

Х И М И Я

УДК 542.65

СТАЦИОНАРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПО ВЫСОТЕ НЕАДИАБАТИЧЕСКОЙ ПРОТИВОТОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

© 2007 г.

А.А. Сибиркин¹, Ю.Е. Еллиев¹, В.И. Родченков²¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского² Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

inorgnngu@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.04.2007

В процессе очистки тетрахлорида титана от примеси окситрихлорида ванадия методом неадиабатической противоточной кристаллизации из расплава исследовано распределение этой примеси по высоте колонны в стационарном состоянии и безотборном режиме при различных скоростях потока твердой фазы. Показано, что теплопередача в массообменную секцию приводит к уменьшению среднего размера движущихся кристаллов, что, в свою очередь, приводит к снижению времени достижения поверхности кристалла для диффундирующей из его объема примеси, следствием чего является увеличение эффекта разделения по сравнению с традиционными адиабатическими кристаллизационными колоннами.

Ранее, исходя из допущения о лимитирующей стадии диффузии в твердой фазе в процессе массообмена, имеющего место в противоточной кристаллизационной колонне, мы показали, что принудительная теплопередача в расплав приводит к уменьшению среднего размера кристаллов и снижению времени достижения поверхности кристалла для диффундирующей из его объема примеси [1, 2]. Следствием этого должно быть увеличение концентрационных градиентов по высоте колонны и ее разделительной способности в целом. Целью данной работы является проверка правильности выводов, полученных в результате математического моделирования, а также иллюстрация преимуществ, которые отличают проведение процесса в неадиабатических условиях. Прикладным результатом работы является получение тетрахлорида титана, очищенного от лимитируемой примеси окситрихлорида ванадия.

Экспериментальная часть

Изучение процесса неадиабатической противоточной кристаллизации из расплава проводилось на колонне, изготовленной из нержавеющей стали. Кристаллизационная

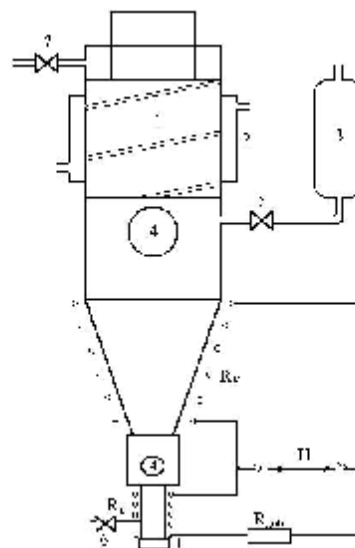


Рис. 1. Противоточная кристаллизационная колонна: 1 – шнек, 2 – охлаждающий кожух, 3 – уравнивательный цилиндр, 4 – окна наблюдения, 5, 6, 7 – металлические краны, 8 – отстойник. R_k – нагреватель массообменной секции, $R_{ц}$ – нагреватель плавителя, $R_{доб}$ – добавочное сопротивление, U – подаваемое напряжение

колонна состоит из кристаллизатора, массообменной секции конической формы и плавителя (рис. 1).

Кристаллизатор колонны представляет собой устройство скребкового типа, цилиндрической формы. Зона охлаждения имеет диаметр 52 мм и высоту 74 мм, толщина стенки 2 мм. В качестве хладагента применяется жидкий азот, который подается самотеком через медную трубку, припаянную в виде спирали снаружи корпуса кристаллизатора. Снятие образующихся кристаллов производится одно- и трехзаходными фрезами с различными углами заточки рабочей поверхности. Фреза расположена внутри корпуса кристаллизатора таким образом, что ее рабочая поверхность высотой 108 мм выступает вверх и вниз относительно зоны охлаждения. Фреза приводится во вращательное движение со скоростью 38 оборотов в минуту электрическим двигателем через редуктор. Вал фрезы вращается в двух роликовых подшипниках. Попадание разделяемой смеси в наружные механические устройства и атмосферу предотвращается расположенным в верхней части вала фторопластовым сальником. На участке кристаллизатора между фрезой и сальником располагается отверстие с краном для отбора легкоплавкого продукта.

Массообменная секция кристаллизационной колонны состоит из двух частей. Верхняя часть, выполненная в одном корпусе с кристаллизатором, имеет высоту 149 мм. В этой части располагается трубка для подачи разделяемой смеси. Нижняя часть массообменной секции является продолжением цилиндрического участка. Она имеет форму усеченного конуса с верхним диаметром 52 мм, нижним диаметром 10 мм и высотой 205 мм.

Плавитель кристаллизационной колонны имеет вид цилиндра диаметром 10 мм и высотой 100 мм. В нижней части плавителя располагаются кран отбора очищенного тетрахлорида титана и отстойник, необходимый для предотвращения засорения крана твердыми частицами, накапливающимися в колонне в процессе ее работы.

Для наблюдения за процессом предусмотрены две пары смотровых окон. Верхняя зона наблюдения находится на одной высоте с местом ввода разделяемой смеси, нижняя – в месте соединения конического участка массообменной секции и плавителя. Применение отсчетного микроскопа МИР-2 позволило визуально измерять размер кристаллов в этих сечениях колонны. Для определения высоты уровня расплава в кристаллизаторе подача разделяемой смеси

осуществляется через стеклянный сообщающийся сосуд.

Коническая часть массообменной секция и плавитель снабжены резистивными нагревателями, изготовленными из нихромовой проволоки, проложенной поверх изолирующего материала, с равным расстоянием между витками. Электрическое сопротивление конической части 88 Ом, плавителя – 46,6 Ом. Для согласования тепловых потоков в массообменной секции и плавителе последовательно с нагревателем плавителя установлено добавочное сопротивление 157,8 Ом, которое рассчитано, исходя из требования обеспечения постоянства скорости потока кристаллов в каждом из сечений колонны и полного превращения в жидкость всех поступающих в плавитель кристаллов [3]. К нагревателям подается регулируемое переменное напряжение. Для предотвращения неконтролируемой теплопередачи из окружающей среды колонна и нагреватели теплоизолированы снаружи.

После заполнения колонны расплавленной разделяемой смесью включается устройство для вращения фрезы кристаллизатора и начинается подача хладагента. В тот момент, когда первые кристаллы, перемещающиеся под действием силы тяжести, достигнут плавителя, перекрывается кран подачи питания, и колонна заполняется кристаллами до уровня верхнего смотрового окна. После этого кран ввода разделяемой смеси приоткрывается, и отмечается новый уровень расплава в уравнивательной емкости. На основании этих двух значений уровня расплава по известной методике [4] рассчитывается объемная доля твердой фазы в колонне.

Для создания неадиабатических условий на нагреватели разделительной секции и плавителя подается напряжение. За счет теплопередачи в конической части массообменной секции происходит диффузионный массообмен в условиях частичного плавления кристаллов. Полное плавление кристаллической массы достигается в плавителе. Расчет скорости потока кристаллов по колонне выполняется исходя из величины напряжения, подаваемого на нагреватели, по описанной ранее методике [3]. Для поддержания постоянного уровня кристаллов в области верхнего смотрового окна устанавливается требуемая производительность кристаллизатора путем изменения потока поступающего в кристаллизатор хладагента и высоты уровня расплава в кристаллизаторе.

Отбор проб производится через краны плавителя и кристаллизатора. Стационарное состояние в колонне считалось достигнутым, когда содержание окситрихлорида ванадия в расплаве в нижней точке колонны с течением времени больше не изменялось. После достижения стационарного состояния нагреватели колонны отключались, и расплав сливался через нижний кран. При заданных значениях объема слитой жидкости производился отбор пробы для анализа. Координата по высоте колонны, соответствующая данному составу, рассчитывалась с учетом объема слитого расплава по формулам стереометрии. В этих условиях более холодный расплав с повышенным содержанием примеси проходит сквозь слой более чистых кристаллов, так что состав расплава практически не изменяется. Определение концентрации окситрихлорида ванадия в пробах по высоте колонны проводилось по методике, изложенной в [5]. Этим способом были получены стационарные распределения концентраций примеси по высоте колонны во всех исследованных режимах.

Обсуждение результатов

Полученное экспериментально распределение примеси по высоте колонны позволяет сравнить эффекты разделения, достигаемые в цилиндрической (адиабатической) и конической (неадиабатической) частях массообменной секции колонны. Распределение примеси по высоте колонны показано в полулогарифмических координатах на рис. 2. Содержание окситрихлорида ванадия в пробах монотонно уменьшается сверху вниз по высоте колонны. Близкое к линейному распределение примеси в цилиндрической секции соответствует диффузионной модели массообмена. Эффективность разделения в конической секции значительно больше, чем в цилиндрической, причем распределение примеси по высоте конической секции не является линейным в полулогарифмических координатах.

Основным результатом работы является то, что удалось реализовать более значительные, чем экспоненциальные, концентрационные градиенты по высоте противоточной кристаллизационной колонны. Это является следствием уменьшения среднего размера кристаллов за счет их частичного плавления, что снижает время диффузии примеси из объема твердой фазы к ее поверхности (с

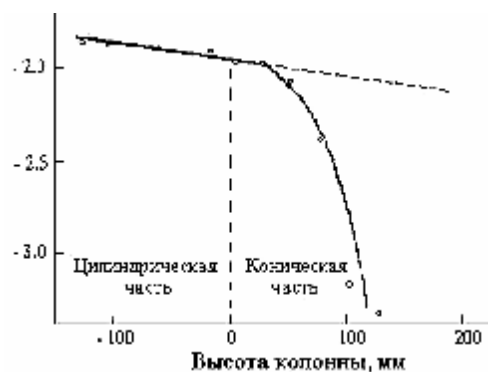


Рис. 2. Распределение примеси окситрихлорида ванадия по высоте цилиндрической и конической частей массообменной секции. Напряжение на конической части $U = 14$ В, линейная скорость потока кристаллов $L = 2,80 \cdot 10^{-3}$ см / с, объемная доля твердой фазы $k = 0,42$. За начало отсчета вертикальной координаты выбрана точка перехода цилиндрической части массообменной секции в коническую

последующим переходом в расплав). Действительно, измеренный линейный размер кристалла на уровне верхнего окна составляет 0,20–0,30 мм, тогда как в нижней части колонны он несколько ниже (0,15–0,25 мм). Таким образом, теплопередача в расплав, реализованная в конической части разделительной секции, приводит к значительному повышению эффективности разделения в противоточной кристаллизационной колонне.

В опубликованных ранее работах [6, 7], посвященных глубокой очистке веществ в адиабатических условиях, отмечается заметное снижение разделительной способности кристаллизационной колонны в направлении от кристаллизатора к плавителю. Вблизи зоны кристаллизации наблюдалось экспоненциальное распределение примеси, предсказываемое на основании диффузионной модели массообмена [8, 9]. С удалением от зоны кристаллизации разделительная способность колонны снижается, отклоняясь от экспоненциального профиля в сторону меньшего эффекта разделения [7]. Снижение разделительной способности колонны объяснялось явлением самопроизвольного увеличения среднего размера кристаллов, что затрудняло удаление примеси по диффузионному механизму. Практически все попытки внешнего физического воздействия на массообменную секцию кристаллизационной колонны, направленные на преодоление роста кристаллов, оказались малоэффективными [10, 11]. Лучшее приближение распределения к экспоненциальному достигнуто на колонне с применением механических дробителей кристаллов [12].

Было исследовано распределение примеси окситрихлорида ванадия по высоте колонны

при различных значениях скорости потока кристаллов. Результаты проведенных опытов (табл. 1) показывают, что по мере увеличения линейной скорости потока кристаллов концентрационный градиент и эффект разделения в колонне снижаются, что согласуется с общей теорией массообменных процессов. Наоборот, увеличение времени контакта фаз за счет снижения скорости движения кристаллов по массообменной секции благоприятствует очистке вещества.

Экспериментально полученное распределение примеси по высоте колонны позволяет проверить предложенную нами ранее математическую модель [1, 2], описывающую процесс неадиабатического массообмена в колонне. Исходя из допущения, что лимитирующей стадией массообмена является диффузия в твердой фазе, в работе [13] было получено уравнение, описывающее зависимость распределения концентрации примеси по высоте колонны:

$$x(j) \approx x_0(1 - gj)^{\gamma_1}$$

Здесь $j = z / z_k$ – безразмерная координата по высоте колонны, z – координата по высоте колонны, z_k – высота конической части массообменной секции, $x(\varphi)$ – средняя концентрация примеси в заданном сечении колонны, x_0 – содержание примеси в верхней точке конической массообменной секции ($\varphi = 0$), g – некоторая константа, соответствующая форме конической части массообменной секции и учитывающая наклон образующей этого конуса. Из полученного экспериментально значения ζ_1 можно рассчитать значение коэффициента диффузии примеси в твердой фазе [13].

Логарифмируя это выражение, приходим к уравнению прямой линии. При обработке экспериментальных результатов в интервале $0 < \varphi < 0,6$ с достаточно высокой степенью точности параметр γ можно принять равным 1,03, с тем, чтобы далее пользоваться им в расчетах. Расчет показывает, что предсказанный характер распределения примеси соблюдается (рис. 3), так что эти данные можно использовать для расчета коэффициента диффузии примеси в твердой фазе вблизи температуры ее плавления. Такой расчет был выполнен в результате совместного решения уравнений, вывод которых изложен в [1, 13], с помощью пакета аналитических вычислений Maple V Release 4 Power Edition. Значения коэффициента диффузии, рассчитанные для

среднего размера кристалла в верхней части колонны, равного 0,25 мм, представлены в табл. 2.

Значения коэффициента диффузии в твердой фазе можно считать практически постоянными

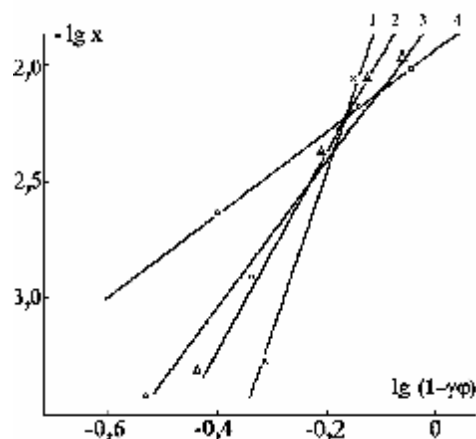


Рис. 3. Распределение примеси по высоте кристаллизационной колонны в линеаризованном виде при различных скоростях потока кристаллов: 1 – $L = 1,4 \times 10^{-5}$ м/с, $k = 0,37$, $U = 10$ В; 2 – $L = 2,8 \times 10^{-5}$ м/с, $k = 0,42$, $U = 14$ В; 3 – $L = 4,1 \times 10^{-5}$ м/с, $k = 0,44$, $U = 17$ В; 4 – $L = 6,9 \times 10^{-5}$ м/с, $k = 0,35$, $U = 22$ В

Таблица 1

Распределение примеси окситрихлорида ванадия по высоте противоточной кристаллизационной колонны при различных скоростях потока кристаллов

j	$-\lg(1 - gj)$	Содержание примеси x , молярная доля	$-\lg x$
$U = 10$ В, $L = 1,4 \cdot 10^{-3}$ см / с, $k = 0,37$			
0,473	0,290	0,00054	3,27
0,283	0,150	0,0087	2,06
0,112	0,053	0,0109	1,96
$U = 14$ В, $L = 2,8 \cdot 10^{-3}$ см / с, $k = 0,42$			
0,615	0,436	0,00049	3,31
0,371	0,209	0,0042	2,38
0,244	0,126	0,0087	2,06
0,127	0,061	0,0108	1,97
$U = 17$ В, $L = 4,1 \cdot 10^{-3}$ см / с, $k = 0,44$			
0,683	0,528	0,00038	3,42
0,523	0,336	0,00114	2,94
0,268	0,140	0,0065	2,18
$U = 22$ В, $L = 6,9 \cdot 10^{-3}$ см / с, $k = 0,35$			
0,805	0,767	0,00081	3,09
0,585	0,401	0,0023	2,64
0,097	0,046	0,0095	2,02

Таблица 2

Значения коэффициента диффузии примеси в твердой фазе

Параметры эксперимента	Номер опыта			
	1	2	3	4
$L, 10^{-3}$ см / с	1,4	2,8	4,1	6,9
k	0,37	0,42	0,44	0,35

в пределах погрешности эксперимента и отказа в модельных представлениях от рассмотрения всего многообразия других возможных механизмов массообмена. Поэтому приведенные в таблице 2 значения коэффициента диффузии обобщают все возможные механизмы массообмена в рамках диффузионной модели.

Другой причиной значительного отклонения полученного значения коэффициента диффузии от обычно наблюдаемых для молекулярных кристаллов можно связывать еще и с тем, что при условиях существования кристаллов и расплава в колонне имеет место эффект предплавления. Этим понятием описывают отличие в поведении твердых веществ, находящихся при температуре плавления, от их состояния при более низких температурах. Кроме того, образование в кристаллизаторе твердой фазы в условиях сильного переохлаждения расплава сопровождается быстрым ростом мелких несовершенных кристаллов, при котором создается особенно большое число поверхностных и объемных дефектов. Скорость диффузии примеси по местонахождению этих дефектов значительно выше по сравнению с диффузией в монокристаллах. Однако то, что значения коэффициента диффузии при различных скоростях потока кристаллов в пределах погрешности эксперимента сохраняют примерно постоянное значение, указывает на хорошее согласие предложенной математической модели и эксперимента.

Выводы

1. Исследовано стационарное по высоте колонны распределение примеси окситрихлорида ванадия в процессе очистки тетрахлорида титана методом неадиабатической противоточной кристаллизации из расплава. Показано, что теплопередача в массообменную

секцию колонны является эффективным средством подавления самопроизвольного роста кристаллов. Это определяет увеличение разделительной способности колонны в направлении от кристаллизатора к плавителю.

2. Подтверждена правильность разработанной ранее математической модели массообмена в условиях неадиабатического контакта фаз.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-02-17494.

Список литературы

1. Сибиркин, А.А. // Неорганические материалы / А.А. Сибиркин, Ю.Е. Еллиев, В.И. Родченков, А.В. Калинин. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 253.
2. Сибиркин, А.А. // Тез. докл. XI конф. по химии высокочистых веществ / А.А. Сибиркин, Ю.Е. Еллиев, В.И. Родченков, А.В. Калинин. – Нижний Новгород, 15–18 мая 2000 г. – С. 9.
3. Сибиркин, А.А. // Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского: Серия Химия. Вып. 1(2) / А.А. Сибиркин, Ю.Е. Еллиев, В.И. Родченков. – Н. Новгород, 2000. – С. 10.
4. Девятых, Г.Г. Введение в теорию глубокой очистки веществ / Г.Г. Девятых, Ю.Е. Еллиев. – М.: Наука, 1981. – 320 с.
5. Сибиркин, А.А. // Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Серия Химия. Вып. 1(4) / А.А. Сибиркин, С.В. Клементьева. – Н. Новгород, 2004. – С. 212.
6. Девятых, Г.Г. // Докл. АН СССР / Г.Г. Девятых, Ю.Е. Еллиев, А.Н. Гурьянов. – 1972. – Т. 204, № 4. – С. 917.
7. Девятых, Г.Г. // Докл. АН СССР / Г.Г. Девятых, Ю.Е. Еллиев, В.М. Воротынецев, М.Я. Ширококов. – 1973. Т. 212, № 3. – С. 624.
8. Девятых, Г.Г. // Журн. физ. химии / Г.Г. Девятых. – 1967. – Т. 41, № 5. – С. 957.
9. Девятых, Г.Г. // Теор. основы хим. технологии / Г.Г. Девятых, В.А. Дозоров, Ю.Е. Еллиев, Л.Л. Сибиракова. – 1971. – Т. 5, № 5. – С. 663.
10. Arkenbout, G.J. // TNO nieuws / G.J. Arkenbout, A. van Kuijk, W.M. Smit. – 1972. – V. 27, № 12. – P. 767.
11. Девятых, Г.Г. // Теор. основы хим. технологии / Г.Г. Девятых, Ю.Е. Еллиев, Ю.В. Маслов. – 1980. –

STEADY-STATE HEIGHT DISTRIBUTION OF AN IMPURITY OVER A NONADIABATIC COUNTERCURRENT CRYSTALLIZATION COLUMN

A.A. Sibirkin, Yu.E. Elliev, V.I. Rodchenkov

By using the method of nonadiabatic countercurrent melt crystallization, we study the steady-state distribution of vanadium oxytrichloride (impurity) in titanium tetrachloride over the column height in the total-reflux regime with various solid-phase flows. It is shown that the mean crystal size decreases due to heat transfer into the mass-exchange section which, in turn, reduces the time of diffusion of the impurity from the crystal volume to its surface. As a result, the separation effect is enhanced in comparison with conventional adiabatic crystallization columns.

Т. 14, № 4. – С. 611.

12. Девярых, Г.Г. // Докл. АН СССР / Г.Г. Девярых, В.М. Воротынцев, В.М. Малышев, В.Б. Караксин. – 1987. – Т. 298, № 2. – С. 396.

13. Сибиркин, А.А. // Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Серия Химия / А.А. Сибиркин, Ю.Е. Еллиев, В.И. Родченков, А.В. Калинин. – Н. Новгород, 2001. – С. 84.