

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

---

На правах рукописи

ИЛЬЯШЕНКО Виктор Михайлович

УДК 621.039.337

**ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ  
ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО ПЛАВЛЕНИЯ**

Специальность 05.17.08 — Процессы и аппараты  
химической технологии

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

---

Москва 1990

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители:

член-корреспондент АН СССР,  
доктор технических наук В. А. МАЛЮСОВ,  
старший научный сотрудник,  
кандидат технических наук С. К. МЯСНИКОВ

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Л. А. СЕРАФИМОВ,  
старший научный сотрудник,  
кандидат технических наук А. Г. ГОРЕЛИК

Ведущая организация —

Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени  
научно-исследовательский институт химических реактивов  
и особо чистых веществ ИРЕА

Защита диссертации состоится 27 декабря 1990 г. в 10 час. на заседании специализированного совета К 002.37.02 в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Автореферат разослан 26 ноября 1990 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат химических наук



В. Г. ЖУКОВ

В соответствии с этим были поставлены следующие задачи: 1) создание экспериментальных установок для всестороннего исследования метода дистилляционного плавления; 2) проведение экспериментов по разделению эвтектикообразующих смесей и по определению фазовых равновесных концентраций систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов; 3) изучение физико-химических аспектов метода и влияние основных технологических параметров на его эффективность; 4) разработка математической модели процесса, позволяющей осуществить его кинетический расчет; 5) создание метода термодинамической корректировки равновесных фазовых данных в системе твердое - жидкость.

Научная новизна. Предложен и изучен как в теоретическом, так и в экспериментальном плане новый метод очистки веществ, реализуемый в области трехфазового равновесия смеси. Разработан метод выбора и расчета физико-химических параметров процесса. Установлен механизм очистки, изучено влияние основных технологических параметров на его эффективность. Предложена математическая модель, позволяющая выполнить кинетический расчет дистилляционного плавления кристаллических слоев. Показана возможность применения метода для изучения фазовых диаграмм состояний твердое - жидкость. Разработана методика термодинамической корректировки полученных равновесных данных.

Практическая значимость. Разработаны два технологических варианта проведения процесса - дистилляционное плавление измельченной смеси и дистилляционное плавление кристаллических слоев, полученных в результате кристаллизации на охлаждаемой поверхности. Получены уравнения, позволяющие осуществить выбор физико-химических и технологических параметров процесса, а также выполнить расчет его кинетических характеристик. Приложение дистилляционного плавления к изучению диаграмм плавкости позволяет оперативно получить информацию о фазовых распределениях твердое-жидкость, а разработанная методика - осуществить их термодинамическую корректировку.

На основании теоретических и экспериментальных исследований дистилляционного плавления разработаны рекомендации на проектирование опытно-промышленных установок для очистки паратерфенила производительностью до 1 т/год (Харьковское НПО "Монокристалл-реактив"), а также для очистки бензойной и никотиновой кислот

Вторая глава (теоретическая часть) содержит анализ физико-химических закономерностей дистилляционного плавления, на основании которого выводятся уравнения для определения некоторых параметров процесса. В данной главе разрабатывается математическая модель, позволяющая производить кинетический расчет дистилляционного плавления кристаллических слоев.

Высокие теоретические возможности фракционной кристаллизации и плавления эвтектикообразующих систем, позволяющих согласно фазовой диаграмме получать за одну стадию чистый продукт, трудно реализовать на практике из-за неизбежного загрязнения кристаллов основного компонента жидкой фазой, содержащей практически всю примесь. В отличие от фракционного плавления, метод дистилляционного плавления предполагает отделение образующейся жидкой фазы путем ее испарения, что позволит качественно отделить кристаллический продукт от загрязненной жидкой фракции и добиться высокой степени его чистоты. Интенсивное испарение жидкой фазы с целью получения сухого кристаллического продукта возможно только при давлении ниже давления тройной точки основного компонента. При таком давлении происходит пересечение диаграмм фазовых равновесий жидкость-пар и твердое-жидкость, что приводит к возникновению на "суммарной" фазовой диаграмме области твердое-пар и отрезка трехфазового равновесия смеси (рис. 1а). Из фазовой диаграммы системы могут быть установлены давление  $P_{ТФ}$  и температура  $T_{ТФ}$  трехфазового равновесия, являющиеся основными параметрами процесса. Явная связь между ними существует на  $P-T$  диаграмме (рис. 2), где она выражена кривыми, соединяющими тройные точки компонентов с точкой четырехфазового равновесия системы. В отсутствие фазовых диаграмм зависимость  $P_{ТФ} = f(T_{ТФ})$  может быть определена из уравнения, полученного интерполяционным путем:

$$T_{ТФ} = \frac{T_{нл} \cdot T_3 \ln(P_{ТТ}/P_{чФ})}{(T_3 - T_{нл}) \ln P + T_{нл} \ln P_{ТТ} - T_3 \ln P_{чФ}} \quad (1)$$

В том случае, когда основным высокоплавкий компонент является одновременно высококипящим, возникают фазовые диаграммы несколько другого типа (рис. 1б), для которых характерна более широкая область твердое-пар, по ширине превосходящая кристаллизационное поле. Различия фазовых диаграмм, условно названных ди-

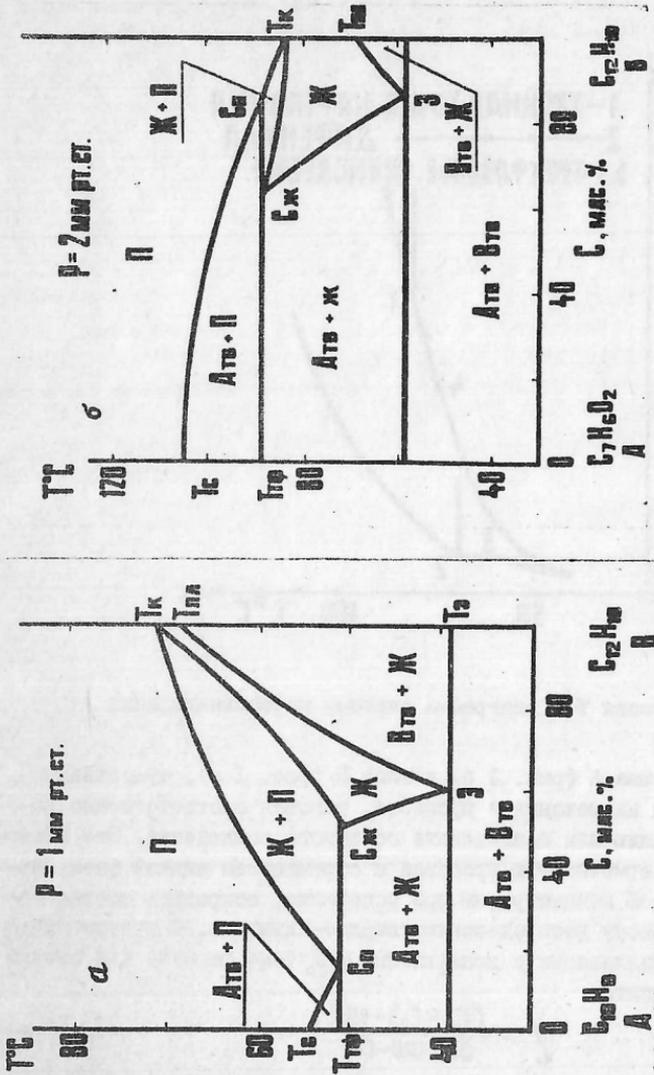


Рис. 1. Фазовые Т-Х диаграммы систем нафталин-дифенил (а) и бензойная кислота-дифенил (б)

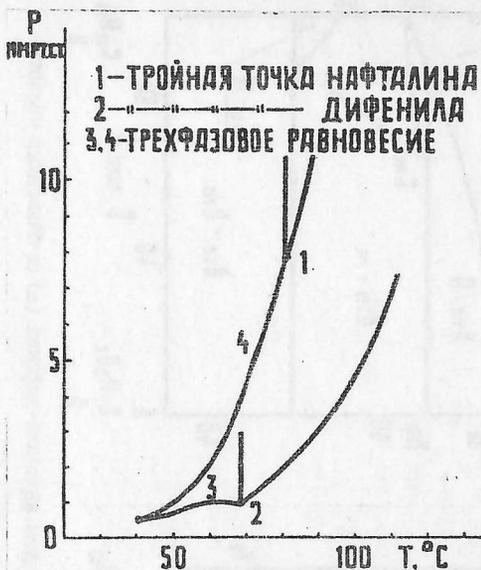


Рис. 2. Фазовая T-P диаграмма системы нафталин-дифенил

аграммами типа А (рис. I б) и типа Б (рис. I а), существенно сказываются на механизме процесса, вызывая соответственно докристаллизацию или доплавление основного компонента. Это объясняется изотермичностью процесса и стремлением жидкой фазы, изменяющей свою концентрацию при испарении, сохранить состав согласно фазовому распределению твердое-жидкость. С учетом эффектов докристаллизации и доплавления получена формула для оценки выхода продукта:

$$\eta = \frac{(C_n - C_0) \cdot 10^4}{C_n (100 - C_0)} \quad (2)$$

Наиболее подходящими кандидатами для очистки методом дистилляционного плавления являются вещества, имеющие давление в

тройной точке не менее 1 мм рт.ст. Вследствие того, что для многих органических соединений данные по  $R_{\text{ТТ}}$  отсутствуют, предложено полуэмпирическое уравнение, позволяющее оценить  $R_{\text{ТТ}}$  по температурам плавления и кипения:

$$\ln R_{\text{ТТ}} = 16 - \frac{T_{\text{к}} - 70}{T_{\text{п}} - 70} \cdot 9.4. \quad (3)$$

При изучении механизма очистки и кинетических закономерностей дистилляционного плавления кристаллический слой при  $T > T_0$  рассматривался как пористое тело, скелет которого состоит из кристаллов основного компонента, а поры заполнены загрязненной жидкой фазой. В основу математического описания процесса очистки был положен закон массопроводности. С учетом геометрических характеристик кристаллического слоя, выращенного на внутренней поверхности трубы и имеющего форму полого цилиндра, предложена математическая модель процесса:

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \frac{D}{1-\alpha} \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} \right)$$

$$\begin{cases} \omega(r, 0) = f(r) \\ \omega(R_0, 0) = 0 \\ \frac{\partial \omega(r, \tau)}{\partial r} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

учитывающая отсутствие массообмена на глухой поверхности слоя и содержащая граничное условие первого рода на поверхности испарения.

Решение для усредненной по толщине слоя концентрации  $\bar{\omega}$  в случае равномерно распределенной исходной концентрации  $\omega_0$  можно записать в следующем виде:

$$\bar{\omega} = \omega_0 \sum_1^{\infty} B_n \exp(-M_n^2 \cdot F_0), \quad (5)$$

где

$$B_n = \frac{4J_1^2(M_n)}{M_n^2(1-m^2)(J_0^2(M_n m) - J_1^2(M_n))},$$

$$F_0 = D\tau / (1-\alpha) R^2, \quad m = R_0 / R.$$

а  $\mu_n$  - корни характеристического уравнения:

$$J_0(\mu_n m) \cdot Y_1(\mu_n) - J_1(\mu_n) \cdot Y_0(\mu_n m) = 0. \quad (6)$$

Графическое изображение аналитического решения представлено на рис. 3 для слоев толщиной 2...5 мм и  $R = 25$  мм. Изображение решения в координатах  $(\ln(\omega/\omega_0); Fo)$  наглядно продемонстрировало быструю сходимость ряда, позволяющую обойтись одним только первым его членом в интересующем нас диапазоне чисел  $Fo$ . Расчеты также подтверждают, что погрешность, возникающая при использовании только первого члена ряда в рабочем диапазоне  $Fo > 0.01$ , не превышает 1%. Учитывая это и осуществляя переход к массовым концентрациям примеси в слое, получим окончательное выражение для расчета кинетики дистилляционного плавления

$$\frac{c}{c_x - a c} = \frac{c_0}{c_x - a c_0} \cdot B_1 \cdot \exp(-\mu_1^2 \cdot Fo) \quad (7)$$

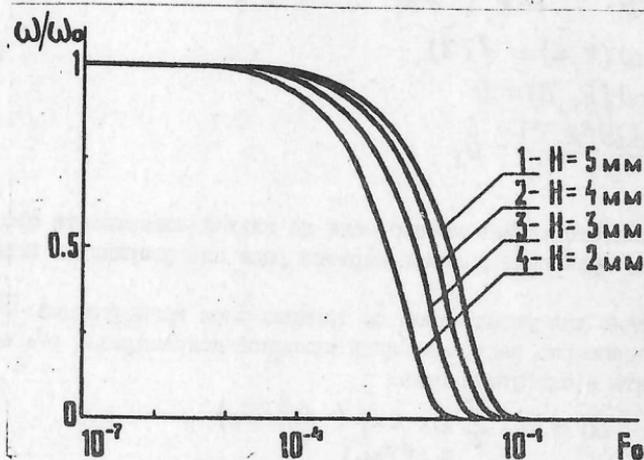


Рис. 3. Изменение концентрации жидкой фазы криз аллического слоя в зависимости от толщины  $H$  и числа  $Fo$

Необходимые для расчета корни  $M_1$  и комплекс  $B_1$ , получаемые из (5, 6), были рассчитаны и затабулированы для широкого диапазона толщин кристаллических слоев.

Третья глава (экспериментальная часть и обсуждение результатов) содержит описание экспериментального исследования дистилляционного плавления измельченной смеси и кристаллических слоев. Основная часть экспериментов была посвящена проверке надежности построенных фазовых диаграмм, изучению возможностей и кинетических закономерностей процесса. Приводятся схема экспериментальной установки (рис. 4) и методика проведения экспериментов. Исходную смесь в виде расплава загружали в кристаллизатор I, на охлаждаемых стенках которого при перемешивании выращивался кристаллический слой. Подача хладагента и регулировка его температуры производилась с помощью термостата IO. Перегрев расплава, необходимый для выращивания кристаллического слоя, создавался с помощью электрообогрева 5 конического дна кристаллизатора. Для выращивания и дистилляционного плавления кристаллических слоев толщиной I-6 мм использовался кристаллизатор с внутренним диаметром  $D_{в} = 50$  мм, а при изучении слоев больших толщин (до 20 мм) аппарат с  $D_{в} = 70$  мм. Линейное понижение температуры хладагента осуществлялось при помощи реверсивного двигателя, соединенного с подвижно-магнитной частью контактного термометра термостата IO. По окончании стадии кристаллизации через штуцер дна сливался маточник, после чего измерялись толщина и концентрация кристаллического слоя. Стадию дистилляционного плавления проводили при постоянной температуре, прогревая кристаллический слой до заданной  $T_{тф}$ . Затем в загерметизированном кристаллизаторе с помощью вакуумного насоса II понижали давление. Образующиеся при этом пары через обогреваемую трубку попадали в охлаждаемую ловушку и конденсировались. Все интересующие температуры на стадии кристаллизации и дистилляционного плавления измерялись и регистрировались с помощью термомпар ТП-1 и ТП-2, подключенных к самопишущему потенциометру 7. Дистилляционное плавление измельченной смеси проводилось на установке, имеющей аналогичную обвязку. Сам кристаллизатор имел иную конструкцию и представлял собой аппарат емкостного типа с полукруглым или плоским дном и скользящей мешалкой.

Экспериментальная проверка различных физико-химических параметров модельных систем, находящихся в трехфазовом состоянии,

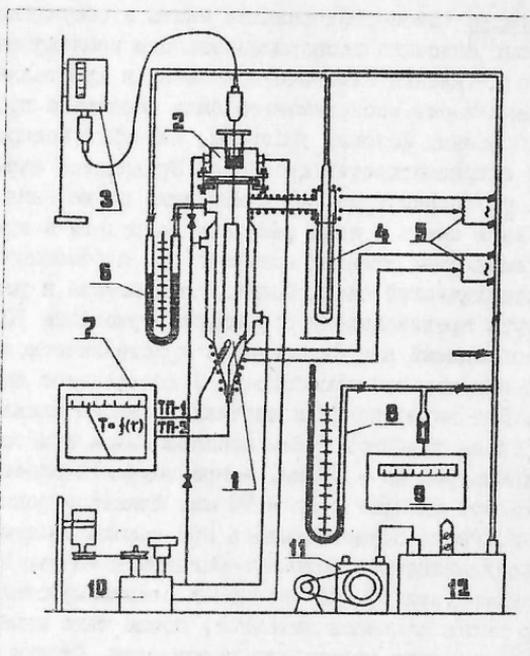


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: I - герметичный кристаллизатор; 2 - обогреваемая крышка с уплотнением для мешалки; 3 - мешалка; 4 - вакуумная ловушка; 5 - трансформаторы электрообогрева; 6, 8 - ртутные вакуумметры; 7 - самопишущий потенциометр; 9 - термопарный вакуум. этр; 10 - термостат; 11 - вакуумный насос; 12 - буферная вакуумная емкость

подтвердила надежность расчетных фазовых диаграмм при давлениях ниже давления тройной точки основного компонента. В частности, хорошо согласуются расчетная концентрация пара  $C_n$  и экспериментальные данные по составу пара, конденсируемого в ловушке в ходе эксперимента. Также хорошо согласуются экспериментальные и рассчитанные значения температуры трехфазового равновесия  $T_{тф}$  в зависимости от давления в системе.

Одним из важных параметров дистилляционного плавления, тесно связанных с особенностями фазовых диаграмм, является выход продукта. На рис. 5 изображены кривые, описывающие теоретически возможный выход при фракционном и дистилляционном плавлении. Экспериментальные и теоретические (уравнение 2) данные по выходу в исследуемом процессе лежат выше, чем при фракционном плавлении, для систем типа А (рис. 5 а) и ниже для систем типа В (рис. 5 б), что можно объяснить только докристаллизацией или доплавлением основного компонента, соответственно. Как видно из рис. 5, экспериментальные и расчетные данные по выходу неплохо согласуются между собой.

Результаты экспериментального изучения процесса дистилляционного плавления эвтектических систем (табл. I) показали высокую эффективность метода, позволяющего за одну сражку, при хорошем выходе, получать продукт чистотой не менее 99,9%. Экспериментально была проверена возможность в отдельных случаях проводить очистку веществ при давлении выше давления тройной точки основного компонента, а также производить разделение смесей эвтектического состава.

Ряд допущений и условий, выдвинутых при математическом моделировании процесса, получил экспериментальное подтверждение. Например, граничное условие I-го рода на поверхности испарения. Этот факт, наряду с экспоненциальным изменением средней по толщине слоя концентрации примеси во времени, позволил сделать вывод о том, что процесс, в целом, лимитируется внутренней дисперсией жидкой фазы в слое.

Обработка кинетических экспериментальных данных, полученных периодическим отбором проб в ходе процесса, осуществлялась по основному расчетному уравнению (7). Экспериментальные точки откладывались в полупологарифмических координатах  $(\ln \frac{c}{c_n - a_c}; \tau)$  и аппроксимировались прямыми по методу наименьших квадратов. Из угла наклона прямых определялись коэффициенты массопроводности.

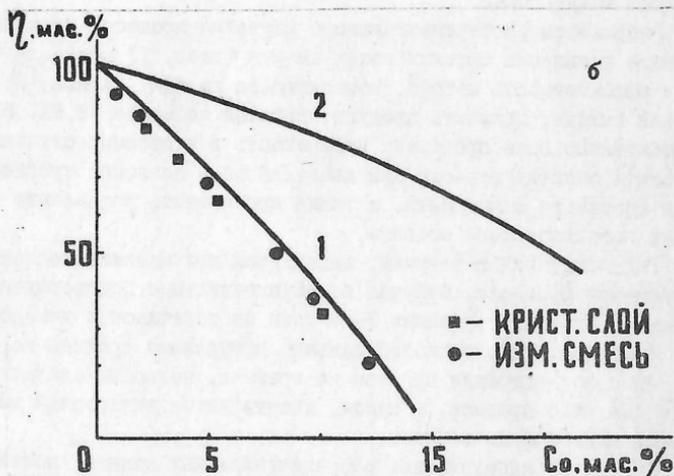
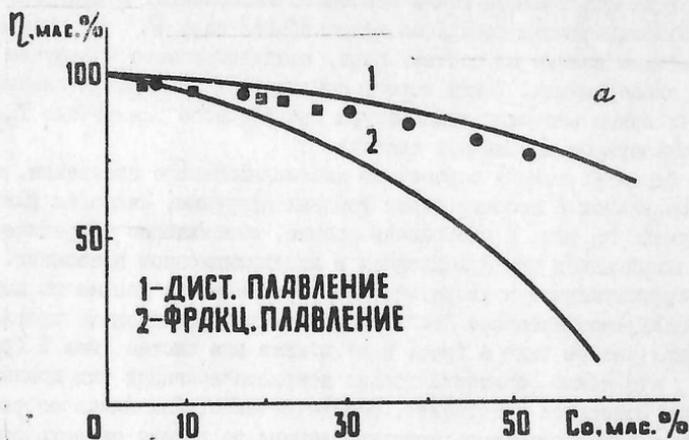


Рис. 5. Зависимость выхода продукта от исходной концентрации для систем бензойная кислота - дифенил (а) и нафталин-дифенил (б)

Таблица I

## Эффективность метода дистилляционного плавления

Основной компонент	Примесь	Содерж. примеси мас. %		Рт. ст. мм	Время опыта, мин.	Темпер. в сист. в системе, С		Выход, мас. %	Чистота продукта, мас. %	Примечание
		гт	мм рт. ст.			в сист.	С			
Нафталин	Дифенил	5	7,7	18	59	2	61	> 99.9	Измельч. смесь	
"	"	6	7,7	35	60	2	58	> 99.9	Кристал. слой Н=2,6 мм	
Бензойная кислота	Дифенил	50	5.9	25	90	2	75	> 99.9	Изм. смесь	13
"	"	15	5.9	45	90	2	89	> 99.9	Кристал. слой Н=3.5 мм	
Нафталин	п-Дихлорбензол	10	7.7	20	40	2	94	> 99.9	Изм. смесь	
"	"	17	7.7	30	42	2	80	> 99.9	Кристал. слой Н=2.5 мм	
Дифенил	Нафталин	6.5	0.94	40	61	1	80	> 99.9	Изм. смесь	

На рис. 6 представлены экспериментальные значения коэффициентов массопроводности двух модельных систем в зависимости от давления и начальной концентрации слоя.

Эксперименты показали, что при понижении давления в системе улучшаются все показатели процесса, возрастает выход очищенного продукта и увеличивается скорость очистки. С ростом исходной концентрации примеси в слое (при прочих равных условиях) несколько увеличивается коэффициент массопроводности. Это объясняется тем, что пористость кристаллического слоя пропорциональна начальному удельному объему жидкой фазы, а следовательно, и начальной концентрации примеси.

Для выражения зависимости  $\mathcal{D}$  от давления за точку отсчета удобно принять коэффициент массопроводности при давлении  $P_{тт}$ . Чисто эмпирически может быть учтена и зависимость  $\mathcal{D} = f(C_0)$ . С учетом этого, например, для системы бензойная кислота - дифенил, уравнение, выражающее зависимость  $\mathcal{D}$  от давления (при I мм рт.ст.  $< P < P_{тт}$ ) и начальной концентрации примеси в слое (при  $C_0 < 30\%$ ), приобрело вид:

$$\mathcal{D} = 0.15 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_{тт}}{P} + 0.22 \cdot 10^{-11} \cdot C_0^2. \quad (9)$$

Уравнение (9) хорошо описывает экспериментальные данные, представленные на рис. 6а. Для коэффициентов массопроводности системы нафталин-дифенил (рис. 6б) получено уравнение:

$$\mathcal{D} = 0.13 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_{тт}}{P} + 0.34 \cdot 10^{-10} \cdot C_0^2. \quad (10)$$

Измеренные коэффициенты массопроводности по порядку величины ( $10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с) согласуются с аналогичными коэффициентами при смачке капиллярно-пористых тел с макропорами. Сильная зависимость этих коэффициентов от давления и значительно меньшая от концентрации более характерна для пародиффузионного механизма переноса. Этот механизм ярче проявляется при увеличении доли пара в общем потоке внутри слоя, что происходит при понижении давления до давления трехфазового равновесия. Вследствие этого коэффициенты массопроводности для различных органических систем близки по величине между собой. Это следует также из уравнений (9) и (10), которые в области малых концентраций примеси принимают одинаковую форму:

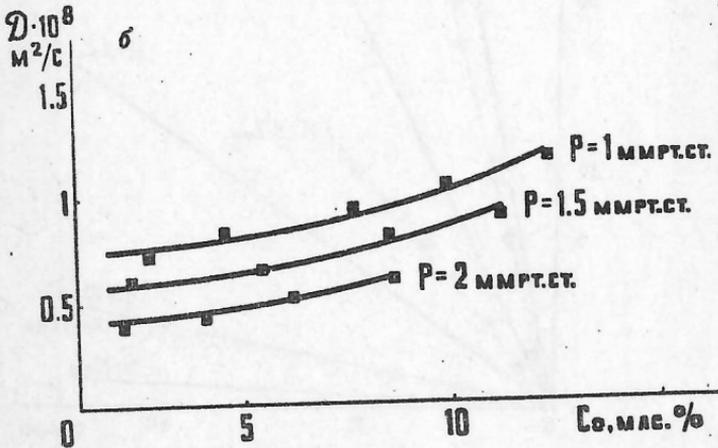
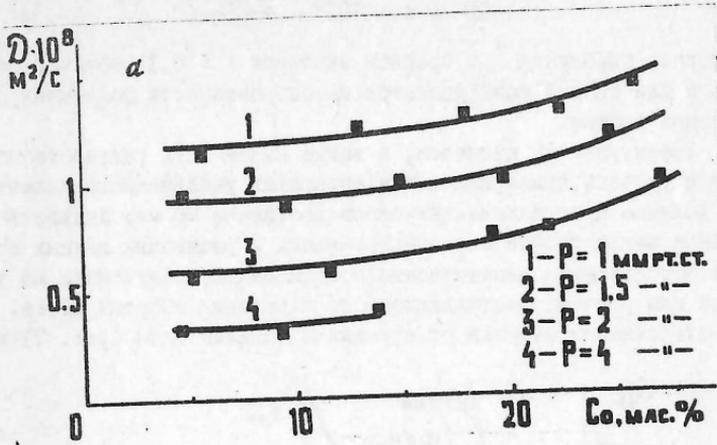


Рис. 6. Экспериментальная зависимость коэффициентов массопроводности систем бензойная кислота-дифенил (а) и нафталин-дифенил (б) от начальной концентрации и давления

$$D = A \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P}{P-T}$$

Последнее выражение при среднем значении  $A = 0.14$  может использоваться для оценки коэффициентов массопроводности различных органических систем.

Эффективность процесса, а также надежность разработанной методики расчета проверялись и в аппаратах увеличенного диаметра, где толщина кристаллических слоев достигала 20 мм. Удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных позволяет использовать кинетические коэффициенты, полученные на тонких слоях для расчета дистилляционного плавления толстых слоев. Зависимость степени очистки от времени и толщины слоя (рис. 7) пока-

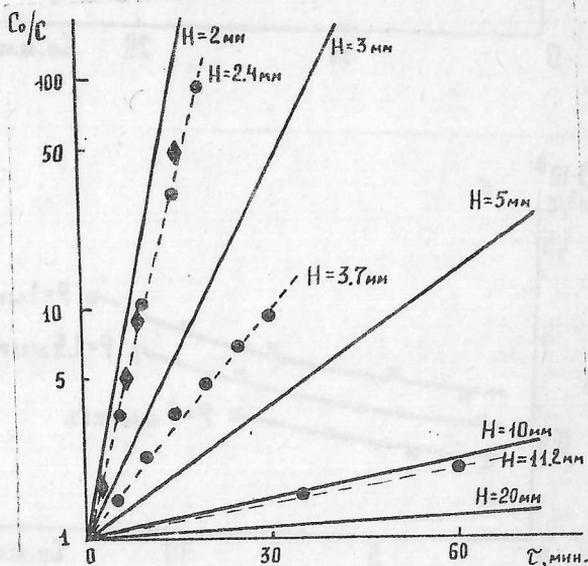


Рис. 7. Зависимость степени очистки кристаллических слоев смеси бензойная кислота-дифенил при  $P=2$  мм рт.ст. от времени и толщины  $H$ . Прямые — расчет; точки — эксперимент:

- — дистилляционное плавление кристаллических слоев;
- ◆ — дистилляционное плавление измельченной смеси ( $N = 50$  об/мин,  $H = 10$  мм)

зывает, что высокая чистота слоя за относительно небольшое время (не более 1 часа) может быть достигнута при дистилляционном плавлении кристаллических слоев толщиной до 5 мм. При увеличении же толщины слоя до 10-20 мм требуется слишком много времени для того, чтобы получить высокочистый продукт. С учетом этого стадию дистилляционного плавления рационально применять для кристаллических слоев, полученных в трубчатых аппаратах из стекающей пленки жидкости (где обычная толщина слоев 5-6 мм, а продолжительность каждой стадии 30-60 минут). Сильное уменьшение степени очистки слоя с ростом его толщины объясняется одновременным увеличением диффузионного сопротивления слоя и общего количества примеси в нем. Ограничения, связанные с большим сопротивлением сплошного кристаллического слоя, могут быть устранены при очистке измельченных кристаллических продуктов в аппаратах с мешалкой. Из рис. 7 видно, что даже умеренное перемешивание ( $N = 50$  об/мин) насыщенного слоя кристаллов толщиной 10 мм позволяет за то же время получить степень очистки почти на два порядка выше, чем для кристаллических слоев такой же толщины. Зависимость коэффициента скорости очистки измельченной смеси от частоты оборотов мешалки (рис. 8) была аппроксимирована уравнением:

$$K = 2.7 \cdot 10^{-8} + 2.5 \cdot 10^{-8} \cdot N^2 \quad (II)$$

Коэффициент скорости очистки определялся как коэффициент пропорциональности между  $\ln \frac{c(c_m - a c_0)}{c_0(c_m - a c)}$  и временем. Результаты

проведенных теоретических и экспериментальных исследований позволили разработать рекомендации для выбора физико-химических и технологических параметров процесса дистилляционного плавления.

Четвертая глава посвящена изучению фазовых равновесий твердое - жидкость методом дистилляционного плавления, а также термодинамической корректировке равновесных данных на основе модели регулярного раствора. Важнейшее достоинство дистилляционного плавления - полное разделение твердой и жидкой фаз - может оказаться полезным и при изучении фазовых равновесных диаграмм твердое - жидкость, т.к. в результате удается получить твердую фазу такого состава, который она имела в ходе процесса, лежащую в равновесии с расплавом. Для простых эвтектических систем концентрация основного компонента в твердой фазе приближается к 100% и его можно получить почти в чистом виде за одну стадию. Вслед-

ствие этого диаграмма плавокости эвтектической смеси может быть построена непосредственно по результатам очистки.

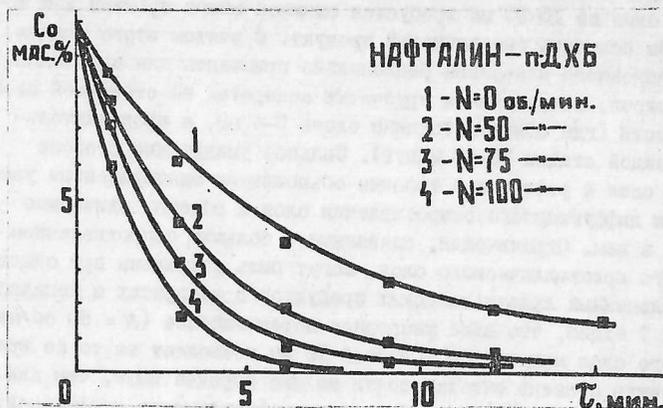


Рис. 8. Зависимость концентрации примеси (парадихлорбензол) от времени и частоты оборотов мешалки при дистилляционном плавлении измельченной смеси нафталин-парадихлорбензол

Дистилляционное плавление систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов, позволяет получить сухой твердый порошок, состав которого (при известной температуре процесса  $T_{тф}$ ) может быть использован для построения линии солидуса. Таким образом, определяя для каждой конкретной температуры составы твердой и жидкой фаз, получаем все необходимые данные для построения фазовой диаграммы твердое - жидкость.

Появление любого нового метода, позволяющего оперативно получить дополнительную информацию по фазовому равновесию твердое - жидкость, весьма полезно, т.к. наиболее распространенные методы, такие как термический анализ и направленная кристаллизация не лишены систематических ошибок, связанных с неравновесностью протекающих процессов, простым и концентрационным переохлаждением. В частности, недостаточная чувствительность термического анализа при изучении органических систем связана с большой их склонностью к переохлаждению и малыми тепловыми эффектами при фазовых превращениях. В результате кривая солидуса часто лежит

ниже равновесной. Линия солидуса, построенная по данным направленной кристаллизации, напротив всегда лежит выше равновесной за счет захвата маточного расплава.

Важным моментом в определении диаграмм состояний твердое - жидкость является термодинамическое согласование полученных экспериментальных данных.

Для двухфазного изобарного равновесия твердое - жидкость уравнения энергии Гиббса для твердой и жидкой фаз можно выразить как функции температуры  $T$  и мольной концентрации фаз:

$$\begin{aligned} G_{ТВ}(T, X) &= (1-X)M_{ТВ}^I + XM_{ТВ}^{II} + RT\{(1-X)\ln(1-X) + X\ln X\} + G_{ТВ}^E(T, X), \\ G_{Ж}(T, X) &= (1-X)M_{Ж}^I + XM_{Ж}^{II} + RT\{(1-X)\ln(1-X) + X\ln X\} + G_{Ж}^E(T, X). \end{aligned} \quad (12)$$

Известно, что проведя общую касательную к кривым концентрационной зависимости энергий Гиббса взаимодействующих фаз, можно определить их сосуществующие составы. Условия равновесия фаз, которыми оперирует "геометрическая термодинамика", могут быть записаны следующим образом:

$$\left. \frac{\partial(G_{Ж}/RT)}{\partial X} \right|_{X=X_{Ж}} = \left. \frac{\partial(G_{ТВ}/RT)}{\partial X} \right|_{X=X_{ТВ}}, \quad (13)$$

$$\left. \frac{G_{Ж}}{RT} \right|_{X=X_{Ж}} - \left. \frac{G_{ТВ}}{RT} \right|_{X=X_{ТВ}} = \left. \frac{\partial(G_{ТВ}/RT)}{\partial X} \right|_{X=X_{ТВ}} \cdot (X_{Ж} - X_{ТВ}).$$

Подставляя в систему уравнений (13) соотношения (12) и выполнив все необходимые преобразования с учетом принятой модели регулярного раствора  $G_{ТВ}^E = H_{ТВ}^E$  и  $G_{Ж}^E = 0$ , получаем:

$$\begin{cases} RT \ln \frac{X_{Ж}}{X_{ТВ}} + \Delta S^I (T_{пл}^I - T) = H_{ТВ}^E - X_{ТВ} \frac{dH_{ТВ}^E}{dX}, \\ RT \ln \frac{1-X_{Ж}}{1-X_{ТВ}} + \Delta S^{II} (T_{пл}^{II} - T) = H_{ТВ}^E + (1-X_{ТВ}) \frac{dH_{ТВ}^E}{dX}. \end{cases} \quad (14)$$

Система уравнений (14) позволяет определить равновесные концентрации фаз, если известна зависимость  $H^E = f(T, X)$ , кроме того, она позволяет решить обратную задачу, т.е. определить зависимость  $H^E$  по равновесным экспериментальным данным, причем для этого достаточно иметь равновесные концентрации хотя бы одной из фаз.

Используя одну из многочисленных аппроксимаций избыточной энтальпии смешения

$$H^E = X(1-X)(A + BX + CX^2), \quad (15)$$

и подставляя ее, в также производную  $H^E$  по составу в систему уравнений (14), получим конечные соотношения, позволяющие вычислить коэффициенты уравнения (15) по экспериментальным концентрациям ликвидуса. Для термодинамической корректировки по предлагаемому методу необходимо иметь три точки ликвидуса, чтобы получить замкнутую систему шести уравнений с шестью неизвестными, среди которых будут три соответствующих концентрации солидуса и три параметра A, B и C уравнения (15). Использование компьютера позволяет сравнительно легко справиться с решением такой системы уравнений.

По вышеизложенному методу рассчитаны фазовые диаграммы систем нафталин -  $\beta$ -нафталин и парадихлорбензол - парадибромбензол. Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных, полученных методом дистилляционного плавления (рис.9), подтверждает их надежность. Уравнения, выражающие зависимость избыточной энтальпии смешения от концентрации твердой фазы, были получены в следующем виде:

$$H^E = X(1-X)(2218 - 45555X + 5816X^2) \quad (16)$$

для системы нафталин -  $\beta$ -нафталин и

$$H^E = X(1-X)(3052 - 6537X + 6327X^2) \quad (17)$$

для системы парадихлорбензол - парадибромбензол.

Предложенный метод корректировки предполагает идеальность жидкой фазы, что, конечно, не всегда наблюдается на практике. Однако можно ожидать, что жидкая фаза систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов, довольно часто близка к идеальной, поскольку молекулы их компонентов, как правило, очень близки по свойствам.

## В В О Д Ы

В настоящей работе предложен и изучен в теоретическом и экспериментальном отношении новый метод разделения и очистки веществ, названный дистилляционным плавлением.

I. Рассмотрены физико-химические основы процесса дистилляционного плавления, изучен его механизм и основные особенности, включая явления докристаллизации и доплавления основного компо-

нента. Получены соотношения, позволяющие определить выход продукта и важнейшие параметры процесса, в частности, давление тройной точки компонентов, а также температуру трехфазового равновесия.

2. Разработаны два технологических варианта проведения процесса – дистилляционное плавление кристаллических слоев, полученных в результате кристаллизации на охлаждаемой поверхности, и дистилляционное плавление измельченной твердой смеси при перемешивании. Экспериментально установлена высокая эффективность метода, позволяющего в случае эвтектикообразующих примесей получать вещества чистотой не менее 99,9% мас.%

3. Проведено математическое моделирование дистилляционного плавления кристаллических слоев. Предложен метод приближенного кинетического расчета процесса.

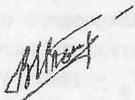
4. Экспериментально изучена кинетика дистилляционного плавления кристаллических слоев. Измерены коэффициенты массопроводности для двух систем. Установлено влияние концентрации и давления на эффективность процесса. В частности, показано, что снижение давления в системе способствует увеличению выхода продукта и скорости его очистки. Предложены эмпирические зависимости коэффициентов массопроводности от давления и начальной концентрации примеси.

5. Исследовано влияние толщины кристаллического слоя, массы измельченной смеси и скорости ее перемешивания на эффективность очистки. Установлено, что влияние толщины кристаллического слоя на продолжительность очистки происходит согласно предсказаниям разработанной теории. Получена количественная зависимость скорости очистки измельченной смеси от частоты оборотов мешалки.

6. На основании лабораторных исследований по очистке технической бензойной кислоты и паратерфенила выданы рекомендации на проектирование полупромышленных установок для Харьковского НПО "Монокристаллреактив", КазХТИ г. Чимкент и АНПП "Риматор", г. Коктла-Ярве.

7. Изучена возможность применения метода дистилляционного плавления для исследования фазовых равновесий твердое-жидкость, рассмотрены физико-химические аспекты данного приложения метода. Разработан способ термодинамической корректировки данных по фазовым равновесиям твердое – жидкость на основе модели регулярного раствора.

4. Ильяшенко В.М., Мясников С.К., Малосов В.А. Кинетика процесса дистилляционного плавления кристаллических слоев// Теор. основы хим.технол., 1990, т.24, № 5, с.611-618.
5. Мясников С.К., Ильяшенко В.М. Процесс дистилляционного плавления веществ// Тез.докл. IV Всесоюзной конференции по кристаллизационным методам разделения. Иваново, 1990, с.136-137.
6. Myasnikov S.K., Ilyashenko V.M., Kuzmenko Yu.L. Fractional and distillation melting// 10-th Int. Congr. CHISA, Prague, 1990, p. 178-179.



Институт Общей и Неорганической Химии  
им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Заказ 1493 Объем 1 н.л. Тираж 100  
Типография МИСиС, ул. Орджоникидзе, 8/9