

Академик Г. Г. ДЕВЯТЫХ, В. М. ВОРОТЫНЦЕВ, Ю. Е. ЕЛЛИЕВ,
Е. М. ЩЕПЛЯГИН

**ОЦЕНКА ВКЛАДА ПРОЦЕССА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
В РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ПРОТИВОТОЧНОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА**

В ^(1, 2) показано, что при глубокой очистке веществ методом противоточной кристаллизации из расплава средний размер кристаллов при их движении по колонне увеличивается вследствие того, что мелкие кристаллы плавятся, а крупные растут. В процессе роста кристалла на нем образуется слой твердой фазы, содержание примеси в котором меньше, чем в расплавленной твердой фазе. Таким образом, одновременно с процессом диффузии примеси в твердой фазе, который способствует ее очистке ⁽³⁾, протекает процесс перекристаллизации, также способствующий этому ⁽⁴⁾. В связи с тем, что эти процессы одновременно участвуют в массообмене примесью между фазами, то важно выяснить, какой процесс оказывает доминирующее влияние. В данной работе определяется вклад процесса перекристаллизации в общий эффект разделения, достигаемый в кристаллизационной колонне.

Рассмотрим два сечения колонны (рис. 1), в которых распределение кристаллов по размерам описывается функциями $f_i(r_i, t_i)$ и $f_{i+1}(r_{i+1}, t_{i+1})$ соответственно. Согласно определению, площадь под кривой $f(r_i, t_i)$ в некотором интервале размеров dr соответствует числу кристаллов dN , размеры которых лежат в этом интервале. Из рисунка видно, что кривые распределения пересекаются в точке, определяемой на оси размеров значением r' . Ордината точки пересечения определяет число кристаллов размера r' , отнесенных к самому размеру, и согласно графику $f_i(r_i', t_i) = f_{i+1}(r_{i+1}', t_{i+1})$, т. е. характеризует размер кристаллов, число которых осталось неизменным за время $t_{i+1} - t_i$. Отсюда, в соответствии с рис. 1, следует, что общий объем кристаллов, размеры которых лежат в интервале от 0 до r , за период времени $t_{i+1} - t_i$ уменьшается, а общий объем кристаллов с размерами, большими r' , за этот же период времени увеличивается. Поскольку оба явления, с точки зрения материального баланса, взаимно компенсируются ⁽²⁾, то общий объем перекристаллизованного вещества можно оценить с помощью соотношения

$$V_n = \frac{4\pi}{3} \left\{ \int_0^{r'} f_i(r_i, t_i) r^3 dr - \int_0^{r'} f_{i+1}(r_{i+1}, t_{i+1}) r^3 dr \right\}. \quad (1)$$

Подставив в интегралы выражение функции распределения кристаллов по размерам ⁽²⁾, получим

$$V_n = \frac{4\pi}{3} 0,94\kappa V \int_{v_i}^{v_{i+1}} P(U) U^3 dU, \quad (2)$$

где κ — доля твердой фазы; V — рассматриваемый объем колонны; $U = r/r_k$, где r — координата по кристаллу, а r_k — критический размер; $P(U)$ — некоторая функция, определенная в ⁽²⁾.

Для того чтобы получить значения V_{π} , достаточно знать зависимость среднего размера кристаллов от координаты z по высоте колонны и долю твердой фазы.

Экспериментальное определение вклада процесса перекристаллизации проводилось на противоточной кристаллизационной колонне со свободным падением кристаллов при разделении модельной системы бензол — тиофен с малым содержанием тиофена. Для предотвращения агломерации и прилипания кристаллов к стенкам колонна была снабжена рыхлителем ⁽⁵⁾. Размеры кристаллов в различных сечениях колонны определя-

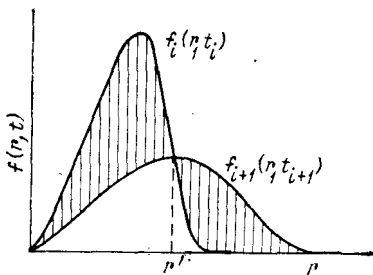


Рис. 1

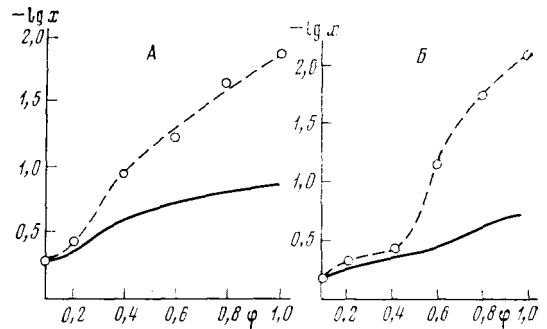


Рис. 2

Рис. 1. Распределение кристаллов по размерам в моменты времени t_i и t_{i+1}

Рис. 2. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны при $n=6$ об/мин (А) и $n=30$ об/мин (Б). Точки — экспериментальные значения, сплошные кривые — вклад за счет перекристаллизации, вычисленный по уравнению (3).

А — $x_0=4,95$ мол.%; $\kappa_{ср}=0,43$; $z_{к}=50$ см, Б — $x_0=5,4$ мол.%, $\kappa_{ср}=0,38$; $z_{к}=50$ см

лись с помощью микрофотосъемки. Содержание примеси в различных сечениях колонны определялось с помощью газохроматографического анализа проб, отбираемых через расположенные вдоль ее высоты отводы. Проводилось также определение доли твердой фазы.

Определение вклада перекристаллизации в общий эффект разделения осуществлялось следующим образом. По данным о среднем размере кристаллов и доле твердой фазы строилась функция распределения кристаллов по размерам ⁽²⁾ в различных сечениях колонны и графически определялось значение r' . Затем с помощью ЭВМ по формуле (2) определялись значения V_{π} . Согласно общему уравнению переноса примеси между фазами для случая работы колонны в безотборном режиме имеем $x=y$, где x и y — средние концентрации примеси в твердой и жидкой фазах соответственно. Поэтому можно считать, что при движении твердой фазы от сечения i к сечению $i+1$ вместо расплавленного объема V_{π} с концентрацией примеси x_i кристаллизуется такое же количество твердой фазы с концентрацией x_{i+1} ; отсюда суммарная концентрация примеси, обусловленная только эффектом перекристаллизации, равна

$$x_i^{\pi} = \left(1 - \frac{V_{\pi}}{\kappa V}\right) x_i + \frac{V_{\pi}}{\kappa V} x_{i+1}, \quad (3)$$

где κV — общий объем твердой фазы в рассматриваемом объеме колонны. Таким образом, переходя от сечения к сечению по высоте колонны и используя рассчитанные значения V_{π} , с помощью соотношения (3) нетрудно определить, во сколько раз уменьшится содержание примеси в твердой фазе при прохождении ее сверху вниз по колонне за счет перекристаллизации в твердой фазе. Это изменение можно охарактеризовать величиной фактора разделения, определяемого следующим образом:

$$F_0 = x_z / x_0, \quad (4)$$

где x_0 — концентрация примеси в твердой фазе в верхней части ($z=0$), а x_{z_k} — концентрация примеси в нижней части колонны ($z=z_k$). Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Из результатов следует, что при скорости вращения рыхлителя $n=6$ об/мин, фактор разделения, обусловленный перекристаллизацией, составляет $\sim 10\%$, а при $n=30$ об/мин $\sim 4\%$ от общего фактора разделения. Итак, перекристаллизация при глубокой очистке веществ методом противоточной кристаллизации из расплава дает лишь незначительный вклад в эффект разделения и, следовательно, массообмен в основном обусловлен диффузионными процессами в твердой фазе.

Таким образом, процесс разделения в противоточной кристаллизационной колонне при глубокой очистке веществ лимитируется диффузией в твердой фазе. Это подтверждается и тем, что при увеличении среднего размера кристаллов и связанного с этим уменьшения их суммарной поверхности эффективность разделения резко падает (¹).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
7 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Девятых, Ю. Е. Еллиев, А. Н. Гурьянов, ДАН, т. 204, № 4, 917 (1972).
² Г. Г. Девятых, Ю. Е. Еллиев и др., ДАН, т. 212, № 3, 624 (1973). ³ Г. Г. Девятых, ЖФХ, т. 41, № 5, 957 (1967). ⁴ I. E. Powers, Symposium über Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisation, Karlsruhe, 1963, S. 317. ⁵ А. Н. Гурьянов, Кандидатская диссертация, Горьковск. гос. унив. им. Н. И. Лобачевского, 1974.