

Член-корреспондент АН СССР Г. Г. ДЕВЯТЫХ, Ю. Е. ЕЛЛИЕВ, А. Н. ГУРЬЯНОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПО ВЫСОТЕ КОЛОННЫ ПРИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКЕ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ПРОТИВОТОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА

Вопрос о распределении примеси по высоте разделительного аппарата применительно к противоточной кристаллизации из расплава, осуществляемой в аппаратах колонного типа, рассмотрен в ряде работ (¹⁻⁷). Общим выводом из проведенных в этих работах теоретических исследований является то, что стационарное распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны, как и в других многоступенчатых методах, должно иметь экспоненциальный характер. При этом предполагалось, что размер кристаллов не зависит от координаты вдоль колонны. Экспериментальной проверке этот вывод не подвергался, хотя в работе (⁸) было отмечено, что при очистке серы от битумов и мышьяка распределение примесей в верхней части колонны имеет экспоненциальный характер. Из данных работы (⁹) следует, что распределение примесей по высоте колонны при очистке стеаринового спирта экспоненциальному закону не подчиняется.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании распределения примеси по высоте кристаллизационной колонны. Опыты проводились на колонне типа Шилдкнехта (⁹) со смесью бензол — тиофен. Эта система образует непрерывный ряд твердых растворов (¹⁰) и весьма удобна в качестве модельной. Коэффициент распределения в области разбавленных растворов тиофена не зависит от концентрации и равен 0,42. Контроль процесса разделения осуществлялся с помощью газо-хроматографического анализа проб, отбираемых из различных точек по высоте колонны. Средний размер кристаллов на различных участках высоты колонны определялся фотографированием при помощи микроскопа «Мир-2», к тубусу которого был присоединен фотоаппарат «Зенит-3М». Производилось также определение количества твердой фазы и скорости ее потока в колонне.

Полученные результаты графически представлены на рис. 1 и 2. Как можно видеть из рисунков, распределение примеси по высоте колонны существенно отличается от экспоненциального, а средний размер кристаллов увеличивается при их прохождении сверху вниз по колонне. Зависимость среднего линейного размера кристаллов от высоты колонны (рис. 1) хорошо описывается соотношением

$$\bar{w} = \bar{w}_0 + c\sqrt[3]{z}, \quad (1)$$

где $\bar{w}$ — средняя полутолщина кристаллов в данном поперечном сечении колонны, $\bar{w}_0$ — средняя полутолщина кристаллов в зоне кристаллизации, z — координата вдоль высоты колонны, c — константа. Вводя обозначения z_k — высота разделительной части колонны, $\bar{w}_k$ — средняя полутолщина кристаллов на входе в зону плавления и учитывая, что при $z = z_k$ $\bar{w} = \bar{w}_k$ из соотношения (1) получаем

$$\bar{w} = \bar{w}_0 + (\bar{w}_k - \bar{w}_0)\sqrt[3]{\varphi}, \quad (2)$$

где $\varphi = z/z_k$.

Как следует из (⁷), распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны и фактор разделения в стационарном состоянии при постоян-

ном размере кристаллов должны описываться соотношениями

$$x = x_0 \left[a \exp \left(- \frac{D_L \kappa z_K \beta_0^2}{L w^2} \varphi \right) \right]^{-1}; \quad (3)$$

$$F_0 = \left[a \exp \left(- \frac{D_L \kappa z_K \beta_0^2}{L w^2} \right) \right]^{-1}, \quad (4)$$

где x — концентрация примеси в данном поперечном сечении колонны, x_0 — концентрация примеси в поступающей на питание смеси, D_L — коэффициент диффузии примеси в твердой фазе, κ, L — доля твердой фазы и скорость ее потока в колонне соответственно

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

a — коэффициент разделения (коэффициент распределения); $F_0 = x_{\text{ж}} / x_0$ — фактор разделения.

Из уравнений (3) и (4) вытекает, что при изменении размера кристаллов разделение, достигаемое на участках колонны одинаковой длины, будет

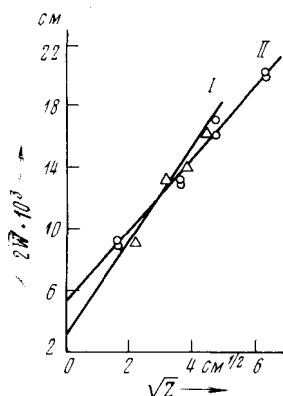


Рис. 1. Изменение среднего линейного размера кристаллов по высоте колонны. I — $x_0 = 4,2$ мол%; $\kappa = 80\%$, $L = 0,012$ см⁻³·см²·сек, $z_K = 25$ см; II — $x_0 = 4,2$ мол%, $\kappa = 75\%$, $L = 0,015$ см⁻³·см²·сек, $z_K = 46$ см

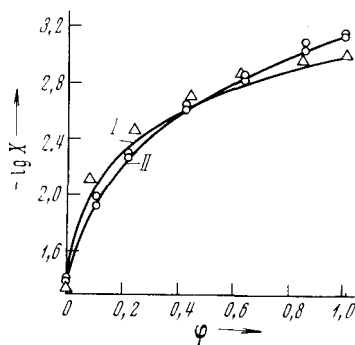


Рис. 2. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны. Точки — экспериментальные значения, получены при тех же условиях, что и на рис. 1; кривые I и II — рассчитаны по уравнению (8)

различным, что и является причиной неэкспоненциального распределения примеси по высоте колонны. Проведем учет зависимости x и F_0 от размера кристаллов путем замены в уравнениях (3) и (4) величины w ее средними значениями

$$w_{\text{ср}} = (\bar{w}_0 + \bar{w})/2; \quad \bar{w}_{\text{ср}} = (\bar{w}_0 + \bar{w}_K)/2. \quad (5)$$

Тогда из соотношения (4) имеем:

$$D_L = - \frac{(\ln F_0 + \ln a) L}{\kappa \beta_0^2 z_K} \bar{w}_{\text{ср}}^2. \quad (6)$$

Изменения количества твердой фазы по высоте колонны в процессе ее работы не наблюдалось и поток твердой фазы по высоте не изменялся. В соответствии с этим, после подстановки выражения (6) в (3), получаем

$$x = x_0 \{ a \exp [- (\ln F_0 + \ln a) (\bar{w}_{\text{ср}} / w_{\text{ср}})^2 \varphi] \}^{-1}. \quad (7)$$

Из соотношений (7), (5) и (2) следует

$$\lg x = \lg \frac{x_0}{a} + (\lg F_0 + \lg a) \left[\left(1 + \frac{\bar{w}_0}{w_K} \right) / \left[1 - \frac{\bar{w}_0}{w_K} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\Phi}} \right) \right] \right]^2. \quad (8)$$

Уравнение (8) описывает распределение примеси по высоте колонны с учетом изменения среднего размера кристаллов.

На рис. 2 проведено сравнение результатов расчетов по уравнению (8) с экспериментальными данными. Как можно видеть из рисунка, уравнение (8) удовлетворительно описывает характер распределения примеси по высоте кристаллизационной колонны.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
10 I 1972

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. E. Powers, Symposium über Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisieren, Karlsruhe, 1963, p. 347. ² R. A. Albertins, W. C. Gates, J. E. Powers, Fractional Solidification, 1, N. Y., 1967, p. 343. ³ И. А. Мержанов, А. Г. Аникин, Вестн. Московск. ун-та, химия, № 2, 30 (1968). ⁴ G. J. Arkenbout, W. M. Smit, Separat. Sci., 3, № 6, 501 (1968). ⁵ M. R. Player, Ind. and Eng. Chem., 61, № 4, 148 (1969). Proc. Design and Develop., 8, № 2, 210 (1969). ⁶ Г. Г. Девярых, ЖФХ, 41, 957 (1967). Г. Г. Девярых, В. А. Дозоров и др., Теор. основы хим. технол., 5, № 5, 663 (1971). ⁷ Г. Г. Девярых, М. Ф. Чурбанов, ЖПХ, 41, № 11, 2392 (1968). ⁸ H. Schildknecht, H. Vetter, Angew. Chem., 73, 612 (1961). ⁹ В. М. Кравченко, ЖПХ, 23, № 3, 288 (1950).