

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ  
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С.КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

КЛОЧИНА Людмила Иосифовна

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОБЪЕМНОЙ  
ДЕСУБЛИМАЦИИ В АППАРАТАХ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ  
ПОТОКОВ

05.17.08 - Процессы и аппараты химической технологии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва - 1979

Работа выполнена во Всесоюзном ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском институте химических реактивов и особо чистых химических веществ.

Научные руководители: Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор ПЛАНОВСКИЙ А.Н.,

доктор технических наук,  
доцент БУЛАТОВ С.Н.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор АКСЕЛЬРОД Л.С.,  
кандидат химических наук КУЛОВ Н.Н.

Ведущее предприятие: указано в решении специализированного Совета.

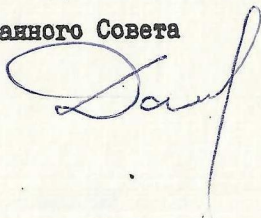
Защита диссертации состоится "22" ноября 1979г.

в 10 час. на заседании специализированного Совета К 002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ ордена Ленина института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: г.Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан "22" октября 1979г.

Ученый секретарь специализированного Совета  
кандидат химических наук



В.П.ДАНИЛОВ

Актуальность темы. XXV съезд КПСС определил одно из основных направлений развития химической промышленности на данном этапе как резкое увеличение объема производства и качества химических реактивов и особо чистых веществ.

В настоящее время усилился научный и практический интерес к одному из сравнительно новых процессов химической технологии — десублимации, который позволяет получать продукт в сухом виде в одну стадию, без дополнительных операций, связанных с промывкой, фильтрацией, сушкой, что представляет особый интерес для промышленности химических реактивов, где десублимация используется в процессах очистки веществ а также извлечения целевого продукта в твердом виде из газовой фазы.

В последнем случае все больше внимания уделяется проблеме получения веществ в сыпучем виде с регулируемым размером кристаллов, что связано с условиями хранения, транспортировки, дозирования и улавливания целевого продукта. Решение этой задачи требует точных методов расчета и регулирования процесса кристаллизации в газовой фазе. Одним из перспективных направлений с этой точки зрения является использование объемной десублимации.

Отсутствие систематических исследований как в теоретическом, так и в практическом аспектах сдерживает развитие и широкое использование этого метода. В области исследований механизма и кинетики десублимации наблюдается значительное отставание в сравнении с основными процессами химической технологии: ректификацией, абсорбцией, экстракцией, сушкой и другими. Этим объясняется отсутствие эффективных конструкций и методов расчета процесса а также низкий технический уровень аппаратурно-технологического оформления этой стадии на заводах отрасли.

Цель работы заключается в теоретическом и экспериментальном исследовании кинетических закономерностей непрерывной объемной десублимации, разработке математической модели и метода расчета процесса и создании на их основе способа и аппаратуры для получения веществ в сыпучем виде.

Научная новизна. Разработан непрерывный способ объемной десублимации и конструкция десублиматора, позволяющие получать продукт в сыпучем виде с регулируемым размером кристаллов.

Применительно к процессу десублимации предложен экспериментальный метод оценки скорости гетерогенной нуклеации.

Предложена математическая модель неизотермического процесса объемной десублимации для аппаратов прямоточного типа.

Разработан метод расчета объемной десублимации.

Практическая значимость. Разработанный способ объемной десублимации решает задачу получения сублимируемых веществ в сыпучем виде с регулируемым размером кристаллов.

Математическая модель и метод расчета процесса позволяют значительно сократить сроки исследовательских и проектных разработок и решать задачи, связанные с выбором оптимальных размеров десублиматоров и режимов их эксплуатации.

Предложенный метод расчета объемной десублимации принят одним из НИИ Минхимпрома и использован при разработке промышленного десублиматора фталмида. Метод может быть рекомендован отраслевым институтам Министерства химической промышленности.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на конференции молодых специалистов и ученых ИРЕА (г.Москва, 1974г.), на Всесоюзной конференции по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей (г.Цахкадзор, 1974г.) и на

7-м Международном симпозиуме по промышленной кристаллизации (г.Варшава, 1978г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 6 статей и получены 3 авторских свидетельства.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, перечня использованной литературы и приложения. Она изложена на 265 стр., включая 64 рисунка, 12 таблиц, библиографию (130 наименований) и 43 стр. приложения.

Во введении отражены актуальность работы, причины, сдерживающие разработку и внедрение новых эффективных способов десублимации; сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные научные результаты работы.

Первая глава содержит литературный обзор работ, посвященных изучению процесса десублимации. В ней рассмотрены теоретические основы, способы проведения и методы расчета процесса, проанализированы различные варианты конструкций десублиматоров. Вскрыты недостатки теоретических и экспериментальных исследований, препятствующие созданию инженерных методов расчета процесса десублимации и разработке на их основе новых эффективных способов проведения процесса в конструкциях десублиматоров.

Вторая глава посвящена разработке метода экспериментальной оценки скорости процесса гетерогенной нуклеации.

Количественная оценка скорости зародышеобразования в соответствии с классической теорией нуклеации связана с определением величины свободной энергии образования кристаллов, которая расчетными методами оценивается лишь для случая гомогенного процесса и остается неопределенной для условий гетерогенного фазообразования.

Для расчета реальных процессов кристаллизации, протекающих

как правило, по схеме гетерогенного механизма, представляется целесообразным ввести понятие эффективной величины удельной поверхностной энергии образования кристаллического зародыша  $\sigma_{эф}$ , характеризующей свободную энергию образования  $\Delta G_{гет}$  в условиях гетерогенного процесса и учитывающей суммарное влияние различных факторов на скорость нуклеации. Указанная величина может быть определена экспериментально и использована для расчета скорости зародышеобразования по уравнению

$$J = K \cdot \exp\left(-\frac{16\pi \sigma_{эф}^3 V^2}{3k^3 T^3 \ln^2 p/p_{ср}}\right) \quad (1)$$

Для процессов десублимации в работе предлагается метод экспериментальной оценки величины  $\sigma_{эф}$  и соответственно  $\Delta G_{гет}$ , рассмотренный на примере конденсации сублимируемого вещества на плоской поверхности с использованием величины индукционного периода  $\tau_{ин}$ . В соответствии с моделью индукционного периода, развитой М.Л.Чепелевецким, уравнение связи величин  $\sigma_{эф}$  и  $\tau_{ин}$  записывается в виде

$$\ln \tau_{ин} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V^2 \sigma_{эф}^3}{k^3} \cdot \frac{1}{T^3 \ln^2 p/p_{ср}} + B \quad (2)$$

Допуская независимость  $\sigma_{эф}$  от температуры и пересыщения, согласно уравнению (2) можно ожидать линейную зависимость  $\ln \tau_{ин}$  от  $1/T^3 \ln^2 p/p_{ср}$ . Из угла наклона экспериментальных прямых может быть определено значение  $\sigma_{эф}$  и соответственно  $\Delta G_{гет}$ .

Для исследования кинетики нуклеации в условиях гетерогенной десублимации была создана экспериментальная установка, включающая специально разработанные конструкции датчика и измерительной емкости. Датчик (рис.1) был изготовлен из органического стекла и выполнен в форме цилиндра диаметром 35 мм и длиной 180 мм. Внутри датчика циркулировала охлаждающая вода, которая омывала поверхность конденсации 4. Измерительная часть датчика состояла из фо-

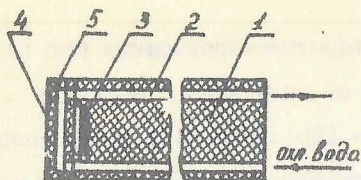


Рис.1. Конструктивная схема датчика. 1 - корпус; 2 - канал для охлаждающей жидкости; 3 - фотоэлемент; 4 - поверхность конденсации; 5 - термодетектор.

тоэлемента 3 и термодетектора 5, встроенного в поверхность конденсации. Датчик помещался в измерительную термостатированную емкость, выполненную из органического стекла, объемом 1,1 л.

Испарением определенной навески сублимируемого вещества в емкости создавалась заданная концентрация. Температура поверхности

датчика поддерживалась ниже температуры насыщения для данной концентрации, что приводило к кристаллизации вещества на охлаждаемой поверхности 4. При этом световой поток, падающий на фотоэлемент, уменьшался, что фиксировалось потенциометром. В опытах измерялось время от начала создания пересыщения до начала кристаллизации вещества. Эксперименты проводились на модельном веществе - нафталине, с использованием в качестве поверхностей конденсации пластины из меди и органического стекла. В последнем случае  $\tau_{ин}$  определялось как при помощи фотоэлемента, так и визуальным способом по помутнению поверхности конденсации.

Для рассмотренных в работе условий получены линейные зависимости  $\ln \tau_{ин}$  от  $1/T^2 \rho^2 r / \rho_{сд}$  (рис.2), подтверждающие адекватность принятой модели реальному процессу десублимации. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила оценить эффективную энергию образования кристаллов нафталина: для пластины из органического стекла при фиксации  $\tau_{ин}$  фотоэлементом  $\bar{\sigma}_{эф} = 18,51 \pm 1,33$  эрг/см<sup>2</sup>; при визуальной фиксации  $\bar{\sigma}_{эф} = 17,76 \pm 1,47$  эрг/см<sup>2</sup>; для медной пластины  $\bar{\sigma}_{эф} = 16,92 \pm 1,36$  эрг/см<sup>2</sup>.

Найденные значения  $\bar{\sigma}_{эф}$  определяют изменение свободной энер-

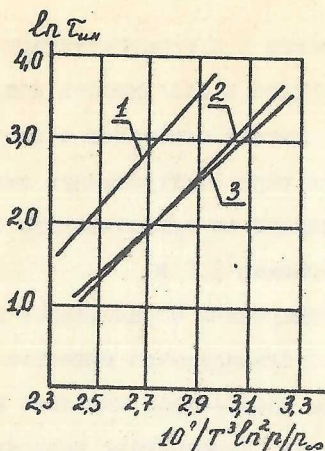


Рис.2. Сравнение различных способов фиксации индукционного периода. 1 - при помощи фотоэлемента; 2 - визуально на поверхности из органического стекла; 3 - визуально на металлической поверхности.

гии зародышеобразования при переходе от гомогенного процесса ( $\sigma = 150$  эрг/см<sup>2</sup>) к гетерогенному, учитывая особенности фазообразования в этих условиях. Статистическая проверка значимости различий полученных значений  $\sigma_{эф}$  показала, что природа вещества подложки в условиях эксперимента не оказывает заметного влияния на кинетику нуклеации.

Для расчета кинетики гетерогенного зародышеобразования нафталина была принята величина  $\sigma_{эф} = 17$  эрг/см<sup>2</sup>.

Третья глава содержит описание способа и аппаратурного оформления непрерывного процесса десублимации, позволяющих получать порошкообразный продукт с регулируемым размером кристаллов.

Способ реализуется в условиях объемной десублимации методом смешения потоков с использованием принципов прямоочного и противочного движения твердой и газовой фаз (рис.3).

Горячая парогазовая смесь (ПГС), содержащая пары кристаллизующегося вещества, и охлаждающий газ подается в нижнюю часть аппарата соответственно через узлы ввода 1,2. В результате смешения потоков в камере 3 создается пересыщение, что приводит к образованию кристаллов в объеме ПГС. Зародыши уносятся восходящим потоком через классификационную камеру 4 в зону роста кристаллов 5, в которой, вследствие увеличения диаметра аппарата и соответствующего уменьшения скорости газового потока, кристаллы задерживают-



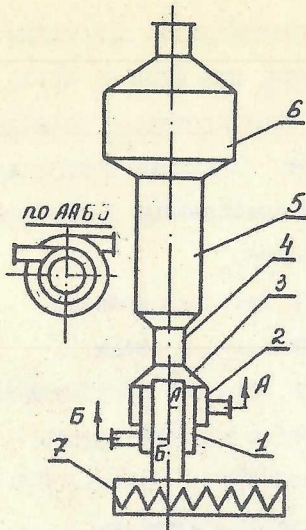


Рис.3. Объемный десублиматор. 1 - узел ввода ИГС; 2 - узел ввода охлаждающего газа; 3 - зона смешения; 4 - классификационная зона; 5 - зона роста кристаллов; 6 - сепарационная зона; 7 - узел вывода кристаллов.

ся, растут и, достигнув определенного размера, который зависит от скорости восходящего потока в классификационной камере, опускаются вниз и выводятся из аппарата через центральную трубу узла ввода исходных газовых потоков. Конструкция десублиматора позволяет также осуществлять процесс в условиях проточного движения твердой и газовой фаз. Узел ввода и смешения исходных газовых потоков при этом может располагаться как в нижней, так и в верхней частях аппарата.

Десублиматор может использоваться для очистки веществ на стадии выделения твердой фазы, что достигается организацией про-

цесса в системе последовательно расположенных аппаратов, работающих в различных температурных режимах.

В четвертой главе рассматривается математическая модель непрерывной объемной десублимации, разработанная для аппаратов проточного типа.

Принимая модель идеального вытеснения, процесс выделения твердой фазы может быть рассмотрен протекающим по следующей схеме. В начальном сечении аппарата в результате смешения горячих паров с охлаждающим газом образуется пересыщенная парогазовая смесь, в которой начинается кристаллизация с одновременным протеканием

стадий нуклеации и роста кристаллов. Образовавшиеся кристаллы движутся по аппарату вместе с газовым потоком, при этом их число и размер увеличиваются, а пересыщение ПГС соответственно уменьшается. При рассмотрении процесса были приняты следующие допущения:

- между образующимися или растущими кристаллами и ПГС мгновенно устанавливается термическое равновесие;
- скорость кристаллов равна скорости газового потока;
- в десублиматоре имеет место установившийся режим.

С учетом принятых допущений кинетика объемной десублимации в прямоточном аппарате эквивалентна кинетике периодического процесса, время протекания которого равно времени пребывания ПГС в десублиматоре и связано с высотой аппарата соотношением

$$H = w \cdot \tau \quad (3)$$

В этом случае при теоретическом анализе модели непрерывного процесса объемной десублимации можно использовать ряд положений, разработанных О.М.Тодесом для периодического процесса кристаллизации из растворов в изотермических условиях. В общем виде записанное им уравнение материального баланса процесса кристаллизации имеет вид

$$C_0 - C = \psi P_r \left( \int_0^z F(y') (z - z')^3 dz' + N_0 (l_0 + z)^3 - N_0 l_0^3 \right), \quad (4)$$

где:  $F(y') = J(y') / L(y')$ ,  $z = \int_0^{\tau} L(y') d\tau$ ,  $z' = \int_0^{\tau'} L(y') d\tau$ .

Используя уравнение (4) в качестве исходного для описания непрерывной объемной десублимации, в работе предлагается кинетическая модель для неизотермического процесса как более общего и наиболее одно отражающего взаимное влияние условий теплообмена и кинетики выделения новой фазы. В этом случае вывод кинетического уравнения следует проводить с учетом изменения температуры ПГС и

температурной зависимости давления насыщенных паров  $p_{\infty}$ . Тогда путем четырехкратного дифференцирования по  $z$  уравнение (4) приводится к обыкновенному дифференциальному уравнению четвертого порядка вида

$$\frac{d^4 y}{dz^4} = -S \Psi R \frac{R T}{p_{\infty} M_c} \left( 1 + \frac{q_c M_c}{M_{un}} \left( T \frac{d p_{\infty}}{dT} - p_{\infty} \right) \frac{\beta \cdot y}{p_{\infty} T} \right) \cdot f(y) + \beta_1 \quad (5)$$

где:  $\beta = p_{\infty} / (a_{un} \cdot P + p_{\infty} y (a_c M_c / M_{un} - a_{un}))$ ,

$$\beta_1 = f(p_{\infty}, y, T, \frac{dy}{dz}, \frac{d^2 y}{dz^2}, \frac{d^3 y}{dz^3}, \frac{dT}{dz}, \frac{d^2 T}{dz^2}, \frac{d^3 T}{dz^3})$$

Соответствующее уравнение теплового баланса запишется в виде

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{\beta}{M_{un}} \left( q_c M_c \frac{dy}{dz} + \frac{R T Q}{p_{\infty} \Pi} \right) / \left( 1 + \frac{q_c M_c}{M_{un}} \frac{\beta \cdot y}{p_{\infty} T} \left( T \frac{d p_{\infty}}{dT} - p_{\infty} \right) \right) \quad (6)$$

При отсутствии затравки начальные условия для системы уравнений

(5,6) имеют вид

$$z=0, y=y_0, T=T_0, \frac{dy}{dz} = \frac{d^2 y}{dz^2} = \frac{d^3 y}{dz^3} = 0. \quad (7)$$

Таким образом, кинетика процесса объемной десублимации в проточных аппаратах в общем случае описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (5,6), при этом уравнение теплового баланса (6) может быть трансформировано применительно к различным условиям внешнего теплообмена. Указанная система может быть решена численным методом при известных зависимостях скорости нуклеации и роста кристаллов от пересыщения и температуры. В результате решения определяются: характер изменения концентрации, пересыщения и температуры ИТС по высоте аппарата; значения абсолютной и относительной эффективностей для любого сечения десублиматора; общее число кристаллов и их средний размер; удельная объемная производительность аппарата.

В соответствии с математической моделью на ЭВМ были проведены расчеты кинетики десублимации нафталина и фталимида, позволявшие провести теоретический анализ процесса и выявить влияние на

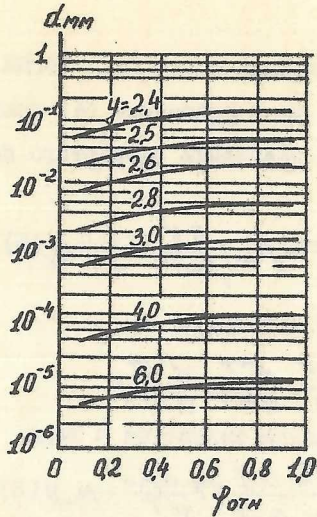


Рис.4. Зависимость среднего размера кристаллов от относительной эффективности и начального пересыщения.  $t = 30^{\circ}\text{C}$ .

определяется начальными параметрами ПГС и тепловым режимом работы аппарата.

Расчеты показали, что размер кристаллов незначительно изменяется с увеличением времени пребывания ПГС в десублиматоре и в основном определяется начальными параметрами - температурой и пересыщением (рис.4).

В связи с этим регулирование размера кристаллов в продукте целесообразно осуществлять не путем изменения длительности процесса, а варьированием значений начальных параметров пересыщенной смеси. Необходимые значения указанных параметров, обеспечивающие получение кристаллов заданного размера, могут быть определены из решения кинетических уравнений (5,6).

Пятая глава посвящена описанию экспериментальных установок для исследования кинетики процесса объемной десублимации и изложе-

его кинетику технологических параметров и физико-химических свойств кристаллизующихся веществ. Показано, что основными параметрами, определяющими кинетику процесса и его технологические характеристики, являются начальные температура и пересыщение ПГС.

Установлено, что удельная объемная производительность десублиматора в изотермических условиях имеет максимум в области значений относительной эффективности  $\phi_{отн} = 0,8$ . Для неизотермического

процесса положение максимума опре-

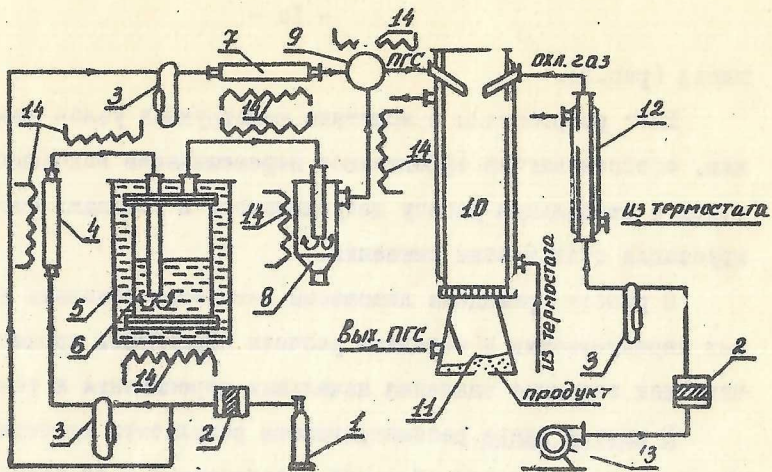


Рис.5. Технологическая схема лабораторной установки.  
1 - баллон для азота; 2 - фильтр-осушитель; 3 - расходомер; 4 - калорифер; 5 - глицериновая баня; 6 - испаритель; 7 - калорифер; 8 - каплеотбойник; 9 - узел предварительного разбавления; 10 - десублиматор; 11 - сборник продукта; 12 - холодильник; 13 - воздуходувка; 14 - электронагреватели.

ний методик проведения экспериментов.

Опыты проводились на лабораторной и стендовой установках непрерывного действия. Установки различались масштабом и производительностью (0,1 и 1 кг/час) и имели общий принцип действия, использующий для создания пересыщения метод смешения горячей ПГС с охлаждающим газом (рис.5). Парогазовая смесь, насыщенная парами сублимата в испарителе барботажного типа 6, через узел предварительного разбавления 9, предусмотренный для технологического схода тройной точки, подавалась в десублиматор 10, где смешивалась с охлаждающим газом при температуре и в количестве, обеспечивающими заданное начальное состояние пересыщенной смеси. Конструкция и принцип действия используемого десублиматора описаны в третьей

глаз (рис.3).

Были разработаны и испытаны конструкции узлов ввода и смешения, обеспечивающие эффективное перемешивание исходных газовых потоков и стабильную работу десублиматора в условиях отсутствия инкрустации стенок зоны смешения.

В работе приведены диапазоны изменения основных технологических характеристик и методика расчета параметров процесса, обеспечивающих заданные значения начальных пересыщения и температуры.

В шестой главе рассматриваются результаты экспериментальных исследований кинетики объемной десублимации и их сопоставление с расчетными данными, полученными на основе математической модели процесса.

Первый этап экспериментальных исследований связан с проверкой применимости модели гетерогенной нуклеации к реальным процессам объемной десублимации. Для этого на лабораторной установке было экспериментально определены величины критических пересыщений для системы нфталин - воздух с последующим сравнением полученных значений с расчетными. В экспериментах использовался тот факт, что скорость нуклеации является чрезвычайно крутой функцией пересыщения и в любом реальном процессе кристаллизации можно определить так называемое критическое пересыщение, выше которого конденсация наблюдается, а ниже - отсутствует.

Расчетные значения критических пересыщений для условий гомогенной нуклеации в интервале температур  $t = 10 - 50^{\circ}\text{C}$  составляют величину порядка  $\gamma_{кр} = 2 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^7$ , в то время как экспериментальные значения при температуре  $t = 35^{\circ}\text{C}$  составляют величину порядка  $\gamma_{кр} = 2,5$ , что несомненно подтверждает гетерогенный механизм фазообразования.

Эффективная удельная поверхностная энергия образования крис-

таллов нафталина, соответствующая критическим пересыщениям в условиях объемной десублимации, имеет тот же порядок ( $\sigma_{эф} = 13 - 17$  эрг/см<sup>2</sup>), что и экспериментально найденная  $\sigma_{эф}$  через величину индукционного периода (глава II). Приемная для объемной десублимации в качестве рабочей гипотезы модель, допускающая реализацию процесса нуклеации как на поверхности элементов гетерогенности, так и в объеме в условиях каталитического воздействия примесей, в первом приближении для описания и расчета скорости зародышеобразования может быть использовано значение  $\sigma_{эф}$ , полученное в условиях десублимации на плоской поверхности в соответствии с предложенной в главе II методикой.

Для кинетических расчетов объемной десублимации по уравнениям (5,6) необходимо определение одного из основных параметров процесса - линейной скорости роста характеристического размера кристаллов и её зависимости от пересыщения и температуры. С этой целью был разработан метод экспериментального определения скорости роста единичных кристаллов в движущемся потоке пересыщенной парогазовой смеси, использующий метод фотографирования во времени растущего единичного кристалла; установлен линейный характер зависимости скорости роста кристаллов нафталина от пересыщения и определено значение константы скорости роста  $K_p = 6,35 \pm 0,24$  см<sup>4</sup>/г с.

Основной целью экспериментов на лабораторной и стендовой установках явилось рассмотрение вопроса о количественном согласовании предложенной математической модели с экспериментом.

Для описания и расчета кинетики процесса десублимации и сравнения результатов с экспериментальными данными использовались полученные в главах II и VI значения  $\sigma_{эф} = 17$  эрг/см<sup>2</sup> и  $K_p = 6,35$  см<sup>4</sup>/г с. В качестве параметров сравнения использовались: изменение температуры ПГС на выходе из десублиматора и абсолютная эффек-

тивность процесса. Среднее относительное расхождение экспериментальных и расчетных данных составило для температуры - 13,5%, для абсолютной эффективности - 9,8%. Относительно небольшие расхождения подтверждают справедливость гипотез, положенных в основу кинетической модели процесса объемной десублимации и свидетельствует о том, что данная модель позволяет достаточно точно описывать реальный процесс.

В седьмой главе изложен метод расчета процесса объемной десублимации в аппаратах прямоточного типа, разработанный на основе математической модели и представленный в виде графических зависимостей, по которым могут быть определены необходимые технологические параметры процесса.

Исходными данными для расчета являются: производительность по сублимируемому продукту; температура десублимации (начальная), в испарителе и охлаждающего газа; относительная эффективность процесса; размер кристаллов в продукте.

Метод расчета объемной десублимации заключается в том, что для заданных значений начальной температуры процесса и относительной эффективности десублимации определяется начальное пересыщение ПС, обеспечивающее получение кристаллов заданного размера (рис.4).

Кинетика процесса десублимации представлена в виде зависимости абсолютной и относительной эффективностей от времени пребывания ПС в аппарате для различных пересыщений и температур (рис.6). Для заданных значений эффективности и начальной температуры, с учетом найденного начального пересыщения ПС определяется важнейший параметр процесса - необходимое время пребывания парогазовой смеси в десублиматоре.

Определив далее при помощи диаграммы состояния сублимируемого вещества расходные показатели процесса (расходы инертного газа



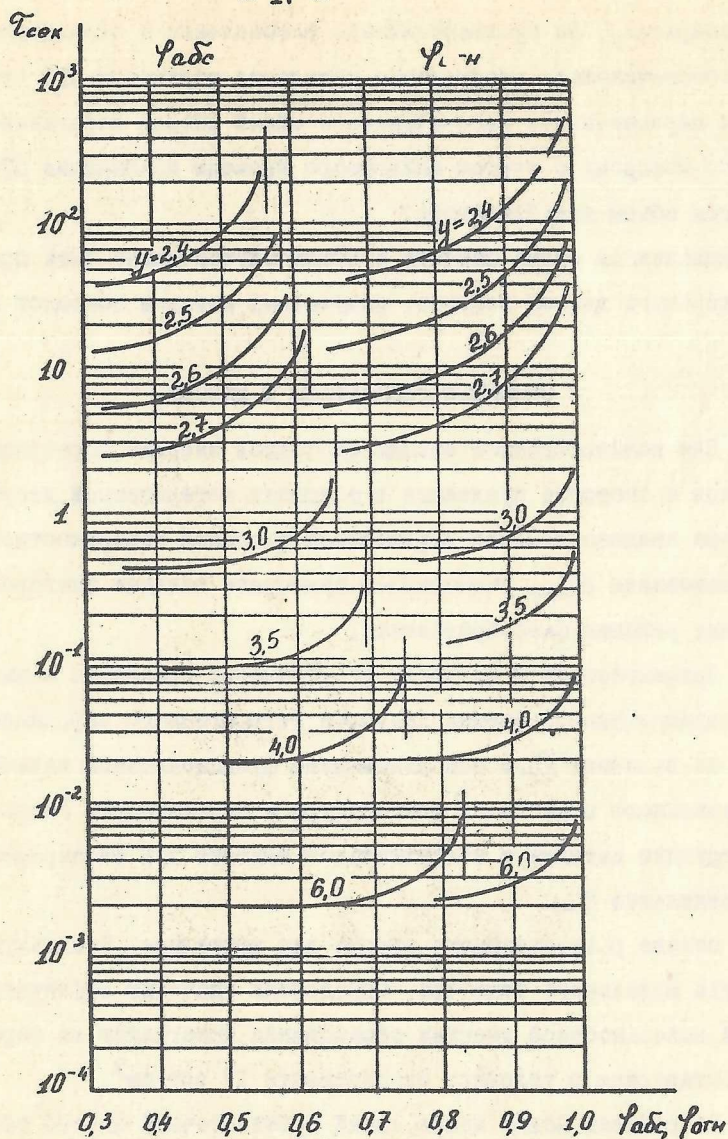


Рис.6. Зависимость абсолютной и относительной эффективностей от времени пребывания для различных начальных переизбытков при  $t = 40^{\circ}\text{C}$ .

через испаритель, на предварительное разбавление и охлаждающего газа), обеспечивающие необходимые начальные параметры ПГС (температуру и пересыщение), рассчитывается общий расход парогазовой смеси, по которому с учетом найденного времени пребывания ПГС определяется объем десублиматора.

Предложенная схема расчета в общем случае может быть применена для широкого класса веществ, получаемых методом объемной десублимации.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Для количественной оценки свободной энергии образования кристаллов и скорости нуклеации в условиях гетерогенной десублимации пара введено понятие эффективной удельной поверхностной энергии образования  $\tilde{\sigma}_{эф}$ , учитывающее суммарное влияние факторов, определяющих условия фазообразования.

2. Применительно к процессу десублимации предложен новый метод экспериментальной оценки скорости гетерогенного зародышеобразования по величине  $\tau_{ин}$  с использованием функциональной зависимости индукционного периода от температуры и пересыщения. Разработаны конструкции датчика и измерительной емкости для экспериментального определения  $\tau_{ин}$ .

На основе разработанного метода для нафталина, используемого в качестве модельного вещества, определено значение эффективной удельной поверхностной энергии образования кристаллов из паровой фазы, составившее в условиях эксперимента  $17 \text{ эрг/см}^2$ .

3. Разработан новый принципиально противоточный способ объемной десублимации методом смешения потоков и соответствующая аппаратура, которые позволяют получать продукт в сыпучем виде с регулируемым размером кристаллов и могут быть использованы на стадии десублимации в процессах фракционной очистки веществ сублимацией.

4. Разработано математическое описание непрерывного процесса неизотермической объемной десублимации в аппаратах проточного типа. Теоретический анализ предложенной математической модели позволил установить, что основными параметрами, определяющими кинетику процесса и его эффективность являются начальные температур и пересыщение парогазовой смеси.

5. Экспериментально установлен гетерогенный механизм фазообразования в условиях объемной десублимации и позвана правомерность расчета скорости нуклеации по уравнению (I).

6. Предложен метод экспериментального исследования кинетики роста кристаллов в движущемся потоке пересыщенной парогазовой смеси. Установлен линейный характер зависимости скорости роста кристаллов нафталина от пересыщения. Экспериментально показано, что рост кристаллов нафталина протекает в кинетической области; определено значение константы скорости роста  $K_p = 6,35 \text{ см}^4/\text{г с.}$

7. Экспериментально на лабораторной и стендовой установках показано, что кинетика реального процесса объемной десублимации с достаточной степенью точности описывается предложенной математической моделью с использованием экспериментально определенных значений  $\beta_{\text{эф}}$  и  $K_p$ .

8. Разработан метод расчета непрерывного процесса объемной десублимации, который использован одним из НИИ Минхимпрома при проектировании промышленного десублиматора фталмида

#### УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C_0, C$  - начальная и текущая концентрации сублимата в парогазовой смеси;  $a_c$  - теплоемкость сублимата;  $a_{ин}$  - теплоемкость инерта;  $J$  - скорость образования зародышей;  $k$  - постоянная Зольмана;  $K$  - предэкспоненциальный множитель;  $K_p$  - константа скорости роста

та кристаллов;  $r_0$  - начальный размер кристаллов затравки;  $L$  - линейная скорость роста кристаллов;  $M_c$  - молекулярный вес сублимата;  $M_{ин}$  - молекулярный вес инерта;  $N_0$  - число кристаллов затравки;  $P$  - общее давление;  $p$  - давление паров сублимата в парогазовой смеси;  $p_{\infty}$  - давление насыщенных паров сублимата;  $Q$  - интенсивность теплоотвода;  $q_c$  - теплота сублимации;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - температура;  $V$  - объем молекулы сублимата;  $w$  - скорость парогазовой смеси в десублиматоре;  $y = p/p_{\infty}$  - пересыщение;  $d$  - размер кристаллов;  $f_{abs}, f_{orn}$  - абсолютная и относительная эффективности процесса;  $\rho_r$  - плотность сублимата;  $\sigma_{эф}$  - эффективная удельная поверхностная энергия образования кристаллов;  $\tau_{ин}$  - индукционный период;  $\tau$  - текущее время;  $\psi$  - объемный коэффициент формы кристаллов.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

1. Д.И.Ключина, Ю.П.Решетников, С.Н.Булатов, Р.Х.Крымова, Р.В.Попнова. Способ получения чистого нафталина. Авторское свидетельство СССР № 394349. Бюллетень изобретений. №34, 1973г.
2. Д.И.Ключина, Ю.П.Решетников, С.Н.Булатов, Р.Х.Крымова. Сублимационный конденсатор. Авторское свидетельство СССР № 401882. Бюллетень изобретений. №11, 1973г.
3. Д.И.Ключина, Ю.П.Решетников, С.Н.Булатов, Р.Х.Крымова. Способ получения сублимированного нафталина. Авторское свидетельство СССР № 419111. Бюллетень изобретений. №9, 1974г.
4. Д.И.Ключина, Т.Н.Наумова, С.Н.Булатов, В.А.Фалин. К вопросу о расчете процесса объемной конденсации. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей. г.Цахкадзор, 1974г., с.20-23.
5. Д.И.Ключина, Е.В.Балашов, С.Н.Булатов, А.В.Чеховский. Способ

- и аппаратура для проведения объемной десублимации веществ методом смешения. Сборник трудов ИРЕА "Массовая кристаллизация". Вып. I, 1975г. с.119-127.
6. Л.И.Ключина, С.Н.Булатов. Исследование процесса очистки нефти методом фракционной десублимации. Труды МИХМ. Вып. 61, 1975г. с.126-130.
7. Л.И.Ключина, Т.Н.Наумова, С.Н.Булатов, И.А.Лефёров. Метод экспериментальной оценки скорости процесса гетерогенного зародышеобразования. Журнал физической химии. т.50, №11, 1976г. с.2913-2916.
8. Т.Н.Наумова, З.А.Старикова, Л.С.Жевина, Л.И.Ключина, Б.Г.Степин. Изучение процесса гомогенной и гетерогенной нуклеации для веществ с различным типом кристаллической решетки. Тезисы докладов 7-го Международного симпозиума по промышленной кристаллизации. г.Варшава, 1978г. с.15-16.
9. Л.И.Ключина, С.Н.Булатов. К вопросу о кинетике объемной десублимации в прямоточных аппаратах. Библиографический указатель ВИНТИ "Депонованные рукописи" №2, 1979г. с.61. №.188/78 деп.

Основные положения диссертационной работы доложены на конференции молодых специалистов и ученых ИРЕА (г.Москва, 1974г.), на Всесоюзной конференции по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей (г.Шахкадзор, 1974г.) и на 7-м Международном симпозиуме по промышленной кристаллизации (г.Варшава, 1978г.).

КЛОЧИНА  
ЛЮДМИЛА ИОСИФОВНА

*Л.Клочина*

Т-18816. Подписано к печати 10.10.79 г. Формат 60×90 1/16  
Объем 0,8 п.л., Тираж 150 экз. Заказ 159 Бесплатно

---

Отпечатано ИРЕА, 107258, Москва, Богородский вал, 3.