейся через слой твердого зернистого материала (ионит, адсорбент, насадка), эта зависимость имеет вид [256—259]

$$Re_{ж} \simeq Re^{-m} \quad (4.155)$$

или

$$D_{ж(п)} \simeq l_{ж}^n, \quad (4.156)$$

где  $m$  — величина, зависящая от формы и геометрических размеров зернистого материала и обычно лежащая в пределах 0,5—2;  $n = 1 + m$ . Так как в кристаллизационной колонне скорость движения жидкой фазы  $l_{ж}$  пропорциональна скорости потока кристаллов  $L_T$ , то выражение (4.156) можно записать в виде

$$D_{ж(п)} \simeq L_T^n. \quad (4.157)$$

На рисунке 60 представлены результаты опытов [260] по определению характера зависимости коэффициента продольного перемешивания расплава от скорости потока твердой фазы при различных ее количествах. В расчетах при этом использовалась формула (4.152), которую можно записать в более удобном для вычисления виде:

$$D_{ж(п)} = \frac{L_T^2 \rho_T^2 z_E}{8 \rho_{ж} (1 - \bar{\kappa}_{ср})} \left\{ \sqrt{8 \sigma_T^2 \left[ \frac{L_T \rho_T}{\rho_{ж} (1 - \bar{\kappa}_{ср})^2 z_E} \right]^2 + 1} - 1 \right\}. \quad (4.158)$$

Поскольку в опытах использовались разбавленные растворы на основе бензола, то плотность смеси приближенно принималась равной плотности бензола ( $\rho_T = 1,013$ ,  $\rho_{ж} = 0,8944$ ) вблизи его

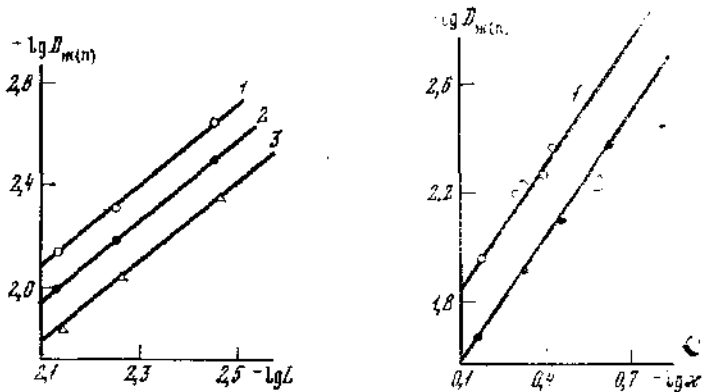


РИС. 60. Зависимость коэффициента продольного перемешивания расплава в колонне от скорости потока твердой фазы

1)  $\bar{\alpha}_{\text{ср}} = 0,4$ ; 2)  $\bar{\alpha}_{\text{ср}} = 0,5$ ; 3)  $\bar{\alpha}_{\text{ср}} = 0,6$

РИС. 61. Зависимость коэффициента продольного перемешивания расплава в колонне от доли твердой фазы

1)  $I_{\text{T}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ; 2)  $I_{\text{T}} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{см}^2 \cdot \text{с}$

температуры плавления [261]. Из рис. 60 видно, что выражение вида (4.157) хорошо описывает характер наблюдаемой зависимости, причем наклон всех приведенных на рисунке прямых одинаков, что указывает на постоянство величины  $n$ . Определенная как тангенс угла наклона указанных прямых, эта величина оказалась равной 1,76. Интересно отметить, что близкое значение  $n = 1,8$  было получено в работе [257] при исследовании продольного перемешивания в потоке воды, движущейся через слой стеклянных, алюминиевых или стальных шариков. Аналогичная величина  $n$  следует и из результатов изучения движения водных растворов хлористого аммония и хлористого калия через слой катионита КУ-1 [237], имеющих форму шариков диаметром 0,08—0,2 мм, что соответствует размеру кристаллов в противоточной кристаллизационной колонне.

Из приведенных на рис. 60 результатов следует, что интенсивность продольного перемешивания в колонне возрастает с увеличением скорости движения кристаллов, причем тем сильнее, чем больше доля твердой фазы. Наблюдаемую зависимость нетрудно объяснить тем, что увеличение количества кристаллов и скорости их движения в колонне приводит к большей турбулизации движущегося противотоком расплава, т. е. к большей интенсивности продольного перемешивания. Это подтверждается представленными на рис. 61 экспериментальными данными по определению зависимости величины коэффициента продольного перемешивания от

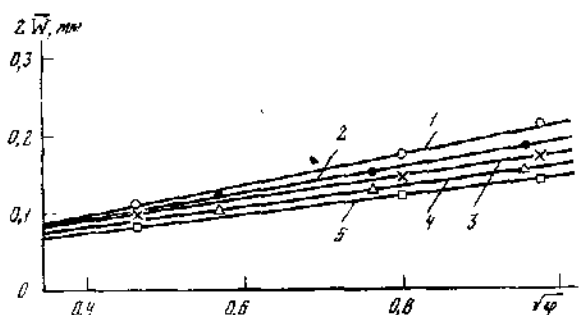


РИС. 62. Изменение среднего размера кристаллов по высоте колонны при различной скорости вращения рыхлителя, об/мин:

1 — 6; 2 — 15; 3 — 30; 4 — 55; 5 — 75

доли твердой фазы в колонне. Из рисунка видно, что наблюдаемая зависимость, как и выражение (4.157), имеет вид степенной функции с постоянным показателем степени. Этот показатель, определенный как тангенс угла наклона приведенных на рисунке прямых, оказался равным 1,6. Таким образом, выражение для описания зависимости коэффициента продольного перемешивания от скорости потока и доли твердой фазы можно записать в виде

$$D_{ж(п)} = AL_T^{1,76} (\bar{x}_{ср})^{1,6}, \quad (4.159)$$

где  $A$  — некоторая величина, зависящая от условий процесса, в частности от скорости вращения рыхлителя кристаллов.

Опыты показали, что зависимость величины  $A$  от скорости вращения рыхлителя кристаллов приближенно имеет линейный характер. Отсюда следует, что, в соответствии с соотношением (4.159), при увеличении скорости вращения рыхлителя кристаллов должен возрастать и коэффициент продольного перемешивания  $D_{ж(п)}$ , т. е. увеличение скорости вращения рыхлителя должно характеризовать рост интенсивности продольного перемешивания при постоянстве других условий. Однако в действительности, как показывает опыт, такой однозначной зависимости не наблюдается, поскольку с изменением скорости вращения рыхлителя изменяются и другие параметры процесса, такие, как средний размер кристаллов и доля твердой фазы [262].

Результаты опытов по определению среднего размера кристаллов по высоте колонны при различной скорости вращения рыхлителя приведены на рис. 62. Из рисунка следует, что изменение среднего размера кристаллов по высоте колонны хорошо описывается соотношением (4.76). При этом увеличение среднего размера кристаллов с увеличением скорости вращения рыхлителя замедляется (наклон приведенных на рис. 62 прямых линий

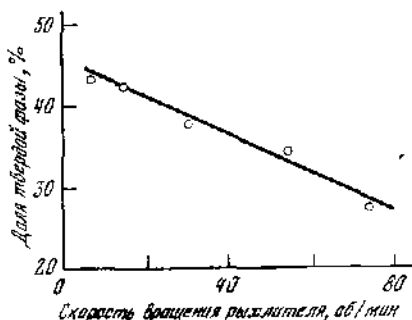


РИС. 63. Зависимость доли твердой фазы от скорости вращения рыхлителя

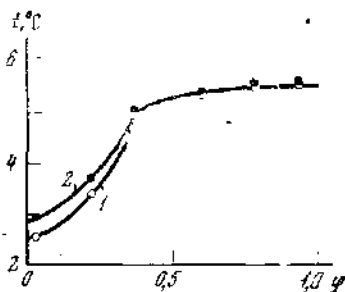


РИС. 64. Температурный профиль по высоте колонны

1 — температура расплава (экспериментальные данные); 2 — температура плавления кристаллов (рассчитано по уравнению (4.160)); скорость вращения рыхлителя кристаллов 6 об/мин

уменьшается) и средний по колонне размер кристаллов становится меньше.

С изменением скорости вращения рыхлителя кристаллов изменяется и доля твердой фазы в колонне (рис. 63). Скорость же потока кристаллов от скорости вращения рыхлителя в исследованном интервале скоростей не зависит и определяется соотношением скоростей отвода и подвода теплоты в зонах кристаллизации и плавления соответственно.

Выше (см. § 4) при рассмотрении явления укрупнения кристаллов в процессе противоточной кристаллизации было показано, что изменение их среднего размера связано с изменением температурных условий по высоте кристаллизационной колонны [225, 231]. Исходя из предположения, что и рассматриваемые явления обусловлены изменением температурного поля в колонне, были проведены измерения градиента температур в расплаве вдоль высоты колонны при различных скоростях вращения рыхлителя [245]. Температура расплава в различных сечениях колонны определялась компенсационным методом с помощью хромель-копелевых термопар, а температура плавления твердого раствора тиюфена в бензоле рассчитывалась по известной формуле [263, 264]

$$T_{пл} = T_{пл}^{\circ} - \frac{R (T_{пл}^{\circ})^2}{\Delta H_{пл}^{\circ}} (1 - \alpha) x, \quad (4.160)$$

где  $T_{пл}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{пл}^{\circ}$  — температура и теплота плавления основного компонента (бензола) соответственно;  $x$  — мольная доля примесного компонента (тиюфена) в бензоле. На рис. 64 приведены результаты одного из опытов при скорости вращения рыхлителя, равной 6 об/мин, из которых следует, что вблизи зоны кристал-

лидации имеет место заметное переохлаждение расплава. При увеличении скорости вращения рыхлителя более охлажденный расплав из зоны кристаллизации за счет возрастания продольного перемешивания перемещается вниз по колонне, вследствие чего переохлаждение по высоте колонны распространяется на большую ее часть. В результате возникают термодинамические условия, при которых в равновесии с расплавом будут находиться более мелкие кристаллы, чем при меньшей величине переохлаждения. Это обусловлено уменьшением критического размера кристаллов [245, 265], что приводит к уменьшению роста среднего размера кристаллов в колонне.

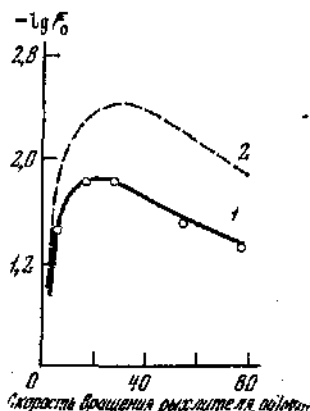
С другой стороны, при этом происходит, как следует из результатов опытов, некоторое уменьшение переохлаждения в зоне кристаллизации, что должно приводить к увеличению среднего размера кристаллов в этой зоне. Действительно, экспериментальные данные подтверждают этот вывод: прямые на рис. 62, соответствующие их до  $\varphi = 0$  отсекают больший отрезок на оси ординат. Так как уменьшение переохлаждения в зоне кристаллизации должно приводить также и к частичному снижению производительности кристаллизатора, то при этом следует ожидать и уменьшения доли твердой фазы в колонне, что и наблюдается в опытах (см. рис. 63).

#### 4. ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РАСПЛАВА В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЕ НА ЕЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ

Поскольку уменьшение роста среднего размера кристаллов в колонне должно приводить к увеличению, а снижение доли твердой фазы — к уменьшению эффекта разделения, представляет интерес оценка влияния совокупности протекающих в колонне явлений на ее разделительную способность. С этой целью определялась зависимость фактора разделения колонны от скорости вращения рыхлителя кристаллов [245]. Соответствующие экспериментальные данные совместно с результатами определения указанных выше параметров процесса приведены в табл. 3, из которой видно, что искомая зависимость проходит через максимум [245, 266]; для большей наглядности она в виде графика представлена на рис. 65. Наблюдаемое на рисунке повышение разделительной способности колонны в интервале скоростей  $\sim 6$ — $30$  об/мин вызвано значительным уменьшением в этом интервале среднего по колонне размера кристаллов, хотя при этом и наблюдается уменьшение величины доли твердой фазы (см. рис. 62, 63). При изменении скорости вращения рыхлителя от  $\sim 30$  до  $75$  об/мин средний размер кристаллов по колонне практически

РИС. 65. Зависимость разделительной способности колонны от скорости вращения рыхлителя кристаллов

1 — рассчитано по уравнению (4.122) с учетом эффекта продольного перемешивания;  
 2 — рассчитано по уравнению (4.122) без учета эффекта продольного перемешивания; точки — экспериментальные данные (см. табл. 3)



не меняется, но продолжает уменьшаться доля твердой фазы, в результате чего эффективность разделения снижается.

Разумеется, при расчетах необходимо принимать во внимание и сам эффект продольного перемешивания, интенсивность которого, как видно из табл. 3, с увеличением скорости вращения рыхлителя в целом возрастает, особенно в области больших скоростей. Такая оценка графически представлена на рис. 65, где приводятся результаты соответствующих расчетов по уравнению (4.122) на основании данных табл. 3 о значениях  $\bar{W}_{ср}$ ,  $\bar{x}_{ср}$  и  $D_{ж(п)}$  (см. рис. 61—63). Из-за отсутствия в литературе данных о величине коэффициента диффузии тиофена в твердом растворе бензол—тиофен вблизи его температуры плавления необходимая для расчетов величина  $D_T$  определялась по одному из экспериментальных значе-

Таблица 3

Взаимосвязь параметров процесса и эффекта разделения в противоточной кристаллизационной колонне

Скорость вращения рыхлителя, об./мин	Средняя толщина кристаллов $\bar{W}_{ср}$ , см	Доля твердой фазы $\bar{x}_{ср}$	Коэффициент продольного перемешивания $D_{ж(п)}$ , см <sup>2</sup> /с	Критерий Пекле $Pe_{ж}$	Разделительная способность $F_{г-1}$	$\bar{W}_{г(п)}$ , см [по (4.125)]	$\bar{W}_{г(п)}$ , [по (4.128)]	$F_{г(п)}$ , % [по (4.129)]
6	0,0114	0,43	0,042	16,7	30	12,52	10,17	19
15	0,0092	0,42	0,045	15,2	66	10,36	7,44	29
30	0,0086	0,38	0,043	15,2	78	9,90	6,92	31
55	0,0084	0,33	0,043	13,9	34	12,30	9,16	26
75	0,0086	0,28	0,056	9,8	25	13,48	8,60	37

Примечание.  $L_T=0,0071$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>·с;  $z_K=50$  см;  $d=3$  см;  $z_E=30$  см.

ний фактора разделения. Вычисления показали, что вид кривой мало изменяется при использовании для определения  $D_r$  любого приведенного в табл. 3 значения фактора разделения. Из рис. 65 видно, что расчеты по уравнению (4.122) вполне удовлетворительно (кривая 1) согласуются с экспериментальными данными, подтверждая наличие максимума при скорости вращения рыхлителя кристаллов, равной  $\sim 30$  об/мин, и вид зависимости разделительной способности колонны от скорости вращения рыхлителя. Качественно аналогичная зависимость разделительной способности шнековой колонны от скорости вращения транспортера кристаллов — шнека — была найдена в опытах по разделению смеси нафталин— $\beta$ -нафтол [267]. Наблюдаемое при этом уменьшение разделительной способности колонны при больших скоростях вращения шнека (свыше 120 об/мин) авторы работы [267] также объясняют возрастанием влияния эффекта продольного перемешивания.

На рисунке 65 для сравнения приведены также результаты соответствующих расчетов по уравнению (4.122) без учета эффекта продольного перемешивания в кристаллизационной колонне (кривая 2). Из представленных на рисунке расчетных и экспериментальных значений фактора разделения следует, что пренебрежение эффектом продольного перемешивания при расчетах может приводить к неверной оценке разделительной способности кристаллизационной колонны. Выражая влияние эффекта продольного перемешивания через соответствующую составляющую высоты, эквивалентной теоретической тарелке колонны, нетрудно оценить «вклад» этого эффекта в величину ВЭТТ [268]. Соответствующими расчетами с помощью соотношений (4.125), (4.128) и (4.129) показано, что в проведенных опытах он достигал  $\sim 40\%$  (см. табл. 3).

Из изложенного следует, что важнейшим фактором, приводящим к увеличению разделительной способности кристаллизационной колонны, является снижение скорости укрупнения кристаллов при увеличении скорости вращения рыхлителя. Поскольку же наряду с этим в колонне происходит уменьшение доли твердой фазы и увеличение интенсивности продольного перемешивания, появляется необходимость поиска и выбора оптимальных значений скорости вращения рыхлителя. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что для использованной в рассмотренных опытах кристаллизационной колонны наиболее оптимальными являются значения скорости вращения рыхлителя, лежащие в интервале  $\sim 30$ — $60$  об/мин. Увеличение скорости вращения рыхлителя выше  $60$  об/мин не приводит к заметному изменению среднего размера кристаллов по колонне, но сопровождается увеличением интенсивности продольного перемешивания и уменьшением доли твердой фазы, что отрицательно сказывается на разделительной способности колонны.

При небольших скоростях вращения рыхлителя средний размер кристаллов в колонне увеличивается в большей степени и ухуд-

шается также структура потока расплава вследствие недостаточно интенсивного радиального перемешивания (образование в системе «застойных» зон, струйных потоков и т. д.). Последнее особенно заметно должно проявляться, исходя из общих соображений, в колоннах большого диаметра.

Действительно, проведенные в [269] опыты на кристаллизационных колоннах одной и той же конструкции и одинаковой длины, но отличающихся диаметром (2, 3, 4, 6, 7 см), показали, что с увеличением диаметра колонны при приблизительно постоянстве условий процесса ее разделительная способность падает. Это можно объяснить следующими причинами. Используемая конструкция электронагревателя (обогрев через стенку колонны) зоны плавления в случае колонны большого диаметра, по-видимому, уже не могла обеспечить достаточно равномерного плавления всей поступающей сюда кристаллической массы. В такой колонне при обращении фаз в ее нижней части в первую очередь плавлению подвергаются те кристаллы, которые находятся в области, прилегающей к внутренним стенкам колонны в зоне плавления. Соответственно рыхлитель кристаллов, выполненный в виде спирали, при увеличении диаметра колонны достаточно хорошо перемешивает лишь ту часть расплава, которая находится в «пристеночном» пространстве.

Указанные конструктивные несовершенства использованных в опытах колонн, очевидно, и являются основной причиной образования структурных неоднородностей в потоках фаз, в результате чего межфазовый массообмен по сечению колонны будет протекать с неодинаковой скоростью, что, в свою очередь, должно приводить к ухудшению разделительной способности колонны. Учет возможности возникновения в ходе процесса подобных нарушений структуры потоков фаз особенно необходим при решении задачи масштабного перехода, т. е. при переходе от конструирования лабораторных установок к конструированию промышленных аппаратов [270—274].

На основании проведенных исследований [269] становится ясным один из путей решения указанной задачи применительно к процессу противоточной кристаллизации из расплава. При увеличении диаметра кристаллизационной колонны с целью повышения ее производительности процесс очистки необходимо проводить при таких условиях, при которых интенсивность радиального перемешивания расплава была бы достаточной для выравнивания состава его потока в поперечном сечении колонны. Этого можно достигнуть, как уже отмечалось, путем увеличения скорости вращения устройства для рыхления или перемещения кристаллов, усовершенствования конструкции этого устройства, подбором оптимальной конструкции нагревателя в зоне плавления и т. д. Вместе с тем важное значение имеет и разработка способов уменьшения среднего размера кристаллов в колонне.



5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ  
ПО ВЫСОТЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЫ  
С ДВИЖЕНИЕМ КРИСТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ

В колоннах со «свободным падением» кристаллов имеет место неоднородный характер распределения твердой фазы по высоте колонны [262]. Это обусловлено самопроизвольным уплотнением кристаллической массы к низу колонны под действием силы тяжести. На основании опытов, проведенных в указанной работе, было найдено, что изменение доли твердой фазы по высоте кристаллизационной колонны в этом случае удовлетворительно описывается эмпирической формулой вида

$$x(\varphi) = a(1 - e^{-\varphi}). \quad (4.161)$$

Константу  $a$  в выражении (4.161) можно выразить через величину  $\bar{x}_{\text{ср}}$  — среднюю долю твердой фазы в колонне. На основании теории о среднем значении, в соответствии с (4.161), имеем

$$\bar{x}_{\text{ср}} = a \int_0^1 (1 - e^{-\varphi}) d\varphi = a/e. \quad (4.162)$$

Подставляя (4.162) в (4.161), получим следующее выражение для определения средней доли твердой фазы на участке высоты колонны от 0 до  $\varphi$ :

$$x_{\text{ср}} = e\bar{x}_{\text{ср}} \frac{1}{\varphi} \int_0^{\varphi} (1 - e^{-\varphi}) d\varphi \simeq 2,72\bar{x}_{\text{ср}} \left[ 1 + \frac{1}{\varphi} (e^{-\varphi} - 1) \right]. \quad (4.163)$$

Аналогично, с использованием соотношения (4.76), получаем выражение для средней по колонне полутолщины кристаллов

$$\bar{W}_{\text{ср}} = 1/3 (\bar{W}_0 + 2\bar{W}_K). \quad (4.164)$$

и выражение для средней полутолщины кристаллов на участке колонны от 0 до  $\varphi$

$$W_{\text{ср}} = \bar{W}_0 + 2/3 (\bar{W}_K - \bar{W}_0) \sqrt{\varphi}. \quad (4.165)$$

Следует заметить, что при практических расчетах для оценки  $\bar{W}_{\text{ср}}$  и  $W_{\text{ср}}$  можно воспользоваться выражениями (4.77) и (4.82); как показали соответствующие вычисления, это не оказывает заметного влияния на вид кривых распределения примеси по высоте колонны.

На рисунке 66 приведено сравнение полученных экспериментальных результатов с результатами расчетов по уравнению (4.124) с учетом соотношений (4.163)—(4.165). Поскольку явление увеличения доли твердой фазы в колонне от зоны кристаллизации до зоны плавления и явление увеличения среднего размера

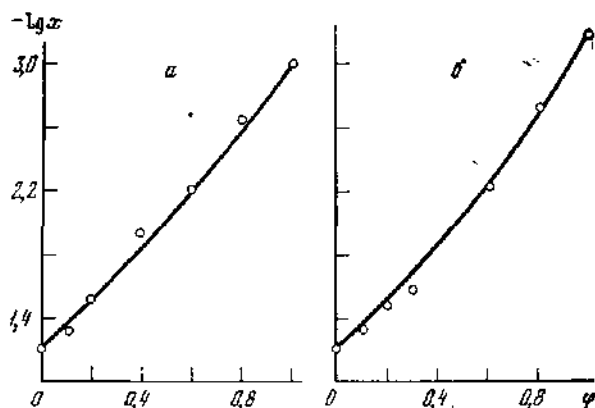


РИС. 66. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны с движением кристаллов под действием силы тяжести

$I_T = 7,1 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>·с;  $z_N = 80$  см; точки — экспериментальные данные; а:  $\bar{x}_{ср} = 0,43$ ;  $D_{ж(п)} = 4,2 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с;  $\bar{W}_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  см;  $\bar{W}_K = 1,08 \cdot 10^{-2}$  см;  $F_* = 0,026$ ; б:  $\bar{x}_{ср} = 0,38$ ;  $D_{ж(п)} = 4,3 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с;  $\bar{W}_0 = 8 \cdot 10^{-4}$  см;  $\bar{W}_K = 7,8 \cdot 10^{-2}$  см;  $F_* = 0,0132$ ; кривые рассчитаны по уравнению (4.124) с учетом соотношений (4.163)—(4.165)

кристаллов в том же направлении оказывают противоположное влияние на глубину очистки, то в целом характер распределения примеси по высоте колонны может быть различным. Взаимосвязь указанных явлений и служит причиной того, что в колоннах с изменяющейся по их высоте долей твердой фазы кривые распределения имеют вогнутую (см. рис. 66), иногда волнистую (см. рис. 55) форму, а не выпуклую, как это имеет место (рис. 49) в колоннах с постоянной по их высоте величиной доли твердой фазы. Этой же причиной, по-видимому, объясняется близкий к экспоненциальному характер распределения примесей по высоте кристаллизационной колонны, имевший место при очистке серы [195] и винилацетата [196], хотя и в том и в другом случаях использовался шнековый транспортер кристаллов.

В соответствии с этим важной задачей является оценка глубины очистки, достигаемой в кристаллизационной колонне, работающей в отборном режиме, с учетом изменения параметров процесса и эффекта продольного перемешивания. На рис. 67 приведены результаты опытов [268] и расчетов по уравнению (4.116) с учетом выражения (4.120), а также по уравнению (4.69), предложенному в работе [194] для описания отборного режима кристаллизационной колонны без учета эффекта продольного перемешивания. Необходимая для расчетов величина  $D_T$  определялась по экспериментальному значению фактора разделения колонны в безотборном режиме с использованием величин среднего размера кристаллов  $\bar{W}_{ср}$  и средней доли твердой фазы  $\bar{x}_{ср}$  по колонне.

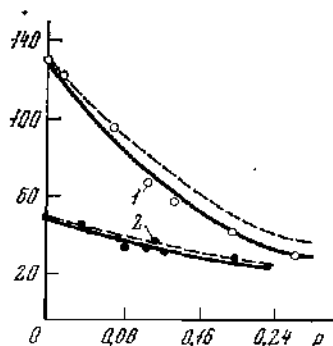


РИС. 67. Зависимость разделительной способности кристаллизационной колонны от степени отбора продукта при наличии эффекта продольного перемешивания

$L_T = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ;  $r_H = 60 \text{ см}$ ;  $l: \bar{\omega}_{\text{ср}} = 0,52$ ;  $D_{\text{ж}}(\Pi) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ; скорость вращения рыхлителя кристаллов 6 об/мин;  $\bar{\omega}_{\text{ср}} = 0,45$ ;  $D_{\text{ж}}(\Pi) = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ; скорость вращения рыхлителя кристаллов 30 об/мин; сплошные кривые рассчитаны по уравнению (4.122); штриховые кривые рассчитаны по уравнению (4.69)

При оценке разделительной способности колонны принималось, что величина коэффициента продольного перемешивания при переходе от безотборного режима к отборному в исследуемой области небольших значений скорости отбора продукта не изменяется. Из рис. 67 видно, что уравнение (4.116) достаточно удовлетворительно согласуется с результатами опытов, проведенных при различной интенсивности перемешивания расплава. Уравнение (4.69) согласуется с экспериментальными данными лишь при незначительном эффекте продольного перемешивания. С возрастанием интенсивности перемешивания расплава, а также разделительной способности колонны в безотборном режиме расхождение между экспериментальными данными и результатами расчетов по уравнению (4.69) увеличивается. Отсюда следует, что влияние продольного перемешивания в большей степени проявляется в случае высокоэффективных колонн.

## § 6. ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВА ТВЕРДОЙ ФАЗЫ И СКОРОСТИ ЕЕ ПОТОКА В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЕ

Важнейшими параметрами процесса противоточной кристаллизации, определяющими производительность кристаллизационной колонны и ее разделительную способность, являются количество и скорость движения твердой фазы в колонне. Значения этих величин задаются условиями процесса очистки и в каждом случае обычно подбираются опытным путем [202, 203, 208]. В связи с этим большой интерес представляет разработка таких методов их оценки, которые позволили бы избежать трудоемких экспериментальных определений.

В работе [275] количество твердой фазы в кристаллизационной колонне предлагается оценивать по изменению скорости ультразвука в системе расплав—кристаллы по сравнению со скоростью ультразвука в расплаве. Но в этом методе, помимо соответствующей

щей аппаратуры, требуются калибровочные графики, составленные на основании предварительных опытов, что снижает интерес к данному методу. Долю твердой фазы в принципе можно рассчитать исходя из данных о распределении кристаллов по размерам в сечении колонны, например с помощью уравнения (4.103). Однако такой расчет является очень трудоемким и в то же время весьма приближенным. Кроме того, для получения необходимых при таком расчете данных требуется постановка дополнительных опытов. Те же недостатки присущи методике расчета потока кристаллов, предложенной в работах [276, 277].

Определение количества и скорости потока твердой фазы в колонне может быть осуществлено также исходя из материального и теплового балансов при обращении фаз в зонах кристаллизации и плавления [159, 201, 211, 278]. Этот метод достаточно прост и надежен [279], если возможными тепловыми потерями в ходе процесса можно пренебречь или если их можно учесть.

Рассмотрим постановку задачи. Вводимая в процессе противоточной кристаллизации в колонну смесь частично кристаллизуется на поверхности кристаллизатора, охлаждаемой ниже температуры плавления кристаллов. Образующийся на поверхности кристаллизатора слой твердой фазы удаляется с помощью специального устройства и подается в зону очистки. Температура поверхности кристаллизатора поддерживается постоянной, обозначим ее через  $T_{(0)}$ . Температура жидкой смеси, поступающей в зону кристаллизации, также поддерживается постоянной и близкой к температуре плавления  $T_{пл}$ . В случае небольших перегревов это условие обычно соблюдается, так как при этом существенную роль играет тепловой эффект, обусловленный выделением теплоты плавления (кристаллизации). На основании принятых условий задача о кристаллизации на охлаждаемой поверхности может быть выражена с помощью следующей системы уравнений [279, 280]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad (4.166)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R(t)} = a_1 \frac{dR(t)}{dt}, \quad (4.167)$$

с соответствующими граничными условиями

$$T [r = R(t), t] = T_{пл}, \quad (4.168)$$

$$T(0, t) = T_{(0)}, \quad (4.169)$$

где  $R(t)$  — толщина образующегося на поверхности кристаллизатора слоя твердой фазы;  $r$  — координата вдоль толщины этого слоя;  $a_r$  — коэффициент температуропроводности;  $a_1 = \rho_r \Delta H_{пл} / \lambda_r$ ;  $\lambda_r$  — коэффициент теплопроводности твердой фазы. Решение системы уравнений (4.166) и (4.167) с условиями (4.168) и (4.169) приводит к следующей зависимости толщины кристаллического

Таблица 4

Сравнение экспериментальных и расчетных значений доли твердой фазы в кристаллизационной колонне

$T(0), K$	$t_{кр}, \text{мин}$	$t_{пл}, \text{мин}$	$I, A$	Доля твердой фазы $x$ , %		
				по (4.178)	по (4.176)	по (4.177)
276,16	52	52	0,25	36	34	33
276,16	52	12,5	0,5	32	34	32
275,16	41,5	52	0,25	36	32	33
275,16	41,5	13	0,5	34	32	33

вом. Экспериментальная проверка соотношений (4.176) и (4.177) позволяет судить о возможности применения для практических расчетов выражений (4.174) и (4.175) соответственно.

В таблице 4 приведены результаты расчетов по формулам (4.176) и (4.177) и результаты экспериментального определения величины  $x$  в опытах по очистке бензола [279]. Величина  $x$  при этом находилась с помощью соотношения

$$\bar{x} = \Delta V / (V_T / \rho_{ж}) - 11V, \quad (4.178)$$

которое непосредственно следует из уравнения материального баланса

$$V_T \rho_T + (V - V_T) \rho_{ж} = (V + \Delta V) \rho_{ж}, \quad (4.179)$$

в котором  $V_T$  — объем твердой фазы в колонне;  $\Delta V$  — избыточное количество расплава, образующегося при полном расплавлении кристаллической массы. Из данных табл. 4 видно, что значения доли твердой фазы, полученные различными методами, хорошо согласуются между собой: относительное различие между экспериментальными и расчетными величинами не превышает 10%. Отсюда следует, что формула (4.174) или (4.175) может быть рекомендована для оценки скорости потока твердой фазы в кристаллизационной колонне в процессе ее непрерывной работы. При этом, определив линейную скорость движения кристаллов, трудно оценить и долю твердой фазы в колонне, не прибегая к прекращению ее работы. Непосредственная зависимость указанных параметров от регулируемых характеристик колонны и от физико-химических свойств очищаемого вещества дает возможность разработки системы управления и контроля процессом противоточной кристаллизации из расплава. Последнее особенно важно в связи с растущим применением противоточной кристаллизации из расплава для разделения смесей и очистки веществ.

В настоящее время метод противоточной кристаллизации из расплава в промышленном масштабе используется для выделения п-ксилола из ксилольной фракции нефтехимического производства [281—283], для очистки п-дихлорбензола и нафталина [283—288]. В лабораторной практике этот метод находит более широкое применение, особенно при очистке органических веществ [289—294]. Из результатов проведенных исследований следует, что противоточная кристаллизация из расплава, не уступая в ряде случаев зонной перекристаллизации в отношении чистоты конечного продукта, имеет существенное преимущество перед последней в отношении времени проведения процесса и производительности [154, 197, 295—297]. Например, при очистке кремнийорганического мономера трифенилхлорсилана в колонне, в которой противоток фаз осуществлялся за счет действия центробежных сил [154], содержание примесей в конечном продукте с выходом 10% за 0,5 ч было достигнуто равным 0,04 мол.%. Это более чем на порядок ниже содержания примесей в исходном веществе (0,61 мол.%). В результате же очистки трифенилхлорсилана методом зонной плавки с десятью проходами зоны при таком же выходе продукта содержание примесей изменилось с 0,72 до 0,07 мол.%, т. е. в 10 раз. Но для проведения процесса при этом потребовалось 48 ч. Приблизительно аналогичные результаты были получены и в работе [197] при очистке стеаринового и цетилового спиртов противоточной кристаллизацией в шнековой колонне (1,5 ч) и зонной перекристаллизацией с двадцатью проходами зоны (6 дней).

Метод противоточной кристаллизации из расплава используется и для очистки неорганических веществ [195, 298—303]. В результате очистки в шнековой колонне элементной серы от углеродсодержащих примесей, концентрация которых в исходной сере составляла около  $10^{-2}$  мас.%, были получены образцы серы с содержанием этих примесей не более  $\sim 10^{-3}$  мас.% [195]. Хорошие результаты получены при очистке методом противоточной кристаллизации некоторых хлоридов элементов III—V групп (трихлористого бора, трихлористого галлия, четыреххлористого титана, четыреххлористого германия, трихлористого мышьяка) [161, 301—303] и аммиака [304].

Более широкое применение противоточной кристаллизации из расплава в качестве метода глубокой очистки веществ в определенной степени сдерживается техническими трудностями в создании оптимальных условий осуществления самого процесса, особенно в укрупненном варианте. Однако исходя из уже имеющихся в литературе данных по очистке различных веществ есть все основания ожидать, что с усовершенствованием конструкций кристаллизационных колонн метод противоточной кристаллизации из расплава получит еще большее развитие, в особенности в сочетании с другими методами очистки [304—307].

## § 7. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРА

Кристаллизация из раствора как метод разделения и очистки веществ находит широкое применение как в лабораторной практике, так и в промышленности [308—311]. 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. Последнее дает возможность последовательного выделения из раствора фракций кристаллов, содержащих в основном тот или иной интересующий компонент. Каждая из этих фракций затем может быть подвергнута *перекристаллизации* [312—315] с целью удаления находящихся в ней нежелательных примесей других веществ. Для очистки ряда веществ с этой точки зрения хорошими растворителями являются различные спирты и эфиры, ацетон, бензол, сероуглерод и т. д. [316—321]. В нефтеперерабатывающей промышленности в целях избирательной растворимости отдельных компонентов разделяемой смеси иногда используются комбинированные растворители [322—326].

При кристаллизации из раствора процесс образования твердой фазы связан с выделением в нее преимущественно растворенного вещества (веществ). Наоборот, при кристаллизации из расплава в твердую фазу в основном переходит растворитель, роль которого играет основное вещество, находящееся в расплавленном состоянии. Поэтому в отличие от кристаллизации из расплава кристаллизация из раствора обычно проводится при сравнительно невысоких температурах. В этом отношении кристаллизация из раствора обладает преимуществом, так как с ее помощью можно производить очистку большого числа термостойких или тугоплавких веществ [327—330]. Но, с другой стороны, наличие растворителя осложняет процесс очистки, так как в растворе могут происходить процессы сольватации (гидратации) или сольволиза (гидролиза) растворенного вещества [331—334]. Исходный растворитель должен быть уже сам по себе достаточно чистым во избежание попадания в ходе процесса нежелательных примесей в кристаллы очищаемого вещества.

Кристаллизация из раствора — сложный процесс, представляющий собой совокупность нескольких последовательно и параллельно протекающих стадий. Согласно современным представлениям [335—338], в насыщенных растворах (а также в переохлажденных расплавах) вследствие флуктуации концентраций или плотности образуются относительно большие скопления частиц (молекул или ионов) растворенного вещества. Такие скопления можно представить в виде комплексов или ассоциатов, состоящих из различного числа частиц. Эти ассоциаты, представляя собой так называемые *дозародыши* кристаллов [339—341], не яв-

ляются стабильными образованиями и под воздействием теплового движения в растворе распадаются. С увеличением концентрации раствора число таких дозародышей увеличивается. При столкновении друг с другом они или укрупняются, или распадаются в зависимости от соотношения эффектов действия межмолекулярных сил в таких ассоциатах и кинетического воздействия окружающих их молекул растворителя и растворенного вещества. В случае преобладающего влияния первого из указанных эффектов размеры дозародышей увеличиваются, достигая некоторой критической величины. В результате возникают *зародыши* кристаллов (критические кластеры [342, 343]), которые становятся *центрами кристаллизации*.

Как показали исследования [335, 344—346], указанная стадия образования центров кристаллизации в растворе имеет место лишь при определенном его *пересыщении*, под которым понимается избыточная концентрация содержащегося в растворе вещества сверх его растворимости при заданной температуре в рассматриваемом растворителе. Таким образом, используя для характеристики пересыщенных растворов понятие *степени пересыщения*  $\gamma_n = c_n/c_n$  (где  $c_n$  и  $c_n$  — концентрации растворенного вещества в пересыщенном и насыщенном растворах), можно утверждать, что образование центров кристаллизации не будет происходить не только при  $\gamma_n \ll 1$ , но и в некотором интервале  $\gamma_n > 1$ . Если же степень пересыщения раствора достаточно высока, то после возникновения в нем кристаллических зародышей на последних начинается выделение твердой фазы — *массовая* кристаллизация. Следовательно, при этом формально формирование каждого отдельного кристалла в растворе можно разделить на две последовательные стадии: образование зародыша и его рост [310, 338, 341, 350, 353].

В действительности же в ходе рассматриваемого процесса обычно при протекании стадий роста кристаллов параллельно продолжает идти стадия образования зародышей, которые затем также растут, переходя в индивидуальные кристаллы. Выпадающие кристаллы продолжают расти за счет снятия остаточного пересыщения и за счет рекристаллизации, обусловленной растворением мелких кристаллов и увеличением размера более крупных кристаллов. Этим, собственно, и объясняется одна из причин наблюдаемого при такой массовой кристаллизации различного гранулометрического состава получающегося продукта [347—351].

Скорость образования зародышей  $v_z$  (количество зародышей, образующихся в единице объема раствора в единицу времени) и соответственно скорость роста кристаллов  $v_r$  (линейная скорость перемещения грани кристалла в перпендикулярном к ней направлении) можно охарактеризовать с помощью уравнений [352]

$$v_z = A_1 \exp(-B_1/T^3 \ln^2 \gamma_n), \quad (4.180)$$

$$v_r = A_2 \exp(-B_2/T^2 \ln \gamma_n), \quad (4.181)$$



где  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  — некоторые коэффициенты, которые зависят от природы растворенного вещества и растворителя и которые могут быть определены лишь экспериментально. Из этих уравнений следует, что скорость образования зародышей в большей мере зависит от степени пересыщения раствора, чем скорость роста кристаллов. Следовательно, при кристаллизации из сильно пересыщенных растворов более вероятен выход мелкокристаллического продукта, что обычно наблюдается на практике. В соответствии с уравнениями (4.180) и (4.181), аналогичные результаты должны иметь место и при повышении температуры процесса кристаллизации.

В действительности же наблюдается обратная картина: при кристаллизации в области более высоких температур средний размер кристаллов в образующейся твердой фазе возрастает [352, 353]. Это объясняется тем, что с увеличением температуры раствора вязкость его уменьшается и увеличивается скорость диффузии молекул растворенного вещества в объеме раствора. В результате молекулы растворенного вещества будут чаще сталкиваться с поверхностью растущего кристалла, что и приводит к увеличению скорости его роста. По этой же причине выделяющаяся в течение стадии роста кристаллов теплота кристаллизации должна оказывать положительное влияние на увеличение размера кристаллов, при выводе уравнения (4.181) это не учитывалось.

Аналогично при выводе уравнения (4.180) не принималось во внимание влияние теплового эффекта стадии образования зародышей на возможное повышение температуры раствора в местах возникновения центров кристаллизации. Но локальное повышение температуры должно, в свою очередь, вызывать локальное увеличение растворимости, приводящее к уменьшению вероятности образования зародышей, в результате чего следует ожидать, что кристаллизация вещества из раствора в течение некоторого начального периода времени или вообще не будет происходить, или скорость ее в этот период времени будет очень мала. Действительно, существование такого *индукционного периода* при кристаллизации веществ наблюдалось в многочисленных опытах [341], в которых было установлено, что на его длительность, помимо природы растворенного вещества, оказывают влияние природа содержащихся в растворе примесей других веществ, а также условия процесса.

Особенно существенное влияние на увеличение скорости процесса кристаллизации оказывают примеси, находящиеся в растворе в виде взвешенных частиц, которые играют роль «затравки» при образовании зародышей [354—358]. Это явление объясняется тем, что работа образования зародышей на готовой поверхности раздела фаз (гетерогенное зародышеобразование) меньше, чем работа флуктуативного образования зародышей (гомогенное зародышеобразование) в объеме раствора.

Гетерогенное зародышеобразование энергетически более вы-

годно, чем гомогенное зародышеобразование [335, 359]. Последнее обусловлено тем, что на поверхности частиц имеет место адсорбция растворенного вещества [360, 361], вследствие чего его локальная концентрация возрастает, что приводит к облегчению образования зародышей на данной поверхности по отношению к зародышеобразованию в объеме жидкой фазы. Отсюда ясно, почему ускорения процесса можно достигнуть путем ввода в исходный раствор затравочных кристаллов, как это иногда делается на практике, в частности при различных способах выращивания монокристаллов. Затравкой здесь обычно служит кристаллический стержень из того же вещества, которое требуется получить.

Однако указанное условие не является обязательным для всех случаев применения методики «затравки»; при кристаллизации из газовой фазы, в частности, для этой цели используются подложки из различных материалов. Так как поверхности затравки, как и поверхности любого твердого тела, присущи различные дефекты, имеющие большую адсорбционную активность и, следовательно, способствующие образованию зародышей и росту кристаллов [362—364], то кристаллизация при использовании затравки может происходить и при более низких степенях пересыщения, чем в ее отсутствие. Кристаллизацию в присутствии затравки часто называют *принудительной* в отличие от *спонтанной* кристаллизации, протекающей через стадию гомогенного зародышеобразования.

Поскольку в растворах (в очищаемом веществе и в растворителе) всегда содержатся примеси в виде взвешенных частиц, пусть хотя бы и в небольшом количестве, то при рассмотрении кинетики кристаллизации необходимо принимать во внимание явления и гомогенного, и гетерогенного зародышеобразования. Результаты многочисленных опытов с использованием различных способов для наблюдения за зарождением и ростом кристаллов [354, 365—372] свидетельствуют о том, что в процессе кристаллизации может иметь место каждое из указанных явлений.

На кинетику кристаллизации оказывают влияние и растворимые примеси: одни из них уменьшают скорость роста кристаллов, другие — увеличивают [373—379], что связано с избирательной адсорбцией соответствующих примесей на гранях формирующихся кристаллов, с их внедрением в образующуюся твердую фазу и т. д. Так как изменение скорости роста различных граней кристалла в присутствии примесей обычно оказывается неодинаковым, то в результате в ходе процесса может происходить изменение облика и среднего размера растущих кристаллов, хотя перестройки кристаллической решетки, характерной для данного очищаемого вещества, при этом не происходит [380—385].

Следует также учитывать и другие явления, протекающие в растворе и играющие важную роль при фазовом переходе жидкость—твердое тело. Так, наличие в растворе конвекционных потоков

[386, 387] может приводить к естественному отводу тепла от образующихся зародышей и растущих кристаллов или же к их переносу в более «холодные» области раствора с большей степенью пересыщения. Этому способствует и принудительное перемешивание раствора, которое с целью поддержания его однородного состава осуществляется с помощью различных приспособлений (механические мешалки, устройства для рециркуляции раствора и суспензии кристаллов и т. д.).

Достаточно интенсивное перемешивание вызывает также нарушение структуры сольватных оболочек [388], окружающих молекулы (ионы) кристаллизующего вещества, что обуславливает большую скорость образования зародышей. Перемешивание раствора приводит к уменьшению среднего размера получаемых кристаллов, так как в силу указанных причин в этом случае создаются более благоприятные условия для образования новых зародышей и их роста [389—392], чем для роста уже имеющихся в растворе кристаллов. При этом необходимо иметь в виду, что изменение размера кристаллов может быть обусловлено и их дроблением за счет соударения друг с другом, с мешалкой, со стенками аппаратуры и соответственно появлением новых центров кристаллизации в виде осколков кристаллов и взвешенных частиц, образующихся вследствие диспергирования соударяющихся с кристаллами частей используемой аппаратуры [393—397]. Но в то же время при кристаллизации с перемешиванием получаемый продукт обычно оказывается более чистым [398—401], так как перемешивание способствует обновлению или разрушению диффузионного слоя, в котором концентрируются примеси, на границе раздела кристалл—жидкость. Кроме того, при этом снижается степень агрегированности твердой фазы, вследствие которой несколько соприкасающихся кристалликов могут срастаться с образованием включений маточного раствора, загрязняющих конечный продукт.

В целом в процессе массовой кристаллизации с перемешиванием состав продукта становится более однородным и более близким к равновесному по отношению к маточному раствору, последнее крайне желательно для достижения большей глубины очистки. Разумеется, с этой точки зрения не менее важную роль играет и соблюдение условия относительно небольшой скорости выделения твердой фазы [402], которое, как уже отмечалось, в свою очередь определяется величиной степени пересыщения раствора.

Так как растворимость большинства твердых веществ уменьшается с понижением температуры, то пересыщения, обуславливающего выделения кристаллов, можно достигнуть путем охлаждения исходных горячих растворов. Этот вариант методов кристаллизации из растворов получил название *изогидрической кристаллизации* [337, 403, 404], при его осуществлении количество растворителя в растворе практически остается постоянным. Разновидностью этого варианта является кристаллизация *выморажи-*

*ванием*, которая осуществляется путем охлаждения растворов до температур ниже  $0^{\circ}\text{C}$ . Этот способ используется для концентрирования термолabileльных веществ и выделения их из смесей [405, 406], для обессоливания воды [407], для очистки органических растворителей [408—411]. Например [409], даже однократным вымораживанием циклогексана из смеси его с другими растворителями (75%  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) можно достигнуть уменьшения содержания примесей в получаемом продукте до  $\sim 10^{-2}$  мас. %.

Перевод исходного раствора в пересыщенное состояние осуществляется и за счет частичного удаления растворителя выпариванием раствора [412—414]. Такой вариант получил название *изотермической кристаллизации*, поскольку после достижения состояния насыщения выпаривание раствора в этом случае происходит при постоянной температуре. В случае водных растворов удаление растворителя (воды) с целью достижения требуемой степени пересыщения может быть проведено также посредством ее электролитического разложения [415]. Однако в практике массовой кристаллизации широкого применения этот способ не нашел, что, по-видимому, объясняется его относительной дороговизной.

Выбор оптимального варианта кристаллизации из раствора зависит от характера изменения растворимости вещества от температуры. На практике иногда приходится комбинировать оба варианта, как это, например, имеет место в методах *вакуумной кристаллизации*, в которых вследствие отгонки растворителя одновременно происходит понижение температуры раствора: раствор становится пересыщенным и из него выделяется твердая фаза. Преимуществом такого комбинирования является то, что кристаллизация здесь происходит в целом в объеме раствора, а не на охлаждаемой поверхности, как это обычно бывает при изогидрической кристаллизации, и при более низкой температуре по сравнению с изотермической кристаллизацией в отдельности, что очень важно с точки зрения глубокой очистки термостойких веществ [309—311, 392].

Существуют и другие способы выделения твердой фазы из раствора, например путем добавления в раствор какого-либо специально подобранного вещества, которое снижает растворимость выделяемого вещества [416—418]; этот способ получил название *высаливания*. При проведении так называемой *аддуктивной кристаллизации* в исходный раствор вводится реагент, образующий с выделяемым веществом менее растворимое комплексное соединение — аддукт [419—423]. Здесь мы имеем пример проведения процесса кристаллизации с помощью химической реакции. Для полноты извлечения вещества из раствора процесс иногда осуществляют в противоточном варианте [1]: раствор подается в один конец колонного аппарата, а реагент вводится в другой конец этого аппарата. Кристаллы полученного аддукта отфильтровываются и подвергаются разложению и очистке (термо-

распад с последующей перекристаллизацией выделяемого вещества из специально подобранного растворителя, перегонка с водяным паром и т. д.). Способ комплексообразования применяется и для химического связывания примесей в соединения, легко отделяемые от основного вещества, образование осадка при этом не обязательно [424—426].

Указанные способы могут быть использованы в качестве предварительной стадии концентрирования 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 загрязняется примесями, находящимися в исходной жидкой фазе. Процесс захвата примеси образующейся твердой фазой в общем случае принято называть *соосаждением* [427, 428]. Следует отметить, что явление соосаждения часто используется для освобождения исходного раствора от примесей. С этой целью в раствор вводится небольшое количество специально подобранного реагента, который дает малорастворимые соединения как с примесями, так и с основным веществом. Образующаяся твердая фаза увлекает с собой в химически связанном виде основную массу примесей и удаляется [429, 430]. В литературе имеются сообщения о разработке такой методики применительно к условиям противоточного соосаждения [431—433]. 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 называют *сокристаллизацией* [428, 434]. 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 КРИСТАЛЛИЗАЦИИ)

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). Чаще, однако, для характеристики указанного различия пользуются аналитическим выражением, вид которого определяется способом выражения состава фаз и условиями соосаждения (равновесное или неравновесное соосаждение, сокристаллизация или адсорбция и т. д.).

Для процесса кристаллизации из раствора, в котором достигается термодинамическое равновесие между твердой (кристаллы) и жидкой (маточный раствор) фазами, будет справедлив, как и для других фазовых процессов разделения, закон распределения Бергто—Нернста. В соответствии с этим законом применительно к системе основное вещество—примесь можно записать [435, 436], что

$$\frac{a_{\text{т}}}{b_{\text{т}}} \bigg/ \frac{a_{\text{ж}}}{b_{\text{ж}}} = D_{\text{кр}}, \quad (4.182)$$

где  $a_{\text{ж}} = a_{\text{исх}} - a_{\text{т}}$ ;  $b_{\text{ж}} = b_{\text{исх}} - b_{\text{т}}$ ;  $a_{\text{исх}}$ ,  $b_{\text{исх}}$  — количества примеси и основного вещества в исходном растворе;  $a_{\text{т}}$ ,  $b_{\text{т}}$  — соответственно количества примеси и основного вещества, перешедших в твердую фазу;  $D_{\text{кр}}$  — коэффициент кристаллизации [428]. Формула (4.182) характеризует гомогенное соосаждение для случая, когда конечные состояния вещества внутри кристалла равновесны с конечными состояниями вещества в растворе, последнее может быть достигнуто несколькими способами [436]. Соотношение (4.182) нетрудно привести к виду

$$\frac{x}{1-x} \bigg/ \frac{y}{1-y} = D_{\text{кр}}, \quad (4.1a)$$

или в случае малого содержания примеси в очищаемом веществе

$$x/y = D_{\text{кр}}, \quad (4.2a)$$

где  $x$  — мольная доля примеси в выделившихся кристаллах очищаемого вещества;  $y$  — мольная доля примеси в очищаемом веществе, оставшемся в маточном растворе (мольная доля примеси в солевой части маточного раствора). Из сравнения уравнений (4.1a) с (4.1) и (4.2a) с (4.2) следует, что коэффициент кристаллизации  $D_{\text{кр}}$  в уравнениях (4.1a) и (4.2a) тождествен коэффициенту разделения  $\alpha$  в уравнениях (4.1) и (4.2). В соответствии с этим в дальнейшем для характеристики процесса кристаллизации из раствора также будем пользоваться термином «коэффициент разделения», обозначая последний через  $\alpha$ .

Для определения коэффициента разделения применительно к процессу кристаллизации из раствора предложен ряд методик [436—440], в основном отличающихся характером установления равновесия между выделяющимися кристаллами и маточным раствором. Коэффициент разделения при этом находится на осно-

вании данных анализа содержания основного вещества и примеси в исходном и маточном растворах с помощью соотношения (4.182). При выражении концентраций через мольные доли для этой цели более удобным является выражение (4.1а) или выражение (4.2а). Величина коэффициента разделения может быть также определена и методом направленной кристаллизации раствора [441—445].

В реальном процессе массовой кристаллизации, протекающем с конечной скоростью, состав образующихся кристаллов обычно все же получается неоднородным, так как в ходе процесса раствор непрерывно обогащается (или обедняется) примесями. Даже при относительно невысокой скорости кристаллизации и достаточно интенсивном перемешивании жидкой фазы в равновесии с маточным раствором в лучшем случае будет находиться лишь поверхностный слой кристаллов. Распределение примеси в кристаллах конечного продукта в этом случае описывается *логарифмической* формулой [446—450]

$$\lg (a_{ж}/a_{исх}) = \alpha \lg (b_{н}/b_{исх}), \quad (4.183)$$

или

$$\lg \left[ \frac{a_{ж}}{a_{исх}} / \frac{b_{ж}}{b_{исх}} \right] = (\alpha - 1) \lg \left( 1 - \frac{b_{т}}{b_{исх}} \right). \quad (4.184)$$

Нетрудно показать, что соотношение (4.184) с учетом того, что содержание примеси в кристаллах и маточном растворе незначительно по сравнению с соответствующим содержанием основного вещества, можно записать в виде уравнения (4.5) или (4.6). Отсюда, используя ранее принятые обозначения и исходя из уравнения (4.6), получим следующее выражение для средней концентрации примеси в кристаллах:

$$\bar{x} = (y_0/\kappa) [1 - (1 - \kappa)^\alpha], \quad (4.185)$$

где  $\kappa$  — доля закристаллизовавшегося вещества, а  $y_0$  — мольная доля примеси в солевой части исходного раствора. Если ввести обозначение  $\bar{\alpha} = \bar{x}/y$ , то из (4.5) и (4.185) будем иметь

$$\bar{\alpha} = [(1 - \kappa)^{-\alpha} - 1] [(1 - \kappa)/\kappa]. \quad (4.186)$$

Аналогичная зависимость между  $\bar{\alpha}$  и  $\alpha$  несколько иным путем была получена ранее Г. И. Горштейном [451].

Иногда для характеристики глубины очистки вещества в результате такого однократного процесса массовой кристаллизации пользуются понятием *кратности очистки* [452, 453], под которой понимается отношение концентраций примеси в выделившейся твердой фазе и в исходном очищаемом веществе. Обозначая это отношение через  $K_{кр}$  на основании уравнения материального баланса для примеси

$$x_0 (a_{исх} + b_{исх}) = (a_{т} + b_{т}) x + (a_{исх} - a_{т} + b_{исх} - b_{т}) y \quad (4.187)$$

и исходя из условий  $a_{\text{вск}} \ll b_{\text{вск}}$ ,  $a_{\text{т}} \ll b_{\text{т}}$  получим

$$K_{\text{кр}} = 1 - \kappa (1 - \bar{\alpha})/\bar{\alpha}, \quad (4.188)$$

или с учетом выражения (4.186)

$$K_{\text{кр}} = \kappa/[1 - (1 - \kappa^\alpha)]. \quad (4.189)$$

Когда  $\alpha > 1$ , т. е. когда примесь концентрируется в твердой фазе, в качестве продукта отбирается маточный раствор, из которого очищаемое вещество выделяется последующей кристаллизацией или путем отгонки растворителя. Кратность очистки при этом рассчитывается как обратная величина от значения  $K_{\text{кр}}$ .

## 2. ФРАКЦИОНИРОВАННАЯ (ДРОБНАЯ) КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Уже в результате однократного кристаллизационного соосаждения иногда удается достичь весьма заметного эффекта разделения. Однако в большинстве случаев эффект разделения бывает невелик из-за включения маточного раствора в трещины и поры образующихся кристаллов, смачивания поверхности кристаллов маточным раствором, адсорбционного захвата примеси твердой фазой и т. д. [454—460]. Степень загрязнения кристаллов примесью в принципе можно уменьшить путем промывки продукта или последующей его перекристаллизации. Промывка кристаллического продукта свежим растворителем (иногда для этой цели применяется насыщенный раствор кристаллизующего вещества) не всегда дает хорошие результаты. Маточный раствор, включенный в кристаллы 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 и с небольшим выходом, достичь высокой степени чистоты продукта. При многократной перекристаллизации происходит очистка основного вещества от примесей, попадающих в кристаллы за счет как гомогенного, так и гетерогенного соосаждения. Существует несколько вариантов многократной перекристаллизации с возвратом и без возврата в цикл маточных растворов [461—464]. Одним из таких вариантов является метод *фракционированной (дробной) кристаллизации* [309, 428, 465], разработанный еще в 1899—1907 гг. М. Кюри-Складовской и использованный ею для выделения хлорида радия из смеси солей, получающейся при переработке урановой смоляной руды. Суть этого метода схематично представлена на рис. 68.

По этой схеме исходный раствор путем кристаллизации разделяется на две фракции: кристаллы и маточный раствор (первая ступень кристаллизации). В соответствии с законом распределения, обе полученные фракции уже будут иметь состав, отличный от состава исходного раствора. Каждая из этих фракций анало-



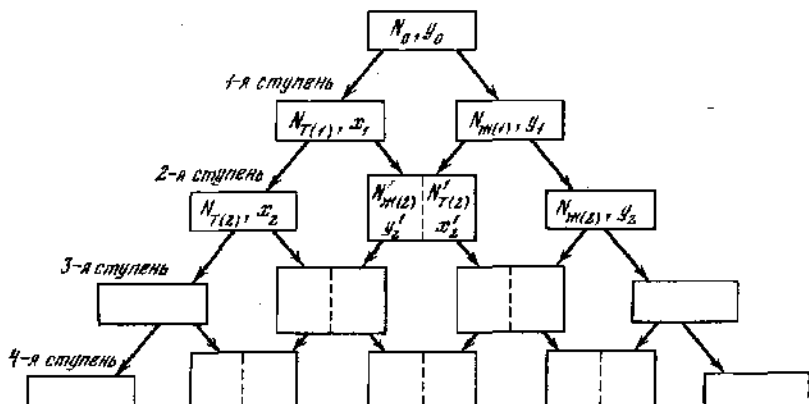


РИС. 68. Схема дробной кристаллизации

гичным образом делится на две новые фракции, в результате чего получаются четыре фракции (вторая ступень кристаллизации). Процесс такого фракционирования (дробления) может быть продолжен, пока не будет достигнута необходимая степень очистки интересующего вещества от 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

$$\left. \begin{aligned} N_0 y_0 &= N_{T(1)} x_1 + N_{ж(1)} y_1 \\ N_0 &= N_{T(1)} + N_{ж(1)} \end{aligned} \right\}, \quad (4.190)$$

где  $N_0$  — общее число молей растворенного вещества (основное вещество + примесь) в исходном растворе;  $N_{T(1)}$  — общее число молей вещества в кристаллах;  $N_{ж(1)}$  — общее число молей вещества в маточном растворе;  $y_0$  — 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 (4.190) получим

$$y_1 = \frac{y_0 (1 + \theta_1)}{1 + \alpha \theta_1}, \quad x_1 = \frac{\alpha y_0 (1 + \theta_1)}{1 + \alpha \theta_1}, \quad (4.191)$$

где  $\theta_1 = N_{T(1)}/N_{ж(1)}$ . Аналогичные уравнения материального баланса можно записать и для второй ступени кристаллизации:

$$\left. \begin{aligned} N_{T(1)} x_1 &= N_{T(2)} x_2 + N_{ж(2)} y_2 \\ N_{T(1)} &= N_{T(2)} + N_{ж(2)} \end{aligned} \right\} \text{ и } \left. \begin{aligned} N_{ж(1)} &= N'_{T(2)} x'_2 + N_{ж(2)} y_2 \\ N_{ж(1)} &= N'_{T(2)} + N_{ж(2)} \end{aligned} \right\}, \quad (4.192)$$

откуда следует, что

$$\begin{aligned} y_2 &= \frac{y_1(1 + \theta_2')}{1 + \alpha\theta_2'}, & x_2 &= \frac{\alpha x_1(1 + \theta_2)}{1 + \alpha\theta_2}, & y_2' &= \frac{x_1(1 + \theta_2)}{1 + \alpha\theta_2}, \\ x_2' &= \frac{\alpha y_1(1 + \theta_2')}{1 + \alpha\theta_2'}, \end{aligned} \quad (4.193)$$

где  $\theta_2 = N_{T(2)}/N_{ж(2)}$ ,  $\theta_2' = N'_{T(2)}/N'_{ж(2)}$ . Соответствующие соотношения нетрудно вывести и для последующих ступеней кристаллизации. Как легко видеть, 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 показано на рис. 68. Совершенно очевидно, что 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. Как видно из соотношений (4.193), для того чтобы соблюдалось равенство концентраций  $y_2'$  и  $x_2'$  в двух промежуточных фракциях второй ступени, необходимо равенство величин  $\theta_2$  и  $\theta_2'$ . С учетом указанного условия минимальное число фракций после первой ступени кристаллизации будет равно двум, после второй — трем, после третьей — четырем, соответственно после  $n$ -й ступени оно будет равно  $n + 1$ .

При соблюдении равенства  $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \dots = \theta_n$  из соотношений (4.191) и (4.193) для второй ступени каскада имеем

$$x_2/y_2 = \alpha^2 \quad (4.194)$$

и

$$y_2/y_0 = [(1 + \theta_1)/(1 + \alpha\theta_1)]^2; \quad (4.195)$$

аналогично для последней,  $n$ -й, ступени

$$x_n/y_n = \alpha^n, \quad (4.196)$$

$$y_n/y_0 = [(1 + \theta_1)/(1 + \alpha\theta_1)]^n. \quad (4.197)$$

Подставляя соотношение (4.197) в (4.196) с учетом того, что  $y_0 = x_0$ , получим

$$\frac{x_n}{x_0} = \left[ \frac{\alpha(1 + \theta_1)}{1 + \alpha\theta_1} \right]^n. \quad (4.198)$$

Из выражений (4.196) — (4.198) следует, что методом дробной кристаллизации можно достичь высокой глубины очистки. Например, этим методом получены хорошие результаты при очистке

циркония от гафния ( $K_2ZrF_6$  от  $K_2HfF_6$ ) [466—468], при разделении соединений редкоземельных элементов [469, 470] и т. д. Хотя метод дробной кристаллизации и позволяет получать вещества высокой чистоты, но он характеризуется низкой производительностью. Кроме того, этот метод включает в себя большое количество операций: образование кристаллов, отделение кристаллов от маточных растворов, добавление к кристаллам растворителя, смешивание промежуточных фракций, уваривание маточных растворов и т. п.; эти операции трудоемки, при их осуществлении могут происходить потери вещества 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 раствора с возвратом в цикл твердой фазы [461, 471, 472]. 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 может быть использован принцип противотока, обуславливающий большую производительность [473—479].

На рисунке 69 приведена простейшая схема противоточного кристаллизационного каскада с рециркуляцией маточных растворов. Исходя из материального баланса по примесному компоненту для каждой ступени каскада по достижении стационарного состояния будем иметь

$$\left. \begin{aligned} L_i x_i + l_{i+2} y_{i+2} &= L_{i+1} x_{i+1} + l_{i+1} y_{i+1} \\ L_i + l_{i+2} &= L_{i+1} + l_{i+1} \end{aligned} \right\}, \quad (4.199)$$

где индекс  $i$  означает номер ступени каскада;  $L$  — скорость потока твердой фазы;  $l$  — скорость потока очищаемого вещества (основное вещество + примесь), находящегося в растворе. Принимая условие постоянства потоков твердой и жидкой фаз от ступени к ступени, нетрудно показать, что система уравнений (4.199) преобразуется к виду

$$\left. \begin{aligned} Lx_i &= ly_{i+1} + \pi x_p \\ L &= l + \pi \end{aligned} \right\}, \quad (4.200)$$

где  $\pi$  — скорость отбора кристаллического продукта;  $x_p = x_n$  — мольная доля примеси в продукте. Из системы уравнений (4.200) получим

$$y_{i+1} - x_i = \frac{x_i - x_p}{l/\pi}. \quad (4.201)$$

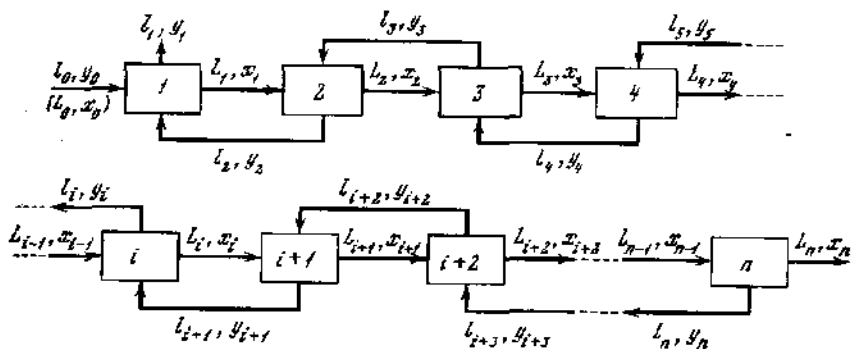


РИС. 69. Схема каскада для противоточной кристаллизации из раствора  
 1, 2, 3, ...,  $i$ -я ступени каскада;  $n$  — число ступеней каскада

Для случая безотборного режима, т. е. когда  $\pi = 0$ , выражение (4.201) существенно упрощается:

$$y_{i+1} = x_i. \quad (4.202)$$

При допущении, 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 (4.202) вытекает, что

$$x_{i+1} = \alpha x_i. \quad (4.203)$$

Если теперь составить уравнение вида (4.203) для каждой ступени каскада и соответственно перемножить левые и правые части этих уравнений, то будем иметь

$$x_n = \alpha^{n-1} x_1. \quad (4.204)$$

Далее так как  $x_1/y_0 = \alpha$  и  $y_0 = x_0$ , то

$$x_n/x_0 = \alpha^n. \quad (4.205)$$

Выражение (4.205) аналогично выражению (3.76), характеризующему разделительную способность ректификационной тарельчатой колонны в безотборном режиме (см. главу 3, § 5). 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 работы кристаллизационного каскада. В частности, с помощью соотношения (3.100) можно оценить разделительную способность рассматриваемого кристаллизационного каскада в отборном режиме.

Однако осуществление процесса разделения в таком каскаде, составленном в виде совокупности последовательно расположен-

ных кристаллизаторов, сопряжены с теми же трудностями, которые характерны для метода дробной кристаллизации. Поэтому весьма заманчивой является разработка таких конструкций разделительных устройств, в которых противоточный контакт кристаллов и раствора осуществлялся бы в одном аппарате — кристаллизационной колонне [479—486].

На рисунке 70 приведена схема одной из колонн, которые были использованы в опытах по исследованию процесса очистки гидрофосфата натрия от искусственно введенной в него примеси гидроарсената натрия [483]. Исходный раствор очищаемого вещества загружается в питающий резервуар 1, откуда подается в кристаллизатор 2, который для удобства регулирования скорости движения твердой фазы выделен в виде отдельного узла. Образующиеся здесь кристаллы с помощью шнека непрерывно вводятся в колонну 3, где шнековым транспортером 5 они перемещаются вниз. Испаряемый из питающего резервуара 1 с определенной скоростью растворитель (вода) конденсируется в холодильнике 6 и по переточной трубке направляется в нижнюю часть колонны, в зону плавления (растворения) 4, где при дополнительном подогреве поступающие кристаллы растворяются. Вытесняемый кристаллами раствор противотоком движется в верхнюю часть колонны и затем частично перетекает в резервуар 1. При установлении в колонне стационарного состояния через кран 7 можно производить отбор части обогащенного основным веществом раствора в качестве продукта.

С целью задания различных скоростей потока твердой фазы опыты проводились при различных пересыщениях раствора в питающем резервуаре, что достигалось изменением его температуры. Скорость вращения спирали для перемещения кристаллов в колонне в опытах менялась от 10 до 30 об/мин, что давало возможность пренебречь влиянием эффекта продольного перемешивания раствора [487]. Оптимальная скорость подачи конденсированного в холодильнике 6 растворителя в низ колонны, необходимого для поддержания постоянного соотношения между количествами твердой и жидкой фаз при заданной скорости потока твердой фазы, подбиралась опытным путем.

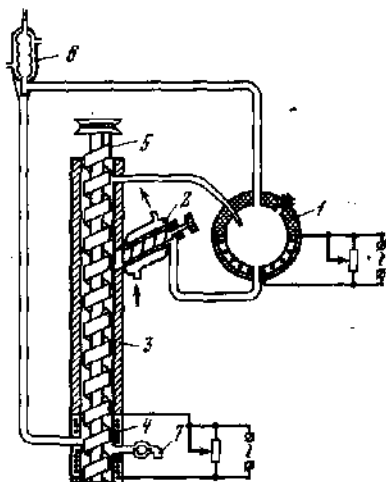


РИС. 70. Схема колонны для противоточной кристаллизации из раствора

Было установлено, что достигаемая в колонне кратность очистки мало отличается от кратности очистки в кристаллизаторе и не превышает при этом величины коэффициента разделения. Это свидетельствует о том, что в проведенных опытах массообмен между движущимися противотоком в колонне кристаллами и раствором практически не происходит. Причина этого, по-видимому, заключается в низкой скорости диффузии в ионных кристаллах [488] в той области температур, в которой проводится кристаллизация из раствора и которая обычно весьма далека от температуры плавления кристаллов.

Степень разделения при кристаллизации из раствора в принципе можно увеличить, используя каскад колонн, но возникающие при этом трудности делают этот путь применительно к глубокой очистке веществ неперспективным. Большой интерес вызывает путь, заключающийся в усилении эффекта перекристаллизации движущейся в колонне твердой фазы. С этой целью в работе [489] были проведены опыты на колонне типа той, схема которой представлена на рис. 70, но в условиях, когда внутренняя трубка, на которой расположена вращающаяся спираль, охлаждалась ниже температуры насыщения раствора. Внешняя же трубка, представляющая собой корпус колонны 3, нагревалась до температуры растворения кристаллов. Кристаллы, образующиеся в ходе процесса на внешней поверхности внутренней трубки, снимались вращающейся спиралью и перемещались к внутренней поверхности внешней трубки, где они частично растворялись. В результате такой непрерывной частичной перекристаллизации глубина очистки возросла в 2—2,7 раза по сравнению с опытами, в которых охлаждение внутренней трубки не производилось.

Явление частичной перекристаллизации движущихся по колонне кристаллов для улучшения чистоты продукта было использовано также при разделении смеси нитратов бария и свинца [482], при очистке сульфата натрия [484], карбоната натрия [485], нитрата калия [486] противоточной кристаллизацией их водных растворов. Особенно наглядные результаты были получены в работе [486], в которой были проведены сравнительные опыты по глубокой очистке нитрата калия от примеси ионов железа однократной кристаллизацией и противоточной кристаллизацией одних и тех же водных растворов указанной соли. В обоих случаях использовался насыщенный при 50° С раствор.

Были проведены две серии опытов. В первой серии исходным веществом служил нитрат калия марки «чда» с содержанием ионов железа  $1 \cdot 10^{-3}$  мас.%, во второй серии — нитрат калия марки «хч» с содержанием ионов железа  $5 \cdot 10^{-5}$  мас.%. Однократная кристаллизация проводилась путем медленного охлаждения раствора от 50 до 25° С в течение 40 мин. Противоточная кристаллизация осуществлялась в течение такого же периода времени в центробежной колонне [154], представляющей собой стеклянную трубку

длиной 20 см и диаметром 1,2 см, запаянную с одного конца и имеющую шлиф на другом конце. Колонна с раствором помещалась в центрифугу. Образующиеся в «холодном» конце колонны кристаллы центробежной силой в центрифуге перемещались в горячий «конец», где растворялись; избыток раствора вытеснялся вновь прибывающими кристаллами. При таком противотоке фаз происходило частичное растворение движущихся по колонне кристаллов и частичная кристаллизация на них нитрата калия из более чистого раствора, вытесняемого из горячего «конца» колонны.

В первой серии опытов было установлено, что содержание ионов железа в образцах нитрата калия, очищенных противоточной кристаллизацией, уменьшилось до  $1,5 \cdot 10^{-3}$ — $1,9 \cdot 10^{-5}$  мас.%, а в образцах, очищенных однократной кристаллизацией, — до  $1 \cdot 10^{-4}$  мас.%. Во второй серии опытов содержание ионов железа в очищенных образцах уменьшилось на порядок и в два раза соответственно.

Из изложенного следует, что противоточная кристаллизация из раствора имеет явное преимущество в эффективности по отношению к однократной кристаллизации и при искусственном усилении эффекта перекристаллизации движущейся в колонне твердой фазы может быть весьма эффективным методом глубокой очистки веществ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Финдлей Р. А., Уидман Дж. А. — В кн.: Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. М.: Гостоптехиздат, 1960, т. 1, с. 48—101.
2. Девятых Г. Р., Степанов В. М., Широбоков М. Я. — Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 131—134.
3. Oonk H. A. J., Pleijster H. L. — *Sepag. Sci.*, 1971, vol. 6, N 5, p. 685—697.
4. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Metallurgizdat, 1960. 272 с.
5. Розин К. М., Крейнин О. Л., Шаскольская М. П. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1971, т. 7, № 7, с. 1105—1109.
6. Виздорович В. Н., Даревой Т. И., Иорданская Н. А., Мамаев Ю. О. — Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, № 10, с. 2165—2170.
7. Косяков В. И. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1975, № 2, вып. 1, с. 25—44.
8. Pfann W. G. — *J. Metals*, 1954, vol. 6, N 2, p. 294—297.
9. Киргимцев А. Н., Авакумов Е. Г. — Кристаллография, 1965, т. 10, № 3, с. 449—450.
10. Афанасиади Л. И., Вляк А. Е., Вакуленко В. Я., Шецов Н. И. — Зая. лаб., 1974, т. 40, № 12, с. 1491—1492.
11. Виздорович В. Н., Жеребович А. С. — Физ. и химия обработки материалов, 1969, № 3, с. 23—32.
12. Абрамов О. В. Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. М.: Металлургия, 1972. 256 с.
13. Сахаров Б. А., Каневский И. Н. — В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск: Наука и техника, 1973, с. 109—117.
14. Петров Д. А. — Ж. физ. химии, 1958, т. 30, № 1, с. 50—55.
15. Шашков Ю. М., Силкин В. Б. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1972, т. 8, № 3, с. 433—438.

16. *Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P.*— *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, N 11, p. 1987—1991; пер.: *Бартон Дж., Прим Р., Слихтер В.*— В кн.: Германия. М.: Изд-во иностр. лит., 1955, с. 74—81.
17. *Киринцев А. Н., Горбачева И. И., Юбелевич И. Г.*— *Изв. СО АН АН СССР. Сер. хим. наук*, 1967, № 7, вып. 3, с. 35—41.
18. *Мержанов И. А., Анкин А. Г.*— *Кристаллография*, 1969, т. 14, № 1, с. 165—167.
19. *Николаев Д. А., Лапин Н. В., Малысов В. А., Жаворонков Н. М.*— *Теор. основы хим. технол.*, 1971, т. 5, № 5, с. 657—662.
20. *Грейсх М. И.*— *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1973, т. 9, № 2, с. 309—310.
21. *Molev G. V., Vozhevolnov V. E., Korobkov V. I., Karelin V. V.*— *J. Cryst. Growth*, 1973, vol. 19, N 2, p. 117—121.
22. *Кавалевич М. Э., Божевольнов В. Е., Лукьянов В. Б., Керелин В. В.*— *Кристаллография*, 1975, т. 20, № 5, с. 1074—1075.
23. *Burton J. A., Kolb E. D., Slichter W. P., Struthers J. D.*— *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, N 11, p. 1991—1996; пер.: *Бартон Дж., Колб Э., Слихтер В., Стразерс Дж.*— В кн.: Германия. М.: Изд-во иностр. лит., 1955, с. 82—89.
24. *Федоров П. И., Молочко В. А., Курдюмова Г. М.* и др.— *Изв. вузов. Цвет. металлургия*, 1970, № 1, с. 82—86.
25. *Мержанов И. А.*— *Ж. физ. химии*, 1973, т. 47, № 2, с. 449—450.
26. *Киринцев А. Н., Ревин Г. Е.*— *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1969, № 4, вып. 2, с. 35—38.
27. *Slichter W. P., Kolb E. D.*— *Phys. Rev.*, 1953, vol. 90, N 5, p. 987—988.
28. *Владимиров В. Н.* *Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией.* М.: Металлургия, 1969. 296 с.
29. *Kozlowski M. J.*— *Phys. status solidi (b)*, 1969, vol. 31, N 1, p. K9 — K12.
30. *Соколов А. М., Офицеров А. А., Вакюков А. В.*— *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1975, т. 11, № 10, с. 1884—1885.
31. *Сафонов В. В., Гришко В. А., Ксензенко В. И.*— *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1975, т. 18, № 11, с. 1689—1691.
32. *Гурьянов А. Н., Еллиев Ю. Е.*— *Тр. по химии и хим. технол. (Горький)*, 1973, вып. 4 (35), с. 53—54.
33. *Конов А. С., Данов С. М., Самарина А. В., Матвеева М. Ф.*— Там же, с. 61—62.
34. *Пейзулаев Ш. И., Коновалов Э. Е., Кондратьева Л. И.*— *Физ. металлов и металлургия*, 1965, т. 19, № 5, с. 707—713.
35. *Владимиров В. Н.* *Оценка и расчет коэффициентов распределения при кристаллизационной очистке металлов и полупроводниковых материалов.* М.: Цветметинформация, 1967. 75 с.
36. *Киринцев А. Н.*— *Физ. металлов и металлургия*, 1967, т. 24, № 2, с. 283—288.
37. *Розин К. М., Крейнин О. Л., Шаскольская М. П.*— В кн.: *Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов.* М.: Наука, 1970, с. 80—88.
38. *Вахобов А. В.*— *Ж. физ. химии*, 1975, т. 49, № 1, с. 69—71.
39. *Перегертайло В. М., Григоренко Н. Ф.*— В кн.: *Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела.* Киев: Наукова думка, 1975, с. 69—71.
40. *Sharp R. M., Hellawell A.*— *J. Cryst. Growth*, 1971, vol. 8, N 1, p. 29—32.
41. *Edie D. D., Kirwan D. J.*— *Ind. Engng Chem. Fundament.*, 1973, vol. 12, N 1, p. 100—106.
42. *Лапин Н. В., Николаев Д. А., Малысов В. А., Жаворонков Н. М.*— *Теор. основы хим. технол.*, 1976, т. 10, № 4, с. 508—513.
43. *Cheng C. S., Irvin D. A., Kyle B. G.*— *Amer. Inst. Chem. Engrs J.*, 1967, vol. 13, N 4, p. 739—744.



44. *Hayakawa T., Matsuoka M., Satake K.*— *J. Chem. Engng Jap.*, 1973, vol. 6, N 4, p. 332—337.
45. *Ланин Н. В., Николаев Д. А., Малюсов В. А., Жаворонков Н. М.*— Теор. основы хим. технол., 1976, т. 10, № 1, с. 31—39.
46. *Vetter H., Hössler S., Schildknecht H.*— In: Symposium über Zonen-schmelzen und Kolonnenkristallisieren. Karlsruhe, 1963, S. 57—68.
47. *Вигдорович В. Н.*— В кн.: Сплавы цветных металлов. М.: Наука, 1972, с. 24—31.
48. *Вигдорович В. Н., Вольман А. Е., Курдюмов Г. М.* Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976. 200 с.
49. *Киреинцев А. Н., Исаенко Л. И., Исаенко В. А.* Распределение примеси при направленной кристаллизации. Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
50. *Бланк А. Б., Афанасиади Л. И., Золотовицкая Э. С.* и др.— *Ж. анализ. химии*, 1970, т. 25, № 12, с. 2291—2296.
51. *Росцупајло А., Hoffman P.*— *Nukleonika*, 1974, vol. 19, N 2, p. 95—113.
52. *Лейбулаев Ш. И., Коновалов Э. Е.*— *Тр./Физ.-энерг. ин-т*, 1974, с. 523—528.
53. *Gowt T. H.*— *Sepag. Sci.*, 1968, vol. 3, N 3, p. 313—317.
54. *Бученкова Т. С., Смоляк С. И., Курдюмов Г. М.*— *Ж. прикл. химии*, 1969, т. 42, № 2, с. 466—468.
55. *Киреинцев А. Н., Косяков В. И.*— *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1970, № 4, вып. 2, с. 135—140.
56. *Дарвайд Т. И., Вигдорович В. Н., Иорданская Н. А.*— *Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо*, 1961, № 3, с. 55—62.
57. *Курдюмов Г. М., Молочко В. А., Крепков П. И.*— *Хим. пром-сть*, 1965, № 3, с. 201—203.
58. *Гончаров Л. А., Ильин М. А., Рашевская Е. П.* и др.— *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1976, т. 12, № 1, с. 9—11.
59. *Schreiber G., Schubert R.*— *Z. phys. Chem.*, 1957, Bd. 206, N 1—2, S. 102—123.
60. *Киреинцев А. Н., Косяков В. И.*— *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1967, № 4, вып. 2, с. 35—44.
61. *Вольман А. Е., Курдюмов Г. М., Молочко В. А.*— *Теор. основы хим. технол.*, 1971, т. 5, № 4, с. 602—604.
62. *Курдюмов Г. М., Молочко В. А.*— В кн.: *Химия и химическая технология*. М.: МИТХТ, 1972, с. 419—420.
63. *Киреинцев А. Н., Селиванов И. М.*— *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1970, № 4, вып. 2, с. 57—61.
64. *Киреинцев А. Н., Косяков В. И., Алой А. С., Селиванов И. М.*— *Радио-химия*, 1972, т. 14, вып. 2, с. 296—302.
65. *Кабышева В. И.*— *Науч. тр./Новосибирск. ин-т инж. водн. трансп.*, 1972, вып. 85, с. 101—107.
66. *Lorenzini R. E., Neff F. S., Blair D. J.*— *Solid State Technol.*, 1974, vol. 17, N 2, p. 33—36.
67. *Гельперин Н. И., Носов Г. А.* Основы техники кристаллизации расплавов. М.: Химия, 1975. 351 с.
68. *Reuscroft P. J., McGhie A. R., Hillman E. E., Damiano V. V.*— *J. Cryst. Growth*, 1971, vol. 11, N 3, p. 355—357.
69. *Salthouse P. W., Sherwood J. N.*— *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1977, vol. 73, N 11, pt I, p. 1845—1847.
70. *Бурдуков Ю. М., Воронина Т. И., Емельяненко О. В., Лагунова Т. С.*— *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1965, т. 1, № 9, с. 1459—1461.
71. *Robertson D. S., Joung J. M.*— *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1975, vol. 8, N 5, p. 59—61.
72. *Йокобзава М., Тэрамото И.*— *Nat. Techn. Rept.*, 1962, vol. 8, N 5, p. 428—435; РЖХим, 1963, 14Б296.
73. *Hall R. N., Soltys T. J.*— *IEEE. Trans. Nuclear Sci.*, 1971, N 1, pt I, p. 160—165.

74. *McArdle B. J., Sherwood J. N., Damask A. C.*— J. Cryst. Growth, 1974, vol. 22, № 3, p. 193—200.
75. *Балбашов А. М., Коротун М. М.*— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, № 1, с. 222—224.
76. *Кузин И. А., Нечаев А. Ф., Плаченов Б. Т.* и др.— В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1976, вып. 1 (45), с. 42—44.
77. *Pfann W. G.*— J. Metals, 1952, vol. 4, N 7, p. 747—753; пер.: *Пфаны В.*— В кн.: Германий. М.: Изд-во иностр. лит., 1955, с. 92—106.
78. *Литман В. И., Масленников Б. М.*— Докл. АН СССР, 1949, т. 67, № 1, с. 93—95.
79. *Mullin J. V., Hulme K. F.*— J. Electron. Control, 1958, vol. 4, N 2, p. 170—174.
80. *Абрамов О. В., Теумин И. И., Филоменко В. А., Эскин Г. И.*— Акуст. ж., 1967, т. 13, № 2, с. 161—169.
81. *Кранулин В. В., Цоков И. С.*— Теор. основы хим. технол., 1968, т. 2, № 5, с. 720—726.
82. *Авраменко Н. В., Дугачева Г. М., Аникин А. Г.*— Ж. физ. химии, 1970, т. 44, № 2, с. 356—359.
83. *Iwano T., Yokota T., Owaia T.*— Nippon Kagaku Kaishi, 1972, N 10, p. 1783—1788; РЖХим, 1973, 9И159.
84. *Пильнева Н. А., Соловьев Б. А., Киргинцев А. Н.*— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, № 2, вып. 1, с. 109—112.
85. *Wang E. Y.*— J. Electrochem. Soc., 1974, vol. 121, N 12, p. 1671—1672.
86. *Yanlke P. J., Friedenberg F.*— Talanta, 1965, vol. 12, N 6, p. 617—624.
87. *Авраменко Н. В., Дугачева Г. М., Аникин А. Г.*— Вестн. МГУ. Химия, 1966, № 3, с. 56—60.
88. *Френкель М. Я., Ярошевский А. А.*— Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 2, с. 403—406.
89. *Петров Д. А.*— В кн.: Вопросы теории и исследования полупроводников и полупроводниковой металлургии. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 53—93.
90. *Молочко В. А., Курдюмов Г. М.*— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1967, вып. 30, с. 471.
91. *Киргинцев А. Н.*— Физ. металлов и металлостр., 1968, т. 26, вып. 1, с. 101—105.
92. *Щеголева В. Ф., Марина Л. И., Нашельский Ф. Я.*— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1974, т. 10, № 8, с. 1406—1408.
93. *Nojima H.*— J. Chem. Soc. Jap., Chem. Ind. Chem., 1974, N 9, p. 1800—1801; Экспресс-инф. ВИНТИ. Хим. и технол. неорг. веществ, 1975, № 11, с. 13—14.
94. *Joncich M. J., Batley D. R.*— Analyt. Chem., 1960, vol. 32, N 12, p. 1578—1581.
95. *Виздорович В. Н.*— Зав. лаб., 1965, т. 31, № 5, с. 568—572.
96. *Виздорович В. И., Вольпян А. Е., Курдюмов Г. М.*— Там же, 1969, т. 35, № 11, с. 1350—1356.
97. *Бриллиантов Н. А., Старостина Л. С., Федоров О. П.*— Кристаллография, 1961, т. 6, № 2, с. 261—264.
98. *Ильин Ю. Л., Сорокин В. С., Яськов Д. А.*— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1967, т. 3, № 10, с. 1936—1938.
99. *Кралева А. А., Жолтикова Т. В., Есин В. О., Саганова В. А.*— Физ. металлов и металлостр., 1968, т. 25, № 2, с. 333—340.
100. *Пичунов М. В., Шишков В. В., Ривкин М. Н.* и др.— Науч. тр./Научно-исслед. и проект. ин-т редкомет. пром-сти, 1972, т. 42, с. 98—105.
101. *Аверьянова В. П., Гулябург М. И., Миленин Э. С.* и др.— Там же, 1973, т. 46, с. 32—35.
102. *Digges T. G., Yaws C. L.*— J. Electrochem. Soc., 1974, vol. 121, N 9, p. 1222—1227.
103. *Kolkert W. J.*— J. Cryst. Growth, 1975, vol. 30, N 2, p. 213—219.

104. Pfann W. G., Theuerer H. C.— *Analyt. Chem.*, 1960, vol. 32, N 12, p. 1574—1578.
105. Wijk H. F. van, der Most P. F. van, Smit W. M.— *Analyt. chim. acta*, 1967, Bd. 38, N 1/2, S. 285—290.
106. Киргинцев А. Н., Пыльнева Н. А.— *Ж. аналит. химии*, 1968, т. 23, № 5, с. 661—664.
107. Кобрин В. Н., Крулик Г. Э., Уткин В. А.— *Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук*, 1974, № 12, вып. 5, с. 115—119.
108. Росзулајо А.— *Nukleonika*, 1974, vol. 19, N 2, p. 115—126.
109. Pfann W. G.— *Ind. Engng Chem. Fundament.*, 1969, vol. 8, N 2, p. 357—358.
110. Vast P., Lobry-Barreau D.— *Ann. chim.*, 1972, t. 7, N 1, p. 27—31.
111. Аникин А. Г., Дурачева Г. М., Преснякова В. М., Выкова С. П.— *Ж. физ. химии*, 1962, т. 36, № 9, с. 2074—2075.
112. Молоканов Ю. К., Чапалыгина Е. К.— *Пласт. массы*, 1965, № 5, с. 32—34.
113. Киргинцев А. Н., Пыльнева Н. А., Кудрин В. Д., Кудрина К. Н.— *Ж. физ. химии*, 1968, т. 42, № 4, с. 893—899.
114. Федоров Н. И., Молюсов М. В.— В кн.: *Кристаллизация*. Л.: Химия, 1970, с. 40—59.
115. Александров Б. Н., Удовиков В. И., Усенко Л. Е.— *Тр./Физ.-техн. ин-т низких температур АН УССР*, 1973, вып. 25, с. 85—89.
116. Aggarwal M. D., Raju Y., Verma J. K. D.— *Indian J. Technol.*, 1974, vol. 12, N 2, p. 75—76.
117. Lord N. W.— *J. Metals*, 1953, vol. 5, N 11, p. 1531—1533; пер.: Лорд Н.— В кн.: *Проблемы современной физики. Полупроводниковая электроника*. М.: Изд-во иностр. лит., 1955, т. 7, № 2, с. 9—15.
118. Reiss H.— *J. Metals*, 1954, vol. 6, N 9, p. 1053—1059; пер.: Рейсс Г.— В кн.: *Методы получения чистых металлов*. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 207—225.
119. Milliken K. S.— *J. Metals*, 1955, vol. 7, N 7, p. 838—840.
120. Крестовников А. Н., Розин К. М.— *Изв. вузов. Цвет. металлургия*, 1965, № 2, с. 105—112.
121. Мержанов И. А., Аникин А. Г.— *Ж. физ. химии*, 1968, т. 42, № 4, с. 1030—1032.
122. Вигдорович В. Н., Вольян А. Е.— *Теор. основы хим. технол.*, 1968, т. 2, № 2, с. 210—219.
123. Муниц И. Н.— Там же, 1969, т. 3, № 6, с. 924—925.
124. Херингтон Е. *Зонная плавка органических веществ*. М.: Мир, 1965, 260 с.
125. Graun I.— *Brit. J. Appl. Phys.*, 1957, vol. 8, N 11, p. 457—461; пер.: Браун И.— В кн.: *Зонная плавка*. М.: Металлургия, 1966, с. 20—31.
126. Davies L. W.— *Phil. Mag.*, 1958, vol. 3, p. 159—162; пер.: Дэвис Л.— В кн.: *Зонная плавка*. М.: Металлургия, 1966, с. 32—35.
127. Helfand E., Kornegay R. L.— *Physica*, 1964, vol. 30, N 8, p. 1481—1497.
128. Вигдорович В. Н., Вольян А. Е., Ферштер Л. М.— *Теор. основы хим. технол.*, 1969, т. 3, № 4, с. 529—535.
129. Киргинцев А. Н., Кудрин В. Д.— *Ж. физ. химии*, 1970, т. 44, № 6, с. 1415—1419.
130. Davies L. W.— *Trans. Amer. Inst. Met. Engrs*, 1958, vol. 212, N 6, p. 799—801.
131. Кочвалов Э. Е., Пейзулаев Ш. И., Емельянов В. П.— *Радиохимия*, 1967, т. 9, № 2, с. 215—221.
132. Розин К. М., Вигдорович В. Н., Крестовников А. Н.— *Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо*, 1961, № 6, с. 56—73.
133. Kennedy J. K.— *Trans. Amer. Inst. Met. Engrs*, 1964, vol. 230, N 1, p. 243—244.
134. Вигдорович В. Н.— *Теор. основы хим. технол.*, 1967, т. 1, № 2, с. 186—199.

135. Черномордин И. Ф., Крестовников А. Н., Виздорович В. Н.— Изв. вузов. Цвет. металлургия, 1968, № 1, с. 98—103.
136. Виздорович В. Н., Маричев В. В., Колеснев А. П.— В кн.: Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов. М.: Наука, 1970, с. 110—122.
137. Виздорович В. Н. Совершенствование зонной перекристаллизации. М.: Металлургия, 1974. 200 с.
138. Пат. 2739046 (США)/W. G. Pfann; РЖХим, 1957, 59789П.
139. Виздорович В. Н., Маричев В. В., Колеснев А. П.— Изв. АН СССР. Металлы, 1962, № 2, с. 75—83.
140. Hatchesek R. L.— Iron Age, 1954, vol. 173, N 10, p. 78.
141. Paule J., Sée P.— Compt. rend. Acad. sci., 1957, t. 44, 11, p. 1505—1507.
142. Brooks M. S.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1965, vol. 118, N 16, p. 618—632.
143. Крапухин В. В., Цоков И. С., Мамаев Ю. О.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1968, т. 4, № 10, с. 1794—1795.
144. Сахаров Б. А., Аверьянова В. П., Гиллабура М. И., Вольяни А. Е.— Цвет. металлы, 1970, № 7, с. 52—55.
145. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970. 336 с.
146. Кирзигцев А. Н., Горбачева И. И., Кожуховская Г. А.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1976, № 2, вып. 1, с. 137—140.
147. Курдюмов Г. М.— В кн.: Кристаллизация. Л.: Химия, 1970, с. 80—90.
148. Курдюмов Г. М., Вольяни А. Е.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 55—61.
149. Пат. 2540977 (США) / P. M. Arnold; Chem. Abstr., 1951, vol. 45, 3664g.
150. Пат. 2615793 (США) / J. A. Weedman; Chem. Abstr., 1953, vol. 47, 8 с.
151. Findlay R. A., McKay D. L.— Chem. Engng Progr. Symp. Ser., 1959, vol. 55, N 25, p. 163—179.
152. Schildknecht H.— Z. analyt. Chem., 1961, Bd. 181, S. 254—274.
153. Marwill S. J., Kolner S. J.— Chem. Engng Progr., 1963, vol. 59, N 2, p. 60—65.
154. Аникин А. Г., Румянцев М. Н.— Пласт. массы, 1966, № 1, с. 59—60.
155. Данов С. М., Казаматкина З. П., Вочкарев В. В.— Хим. пром-сть за рубежом, 1967, вып. 12 (60), с. 46—58.
156. Чикин Ю. А., Лутовицкий В. И.— Успехи химии, 1968, т. 37, № 9, с. 1712—1727.
157. Лозинченко Г. Д., Зыков Д. Д.— Хим. и нефт. машиностроение, 1971, № 8, с. 16—17.
158. Matz G.— Verfahrenstechnik, 1971, Bd. 5, N 12, S. 507—512.
159. Brodie J. A.— Mech. and Chem. Engng Trans. Inst. Engrs Austral., 1971, vol. 7, N 1, p. 37—44.
160. Arkenbout G. J., Kuijk A. van., Smit W. M.— TNO nieuws, 1972, bd. 27, N 12, s. 767—774.
161. Азлулов Н. Х., Зелеев И. А., Зуева М. В. и др.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 104—111.
162. А. с. 464317. Аппарат для разделения смесей противоточной кристаллизацией / Г. Г. Девятых, Н. Х. Азлулов, И. А. Зелеев, И. А. Фещенко. Оpubл. в Б.И., 1975, № 11.
163. Гурьянов А. Н. Влияние изменения размера кристаллов по высоте кристаллизационной колонны на ее разделительную способность: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1974.
164. Schildknecht H., Maas K.— Wärme, 1963, Bd. 69, N 4, S. 121—127.
165. Ciolan I.— Rev. chim., 1966, t. 17, N 2, p. 72—73.
166. Schildknecht H., Breiter J.— Chem.-Zeit. Chem. Appar., 1970, Bd. 94, N 3, S. 81—90.
167. Гельперик Н. И., Носов Г. А., Козловский А. И.— Уч. зап. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1971, т. 1, № 3, с. 247—251.
168. Гельперик Н. И., Носов Г. А., Обухова Н. А.— Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1975, т. 18, № 9, с. 1496—1498.

169. Крель Э. Руководство по лабораторной ректификации. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 631 с.
170. Аглиулов Н. Х., Зелле И. А., Степанов В. М., Десятых Г. Г.— Ж. физ. химии, 1971, т. 45, № 5, с. 1299—1300.
171. Аникин А. Г.— Докл. АН СССР, 1963, т. 151, № 5, с. 1139—1142.
172. Аникин А. Г.— Ж. физ. химии, 1963, т. 37, № 3, с. 717—719.
173. Аникин А. Г., Дугачева Г. М., Мержанов И. А.— В кн.: Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1968, т. 2, с. 172—195.
174. Powers J. E.— In: Symposium über Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren. Karlsruhe, 1963, S. 317—344.
175. Albertins R., Gates W. C., Powers J. E.— In: Fractional Solidification. N. Y., 1967, vol. 1, p. 343—367.
176. Yagi S., Inoue H., Sakamoto H.— Kagaku kogaku, 1963, vol. 27, N 6, p. 415—423.
177. Arkenbout G. J., Smit W. M.— Separ. Sci., 1968, vol. 3, N 6, p. 501—517.
178. Player M. R.— Ind. Engng Chem. Process Design and Develop., 1969, vol. 8, N 2, p. 210—217.
179. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М.: Мир, 1966, 567 с.
180. Sherwood J. N.— In: Surface and Defect Properties Solids. L., 1973, vol. 2, p. 250—268.
181. Ратнер А. М., Гегузин Я. Е.— Физ. металлов и металловед., 1962, т. 13, № 2, с. 214—218.
182. Мелихов И. В., Вукоич Ж.— Радиохимия, 1973, т. 15, № 4, с. 476—481.
183. Пантелеев В. А., Барышев Р. С.— Физ. твердого тела, 1974, т. 16, № 9, с. 2670—2673.
184. Десятых Г. Г.— Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 5, p. 957—961.
185. Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е., Турбанов М. Ф.— Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 5, с. 686—691.
186. Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е.— В кн.: Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов. М.: Наука, 1970, с. 17—23.
187. Десятых Г. Г., Дозоров В. А., Еллиев Ю. Е., Сибирякова Л. Л.— Теор. основы хим. технол., 1971, т. 5, № 5, с. 663—667.
188. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. М.: Госхимиздат, 1963. 635 с.
189. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М.: Наука, 1965. 608 с.
190. Десятых Г. Г., Аглиулов Н. Х., Фролов И. А.— Ж. физ. химии, 1959, т. 33, № 1, с. 161—164.
191. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Metallurgia, 1966. 195 с.
192. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
193. Jones E. D., Mukura H.— J. Phys. and Chem. Solids, 1978, vol. 39, N 1, p. 11—18.
194. Десятых Г. Г., Дозоров В. А., Сибирякова Л. Л.— Теор. основы хим. технол., 1972, т. 6, № 3, с. 380—382.
195. Десятых Г. Г., Турбанов М. Ф.— Ж. прикл. химии, 1968, т. 41, № 11, с. 2392—2398.
196. Десятых Г. Г., Умилиш В. А., Исаичева Л. В.— Там же, 1970, т. 43, № 4, с. 936—938.
197. Schildknecht H., Vetter H.— Angew. Chem., 1961, Bd. 73, N 17/18, S. 612—615.
198. Schildknecht H., Rössler S., Maas K.— Glas.-Instrum.-Techn., 1963, Bd. 7, N 6, S. 281—289.
199. Albertins R., Powers J. E.— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1969, vol. 15, N 4, p. 554—560.
200. Henry J. D., Powers J. E.— Ibid., 1970, vol. 16, N 6, p. 1055—1063.
201. Gates W. C., Powers J. E.— Ibid., p. 648—659.

202. *Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е., Гурьянов А. Н.*— Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 4, с. 917—919.
203. *Еллиев Ю. Е., Гурьянов А. Н.*— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 77—82.
204. *Кравченко В. М.*— Ж. прикл. химии, 1950, т. 23, № 3, с. 288—298.
205. *Schildknecht H., Breiter J.*— Chem.-Zeit. Chem. Appar., 1970, Bd. 94, N 1, S. 3—15.
206. *Крылов В. А.* Глубокая очистка треххлористого мышьяка методом противоточной кристаллизации из расплава: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1974.
207. *Родченков В. И.* Получение аммиака особой чистоты. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1977.
208. *Еллиев Ю. Е., Гурьянов А. Н., Десятых Г. Г.*— Теор. основы хим. технол., 1975, т. 9, № 5, с. 773—776.
209. *Воротынцев В. М., Еллиев Ю. Е.*— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1975, вып. 1(40), с. 8—10.
210. *Воротынцев В. М., Еллиев Ю. Е.*— Там же, с. 11—13.
211. *McKay D. L., Goard H. W.*— Chem. Engng Progr., 1965, vol. 61, N 11, p. 99—104.
212. *Bolsattis P.*— Chem. Engng Sci., 1969, vol. 24, N 12, p. 1813—1825.
213. *Meleško L. O.*— Krist. und Techn., 1971, Bd. 6, N 2, S. 169—174.
214. *Авдонин Н. А., Коляло И. Э.*— Уч. зап. Латв. ун-та, 1974, т. 216, с. 18—38.
215. *Лифшиц И. М., Слезов В. В.*— Ж. эксп. и теор. физики, 1958, т. 35, вып. 2, с. 479—492.
216. *Hillert M.*— Acta metallurg., 1965, Bd. 13, N 3, p. 227—238.
217. *Псарев В. И.*— Физ. металлов и металловед., 1966, т. 21, № 5, с. 750—755.
218. *Псарев В. И.*— Там же, 1968, т. 26, вып. 1, с. 120—128.
219. *Божко С. А., Самсонов Г. В.*— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1971, т. 7, № 1, с. 59—63.
220. *Александров Л. Н.*— В кн.: Процессы синтеза и роста кристаллов и пленок полупроводниковых материалов. Новосибирск: Наука, 1971, с. 175—182.
221. *Тодес О. М.*— Ж. физ. химии, 1946, т. 20, № 7, с. 629—644.
222. *Кориал С., Паркер Р.*— В кн.: Проблема роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 146—156.
223. *Whisler N. J., Kattamis T. Z.*— J. Cryst. Growth, 1972, vol. 15, N 1, p. 20—24.
224. *Huige N. J. J., Thijssen H. A. C.*— Ingenieur, 1972, Bd. 84, N 44, S. 48—51.
225. *Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е., Воротынцев В. М., Ширококов М. Я.*— Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 3, с. 624—627.
226. *Coombes C. J.*— J. Phys. F.: Met. Phys., 1972, vol. 2, N 3, p. 441—449.
227. *Воротынцев В. М.* Исследование укрупнения кристаллов в процессе глубокой очистки веществ методом противоточной кристаллизации из расплава: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1975.
228. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 375 с.
229. *Десятых Г. Г., Воротынцев В. М., Еллиев Ю. Е., Щеплягин Е. М.*— Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 2, с. 353—355.
230. *Десятых Г. Г., Воротынцев В. М., Еллиев Ю. Е.*— В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений. № 4. М.: Наука, 1975, с. 58—60.
231. *Десятых Г. Г., Воротынцев В. М., Еллиев Ю. Е., Щеплягин Е. М.*— Теор. основы хим. технол., 1976, т. 10, № 2, с. 302—304.
232. *Agkenbout G. J.*— Chem. Technol., 1976, vol. 6, № 9, p. 596—599.
233. *Еллиев Ю. Е., Воротынцев В. М.*— В кн.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1977, с. 47—54.

234. Пекович Л., Пибалк В. Л., Дьякова М. И., Петрова Т. М.— Ж. прикл. химии, 1971, т. 44, № 11, с. 2472—2477.
235. Иванюв Г. И., Доронин В. Н.— В кн.: Машины и аппараты химической технологии. Казань: КХТИ, 1973, с. 25—27.
236. Ширяев В. К., Сафонов М. С., Горшков В. И.— Ж. физ. химии, 1969, т. 43, № 6, с. 1603—1605.
237. Горшков В. И., Елифанова С. С., Сафонов М. С.— Там же, 1971, т. 45, № 3, с. 732—733.
238. Дозоров В. А.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 69—76.
239. Danckwerts P. V.— Chem. Engng Sci., 1953, vol. 2, N 1, p. 1—13.
240. Дильман В. В., Айзенбуд М. Е., Шульц Э. Э.— Хим. пром-сть, 1966, № 2, с. 43—51.
241. Милан-Томсон Л. М., Кожри Л. Дж. Четырехзначные математические таблицы. М.: Физматгиз, 1961. 245 с.
242. Levenspiel O., Smith W. K.— Chem. Engng Sci., 1957, vol. 6, N 4/5, p. 227—232.
243. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969. 621 с.
244. Laan E. T. van der.— Chem. Engng Sci., 1958, vol. 7, N 3, p. 187—191.
245. Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е., Щеплягин Е. М. и др.— Теор. основы хим. технол., 1977, т. 11, № 2, с. 193—198.
246. Timmermans J. Physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions. N. Y., 1959. 1259 p.
247. Коробинский В. И., Гребенникова С. С., Дубровская Д. П., Салунюв В. А.— Кокс и химия, 1969, № 2, с. 33—37.
248. White E. T.— Canad. J. Chem. Engng, 1963, vol. 41, N 3, p. 131—132.
249. Кафаров В. В., Арва П., Дорохов И. Н., Варгане Д.— Теор. основы хим. технол., 1971, т. 5, № 1, с. 23—33.
250. Костякян А. Е., Пибалк В. Л.— Там же, 1974, т. 8, № 1, с. 127—131.
251. Boyadzhiev L., Elenkov D., Kyuchukov G.— Изв. хим. Бълг. АН, 1975, т. 8, № 3, с. 485—492.
252. Miyachi T., Vermeulen T.— Ind. Engng Chem. Fundament., 1963, vol. 2, N 2, p. 113—126.
253. Furzer J. A., Ho G. E.— Chem. Engng Sci., 1979, vol. 25, N 8, p. 1297—1300.
254. Розен А. М., Мартынов Б. В., Рубежной Ю. Г., Барышев Е. Н.— Теор. основы хим. технол., 1970, т. 4, № 1, с. 73—81.
255. Woodburn E. T.— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1974, vol. 20, N 5, p. 1003—1009.
256. Sater V. E., Levenspiel O.— Ind. Engng Chem. Fundament., 1966, vol. 5, N 1, p. 86—92.
257. Chung S. E., Wen C. J.— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1968, vol. 14, N 6, p. 857—866.
258. Co P., Bibaud R.— Canad. J. Chem. Engng, 1961, vol. 49, N 6, p. 727—731.
259. Elenkov D., Kolev N.— Chem.-Ingr.-Techn., 1972, Bd. 44, № 13, S. 845—848.
260. Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е., Щеплягин Е. М.— Теор. основы хим. технол., 1977, т. 11, № 1, с. 130—133.
261. Sackman H., Sauerwald F.— Z. phys. Chem., 1950, Bd. 195A, N 4, S. 295—312.
262. Еллиев Ю. Е., Щеплягин Е. М., Дозоров В. А.— В кн.: Шестая всесоюзная конференция «Химреактор-6»: Тез. докл. Дзержинск: НИХП, 1977, с. 318—326.
263. Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов. М.: Metallurg-издат, 1960. 583 с.
264. Аликян А. Г., Дуаичева Г. М. Определение чистоты органических веществ. М.: Изд-во МГУ, 1973. 136 с.

265. Десятых Г. Г., Еллиев Ю. Е., Воробинцев В. М.— В кн.: Кристаллизация. М.: ИРЕА, 1976, вып. 2, с. 188—190.
266. Еллиев Ю. Е., Щеплягин Е. М.— В кн.: XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докладов и сообщений, № 5. М.: Наука, 1976, с. 91—92.
267. Малюсов В. А., Кузнецов В. В., Борисенко В. В.— Теор. основы хим. технол., 1968, т. 2, № 6, с. 933—935.
268. Еллиев Ю. Е., Щеплягин Е. М., Дозоров В. А.— В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978, с. 5—10.
269. Щеплягин Е. М. Влияние продольного перемешивания на глубину очистки веществ методом противоточной кристаллизации из расплава: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976.
270. Кафаров В. В., Марина Е. Н., Шестопалов В. В.— Хим. пром-сть, 1967, № 9, с. 66—69.
271. Rosen A. M., Krylov V. S.— Chem. Engng J., 1974, vol. 7, N 2, p. 85—97.
272. Карпачева С. М., Захаров Е. И., Кошкин В. Н.— В кн.: Разработка и применение пульсационной аппаратуры. М.: Атомиздат, 1974, с. 161—170.
273. Костякин А. Е., Лезочкина Л. А., Городецкий И. Я. и др.— Тр./Гос. научно-исслед. и проектн. ин-т азот. пром-сти и продуктов орган. синтеза, 1975, вып. 27, с. 69—79.
274. Нац М. В., Розенберг М. М.— Теор. основы хим. технол., 1975, т. 9, № 5, с. 670—677.
275. Азгулов Н. Х., Сергеев Е. И., Зотова В. М. и др.— Зав. лаб., 1976, т. 42, № 5, с. 559—560.
276. Аникин А. Г., Евсеев А. М., Мержанов И. А.— Вестн. МГУ. Химия, 1967, № 1, с. 14—17.
277. Мержанов И. А.— Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 5, с. 1317—1320.
278. Matz G.— Chem.-Ingr.-Techn., 1967, Bd. 39, № 5—6, S. 269—274.
279. Десятых Г. Г., Воробинцев В. М., Еллиев Ю. Е.— Теор. основы хим. технол., 1975, т. 9, № 4, с. 518—521.
280. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
281. McKay D. L., Dale G. H., Tabler D. C.— Chem. Engng Progr., 1966, vol. 62, N 11, p. 104—112.
282. Powers J. E.— Hydrocarbon Process., 1966, vol. 45, N 12, p. 97—102.
283. Chem. Engng, 1972, vol. 79, N 4, p. 40—42.
284. Chem Week, 1972, vol. 111, N 8, p. 25.
285. Butler P.— Process Engng, 1973, N 4 p. 92—93.
286. Filtr. et techn. sépar., 1975, N 4/5, p. 29; РЖХим, 1976, 13И144.
287. Chem. Engng, 1968, vol. 75, N 16, p. 64.
288. Малюсов В. А.— В кн.: Кристаллизация. М.: ИРЕА, 1976, вып. 2, с. 166—182.
289. Ciolan I., Cornilescu A.— Rev. chim., 1965, t. 16, N 2, p. 98—100.
290. Луговичкий В. И., Чикин Ю. А., Карпов В. Л.— Докл. СССР, 1967, т. 176, № 5, с. 1075—1077.
291. Betts W. D., Freeman J. W., McNeil D.— J. Appl. Chem., 1968, vol. 18, N 6, p. 180—187.
292. Inform. chim., 1969, N 75, p. 165—171.
293. Данилова Г. Г., Ефанова Л. Н., Макаренко В. Г., Блюм Г. Э.— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1970, вып. 22, с. 127—129.
294. Betts W. D., Girling G. W.— In: Progress in Separation and Purification. New York; London, 1971, vol. 4, p. 3—32.
295. Schildknecht H., Maas K., Kraus W.— Chem.-Ingr.-Techn., 1962, Bd. 34, N 10, S. 697—701.
296. Pouyet B.— Analyt. chim. acta, 1967, Bd. 38, N 1/2, S. 291—297.
297. Gouw T. H., Jentoft R. E.— Ibid., 1967, Bd. 39, N 3, S. 383—391.
298. Ammon R. von.— Chem.-Ingr.-Techn., 1967, Bd. 39, N 7, S. 428—432.
299. Ammon R. von.— Radiochim. acta, 1967, Bd. 8, N 8, S. 72—78.



300. Пат. 3697234 (США)/Ch. F. Bonila, V. F. Haskett, J. H. Martin; РЖХим, 1973, 16Л48П.
301. *Десятых Г. Г., Аглиулов Н. Х., Зелеев И. А., Зуева М. В.* — Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 6, с. 1280—1284.
302. *Николаева Л. Г., Аглиулов Н. Х.* — Там же, с. 1284—1287.
303. *Аглиулов Н. Х., Зелеев И. А., Фещенко И. А.* и др. — В кн.: Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты. М.: Наука, 1976, с. 33—46.
304. А. с. 554207 (СССР). Способ глубокой очистки аммиака/Г. Г. Десятых, А. Д. Зорин, И. А. Зелеев, В. И. Родченков. Оpubл. в Б. И. 1977, № 14.
305. *Гельперин Н. И., Носов Г. А., Козловский А. И.* — В кн.: Химия и химическая технология. М.: МИТХТ, 1972, с. 417—419.
306. А. с. 492299 (СССР). Способ получения веществ особой чистоты/В. Н. Антонов, Н. И. Гельперин, Л. Н. Филатов и др. Оpubл. в Б. И., 1975, № 43.
307. *Чурбанов М. Ф., Скрипачев И. В.* — В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1976, вып. 1 (45), с. 32—35.
308. *Горштейн Г. И.* — В кн.: Материалы Всесоюзного совещания по методам получения особо чистых веществ, 1965. М.: НИИТЭХим, 1967, с. 75—95.
309. *Маллин Д. У.* Кристаллизация. М.: Металлургия, 1965. 342 с.
310. *Матусевич Л. И.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
311. *Бэмфорд А. В.* Промышленная кристаллизация. М.: Химия, 1969. 239 с.
312. *Suetuna A.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, vol. 27, N 2, p. 102—104.
313. *Миронов Н. Н., Букин В. Ф.* — Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1959, вып. 3, с. 527—529.
314. *Theilgard L. J.* — Chem. Engng Progr., 1962, vol. 58, N 8, p. 68—71.
315. *Fröchen J., Lainé J., Allyot H., Gosse G.* — Inform. chim., 1973, N 118, p. 105—118.
316. *Niederborn I., Craiu V., Nicu I.* — Rev. chim., 1962, t. 13, N 11, p. 648—652.
317. *Кулик О. М., Бодан А. Н.* — Нефть и газ. пром-сть, 1970, № 6 (54), с. 43—44.
318. *Сальников В. С., Ефремов Г. И.* — В кн.: 22-я научная конференция Ярославского технологического института. Ярославль, 1971, с. 182—183.
319. Пат. 1253373 (Англия)/Y. Ichikawa, M. Tokashiki; РЖХим, 1972, 8Н153П.
320. Пат. 3679766 (США)/D. L. Kirrah, K. E. Murphy; РЖХим, 1973, 10Н123П.
321. Пат. 2102487 (ФРГ)/H. Jenkner, W. Büttgens; РЖХим, 1975, 22Н159П.
322. *Pachter A.* — Chimia, 1959, Bd. 13, N 5, S. 161—163.
323. *Liberek V., Ciarkowski J., Steporowska K.* et al. — Roczn. chem., 1972, vol. 46, N 6, 1157—1162.
324. *Рахимов Р. Р., Музутдинов Р. Х., Афонин К. П.* — В кн.: Достижения науки — нефтехимическим производствам. Уфа: Башкирск. фил. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, с. 107—110.
325. Пат. № 48-3832 (Япония)/Я. Фудзита, Х. Минамиба, Т. Моримото; Экспресс-инф. ВИНТИ. Пром. орг. синтез, 1974, № 4, с. 33—35.
326. А. с. 487061 (СССР). Способ очистки 1,10-декадикарбоновой кислоты/И. Я. Гордецкий, А. В. Заречнова, Е. Ф. Кузмичев, М. С. Корчуганова. Оpubл. в Б. И., 1975, № 37.
327. Пат. 1050312 (ФРГ)/H. Walenda; РЖХим, 1961, 4И116.
328. Пат. 2922701 (США)/J. D. Ratje; РЖХим, 1961, 12Л152.
329. Пат. 37359 (Япония)/И. Кобаяси, Х. Татэиси; РЖХим, 1973, 12Л46П.
330. *Petrescu M. R., Georgescu I.* — Rev. chim., 1973, t. 24, N 3, p. 173—174.

331. *Flory P. J.* — J. Chem. Phys., 1942, vol. 10, N 1, p. 54—61.
332. *Lastman R.* — Z. phys. Chem., 1960, Bd. 23, N 5/6, S. 313—323.
333. *Carbonnel L.* — Compt. rend. Acad. sci., 1964, t. 258, N 7, p. 2074—2077.
334. *Duncan J. A., Pado D. J.* — J. Chem. Educ., 1975, vol. 52, N 10, p. 666—668.
335. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, 592 с.
336. *Кузнецов В. Д.* Кристаллы и кристаллизация. М.: Гостехиздат, 1953, 412 с.
337. *Хамский Е. В.* Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967, 150 с.
338. *Ньюэлл Я.* Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1974, 150 с.
339. *Азумов Е. И.* Исследование пересыщенных водных растворов солей. Л.: Госхимиздат, 1960, 128 с.
340. *Сирота Н. Н.* — В кн.: Рост кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, т. 3, с. 211—213.
341. *Хамский Е. В., Подоверская Е. А., Фрейдин Б. М., Бикова А. Н., Седельникова Н. Д.* Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ. Л.: Наука, 1969, 135 с.
342. *Kashchiev D.* — Surface Sci., 1969, vol. 18, N 2, p. 293—297.
343. *Стрикленд-Констабл Р. Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971, 310 с.
344. *Kahlweit M.* — Z. phys. Chem., 1962, Bd. 34, N 1/4, S. 251—260.
345. *Matz G.* — Verfahrenstechnik, 1969, Bd. 3, N 5, S. 191—199.
346. *Хамский Е. В.* Пересыщенные растворы. Л.: Наука, 1975, 100 с.
347. *Timm D. C., Cooper T. R.* — Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1971, vol. 17, N 2, p. 285—288.
348. *Larson M. A., Wolf P. R.* — Chem. Engng Progr. Symp. Ser., 1971, vol. 67, N 110, p. 97—107.
349. *Blickle T., Halász S.* — Krist. und Techn., 1973, Bd. 8, N 6, S. 679—687.
350. *Прутковский А. С., Цитосви О. Б.* — Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, № 10, с. 2335—2336.
351. *Jantić S., Garside J.* — Chem. Engng Sci., 1975, vol. 30, N 10, p. 1299—1301.
352. *Матусевич Л. Н.* — Теор. основы хим. технол., 1968, т. 2, № 4, с. 491—504.
353. *Genck W. L., Larson M. A.* — Amer. Inst. Chem. Engrs Symp. Ser., 1972, vol. 68, N 121, p. 57—66.
354. *Данилов В. И.* Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: Изд-во АН СССР, 1956, 586 с.
355. *Шлык А. В., Горбачев С. В.* — Ж. физ. химии, 1955, т. 29, № 4, с. 607—614.
356. *Peters K.* — Mikrochim. acta, 1961, N 4, S. 550—554.
357. *Murthy M. S.* — Chem. Ind. Develop., 1975, vol. 9, N 2, p. 13—18.
358. *Glasner A.* — Isr. J. Chem., 1975, vol. 13, N 2, p. 73—80; РЖХим, 1976, 19Б973.
359. *Lastman R.* — Z. Kristallogr., 1961, Bd. 118, N 1/2, S. 13—26.
360. *Горбачев С. В., Шлык А. В.* — Ж. физ. химии, 1955, т. 29, № 5, с. 797—801.
361. *Doremus R. H.* — J. Phys. Chem., 1958, vol. 62, N 9, p. 1068—1075.
362. *Krueger G. C., Miller C. W.* — J. Chem. Phys., 1955, vol. 21, N 11, p. 2018—2023.
363. *Konak A. P.* — Chem. Engng Sci., 1974, vol. 29, N 7, p. 1537—1543.
364. *Bonnaema P.* — J. Cryst. Growth, 1974, vol. 26, N 1, p. 24—25.
365. *Anderson N. G., Dawson I. M.* — Proc. Roy. Soc. (London), 1955, vol. A228, N 1175, p. 539—548.
366. *Sakata S.* — J. Electronmicroscopy, 1960, vol. 8, N 1, p. 46—49; Chem. Abstr., 1962, vol. 56, N 12, 13633h.
367. *Серебряков Ю. А., Хамский Е. В.* — Кристаллография, 1970, т. 15, № 6, с. 1226—1228.

368. *Heibal J., Devrainne P.* — *Comp. rend. Acad. sci.*, 1962, t. 254, N 1, p. 116—118.
369. *Зубченко А. В.* — *Изв. вузов. Пищ. технол.*, 1967, № 3, с. 118—121.
370. *Lee F.-M., Stoops C. E., Lahti L. E.* — *J. Cryst. Growth*, 1976, vol. 32, N 3, p. 363—370.
371. *Наумов В. В., Сериков А. П.* — В кн.: *Физико-химические исследования в гидросталлургии цветных металлов*. Иркутск: Иркут. политехн. ин-т, 1975, с. 11—20.
372. *Söhnel O., Nývlt J.* — *Chem. prům.*, 1976, t. 26, N 3, p. 113—117.
373. *Dalby E. R., Gey W. A.* — *J. Phys. Chem.*, 1957, vol. 61, N 4, p. 507—509.
374. *McCartney E. R., Alexander A. E.* — *J. Colloid. Sci.*, 1958, vol. 13, N 4, p. 383—396.
375. *Беломстий А. В., Колина А. В., Павлова Г. Д.* — В кн.: *Кристаллизация и свойства кристаллов*. Новочеркасск: Политехн. ин-т им. С. Орджоникидзе, 1974, вып. 1, с. 54—59.
376. *Mullin J. W., Garside J.* — *Chem. Engng*, 1974, N 286, p. 402—404.
377. *Положенко Л. А., Пережунко Т. В., Жаровский И. В.* — *Теор. основы хим. технол.*, 1975, т. 9, № 6, с. 923—925.
378. *Clatworthy V., Rehmatalah S., Wahob A. B. A., Creasy D. E.* — *J. Appl. Chem. and Biotechnol.*, 1976, N 1, p. 30—36.
379. *Brandse W. P., Rosmalen G. M., Brouwer G.* — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, vol. 39, N 11, p. 2007—2010.
380. *Бакин Г.* *Рост кристаллов*. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 407 с.
381. *Kleber W., Steinike-Hartung V.* — *Z. Kristallogr.*, 1959, Bd. 111, N 3, S. 213—234.
382. *Строителев С. А.* — *Геология и геофизика*, 1961, № 6, с. 31—39.
383. *Касаткин А. П., Петров Т. Г., Трейбус Е. Б.* — *Кристаллография*, 1962, т. 7, № 6, с. 952—954.
384. *Гончаров А. И., Некрасов Ю. Д., Билшток Б. М.* — *Ж. прикл. химии*, 1975, т. 48, № 4, с. 741—744.
385. *Neels H.* — *Wiss. und Fortschr.*, 1976, Bd. 26, N 5, S. 226—232.
386. *Мокиевский В. А.* — *Кристаллография*, 1955, т. 4, № 1, с. 3—46.
387. *Кузьмин А. М.* — *Изв. СО АН СССР*, 1958, № 6, с. 10—25.
388. *Дьюлаи Э.* — В кн.: *Рост кристаллов*. М.: Изд-во АН СССР, 1961, т. 3, с. 98—103.
389. *Matz G.* — *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1955, Bd. 27, N 1, S. 18—22.
390. *Цедрик М. С., Яковенко В. Я., Малишевский В. Ф., Станкевич М. В.* — В кн.: *Кристаллизация жидкости*. Минск: Изд-во МВ, СС и ПО БССР, 1962, с. 49—52.
391. *Nývlt J.* — *Chem. Process. Engng*, 1969, vol. 50, N 6, p. 86—88.
392. *Романков П. Г., Рахмова Н. Б., Фролов В. Ф.* *Массообменные процессы химической технологии*. Л.: Химия, 1975. 333 с.
393. *Fasoli V., Napoli G.* — *Chem.-Ingr.-Techn.*, 1967, Bd. 39, N 7, S. 440—442.
394. *Randolph A. D.* — *Ind. Engng Chem. Fundament*, 1969, vol. 8, N 1, p. 58—63.
395. *Desai R. M., Rachov J. W., Timm D. C.* — *Amer. Inst. Chem. Engrs J.*, 1974, vol. 20, N 1, p. 43—50.
396. *Evans T. W., Sarofim A. F., Margolis G.* — *Ibid.*, с. 959—966.
397. *Басаргин Б. Н., Верховская З. Н., Сальников В. С., Куницкая И. Д.* — *Хим. пром-сть*, 1974, № 4, с. 299—300.
398. *Каретников Ю. П., Феделова Т. Ф.* — *Тр./Уральск. научно-исслед. хим. ин-т*, 1957, № 4, с. 42—49.
399. *Матусевич Л. Н.* — *Ж. прикл. химии*, 1959, т. 32, № 3, с. 536—542.
400. *Матусевич Л. Н.* — *Ж. неорг. химии*, 1961, т. 6, № 5, с. 1020—1027.
401. *Матусевич Л. Н.* — *Укр. хим. ж.*, 1963, т. 29, № 1, с. 7—11.
402. *Матусевич Л. Н.* — *Ж. прикл. химии*, 1962, т. 35, № 4, с. 735—738.

403. *Мелихов И. В., Музич Е. В., Пеклер А. М.*— Теор. основы хим. технол., 1973, т. 7, № 5, с. 670—675.
404. А. с. 396116 (СССР). Способ изогидрической кристаллизации растворов/Е. В. Михин, В. Д. Коржев, А. М. Пеклер и др. Оpubл. в Б. И., 1973, № 36.
405. *Schildknecht H., Schlegelmilch F.*— Chem.-Ingr.-Techn., 1963, Bd. 35, N 9, S. 637—640.
406. Пат. 279703 (Австралия)/J. L. Froscher, P. L. Smith, D. V. McIntire; РЖХим, 1970, 6И158П.
407. Пат. 3364690 (США)/L. V. Torobin; РЖХим, 1969, 10И313П.
408. Пат. 2703818 (США)/M. R. Cines; РЖХим, 1956, 44296П.
409. *Doede C. M.*— Industr. Chemist, 1962, vol. 38, N 451, p. 462—466.
410. *Gaussent P.*— Chim. ind., 1962, t. 88, N 3, p. 205—216.
411. *Коробинский В. И., Гребенникова С. С., Першин А. В.* и др.— Кокс и химия, 1967, № 4, с. 29—31.
412. *Sun Y.-C.*— Hydrocarbon Process., 1971, vol. 50, N 4, p. 159—160.
413. А. с. 434952 (СССР). Аппарат для получения кристаллов особо чистых веществ/С. А. Фетисова, Л. М. Малярова, Г. А. Анохина. Оpubл. в Б. И., 1974, № 25.
414. Пат. 3931305 (США)/J. A. Fisher; РЖХим, 1976, 21И185П.
415. *Rouse L. M., White E. A. D.*— J. Cryst. Growth, 1976, vol. 34, N 2, p. 173—176.
416. *Fischer R. B.*— Analyt. Chem., 1960, vol. 32, N 9, p. 1127—1130.
417. *Разумовский Л. А., Славченко Е. С., Шведов Ю. П.*— Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1973, т. 16, № 5, с. 783—788.
418. А. с. 394061 (СССР). Способ массовой кристаллизации из растворов/Ю. Л. Пономарев, Л. П. Шляпнотх, Л. Н. Реутович и др. Оpubл. в Б. И., 1973, № 34.
419. Пат. 2700664 (США)/J. A. Weedman, J. G. Huddleston; РЖХим, 1956, 20287П.
420. А. с. 311901 (СССР). Способ очистки 4,6-динитроизофталевой кислоты/Е. Л. Вулах, М. Н. Чернобровкина, В. М. Иванова, С. С. Гитис. Оpubл. в Б. И., 1971, № 25.
421. *Sanihanat C. J.*— Chem. Engng, 1966, vol. 73, N 12, p. 165—170.
422. *Панченко Г. М., Коротылева А. И.*— Химия и технол. топлив и масел, 1971, № 4, с. 11—13.
423. *Handl E. L., McCandless F. P.*— Ind. Engng Chem. Prod. Res. and Develop., 1973, vol. 12, N 2, p. 132—135.
424. *Горштейн Г. И., Кременская И. Н.*— Радиохимия, 1959, т. 1, № 5, с. 503—506.
425. *Горштейн Г. И., Тютюева Н. Н.*— Там же, 1963, т. 5, № 1, с. 11—22.
426. А. с. 149412 (СССР). Способ очистки медного купороса от примеси железа/Г. И. Горштейн, И. А. Кифарова. Оpubл. в Б. И., 1962, № 16.
427. *Хлопин В. Г.*— Докл. АН СССР, 1950, т. 71, № 5, с. 901—903.
428. *Бреслер С. Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гостехиздат, 1957. 550 с.
429. *Васильева Л. В., Горштейн Г. И., Молаишкова В. К.*— Ж. прикл. химии, 1971, т. 44, № 10, с. 2157—2161.
430. *Горштейн Г. И.*— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1971, вып. 33, с. 64—70.
431. *Фортулатов Н. С., Слобцов Л. Е.*— Укр. хим. ж., 1963, т. 29, № 3, с. 339—342.
432. *Фортулатов Н. С., Слобцов Л. Е.*— В кн.: Комплексная переработка полиметаллического сырья. М.: Металлургия, 1965, с. 360—364.
433. *Фортулатов Н. С., Слобцов Л. Е.*— Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 1, с. 87—94.
434. *Мелихов И. В., Меркулова М. С.* Сокристаллизация. М.: Химия, 1975. 280 с.
435. *Henderson L. M., Kracek F. C.*— J. Amer. Chem. Soc., 1927, vol. 49, N 3, p. 738—749.

436. Хлопин В. Г. Избранные труды. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1957. 372 с.
437. Гребенщикова В. И., Брызгалова Р. В.— Ж. неорг. химии, 1958, т. 3, № 1, с. 36—39.
438. Мелихов И. В.— Вестн. МГУ. Химия, 1965, № 2, с. 30—33.
439. Фортунатов Н. С., Фокина З. А.— В кн.: Аналитическая химия и экстракционные процессы. Киев: Наукова думка, 1970, с. 90—93.
440. Горштейн Г. И.— Радиохимия, 1971, т. 13, № 4, с. 485—493.
441. Кирагичев А. Н., Шавинский Б. М.— Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 8, с. 2092—2094.
442. Андреев Г. А.— Кристаллография, 1967, т. 12, № 1, с. 104—108.
443. Жмурова З. И., Хаимов-Мальков В. Я.— Там же, 1970, т. 15, № 1, с. 136—141.
444. Жаринев В. И., Коповалов Э. Е., Пейзулаев Ш. И.— Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 1, с. 184—187.
445. Бланк А. Б., Чепурная В. Г.— В кн.: Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1974, вып. 1 (10), с. 128—132.
446. Doegner H. A., Hoskins W. M.— J. Amer. Chem. Soc., 1925, vol. 47, N 3, p. 662—675.
447. Гребенщикова В. И., Брызгалова Р. В.— В кн.: Изотопы и излучения в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 218—223.
448. Kuryš M., Starčuk Z.— Z. phys. Chem., 1960, Bd. 25, N 5/6, S. 348—350.
449. Степин Б. Д., Плющев В. Е.— Ж. неорг. химии, 1961, т. 6, № 2, с. 462—468.
450. Горштейн Г. И., Тютюева Н. Н.— Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 7, с. 1497—1499.
451. Горштейн Г. И.— Тр./ВНИИ хим. реактивов, 1951, вып. 20, с. 44—63.
452. Горштейн Г. И.— Там же, с. 3—43.
453. Горштейн Г. И., Кифарова И. А.— Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, № 9, с. 1934—1940.
454. Кореньман И. М.— Ж. общ. химии, 1955, т. 25, № 13, с. 2399—2401.
455. Горштейн Г. И., Силантьева Н. И.— В кн.: Изотопы и излучения в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 203—210.
456. Горштейн Г. И.— Ж. прикл. химии, 1967, т. 40, № 11, с. 2458—2461.
457. Степин Б. Д., Горштейн Г. И., Блюм Г. З. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969. 480 с.
458. Меркулова М. С., Мелихов И. В.— В кн.: Изотопы и излучения в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 21—23.
459. Мелихов И. В., Цю Сяо-Си, Меркулова М. С.— Радиохимия, 1960, т. 2, № 2, с. 144—151.
460. Мелихов И. В., Вукович Ж.— Теор. основы хим. технол., 1972, т. 6, № 2, с. 163—168.
461. Gipson R. S.— Analyt. Chem., 1950, vol. 22, N 5, p. 628—636.
462. Горштейн Г. И.— Тр./ВНИИ хим. реактивов, 1951, вып. 20, с. 64—109.
463. Koziol K., Vandrowski J.— Chem stosow., 1967, wol. B4, N 4, s. 421—427.
464. Wells G. L., Makin A. C., Scarlett P.— Trans. Inst. Chem. Engrs., 1975, vol. 53, N 2, p. 136—142.
465. Кюри М. Радиоактивность. М.: Физматгиз, 1960. 516 с.
466. Сажин Н. П., Пепеляева Е. А.— В кн.: Исследования в области геологии, химии и металлургии. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 142—150.
467. Комиссарова Л. Н., Плющев В. Е.— Успехи химии, 1956, т. 25, № 10, 1197—1222.
468. Arsenie I., Leucă I.— Rev. roum. chim., 1970, t. 15, N 8, p. 1263—1273; РЖХим, 1971, 10Д10.
469. Пат. 3804598 (США)/D. V. Royle, H. L. Drown; РЖХим, 1975, 5Л66П.
470. Hatssinsky M., Gratot I., Veudon J.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, vol. 31, N 2, p. 341—348.

471. Пат. 3082211 (США)/R. M. Green; РЖХим, 1965, 15И157П.
472. Гельперин Н. И., Носов Г. А., Козловский А. И., Филиппов В. В.— Уч. зап. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1971, т. 1, № 3, с. 235—242.
473. Poulos A.— Ind. Engng Chem., 1961, vol. 53, N 12, p. 949—962.
474. Process Technol. Intern., 1972, vol. 17, N 10, p. 763.
475. Пат. 34839 (ГДР)/H. Domnign; РЖХим, 1966, 12И112П.
476. Пат. 1209996 (ФРГ)/W. Rudbach; РЖХим, 1968, 10И167П.
477. Пат. 1295516 (ФРГ)/M. Köbner, K. Stephan; РЖХим, 1970, 21И145П.
478. Пат. 3644103 (США)/C. Y. Yoon, R. E. Melson; РЖХим, 1973, 1И164П.
479. Пат. 392855 (США)/E. J. Lanch; РЖХим, 1976, 11И209П.
480. А. с. 131336 (СССР). Колонный кристаллизатор/Р. А. Родионов. Оpubл. в Б. И., 1960, № 17.
481. Пат. 3392539 (США)/E. S. Grimmitt; РЖХим, 1969, 19И183П.
482. Matz G.— In: Symposium über Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren. Karlsruhe, 1963, S. 345—372.
483. Девятых Г. Г., Умлин В. А., Боярин А. В.— Теор. основы хим. технол., 1969, т. 3, № 2, с. 225—229.
484. Владыко П. И., Фортунатов Н. С., Залесский В. В.— В кн.: Химическая промышленность Украины. Киев, 1970, вып. 3(51), с. 24—25.
485. Фортунатов Н. С., Садыков В. Г., Юркевич Ю. Н. и др.— В кн.: Химическая технология. Киев: Наукова думка, 1975, вып. 3(81), с. 8—9.
486. Аникин А. Г., Аникина Н. А., Пешкова В. М.— Вестн. МГУ. Химия, 1976, т. 17, № 2, с. 236—237.
487. Бояркин А. В.— В кн.: Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1976, вып. 1(45), с. 102—105.
488. Мурин А. Н., Лурье Б. Г. Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 100 с.
489. Бояркин А. В.— Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1975, вып. 1(40), с. 14—16.

## ГЛАВА 5

## МЕТОД ТЕРМОДИФФУЗИИ

Термодиффузия 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 водным растворам солей было открыто еще в середине прошлого века. Этим явлением объясняется также и обнаруженный в то же время термоэлектрический эффект в твердых телах, в частности в металлах, проявляющийся при наложении на них температурного поля. Возможность протекания термической диффузии в смесях газов вначале была предсказана теоретически (1911 г.), а затем подтверждена и экспериментально (1917 г.) [1—3].

Хотя метод термодиффузии до настоящего времени и не нашел столь широкого применения, как дистилляционные и кристаллизационные методы, тем не менее он используется в качестве одного из эффективных методов разделения изотопов, преимущественно

в газовой фазе [2—10]. С его помощью получены также хорошие результаты по разделению неизотопных смесей [3, 11—16]. В последнее время проявляется все больший интерес к жидкостной термодиффузии с целью использования ее для очистки органических растворителей [17—25].

Рассмотрим основные положения теории термодиффузионного разделения.

## § 1. ТЕРМОДИФФУЗИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

### 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. 71). Пусть эта система заполнена смесью двух газов (основное вещество и примесь). Так как между сосудами имеет место разность температур, то это вызывает термическую

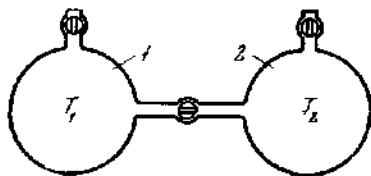


РИС. 71. Схема термодиффузионной установки, свободной от конвекции ( $T_2 > T_1$ )

диффузию газов, скорость которой выражается следующим уравнением [1]:

$$L_T = -\rho (D_T/T) \text{grad } (T) = -\rho D_T \partial \ln T / \partial z, \quad (5.1)$$

в котором  $L_T$  — скорость термической диффузии примеси, т. е. количество примеси, переносимое через единицу сечения соединительной трубки в единицу времени;  $T$  — температура, К;  $z$  — координата вдоль соединительной трубки;  $D_T$  — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом термодиффузии;  $\rho$  — 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 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

$$L_D = -\rho D_2 \text{grad}(x) = -\rho D_2 \frac{\partial x}{\partial z}, \quad (5.2)$$

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 (5.1) и (5.2) следует, что

$$D_2 dx = D_T d \ln T. \quad (5.3)$$

Коэффициент термодиффузии связан с коэффициентом молекулярной диффузии через величину термодиффузионного отношения  $k_T$  [1—3]:

$$k_T = D_T/D_2 = \alpha_T x(1-x), \quad (5.4)$$

где  $\alpha_T$  — постоянная термодиффузии, которую в первом приближении можно считать не зависящей от концентрации и температуры. Из выражения (5.4) для рассматриваемого случая небольших концентраций примеси имеем

$$D_T = D_2 \alpha_T x. \quad (5.5)$$

Так как  $d \ln T = dT/T$ , то с учетом этого соотношения и выражения (5.5) из уравнения (5.3) следует

$$dx/x = \alpha_T dT/T. \quad (5.6)$$

Интегрируя уравнение (5.6) при граничных условиях  $x = x_1$  при  $T = T_1$ ,  $x = x_2$  при  $T = T_2$  получим

$$x_2/x_1 = \exp[\alpha_T \ln(T_2/T_1)] \quad (5.7)$$

или

$$q = (T_2/T_1)^{\alpha_T}, \quad (5.8)$$

где  $q = x_2/x_1$  — коэффициент разделения<sup>1</sup>.

## 2. ПОСТОЯННАЯ ТЕРМОДИФфуЗИИ

Из соотношения (5.8) следует, что коэффициент разделения при термодиффузии без конвекции нетрудно оценить, если известна постоянная термодиффузии  $\alpha_T$  (термодиффузионный фактор), зависящая от природы компонентов смеси. С некоторым приближением величина  $\alpha_T$  может быть найдена расчетным путем исходя из положений молекулярной теории смеси газов с наложенным на эту смесь температурным градиентом. Для проведения со-

<sup>1</sup> В работах по термодиффузионному разделению через  $\alpha_T$  (или  $\alpha$ ) обозначается постоянная термодиффузии, поэтому коэффициент разделения обозначается другой буквой, обычно буквой  $q$ .



ответствующих расчетов требуется знание характера молекулярного взаимодействия в заданной газовой смеси, которым определяются и такие свойства газов, как вязкость, теплопроводность, диффузия. Вследствие этого теоретическое вычисление постоянной термодиффузии возможно лишь при использовании той или иной модели, иллюстрирующей закон межмолекулярного взаимодействия. Выбор модели определяется требуемой точностью оценки величины  $\alpha_T$  и связанными с ней расчетными трудностями, обусловленными видом принятого в модели выражения для силы взаимодействия между молекулами. При этом соответствующие вычисления существенно упрощаются для смесей изотопов. В расчетах наиболее часто используются следующие модели.

**Модель твердых упругих шаров.** В этой модели молекулы представляются в виде твердых шаров диаметром  $\sigma_1$  (молекулы основного вещества) и  $\sigma_2$  (молекулы примесного вещества). Принимается, что взаимное притяжение и отталкивание между такими молекулами отсутствуют. Упругое отталкивание происходит лишь при непосредственном столкновении молекул, что дает представление о проявляющихся при этом сильных короткодействующих силах отталкивания. Следовательно, для этой модели можно записать, что

$$f_M(r) \simeq 1/r^\infty, \quad (5.9)$$

где  $f_M(r)$  — сила взаимодействия между двумя молекулами, центры которых находятся на расстоянии  $r$ . В этом случае, если принять, что  $\sigma_1 \simeq \sigma_2$ , что характерно для изотопных молекул, выражение для постоянной термодиффузии имеет вид [1, 2]

$$\alpha_T \simeq \frac{105}{118} \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}, \quad (5.10)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — относительные молекулярные массы разделяемых веществ.

Модель твердых шаров (сфер) является наиболее приближенной из всех используемых в расчетах моделей и в реальных случаях, по-видимому, применима лишь для описания свойств газов при достаточно высоких температурах, когда взаимное притяжение молекул действительно становится несущественным.

**Модель точечных центров отталкивания (инверсионная модель).** По этой модели молекулы отождествляются с точечными центрами сил отталкивания. Здесь, как и в предыдущей модели, взаимным притяжением молекул пренебрегают, но учитывают их взаимное отталкивание, описываемое соотношением

$$f_M(r) \simeq 1/r^\nu. \quad (5.11)$$

Показатель  $\nu$  в соотношении (5.11) представляет собой некоторое положительное число и является мерой «сжимаемости» молекул. Действительно, как можно видеть, при  $\nu \rightarrow \infty$  инверсионная мо-

дель переходит в модель твердых шаров. Таким образом, при больших значениях  $\nu$  будем иметь дело с «жесткими» молекулами, а при малых значениях  $\nu$  — с «мягкими» молекулами. Исходя из данной модели в работе [2] получено следующее выражение для  $\alpha_T$ :

$$\alpha_T = \frac{105}{118} \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_2} \frac{\nu - 5}{\nu - 1} f(\nu), \quad (5.12)$$

где  $f(\nu)$  — функция, сложным образом зависящая от  $\nu$ . Величина  $\nu$  может быть определена исходя из данных о тех или иных свойствах газовой смеси, таких, как вязкость, теплопроводность, диффузия, с применением для описания этих свойств рассматриваемой инверсионной модели. Для этой цели обычно используют температурную зависимость коэффициента вязкости. Так, еще Дж. Релеем в 1900 г. [2] было установлено, что эта зависимость для газов имеет вид

$$\eta \approx T^n, \quad (5.13)$$

где  $\eta$  — коэффициент вязкости;  $n$  — некоторое положительное число. С другой стороны, из молекулярно-кинетической теории газов следует [26], что для молекул, взаимодействие которых описывается инверсионной моделью,

$$\eta \approx \sqrt{T} T^{2/(\nu-1)}. \quad (5.14)$$

Сопоставляя (5.13) и (5.14), получим, что

$$n = (\nu + 3)/2 (\nu - 1) \quad (5.15)$$

или

$$\nu = (2n + 3)/(2n - 1). \quad (5.16)$$

Отсюда, определяя  $n$  из графика экспериментальной зависимости (5.13), для удобства записанной в логарифмической форме  $\ln \eta \approx \approx \lg T$ , с помощью соотношения (5.16) находим величину  $\nu$ . Как показали такие определения [27], для большинства газов значения  $\nu$  лежат примерно в интервале 9—15, т. е. модель твердых упругих шаров, для которой  $\nu \rightarrow \infty$ , в целом не отвечает реальной действительности. Для ряда газов значения  $\nu$  оказываются или меньше 9, или больше 15. Для удобства расчетов по формуле (5.12) входящая в нее функция  $f(\nu)$  протабулирована [2]: для значений  $\nu$ , изменяющихся от 3 до  $\infty$ , функция  $f(\nu)$  изменяется от 0,807 до 1, т. е. незначительно. Таким образом, величина  $\alpha_T$ , рассчитываемая по формуле (5.12), в основном определяется относительными молекулярными массами компонентов разделяемой смеси и множителем  $(\nu - 5)/(\nu - 1)$ . Легко видеть, что при  $\nu = 5$   $\alpha_T = 0$ , откуда следует, что в смесях газов, для которых  $f_M(r) \approx 1/r^5$ , явление термодиффузии не должно наблюдаться. Этим и объясняется столь категорический вывод Максвелла о

принципиальной невозможности протекания термической диффузии в газах вообще, им был рассмотрен именно случай с  $\nu = 5$  [3].

Как следует из формулы (5.12), при  $\nu < 5$  величина  $\alpha_T$  становится отрицательной (возможность изменения знака  $\alpha_T$  и объясняет термин «инверсионная модель»). Это означает, что обеднение газовой смеси примесью в указанном случае происходит в противоположной температурной зоне, т. е., если  $\nu > 5$ , обеднение примесью газовой смеси должно происходить в зоне с более высокой температурой. При  $\nu < 5$  обеднение примесью будет происходить в зоне с более низкой температурой.

Следует заметить, что результаты расчета  $\alpha_T$  с использованием инверсионной модели, так же как и при использовании модели твердых упругих шаров, все же обычно заметно отличаются от результатов соответствующих экспериментальных определений. Это вынуждает исследователей прибегать к другим, более сложным моделям, учитывающим и взаимное отталкивание и притяжение молекул.

**Модель Леннард-Джонса.** Из известных в литературе моделей, предложенных для описания межмолекулярного взаимодействия, наиболее часто используется модель, в которой постулируется, что сила притяжения между молекулами, как и сила их взаимного отталкивания, описывается степенной зависимостью. Следовательно, результирующую силу межмолекулярного взаимодействия в этом случае можно выразить с помощью соотношения

$$f_M(r) = ar^{-\nu_a} - br^{-\nu_b}, \quad (5.17)$$

где постоянные  $a$  и  $\nu_a$  относятся к силе отталкивания, постоянные  $b$  и  $\nu_b$  — к силе притяжения.

Соотношение вида (5.17) с  $\nu_b = 3$  и произвольным  $\nu_a$ , но при условии, что  $\nu_a > 3$ , впервые было использовано в работе [28] для объяснения температурной зависимости вязкости газов. Позднее было найдено, что чаще лучшее согласие с опытом дают результаты расчета с  $\nu_a = 13$  и  $\nu_b = 7$ , в частности при исследовании различных свойств газов, состоящих из неполярных молекул [27]. В соответствующих расчетах обычно используют выражение для так называемого потенциала межмолекулярного взаимодействия, вид которого определяется исходя из той или иной принятой модели. Значение потенциала взаимодействия при этом входит в сложные интегральные соотношения, характеризующие движение молекул и их отклонения при столкновении (интегралы столкновения). Эти соотношения, в свою очередь, позволяют выразить в общем виде зависимость  $\alpha_T$  от свойств исследуемой системы, ее состава, температуры и т. д. [26, 27].

Применительно к бинарной системе выражение для потенциала межмолекулярного взаимодействия в рамках рассматриваемой модели при  $\nu_a = 13$  и  $\nu_b = 7$  приводится к виду [27]

$$\Phi_{1,2}(r) = 4\epsilon_{1,2} \left[ (\sigma_{1,2}/r)^{12} - (\sigma_{1,2}/r)^6 \right], \quad (5.18)$$

где  $\phi_{1,2}(r)$  — потенциальная энергия парного взаимодействия молекул первого и второго компонентов смеси;  $\epsilon_{1,2}$  — минимальное значение потенциальной энергии взаимодействия указанных молекул (глубина потенциальной ямы);  $\sigma_{1,2}$  — диаметр столкновения, т. е. расстояние между молекулами, при котором энергия их взаимодействия равна нулю (эквивалентно эффективному диаметру молекулы). Потенциал взаимодействия, определяемый зависимостью (5.18), в литературе обозначается как потенциал (12—6) Леннард-Джонса [28], а модель взаимного межмолекулярного отталкивания и притяжения, характеризуемая соотношением (5.17) с  $v_a = 13$  и  $v_b = 7$ , получила название модели Леннард-Джонса.

Вычисление  $\alpha_T$  с использованием зависимости (5.18) представляет собой громоздкую процедуру, которая, правда, несколько облегчается использованием протабулированных значений интегралов столкновения [29—32]. Как можно видеть, при этом необходимо знать величины  $\epsilon_{1,2}$  и  $\sigma_{1,2}$ , которые могут быть определены на основании экспериментальных данных о свойствах интересующей газовой смеси или составляющих ее компонентов. Для этой цели, как и при определении  $\nu$  в инверсионной модели, удобно пользоваться данными о температурной зависимости коэффициента вязкости. Методики таких определений изложены в работах [27, 33—35]. При этом если указанные постоянные для каждого компонента смеси известны, то для бинарных смесей этих газов значения  $\epsilon_{1,2}$  и  $\sigma_{1,2}$  можно найти с помощью комбинационных правил [27]:

$$\epsilon_{1,2} = \sqrt{\epsilon_{1,1}\epsilon_{2,2}}, \quad \sigma_{1,2} = (\sigma_{1,1} + \sigma_{2,2})/2, \quad (5.19)$$

где  $\epsilon_{1,1}$  и  $\sigma_{1,1}$  относятся к молекулам одного компонента, а  $\epsilon_{2,2}$  и  $\sigma_{2,2}$  — к молекулам второго компонента.

Для расчета  $\alpha_T$  (или  $k_T$ ) используются и другие выражения для потенциальной функции [36—42], причем в ряде случаев они дают лучшее согласие с опытом, чем потенциал (12—6) Леннард-Джонса. В целом, как показано в работах [43—49], результаты вычислений  $\alpha_T$  по сложным моделям все же не дают достаточно хорошего соответствия с экспериментом, особенно для многоатомных газов. Вследствие этого на практике обычно приходится прибегать к экспериментальному определению этой величины.

Для экспериментального определения постоянной термодиффузии  $\alpha_T$  используется несколько способов [3, 50]. Наибольшее распространение получил метод двух сосудов (двухбаллонный метод) [51—56], суть которого легко поясняет рис. 71. После установления в системе равновесия, что определяется из предварительных опытов или на основании теоретической оценки [3, 57], из первого и второго сосудов отбирают пробы смеси газов и анализируют их состав. По результатам анализа с помощью уравнения (5.8) определяется  $\alpha_T$ .

Следует напомнить, что при выводе этого уравнения принималось, что  $\alpha_T$  от содержания компонентов в смеси и от температуры последней не зависит. Опыт показывает, что в общем случае  $\alpha_T$  зависит от указанных параметров [58—63]; это предсказывается и теорией. Но если концентрационную зависимость  $\alpha_T$  для рассматриваемой задачи разделения смеси газов с малым содержанием одного из компонентов во внимание можно не принимать, то изменение  $\alpha_T$  с температурой может быть весьма существенным, особенно при большом различии величин  $T_1$  и  $T_2$ , с чем приходится сталкиваться, когда требуется достичь относительно большой величины  $q$ .

В общем виде температурная зависимость  $\alpha_T$  может быть охарактеризована эмпирическим уравнением [58]

$$\alpha_T = A - B/T, \quad (5.20)$$

где  $A$  и  $B$  — константы. Но при определении постоянной термодиффузии рассматриваемым методом двух сосудов мы имеем дело не с какой-то конкретной температурой  $T$ , а с интервалом температур  $T_1 - T_2$ . Здесь возникает вопрос, к какой температуре следует отнести определяемую экспериментально величину  $\alpha_T$ . Часто ее относят к средней температуре  $\bar{T} = 1/2 (T_1 + T_2)$ , а иногда к  $\bar{T} = \sqrt{T_1 T_2}$  [59]. В опытах по определению  $\alpha_T$  методом диффузионного термоэффекта [64] было показано, что такие приближения весьма грубы. Лучшее приближение можно получить, если исходить из факта, что определяемая методом двух сосудов величина постоянной термодиффузии является средней величиной  $\bar{\alpha}_T$  в температурной области между  $T_1$  и  $T_2$ . С учетом этого можно записать, что

$$\bar{\alpha}_T = A - B/T, \quad (5.21)$$

где  $\bar{T}$  — некоторая средняя температура в интервале температур  $T_1 - T_2$ . Таким образом, определяемая в опыте величина  $\bar{\alpha}_T$  отождествляется здесь с действительной величиной  $\alpha_T$  при средней температуре  $\bar{T}$ , находящейся в интервале  $T_1 - T_2$ . Значение  $\bar{T}$  трудно выразить через значения  $T_1$  и  $T_2$  исходя из соотношений (5.6) и (5.20), (5.21). С учетом того, что постоянная термодиффузии является функцией температуры, интегрирование уравнения (5.6) дает

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_T \frac{dT}{T}. \quad (5.22)$$

Но, с другой стороны, пользуясь понятием среднего значения постоянной термодиффузии  $\bar{\alpha}_T$  в интервале температур  $T_1 - T_2$ , из (5.22) имеем

$$\ln (x_2/x_1) = \bar{\alpha}_T \ln (T_2/T_1). \quad (5.23)$$

Сочетанием выражений (5.22) и (5.23) получим

$$\bar{\alpha}_T = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_T \frac{dT}{T} \left/ \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \right. \quad (5.24)$$

Подставляя уравнение (5.20) в соотношение (5.24), после интегрирования будем иметь

$$\bar{\alpha}_T = A - B \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2 \ln(T_2/T_1)} \quad (5.25)$$

Из сравнения (5.25) с (5.24) следует, что

$$\bar{T} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5.26)$$

Взаимосвязь (5.26) между  $\bar{T}$  и  $T_1$ ,  $T_2$  впервые была получена в 1940 г. Г. Броуном [58], который показал, что она лучше согласуется с опытом при определении постоянной термодиффузии, чем выражение  $\bar{T} = 1/2 (T_1 + T_2)$ .

Вообще говоря, для определения коэффициента разделения, а следовательно, и постоянной термодиффузии методом двух сосудов достаточно знать концентрацию примеси лишь в одном из сосудов при установлении в системе равновесия, если известно содержание примеси  $x_0$  в исходной смеси газов. Это нетрудно показать исходя из условия равенства скоростей массообмена в рассматриваемом процессе термодиффузии, согласно которому число молей примеси, переносимых в какой-то один из сосудов, равно числу молей основного вещества, переносимого в другой сосуд: суммарное число молей газа  $N_1$  в сосуде 1 и  $N_2$  в сосуде 2 при этом будет постоянным. Тогда, пренебрегая количеством газа в соединительной трубке по сравнению с количеством газа в сосудах 1 и 2, можно записать, что

$$N_1 x_0 + N_2 x_0 = N_1 x_1 + N_2 x_2 \quad (5.27)$$

Если теперь принять, что рассматриваемая смесь газов близка по свойствам к идеальному газу, то, обозначая через  $V_1$  и  $V_2$  объемы сосудов 1 и 2 соответственно, из выражения (5.27) после некоторых преобразований получим

$$q = 1 + \left( \frac{x_0}{x_1} - 1 \right) \left( 1 + \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} \right), \quad (5.28)$$

когда определение концентрации примеси производится в пробе, отбираемой из первого сосуда, или

$$\frac{1}{q} = 1 + \left( \frac{x_0}{x_2} - 1 \right) \left( 1 + \frac{V_2 T_1}{V_1 T_2} \right), \quad (5.29)$$

когда определение концентрации примеси производится в пробе, отобранной из второго сосуда.

Если достигаемый в опыте эффект разделения незначителен, то для повышения точности определения коэффициента разделения, а следовательно, и постоянной термодиффузии прибегают к приему многократного повторения процесса. С этой целью после установления в системе равновесия газ из одного сосуда откачивают и снова добиваются равновесия в системе (соответственно сначала при закрытом кране, а затем при открытом кране на соединительной трубке). Далее газ из указанного сосуда вновь откачивают и т. д., в результате оставшийся газ существенно обогащается одним из компонентов. Разумеется, после каждой такой операции общее давление газа в системе будет уменьшаться. Однако, полагая, что коэффициент разделения от давления независит (по крайней мере при давлениях ниже 1—2 атм [3, 65]), нетрудно показать, что, например, когда газ откачивается из сосуда 2, по завершении первой операции будем иметь

$$q = 1 + \left( \frac{x_1}{x_{1(1)}} - 1 \right) \left( 1 + \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} \right), \quad (5.30)$$

где  $x_{1(1)}$  — концентрация примеси в сосуде 1 при установлении в системе вторичного равновесия. Подставляя значение  $x_1$  из (5.28) в (5.30), получим

$$x_{1(1)} = x_0 \left( \frac{1 + V_1 T_2 / V_2 T_1}{q + V_1 T_2 / V_2 T_1} \right)^2. \quad (5.31)$$

Соответственно после  $n$ -й операции (не считая операции по предварительной откачке системы и загрузке исходной смеси)

$$x_{1(n)} = x_0 \left( \frac{1 + V_1 T_2 / V_2 T_1}{q + V_1 T_2 / V_2 T_1} \right)^{n+1}, \quad (5.32)$$

откуда

$$q = \frac{1 + (V_1 T_2 / V_2 T_1) [1 - (x_{1(n)} / x_0)^{1/(n+1)}]}{(x_{1(n)} / x_0)^{1/(n+1)}}, \quad (5.33)$$

где  $x_{1(n)}$  — концентрация примеси в сосуде 1 после  $n$ -й операции.

Весьма интересным является то, что процесс термодиффузии в парах органических веществ является более эффективным [66—71], чем процесс термодиффузии в газах. Определенные в указанных работах с помощью рассмотренного двухбаллонного метода значения  $\alpha_T$  для исследованных бинарных смесей органических веществ оказались на 1—2 порядка выше, чем обычные значения  $\alpha_T$  для смесей газов. Одна из причин этого различия, по-видимому, заключается в пространственном строении молекул, которые в паровой фазе могут существовать в виде ассоциатов [67, 69]. Но даже с учетом этого, как считают авторы работы [67], полученные значения  $\alpha_T$  являются аномально высокими и трудно объяснимыми. Причем если для смесей газов значения  $\alpha_T$ , как показывает опыт, по абсолютной величине всегда меньше единицы, то для смесей па-

ров значения  $\alpha_T$  по абсолютной величине могут быть и больше, и меньше единицы.

Например, для системы хлороформ—четырёххлористый углерод значения  $\alpha_T$  в зависимости от состава паровой смеси меняются в интервале  $-7,0 \div +18$  (знак при  $\alpha_T$  характеризует направление переноса интересующего компонента). Такие большие значения  $\alpha_T$  дают возможность использовать термодиффузию в качестве эффективного метода глубокой очистки органических растворителей, в частности, от примесей, образующих с растворителем азеотропную смесь [70].

## § 2. ТЕРМОДИФфуЗИОННЫЕ КОЛОННЫ

Разделение смеси, достигаемое за счет непосредственного использования однократной термодиффузии, обычно очень мало, поэтому величины  $q$  всегда близки к единице. Этим и объясняется тот факт, что термодиффузионный метод разделения смесей по существу не находил практического применения до тех пор, пока для умножения эффекта разделения не был применен принцип противотока [72]. Суть противоточного варианта термодиффузионного метода, осуществляемого в вертикальных аппаратах — *термодиффузионных колоннах*, можно пояснить с помощью схемы, представленной на рис. 72. 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 позволяет многократно умножить термодиффузионный эффект разделения, имеющий 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.

### 1. ТИПЫ ТЕРМОДИФфуЗИОННЫХ КОЛОНН

Термодиффузионные колонны конструктивно обычно 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.** Принципиальная схема конструкции одной из таких колонн [5] приведена на рис. 73. Колонна представляет собой закрытую с обоих концов вертикальную трубку



1 (обычно стеклянную), окруженную холодильником, по которому циркулирует хладагент (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 в верх трубки, а вдоль стенки трубки движется вниз 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 направлении. 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. К. Клузусу и Г. Диккелю [72] впервые удалось применить принцип противотока к термодиффузионному разделению смесей водорода и углекислого газа, гелия и брома для концентрирования кислорода в воздухе, тяжелого изотопа  $^{22}\text{Ne}$  в обычном неоне, изотопа  $^{37}\text{Cl}$  в хлористом водороде. В последующих опытах [2, 3], используя систему колонн общей длиной около 36 м, авторы достигли очень хорошего разделения  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  и  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  друг от друга в обычном хлористом водороде (вверху колонны — 96%  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ , внизу колонны — 99,4%  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ ). Полученная в их опытах величина фактора разделения ( $\sim 4000$ ) позволила оценить значение

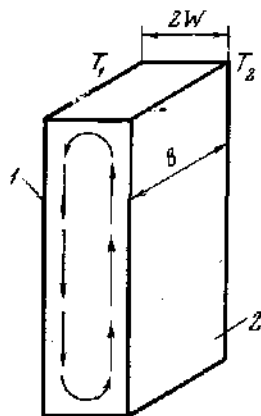


РИС. 72. Схема движения конвективных потоков вдоль «горячей» (1) и «холодной» (2) стенок термодиффузионной колонны ( $B$  — ширина стенки;  $W$  — расстояние между стенками)

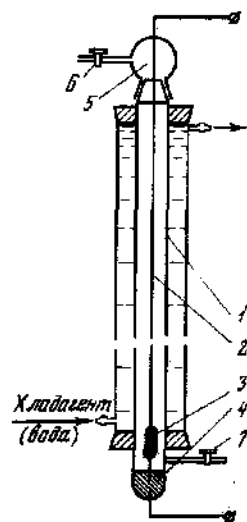


РИС. 73. Схема термодиффузионной колонны с нагреваемой проволокой

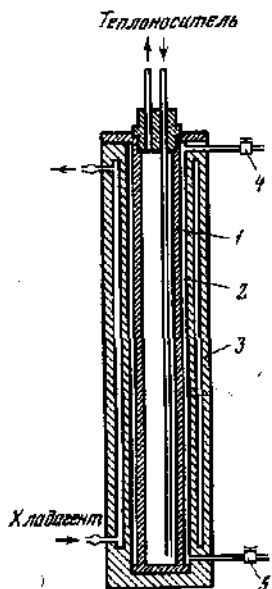


РИС. 74. Схема термодиффузионной колонны типа коаксиальных цилиндров

ВЭТТ, которое оказалось равным  $\sim 5$  см (величина  $q$  известна и составляет 101).

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  $800-1000^{\circ}\text{C}$ ; термически нестойкие вещества при этом разлагаются на поверхности проволоки. Недостатком является также то, что для нагрева расходуется дорогой вид энергии — электроэнергия.

**Колонна типа коаксиальных цилиндров.** Схема колонны такого типа [73] изображена на рис. 74. 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 колонны является то, что они обладают большей производительностью, чем колонны с нагреваемой

проволокой, при малой разности температур между холодной и горячей стенками, роль которых играет 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 для разделения смесей газов применяются редко ввиду значительных технических трудностей в их изготовлении.

При анализе работ термодиффузионных колонн обычно пользуются феноменологической теорией, которая исходит из указанного выше факта, что градиент температур в колонне вызывает градиент концентраций [1]. 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 потоками газа, а не между жидкостью и паром, как во втором случае.

Разработанная к настоящему времени теория термодиффузионного разделения в колонне в математическом описании сложна [2, 3, 74-79]. Однако в работах [2, 3], наряду со строгим изложением

предложено и элементарное изложение сущности процессов, протекающих в колонне. Это изложение приводит к более наглядным результатам, отличающимся от результатов строгой теории только числовыми коэффициентами.

## 2. СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ГАЗА В КОЛОННЕ

В соответствии со схемой, представленной на рис. 72, рассмотрим участок термодиффузионной колонны, состоящей из двух параллельных пластин (рис. 75), находящихся при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно. Скорость течения газа, заключенного между стенками, определяется следующим уравнением [2, 3]:

$$\eta \frac{d^2 L}{dz^2} - \rho_r g - \frac{dP}{dz} = 0, \quad (5.34)$$

где  $\eta$  — коэффициент вязкости, пуазы;  $\rho_r$  — плотность газа, г/см<sup>3</sup>;  $L$  — объемная скорость газа, см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>·с;  $P$  — давление, дин/см<sup>2</sup>;  $r$ ,  $z$  — 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 (5.34) получим

$$\eta \frac{d^2 L}{dz^2} = (\rho_r - \bar{\rho}_r) g. \quad (5.35)$$

Далее примем, что теплопроводность газа не зависит от температуры, т. е.

$$dT/dr = \text{const}, \quad (5.36)$$

а плотность является линейной функцией  $T$ :

$$\rho_r = \bar{\rho}_r [1 - (T - \bar{T})/\bar{T}], \quad (5.37)$$

где  $\bar{T} = 1/2 (T_1 + T_2)$  — средняя температура. Из рис. 75 с учетом соотношения (5.36) следует, что

$$T = \bar{T} + \frac{\Delta T}{2W} r, \quad (5.38)$$

где  $2W$  — расстояние между холодной и горячей стенками;  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Подстановка выражения (5.38) в соотношение (5.37) дает

$$\rho_r = \bar{\rho}_r \left( 1 - \frac{r}{2W} \frac{\Delta T}{\bar{T}} \right). \quad (5.39)$$

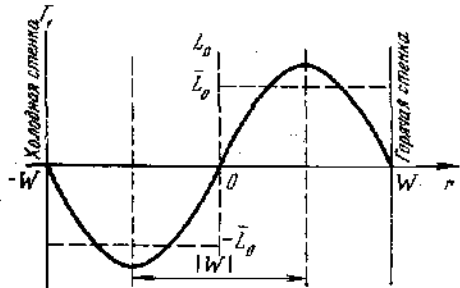


РИС. 75. Схема участка термодиффузионной колонны, состоящей из двух параллельных пластин

С учетом (5.39) из (5.35) имеем

$$\eta \frac{d^2 L}{dr^2} = -\bar{\rho}_r g \frac{r}{2W} \frac{\Delta T}{\bar{T}}. \quad (5.40)$$

После интегрирования в (5.40) следует, что

$$L = -\frac{\bar{\rho}_r g}{12\eta W} r^3 \frac{\Delta T}{\bar{T}} + A_1 r + A_2, \quad (5.41)$$

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, что

$$A_1 = \frac{\bar{\rho}_r g}{12\eta} W \frac{\Delta T}{\bar{T}}, \quad (5.42)$$

а  $A_2 = 0$ . Подстановка значений  $A_1$  и  $A_2$  в уравнение (5.41) дает

$$L = \frac{\bar{\rho}_r g}{12\eta W} \frac{\Delta T}{\bar{T}} r (W^2 - r^2). \quad (5.43)$$

С помощью уравнения (5.43) находим выражение для средней скорости движения холодного и горячего потоков газа  $\bar{L}$ :

$$\bar{L} = \frac{1}{W} \int_0^W \frac{\bar{\rho}_r g}{12\eta W} \frac{\Delta T}{\bar{T}} r (W^2 - r^2) dr,$$

откуда, полагая, что  $\bar{\rho}_r \simeq \rho_r$ ,

$$\bar{L} = (\rho_r g W^2 / 48 \eta) (\Delta T / \bar{T}). \quad (5.44)$$

### 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ПРИМЕСИ ВДОЛЬ КОЛОННЫ

Пусть примесь концентрируется в холодном потоке. Тогда выражение для скорости переноса примеси  $\tau_1$  в низ колонны можно записать в виде

$$\tau_1 = (x - y) \rho \bar{L} WB, \quad (5.45)$$

где  $\rho$  — плотность газа, моль/см<sup>3</sup>;  $x$  — средняя концентрация (мольная доля) примеси в некотором сечении колонны  $z$  в холодном потоке газа, идущем в низ колонны;  $y$  — средняя концентрация примеси в этом же сечении колонны в горячем потоке газа, идущем в верх колонны;  $B$  — ширина стенок (глубина щели). Скорость переноса примеси в верх колонны за счет молекулярной диффузии будет выражаться соотношением

$$\tau_2 = WB \rho D_2 \partial x / \partial z + WB \rho D_2 \partial y / \partial z. \quad (5.46)$$

Отсюда, полагая, что  $\partial y/\partial z = \partial x/\partial z$ , выражение для результирующего переноса будет иметь вид

$$\tau = \tau_1 - \tau_2 = \rho \bar{L} (x - y) WB - 2WB \rho D_2 \partial x/\partial z. \quad (5.47)$$

Вычислим теперь скорость переноса примеси  $\tau_3$  из горячего потока в холодный:

$$\tau_3 = Q_T - Q_D, \quad (5.48)$$

где  $Q_T = WB \rho D_2 \alpha_T x \partial \ln T/\partial r$  — скорость перехода примеси из горячего потока в холодный за счет термодиффузии;  $Q_D = WB \rho D_2 dx/dr$  — скорость перехода примеси из холодного потока в горячий за счет молекулярной (концентрационной) диффузии. Используя приближения

$$\frac{\partial \ln T}{\partial r} \simeq \frac{1}{T} \frac{\Delta T}{2W} \quad \text{и} \quad \frac{\partial x}{\partial r} \simeq \frac{x - y}{W},$$

получаем, что результирующая скорость переноса примеси из горячего потока в холодный выразится как

$$\tau_3 = WB \rho D_2 \alpha_T x \frac{\Delta T}{2WT} - WB \rho D_2 \frac{x - y}{W}. \quad (5.49)$$

Эту скорость «межфазного» переноса примеси приравниваем к конвективной скорости переноса  $\tau_4$ , выражаемой соотношением

$$\tau_4 = W^3 B \rho \bar{L} dx/dz. \quad (5.50)$$

Таким образом, приравнивая правые части уравнений (5.49) и (5.50), получим, что

$$x - y = \alpha_T x \frac{\Delta T}{2T} - \frac{\bar{L} W^2}{D_2} \frac{\partial x}{\partial z}. \quad (5.51)$$

Подставляя выражение (5.51) в соотношение (5.47) и заменяя в первом приближении  $\partial x/\partial z$  на  $dx/dz$ , имеем

$$\tau = WB \rho \bar{L} \alpha_T x \frac{\Delta T}{2T} - W^3 B \rho \frac{\bar{L}^2}{D_2} \frac{dx}{dz} - 2WB \rho D_2 \frac{dx}{dz}. \quad (5.52)$$

С учетом выражения (5.44) уравнение (5.52) преобразуем к следующему виду:

$$\tau = Hx - (K_c + K_d) dx/dz, \quad (5.53)$$

где

$$H = \frac{\alpha_T \rho_r \rho_g W^3 B}{96 \eta} \left( \frac{\Delta T}{T} \right)^2, \quad (5.54)$$

$$K_c = \frac{\rho_r^2 \rho_g^2 W^2 B}{2304 \eta^2 D_2} \left( \frac{\Delta T}{T} \right)^2, \quad (5.55)$$

$$K_d = 2WB \rho D_2. \quad (5.56)$$

Уравнение (5.53) 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, и поэтому обычно называются *коэффициентами переноса*. Соответствующие выражения для коэффициентов переноса, полученные для колонны с нагреваемой проволокой, при строгом рассмотрении задачи имеют вид [2].

$$H = \left( \frac{2\pi}{6l} \right) \left( \alpha T \rho^2 \frac{g}{\eta} \right)_{T_1} r_1^4 h \left( \frac{T_2}{T_1}; \frac{r_1}{r_2} \right), \quad (5.54a)$$

$$K_c = \left( \frac{2\pi}{9l} \right) \left( \rho^2 \frac{g^2}{\eta^2 D_2} \right)_{T_1} r_1^8 k_c \left( \frac{T_2}{T_1}; \frac{r_1}{r_2} \right), \quad (5.55a)$$

$$K_d = 2\pi (\rho D_2)_{T_1} r_1^2 k_d \left( \frac{T_2}{T_1}; \frac{r_1}{r_2} \right), \quad (5.56a)$$

где  $r_1$  — радиус колонны;  $r_2$  — радиус проволоки;  $h$ ,  $k_c$ ,  $k_d$  — сложные функции, которые в каждом конкретном случае могут быть найдены лишь в помощь численного интегрирования.

Из приведенных соотношений нетрудно видеть качественную аналогию между приближенными и точными выражениями для коэффициентов переноса.

#### 4. ФАКТОР РАЗДЕЛЕНИЯ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ И 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 (5.53) дополнительного коэффициента  $K_p$ , аналогичного  $K_c$ . В результате уравнение (5.53) принимает следующий вид [2, 3]:

$$\tau = Hx - (K_c + K_p + K_d) dx/dz. \quad (5.57)$$

В стационарном состоянии и безотборном режиме работы колонны  $\tau = 0$ . В этом случае из уравнения (5.57) имеем

$$\frac{dx}{x} = \frac{H}{K_c + K_p + K_d} dz. \quad (5.58)$$

Интегрирование (5.58) при граничных условиях  $x = x_0$  при  $z = 0$  и  $x = x_{z_K}$  при  $z = z_K$  дает

$$F_0 = \exp \left( \frac{H}{K_c + K_p + K_d} z_K \right), \quad (5.59)$$

где  $F_0 = x_{z_K}/x_0$  — фактор разделения;  $z_K$  — длина колонны. Из уравнения (5.59) видно, что, как и в других противоточных процессах,

фактор разделения, достигаемый в термодиффузионной колонне, экспоненциально зависит от ее длины.

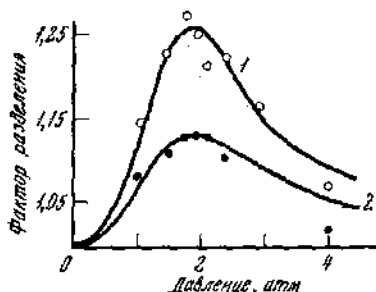
Вводя понятие теоретической тарелки как участка колонны, на концах которого отношение составов газовой смеси (например, в холодном потоке) отвечает коэффициенту разделения, из уравнения (5.59) нетрудно получить выражение для ВЭТТ:

$$\text{ВЭТТ} = (K_c + K_p + K_d) \ln q/H. \quad (5.60)$$

К сожалению, теоретический расчет величины ВЭТТ в данном случае затруднен тем, что в выражение (5.60) входит коэффициент паразитного перемешивания  $K_p$ , который может быть определен только опытным путем; он зависит от того, насколько хорошо изготов-

РИС. 76. Зависимость разделительной способности термодиффузионной колонны от давления [7]

1 — экспериментальные данные для системы  $^{28}\text{SiH}_4 - ^{30}\text{SiH}_4$ ; кривая описывается формулой (5.62); 2 — экспериментальные данные для системы  $^{28}\text{SiH}_4 - ^{29}\text{SiH}_4$ ; кривая описывается формулой (5.63)



лена колонна. Кроме того, сами вычисления коэффициентов переноса  $H$ ,  $K_c$  и  $K_d$  в лучшем случае дают лишь весьма приближенные значения этих величин [73, 80, 81]. Таким образом, в целом здесь приходится сталкиваться с теми же трудностями, что и при теоретическом расчете ВЭТТ для насадочных ректификационных колонн. Качественную проверку рассматриваемой элементарной теории термодиффузионного разделения смесей нетрудно произвести на основании определения зависимости разделительной способности колонны от давления находящейся в ней смеси газов. Из кинетической теории газов известно, что коэффициент вязкости от давления не зависит (в пределах обычно используемых давлений), а  $\rho_r, \rho \sim P$ ,  $D_2 \sim P^{-1}$ . В соответствии с этим из соотношений (5.54) и (5.55) следует, что  $H \sim P^2$ ,  $K_c, K_p \sim P^4$ , и поэтому уравнение (5.59) можно записать в таком виде:

$$\ln F_0 = \left[ \left( \frac{A_H}{K_d} P^2 \right) / \left( 1 + \frac{B_K}{K_d} P^4 \right) \right], \quad (5.61)$$

где  $A_H$  и  $B_K$  — константы. Из выражения (5.61) следует, что фактор разделения колонны зависит от давления газа в колонне; существует некоторое давление, оптимальное для заданного разделения. Этот вывод подтверждается результатами соответствующих опытов [6, 7, 82—84]. В качестве примера на рис. 76 представлены эксперимен-

тальные данные [7] по разделению изотопов кремния термодиффузией моносилана в металлической колонне типа коаксиальных цилиндров. Приведенные на этом рисунке кривые получены путем обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Верхняя кривая, относящаяся к системе  $^{28}\text{SiH}_4$ — $^{29}\text{SiH}_4$ , описывается формулой

$$\ln F_0 = 0,134 P^2/(1 + 0,0847 P^4), \quad (5.62)$$

а нижняя кривая, относящаяся к системе  $^{28}\text{SiH}_4$ — $^{30}\text{SiH}_4$ , описывается формулой

$$\ln F_0 = 0,0645 P^2/(1 + 0,0759 P^4), \quad (5.63)$$

где  $P$  — давление моносилана в атмосферах.

Исходя из уравнения (5.62) или (5.63) можно найти оптимальное давление моносилана, при котором значение фактора разделения колонны будет максимальным (остальные условия остаются неизменными). Значения соответствующих величин равны:

а) для системы  $^{28}\text{SiH}_4$ — $^{30}\text{SiH}_4$ :  $P_{\text{опт}} = 1,85$  атм;  $F_{0(\text{max})} = 1,26$ ;

б) для системы  $^{28}\text{SiH}_4$ — $^{29}\text{SiH}_4$ :  $P_{\text{опт}} = 1,91$  атм,  $F_{0(\text{max})} = 1,124$ .

Для оценки влияния паразитного перемешивания в колонне на ее разделительную способность требуется знание величины  $K_p$ . С целью ее определения выражение (5.61) удобнее записать в виде

$$\frac{1}{P^2} \frac{1}{\ln F_0} = \frac{B_K}{A_H} + \frac{K_d}{A_H} \frac{1}{P^4}. \quad (5.64)$$

Строя график зависимости в координатах  $1/P^2 \ln F_0$ — $1/P^4$ , 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 (5.56), определяем  $A_H$  и затем  $B_K$ . Далее, рассчитав величину  $K_c$  по соотношению (5.55) и вычтя ее из  $B_K P^4$ , находим  $K_p$ .

Для уменьшения эффектов конвективного и паразитного перемешивания в конструкции термодиффузионных колонн вводятся различные усовершенствования [85—89]. Для уменьшения паразитного перемешивания рекомендуется во время работы колонны осуществлять вращение внешней или внутренней трубки или обеих одновременно. С целью снижения конвективного перемешивания предлагается в зазор между трубками вводить вертикальные или горизонтальные перегородки (шайбы). Установлено также [90], что интенсивность конвективного перемешивания в колонне заметно снижается, когда зазор между трубками заполнен мелкой насадкой. Но и при этом требовании об устранении возможной ацентричности нагреваемой и охлаждаемой стенок остается жестким, поскольку она является основной причиной возникновения нежелательного паразитного перемешивания в колонне.



5. ПУСКОВОЙ ПЕРИОД КОЛОННЫ

Для приближенной оценки пускового периода термодиффузионной колонны, работающей в безотборном режиме, примем, что 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

$$x = x_0 \exp \left( \frac{H}{K_c + K_p + K_d} z \right), \quad (5.65)$$

вытекающим из выражения (5.58). 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  $\tau_0$  будет определяться соотношением

$$\tau_0 \simeq Hx_0. \quad (5.66)$$

Если 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

$$\tau_0 t = 2 \left( \int_0^{z_R} x \rho W B dz - \int_0^{z_R} x_0 \rho W B dz \right). \quad (5.67)$$

Подставим в уравнение (5.67) соотношения (5.65) и (5.66):

$$t = \frac{2WB\rho}{H} \left[ \int_0^{z_R} \exp \left( \frac{H}{K_c + K_p + K_d} z \right) dz - \int_0^{z_R} dz \right]. \quad (5.68)$$

После интегрирования в (5.68) с учетом (5.59) получим

$$t = \frac{2WB\rho z_R}{H} \frac{F_0 - 1 - \ln F_0}{\ln F_0}. \quad (5.69)$$

Поскольку уравнение (5.69) получено при допущении о постоянстве скорости переноса примеси по колонне в течение ее нестационарной работы, то оно, как и уравнение (3.196), выведенное для ориентировочной оценки времени пускового периода ректификационной колонны (см. главу 3, § 8), лишь приближенно отражает взаимосвязь параметров процесса. Более строгое решение задачи о нестационарной работе термодиффузионной колонны [2, 91—95] приводит, как и при строгом анализе других многоступенчатых процессов разделения, к сложной зависимости ее разделительной способности от времени проведения процесса. В реальных случаях задача здесь несколько усложняется из-за необходимости учета «неактивных»

объемов газа на концах колонны, в которых происходит обращение «фаз». Как показано в работе [95], соответствующую зависимость в общем виде можно охарактеризовать уравнением

$$F_0 = F_0 - \sum_{k=1}^{\infty} a_k \exp \left[ -b_k^2 \frac{H^2 t}{\rho (K_c + K_d) (\ln F_0)^2} \right], \quad (5.70)$$

где  $F_0$  — фактор разделения колонны в момент времени  $t$ ;  $a_k$  и  $b_k$  — коэффициенты, зависящие от отношения «неактивного» и «активного» объемов колонны. Величина  $a_k$  в уравнении (5.70) определяется соотношением [95]

$$a_k = \frac{2(\cos b_k - 1) - (\delta_1 + \delta_2) b_k \sin b_k}{\cos b_k - (\delta_1 + \delta_2)(b_k \sin b_k - \cos b_k) - \delta_1 \delta_2 b_k (2 \sin b_k + b_k \cos b_k)}, \quad (5.71)$$

а значение  $b_k$  находится из трансцендентного уравнения

$$\operatorname{tg} b_k = (\delta_1 + \delta_2) b_k / (\delta_1 \delta_2 b_k - 1), \quad (5.72)$$

где  $\delta_1 = v_1/V$ ;  $\delta_2 = v_2/V$ ;  $v_1, v_2$  — «неактивные» объемы на концах колонны (вверху и внизу соответственно);  $V$  — «активный» объем колонны. В случае, когда  $\delta_1 \ll 1$  и  $\delta_2 \ll 1$ , решение упрощается: в этом случае первый корень  $b_1$  трансцендентного уравнения (5.72) близок к  $\pi$ . Поэтому можно записать, что

$$\operatorname{tg} b_1 \simeq b_1 - \pi. \quad (5.73)$$

Пренебрегая членом  $\delta_1 \delta_2 b_1$  по сравнению с единицей в уравнении (5.72), с учетом (5.73) получим

$$b_1 = \pi / (1 + \delta_1 + \delta_2). \quad (5.74)$$

Если ограничиться одним первым экспоненциальным членом в выражении (5.70), то получим уравнение, с помощью которого можно более надежно, чем с помощью уравнения (5.69), оценить время пускового периода:

$$F_0 = F_0 - a_1 \exp(-p_1 t), \quad (5.75)$$

где  $p_1 = \pi^2 H^2 / (1 + \delta_1 + \delta_2)^2 \rho (K_c + K_d) (\ln F_0)^2$ ;

$$a_1 = \frac{4(1 + \delta_1 + \delta_2)^2 + \pi^2 (\delta_1 + \delta_2)^2}{(1 + \delta_1 + \delta_2)^3 + \pi^2 (\delta_1 + \delta_2)^2 - \pi^2 \delta_1 \delta_2 [1 - 2(\delta_1 + \delta_2)]}.$$

Поскольку, в соответствии с (5.60),  $H \simeq \ln q$ , то, как можно видеть из уравнений (5.69) и (5.75), при больших длине колонны и при близких к единице величинах коэффициента разделения пусковой период может быть довольно большим. С целью его сокращения иногда вместо одной большой колонны используют каскад колонн [2, 96—99]. Такой каскад выполняется в виде совокупности ряда ступеней с последовательно уменьшающейся производительностью, обычно за счет последовательного уменьшения числа колонн в каждой ступени.

### 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ ТЕРМОДИФФУЗИИ МЕТОДОМ КОЛОННЫ

Изучение термодиффузии в газах позволяет решать и обратную задачу — установление характера межмолекулярного взаимодействия в этих газах, а следовательно, и отклонение их свойств от идеальности [100—102]. Для этой цели могут быть использованы результаты опытов по разделению смесей газов в термодиффузионных колоннах [103—106]. Так, в работе [105] на основании данных о температурной зависимости фактора разделения (колонна с нагреваемой проволокой) для смесей азот—углекислый газ и метан—аргон были найдены значения показателя  $\nu$  в инверсионной модели, которые оказались равными 5,5 и 9,3 соответственно. Эти значения  $\nu$  удовлетворительно согласуются со значениями  $\nu$ , полученными исходя из данных о кинетических свойствах указанных смесей.

Параметры межмолекулярного взаимодействия, в частности для модели Леннард-Джонса, могут быть найдены также из значений постоянной термодиффузии [107—109], которые нетрудно определить из результатов тех же опытов в термодиффузионной колонне с помощью соответствующих выражений вида (5.59) или (5.70), описывающих стационарный и нестационарный процессы в колонне. Такие косвенные определения постоянной термодиффузии представляют интерес и с точки зрения выбора оптимальных условий проведения процесса разделения, конструирования разделительной аппаратуры. Из соответствующих известных методик, по-видимому, наиболее надежной является методика, в основе которой лежит определение экспериментальной зависимости фактора разделения термодиффузионной колонны от давления находящейся в ней смеси газов [107—109]. Поскольку эта зависимость в общем виде характеризуется соотношением (5.61), то будем иметь

$$d \ln F_0 / dP |_{P=P_{\text{опт}}} = 0, \quad (5.76)$$

$$F_0 |_{P=P_{\text{опт}}} = F_{0(\text{max})}. \quad (5.77)$$

С учетом условия (5.76) из (5.61) следует, что

$$P_{\text{опт}} = \sqrt[4]{K_d / B_K}. \quad (5.78)$$

Подставив (5.78) в (5.61), получим, в соответствии с (5.77), выражение для максимального значения фактора разделения

$$\ln F_{0(\text{max})} = A_H / 2 \sqrt{K_d B_K} = \text{const } \alpha_T. \quad (5.79)$$

Если теперь принять, что постоянная (const) в уравнении (5.79) зависит лишь от параметров процесса, т. е. если пренебречь ее зависимостью от природы газа, то можно записать, что

$$\ln F_{01(\text{max})} / \ln F_{02(\text{max})} = \alpha_{T(1)} / \alpha_{T(2)}, \quad (5.80)$$

где  $F_{01(\max)}$ ,  $\alpha_{T(1)}$  и  $F_{02(\max)}$ ,  $\alpha_{T(2)}$  — максимальные значения факторов разделения и постоянные термодиффузии двух различных по природе газовых смесей.

Уравнением (5.80) можно воспользоваться для определения постоянной термодиффузии  $\alpha_{T(2)}$  интересующей смеси газов, если постоянная термодиффузии  $\alpha_{T(1)}$  другой смеси известна, например определена двухбаллонным методом. Для этого вначале определяют зависимость разделительной способности колонны от давления для смеси с известным значением  $\alpha_{T(1)}$  и находят  $F_{01(\max)}$ . Затем колонна откачивается и в нее вводится вторая смесь, для которой также определяется  $F_{02(\max)}$ . Данная методика была с успехом использована для определения постоянных термодиффузии смесей летучих неорганических гидридов [103], смесей инертных газов [109], смесей изотопов водорода [107], смесей изотопов кремния (моносилан) [108].

В принципе, как уже отмечалось, постоянная термодиффузии может быть определена и по экспериментальным данным о нестационарной работе термодиффузионной колонны. Однако относительная точность подобных определений невелика, так как соответствующие уравнения взаимосвязи  $F_0$  и  $\alpha_T$  с другими параметрами процесса являются еще более приближенными, чем выражения (5.59) или (5.61), характеризующие разделительную способность колонны, работающей в стационарном состоянии.

### § 3. ТЕРМОДИФфуЗИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Хотя явление термодиффузии в жидкостях было открыто значительно раньше, чем в газах, использование его для разделения жидких смесей долго не находило практического применения. И лишь после работ К. Клузиуса и Г. Диккеля [110], Г. Коршинга и К. Вирца [111] стало ясно, что при использовании принципа противотока жидкостная термодиффузия как метод разделения смесей обладает потенциально высокой эффективностью. Начиная с 1940 г. были предприняты поисковые исследования применимости этого метода для разделения изотопов урана в жидком шестифтористом уране [112], в результате которых был разработан промышленный способ получения концентрата изотопа  $^{235}\text{U}$ .

Метод жидкостной термодиффузии оказался вполне конкурентным способом по сравнению с другими методами применительно к разделению и некоторым другим изотопных смесей [19, 113—116]. Обнадешивающие результаты были получены также при использовании этого метода для разделения неизотопных смесей [117, 125]. Одновременно с разработкой и усовершенствованием конструкций разделительных аппаратов развивалась и теория жидкостной термодиффузии [19, 115, 126—133]. В результате были предложены различные методы расчета жидкостных термодиффузионных колонн.

По аналогии с работой термодиффузионной колонны для разделения газовой смеси при разделении жидкой смеси перенос интересующего компонента по высоте колонны в безотборном режиме будет также описываться уравнением вида (5.53) или (5.57). Соответствующие выражения для коэффициентов переноса при этом будут определяться точностью используемых приближений в рассматриваемых моделях массообмена. Поскольку в жидкой смеси, находящейся в колонне, конвективная скорость переноса существенно выше скорости переноса за счет молекулярной диффузии, то можно принять, что в случае жидкостной термодиффузии  $K_d \ll K_c$ . С учетом этого, как показано в работе [132], выражения для фактора разделения колонны, работающей в стационарном состоянии, можно записать в виде

$$\ln F_0 \simeq 252 \frac{\alpha_T \eta D_{22K}}{\bar{T} \rho_{ж} \beta_T W} \frac{1}{1 + K_p/K_c}, \quad (5.81)$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости;  $\beta_T = -d\rho_{ж}/dT$  — температурный коэффициент плотности жидкости;  $D_2$  — коэффициент диффузии примесного компонента.

Известны попытки теоретического расчета постоянной термодиффузии для жидких смесей [115, 134, 135]. Однако соответствующие методики расчета имеют еще меньшую точность, чем аналогичные методики для газовых смесей. Поэтому и здесь приходится прибегать к экспериментальным определениям. В большинстве случаев при этом определяют не  $\alpha_T$ , а величину  $S = \alpha_T/T$  [136, 141], которая носит название коэффициента Соре. Простейшая установка для определения коэффициента Соре представляет собой заполненный исследуемой смесью цилиндр, концы которого закрыты днищем и крышкой, изготовленными из теплопроводящего материала, обычно из металла. Один конец цилиндра охлаждается до температуры  $T_1$ , а другой нагревается до температуры  $T_2$ . Таким образом, днище и крышка цилиндра играют роль «холодной» и «горячей» стенок соответственно. Под влиянием градиента температур в цилиндре (ячейке) возникает градиент концентрации, обусловленный совместно протекающими процессами термической и концентрационной диффузии. Для устранения конвективного перемешивания в растворе в середине ячейки часто устанавливают пористую перегородку. По достижении равновесия в системе из раствора вблизи «холодной» и «горячей» стенок отбирают пробы на анализ и с помощью формулы

$$S = \ln(x_2/x_1)/(T_2 - T_1) \quad (5.82)$$

определяют коэффициент Соре. Формула (5.82) вытекает из выражения (5.6) при допущении, что величина  $S$  в температурной области  $T_1 - T_2$  и в области составов  $x_1 - x_2$  является постоянной. Равновесие в такой термодиффузионной ячейке достигается за время  $\sim (5 \div 6) t_r$  [3], где  $t_r = (4/\pi^2)(W^2/D_2)$ ;  $2W$  — расстояние между «холодной»

и «горячей» стенками. Так как в жидкостях величина коэффициента диффузии  $D_2$  порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, то даже при  $2W = 10$  см равновесие в ячейке установится не менее чем через месяц. Отсюда ясно, что для снижения времени установления равновесия размер ячейки должен быть по возможности минимальным. Но, к сожалению, при этом возрастает ошибка в определении разности составов раствора на концах ячейки, что, в свою очередь сказывается на точности определения величины  $S$ . Поэтому оптимальный размер ячейки обычно приходится подбирать опытным путем.

Известны также способы определения коэффициента Сорэ с помощью термодиффузионной ячейки и по экспериментальным данным нестационарного процесса. В этом случае величину  $S$  трудно найти, например, с помощью формулы [140]

$$S = 2x_1x_0/\Delta T (x_1 - x_0) \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_2 t}{4 W^2}\right) \right], \quad (5.83)$$

где  $x_0$  — исходная концентрация раствора, а  $x_1$  — концентрация раствора у «холодной» стенки в момент времени  $t$ . Здесь следует, однако, иметь в виду, что, поскольку при малых  $t$  различие между  $x_1$  и  $x_0$  в целом будет невелико, то это может также внести заметную ошибку в определение коэффициента Сорэ, а следовательно, и постоянной термодиффузии.

Анализ опытных данных о величинах постоянной термодиффузии для жидкостей показывает [19], что последняя обычно существенно выше, чем постоянная термодиффузии в газах, вследствие чего жидкостная термодиффузия как метод разделения смесей в принципе имеет преимущество перед термодиффузией в газах.

Постоянная термодиффузии (или коэффициент Сорэ) может быть определена также методом колонны по результатам опытов как в стационарном [132, 142], так и в нестационарном [143—149] состояниях. Знание этой величины позволяет судить о возможностях метода термодиффузии для глубокой очистки жидкостей от примесей, а также производить ориентировочный расчет разделительной аппаратуры.

В практике разделения жидких смесей термодиффузией используются колонны плоского типа (в простейшем случае это две плиты с зазором между ними) или типа коаксиальных цилиндров [19]. Чтобы свести к минимуму эффект конвективного перемешивания жидкости в колонне, здесь иногда, как и в колоннах для разделения газовых смесей, зазор между «холодной» и «горячей» стенками заполняется насадкой [150—151]. Для сокращения длительности пускового периода или для повышения эффекта разделения вместо одной колонны часто используют каскад колонн. Так, в работе [25] для глубокой очистки четыреххлористого углерода был использован каскад, состоящий из 18 последовательно соединенных колонн типа коаксиальных цилиндров с зазором  $\sim 0,25$  мм. В качестве ис-

ходного материала был использован четыреххлористый углерод марки «хч», подвергнутый предварительно ректификации.

Газохроматографический анализ показал, что примеси в таком очищенном ректификацией четыреххлористом углероде если и содержатся, то в очень небольших количествах (в пределах чувствительности анализа). Однако при последующей очистке этого четыреххлористого углерода в указанном термодиффузионном каскаде оказалось, что в одном его конце концентрировались какие-то тяжелолетучие примеси, а на другом — легколетучие примеси, одна из которых оказалась хлороформом. В средних по длине каскада колоннах (3—17-я колонны) был получен четыреххлористый углерод без примесей в пределах чувствительности газохроматографического анализа. Из полученных данных следует, что методом термодиффузии можно удалять примеси, не удаляемые ректификацией.

Таким образом, жидкостная термодиффузия может быть использована и как самостоятельный метод очистки, и как стадия доочистки в комбинированных методах разделения смесей, например, как было показано выше, в сочетании с ректификацией. Такой же вывод был сделан и в работе [156], посвященной очистке 3-метилбутанола от его изомера 2-метилбутанола с использованием двухстадийной схемы, сочетающей процессы ректификации и жидкостной термодиффузии.

В ряде случаев, помимо преимуществ в эффективности, метод жидкостной термодиффузии, как показывают результаты его сравнительной оценки с методом ректификации [157], может иметь преимущество и по энергетическим затратам, что должно быть справедливым и для термодиффузии в паровой фазе. Все это позволяет надеяться, что метод термодиффузии получит свое дальнейшее развитие. В связи с этим следует отметить интересные результаты, полученные в работах [158, 159], посвященных исследованию комбинированного метода, в котором термодиффузия и ректификация протекают одновременно в одном колонном аппарате типа коаксиальных цилиндров.

Процесс разделения в колонне при этом протекает в условиях существования жидкости и пара; температура более «холодной» стенки (внутренняя поверхность внешней трубки) поддерживается ниже или равной температуре конденсации пара. В результате достигаемый в такой колонне общий эффект разделения будет обусловлен как эффектом разделения за счет термодиффузии в паре, так и эффектом разделения за счет ректификации вследствие массообмена между стекающей по «холодной» стенке жидкой пленкой и поднимающимся потоком пара.

Если низкокипящий компонент концентрируется за счет термодиффузии у «горячей» стенки, то оба эффекта будут взаимно усиливать друг друга, что будет приводить к увеличению разделительной способности колонны по сравнению с ее разделительной способно-

стью при проведении термодиффузии или ректификации в отдельности.

В заключение следует отметить, что, несмотря на часто достигаемый большой эффект разделения, производительность термодиффузионных колонн в целом очень мала. Это и является причиной ограничения в применении термодиффузионного метода разделения и очистки. Указанный существенный недостаток, к сожалению, не удается устранить, например, путем увеличения сечения колонны или скорости конвекции. В этом случае резко возрастает ВЭГТ и термодиффузионный метод лишается своего основного преимущества — эффективности. Но в целом при получении веществ особой чистоты, производство которых является малотоннажным, низкая производительность термодиффузионного метода в некоторой степени компенсируется его эффективностью. Это дает право на уделение данному методу большого внимания на его применение [160, 161] в практике наряду с другими, широко используемыми методами глубокой очистки веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Furry W. H., Jones K. C., Onsager L.*— *Phys. Rev.*, 1939, vol. 55, N 11, p. 1083—1095.
2. *Джонс К., Ферри В.* Разделение изотопов методом термодиффузии. М.: Изд-во иностран. лит., 1947. 168 с.
3. *Грю К. Э., Иббс Т. Л.* Термическая диффузия в газах. М.: Гостехтеоретиздат, 1956. 184 с.
4. *Бродский А. И.* Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 595 с.
5. *Тунецкий Н. Н., Десятых Г. Г., Тихомиров М. В., Зорин А. Д., Николаев Н. И.*— В кн.: Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 141—148.
6. *Тунецкий Н. Н., Десятых Г. Г., Петров П. С., Торалин Б. З.*— *Ж. техн. физ.*, 1958, т. 28, № 4, с. 881—885.
7. *Десятых Г. Г., Ворисов Г. К.*— Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 6, с. 1293—1294.
8. *Ando Y., Tokuda T.*— *Z. phys. Chem.*, 1973, Bd. 83, N 1/4, S. 153—163.
9. *Rutherford W. M., Weyler F. W., Eck C. F.*— *Rev. Sci. Instrum.*, 1968, vol. 39, N 1, p. 94—100.
10. *Rutherford W. M.*— *Separ. Purif. Meth.*, 1975, vol. 4, N 2, p. 305—306.
11. *Hirata K.*— *J. Soc. Chem. Ind.*, 1941, vol. 44, N 3, p. 459—460.
12. *Dickel G., Busen K. H., Steiner W.*— *Z. phys. Chem.*, 1958, Bd. 17, N 1/2, S. 1—10.
13. *Youssef A., Hanna M. M.*— *Ibid.*, 1965, Bd. 47, N 1—2, S. 42—56.
14. *Saxena V. K., Saxena S. C.*— *Z. Naturforsch.*, 1969, Bd. 24a, N 9, S. 1378—1382.
15. *Hirata K., Yoshizumi H., Tachikawa Y.*— *J. Chem. Soc. Jap., Chem. Ind. Chem.*, 1974, N 9, p. 1819—1820; РЖХим, 1975, 7Л158.
16. *Kitamoto A., Takashima Y., Shimizu M.*— *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1976, vol. 13, N 10, p. 574—584.
17. *Николаев Н. И., Николаев Б. И., Тубин А. А.*— В кн.: Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970, с. 38—41.
18. *Николаев Б. И., Тубин А. А., Аронов А. Р.*— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1971, вып. 33, с. 255—260.
19. *Рабинович Г. Д., Гуревич Р. Я., Боброва Г. И.* Термодиффузионное разделение жидких смесей. Минск: Наука и техника, 1971. 243 с.



20. Sanchez V., Sagnes M., Brugel P.— Chem. Engng Sci., 1973, vol. 28, N 3, p. 759—764.
21. Замалеев З. Х., Нарбеков А. И., Усманов А. Г.— Тр./Казанск. хим.-технол. ин-т, 1974, вып. 53, с. 150—153.
22. Sparasci A., Tyrrel H. J. V.— J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1975, vol. 71, pt 1, N 1, p. 42—51.
23. Romero J. J., Pinheiro J.— Chem. Engng Sci., 1975, vol. 30, N 12, p. 1459—1465.
24. Pinheiro J., Bott T. B.— Separ. Sci., 1976, vol. 11, N 2, p. 193—199.
25. Рабинович Г. Д., Ивашник В. П., Бузмилова М. А., Петрова Н. В.— Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 4, с. 933—937.
26. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
27. Гиршфельдер Дж. Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
28. Jones J. E.— Proc. Roy. Soc. (London), 1924, vol. A106, N 738, p. 441—462.
29. Raw C. J. G., Kyle E.— Trans. Faraday Soc., 1956, vol. 52, N 8, p. 1216—1218.
30. Saxena S. C., Joshi R. K.— J. Sci. Industr. Res., 1965, vol. 24, N 10, p. 518—535.
31. Kokuyan T., Ishizaka V., Shimizu M.— J. Chem. Engng Jap., 1974, vol. 7, N 6, p. 467—469.
32. Seal P., Barua A. K.— Mol. Phys., 1976, vol. 32, N 3, p. 669—677.
33. Власов С. М., Десятых Г. Г.— Ж. неорг. химии, 1966, т. 11, № 12, с. 2681—2684.
34. Ивакин Б. А., Суетин П. Е., Вахлов А. С.— Ж. техн. физ., 1969, т. 39, № 3, с. 577—581.
35. Ивакин Б. А., Суетин П. Е., Вахлов А. С.— Тр./Уральск. политехн. ин-т, 1969, № 172, с. 143—146.
36. Saxena S. C., Mathur V. P.— Rev. Mod. Phys., 1965, vol. 37, N 2, p. 316—325.
37. Saxena S. C., Mathur V. P.— Ibid., 1966, vol. 38, N 2, p. 380—390.
38. Vásgo G.— Fortschr. Phys., 1967, Bd. 15, N 1, S. 1—111.
39. Ивашкевич Э. В., Шашков А. Г.— В кн.: Тепло- и массоперенос и тепловые свойства материалов. Минск: Наука и техника, 1969, с. 5—31.
40. Гумов Р. П., Чухарев А. И., Суетин П. Е.— В кн.: Тепло- и массоперенос. Переносные свойства веществ. Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1972, с. 204—208.
41. Santamaria C. M., Savirón J. M., Yorza J. C.— Physica, 1974, vol. 78, N 1, p. 165—172.
42. Kihara T.— J. Statist. Phys., 1975, vol. 13, N 2, p. 137—143.
43. Ghosh A. K., Deb S. K., Barua A. K.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, N 5, p. 2052—2056.
44. Matzen M. K., Hoffman D. K., Dahler J. S.— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, N 4, p. 1486—1493.
45. Pal A. K., Bhattacharyya S. K., Barua A. K.— J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys., 1974, vol. 7, N 1, p. 178—184.
46. Roy C. S., Bhattacharyya S. K., Pal A. K.— Indian J. Phys., 1974, vol. 48, N 7, p. 651—663.
47. Datta K. K., Porag S., Barua A. K.— J. Phys. Soc. Jap., 1974, vol. 37, N 4, p. 1089—1097.
48. Золотухина А. Ф., Колонциц О. А.— В кн.: Тепло- и массоперенос и теплофизические свойства веществ. Минск: Наука и техника, 1974, с. 68—77.
49. Золотухина А. Ф.— Инж.-физ. ж., 1977, т. 32, № 4, с. 612—614.
50. Шашков А. Г., Ивашкевич Э. В.— В кн.: Тепло- и массоперенос и тепловые свойства материалов. Минск: Наука и техника, 1969, с. 32—49.

51. *Itterbeek A. van, Forres G., Mariens P.*— *Physica*, 1953, vol. 19, N 6, p. 525—534.
52. *Lonsdale H. K., Mason E. A.*— *J. Phys. Chem.*, 1957, vol. 61, N 11, p. 1544—1551.
53. *Mathur V. P., Saxena S. C.*— *Z. Naturforsch.*, 1967, Bd. 22a, N 2, S. 164—169.
54. *Narayana T. K. S., Dickel G.*— *Ibid.*, 1973, Bd. 28a, N 2, S. 290—292.
55. *Золотухина А. Ф.*— В кн.: Тепло- и массоперенос. Переносные свойства веществ. Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1972, с. 169—173.
56. *Шашков А. Г., Золотухина А. Ф., Абраменко Т. Н.*— *Ивж.-физ. ж.*, 1974, т. 27, № 4, с. 655—659.
57. *Deb S. K., Varua A. K.*— *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, N 1, p. 519—520.
58. *Brown H.*— *Phys. Rev.*, 1940, vol. 58, N 7, p. 661—662.
59. *Hollegen E. M.*— *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, N 10, p. 1901.
60. *Grew K. E., Johnson F. A., Neal W. F. J.*— *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1954, vol. A224, N 1150, p. 513—526.
61. *Kyle E., Raw C. J. G.*— *J. S. Afric. Chem. Inst.*, 1956, vol. 9, N 1, p. 1—4; *РЖХим*, 1957, № 4, 11075.
62. *Vertin J. D., Matzen M. K., Hoffman D. K.*— *J. Chem. Phys.*, 1975, vol. 62, N 10, p. 1451—1455.
63. *Золотухина А. Ф.*— В кн.: Свойства переноса тепла и массы вещества. Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1975, с. 38—44.
64. *Титов Г. П., Суетин П. Е., Мудров В. С.*— *Тр./Уральск. политехи. ин-т*, 1972, № 201, с. 69—73.
65. *Sielanko J., Sowa M.*— *Ann. UMCS*, 1970, vol. A24—A25, p. 99—103; *РЖХим*, 1972, 2Б645.
66. *Агеев Е. П., Панченков Г. М., Деев М. А.*— *Ж физ. химии*, 1966, т. 40, № 1, с. 229—231.
67. *Панченков Г. М., Агеев Е. П., Корытин А. А.*— Там же, с. 234—238.
68. *Агеев Е. П., Панченков Г. М., Корытин А. А.*— Там же, 1967, т. 41, № 5, с. 1047—1049.
69. *Агеев Е. П., Панченков Г. М., Спивак В. А.*— Там же, с. 1155—1157.
70. *Агеев Е. П., Корытин А. А., Маскалец А. Н., Панченков Г. М.*— *Вестн. МГУ. Химия*, 1974, сер. 2, т. 12, № 3, с. 291—295.
71. *Агеев Е. П., Дунаев Л. А., Корытин А. А.*— *Ж. физ. химии*, 1972, т. 46, № 9, с. 2424—2426.
72. *Clusius K., Dickel G.*— *Naturwissenschaften*, 1938, Bd. 26, N 33, S. 546.
73. *Девятых Г. Г., Борисов Г. К.*— *Ж. физ. химии*, 1963, т. 37, № 9, с. 1985—1988.
74. *Saxena S. C., Raman S.*— *Rev. Mod. Phys.*, 1962, vol. 34, N 2, p. 252—266.
75. *Ruppel T. C., Coult J.*— *Ind. Engng Chem. Fundament.*, 1964, vol. 3, N 4, p. 368—373.
76. *Meinrenken J.*— *Z. Naturforsch.*, 1967, Bd. 22a, N 8, S. 1266—1269.
77. *Kokugan T., Shimizu M.*— *J. Chem. Engng Jap.*, 1973, vol. 6, N 5, p. 426—432.
78. *Yeh H.-M., Chu T. Y.*— *Chem. Engng Sci.*, 1975, vol. 30, N 1, p. 47—51.
79. *Covaci I., Văsară G.*— *Rev. chim.*, 1976, t. 27, N 6, p. 483—488.
80. *McInteer B. B., Reisfeld M. J.*— *J. Chem. Phys.*, 1960, vol. 33, N 2, p. 570—573.
81. *Rutherford W. M., Kaminski K. J.*— *Ibid.*, 1967, vol. 47, N 12, p. 5427—5432.
82. *Halle E. von.*— *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1963, t. 60, N 1/2, p. 187—193.
83. *Saxena V. K., Saxena S. C.*— *Z. Naturforsch.*, 1968, Bd. 23a, N 3, S. 471—472.

84. *Savirón J. M., Santamaria C. M., Carrion J. A., Yarza J. C.*— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, N 12, p. 5318—5321.
85. *Saxena S. C., Watson W. W.*— Phys. Fluids, 1960, vol. 3, N 1, p. 105—109.
86. *Yeh H.-M., Tsai C.-S.*— Chem. Engng Sci., 1972, vol. 27, N 11, p. 2065—2072.
87. *Sorensen J. P., Willis M. S., Stewart W. E.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, N 5, p. 2676—2682.
88. *Sasaki K., Yoshitomi T., Miura N.*— Bull. Chem. Soc. Jap., 1976, vol. 49, N 2, p. 363—366.
89. *Kokugan T., Yoshida H., Shimizu M.*— J. Chem. Engng Jap., 1976, vol. 9, N 5, p. 411—413.
90. *Lorenz M., Emery A. H.*— Chem. Engng Sci., 1959, vol. 11, N 1, p. 16—23.
91. *Youssef A., Migahed M. D.*— Z. phys. Chem., 1965, Bd. 45, N 5/6, S. 317—328.
92. *Brun J. L., Gonsáles-Alvarez D., Hidalgo M. A. et al.*— J. Phys. A: Gen. Phys., 1971, vol. 4, N 4, p. 546—548.
93. *Youssef A., Hanna M. M.*— Z. phys. Chem., 1974, Bd. 255, N 3, S. 421—431.
94. *Kretner R., Dickel G.*— Z. Naturforsch., 1975, Bd. 30a, N 4, S. 554—560.
95. *Madariaga J. A., Savirón J. M., Brun J. L., Mendia M. D.*— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, N 1, p. 154—157.
96. *Dickel G.*— Ind.-Anz., 1962, Bd. 84, N 83, S. 2008—2010.
97. *Azees E. H., Панченко Г. М.*— Атомная энергия, 1963, т. 14, N 5, с. 494—496.
98. *Rutherford W. M., Weyler F. W., Eck C. F.*— Rev. Sci. Instrum., 1968, vol. 39, N 1, p. 94—100.
99. *Bukow H. H., Groth W., Murrenhoff A.*— Ber. Kernforschungslage Jülich, 1968, N 548, S. 54; РЖХим, 1969, 24Б899.
100. *Kihara T.*— Rev. Mod. Phys., 1953, vol. 25, N 4, p. 831—843.
101. *Котоусов Л. С.* Термодиффузия — метод исследования неидеальных систем. Л.: Наука, 1973. 198 с.
102. *Калинин Б. А., Суетин П. Е., Ивакин Б. А.*— В кн.: Теплофизика и термодинамика. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1974, с. 54—63.
103. *Девярых Г. Г., Власов С. М., Циновой Ю. Н.*— Ж. физ. химии, 1968, т. 42, N 11, с. 2745—2750.
104. *Youssef A., Hanna M. M., Saad S. M.*— Z. phys. Chem., 1972, Bd. 249, N 3/4, S. 225—235.
105. *Hanna M. M., Saad S. M.*— Ibid., 1975, Bd. 256, N 1, S. 161—168.
106. *Heintz A., Lichtenthaler R. N., Schäfer K.*— Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1975, Bd. 79, N 5, S. 426—432.
107. *Schtrdewahn J., Klemm A., Waldmann L.*— Z. Naturforsch., 1961, Bd. 16a, N 2, S. 133—144.
108. *Борисов Г. К., Власов С. М.*— Тр. по химии и хим технол. (Горький), 1963, вып. 1, с. 3—7.
109. *Santamaria C. M., Savirón J. M., Yarza J. C., Carrion J. A.*— J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, N 3, p. 1095—1098.
110. *Clusius K., Dickel G.*— Naturwissenschaften, 1939, Bd. 27, N 8, S. 148.
111. *Korsching H., Wirtz K.*— Ber. Dtsch. chem. Ges., 1940, Bd. 73B, N 3, S. 249—269.
112. *Смит Г. Д.* Атомная энергия для военных целей. М.: Трансжелдориздат, 1946. 266 с.
113. *Panson G. S., Sullivan P.*— J. Phys. Chem., 1960, vol. 64, N 6, p. 825—826.
114. *Розен А. М.* Теория разделения изотопов в колонках. М.: Атомииздат, 1960. 439 с.
115. *Rutherford W. M.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, N 11, p. 6061—6069.

116. *Rutherford W. M.*— Ind. Engng Chem. Process Des. Develop., 1978, vol. 17, N 1, p. 77—81.
117. *Jones A. L., Milberger E. C.*— Ind. Engng Chem., 1953, vol. 45, N 12, p. 2689—2696.
118. *Drickamer H. G., Rutherford W. M.*— Chem. Engng Progr. Symp. Ser., 1955, vol. 51, N 16, p. 87—90.
119. *Powers J. E., Wilke C. R.*— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1957, vol. 3, N 2, p. 213—222.
120. *Heines T. S., Larson O. A., Martin J. J.*— Ind. Engng Chem., 1957, vol. 49, N 11, p. 1911—1920.
121. *Maria F. de, Venenati R. F.*— Ind. Engng Chem., 1958, vol. 50, N 1, p. 63—66.
122. *Longmire D. R.*— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1960, vol. 6, N 2, p. 304—311.
123. *Буркс Х. Х.*— Тр./Таллинск. политехн. ин-т, 1960, № 165 (А), с. 287—281.
124. *Bott T. R., Khoo Y. K.*— Trans. Inst. Chem. Engrs, 1967, vol. 45, N 3, p. 115—118.
125. *Bott T. R., Whysall M. W.*— J. Chem. Engng Jap., 1974, vol. 7, N 3, p. 167—172.
126. *Мурик А. Н.*— Ж. физ. химии, 1961, т. 35, № 3, с. 517—520.
127. *Александр К.*— Успехи физ. наук, 1962, т. 76, № 4, с. 711—748.
128. *Korchinsky W. J., Etery A. H.*— Amer. Inst. Chem. Engrs J., 1967, vol. 13, N 2, p. 224—230.
129. *Sanchez V., Gulgion C., Mahenc J.*— Compt. rend. Acad. sci., 1971, t. C273, N 21, p. 1393—1396.
130. *Рабинович Г. Д.*— Инж.-физ. ж., 1974, т. 26, № 1, с. 68—78.
131. *Рабинович Г. Д.*— Там же, 1976, т. 31, № 3, с. 514—522.
132. *Рабинович Г. Д.*— В кн.: Вопросы тепло- и массообмена в энергомашиностроении и химической технологии. М.: МИХМ, 1975, с. 87—105.
133. *Рабинович Г. Д., Бухтилова М. А., Ивазник В. П.*— Инж.-физ. ж., 1977, т. 33, № 5, с. 906—911.
134. *Rutherford W. M., Drickamer H. C.*— J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, N 7, p. 1157—1165.
135. *Dougherty E. L., Drickamer H. C.*— Ibid., 1955, vol. 23, N 2, p. 295—309.
136. *Korsching H.*— Z. Naturforsch., 1955, Bd. 10a, N 3, S. 242—244.
137. *Tyrrrell H. J. V., Firth J. G.*— Proc. Chem. Soc., 1961, June, p. 201—202.
138. *Hershey D., Prados J. W.*— J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, N 6, p. 1255—1259.
139. *Mizushima T., Ito R.*— Ind. Engng Chem. Fundament., 1963, vol. 2, N 2, p. 102—106.
140. *Боброва Г. И., Бухтилова М. А.*— Инж.-физ. ж., 1972, т. 22, № 2, с. 339—342.
141. *Sanchez V., Mahenc J.*— J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1976, t. 73, N 5, p. 485—490.
142. *Powers J. E.*— In: Proceedings Joint Conference of Thermodynamic and Transaction Properties Fluids. L., 1958, p. 198—204, РЖХим, 1960, N 16, 65664.
143. *Журавлева В. П.*— Инж.-физ. ж., 1963, т. 6, № 9, с. 73—79.
144. *Рабинович Г. Д.*— Там же, 1974, т. 26, № 3, с. 436—445.
145. *Рабинович Г. Д., Бухтилова М. А.*— Там же, N 4, с. 643—650.
146. *Бухтилова М. А., Рабинович Г. Д.*— Там же, 1976, т. 30, № 5, с. 898—905.
147. *Рабинович Г. Д., Лепехина Ж. В.*— Там же, 1976, т. 31, № 1, с. 66—72.
148. *Рабинович Г. Д., Дорогуш М. В., Суваров А. В.*— Там же, 1976, т. 30, № 3, с. 447—452.

149. *Аронов А. Р., Голуб А. Е., Рабинович Г. Д.* и др.— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1976, вып. 38, с. 90—94.
150. *Washall T. A., Metzelder F. W.*— *Ind. Engng Chem. Process Design and Develop.*, 1962, vol. 1, N 1, p. 28—28.
151. *Emery A. H., Lorenz M.*— *Amer. Inst. Chem. Engrs J.*, 1963, vol. 9, N 5, p. 660—663.
152. *Sanchez V., Mahenc J., Sagnes M.*— *Chim. et ind.-Gén. chim.*, 1970, t. 103, N 18, p. 2407—2414.
153. *Sanchez V., Estaque L.*— *Chem. Engng Sci.*, 1974, vol. 29, N 12, p. 2283—2290.
154. *Yeh H.-M., Chi T.-Y.*— *Ibid.*, N 6, p. 1421—1425.
155. *Дорожух В. М., Рабинович Г. Д.*— *Инж.-физ. ж.*, 1976, т. 30, № 5, с. 906—911.
156. *Блюм Г. З., Голуб А. Е., Белякова А. И., Аронов А. Р.*— Тр./ВНИИ хим. реактивов и особо чист. хим. веществ, 1974, вып. 36, с. 51—54.
157. *Аронов А. Р., Рабинович Г. Д., Голуб А. Е., Блюм Г. З.*— *Хим. пром-сть*, 1974, № 2, с. 142—144.
158. *Witkowski A.*— *Bull. Acad. pol. sci.*, 1957, vol. 5, N 1, s. 75—78.
159. *Агеев Е. П., Корытин А. А., Панченков Г. М.*— *Ж. физ. химии*, 1968, т. 42, № 2, с. 457—462.
160. *Grodzka P. G., Facentre B.*— *Separ. Sci.*, 1977, vol. 12, N 2, p. 103—169.
161. *Yeh H.-M., Lu C.-C.*— *Separ. Sci and Technol.*, 1978, vol. 13, N 1, p. 79—88.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ. . . . .	3
ВВЕДЕНИЕ. . . . .	5
Вещества высокой чистоты в науке и технике. . . . .	5
Классификация веществ высокой чистоты. . . . .	7
Классификация методов глубокой очистки веществ. . . . .	9
Литература. . . . .	11

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ. . . . .	13
§ 1. Основные варианты химических методов. . . . .	13
§ 2. Оценка предельных возможностей химических методов. . . . .	18
Литература. . . . .	22
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ. . . . .	25
§ 1. Особенности и выбор транспортных реакций для глубокой очистки веществ. . . . .	25
§ 2. Перенос вещества потоком газа-реагента. . . . .	28
§ 3. Перенос вещества молекулярной диффузией. . . . .	32
§ 4. Перенос вещества посредством конвекции. . . . .	33
Литература. . . . .	35

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

ГЛАВА 3. ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ. . . . .	38
§ 1. Методы определения коэффициента разделения. . . . .	39
1. Динамические методы. . . . .	42
2. Статические методы. . . . .	48
§ 2. Однократная перегонка. . . . .	54
1. Простая перегонка. . . . .	54
2. Перегонка с постоянным уровнем жидкости в перегонном кубе. . . . .	56
§ 3. Поведение взвешенных частиц при перегонке. . . . .	58
§ 4. Ректификация. Основные понятия. . . . .	64
§ 5. Ректификация в тарельчатых колоннах. . . . .	68
1. Фактор разделения в стационарном состоянии и безотборном режиме. . . . .	70
2. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения. . . . .	73
§ 6. Ректификация в насадочных колоннах. . . . .	78
1. Понятие о движущей силе массообмена. . . . .	78
2. Фактор разделения в стационарном состоянии и безотборном режиме. . . . .	81

3. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения. . .	83
4. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ). . . .	86
5. Высота единицы переноса (ВЕП). Взаимосвязь между ВЭТТ и ВЕП. . . . .	90
§ 7. Ректификация в пленочных колоннах. . . . .	93
§ 8. Нестационарные процессы в ректификационной колонне. . . .	102
1. Пусковой период. . . . .	102
2. Влияние скорости отбора продукта на пусковой период. . . .	109
3. Вторичный выход колонны к стационарному состоянию при изменении условий проведения процесса ректификации. . . .	110
§ 9. Влияние продольного перемешивания в ректификационной колонне на глубину очистки. . . . .	112
§ 10. Влияние загрязняющего действия материала аппаратуры на глубину очистки веществ методом ректификации. . . . .	117
1. Фактор разделения в стационарном состоянии и безотборном режиме. . . . .	118
2. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения. . . .	120
3. Предельное значение концентрации примеси. . . . .	121
§ 11. Хеморектификация. . . . .	126
1. Оценка глубины ректификационной очистки термостойких веществ. . . . .	126
2. Ректификация с целенаправленной химической реакцией. . . .	130
§ 12. Поведение взвешенных частиц в процессе ректификации. . . . .	132
§ 13. Особенности глубокой очистки веществ периодической ректификацией. . . . .	135
1. Ректификация с постоянной скоростью отбора продукта. . . . .	140
2. Ректификация при постоянном составе продукта. . . . .	142
3. Ректификация с дискретным отбором дистиллята. . . . .	144
4. Ректификация с постоянным уровнем жидкости в питающем кубе. . . . .	147
§ 14. Определение коэффициента разделения из опытов по ректификации. . . . .	147
1. Определения коэффициента разделения из результатов опытов при работе колонны в стационарном состоянии. . . . .	148
2. Определение коэффициента разделения из результатов опытов при работе колонны в нестационарном состоянии. . . . .	150
§ 15. Ректификация под повышенным давлением. . . . .	153
§ 16. Молекулярная дистилляция. . . . .	155
Литература. . . . .	158
<b>ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ. . . . .</b>	<b>178</b>
§ 1. Кристаллизация из расплава. . . . .	179
1. Коэффициент разделения (коэффициент распределения). . . .	180
2. Направленная кристаллизация. . . . .	181
3. Множественная направленная кристаллизация. . . . .	185
§ 2. Зонная перекристаллизация (зонная плавка). . . . .	187
1. Распределение примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны. . . . .	188
2. Распределение примеси по длине слитка после нескольких проходов расплавленной зоны. . . . .	190

3. Распределение примеси по длине слитка после бесконечно большого числа проходов расплавленной зоны (конечное распределение). . . . .	192
§ 3. Противоточная кристаллизация из расплава. . . . .	194
1. Основные модели процесса массообмена в кристаллизационной колонне. . . . .	198
2. Фактор разделения в стационарном состоянии и безотборном режиме. . . . .	202
3. Влияние скорости отбора продукта на фактор разделения. . . . .	206
4. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны. . . . .	209
§ 4. Оценка вклада эффекта перекристаллизации в фактор разделения кристаллизационной колонны. . . . .	210
1. Распределение кристаллов по размерам в сечении кристаллизационной колонны. . . . .	216
2. Расчет глубины очистки, обусловленной эффектом перекристаллизации. . . . .	223
§ 5. Влияние продольного перемешивания в кристаллизационной колонне на глубину очистки. . . . .	227
1. Расчетные соотношения. . . . .	227
2. Определение коэффициента продольного перемешивания. . . . .	231
3. Взаимосвязь коэффициента продольного перемешивания с основными параметрами процесса противоточной кристаллизации. . . . .	240
4. Влияние эффекта продольного перемешивания расплава в кристаллизационной колонне на ее разделительную способность. . . . .	244
5. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны с движением кристаллов под действием силы тяжести. . . . .	248
§ 6. Оценка количества твердой фазы и скорости ее потока в кристаллизационной колонне. . . . .	250
§ 7. Кристаллизация из раствора. . . . .	255
1. Коэффициент разделения (коэффициент кристаллизации). . . . .	261
2. Фракционированная (дробная) кристаллизация. . . . .	264
3. Противоточная кристаллизация из раствора. . . . .	267
Литература . . . . .	271
ГЛАВА 5. МЕТОД ТЕРМОДИФфуЗИИ. . . . .	286
§ 1. Термодиффузия в газовой фазе. . . . .	287
1. Коэффициент разделения установки, свободной от конвекции. . . . .	287
2. Постоянная термодиффузии. . . . .	288
§ 2. Термодиффузионные колонны. . . . .	296
1. Типы термодиффузионных колонн. . . . .	296
2. Скорость движения газа в колонне. . . . .	298
3. Вычисление скорости переноса примеси вдоль колонны. . . . .	300
4. Фактор разделения в стационарном состоянии и в безотборном режиме. . . . .	301
5. Пусковой период колонны. . . . .	302
6. Определение постоянной термодиффузии методом колонны. . . . .	303
§ 3. Термодиффузия в жидкой фазе. . . . .	307
Литература. . . . .	311