

УДК 543.212

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ МАЛЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

*Д. А. Князев, Я. Д. Зельвенский Н. Ф. Мясоедов,
Г. Г. Филиппов*

В статье рассматриваются методы измерения малых коэффициентов разделения. Обсуждаемые методы в совокупности можно применять практически во всех условиях разделения, используемых в настоящее время. Основные характеристики этих методов представлены в сводной таблице, каждый из них подробно охарактеризован соответствующими математическими соотношениями, рассматриваются условия и границы их применения, обсуждаются источники и масштабы ошибок измерения коэффициентов разделения. Определяются области предпочтительного применения различных методов, приводятся методические особенности их применения, описывается аппаратура. Иллюстративный материал в основном заимствован из работ по разделению изотопов, так как в этой области требования к точности и надежности измерения коэффициентов разделения особенно велики, а уже накопленный и обработанный материал наиболее обширен. Библиография — 87 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1314
II. Метод однократного контакта	1316
III. Дифференциальный метод	1318
IV. Метод многоступенчатого исчерпывания	1323
V. Метод непрерывного исчерпывания Релея	1322
VI. Методы прямоугольного каскада	1336
VII. Хроматографические методы	1330
VIII. Метод Крэга (противоточная экстракция)	1340

I. ВВЕДЕНИЕ

Недавно выделилась и быстро развивается новая область химической технологии, препаративной и аналитической химии — разделение смесей близких по свойствам веществ. К числу последних относится множество смесей биологически активных веществ, например, известные трудностью разделения смеси аминокислот и полисахаридов, смеси членов генетических и гомологических рядов, полимеров, изомеров, изотопов, редких земель и т. п.

Близость термодинамических свойств таких веществ проявляется обычно в широком диапазоне условий и для самых разнообразных химических форм и состояний, в которые они могут быть трансформированы. Это и обусловливает трудность их разделения. Соответствующие процессы (реакции) разделения характеризуются близкими к единице однократными факторами разделения, и поэтому для получения чистых веществ применяются методы, автоматически обеспечивающие многостадийность актов разделения. Важнейшими процессами, служащими для этих целей, являются ректификация, экстракция, хроматография, дробная кристаллизация и их различные видоизменения и варианты.

Практика рациональной организации этих процессов должна опираться на знание величин коэффициентов разделения компонентов смесей в соответствующих физико-химических системах. В области разделения изотопов и редких земель это ясно осознано, и одним из главных моментов исследования в данном направлении стал поиск систем и условий, в которых имеют место значительные или приемлемые коэффициенты разделения. В то же время в биохимии и смежных с ней областях чаще всего преобладает эмпирическое исследование процесса в целом, без предварительной проработки вопроса о величинах элементарных эффектов. Нет сомнения в том, что и в этих областях желателен более строгий подход, допускающий предварительную и достаточно точную аналитическую оценку эффективности исследуемых процессов.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики метода	Наименование метода						
	Метод однократного контакта	Дифференциальный метод	Метод многоступенчатого исчерпывания	Метод не-прерывного исчерпывания Релса	Метод элютивной хроматографии	Методы прямоугольного каскада	Метод противоточной экстракции Крэга
Область применения метода	Гетерогенный фазовый обмен	Фазовый обмен	Гетерогенный обмен	Гетерогенный, гомогенный фазовый обмен	Гетерогенный обмен	Гетерогенный фазовый обмен	Гетерогенный обмен
Порядок наименьших измеренных значений	0,03	0,005	0,002	0,002	0,0002	0,01	0,01
Количество смеси, необходимое для эксперимента, мг.моль	0,1—10	5—20	10^2 — 10^4	10^2 — 10^4	10^{-2} — 10^{-1}	10^4	10^{-1} —1
Число прецизионных аналитических определений при одном измерении	2	0	2	2	10	2—10	10
Продолжительность эксперимента без подготовительных стадий	от минут до часа	от минут до часа	час и более	несколько часов	от нескольких часов до нескольких суток	от нескольких часов до нескольких суток	от нескольких часов до нескольких суток

Наиболее часто используемые методы определения коэффициентов разделения и краткая их характеристика приведены в табл. 1.

Определения

Термин «малые коэффициенты разделения» применяют к величинам, близким к единице, но степень близости остается неопределенной. Вероятно, целесообразно относить к нему все величины, не превышающие двух. Приблизительно до этой границы часто оказывается желательной или необходимой высокая точность измерения, и требуемая прецизионность может быть обеспечена только применением описываемых специальных методов. К тем же специальным методам приходится прибегать и при измерении коэффициентов разделения, очень мало отличающихся от единицы. Это и создает некоторую общность между очень малыми коэффициентами разделения и коэффициентами, приближающимися к двум.

Коэффициент разделения. Если имеются химические формы, фазы или два состояния А и В, способные к химическому или фазовому обмен-

ну по компонентам i и l , то коэффициент разделения, характеризующий процесс обмена этих компонентов — a_{ie} :

$$a_{ie} = \frac{[x_i]_A}{[x_i]_B} \cdot \frac{[x_l]_B}{[x_l]_A}$$

Здесь $[x_i]_A$, $[x_e]_A$, $[x_i]_B$ и $[x_e]_B$ — мольные доли соответствующих веществ, относящиеся к формам А и В. С помощью a характеризуют как равновесные, так и неравновесные процессы. В первом случае на концентрации веществ накладываются обычные требования динамического равновесия. Наиболее употребительными синонимами коэффициента разделения являются термины: однократный фактор разделения, константа равновесия, относительная летучесть.

Коэффициент обогащения определяется равенством:

$$\varepsilon_{il} = a_{il} - 1$$

Для трудноразделимых смесей величины ε нередко оказываются существенно меньшими, чем единица, и в таких случаях разделяющая способность систем характеризуется величиной ε с большей наглядностью. Ввиду этого в дальнейшем основным объектом внимания будет именно эта величина, и характеристики точности экспериментальных методов будут относиться к ней.

Степень разделения. Эффективность любого процесса разделения, осуществляемого в аппарате, предназначенном для увеличения простого однократного эффекта разделения, характеризуется величиной степени разделения, относящейся в общем случае к начальному и конечному состояниям продукта, к некоторым фиксированным точкам аппарата и определенному моменту времени:

$$Q_{ie} = \frac{[x_i]_1}{[x_i]_2} \cdot \frac{[x_l]_2}{[x_l]_1}$$

Учет времени необходим лишь в некоторых специальных случаях, и поэтому индекс времени при Q_{ie} обычно опускается.

II. МЕТОД ОДНОКРАТНОГО КОНТАКТА

Область применения метода однократного контакта охватывает все типы физико-химического равновесия. Метод применяется для измерения малых коэффициентов в тех случаях, когда нужна предварительная оценка их величин или когда ожидаемые величины достаточно сильно отличаются от единицы и используемые методы анализа способны обеспечить желаемую точность их измерения без умножения однократного эффекта разделения. В таких ситуациях задача сводится к измерению концентраций веществ в контактируемых формах, причем точность измерения может быть повышена некоторыми простыми приемами, применением некоторых специальных методов анализа и увеличением числа измерений с последующей стандартной статистической обработкой.

Если имеется возможность непосредственно измерить разность концентраций компонентов i и l в контактируемых формах, а концентрации компонентов в исходной смеси точно известны, то коэффициент ε_{il} многокомпонентной смеси может быть определен с помощью соотношения:

$$\varepsilon_{il} = \frac{x_l^0 \Delta i - x_i^0 \Delta l}{(x_l^0 - \theta \Delta l) [x_l^0 - (1 - \theta) \Delta i]} \quad (1)$$

в котором: $\Delta i = x_i - y_i$, $\Delta l = x_l - y_l$, x_i^0 и x_l^0 — исходные концентрации компонентов i и l , θ — доля вещества смеси в форме В, концентрации в которой характеризуются символами y .

В случае двухкомпонентной смеси выражение упрощается, и необходимым становится измерение лишь разности концентраций первого компонента Δ_1 и величины θ :

$$\varepsilon = \frac{\Delta_1}{(1 - x_1^0 - \theta \Delta_1)(x_1^0 - \Delta_1 - \theta \Delta_1)} \quad (2)$$

Нередко оказывается возможным и целесообразным контактировать очень малые количества формы В со значительными количествами формы А. В таких случаях $\theta \rightarrow 0$, и для измерения ε достаточно измерения только разности Δ_1 :

$$\varepsilon = \frac{\Delta_1}{(1 - x_1^0)(x_1^0 - \Delta_1)} \quad (3)$$

Из приведенных соотношений видно, что при прочих равных условиях величины Δi и Δl тем больше, чем больше концентрации x_l и x_i . Так как точность измерения ε определяется точностью измерения величин Δ , то рационально выбирать для измерения такие условия, чтобы Δ были максимальными.

Связь точности измерения ε с точностью применяемого анализа можно иллюстрировать прецизионными работами Боато и сотр.¹, изучавших разделение изотопов благородных газов, азота и кислорода при фазовом обмене жидкость — пар. Благодаря малой погрешности масс-спектрометрического анализа они смогли определить ε с точностью до четвертого знака после запятой.

Методические требования к процедуре однократного контакта определяются прежде всего природой изучаемого явления разделения. При изучении равновесных процессов разделения эти требования совпадают с общеизвестными условиями достижения истинного динамического равновесия. Наиболее важным из них является правильный выбор времени достижения равновесия, требующий достаточно четких представлений о кинетике процесса. Чаще всего в достижении равновесия убеждаются из совпадения величин ε , полученных при достаточно больших и существенно различающихся временах контакта форм или из совпадения ε , полученных при достижении равновесия с разных сторон.

При изучении неравновесных процессов разделения, наоборот, требуется реализация одностороннего процесса в чистом виде, что чаще всего удается осуществить на начальном участке релаксационной кривой или в искусственно созданных условиях квазистационарного течения процесса. Например, при изучении процесса высоковакуумной дистилляции молекулы, покинувшие жидкость при определенной температуре, должны конденсироваться при гораздо более низкой температуре, чтобы обратный поток молекул был пренебрежимо мал.

В аппаратурном отношении метод однократного контакта чаще всего достаточно прост. Необходимыми и типичными узлами контактных устройств являются термостатирующие и перемещивающие приспособления. Приборы и методы, используемые при изучении процессов экстракции, кристаллизации и ионного обмена описаны в²⁻⁴. Обширный и детальный обзор конструкций, применяющихся при исследовании равновесия жидкость — пар, имеются в монографии Халы и сотр.⁵. В отечественной практике при изучении этого равновесия часто используются приборы конструкции Бушмакина⁶. Удачную конструкцию контактного устройства, гарантирующую полноту насыщения газа-носителя парами,

предложили Комбс и сотр.⁷. Более сложные конструкции применяются при исследовании неравновесных процессов или при необходимости исследовать условия, существенно отличающиеся от обычных. Например, некоторой спецификой обладает аппаратура для изучения разделения при высоковакуумной дистилляции⁸.

III. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД

Дифференциальный метод^{9, 10} применим лишь к фазовому переходу жидкость — пар в бинарных смесях, так как он основан на измерении различия равновесных давлений пара двух чистых веществ при одной и той же температуре или, что эквивалентно, на измерении разности тем-

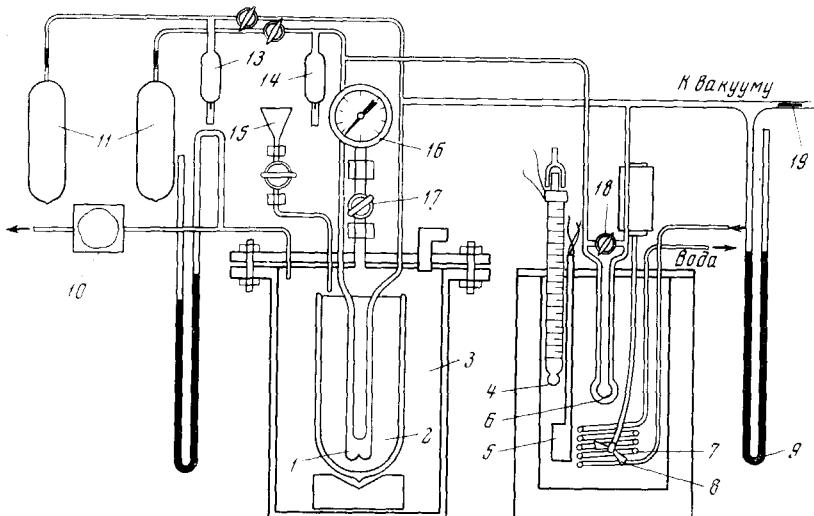


Рис. 1. Схема установки для измерения α дифференциальным методом: 1 — сосуды для исследуемых жидкостей, 2 — сосуд Дьюара, 3 — металлический кожух, 4 — контактный термометр, 5 — греалка, 6 — дифференциальный манометр, 7 — холодильник, 8 — мешалка, 9 — ртутный манометр, 10 — дозирующий вентиль, 11 — ампулы-хранилища, 12 — вакуумметр, 13 — краны, 14 — ампулы для проб, 15 — вентиль и воронка для заливки, 16 — манометр, 17 — вентиль, 18 — вентиль на манометре, 19 — вакуумные перетяжки

ператур кипения при постоянном общем давлении. Простая связь этих легко измеримых величин с коэффициентом разделения является следствием близости термодинамических свойств трудноразделимых веществ, из которой вытекает термодинамическая идеальность жидких и парообразных смесей такого рода. При постоянной температуре давление пара над идеальной бинарной жидкостью складывается из парциальных давлений, которые в свою очередь определяются в соответствии с законом Рауля составом равновесной жидкой смеси:

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 (1 - x_1); \quad y_1 = \frac{P_1^0 x_1}{P}; \quad y_2 = 1 - y_1 = \frac{P_2^0 (1 - x_1)}{P} \quad (4)$$

Коэффициент разделения процесса равновесной дистилляции:

$$\alpha = \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{x_2}{x_1} = \frac{P_1^0}{P_2^0} = 1 + \frac{P_1^0 - P_2^0}{P_2^0} \quad (5)$$

Задача измерения α сводится к прямому определению разности давления паров индивидуальных веществ (Δp)^{9, 11} и определению упругости пара одного из исследуемых веществ (изотермический вариант). Та же задача может быть решена и косвенным путем — измерением разности температур кипения индивидуальных веществ в зависимости от давления, а также измерением упругости пара одного из веществ в зависимости от температуры (изобарический вариант¹⁰). Метод может быть применен также для проверки предположения об идеальности смесей¹² или для изучения зависимости α от состава жидкой фазы¹³. В этом случае упругость пара ряда смесей должна измеряться относительно упругости стандартной смеси или чистого компонента. Нередко имеется априорная уверенность в идеальности изучаемой смеси, как, например, в случаях смесей изотопных форм, изомеров или близких гомологов. В таких системах для определения α достаточно относительного измерения давления паров двух смесей с известным и различающимся составами. Величины P_1^0 и P_2^0 , а следовательно, и α находятся в таких случаях решением простой системы уравнений:

$$P' = P_1^0 x' + P_2^0 (1 - x') \quad (6)$$

$$P'' = P_1^0 x'' + P_2^0 (1 - x'')$$

Те же определения могут быть выполнены и путем измерения разности температур кипения. Изобарическая (эбулиоскопическая) методика требует измерения величины Δt в виде функции общего давления с целью последующего перехода к выражениям⁴⁻⁶. Переход осуществляется с помощью эмпирических уравнений или графической обработки.

Обсуждаемых метода имеют по сравнению с другими методами измерения малых значений α ряд преимуществ. К ним относится методическая и относительная аппаратурная простота, отсутствие специальных анализов, возможность измерения α в очень широком интервале температур и давлений, возможность измерения α в зависимости от состава смеси, возможность осуществления эксперимента с весьма малыми количествами веществ и отсутствие их расхода. Наиболее существенной трудностью метода является необходимость работы с весьма чистыми веществами, так как обе разновидности метода очень чувствительны к наличию легколетучих примесей. Изотермический вариант имеет то преимущество, что не требует, вообще говоря, измерения Δp в зависимости от температуры, но при измерении α в сколько-нибудь широком интервале оба варианта по существу равнозначны.

Метод получил распространение^{9-11, 13-16} как одно из надежнейших средств измерения α изотопных соединений. Известны также работы, в которых метод применялся к смесям изомеров¹² и неидеальным смесям¹³.

Основными элементами изотермических установок для измерения α дифференциальным методом являются датчики давлений сравниваемых веществ или смесей, дифференциальный манометр, термостатирующее устройство и система откачки и заполнения (рис. 1). В лучших конструкциях для уменьшения температурного разбаланса датчиков давлений и увеличения тепловой инерции сосуды датчиков выполняются в виде небольших каналов в массивах из металла с высокой теплопроводностью¹⁴. Известны конструкции, позволяющие поддержать температуру с точностью 0,0001° на уровне —195° и с точностью 0,01° на уровне +370^{15, 15a, 16}. Оригинальный вариант дифференциального изотермического метода использовали Комбс и сотр.⁷ В их установке поток

газа-носителя проходил попеременно термостатированные сатураторы со сравниваемыми жидкостями и десорбера. Конструкции сатураторов и десорбера обеспечивали полноту насыщения и извлечения паров; привесы десорбера позволяли измерить величины давления паров жидкостей.

В установках изобарического метода используются конструкции эбулиометров, по существу совпадающие с описанными Халой и сотр.⁵. Отличие заключается в том, что используются одновременно два эбулиометра, подключенные к общей системе поддержания и измерения давления.

Точность метода зависит от следующих обстоятельств: абсолютной разности давления пара или разности температур кипения сравниваемых веществ, точности применяемых средств измерения Δp или Δt , качества термостатирующих или баростатирующих устройств и чистоты веществ. Обычно для уточнения отчета Δp на дифференциальных манометрах используют катетометры, позволяющие измерять эту величину с погрешностью до 0,01 мм рт. ст. Благодая этому в принципе возможно измерение ϵ с погрешностью в несколько единиц в пятом знаке после запятой. Более сложная и менее распространенная изобарическая методика требует специальной калибровки термометров сопротивления и специальной электроизмерительной схемы. Точность измерения в лучших опытах достигает 0,001°, и погрешности определения ϵ имеют тот же порядок, что и в случае изотермической методики.

Чистота сравниваемых проб является основным условием успешного и точного измерения ϵ . Для обеспечения нужной степени чистоты нередко приходится прибегать к сложной последовательности различных операций очистки, создания специальных методик и установок.

IV. МЕТОД МНОГОСТУПЕНЧАТОГО ИСЧЕРПЫВАНИЯ (СЖАТИЯ)

Сущность метода многоступенчатого исчерпывания заключается в постепенном увеличении обогащения по одному или нескольким компонентам любой из двух форм за счет простого повторения операций однократного разделения. Подлежащая изучению пара химических форм А и В приводится в динамическое равновесие с таким расчетом, чтобы количества смесей разделяемых веществ в формах А и В были соизмеримы. По достижении равновесия формы А и В разделяются, причем одна из них оказывается обогащенной по одним, вторая — по другим компонентам. Совокупность операций уравновешивания и разделения форм именуется ступенью сжатия. После первой ступени некоторая доля формы (фазы) А химическим или тепловым воздействием переводится в форму (фазу) В. Затем полученное количество формы В и оставшееся количество формы А снова приводится в состояние динамического равновесия, и формы А и В снова разделяются. В результате после второй ступени форма А оказывается еще более обогащенной по определенным компонентам и последующие ступени «сжатия» формы А увеличивают эффект разделения компонентов до уровня, достаточного для точного измерения степеней разделения по всем измеряемым компонентам. Измерение степеней разделения производится относительно содержания компонентов в форме А, полученной на первой ступени «сжатия». В процессе сжатия контролируются количества форм А и В на каждой ступени в момент их разделения. В ряде случаев оказывается рациональным производить сжатие обеих форм А и В. При таком двухстороннем сжатии получают две концевых пробы A_k и B_k , обогащенных по разным компонентам. Измерение степени разделения этих проб

друг относительно друга позволяет вдвое увеличить точность измерения коэффициентов разделения.

Эффективность процесса сжатия зависит от двух факторов: числа ступеней разделения и распределения степеней сжатия по ступеням, причем под степенью сжатия одной ступени понимается величина, обратная извлечению θ , т. е. отношение количества исчерпываемой формы, полученного со ступени $j-1$ к количеству той же формы, полученному со ступени j : $L_j = \frac{G_{j-1}}{G_j}$.

Каталыников и Боресков¹⁷, исследуя этот вопрос, показали, что при заданном числе ступеней n и заданной общей степени сжатия $L_\Sigma = \prod_i L_i$; максимальное разделение имеет место при равных степенях сжатия на всех сту-

пенях: $L_j = \sqrt[n]{L_\Sigma}$; они также указали, что при заданной степени сжатия возрастание эффекта разделения с ростом числа ступеней происходит по кривой, близкой к экспоненциальной; это делает рациональным выбор сравнительно малого числа ступеней сжатия (рис. 2).

Эти же авторы¹⁷ предложили точный графический метод расчета малых значений ε по результатам многоступенчатого исчерпывания для двухкомпонентных смесей, который во многом аналогичен известному графическому методу расчета числа теоретических тарелок. Этот способ позволяет очень просто рассчитать изменения концентраций одного из компонентов при любом числе ступеней исчерпывания и при исчерпывании любой из форм или обеих форм одновременно. Но для выполнения этого графического расчета необходимо знать α . Поэтому расчет выполняется методом подбора и для уточнения ε используется корреляция $\varepsilon - \Delta x_\Sigma$.

Аналитическое выражение для прямого расчета $\varepsilon \ll 1$ из результатов многоступенчатого исчерпывания (число ступеней n) с равными степенями сжатия на всех ступенях предложили Кузнецова и Панченков¹⁸:

$$\alpha = \sqrt[n]{\frac{\frac{x_0}{x_n} - \theta}{1 - \theta}} \quad (7)$$

Недостатком этого уравнения является то, что оно применимо лишь к области малых концентраций одного из компонентов, а вне этой области появляется значительная относительная ошибка расчета ε , прямо пропорциональная величине x_0 .

Выражение, полученное Михайличенко и Щегловым¹⁹, не имеет двух последних недостатков, но справедливо также лишь при $\varepsilon \ll 1$:

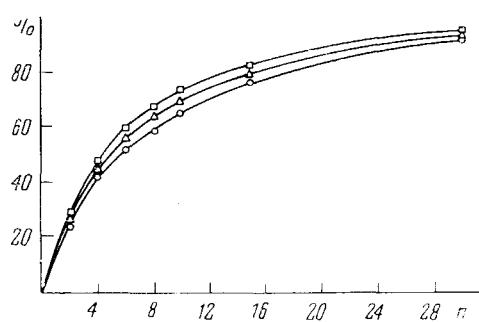


Рис. 2. Отношение $\frac{\ln Q_{\text{м.м.и.}}}{\ln Q_{\text{м.и.и.р.}}}$, выраженное в %, как функция числа ступеней сжатия n . $Q_{\text{м.м.и.}}$ — степень разделения компонентов бинарной смеси для метода многоступенчатого исчерпывания, $Q_{\text{м.и.и.р.}}$ — степень разделения той же смеси методом непрерывного исчерпывания Релея: — для $\alpha = 1,001$; Δ — для $\alpha = 1,010$; \square — для $\alpha = 1,100$

$$\varepsilon = \frac{x_n - x_0}{x_0 (1 - x_0) \left(n - \sum_{j=1}^n Q_j \right) - x_0 (x_n - x_0)} \quad (8)$$

В работе²⁰ получено аналогичное выражение для m -компонентной смеси ($\varepsilon_{ek} \ll 1$):

$$\varepsilon_{ek} = \frac{\ln Q_{ek}}{n - \sum_{j=1}^n \Theta_j - \sum_{i=1}^m x_i} \quad (9)$$

Здесь ε_{ek} — коэффициент обогащения, отнесенный к некоторому компоненту сравнения k , Q_{ek} и Q_{jk} — степени разделения компонент i и e по отношению к тому же компоненту. При коэффициентах разделения, существенно отличающихся от единицы ($\varepsilon \ll 0,2$), это уравнение становится недостаточно точным. В таких случаях рационально применение системы уравнений вида:

$$\ln Q_{ek} = \varepsilon_{ek} \sum_{i=1}^m \frac{1 - q_i}{1 + q_i \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ik} y_{ij}} - \frac{\varepsilon_{ek}^2}{2} \sum_{i=1}^m \frac{(1 - q_i)^2}{\left(1 + q_i \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ik} y_{ij} \right)^2} \quad (10)$$

Решение системы можно найти методом последовательных приближений, причем в качестве первого приближения для ε_{ek} можно принять значения, получаемые с помощью уравнения (9), а значение $\sum_{i=1}^m \varepsilon_{ik} y_{ij}$ на каждой ступени с достаточно хорошим приближением можно вычислять, полагая, что эта сумма является линейной функцией номера ступени j . В тех случаях, когда имеются основания полагать, что величины ε_{ek} линейно связаны с некоторым известным параметром, характеризующим компонент e , появляется возможность избежать измерения всех Q_{ek} и ограничиться измерением степени разделения двух «крайних» наиболее легко разделимых компонент. Например, в многокомпонентных изотопных смесях величины ε_{ek} линейно связаны с массой изотопа M_e :

$$\varepsilon_e = \varepsilon_0 (M_e - M_k)$$

Наличие подобных соотношений позволяет привести уравнение (10) к виду:

$$\varepsilon_0 = \frac{\ln Q_{ek}}{(M_e - M_k) \left(m - 1 - \sum_{j=1}^n q_j \right) - \ln Q_{ek} \sum y_{i0} (M_e - M_k)} \quad (11)$$

Наиболее широкое применение метод получил в качестве средства измерения коэффициентов разделения изотопов. С его помощью изучались многие системы с гетерогенным изотопным обменом, в частности системы раствор — сорбент, раствор — кристаллическая форма, жидкость — жидкость²¹⁻²⁶. Преимуществом метода является возможность выполнения эксперимента без помощи специального оборудования с использованием тех средств, которые позволяют осуществить измерение ε с помощью метода однократного контакта.

V. МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО ИСЧЕРПЫВАНИЯ РЕЛЕЯ

Метод Релея^{27, 28}, именуемый также методом непрерывного исчерпывания или сокращения остатка, известен более всего в теории дистилляции как метод простой перегонки. Его принципиальные возможности не связаны с какими-либо ограничениями типа исследуемого явления разделения и, хотя в настоящее время он используется в основном для изучения равновесия жидкость — пар, его применимость к самым разнообразным системам не вызывает сомнений.

Основной трудностью при реализации процесса Релея является необходимость одновременного соблюдения двух условий: во-первых, необходимо, чтобы сокращаемая (исчерпываемая) форма вещества не имела градиентов концентраций; во-вторых, сокращение этой формы и отбор образующейся новой формы должны производиться дифференциально малыми порциями. При простой перегонке соблюдение этих условий не представляет большого труда, тогда как исследование других явлений разделения этим методом часто затруднено свойствами изучаемых форм или требует специализированной техники эксперимента.

К числу преимуществ метода следует отнести: возможность получения сравнительно высоких степеней разделения веществ и, следовательно, возможность точного измерения коэффициентов разделения; возможность исследования не только равновесных, но и неравновесных процессов; малое время эксперимента (при изучении быстрых процессов); относительную простоту аппаратуры.

Имея в виду возможность использования метода для изучения весьма разнообразных явлений разделения, опишем его в наиболее общих терминах. Допустим имеется n -компонентная смесь, для всех компонентов которой возможны два состояния (1 и 2), и в начальный момент эксперимента все количество смеси G_0 находится в состоянии 1. Допустим, что имеется способ переведения смеси из состояния 1 в состояние 2 дифференциально малыми порциями dG и есть способ мгновенно удалять смесь веществ в состоянии 2. Предположим далее, что переход произвольного компонента i из состояния 1 в состояние 2 происходит с вероятностью $P_i x_i$, где P_i — в общем случае некоторая функция концентрации всех компонентов x_i смеси в состоянии 1, а также условий эксперимента. Пусть далее концентрации веществ в смеси, находящейся в состоянии 1, характеризуются величинами мольных долей x_i , а в состоянии 2 — величинами мольных долей y_i . Нетрудно видеть, что величины x_i , y_i , P_i , dG_i и dG связаны следующими соотношениями:

$$\frac{dG_i}{dG} = y_i - P_i x_i = P_i \frac{G_i}{G}. \quad (12)$$

Разделив уравнение (12) для компонента i на аналогичные уравнения для компонента j , после простого преобразования имеем:

$$d \ln G_i - \frac{P_i}{P_j} d \ln G_j. \quad (13)$$

Вероятностные функции P_i и P_j по своей природе зависят от ряда факторов, в число которых прежде всего входят определенные общие характеристики состояний 1 и 2. Например, можно рассмотреть два таких близких процесса, как равновесная и вакуумная дистилляция жидкых смесей. В первом случае вероятности перехода 1—2 будут определяться температурой и различием термодинамических свойств компонентов в различных фазовых состояниях; во втором — температурой и молекулярным весом компонентов. Далее, в число определяющих величины P_i и P_j факторов должны или могут

входить, помимо температуры, давление, взаимодействие с посторонними химическими соединениями, наличие концентрационных градиентов и т. д. Наконец, в общем случае необходимо учитывать зависимость P_i и P_j от концентраций компонентов i , j и других компонентов, претерпевающих переход 1—2. Для процесса Релея, в котором все условия за исключением концентраций компонентов i и j выдерживаются постоянными, интегрирование уравнения (13) возможно лишь при задании функций P_i и P_j в явной форме. Однако, по крайней мере, при рассмотрении термодинамических явлений разделения близость коэффициентов разделения к единице можно обычно интерпретировать как свидетельство близости соответствующих смесей к идеальным. По этой причине величины P_i и P_j , а тем более их отношение P_i/P_j , должны быть постоянными. Если добавить, что для точного измерения коэффициента разделения оказываются достаточными сравнительно небольшие изменения концентраций, это допущение становится тем более оправданным. Таким образом, при соблюдении ряда допущений:

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{y_i}{x_i} \cdot \frac{x_j}{y_j} = a_{ij} = \text{const.}$$

После интегрирования имеем:

$$\ln \frac{G_{i0}}{G_i} = a_{ij} \ln \frac{G_{j0}}{G_j}. \quad (14)$$

Преобразования (14) дают следующие формы уравнения Релея:

$$\ln Q_{ij} = \ln \frac{x_{i0}}{x_i} \cdot \frac{x_j}{x_{j0}} - \ln \frac{y_{i0}}{y_i} \cdot \frac{y_j}{y_{j0}} = \varepsilon_{ij} \ln \frac{G_{j0}}{G_j}. \quad (14a)$$

$$\ln Q_{ij} = \varepsilon_{ij} \left[\ln \frac{G_0}{G} + \ln \frac{x_{j0}}{x_j} \right] - \varepsilon_{ij} \left[\ln \frac{G_0}{G} + \ln \frac{y_{j0}}{y_j} \right]. \quad (14b)$$

При $\varepsilon_{ij} \ll 1$ справедлива приближенная форма:

$$\ln Q_{ij} = \varepsilon_{ij} \ln \frac{G_0}{G}. \quad (14b)$$

В случае двухкомпонентных систем уравнение (14) приводится к известным точным выражениям, в которых отношение концентраций компонента 1 представляется²⁷ в виде функции от степени сжатия²⁵

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_{10}}{x_1} &= \alpha \ln \frac{1 - x_{10}}{1 - x_1} = (\alpha - 1) \ln \frac{G_0}{G}, \\ Q &= \frac{x_{10}}{x_1} \cdot \frac{1 - x_1}{1 - x_{10}} = \left(\frac{G_0}{G} \right)^{\alpha-1} \left(\frac{1 - x_{10}}{1 - x_1} \right)^{\alpha-1} \end{aligned} \quad (15a)$$

При $\varepsilon \ll 1$ имеем:

$$\ln \left(\frac{x_{10}}{1 - x_{10}} \cdot \frac{1 - x_1}{x_1} \right) = \ln Q \approx \varepsilon \ln \frac{G_0}{G}, \quad (15b)$$

а при дополнительном условии $x_{10} \ll 1$, приводящем к $\alpha = \frac{y}{x}$ получаем:

$$\ln Q \ln \frac{x_{10}}{x_1} \approx \ln \frac{y_{10}}{y} \approx \varepsilon \ln \frac{G_0}{G}. \quad (15b)$$

Как видно из уравнения (14), (14a) и (15b), для измерения a_{ij} , достаточно знать начальное и конечное количество смеси в сжимаемом

состоянии 1, а также концентрации интересующих исследователя компонентов в эти два момента. То есть, в принципе достаточно знания этих величин до начала процесса и для какого-то одного момента процесса. В этом смысле уравнение (14) и уравнения (14а)–(14в) равнозначны. Вместе с тем они далеко не равнозначны в смысле точности, с которой они позволяют произвести расчет $a_{ij} - 1$. Нетрудно показать, что относительная ошибка расчета величины ϵ_{ij} по уравнению (14) и, например, по наиболее употребительному уравнению (14в) выражается соотношениями:

$$\frac{\Delta \epsilon_{ij}}{\epsilon_{ij}} = \frac{\Delta \ln Q_{ij}}{\ln Q_{ij}} + \frac{\Delta \ln z}{\ln z} \quad (16a)$$

$$\frac{\Delta \epsilon_{ij}}{\epsilon_{ij}} = \frac{\Delta \ln Q_{ij} + 2 \Delta \ln z}{\ln Q_{ij}} \quad (16b)$$

Поскольку величина Q_{ij} обычно ненамного отличается от единицы, второй член числителя правой части уравнения (16б) вносит весьма значительный вклад в общую ошибку, тогда как второй член правой части уравнения (16а) мал ввиду значительности $\ln z$. Близость Q_{ij} к единице и трудность точного измерения этой величины делают желательным многократное измерение величин Q_{ij} и z . Так как отбор проб «сокращаемого» состояния 1, как правило, вообще более затруднителен и требует, кроме того, внесения поправок в эффективную степень сжатия z , предпочитают анализировать вещество в «удаляемом» состоянии 2. В случае простой перегонки, например, производят анализ отбираемого пара.

Любой метод анализа требует для своего исполнения определенного количества вещества. Существенным является вопрос, как должны относиться количества вещества в пробе и допустимый конечный остаток исчерпываемой смеси в состоянии 1. Можно показать, что если учет ступени сжатия производится, исходя из величины G , отнесенной к «средней точке» отобранный пробы объемом $2\Delta G$, то погрешность, возникающая за счет несовпадения теоретической концентрации (отвечающей точной величине G) и действительной средней концентрации, оказывается весьма незначительной. При таком способе расчета степени сжатия относительная погрешность измерения концентрации:

$$\frac{\Delta y}{y} \simeq -\frac{(z-1)}{3} \left(\frac{\Delta G}{G} \right)^3 \quad (17)$$

Таким образом, отбор проб конечного объема не накладывает сколько-нибудь жестких ограничений на величину минимально допустимого конечного остатка. Это позволяет достигать значительных степеней сжатия без внесения заметных ошибок.

До настоящего времени метод Релея получил применение в тех областях, где измерение малых коэффициентов разделения не осложнено процессами разделения, идущими одновременно с основным процессом, интересующим исследователя и где вместе с тем осуществление основных условий процесса Релея не требует сложного аппаратурного оформления. Эти требования хорошо выполняются в процессе простой перегонки, в частности в процессах равновесной дистилляции смесей, состоящих из членов генетических рядов и других близких по свойствам веществ²⁹, в молекулярной дистилляции изотопных смесей³⁰, в некоторых процессах изотопного обмена³¹, в электролитических процессах разде-

ления изотопов^{32, 33} а также в процессах разделения за счет равновесной кристаллизации из водных растворов³⁴.

В последнее время выявлена возможность применения метода Релея для изучения реакций гомогенного изотопного обмена и обмена в гетерогенных экстракционных, ионообменных и других гетерогенных системах³⁵⁻³⁷.

Наконец, процесс Релея может быть использован для изучения таких явлений разделения как диффузия газа через пористую перегородку, диффузия через пленки в жидкостях и т. п.

1. Релеевская дистилляция

Наиболее широко метод Релея используется при изучении разделения в системах жидкость — пар. В этой области наиболее четко определены условия правильного осуществления процесса, разработана специальная аппаратура и методики. В этом обзоре мы осветим лишь основные особенности метода. Некоторые из них имеют общий характер, другие частный. Но и в последнем случае эти особенности почти всегда аналогичны особенностям других явлений разделения, к которым применим процесс Релея.

При экспериментальной реализации метода Релея необходимо учитывать ряд специфических особенностей, присущих самому процессу дистилляции. Кроме того, в относительно простых лабораторных аппаратах неизбежно возникают некоторые побочные явления, которые необходимо свести до минимального уровня. Наконец, некоторые неустойчивые явления требуют возможно более точного количественного учета.

1. Истинное равновесие между жидкостью и паром имеет место при равенстве потоков испарения и конденсации. Поскольку в процессе Релея испарение жидкости должно происходить со скоростью, приемлемой с практической точки зрения, этот процесс является квазиравновесным и, строго говоря, измеряемые с его помощью коэффициенты разделения могут лишь в лучшей или худшей степени приближаться к равновесным^{38, 39}. Очевидно, что чем меньше отбираемый поток пара по сравнению с потоком обмена вещества между жидкостью и паром, тем ближе измеряемые коэффициенты к равновесным. Практически оптимальную скорость испарения находят экспериментально, для чего снимают зависимость наблюдаемого коэффициента разделения (α) от скорости испарения. Для эксперимента выбирают тот интервал скоростей испарения, в котором наблюдаемое значение α оказывается постоянным. Наоборот, в процессе молекулярной дистилляции истинное значение коэффициента разделения может быть получено лишь при полном отсутствии конденсации пара. Это условие может быть выполнено при очень быстром удалении испарившегося вещества из пространства над жидкостью³⁰.

2. Применение интегральных форм уравнения Релея предполагает постоянство величин коэффициентов разделения. Это, как указывалось (см. стр. 1324), предполагает в свою очередь независимость коэффициентов разделения от состава смеси и постоянство температуры. На практике процесс чаще всего проводят при постоянном давлении²⁹. По мере изменения состава жидкой фазы температура кипения в изобарических условиях изменяется. Однако близость коэффициентов разделения к единице обычно бывает следствием близости температур кипения разделяемых веществ, и при не очень значительных степенях разделения изобарическое испарение является весьма близким к изотермическому. Это имеет место и при значительной разнице температур кипения компонен-

тов, если исследование ограничивается областью малых концентраций одного из компонентов. В таких случаях требование постоянства коэффициентов разделения оказывается выполненным автоматически.

3. Из исходной дифференциальной формы уравнения Релея (12) следует, что состав отбираемой фазы должен находиться в однозначном соответствии с составом всего объема сжимаемой фазы. Применительно к равновесной и молекулярной дистилляции это означает, что состав жидкости на поверхности испарения должен совпадать с составом жидкости в любой другой точке жидкой фазы, т. е. в ней должны отсутствовать концентрационные градиенты. Поэтому применяют принудительное перемешивание с помощью механических мешалок. Условия перемешивания мешалкой зависят от конструкции и типа мешалки и выбираются экспериментально. Критерием приемлемости режима перемешивания принимается независимость наблюдаемого значения α от меры интенсивности перемешивания (числа оборотов мешалки).

4. Определение коэффициентов разделения как равновесной, так и молекулярной дистилляций предполагает, что паровая фаза является строго гомогенной и не содержит частиц жидкой фазы. Так как процесс кипения в объеме связан с заметным уносом брызг, процесс дистилляции стремится проводить в условиях максимальной близости к изотермическому испарению с поверхности, что накладывает жесткие ограничения на интенсивность перемешивания. Перемешивание способствует устранению перегрева жидкости, т. е. способствует спокойному испарению. Однако интенсивность перемешивания должна быть ограничена пределом, за которым наступает образование брызг.

5. Измерение равновесного коэффициента разделения дистилляции не может быть осуществлено при наличии эффектов умножения однократного акта разделения. Следовательно, конденсация пара и возвращение вещества из пара в жидкость может иметь место только на основной поверхности испарения (конденсации) между жидкостью и паром. Конденсация пара в паровом объеме и на стенах испарительного куба должна быть исключена и, следовательно, пар и стеки куба должны иметь температуру, исключающую возможность конденсации.

6. Обычно применяемые конструкции испарительных кубов таковы (см. рис. 3), что суммарный объем, занимаемый жидкой и паровой фазами, в процессе эксперимента не изменяется. В таких условиях количество вещества в парообразном состоянии в конце эксперимента сравнимо с количеством жидкой смеси. При этом механическое перемешивание жидкости может сопровождаться еще более эффективным перемешиванием пара, и в равновесии с жидкостью находится не дифференциально малое, а конечное и значительное количество паровой фазы. В соответствии с этим³⁹ исходное дифференциальное и конечное интегральное уравнения процесса должны записываться соответственно в формах, значительно отличающихся от уравнения (12) и последующих уравнений (18а–18в). Учет объема перемешиваемой паровой фазы приводит к уравнениям:

$$\lg \frac{y_H}{y_K} = \lg \frac{x_H}{x_K} = \frac{\alpha (v_H - v_K)}{v_H - \alpha v_K} \cdot \lg \frac{G_H (v_H - \alpha v_K) + \epsilon V}{G_K (v_H - \alpha v_K) + \epsilon V} + \lg \frac{G_K}{G_H} \quad (18a)$$

$$\lg \frac{x_H}{z_K} = \frac{\alpha (v_H - v_K)}{v_H - \alpha v_K} \cdot \lg \frac{G_H (v_H - \alpha v_K) + \epsilon V}{G_K (v_H - \alpha v_K) + \epsilon V} - \lg \frac{G_K (v_H - \alpha v_K) + \epsilon V}{G_K (v_H - v_K)} + \lg \frac{G_K}{G_H} \quad (18b)$$

$$\lg \frac{x_H}{x_K} = \frac{\alpha (v_H - v_K)}{v_H - \alpha v_K} \lg \frac{\alpha V + g_{KH} (v_H - \alpha v_K)}{\alpha V + g_{KK} (v_H - \alpha v_K)} + \lg \frac{V + g_{KK} (v_H - v_K)}{V + g_{KH} (v_H - v_K)} \quad (18b)$$

Здесь: V — объем релеевского куба; $v_{ж}$ — мольный объем жидкой фазы, $v_{п}$ — мольный объем паровой фазы, G — число молей смеси в кубе, $g_{ж}$ — число молей жидкой фазы в кубе, x и y — мольная доля редкого компонента в жидкой и паровой фазах соответственно, z — средняя концентрация редкого компонента в G молях смеси в кубе; $x, y \leq 1$, $a = \frac{y}{x}$, $\epsilon = a - 1$.

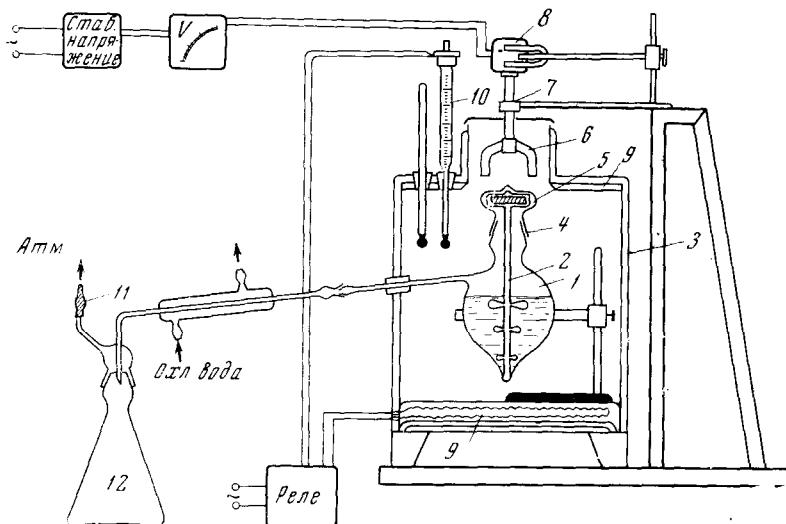


Рис. 3. Схема установки для релеевской дистилляции: 1 — куб, 2 — магнитная мешалка, 3 — воздушный термостат, 4, 5 — электронагреватели, 6 — реле, 7 — контактный термометр, 8 — магнит, 9 — стабилизатор напряжения, 10 — холодильник, 11 — хлоркальциевая трубка, 12 — приемник конденсатора

График рис. 4 показывает, что прямое использование форм уравнения Релея (14а—14в) и (15а—15в) приводит к значительным ошибкам в измерении a , и эти ошибки особенно сильно возрастают по мере увеличения степени сжатия. Если степень разделения определяется из анализа паровой фазы, а степень сжатия измеряется как отношение G_0/G_i , то эта ошибка оказывается минимальной; однако и в этом случае степени сжатия, превышающие 10^2 — 10^3 , приводят к слишком высоким погрешностям в определении a .

7. Необходимо визуально контролировать характер процесса дистилляции и ориентировочно оценивать достигнутую степень сжатия приводит к тому, что испарительные кубы выполняются в стекле, являющемся не очень хорошим проводником тепла. Это в свою очередь приводит к довольно значительным градиентам температуры на стенах куба, и поэтому различие температур термостатирующей среды (воздух, вода) и температуры испарения необходимо специально контролировать.

8. Кроме конструкции с механическим перемешиванием обеих фаз, могут применяться конструкции, аналогичные контактному устройству с вращающимися барабанами⁷ и с барботажем инертного газа-носителя³¹. Такие конструкции имеют то преимущество, что позволяют более точно термостатировать содержимое куба. В случае изучения сложных систем, включающих летучие добавки (см. стр. 1330), это особенно важно, так как при постоянном давлении температура кипения таких смесей сильно зависит от состава. Кроме того, процесс сильно интенсифици-

ируется, и время эксперимента сокращается. Эти конструкции можно совместить с циркуляцией жидкости, обеспечить значительное увеличение исходного объема жидкости и, следовательно, высокую конечную степень сжатия и степень разделения. Наконец, такие конструкции позволяют обеспечить постоянство и незначительность объема паровой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью, что сильно снижает ограничения, описанные выше, и упрощает методическую сторону эксперимента.

2. Форма уравнения Релея, пригодная для изучения зависимости α от состава фаз

Приведенные выше интегральные формы уравнения Релея получены в предположении, что величина коэффициента разделения a_{ik} постоянна. Это условие нередко нарушается, и в таких случаях приведенные выше уравнения дают некоторое среднее значение a_{ik} . Существует простой способ получения точных значений a_{ik} , относящихся к любой концентрации компонента k , достигаемой в ходе релеевского исчерпывания^{40, 41}. С этой целью используют видоизмененную методику, основанную на дифференциальном уравнении Релея, которому придают¹³ более удобный вид:

$$d \ln Q_{ik} = -\epsilon_{ik} (d \ln G + d \ln x_k), \quad (19)$$

откуда

$$\varepsilon_{ik} = \frac{\frac{d \ln Q_{ik}}{d \ln G}}{1 + \frac{d \ln x_k}{d \ln G}}. \quad (20)$$

Так как в ходе исчерпывания величина Q_{lk} измеряется в виде функции от G , то несложно из данных анализа получить значения искомых производных, используя любой подходящий способ их нахождения. Наиболее точные результаты могут быть получены, если $\ln Q_{lk}$ и $\ln x_k$ или $\ln x_k$ и $\ln x_l$ представляются в виде полинома Лагранжа, а производные вычисляются дифференцированием этих полиномов. Возможно применение приемов графического дифференцирования по экспериментальной кривой зависимости x от $\ln G$.

В случае двухкомпонентной смеси задача упрощается, так как $x_2 = 1 - x_1$, и для нахождения α достаточно единственной связи $\ln x_1 - \ln G$. При $\varepsilon \ll 1$ и тем более при $x_k \ll 1$ значения производных $\frac{d \ln x_k}{d \ln G}$ становятся пренебре-

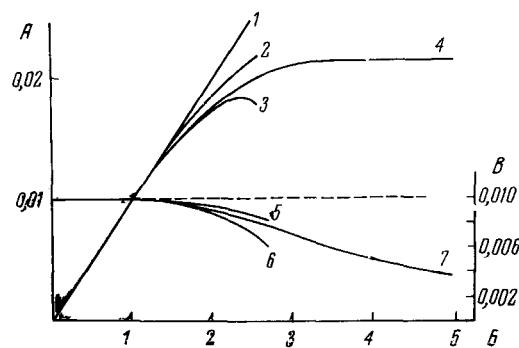


Рис. 4. Зависимость степеней разделения $\left(\frac{x_n}{x_k} \right)$;

$\frac{x_h}{x_k}$) от степеней сжатия $\left(\frac{G_h}{G_k}; \frac{g_h}{g_k}\right)$ при полном перемешивании паровой фазы. Зависимость эффективного коэффициента обогащения ε от степеней сжатия при полном перемешивании паровой фазы.

перемешивании паровой фазы. Зависимость эффективного коэффициента обогащения ε от степени сжатия при полном перемешивании паровой фазы. A — значение $\lg \frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{K}}}$ и $\lg \frac{x_{\text{H}}}{z_{\text{K}}}$; B — значения $\lg \frac{g_{\text{H}}}{g_{\text{K}}}$

и $\lg \frac{G_n}{G_k}$; B — эффективные значения ε . Условия сжатия: начальное количество смеси $G_n = 10$ моль, объем релеевского куба $V = 0,6$ л; мольные объемы жидкости $v_{ж}$ и пара v_n соответственно 0,05 и 22,4 л/моль; равновесное значение коэффициента обогащения $\varepsilon = 0,010$. Кривая 1 соответствует уравнению (14а); 2 — (18а); 3 — (18б); 4 — (18в). Эффективные значения ε получены расчетом по уравнению (14а) при учете реальных степеней разделения и сжатия по уравнениям (18а) — (18б); кривая 5 соответствует уравнению (18а); 6 — (18б); 7 — (18в);

жимо малы, и выражение приводится к виду:

$$\varepsilon_{lk} = \frac{d \ln Q_{lk}}{d \ln G} = \frac{d \lg Q_{lk}}{d \lg G} \quad (21)$$

Примеры применения приведенных соотношений можно найти в работах^{29, 40}. Техника проведения эксперимента отличается от описанной процедуры релеевской дистилляции (см. стр. 1326) тем, что периодически проводят определение количества и состава дистиллята. По этим данным нетрудно вычислить количество и состав кубовой жидкости и построить зависимость $\lg Q$ от $\lg G$. В случае $\alpha = \text{const}$ эта зависимость, в соответствии с (21), будет изображаться прямой с тангенсом угла наклона, равным α .

3. Использование метода Релея для измерения коэффициентов разделения в присутствии добавок, при экстракции и ионном обмене

В последние десятилетия в процессах разделения трудноразделимых смесей широко используется эффект добавок, вступающих в предпочтительное химическое или физическое взаимодействие с одним или нескольким компонентами смеси и положительно влияющих на эффективный коэффициент разделения. Применение добавок в той или иной форме охватывает практически все противоточные процессы, в которых разделение обусловлено фазовым или химическим равновесием (азеотропная и экстрактивная ректификация, экстракция и ионный обмен при малых степенях закомплексованности в водной фазе).

Эффективный коэффициент разделения в присутствии добавки складывается из эффекта фазового равновесия и эффекта физического или химического равновесия основных форм компонентов смеси с добавкой. Это взаимодействие может иметь место лишь в одной или сразу в обеих рассматриваемых фазах. И в том и в другом случаях процесс Релея усложняется тем, что концентрация добавок и соответственно α меняются по мере исчерпывания сжимаемой фазы. Тем не менее определенные предположения о характере гомогенного процесса обмена компонентами между основной формой и продуктами взаимодействия с добавкой позволяют получить полезные аналитические выражения, пригодные для выделения коэффициента разделения, относящегося к гомогенному процессу обмена. Такая возможность представляет интерес как средство анализа эффективности добавок, а также как средство изучения гомогенных реакций, протекающих с участием добавок.

Наиболее прост случай, когда добавка находится в исчерпываемой фазе и не может переходить в удаляемую фазу³⁵. Если характеризовать такой процесс фазовым коэффициентом разделения α и коэффициентом разделения β , относящимся к гомогенной реакции в исчерпываемой фазе, то из дифференциальной формы уравнения Релея

$$z \frac{dz}{-x} = \frac{dG}{G}$$

(где z — средняя концентрация данного компонента, G — количество смеси в исчерпываемой фазе, а x — концентрация того же компонента в удаляемой фазе). Исходя из дифференциальной формы уравнения Релея, можно получить ряд выражений для изотермического режима, приведенных в табл. 2. Эти выражения получены в предположении, что процессы фазового и гомогенного обмена равновесны в любой

ТАБЛИЦА 2

Используемый метод при определении	Значение логарифма обогащения в жидкой фазе в зависимости от степени сжатия. Изотермический режим	Значение логарифма обогащения в паровой фазе в зависимости от степени сжатия. Изотермический режим
С нелетучей добавкой	$\ln \frac{z}{z_0} = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{G_c + \beta G_a^0}{G_c + \beta G_a} - \ln \frac{G_c + G_a}{G_c + G_a^0}$	$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \ln \frac{G_c + \beta G_a^0}{G_c + \beta G_a}$
С летучей добавкой	$\ln \frac{y}{y_0} = \frac{\gamma - \alpha}{\alpha(\gamma - 1)} \ln \frac{\beta - c}{\beta - c_0} (\beta - 1) + \frac{(\alpha - 1)\gamma}{\alpha(\gamma - 1)} \ln \frac{c}{c_0}$	$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{(\alpha - 1)}{\alpha(\gamma - 1)} \ln \frac{[\beta + (\gamma - \beta)c]c_0}{[\beta + (\gamma - \beta)c_0]c} + \ln \frac{\beta + (\alpha - \beta)c}{\beta + (\alpha - \beta)c_0}$
Экстракция	$\ln \frac{Z_K}{Z_0} = \ln \frac{x_K}{x_0} = (\alpha - 1) \frac{\delta R}{\alpha \delta R + S} \ln \frac{G_0}{G_K}$	
Ионный обмен	$\ln \frac{x_K}{x_0} = \ln \frac{y_K}{y_0} = \frac{(\alpha - 1)}{\alpha \delta R + S} \left[\delta R \ln \frac{G_S^K}{G_S^0} - \frac{S}{\alpha} \ln \frac{S + \alpha \delta R + (\delta - 1) G_S^K}{S + \alpha \delta R + (\delta - 1) G_S^0} - \left(\delta R - \frac{S}{\alpha} \right) \ln \frac{S + (\delta - 1) G_S^K}{S + (\delta - 1) G_S^0} \right]$	

G_S, G_R — количество разделяемой смеси в системе в органическом и водном растворах, соответственно;

R, S — объемы органической и водной фаз в случае экстракции;

R, S — мольная ёмкость органической и водной фаз в случае ионного обмена.

момент времени. Предполагается также, что рассматриваемый компонент имеет весьма малые концентрации ($x, z \ll 1$).

Более сложен случай распределяющейся добавки³⁶. Допуская, что в удаляемой фазе равновесие характеризуется тем же коэффициентом β , что и в исчерпываемой, а распределение самой добавки между фазами описывается коэффициентом разделения γ , из дифференциальной формы можно получить интегральные формы табл. 2. Аналогичные выражения можно получить и в случае изобарического режима работы, однако в этом случае уравнения имеют более сложный вид, так как приходится учитывать зависимость α от температуры³⁵.

В рассмотренных выше случаях нераспределяющейся и распределяющейся добавок предполагается, что количество удаляемой фазы, находящейся в равновесии с исчерпываемой фазой, дифференциально мало. Это условие хорошо выполняется при релеевской дистилляции, но трудно выполнимо, если процесс исчерпывания применяется к экстракционным или ионообменным системам. Для последних легче реализовать условия, при которых содержатся постоянные объемы обеих контактируемых фаз. Имея это в виду и характеризуя фазовое равновесие смеси как целого в случае экстракционных систем коэффициентом распределения δ , а в случае ионного обмена коэффициентом разделения δ' , можно получить соответствующие интегральные формы уравнения Релея³⁷, которые также включены в табл. 2.

Для приведенных в табл. 2 соотношений характерна их трансцендентность относительно коэффициентов α и β (исключение составляет экстракционная форма). Это заставляет при отыскании этих величин использовать методы подбора или методы последовательных приближений, что в общем случае требует существенных затрат времени.

VI. МЕТОДЫ ПРЯМОУГОЛЬНОГО КАСКАДА

В общей теории процессов разделения колонны, работающие в противоточном режиме и характеризующиеся постоянством потоков вещества по всем сечениям, именуются прямоугольными каскадами⁴². Мы остановились на этом термине, чтобы не делать в последующем изложении различия между такими процессами как ректификация, экстракция, гиперсорбция, проявительная хроматография, гетерогенный изотопный обмен и другие. Каскадные методы позволяют сильно увеличить измеряемые эффекты разделения и тем обеспечить надежность и точность определения α и ϵ . Обычно применение этих методов для измерения α целесообразно, когда ϵ мало, экспериментальная установка проста и процесс не требует значительных предварительных исследований (ректификация, проявительная хроматография).

Разделяющее действие прямоугольных каскадов характеризуется числом теоретических тарелок n . Эта величина является функцией гидродинамического режима работы каскада и свойств разделяемой смеси. Таким образом определение α с помощью каскадов всегда оказывается задачей с двумя неизвестными и для ее решения необходимо иметь два независимых уравнения. Если принять во внимание, что часто погрешность измерения некоторых характеристик процесса сильно сказывается на точности определения α и n , то в метрологическом смысле чаще всего целесообразно искать эти величины путем совместной обработки результатов возможно большего числа экспериментов с возможно более широкими интервалами измерений варьируемых параметров каскада.

1. Соотношения стационарных режимов работы каскада

Стационарными режимами именуются состояния каскада, при которых все параметры и характеристики его остаются постоянными во времени.

Остановимся сначала на соотношениях и методах безотборного режима. Связь между степенью разделения Q_{ie} и коэффициентом разделения α_{ie} для каскада из n теоретических ступеней дается известным уравнением Фенске—Андервуда^{43, 44}:

$$Q_{ie} = \alpha_{ie}^n. \quad (22)$$

Для вычисления α_{ie} по экспериментально найденной величине Q_{ie} необходимо знать число теоретических ступеней разделения n в условиях проведенного опыта. В случае двухкомпонентной смеси с этой целью можно использовать уравнение баланса по одному из компонентов, что дает⁴⁵ следующее аналитическое выражение для α :

$$\ln \alpha = \frac{G \int_{h_1}^{h_2} (x - x_0) dn}{G \cdot \ln \frac{1 - x_{h_2}}{1 - x_{h_1}}}.$$

Здесь $G \int_{h_1}^{h_2} (x - x_0) dn$ — экспериментально измеряемое приращение содержания рассматриваемого компонента в произвольной части каскада, заключенной между точками h_1 и h_2 , по сравнению с начальным состоя-

нием, в котором во всех точках каскада концентрация равна x_0 ; G — число молей вещества в той же части каскада x_{h_1} и x_{h_2} — концентрация компонента в точках h_1 и h_2 .

Практическое применение нашли оценки α с помощью уравнения Фенске—Андервуда, в которое подставляется число теоретических тарелок, найденное иными путями. Точность измерения α с помощью уравнения Фенске—Андервуда в сильной мере зависит от погрешности измерения n и в меньшей мере от точности измерения Q_{ie} :

$$\frac{\Delta \ln \alpha_{ie}}{\ln \alpha_{ie}} = |\Delta \ln \ln Q_{ie}| + |\Delta \ln n|. \quad (23)$$

В случае ректификации в безнасадочных пленочных колоннах число тарелок n может быть рассчитано с точностью 10—15% по полуэмпирическим соотношениям из характеристик колонны и потока^{46, 47}. Для более эффективных насадочных колонн подобный расчет пока невозможен. В таких случаях для приближенного вычисления α иногда используют величину n , найденную при испытании того же каскада с помощью модельной смеси с известным α , обладающей физико-химическими свойствами, возможно более близкими к свойствам исследуемой смеси⁴⁵. Бушмакин с сотр.^{48—50} предложили определять α в области малых концентраций одного из компонентов путем использования числа теоретических ступеней n , найденного по данным опытов с той же смесью, но в интервале концентраций, для которого α измерен другим методом. Эта методика не учитывает зависимости ВЭТС (высоты эквивалентной теоретической ступени разделения) от состава смеси и поэтому также является приближенной.

Более точные результаты по сравнению с рассмотренными способами определения α может дать методика, основанная на определении степени разделения Q и числа тарелок в одном опыте. Это условие реализуется, если в исследуемой смеси содержится более двух компонентов, причем коэффициент разделения для одной пары α_{ik} известен. В этом случае существует простая связь, позволяющая с помощью известного для одной пары значения α_{ik} определить остальные коэффициенты разделения^{51, 52}:

$$\ln \alpha_{em} = \ln \alpha_{ik} \frac{\ln Q_{em}}{\ln Q_{ik}}. \quad (24)$$

Уравнения отборных стационарных режимов разделения многокомпонентных смесей сложны и для определения α не применяются. Могут быть использованы более простые и многочисленные соотношения, предложенные для бинарных смесей^{53—59}. Опытная проверка некоторых уравнений была предпринята в работах^{60—62}. Методика применения отборных режимов для измерения α сводится к тому, что степень разделения смеси на каскаде измеряют или в зависимости от величины относительного отбора или в зависимости от положения точки отбора (многоточечный отбор). В обоих случаях желательны множественные эксперименты и последующая статистическая обработка результатов, так как степень разделения сильно зависит от величины отношения потоков, измеряемой обычно с не очень высокой точностью. Поскольку уравнения отборного режима трансцендентны по α , целесообразно применять так называемый графический метод наименьших квадратов, в котором не нужно составлять нормальные уравнения^{63—64}. В табл. 3 приводится уравнение

Смокера, справедливое для произвольных величин α и произвольных областей концентрирования каждого из компонентов.

В области малых концентраций, когда уравнение равновесия линейно, используются более простые уравнения^{45, 65-67}, приведенные в табл. 4.

ТАБЛИЦА 3

Уравнение работы колонны в стационарном режиме:

$$\left(\frac{\alpha}{\gamma c^2}\right)^n = \frac{x'}{x} \left[\frac{1 - \left(\frac{\gamma c(\alpha-1)}{\alpha - \gamma c^2}\right)x}{1 - \left(\frac{\gamma c(\alpha-1)}{\alpha - \gamma c^2}\right)x'} \right] \quad (25)$$

Переменная	Секция каскада	
	укрепляющая	исчерпывающая
x'	$x_p - \beta$	$x_0 - \beta$
x	$x_0 - \beta$	$x_p - \beta$
c		$1 + (\alpha - 1)\beta$
β -корень уравнения: $(0 < \bar{x} < 1)$ $0 < \beta < 1$		$\gamma(\alpha - 1)\bar{x}^2 + [\gamma + b(\alpha - 1) - \alpha]\bar{x} + b = 0$
b	$x_p\Theta$	$-\frac{x_p\Theta}{1 - \Theta}$
γ	$1 - \Theta$	$\frac{1}{1 - \Theta}$

γ — отношение потоков тяжелой фазы/легкой фазы, Θ — относительный отбор (количество продукта/количество питания). x — приведенная концентрация в тяжелой фазе; индекс 0 — сечение питания; p — сечение отбора.

ТАБЛИЦА 4

Уравнения работы колонны в стационарном режиме для случая $x \ll 1$

Секция	Компонент	
	легкий	тяжелый
Укрепляющая секция	$Q = \frac{x_p}{y_0} = \frac{(x - \gamma)\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^n}{\gamma(\alpha - 1) + \alpha(1 - \gamma)\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^n}$	$Q = \frac{y_0}{x_p} = \frac{\gamma(\alpha - 1)(x\gamma)^n - (1 - \gamma)}{(x\gamma - 1)}$
Исчерпывающая секция	$Q = \frac{x_0}{x_p} = \frac{\left(\frac{\alpha}{\gamma}\right)^n(\alpha - 1) - (\gamma - 1)}{(x - \gamma)}$	$Q = \frac{x_p}{x_0} = \frac{(x\gamma)^n(\alpha\gamma - 1)}{(\alpha - 1) + \alpha(\gamma - 1)(x\gamma)^n}$

γ — отношение потоков тяжелой фазы/легкой фазы; n — число теоретических тарелок, x — концентрация в тяжелой фазе, y — в легкой, индекс p относится к отборному концу секции, индекс 0 — к сечению питания.

2. Соотношения нестационарных режимов

В период достижения стационарного состояния в любой точке каскада происходит непрерывное изменение концентраций компонентов, в первом приближении подчиняющееся экспоненциальному закону. Измерение концентраций одного из компонентов бинарной смеси как функции времени в одном из сечений каскада в принципе позволяет вычислить коэффициент разделения этой смеси. Однако ни одно из большого числа соотношений, предложенных для описания процесса достижения стационарного состояния^{45, 65, 67-75} не может рассматриваться как абсолютно точное. Причиной этого является отсутствие точных методов решения нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, к которым относится исходное уравнение нестационарного состояния. Предложенные уравнения получены за счет введения тех или иных упрощающих предположений о распределении концентраций по высоте каскада и во времени, причем эти допущения, как правило, не поддаются строгому математическому анализу, а накопленный в настоящее время экспериментальный материал не достаточен для детального исследования этих допущений.

Адекватность уравнений нестационарным процессам в прямоугольных каскадах наиболее надежно может быть установлена сравнением численных значений тех или иных параметров, полученных из уравнений со значениями тех же параметров, полученных численным решением исходного дифференциального уравнения на ЭВМ. Этим путем Джексон и Пигфорд (цит. по⁷²) показали неточность уравнений, предложенных в работах^{68, 70, 71}. Путем сравнения с результатами экспериментов^{45, 67} была показана неточность уравнений, полученных в работах^{72, 74}.

Наиболее тщательной проверке сравнением с экспериментом и путем моделирования процесса достижения стационарного состояния на ЭВМ подвергалось уравнение Бабкова и Жаворонкова⁷⁵, показавшее по времени релаксации незначительное отклонение (0,6%) от модели. Хорошие результаты показывает также уравнение Розена⁶⁷. Полные формы этих уравнений, а также упрощенные соотношения, справедливые для области малых концентраций, приводятся в табл. 4. Все эти уравнения являются трансцендентными по a и Q_∞ (степень разделения в стационарном состоянии). Обычно расчет a производят, подставляя в кинетические уравнения не очень точные экспериментальные значения Q_∞ . Другим источником ошибок при расчете может оказаться недостаточная точность кинетических уравнений при временах, сильно превышающих время релаксации. Более корректным является одновременный расчет a и Q_∞ с помощью метода наименьших квадратов⁶³.

Еще одним источником информации о величинах a может служить уравнение баланса по любому из разделяемых компонентов. При использовании высокоэффективных каскадов кинетические кривые процесса накопления имеют протяженный начальный линейный участок, свидетельствующий о том, что в течение довольно длительного времени продольный перенос любого из компонентов является практически постоянной величиной, определяемой разностью равновесных концентраций на питающей тарелке каскада. Если потоки каскада (L) постоянны, то измерение количества компонента i , накопленного в каскаде за время t , $(G \int_0^t (x_i - x_{i0}) dn)$ дает возможность определить эту разность:

$$y_i^0 - x_i^0 = \frac{G \int_0^t (x_i - x_i^0) dn}{tL} \quad (26)$$

ТАБЛИЦА 5

Область применения	Аналитические выражения для определения времени достижения стационарного состояния	Ссылки на литературу
$0 < x \leq 1$	$t = \frac{1}{L} \left\{ \frac{\varepsilon}{1 + x_0 \varepsilon} + \frac{\alpha}{\varepsilon (1 - x_0)(1 + x_0 \varepsilon)^2} \left[(\alpha^n - 1) \frac{1 - x_n}{x_n - x_0} + \varepsilon \right] \ln \left(1 + \frac{1 + x_0 \varepsilon}{x_0 (\alpha^n - 1) \frac{1 - x_n}{x_n - x_0}} \right) \right\} \times \left[(x_n - x_0) \left(v_0 - \frac{Hn}{1 - x_0} \right) + \frac{H(\alpha^n - 1)}{\ln \alpha} \cdot \frac{1 - x_n}{\frac{1 - x_n}{1 - x_0} \alpha^n - 1} \cdot \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_n} \right]$	75
$x \ll 1$	$t = \frac{1}{L} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - 1} \left[\left(H \frac{\alpha}{\alpha - 1} + v_0 \right) \cdot (\alpha^n - 1) - nH \right] \cdot \ln \frac{\alpha^n - 1}{\alpha^n - \frac{x_n}{x_0}}$	75
$0 < x \leq 1$	$M = \left\{ v_0 \frac{(\alpha^n - 1)(1 - x_0)}{1 + x_0 (\alpha^n - 1)} + H \left[\frac{\ln [1 + x_0 (\alpha^n - 1)]}{x_0 \cdot n \cdot \ln \alpha} - 1 \right] \right\} x_0; \quad t_0 = \frac{M}{j_0}$	67
$x \ll 1$	$t_0 = \frac{\left[v_0 (1 - e^{v_0}) + H \left(1 - \frac{1 - e^{v_0}}{\varepsilon n} \right) \right]}{L \varepsilon}$	67

t — время достижения стационарного состояния, L — поток вещества в колонне (моль/час), x_0 , x_n — исходная и конечная концентрация, n — число теоретических ступеней разделения, H — задержка на одной тарелке, v_0 — емкость куба, t_0 — полное время релаксации колонны, j_0 — предельный перенос, M — полное равновесное накопление в колонне.

и затем с помощью уравнений, связывающих эти разности с величинами a_i , рассчитать последние.

В отличие от вышеописанных кинетических методов метод баланса имеет два существенных преимущества: на линейном участке кинетической кривой уравнение (26) является точным и применимым к многокомпонентным смесям. Правда, при применении к многокомпонентным смесям возникает необходимость измерения интегральных переносов по всем компонентам, независимо от того, разделение каких компонентов интересует исследователя. Точность измерения с этим методом можно иллюстрировать практическим совпадением значений, полученных с его помощью с величинами, найденными другими методами^{67, 76}.

VII. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Область применения хроматографических методов измерения коэффициентов разделения быстро расширяется. В настоящее время она охватывает такие явления как равновесие жидкость — пар и жидкость — газ, сорбция паров и газов на твердых сорбентах, ионный обмен и неионообменная сорбция на ионитах, равновесие жидкость — жидкость, гомогенные реакции в растворах. Эти методы находят применение при изучении разделения самых разнообразных смесей. В многочисленных руководствах, обзорных статьях и библиографических изданиях можно найти при-

меры их успешного применения практически к любой группе трудноразделимых веществ. Здесь достаточно указать на такие важнейшие классы смесей, как смеси изотопов, изомеров, неорганических и органических полимеров, редких земель и актинидов, разнообразнейших гомологически и генетически связанных соединений, аминокислот, полипептидов, сахаров и других биологически активных веществ.

Для измерения малых коэффициентов разделения применимы все три основных варианта хроматографического процесса — проявительный, фронтальный и вытеснительный. Наиболее широкое применение получил проявительный или элютивный метод, наименьшее — фронтальная хроматография. Выполнено огромное число работ по элюционному разделению самых разнообразных веществ, но результаты этих работ часто не завершаются расчетом коэффициентов разделения, хотя приводимые сведения вполне для этого достаточны.

Упоминаемые ниже специальные соотношения позволяют использовать для измерения величин ϵ весьма малые эффекты разделения, достигаемые на небольших колоннах. Эти соотношения используются в основном при измерении $\epsilon \ll 1$, т. е. в таких наиболее трудных задачах как, например, разделение изотопов, однако они с успехом могут применяться и при исследовании многих других трудноразделимых смесей.

1. Метод элютивной хроматографии

Принцип метода заключается в следующем: в верхнюю часть хроматографической колонны вводят пробу разделяемой смеси, содержание вещества в которой весьма мало по сравнению с полной емкостью сорбента в колонне. Затем с помощью подвижной фазы (жидкость или газ), содержащей вытесняющий агент, производят процесс элюирования. Условием осуществления режима элюирования является меньшее сродство вытесняющего агента к сорбенту по сравнению со сродством любой из компонент разделяемой смеси. В результате элюирования компоненты смеси перемещаются вниз по колонне с различными скоростями и постепенно отделяются друг от друга. При этом по мере перемещения вниз происходит расширение всех индивидуальных зон. Из нижней точки колонны выходят концентрационные волны компонент, которые в той или иной мере налагаются друг на друга. Степень их перекрывания зависит от величин коэффициентов распределения компонент между подвижной и неподвижной фазами, а также от длины и эффективности насадки и режима работы колонны. В начале пути форма концентрационных волн существенно зависит от вида изотерм компонентов, но по мере движения по колонне она все более приближается к форме гауссовых кривых. При линейности и взаимной независимости изотерм сорбции связь между коэффициентами распределения компонентов λ_i , коэффициентами их разделения α_i и объемами v_i и v_j подвижной фазы, при которых достигаются максимальные концентрации компонентов, определяется простыми соотношениями:

$$\alpha_{ij} = \frac{\lambda_i}{\lambda_j} = \frac{\bar{v}_i - v_0}{\bar{v}_j - v_0}; \quad \epsilon_{ij} = \frac{\bar{v}_i - \bar{v}_j}{v_j - v_0} \quad (27)$$

Здесь v_0 — свободный объем колонны.

Таким образом задача измерения коэффициентов разделения методом элютивной хроматографии сводится, во-первых, к обеспечению условий, при которых выполняются приведенные соотношения и, во-вторых, к возможно более точному измерению величин \bar{v}_i , \bar{v}_j и v_0 .

Требование линейности и взаимной независимости изотерм сорбции наилучшим образом удовлетворяется при малых концентрациях разделяемых веществ. Но первоначальная концентрация смеси в подвижной фазе обычно довольно велика, и в случае коротких колонн концентрационные волны нередко сильно отличаются от гауссовых кривых. В случае длинных колонн большую часть пути концентрационные волны проходят уже при довольно малых концентрациях и процесс сорбции — десорбции оказывается сдвинутым в линейную область изотерм. Кроме того, в этом случае при не слишком малых коэффициентах обогащения ε происходит достаточно полное разделение компонент, и вопрос о возможном взаимном влиянии компонент снимается или делается менее важным. Если при этом разделение настолько велико, что возможно прямое измерение \bar{v}_i и \bar{v}_j , коэффициент разделения определяется непосредственно с помощью уравнения (27). При сильном отклонении изотерм от линейности нередко полное разделение компонент сочетается с сильным искажением формы концентрационных волн. В этих случаях применение формулы (27) дает лишь приближенную оценку величин ε_{ij} , и для лучшего приближения к действительным величинам следует применять не значения объемов \bar{v}_i , соответствующие максимальным концентрациям компонент, а величины, отвечающие центрам тяжести индивидуальных зон⁷⁷.

При $\varepsilon_{ij} \ll 1$, а также при использовании коротких колонн индивидуальные зоны перекрываются настолько сильно, что прямое определение величин \bar{v}_i — \bar{v}_j часто не представляется возможным, и детектор обнаруживает лишь суммарный пик двух или более компонент, причем форма суммарного пика с высокой точностью повторяет форму пиков индивидуальных компонент. В таких случаях используются специальные соотношения, назначение которых сводится к косвенному измерению величин \bar{v}_i и \bar{v}_j .

Применив общую теорию процесса элютивной хроматографии⁷⁸ к случаю разделения очень близких по свойствам веществ (малое разрешение пиков), Глюкауф получил⁷⁹ следующую связь между степенью разделения компонентов i и j и элюционным объемом v :

$$\ln Q_{ij} = \varepsilon_{ij} N \frac{\bar{v}_\Sigma - v}{\sqrt{\bar{v}_\Sigma - v}} \quad (28)$$

Здесь \bar{v}_Σ — элюционный объем, отвечающий максимальной суммарной концентрации, N — число теоретических тарелок в колонне. Выражение Глюкауфа без труда может быть приведено к более простому виду:

$$\varepsilon_{ij} = -N \frac{d \ln Q_{ij}}{d \ln v} \quad (29)$$

Точность измерения ε , помимо точности измерения степени разделения как функции объема, зависит от точности нахождения N . Когда форма суммарной элюционной волны хорошо описывается кривой нормального гауссова распределения, эта величина рассчитывается⁷⁷ с помощью соотношения (28a):

$$N = 8 \left(\frac{\bar{v}_\Sigma}{B} \right)^2 \quad (28a)$$

в котором величина B — ширина пика при концентрации в e раз меньшей

* Соотношение, аналогично полученному Глюкауфом, было предложено в работе⁸⁰. Однако авторы этой работы основывались на хроматографической теории Майера-Томпкинса⁸¹, рассматривающей элюирование как скачкообразный процесс, в силу чего полученное ими выражение не является точным.

максимальной. Если же пик деформирован, более целесообразно использовать соотношение Кейлеманса:

$$N = 16 \left(\frac{\bar{v}_\Sigma}{W} \right)^2 \quad (28b)$$

в котором W — основание треугольника, полученного проведением двух касательных в точках перегиба элюционной волны.

К недостаткам соотношений (28, 29) следует отнести два обстоятельства. Во-первых, для расчета ϵ требуется найти производную степени разделения по объему, для чего необходимо привести около десятка определений Q_{ij} в разных фракциях суммарного пика. Во-вторых, эти соотношения предполагают использование сравнительно длинных колонн, в которых полная емкость сорбента весьма велика по сравнению с количеством вещества в исходной пробе. Ниже описываются соотношения, предполагающие более простую методику эксперимента.

Так же как и предыдущая, эта методика⁸² основывается на допущении, что индивидуальные пики полностью подобны суммарному, т. е. рассматриваются только весьма слабые разрежения пиков. При этом не делается никаких допущений о форме пиков и, следовательно, не накладывается никаких ограничений на соотношение между емкостью колонны и величиной пробы. По методике необходимо разделить выходящую из колонны концентрационную волну на две части, содержащие приблизительно равные количества смеси. Затем необходимо провести сравнительный анализ этих двух частей на содержание компонентов. Рассматривается разделение двухкомпонентных смесей. Общее выражение имеет вид:

$$\Delta x = x_x - x_r = \frac{(m_r + m_x) \cdot z_0 c_\Sigma \epsilon (\bar{v}_\Sigma - v_0)}{\{m_x (1 + z_0) + c_\Sigma \epsilon [N - z_0 (1 - N)] (\bar{v}_\Sigma - v_0)\} \times \frac{1}{\{m_r (1 + z_0) - c_\Sigma \epsilon [N - z_0 (1 - N)] (\bar{v}_\Sigma - v_0)\}}} \quad (30)$$

Здесь x_x и x_r — мольные доли рассматриваемого компонента в хвостовой и головной частях суммарного пика, m_x и m_r — количества смеси в тех же частях, c_Σ — суммарная концентрация в точке сечения пика, $z_0 = x_0/(1 - x_0)$, \bar{v}_Σ — элюционный объем, соответствующий центру тяжести суммарного пика, v_0 — свободный объем колонны, N — хвостовая доля основания треугольника W (см. выше), отсекаемая линией сечения пика.

При $m_x \approx m_r$ выражение упрощается:

$$\epsilon = \frac{(1 + z_0)^2 \cdot \Delta x (m_x + m_r)}{4c_\Sigma \cdot z_0 \cdot (\bar{v}_\Sigma - v_0)} \quad (31)$$

Выражение (30) может быть обобщено на случай многокомпонентной смеси и рассечения суммарного пика на несколько частей⁸³.

2. Методы проявительной и фронтальной хроматографии

Сущность метода проявительной хроматографии сводится к тому, что с помощью специально подобранных условий (исходная форма сорбента, десорбент) разделяемая смесь движется по колонне в виде сохраняющей линейные размеры стационарной зоны. В системе координат, жестко связанной со стационарной зоной, она представляет собой прямоугольный

каскад, работающий в безотборном режиме^{76, 84}. Ввиду этого к методу проявительной хроматографии могут быть в принципе применены все соотношения, используемые для определения α и ε в прямоугольных каскадах. Практическое применение нашли методы безотборного режима⁸⁴ и постоянного переноса⁷⁶.

Разделение с помощью фронтального метода также описывается уравнениями прямоугольного каскада. Отличие от проявительного варианта заключается в том, что в данном случае зона изменяющихся концентраций (зона с градиентами концентраций) должна рассматриваться как прямоугольный каскад, работающий по открытой схеме^{67, 85}.

VIII. Метод Крэга (противоточная экстракция)

Суть метода заключается⁸⁶ в следующем. Допустим, что имеется система, содержащая достаточно большое число идентичных, расположенных в один ряд контактных устройств, которые можно по желанию сообщать друг с другом и в которых содержатся равные количества фазы А в каждом. Пусть в начальный момент времени в первое контактное устройство вводится некоторый объем второй фазы В, содержащий два вещества I и II, которые при обмене с фазой А имеют линейные изотермы распределения:

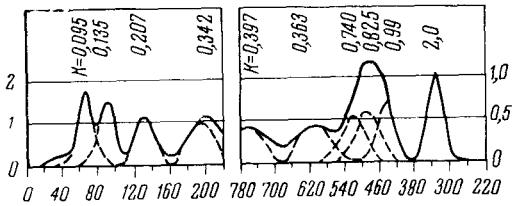


Рис. 5. Распределение аминокислот в 220-ячеечном аппарате Крэга. Слева направо пики соответствуют триптофану, фенилаланину, лейцину, изолейцину, тирозину, метионину, валину, α -аминоасетовую кислоту, аланину и глицину.

$$\frac{c_{1A}}{c_{1B}} = \lambda_1 \text{ и } \frac{c_{IIA}}{c_{IIB}} = \lambda_2$$

По истечении достаточного времени в первом контактном устройстве оказалось достигнутым равновесное распределение веществ между фазами. Далее подвижная фаза В в полном своем объеме перемещается в контактное устройство 2, а в устройство 1 вводится тот же объем фазы В, не содержащий разделляемых веществ. После этого в двух устройствах снова достигается равновесие, и равновесная фаза В перемещается из устройства 1 в устройство 2, из устройства 2 — в устройство 3, а в устройство 1 снова вводится чистая фаза В. Затем все описанные операции повторяются необходимое число раз. В целом этот процесс имеет весьма близкую аналогию с элютивной хроматографией и отличается от нее тем, что в нем процессы достижения равновесия и относительного движения фаз разделены во времени и, кроме того, относительное движение фаз осуществляется скачкообразно.

Это отличие однако сказывается лишь на количественной стороне вопроса. Кривые распределения веществ после проведения достаточно большого числа скачков выглядят аналогично хроматограммам элютивного метода и подчиняются нормальному гауссовскому распределению. Так же как и элютивная хроматография, метод позволяет одновременно разделять произвольное число компонент (рис. 5). Одновременно метод Крэга является усложненным вариантом метода многоступенчатого сжатия, так как концевые фракции обеих фаз по существу подвергаются многоступенчатому исчерпыванию и их составы должны подчиняться соответствующим уравнениям этого последнего метода.

К процессу Крэга полностью применима теория элютивной хроматографии со скачкообразным перемещением подвижной фазы, разработанная Майером и Томпкинсом⁸¹. Теория описывает связь между коэффициентами изотерм веществ, порядковым номером объема подвижной фазы p , порядковым номером контактного устройства n и концентрациями веществ в любой из фаз.

Можно и целесообразно выделить следующие три способа определения малых коэффициентов разделения на установках с достаточно большим числом контактных устройств.

1. Совершенно аналогично методу элютивной хроматографии можно применить соотношение (26) с учетом, однако, того обстоятельства, что $v_0 = 0$. Согласно Майеру и Томпкинсу⁸¹, максимальная концентрация любой из компонент достигается при данном числе устройств n при прохождении объема $P_i = n\lambda$. Максимальные значения c_i и c_j будут связаны:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\bar{P}_i - \bar{P}_j}{\bar{P}_i}.$$

Если величина ε_{ij} достаточно велика, возможно прямое определение P_i и P_j с помощью подходящих методов анализа, и в таких случаях необходимость в большом числе контактных устройств отпадает. Если же $\varepsilon_{ij} \ll 1$, то возможно косвенное измерение ε (аналогично методу Глюкауфа). Концентрации веществ i и j во фракциях подвижной фазы, выходящей из системы Крэга, связаны уравнением ($n = \text{const}$):

$$\ln \frac{c_{ip}}{c_{jp}} = \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} (p - 1) + (p + n) \ln \frac{1 + \lambda_2}{1 + \lambda_1}. \quad (32)$$

После дифференцирования и некоторых преобразований получается соотношение:

$$\ln \alpha = \frac{d \ln Q_{ij} (1 + \lambda)}{dp}, \quad (33)$$

где λ — коэффициент распределения суммы веществ i и j .

2. Если процесс Крэга осуществляется при $p \leq n$ (т. е. подвижную фазу на конце системы не отбирают), то для такого варианта с помощью теории Майера—Томпкинса нетрудно получить уравнение (34), связывающее степень разделения веществ в двух крайних устройствах с номерами 1 и n ; для этого варианта для любого устройства, на которое попали разделяемые вещества, справедливо равенство:

$$p + n = p' + 1,$$

где p' — полное число скачков, произведенных в системе. Подстановка этого равенства в выражение (32) непосредственно дает⁷⁶:

$$\ln Q_{ij} = (n - 1) \ln \alpha; \quad \alpha = \frac{d \ln Q_{ij}}{dn}. \quad (34)$$

3. Наконец, как упоминалось выше, концевые фракции обеих фаз подвергаются в процессе Крэга двустороннему многоступенчатому исчерпыванию, и потому к степени разделения веществ в концевых фракциях применимо любое из приведенных ранее соотношений метода многоступенчатого сжатия. Следует отметить, что в отличие от обычного двустороннего метода многоступенчатого сжатия процесс Крэга в одном отно-

шении в два раза более экономичен. Для достижения той же степени разделения требуется в два раза меньше операций, так как одна операция по Крэгу осуществляет исчерпывание из обеих концевых фракций.

В настоящее время процесс нашел применение только как средство разделения веществ при экстракции. Это объясняется тем, что в этом случае обе фазы просто и количественно отделяются друг от друга с помощью аппарата, конструкция которого предложена автором метода⁸⁷. В принципе, однако, метод применим к любой системе с подвижной жидкой фазой, т. е. к многообразным системам раствор — твердый сорбент. До настоящего времени метод применялся главным образом как удобное лабораторное средство разделения веществ и анализа их смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Boato, G. Scoles, M. E. Vallauri, *Nuovo Cim.*, **14**, 735 (1959); **16**, 505 (1960); **20**, 86 (1961); **23**, 1041 (1962).
2. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер, Экстракция в аналитической химии, ГНТИХЛ, Л., 1960.
3. Ионообменная технология, под ред. Ф. Наход, Дж. Шуберт, ГНТИЛЧ и ЦМ, М., 1959.
4. С. Е. Бреслер, Радиоактивные элементы, ГИТПЛ, М., 1957.
5. Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим, Равновесие между жидкостью и паром, ИЛ, М., 1962.
6. И. Н. Бушмакин, Зав. лаб., **1952**, 663; *ЖПХ*, **4**, 812 (1959). И. Я. Городецкий, В. М. Олевский, Р. П. Левитанайт, *ЖФХ*, **38**, 2744 (1964).
7. R. L. Combs, J. M. Googin, H. A. Smith, *J. Phys. Chem.*, **58**, 997 (1954).
8. В. И. Матрозов, Аппаратура для молекулярной дистилляции, М., Машгиз, 1954.
9. W. H. Keestom, J. Naapties, *Physica*, **2**, 986 (1935).
10. S. Thode, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 581 (1940).
11. И. Н. Севрюгова, Н. М. Жаворонков, Проблемы физической химии, вып. 3, Госхимиздат, М., 1963, стр. 95.
12. Г. Г. Девятых, Н. Т. Карабанов, А. Д. Зорин, Тр. по химии и химической технологии, Горьк., гос. ун-т, 1958, вып. 3, стр. 472.
13. O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 435 (1948).
14. W. Groth, H. Ihle, A. Muggenhoff, *Angew. Chem.*, **68**, 644 (1956).
15. А. В. Борисов, И. Г. Гвердцители, *ЖФХ*, **35**, 1212 (1961).
- 15а. И. Б. Амирханова, А. В. Борисов, И. Г. Гвердцители, А. Т. Карапяя и др., Атомная энергия, **19**, 20 (1965).
16. E. H. Riesenfeld, T. L. Sahing, *Ztschr. phys. Chem.*, **33**, 120 (1936).
17. Г. К. Боресков, С. Г. Катальников, *ЖФХ*, **35**, 1240 (1961).
18. Е. М. Кузнецова, Г. М. Паченков, А. В. Макаров, *ЖФХ*, **32**, 2641 (1958).
19. А. И. Михайличенко, О. Ф. Щеглов, *ЖФХ* (в печати).
20. Д. А. Князев, А. Н. Бантыш, *ЖФХ* (в печати).
21. T. J. Taylor, H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, **6**, 429 (1938).
22. С. Г. Катальников, В. А. Ревин, Б. М. Андреев, В. А. Минаев, Атомная энергия, **11**, 528 (1961).
23. G. Wagnerg, A. Pelz, *Monatsh.*, **85**, 464 (1954).
24. H. H. Garretson, I. S. Dugay, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1957 (1961).
25. А. В. Кравченко, В. С. Рылов, *ЖФХ*, **37**, 910 (1962).
26. Е. М. Кузнецова, О. Т. Никитин, *ЖФХ*, **36**, 2050 (1962); *Ж. неорг. химии*, **7**, 676 (1962).
27. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1957, стр. 58.
28. С. А. Багатуров, Теория и расчет перегонки и ректификации, Гостоптехиздат, 1961, стр. 108.
29. Я. Д. Зельвенский и др., Хим. пром., **1964**, 201; *ЖПХ*, **38**, 2513 (1965); Тр. МХТИ им. Менделеева, XLVIII, 1965, стр. 168; *ЖФХ*, **31**, 1501 (1957); Хим. пром., **1965**, 116.
30. Б. М. Андреев, С. Г. Катальников, Атомная энергия, **11**, 240 (1961).
31. А. М. Агалъцов, Я. Д. Зельвенский, *ЖФХ*, **29**, 2244 (1955).
32. K. V. Yacouban, *Helv. Chim. Acta*, **22**, 808 (1939).
33. D. A. Hutchison, H. L. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **10**, 469 (1942); **13**, 536 (1945).
34. Ф. Снеддинг, А. Доан, Редкоземельные элементы, Металлургпром, 1965, стр. 46; *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 662 (1925).

35. Д. А. Князев, Н. Ф. Мясоедов, *ЖФХ* (в печати).

36. Д. А. Князев, Н. Ф. Мясоедов, *ЖФХ* (в печати).

37. Д. А. Князев, Н. Ф. Мясоедов, *ЖФХ* (в печати).

38. И. Б. Амирханова, А. В. Борисов, И. Г. Гвердители, *ДАН*, **149**, 351 (1963).

39. Р. Я. Кучеров, Л. И. Рикенглаз, *ЖЭТФ*, **37**, 1821 (1959).

39а. Д. А. Князев, Сб. Процессы химической технологии, М.-Л., 1965, стр. 248.

40. Я. Д. Зельвенский, В. А. Шалыгин, В. А. Фейтек, *ЖФХ*, **35**, 2802 (1961).

41. Н. П. Ярым-Агаев, Е. А. Коган, *ЖФХ*, **30**, 2510 (1956).

42. К. Сонен, Theory of Isotope Separation as applied to the large Scole Product on of U-235, Mc Crow-Hill, N. Y., 1951.

43. М. Фенске, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 482 (1932).

44. А. Underwood, *Trans. Instn Chem. Eng.*, **10**, 112 (1932).

45. Г. Г. Девятых, Н. Х. Аглиулов, Ю. Е. Еллиев, Тр. по химии и хим. технологии Горьк. Гос. ун-та, **1963**, № 1, стр. 173.

46. В. Н. Григорьев, *ЖФХ*, **36**, 1779 (1962).

47. И. В. Westhaver, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 126 (1942).

48. И. Н. Бушмакин, Е. Д. Войкова, *ЖОХ*, **19**, 1615 (1949).

49. И. Н. Бушмакин, Р. В. Лызлова, Г. Я. Молоденко, *ЖПХ*, **26**, 1258 (1953).

50. И. Н. Бушмакин, *ЖПХ*, **32**, 2416 (1959).

51. Я. Д. Зельвенский, В. Е. Соколов, В. А. Шалыгин, Научные доклады высшей школы, **1958**, № 2, стр. 388.

52. Я. Д. Зельвенский, В. А. Шалыгин, Д. Л. Николаев, В. С. Татаринский, Атомная энергия, **18**, № 4 (1965).

53. Е. Н. Stoker, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **34**, 165 (1938).

54. А. J. V. Underwood, *J. Inst. Petrol.*, **29**, 147, 234 (1943).

55. А. E. Stoppe, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 12, 1271 (1946).

56. С. Ф. Крылов, *ЖПХ*, **21**, 580 (1948).

57. Н. И. Гельперин, Кислород, **1947**, № 1, 40.

58. В. А. Пебалк, *ЖФХ* им. Д. И. Менделеева, **6**, 589 (1961).

59. В. С. Кущенко, Тр. Ленингр. ин-та им. Ленсовета, вып. 51, 92 (1957).

60. Г. Г. Девятых, Н. Х. Аглиулов, И. А. Фролов, *ЖФХ*, **33**, 161 (1969).

61. Г. Г. Девятых, Н. Х. Аглиулов, Тр. по химии и хим. технологии Горьк. Гос. ун-та, **1962**, № 1, стр. 3.

62. Я. Д. Зельвенский, В. А. Шалыгин, *ХТМ*, **1960**, № 7, 19.

63. S. D. Christian, *J. Chem. Ed.*, **42**, 604 (1965).

64. W. Kuhn, *Helv. chim. Acta*, **25**, 252 (1942).

65. K. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **8**, 583 (1940).

66. Н. М. Жаворонков, Я. Д. Зельвенский, Сб. Процессы и аппараты химической технологии, Госхимиздат, М., 1953.

67. А. М. Розен, Теория разделения изотопов в колоннах. Атомиздат, М., 1960.

68. J. Hiffman, H. Ugley, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 531 (1937).

69. А. И. Бродский, О. К. Скорре, *ЖФХ*, **13**, 451 (1939).

70. К. Сонен, *J. Chem. Phys.*, **8**, 588 (1940).

71. C. Berg, J. J. Jams, *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 307 (1948).

72. E. D. North, R. White, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2390 (1951).

73. E. M. Mouse, W. Spindel, L. M. Kander, Y. T. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1557 (1960).

74. С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков, *ДАН*, **106**, 877 (1956).

75. С. И. Бабков, Н. М. Жаворонков, Г. Н. Черных, Л. В. Стрельцов, *Kernenergie*, **5**, № 4/5, 219 (1962).

76. F. H. Spedding, J. E. Powell, H. J. Svec, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6125 (1955).

77. А. Кейлеманс, Хроматография газов, ИЛ, М., 1959, стр. 179.

78. E. Gluekauf, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 31 (1955).

79. E. Gluekauf, Там же, **54**, 1203 (1958).

80. F. Mencs, E. Soito, E. Roth, Proc. Internat. Symposium Isotop Separation, Amsterdam, 1958, стр. 22.

81. Mayeur, Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2866 (1947).

82. Д. А. Князев, *ЖФХ*, **37**, 1190 (1963).

83. Д. А. Князев, *ЖФХ*, **37**, 1639 (1963).

84. Р. Спединг, А. Доан, Редкоземельные металлы, Металлургпром., М., 1965.

85. S. Forberg, W. Bargnevie, I. Fogelstrom-Finemann, T. Westermark, H. V. Ubish, см. ⁸⁰, стр. 243.

86. L. C. Craig, *Analyt. Chem.*, **21**, 500 (1949).

87. L. C. Craig, O. Past, Там же, **23**, 1236 (1951).