1962 г. Апрель *Т. LXXVI, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ ТЕРМОДИФФУЗИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ *)

К. Александер

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение 711
2. Элементарный эффект 712
2.1. Термодиффузионная постоянная 712
2.2. Экспериментальное определение термодиффузионной постоянной 713
2.3. Теория термодиффузионной постоянной 716
2.4. Термодинамический коэффициент полезного действия термодиффузии 719
2.5. Минимальные затраты разделения. Функция ценности 720
3. Термодиффузионная колонна с постоянным сечением 723
3.1. Вывод уравнения переноса 723
3.2. Решение уравнения переноса 725
3.3. Функция потока и коэффициент переноса 728
3.4. Коэффициент использования разделительной колонны с постоянным сечением 731
4. Идеальная разделительная аппаратура 735
4.1. Термодиффузионная колонна с переменным сечением. Оптимальные условия и коэффициент использования 735
4.2. Размеры идеальной аппаратуры 737
4.3. Время установления равновесия для идеальной аппаратуры . . . 738
4.4. Непрерывная работа с отбором смеси 740
5. Применения 741
5.1. Разделение изотопов урана в жидком гексафториде урана 741
5.2. Численные примеры 743
5.3. Сравнение с термодиффузионным разделением в газовой фазе . . . 745
Список обозначений 747
Цитированная литература 748

1. ВВЕДЕНИЕ

После того как Клузиус и Диккель изобрели разделительную колонну. во многих лабораториях начали успешно применять термодиффузионный метод для разделения газообразных изотопных смесей. Простая конструкция разделительной колонны позволяет получать небольшие, но достаточные для лабораторной цели количества высоко обогащенного изотопа без особых затрат на аппаратуру. В этом состоит существенное преимущество термодиффузионного метода по сравнению с другими методами разделения.

Хотя уже давно известно, что термодиффузионный метод пригоден также для разделения жидких изотопных смесей, однако разделение в основном проводили в газообразной фазе. В большинстве случаев изотопный эффект термодиффузии в газах был исследован количественно;

*) Karl F. Alexander, Isotopentrennung durch Termodiffusion in flussiger Phase, Fortschritte der Physik 8, 1 (1960). Перевод Е. П. Агеева, под редакцией Г. М. Панченкова.

в жидких смесях изотопных молекул до настоящего времени имеется лишь несколько сообщений об аналогичных измерениях. Это тем более удивительно, потому что единственная сооруженная большая термодиффузионная установка для технического разделения изотопов работала с жидким гексафторидом урана [1,2].

Возможно, такое пренебрежение жидкой фазой объясняется тем, что термодиффузионный процесс в газе с точки зрения физики кажется более интересным. В этом случае существует разработанная кинетическая теория, которая как раз в применении к атомам и молекулам, различающимся только по массе, дает согласие с экспериментом. Для термодиффузии в жидкой фазе, кроме общего термодинамически-феноменологического описания, не существует никакой точной, применимой к отдельным случаям теории. Здесь пользуются пока еще полуэмпирическими приемами, которые к тому же нельзя безоговорочно применять к изотопным смесям.

С практической точки зрения пренебрежение изотопным эффектом термодиффузии в жидкости, конечно, не является оправданным. Имеющиеся скудные измерения как раз показывают, что важнейшая для разделения величина,— термодиффузионная постоянная,— в этом случае, как правило, значительно больше, чем для соответствующих газообразных смесей.

Это подтверждается также данными вышеупомянутой большой американской установки для разделения урана. Интересно то, что для разделения изотопов урана сначала была предложена термодиффузия в газообразном UF_6. В работе Крэсни — Эргена[3], посвященной этому вопросу. специально сказано: «Термодиффузионный метод может быть использован для жидкостей и для газов, но он является чрезвычайно медленным по отношению к жидкостям. Гораздо лучше использовать газы». Впоследствии оказалось, что термодиффузионная постоянная для газообразного UF_6 слишком мала для практического разделения изотопов. В приводимой выше цитате содержится, очевидно, необоснованное предубеждение.

Данная работа должна, используя известный до настоящего времени экспериментальный материал, рассеять предубеждение такого рода. Поэтому прежде всего здесь будет подробно обсуждена проблема термодинамического коэффициента полезного действия и оптимальных размеров разделительных колонн для жидкостей. В этом смысле данная работа может рассматриваться как дополнение к известной монографии Джонса и Ферри[4], которая ограничивается в основном проблематикой разделительной колонны для газов. Желательно, чтобы эта статья способствовала дальнейшим экспериментальным работам по изотопному эффекту термодиффузии в жидкостях и по практическому применению процесса разделения изотопов.

2. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ЭФФЕКТ

2.1. Термодиффузионная постоянная. Если в жидкой двухкомпонентной смеси*) поддерживать стационарный температурный градиент, причем постановкой опыта исключить мешающий конвекционный поток, то через некоторое время, как правило, наступает частичное расслоение смеси. Обозначив мольные доли компонентов через c и $\bar{c}=1-c$, мы можем описать этот элементарный эффект термодиффузии безразмерной константой (см. стр. 713— Перев)

$$\alpha = \frac{T\dfrac{dc}{dx}}{c\bar{c}\dfrac{dT}{dx}} = -\frac{T\dfrac{dc}{dx}}{c\bar{c}\dfrac{dT}{dx}}. \qquad (2,1)$$

* Мы ограничиваемся в этой работе рассмотрением двухкомпонентных смесей.

Таким образом, постоянная термодиффузии может быть найдена из непосредственного измерения разности концентраций, поддерживающейся в стационарном состоянии за счет определенного температурного градиента.

Вообще для плотности диффузионного потока при наличии концентрационного и температурного градиентов справедливо равенство

$$\mathbf{J} = -D\varrho\left(\operatorname{grad} c - \frac{\alpha}{T}\, c\bar{c}\operatorname{grad} T\right)\ [г/см^2 сек]; \tag{2,2}$$

для $\mathbf{J}=0$ получим (2,1). Часто для описания термодиффузии в жидкости вместо постоянной термодиффузии используют так называемый коэффициент Соре,

$$\frac{D'}{D} = \frac{1}{c\bar{c}}\,\frac{\frac{dc}{dx}}{\frac{dT}{dx}} = \frac{\alpha}{T}\ [град^{-1}], \tag{2,3}$$

где D' — коэффициент термодиффузии. Теперь формула (2,2) может быть записана в следующем виде:

$$\mathbf{J} = -D\varrho\operatorname{grad} c + D'\varrho c\bar{c}\operatorname{grad} T\ [г/см^2\ сек]. \tag{2,4}$$

Однако в дальнейшем мы будем всегда пользоваться термодиффузионной постоянной, так как она является безразмерной величиной и по своему абсолютному значению находится ближе к 1, чем коэффициент Соре. Вообще говоря, α является функцией c и T, но мы будем считать ее константой, что в действительности всегда оправдывается, если рассматриваемые разности концентраций и температур не велики. Для изотопных смесей имеются к тому же причины считать термодиффузионную постоянную независимой от концентрации и слабо зависимой от температуры (см. разд. 2.3). Выбор знака α является условным. Как следует из равенства (2, 1), α меняет знак, если изменить обозначения обоих компонентов смеси. Мы выбрали в равенстве (2,1) знак таким образом, что α является положительной, если компонент, мольная доля которого обозначена через c, обогащается на горячей стенке.

2.2. Экспериментальное определение термодиффузионной постоянной. Как уже было упомянуто, α может быть определена с помощью так называемого статического метода. В этом случае в стационарном температурном градиенте непосредственно измеряется возникающий сдвиг концентраций. Так как достижение стационарного состояния длится долгое время, то необходимо, применяя соответствующую методику, устранять конвекционный поток в разделительной аппаратуре, который может возникнуть из-за малейшей неравномерности температурного поля. Однако для определения термодиффузионной постоянной жидких смесей изотопных молекул статический метод до сих пор не применялся.

Метод Клузиуса и Диккеля, разработанный вначале для практического разделения веществ, в дальнейшем был развит в метод определения термодиффузионной постоянной в жидкости. Усиление элементарного эффекта благодаря каскадному действию разделительной колонны существенно облегчает измерения разности концентраций по сравнению со статическими измерениями. С другой стороны, термодиффузионная постоянная определяется здесь из формул теории разделительной колонны, а эта теория существенно зависит не только от α, но и от других параметров, известных не всегда с достаточной точностью. Поэтому преимущество этого метода в значительной степени утрачивается.

Разделительная аппаратура, пригодная для измерения термодиффузионной постоянной, показана на рис. 1.

Посеребренные медные пластинки, которые с помощью двух термостатов могут находиться при различных температурах, образуют обе стенки плоской разделительной щели размером 6×6 *см*. С узкой стороны разделительная щель ограничена рамой из перлоновой фольги, запрессованной между обеими медными пластинками, скрепленными друг с другом винтами. Сверху и снизу подключаются к разделительной щели запасные резервуары, объем которых достаточно велик по сравнению с объемом разделительной щели, и из них можно порознь отбирать смесь для измерения концентраций. Особое внимание должно быть уделено равномерному термостатированию стенок щели. Если за этим следить недостаточно, то результаты измерений могут сильно исказиться вследствие паразитных конвекционных потоков. Хотя паразитные потоки не сильно влияют на величину термодиффузионной постоянной, полученную из измерений, однако они могут сильно исказить коэффициент диффузии, вычисленный из кинетики процесса разделения.

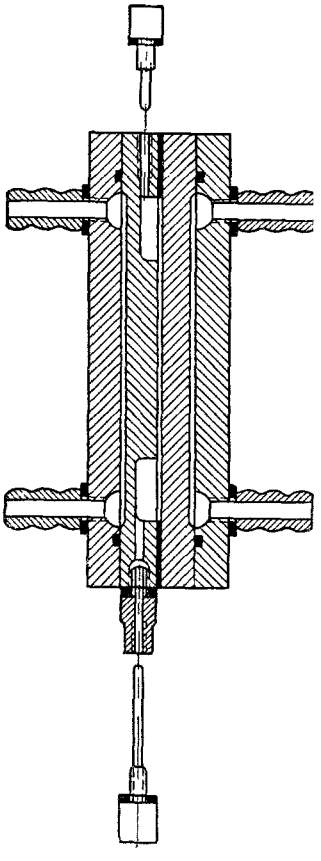

Рис. 1. Разделительная аппаратура для определения термодиффузионной постоянной (разрез) [5]

Впервые изотопный эффект термодиффузии в жидкой фазе заметили Клузиус и Диккель[6]. Смесь D_2O-H_2O они делили в разделительной колонне длиной 150 *см* и зазором 0,1 *см* при температурном градиенте между стенками 80°. После 8-часового разделения содержание D_2O в верхней части аппаратуры составляло 62,9%, в нижней части 64,5%. Авторы убедительно показали, что величина эффекта разделения сравнительно мала; они объясняли это полимерной структурой воды.

Несколько позже Коршинг и Виртц[7] опубликовали аналогичные измерения в смеси D_2O-H_2O, из которых позднее Коршингом[8] было подсчитано значение коэффициента Соре, равное $\frac{D'}{D} \approx 7 \cdot 10^{-5}$.

Пригожиным[9] и другими авторами также исследовалась термодиффузия тяжелой и легкой воды. Они нашли, что значение коэффициента Соре согласуется с данными Коршинга и Виртца *) и в области концентраций от 13 до 85% D_2O в пределах ошибок опыта не зависит от концентрации. Так как эффект термодиффузии для системы D_2O-H_2O оказался сравнительно малым, то Коршинг[8] решил исследовать, справедливо ли это вообще для жидких водородных соединений. Как показал опыт, для смеси 20% гексадейтеробензола в бензоле эффект термодиффузии оказался больше на целый порядок.

Фурнье[10] сообщил в короткой заметке об опытах по разделению изотопов хлора в жидком четыреххлористом углероде. Однако из опубликованных данных нельзя получить ясного представления о величине эффекта. Дальнейшие измерения изотопного эффекта термодиффузии в чистых

*) Слишком малое значение, найденное для коэффициента диффузии, по всей вероятности объясняется потоками паразитной конвекции в разделительной аппаратуре.

жидкостях были опубликованы лишь в самое последнее время. С помощью небольшой разделительной аппаратуры, изображенной на рис. 1, был достигнут хорошо измеримый сдвиг концентрации изотопов хлора в трехлористом этилене (Александер и Дрейер [11]). Термодиффузионная постоянная, найденная для этой системы, имеет тот же порядок, что и термодиффузионная постоянная, измеренная Коршингом для системы C_6D_6—C_6H_6.

Применяя аналогичную методику, Креккер[12,13] определил термодиффузионную постоянную изотопов хлора в нормальном хлористом бутиле. В этой работе исследовалось, кроме того, термодиффузионное разделение изотопов брома в бромбензоле. Для измерений применялась цилиндрическая разделительная колонна с проволочным нагревом и с набивкой из стеклянного порошка между проволокой и рубашкой. Эта аппаратура отличается особенно простой конструкцией и коррозионной устойчивостью, так как она целиком состоит из стекла и платины. Недостатком ее является длительное время достижения стационарного состояния.

На Амстердамской конференции по разделению изотопов Абельсоном и Гувером[2] впервые были сообщены подробности о термодиффузионной разделительной установке для обогащения U^{235} в жидком UF_6, сооруженной во время прошедшей войны в США. Эти опыты подробно приведены в разд. 5.1 данной работы. Ради полноты следует еще упомянуть о том, что Коршингом и Виртцем [7,14] при разделении водного раствора $ZnSO_4$ был обнаружен незначительный изотопный эффект, состоящий в том, что тяжелый ион цинка переносился несколько быстрее к нижнему концу разделительной колонки, чем легкий. Правда, результаты находятся в пределах точности измерений, так что было высказано сомнение в реальности эффекта[15]. Позднее в США проводились похожие исследования [2,16]. Однако окончательные результаты не были опубликованы. Для практического разделения изотопов этот метод, пожалуй, интереса не представляет.

В таблице I приведены термодиффузионные постоянные, измеренные на сегодняшний день в жидких изотопных смесях. Для дальнейшего

Таблица I

Сравнение термодиффузионных постоянных для жидкостей и газов

Жидкость	α	$\Delta M/M$	$\alpha G/R_T$	Литература
$H_2O+30\%\ D_2O$	0,02	0,0618	0,027	7,9
$C_6H_6-C_6D_6$	0,2	0,077	0,033	8
C_2HCl_3	0,1[1])	0,0192	0,0085	11
n-C_4H_9Cl	0,1	0,0216	0,0096	12,13
C_6H_5Br	0,04	0,0127	0,0056	12,13
UF_6	0,01	0,0085	0,0038	2

[1]) Вследствие ошибки, в работе [11] дано значение на порядок меньше.

важным является то, что они, как правило, значительно выше, чем соответствующие максимально возможные термодиффузионные постоянные

в газовой фазе. Для газов справедливо *) соотношение [17]

$$\alpha_G = \frac{105}{236} \frac{\Delta M}{M} R_T, \tag{2,5}$$

причем R_T — фактор, зависящий от формы потенциала отталкивания между молекулами. Для твердых, эластичных молекул $R_T = 1$, для реальных молекул всегда $|R_T| < 1$. С помощью формулы (2,5) можно оценить для данной относительной разности масс $\Delta M/M$ максимально возможную термодиффузионную постоянную. В табл. I сравниваются термодиффузионные постоянные для жидкостей с верхним предельным значением α_G/R_T, рассчитанным по формуле (2,5) для того же химического соединения в газообразном состоянии.

Как видно, термодиффузионная постоянная для жидкой фазы бывает иногда даже на несколько порядков больше по сравнению с максимально возможным значением термодиффузионной постоянной в газовой фазе. Так как значение R_T для многих молекул существенно меньше единицы, то различие на самом деле еще больше, чем это выражено в таблице. Удивительно то, что термодиффузионная постоянная для системы D_2O-H_2O относительно мала. К этому мы вернемся в следующем разделе.

2.3. Теория термодиффузионной постоянной. Термодинамика необратимых процессов с помощью онзагеровского соотношения взаимности может дать последовательное и исчерпывающее описание термодиффузионного процесса (см., например,[18, 19]). Согласно теории Онзагера термодиффузионная постоянная двухкомпонентной смеси равна

$$\alpha = -\frac{Q^*}{c\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)} = \frac{Q^*}{\bar{c}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c}\right)}. \tag{2,6}$$

Здесь μ_1 — молярный химический потенциал компонента смеси, мольная доля которого обозначена через c; Q^* — так называемая теплота переноса. Эта величина связывает термодиффузионный эффект с диффузионным термоэффектом. Теплота переноса равна тому количеству теплоты, которое необходимо подвести к смеси или соответственно отнять от смеси, чтобы благодаря происходящему изотермическому процессу один моль одного компонента был заменен одним молем другого компонента.

Так как мы здесь ограничиваемся термодиффузией в смесях изотопных молекул и они в очень хорошем приближении могут термодинамически рассматриваться как идеальные смеси, то вместо (2,6) можно написать

$$\alpha = -\frac{Q^*}{RT}. \tag{2,7}$$

Кроме того, чтобы избежать ненужных осложнений, мы можем рассматривать молекулярный вес обоих компонентов практически одинаковым, за исключением того случая, когда важна их разность ΔM.

При наличии температурного градиента возникающий вследствие термодиффузии поток частиц всегда направлен таким образом, что переносимая им теплота переноса течет от горячей к холодной стенке. Термо-

---

*) У Джонса и Ферри [4, 17] $\alpha = \frac{105}{118} \frac{\Delta M}{M_1 + M_2} R_T$, а расчет по методу Кихара [39] дает значение коэффициента $^{15}/_{16}$ вместо $^{105}/_{118}$. Если $M_1 \simeq M_2$, то $\alpha \approx \frac{105}{236} \frac{\Delta M}{M} R_T$. (*Прим. перев.*)

диффузия вносит тем самым свой вклад в теплопроводность, величина которого наибольшая в том случае, когда еще не возник концентрационный градиент. Количество тепла в 1 *сек* и на 1 *см*^{2}, переносимое благодаря термодиффузии, получим, подставив (2,7) в (2,2):

$$\mathbf{W}_{TD} = \frac{\mathbf{J}Q^*}{M} = -\frac{D\varrho Q^{*2}c\bar{c}}{MRT^2}\,\mathrm{grad}\,T. \tag{2,8}$$

Если обозначить общую теплопроводность жидкости через λ, то из (2,8), применяя (2,7), получим

$$\lambda > \frac{D\varrho c\bar{c}\alpha^2 R}{M},$$

соответственно

$$\alpha^2 < \frac{\lambda M}{D\varrho R c\bar{c}}. \tag{2,9}$$

Таким образом, мы получили верхний предел термодиффузионной постоянной, который, однако, не имеет практического значения, так как экспериментально определенные термодиффузионные постоянные намного меньше, чем это предельное значение. Теплопроводность за счет межмолекулярных колебаний является, конечно, более быстрым процессом, чем медленный диффузионный перенос. Так, например, подставляя в формулу (2,9) значения для бромбензола, получим $\alpha < 56$, в то время как фактически измеренная $\alpha = 0{,}04$.

Более подробных данных о термодиффузионной постоянной, чем те, которые содержатся в формулах (2,6) и (2,9), термодинамика необратимых процессов, ограниченная феноменологическим описанием, дать не может. Дальнейшая теория термодиффузионной постоянной должна попытаться с помощью молекулярно-физических моделей получить данные о теплоте переноса, так как термодинамикой не установлен ни ее знак, ни величина. Большинство попыток молекулярно-кинетического толкования теплоты переноса в жидкостях было основано на положениях, выдвинутых Виртцем и Гиби [20]. Применение модели перемены мест к процессу переноса в жидкостях приводит к раздроблению «феноменологической» теплоты переноса на две части, которые относятся к обоим компонентам смеси. Так как оба сорта частиц движутся в результате диффузии в противоположных направлениях, то Q^* получается как разность этих обеих «молекулярных» или «кинетических» теплот переноса:

$$Q^* = Q_1^* - Q_2^*. \tag{2,10}$$

Q_1^* и Q_2^* могут быть связаны с энергией активации, необходимой молекуле для перемены места. Однако при этом возникает такое затруднение, что снова появляется разность двух частей, на которую можно разложить энергию активации перемены места (энергия торможения и энергия образования дырки.) Именно в то время как энергия торможения переносится с блуждающей молекулой, энергия образования дырки переносится в противоположном направлении. Из-за большого числа имеющихся параметров становится затруднительным свободное от произвола объяснение этого явления. При дальнейшем анализе механизма перемены мест в жидкости можно получить несколько отличное от (2,10) перераспределение феноменологической теплоты переноса в кинетическую теплоту переноса [21]:

$$Q^* = \frac{D_1 Q_1^* - D_2 Q_2^*}{D_2 c + D_1 \bar{c}}. \tag{2,11}$$

D_1 и D_2 здесь — коэффициенты самодиффузии в смеси, которые могут быть измерены отдельно, например с помощью меченых атомов.

Рассматривая уравнение (2,11), можно качественно получить окончательный вывод о поведении смесей химически различных органических молекул [22]. Два результата этой работы, которые здесь не будут обсуждаться в деталях, справедливы для смесей изотопных молекул:

а) Была установлена связь между концентрационной зависимостью Q^* и теплотой смешивания системы. Из этого следует, что для смесей с очень малой теплотой смешивания, к которым относятся изотопные смеси, Q^* не должна зависеть от концентрации. Этот результат подтверждается измерениями Пригожина и др.[9] для системы $D_2O—H_2O$ между $c=0{,}013$ и $c=0{,}853$.

б) Температурную зависимость Q^* можно объяснить различием в геометрической форме молекул. Для смесей молекул одинаковой величины и формы (это выполняется в хорошем приближении для изотопных смесей) теплота переноса не должна зависеть от температуры. Поэтому согласно уравнению (2,7) должно быть $\alpha \sim 1/T$. К сожалению, из-за отсутствия достаточно точных экспериментов нельзя решить, насколько далеко распространяется это заключение.

Существенный вопрос о причине различия между кинетическими теплотами переноса изотопных молекул не может быть удовлетворительно объяснен. При обычном применении теории к химически различным веществам сопоставляются кинетические теплоты переноса с межмолекулярными силами взаимодействия, которые действуют между различными молекулами по-разному. Для изотопных молекул, молекулярные силы взаимодействия которых практически равны, отпадает этот важнейший для химически различных веществ эффект и появляются более тонкие черты явления, которые до этого скрыты грубым различием молекулярного взаимодействия.

Виртц и Гиби [20] уже пытались объяснить теплоту переноса системы $D_2O—H_2O$ из различия нулевых энергий колебания молекул. Аналогичная теория была развита Пригожиным и сотрудниками [9] для объяснения своих экспериментальных результатов. Если переходят порог активации, смещаясь от нулевого колебательного уровня, то более тяжелая молекула вследствие меньшей нулевой энергии испытывает большее торможение, чем более легкая, и обладает поэтому бóльшей кинетической теплотой переноса.

Хотя эта модель дает для смеси $D_2O—H_2O$ правильную величину порядка термодиффузионной постоянной, однако она неприменима для объяснения изотопного эффекта термодиффузии в других жидкостях. Если изотопный эффект основан главным образом на различии в нулевой энергии, тогда он для более тяжелых молекул должен быть существенно меньше, чем для воды. Как показывают приведенные выше данные, как раз система $D_2O—H_2O$ имеет по сравнению с более тяжелыми молекулами аномально малую термодиффузионную постоянную. Теория, оперирующая с нулевыми энергиями колебаний молекул, не может объяснить этот примечательный факт.

Возможное объяснение аномально низкой величины теплоты переноса D_2O в H_2O дает равенство (2,11). Если мы предположим, что различие между кинетическими теплотами переноса Q_1^* и Q_2^* связано каким-либо образом с относительной разностью молекулярных весов $\Delta M/M$, то тогда согласно уравнению (2,10) смесь $D_2O—H_2O$ по сравнению с другими исследованными изотопными смесями должна была бы иметь большую термодиффузионную постоянную. В уравнении (2,11), однако, умножается кинетическая теплота переноса на соответствующий коэффициент самодиффузии. Как показывают измерения Уонга, самодиффузия HDO в H_2O протекает аномально. Уонг определил следующие коэффициенты

самодиффузии (при 25° С) [23]:

$$HDO \text{ в } H_2O: \quad D = (2{,}34 \pm 0{,}08)\cdot 10^{-5} \ см^2/сек,$$

$$H_2O^{18} \text{ в } H_2O: \quad D = (2{,}66 \pm 0{,}12)\cdot 10^{-5} \ см^2/сек.$$

Как видно, H_2O^{18} с $M=20$ обладает заметно большим коэффициентом самодиффузии, чем HDO с $M=19$, т. е. HDO имеет в воде аномально малый коэффициент диффузии, который не может быть объяснен большим молекулярным весом, а причина, вероятно, состоит в том, что ассоциация HDO и H_2O протекает по-разному. Коэффициент самодиффузии H_2O^{16} в H_2O, которого, правда, нельзя измерить, должен, пожалуй, быть еще больше, чем коэффициент самодиффузии H_2O^{18}. Так как теперь в (2,11) аномально малый коэффициент самодиффузии умножается на бо́льшую из обеих кинетических теплот переноса, то разность $D_1Q_1^*-D_2Q_2^*$ должна стать аномально малой.

2.4. Термодинамический коэффициент полезного действия термодиффузии. Теперь поставим вопрос, какой максимально возможный термодинамический коэффициент полезного действия может быть в термодиффузионном процессе и какие условия для этого необходимо выполнить, не рассматривая при этом практического осуществления разделения.

Из термодинамики необратимых процессов следует, что для локального повышения энтропии при термодиффузионных процессах

$$\vartheta = \frac{1}{T}\{\mathbf{W}\mathbf{X}_w + \mathbf{J}\mathbf{X}_d\} \ [кал/см^3\cdot сек\cdot град], \tag{2,12}$$

где

$$\mathbf{W} = -\lambda \operatorname{grad} T \ [\text{поток тепла, } кал/см^2\cdot сек],$$

$$\mathbf{X}_w = -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T,$$

$$\mathbf{J} = D\varrho\left\{\alpha c\bar{c}\frac{1}{T}\operatorname{grad} T - \operatorname{grad} c\right\} \ [\text{диффузионный поток, } г/см^2\cdot сек],$$

$$\mathbf{X}_d = -\frac{1}{M\bar{c}}(\operatorname{grad}\mu_1)_T.$$

Первый член в правой части уравнения (2,12) представляет собой увеличение энтропии за счет теплопроводности, второй член — уменьшение энтропии за счет разделительного процесса термодиффузии. Чем больше значение второго члена по отношению к первому, тем больше термодинамический коэффициент полезного действия, который можно представить как

$$\zeta = -\frac{\mathbf{J}\mathbf{X}_d}{\mathbf{W}\mathbf{X}_w}. \tag{2,13}$$

Подстановка соответствующих значений приводит к

$$\zeta = \frac{D\varrho\left\{\alpha c\bar{c}\frac{1}{T}\operatorname{grad} T - \operatorname{grad} c\right\}\frac{1}{M\bar{c}}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c}\right)_T \operatorname{grad} c}{\frac{\lambda}{T}(\operatorname{grad} T)^2}. \tag{2,14}$$

При данном температурном градиенте коэффициент полезного действия обращается в нуль для $\operatorname{grad} c = 0$ и $\operatorname{grad} c = \alpha c\bar{c}\frac{1}{T}\operatorname{grad} T$. Между этими крайними значениями он должен проходить через максимум, который расположен при

$$\operatorname{grad} c = \frac{1}{2}\alpha c\bar{c}\frac{1}{T}\operatorname{grad} T, \tag{2,15}$$

что легко получить, дифференцируя уравнение (2,14). Подстановкой (2,15) в (2,14) для термодинамического коэффициента полезного действия термодиффузии получим неравенство

$$\zeta \leqslant \frac{D\varrho\alpha^2(c\bar{c})^2}{4M\lambda T}\frac{1}{\bar{c}}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c}\right)_T. \tag{2,16}$$

Для идеальных смесей справедливо

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial c}\right)_T = \frac{RT}{c}, \tag{2,17}$$

так что для термодинамического коэффициента полезного действия термодиффузионного разделения изотопных смесей мы приходим к неравенству

$$\zeta \leqslant \frac{D\varrho\alpha^2 c\bar{c}R}{4\lambda M}. \tag{2,18}$$

Так как были использованы только основные уравнения термодиффузии и термодинамики, то результат является общим.

Знак равенства в (2,18) указывает на верхнюю границу, которой в лучшем случае может достигнуть коэффициент полезного действия. Даже при использовании принципа разделительной колонки эта граница не может быть превышена. Соотношение для идеальных газов, соответствующее (2,18), было приведено уже Онзагером[24]. Производная уравнения (2,18) была выведена Хаазе[18] из общего формализма термодинамики необратимых процессов.

Интересно сравнить уравнение (2,18) с (2,9).

Если подставить в (2,18) теоретически максимально возможное (однако никогда не достигаемое) значение α из (2,9), то для термодинамического коэффициента полезного действия получим значение $^1/_4$. В этом проявляется существенно необратимый характер термодиффузионного процесса: даже при оптимальных соотношениях коэффициент полезного действия остается значительно меньше 1. В разделе 2 3 уже указывалось на то, что для изотопных смесей максимально возможное значение α имеет по порядку большую величину. Для бромбензола, согласно приводимым данным, $\alpha \approx 0{,}8\cdot 10^{-4}\ \alpha_{max}$, т. е. коэффициент полезного действия разделительного процесса может в лучшем случае достигнуть значения $\zeta = 1{,}6\cdot 10^{-9}$.

2.5. Минимальные затраты разделения. Функция ценности. С помощью уравнения (2,18) можно для данной разделительной задачи подсчитать минимально необходимое количество тепла. Мы рассмотрим в дальнейшем непрерывно работающую разделительную аппаратуру в стационарном состоянии, т. е. когда распределение концентраций не меняется со временем. В секунду должно отбираться постоянное количество σ граммов обогащенного продукта. Концентрация исходной смеси пусть будет равна $c = c_0$, в месте отбора концентрация $c = c_e$. Дальнейшие подробности конструкции разделительной аппаратуры нас здесь не интересуют.

В этих условиях можно легко подсчитать уменьшение энтропии, вызванное разделительным процессом. Если приготовить при постоянном давлении и постоянной температуре идеальную смесь из компонентов, то возникает энтропия смешения, причина которой состоит в том, что увеличивается объем смешивающихся компонентов. Если предположить, что мольный объем V для исходных веществ и приготовленной смеси одинаков, что справедливо для изотопных смесей, то компонент, находящийся

в смеси с мольной долей c_i, занимает в чистом виде мольный объем V, а в смеси мольный объем составляет V/c_i.

Если в имеющейся смеси изменится концентрация i-го компонента на Δc_i, то мольный объем тогда будет равен $v_i = v(c_i + \Delta c_i)$. Поэтому изменение энтропии на моль для этого компонента составит

$$\Delta S_i = R \ln \frac{c_i}{c_i + \Delta c_i}. \tag{2,19}$$

Общее изменение энтропии, отнесенное к одному молю конечного продукта, получим суммированием

$$\Delta S = R \sum_{i=1}^{N} (c + \Delta c_i) \ln \frac{c_i}{c_i + \Delta c_i}. \tag{2,20}$$

Теперь мы рассмотрим частичное разделение бинарной смеси в стационарно работающей разделительной аппаратуре. В место подпитки поступает σ *г/сек* компонента, подлежащего обогащению, с исходной концентрацией c_0, а в точке отбора покидает аппаратуру σ *г/сек* обогащенного продукта с концентрацией $c_0 + \Delta c$ *). Согласно уравнению (2,20) энтропия текущей смеси уменьшается при этом за секунду:

$$-\Delta \dot{S}_M = \frac{R\sigma}{M} \left\{ c_e \ln \frac{c_e}{c_0} + \bar{c}_e \ln \frac{\bar{c}_e}{\bar{c}_0} \right\}. \tag{2,21}$$

Чтобы достичь такого изменения энтропии при термодиффузии, необходимо согласно уравнению (2,13) получить за счет теплопроводности определенную наименьшую энтропию. Если W — общее количество тепла, расходуемого в секунду, то

$$\Delta \dot{S}_\lambda = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} W, \tag{2,22}$$

причем T_1, T_2 — температуры, при которых подводится и соответственно отводится тепло. Тогда термодинамический коэффициент полезного действия равен $\zeta = -\frac{\Delta \dot{S}_M}{\Delta \dot{S}_\lambda}$. Нижнюю границу для W можно рассчитать с помощью (2,18) и (2,21), при этом следует обратить внимание на то, что концентрация изменяется вдоль аппаратуры, и поэтому используется тепловая мощность при различных концентрациях протекающей смеси. Тогда мы вправе написать

$$W = \int_{c_0}^{c_e} w(c)\, dc, \tag{2,23}$$

где $w(c)\, dc$ — дифференциальная тепловая мощность, расходуемая в разделительной аппаратуре на участке между концентрациями c и $c + dc$ (в стационарном состоянии можно использовать переменную c вместо координаты). Подставив в (2,18), получим

$$-\Delta \dot{S}_M \leqslant \frac{D\varrho\alpha^2 R (T_1 - T_2)}{4\lambda M T_1 T_2} \int_{c_0}^{c_e} c\bar{c} w(c)\, dc,$$

*) Чтобы можно было поддерживать в точке питания концентрацию постоянной, аппаратура должна иметь, кроме части для обогащения, еще часть для обеднения, которая отводила бы освобождающуюся при обогащении часть не интересующего нас компонента. Величина обеднительной части выбирается в зависимости от количества исходного материала. Она работает по тому же принципу, что и обогатительная часть, только с обратным знаком, и может быть рассчитана теми же методами. Мы рассматриваем здесь только обогатительную часть.

откуда следует, если использовать уравнение (2,21),

$$\frac{4\sigma\lambda T_1 T_2}{D\varrho\alpha^2 (T_1 - T_2)} \left\{ c_e \ln \frac{c_e}{c_0} + \bar{c}_e \ln \frac{\bar{c}_e}{\bar{c}_0} \right\} \leqslant \int_{c_0}^{c_e} c\bar{c} w(c)\, dc. \qquad (2,24)$$

Если поставить в этом соотношении знак равенства, то мы получим основное уравнение для минимально необходимой тепловой мощности.

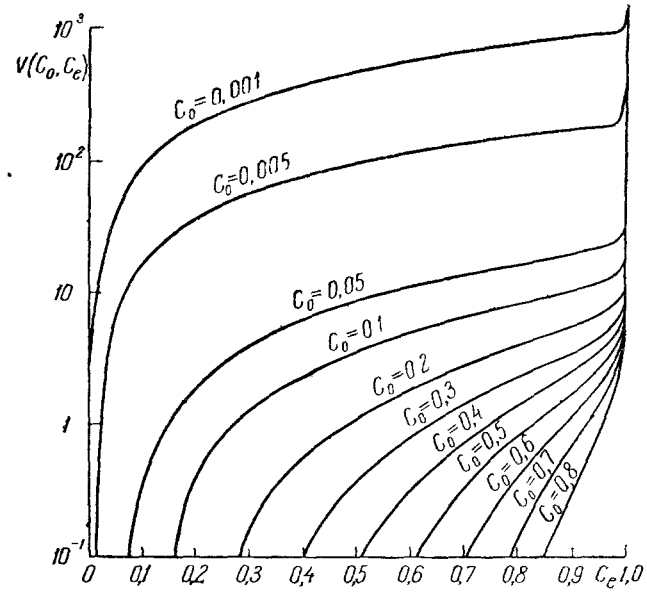

Рис. 2. Функция ценности для различных начальных концентраций.

Как легко показать, из соотношения (2,24), если поставить знак равенства, получим

$$w(c) = \frac{4\sigma\lambda T_1 T_2}{D\varrho\alpha^2 (T_1 - T_2)} \frac{c_e - c}{(c\bar{c})^2}. \qquad (2,25)$$

Минимально необходимую тепловую мощность для данной разделительной задачи получим интегрированием уравнения (2,25) по c:

$$W_{\min} = \int_{c_0}^{c_e} w(c)\, dc = \frac{4\sigma\lambda T_1 T_2}{D\varrho\alpha^2 (T_1 - T_2)} V(c_0, c_e), \qquad (2,26)$$

где

$$V(c_0, c_e) = \int_{c_0}^{c_e} \frac{c_e - c}{(c\bar{c})^2} dc = \frac{(c_e - c_0)(1 - 2c_0)}{c_0 \bar{c}_0} - (1 - 2c_e) \ln q. \qquad (2,27)$$

Здесь

$$q = \frac{c_e \bar{c}_0}{\bar{c}_e c_0}, \qquad (2,28)$$

— так называемый коэффициент разделения.

Выражение (2,10) дает нам абсолютный масштаб, с помощью которого мы можем измерить коэффициент полезного действия любой термодиффузионной разделительной аппаратуры. Функция $V(c_0, c_e)$, зависящая только от концентрации, независимо от множителя, стоящего перед ней, который следует рассматривать для определенного вещества и данной температуры как постоянную величину, является мерой минимально

необходимых затрат на разделение и вместе с тем мерой стоимости разделенного продукта. В действительности здесь речь идет о той же самой функции, которая в общей теории разделительных каскадов [25] обозначается как «функция ценности»*) и которая встречается в дальнейшем при обсуждении идеальной разделительной аппаратуры. Интересно то, что мы здесь вывели функцию ценности из чисто термодинамических соображений, не ссылаясь на практическое осуществление разделительного процесса. $V(c_0, c_e)$ может принимать только положительное значение для всех возможных значений пар c_0, c_e. Функция ценности расходится для $c_0 \to 0$, $c_0 \to 1$, $c_e \to 0$, $c_e \to 1$. Поэтому достигнуть полного разделения компонентов невозможно. Кроме того, из уравнения (2,27) следует

$$V(c_0, c_e) = V(\bar{c}_e, c_0). \tag{2,29}$$

Необходимо только подсчитать $V(c_0, c_e)$ для $c_e > c_0$ (обогащение); функцию ценности для обеднения получим при переходе к концентрациям другого компонента. На рис. 2 приведены значения функции ценности для различных начальных концентраций c_0.

3. ТЕРМОДИФФУЗИОННАЯ КОЛОННА С ПОСТОЯННЫМ СЕЧЕНИЕМ

3.1. Вывод уравнения переноса

Общая теория разделительной колонны Клузиуса — Диккеля многократно публиковалась в литературе [4,26], поэтому достаточно привести лишь короткое резюме этой теории с ее основными выводами.

Как известно, действие разделительной колонны основано на том, что в направлении температурного градиента, обусловливающего термодиффузию, накладывается вертикально направленный конвекционный поток. Такой конвекционный поток устанавливается автоматически в горизонтально расположенной разделительной щели, благодаря воздействию силы тяжести на жидкость, содержащуюся в разделительной щели, но при известных обстоятельствах может быть получен и другим образом.

Пусть разделительная щель состоит из двух плоскопараллельных пластин, находящихся на расстоянии a (зазор). Длину (высоту) разделительной щели обозначим через L, а ее ширину—через B (рис. 3). Координата x направлена перпендикулярно к пластинкам, начало координат находится на холодной стенке. Координата z направлена по длине от 0 до L. На конце разделительной колонны может находиться запасной сосуд.

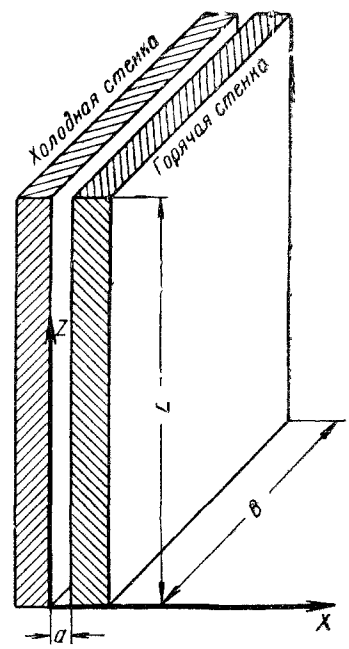

Рис. 3. Схема разделительной колонны с плоской разделительной щелью.

Пусть жидкость с плотностью ϱ, содержащаяся в разделительной щели, состоит из двух компонентов с мольными долями $c = 1 - c$. Компонент, мольная доля которого обозначена через c, мы будем в дальнейшем называть «легк»им,

*) Функция ценности $V(c_0, c_e)$ была введена Дираком и Пайерлсом и сейчас носит название «разделительный потенциал» [40,41]. (*Прим. перев.*)

причем предположим, что он будет обогащаться в верхнем конце колонны.

Если обе стенки разделительной щели находятся при различной температуре, то плотность потока легкого компонента дается выражением

$$\mathbf{J} = \varrho \mathbf{v} c - \varrho D \left\{ \operatorname{grad} c - \frac{\alpha}{T} c\bar{c} \operatorname{grad} T \right\}, \tag{3,1}$$

где $\mathbf{v}$ является скоростью конвекционного потока. Кроме того, существует уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{J} + \frac{\partial \varrho c}{\partial t} = 0. \tag{3,2}$$

Мы можем сделать следующие предположения, упрощающие данную проблему:

а) $v = v_z\ (x)$, т. е. конвекционный поток имеет только один компонент в направлении z *);

б) $v \operatorname{grad} T = 0, \quad \operatorname{grad} T = \frac{dT}{dx}$;

в) ϱ, D, α, T не зависят от z;

г) кроме того, ϱ при расчете термосифонного потока рассматривается не зависящей от температуры. Также пренебрегается зависимостью ϱ от концентрации.

Перенос легкого компонента в положительном направлении z дается выражением

$$\tau = B \int_0^a \left\{ c\varrho v - D\varrho \frac{\partial c}{\partial z} \right\} dx \quad [г/сек]. \tag{3,3}$$

Введем «функцию потока»

$$\Phi(x) = -\int_0^x \varrho v \, d\xi \quad [г/см \cdot сек]. \tag{3,4}$$

Подстановка (3,4) в (3,3) дает после интегрирования по частям

$$\tau = B \left\{ \int_0^a \frac{\partial c}{\partial x} \Phi(x)\, dx - \int_0^a D\varrho \frac{\partial c}{\partial z} dx \right\} + \sigma c(z), \tag{3,5}$$

где

$$\sigma = -B\Phi(a) = B \int_0^a \varrho v \, dx \quad [г/сек] \tag{3,6}$$

— общий поток через разделительную колонну.

Из уравнений (3,1) и (3,2), учитывая названные предположения и пренебрегая членами с $\partial c/\partial t$ и $\partial^2 c/\partial t^2$, следует

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{1}{\varrho D} \frac{\partial c}{\partial z} \Phi(x) + \frac{\alpha}{T} c\bar{c} \frac{dT}{dx}. \tag{3,7}$$

Подстановкой в уравнение (3,5) получим известное уравнение переноса

$$\tau = \sigma c + H c\bar{c} - K \frac{\partial c}{\partial z}, \tag{3,8}$$

*) Этим предположением пренебрегают процессами вблизи верхнего и нижнего концов разделительной щели, где отклоняются конвекционные потоки. То, что это недопустимо для коротких разделительных трубок, показано, например, в работе [27].

где

$$H = B \int_0^a \frac{\alpha}{T} \frac{dT}{dx} \Phi(x)\, dx \tag{3,9}$$

и

$$K = B \int_0^a \frac{1}{\varrho D} [\Phi(x)]^2\, dx + B \int_0^a D\varrho\, dx = K_c + K_d. \tag{3,10}$$

Величины H и K — так называемые коэффициенты переноса, определяются свойствами вещества, подлежащего разделению, и профилем конвекционного потока. Коэффициенты переноса не зависят от длины разделительной трубки и от концентрации. Пока отложим более детальное рассмотрение конвекционных потоков, происходящих в разделительной щели (форма функции потока $\Phi(x)$). Мы обсудим прежде всего общее решение уравнения переноса (3,8).

3. 2. Решение уравнения переноса

3. 21. Стационарное состояние. Безотборный режим. Рассмотрим прежде всего разделительную колонну, закрытую сверху и снизу, через которую не течет никакой поток ($\sigma=0$). Точное решение уравнения переноса для этого случая было найдено Маямдаром [28]. Оно, однако, довольно сложно и поэтому здесь обсуждаться не будет. Мы ограничимся выводом формулы для некоторых практически важных специальных случаев. Сразу можно привести распределение концентраций в разделительной колонне, которая находится в стационарном состоянии и в которой, следовательно, отсутствует перенос. Из уравнения (3,8) для $\tau=0$, $\sigma=0$ получим

$$\frac{c}{\bar{c}} = \left(\frac{c}{\bar{c}}\right)_0 \exp\frac{Hz}{K}, \tag{3,11}$$

где $(c/\bar{c})_0$ — отношение концентраций в начале разделительной колонны при $z=0$. Выражение

$$q^* = \frac{c_e \bar{c}_0}{\bar{c}_e c_0} = \exp\frac{HL}{K} \tag{3,12}$$

назовем равновесным коэффициентом разделения, причем c_l является концентрацией легкого компонента на верхнем конце разделительной колонны при $z=L$.

3.22. Безотборный режим. Время установления стационарного состояния. Здесь не будет дан вывод довольно сложных формул времени установления стационарного состояния для различных краевых условий. Подробности об этом можно найти, например, в работе [4]. Мы проведем лишь физическую оценку времени установления стационарного состояния, вполне достаточную для практических целей.

Для этого мы рассмотрим разделительную колонну, на нижнем конце которой ($z=0$) концентрация поддерживается постоянной. Тогда распределение концентраций в стационарном состоянии дается соотношением (3,11).

Полный перенос легкого компонента в разделительной колонне за время установления стационарного состояния должен составить

$$\varrho Ba \int_0^L (c - c_0)\, dz \tag{3,13}$$

грамм. В начальный момент разделения ($t = 0$) во всей колонне $c = c_0$, $\frac{\partial c}{\partial z} = 0$. и начальный перенос равен

$$\tau_0 = H(c\bar{c}_0)\ [г/сек]. \tag{3,14}$$

Оценка времени установления стационарного состояния оказывается теперь простой, если предположить, что перенос (3,14) остается постоянным во время всего процесса установления стационарного состояния. Тогда равновесное состояние должно быть достигнуто за время

$$\theta = \frac{\varrho Ba}{\tau_0} \int_0^L (c - c_0)\, dz. \tag{3,15}$$

Распределение концентраций в стационарном состоянии получим из соотношения (3,11):

$$c = \frac{c_0 \exp \frac{Hz}{K}}{\bar{c}_0 + c_0 \exp \frac{Hz}{K}}. \tag{3,16}$$

Подставляя в уравнение (3.15) и проводя интегрирование с учетом (3,12), получим

$$\Theta = \frac{4BKa\varrho}{H^2}\, \vartheta(c_0, q^*), \tag{3.17}$$

где

$$\vartheta(c_0, q^*) = \frac{1}{4c_0\bar{c}_0}[\ln\{1 + c_0(q^* - 1)\} - c_0 \ln q^*]. \tag{3,18}$$

Теперь мы рассмотрим колонну, на нижнем конце которой, как и раньше, концентрация поддерживается постоянной, но верхний конец которой не закрыт, а соединен с запасным сосудом объемом V. Тогда, очевидно, справедливо

$$\Theta = \frac{Ba\varrho}{\tau_0} \int_0^L (c - c_0)\, dz + \frac{V\varrho}{\tau_0}(c_e - c_0), \tag{3,19}$$

или, учитывая уравнения (3,12), (3,16) и (3,18),

$$\Theta = \frac{4BKa\varrho}{H^2}\, \vartheta(c_0, q^*) + \frac{V\varrho}{H} \frac{q^* - 1}{c_0 q^* + \bar{c}_0}. \tag{3,20}$$

Если $V \gg BLa$, то можно пренебречь первым членом в правой части равенства.

До сих пор предполагали, то концентрация на нижнем конце разделительной колонны во время общего процесса разделения поддерживается постоянной. Переход к разделительной колонне, которая закрыта с обоих концов или на концах которой находятся запасные сосуды, теперь можно легко осуществить. Для этого необходимо отыскать такую точку z_0 в разделительной колонне, в которой после установления равновесия осталась

начальная концентрация. Если мы примем эту точку за нулевую точку координаты z, то можно таким же способом, как и прежде, произвести расчет времени установления стационарного состояния.

Для разделительных колонн, закрытых с обоих концов, например при небольших коэффициентах разделения, $z_0 \approx L/2$, так что в этом случае колонка распадается на две равные половины с коэффициентом $\sqrt{q^*}$. Приближенно время установления стационарного состояния составит

$$\Theta \approx \frac{4BKa\varrho}{H^2} \vartheta (c_0, \sqrt{q^*}). \tag{3,21}$$

3.23. Стационарный режим с отбором. Если на верхнем конце разделительной колонны равномерно отбирать обогащенный продукт в количестве σ *г/сек*, то справедливо полное уравнение переноса (3,8). Не будем рассматривать процесс установления равновесия,

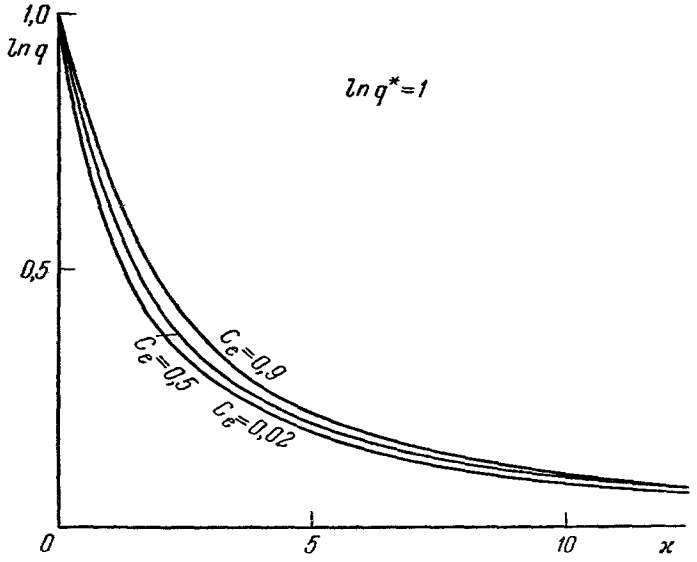

Рис. 4. Коэффициент разделения как функция отбора для различных конечных концентраций.

длительность которого мы оценили в предыдущем разделе, и рассмотрим разделительную колонну в стационарном состоянии, когда распределение концентраций больше не меняется.

Концентрация на верхнем конце равна c_e. Отбираемое оттуда количество легкого компонента благодаря переносу τ должно постоянно пополняться, т. е.

$$\tau = \sigma c_e. \tag{3,22}$$

Подставив в уравнение (3,8), получим после введения безразмерной константы $\varkappa = \sigma / H$

$$H \{cc - \varkappa (c_e - c)\} - K \frac{\partial c}{\partial z} = 0. \tag{3,23}$$

Решение этого дифференциального уравнения получается простой интеграцией и неоднократно приводилось [4, 27, 29]. Джонс и Ферри[4] пишут

его в форме

$$\operatorname{tg} h \frac{b'y}{2} = \frac{b'(c_e - c_0)}{c_e + c_0 - \varkappa(c_e - c_0) - 2c_e c_0}, \tag{3,24}$$

где

$$b' = \{(1+\varkappa)^2 - 4\varkappa c_e\}^{1/2} \tag{3,25}$$

и

$$y = \frac{HL}{K} = \ln q^*. \tag{3,26}$$

Уравнение (3,24) указывает на важную связь между равновесным коэффициентом разделения и отбором для колонны данного размера. На рис. 4 и 5 это проиллюстрировано некоторыми примерами. Видно, что для данного q^* влияние концентрации относительно незначительно (рис. 4), а влияние отбора очень сильно зависит от равновесного коэффициента разделения (рис. 5).

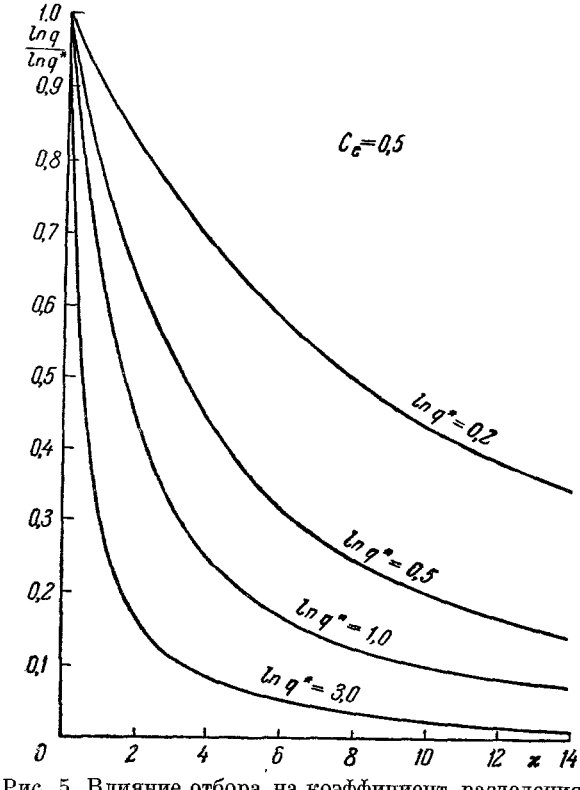

Рис. 5. Влияние отбора на коэффициент разделения для различных равновесных коэффициентов разделения.

3.3. Функция потока и коэффициенты переноса

Теперь мы вернемся к соотношениям (3,9) и (3,10), с помощью которых можно получить коэффициенты переноса H и K из функции потока $\Phi(x)$ [см. уравнение (3,4)]. Следовательно, для расчета коэффициентов переноса необходимо сначала знать $\Phi(x)$.

3.31. Свободная конвекция в поле тяжести. Мы рассмотрим сначала обычный случай свободной конвекции. Для ламинарного термосифонного потока в разделительной щели существует дифференциальное уравнение Навье — Стокса, которое для стационарно движущейся, несжимаемой жидкости имеет вид

$$\eta \Delta v - \operatorname{grad} p - g\varrho = 0; \tag{3,27}$$

η означает здесь вязкость, p — гидростатическое давление и g — земное ускорение. В дальнейшем мы будем рассматривать η постоянной, хотя вязкость благодаря своей температурной зависимости должна быть функцией x. Выбором подходящего среднего значения можно поддерживать вносимую этим ошибку в допустимых границах. Но здесь нельзя пренебречь температурной зависимостью ϱ и зависимостью ϱ от координаты, потому что благодаря этой зависимости осуществляется конвекционный

поток в поле тяжести. Приняв во внимание предположения, которые уже обсуждались в разд. 3.1, можно (3,27) упростить:

$$\eta \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{dp}{dz} - g\varrho = 0. \tag{3,28}$$

Дифференцируя по x, получим

$$\frac{d^3v}{dx^3} + \frac{\beta g\varrho}{\eta} \frac{dT}{dx} = 0, \tag{3,29}$$

где

$$\beta = -\frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dT}. \tag{3,30}$$

С учетом краевых условий

$$v(0) = v(a) = 0, \qquad \int_0^a v(x)\,dx = \frac{\sigma}{B\varrho}, \tag{3,31}$$

после элементарного интегрирования мы придем к следующему выражению:

$$v(x) = -\frac{\beta g\varrho}{6\eta} \frac{dT}{dx} x\left(x - \frac{a}{2}\right)(x-a) + \frac{6\sigma}{a^3 B\varrho} x(a-x). \tag{3,32}$$

Согласно уравнению (3,4), подставив $\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{a}$, получим

$$\Phi(x) = \frac{\beta g\varrho^2}{6\eta} \frac{\Delta T}{a} \left\{\frac{x^4}{2} - ax^3 + \frac{a^2x^2}{2}\right\} - \frac{6\sigma}{a^3 B} \left\{\frac{ax^2}{2} - \frac{x^3}{3}\right\}. \tag{3,33}$$

Если учесть (3,9), а α/T вынести за интеграл, то, вводя безразмерную константу $\varkappa_0 = \sigma/H^0$, придем к выражению

$$H = H^0\left(1 - \frac{\Delta T\alpha\varkappa_0}{2T}\right), \tag{3,34}$$

где

$$H^0 = \frac{\beta g\varrho^2 (\Delta T)^2 Ba^3\alpha}{720\eta T}. \tag{3,35}$$

Соответственно из (3,10) и (3,33)

$$K_c = K_c^0 \left\{1 - \frac{7\Delta T\alpha\varkappa_0}{2T} + \frac{13(\Delta T)^2\alpha^2\varkappa_0^2}{50T^2}\right\}, \tag{3,36}$$

где

$$K_c^0 = \frac{\beta^2 g^2 \varrho^3 (\Delta T)^2 Ba^7}{362\,880\eta^2 D}. \tag{3,37}$$

Видно, что хотя H и K зависят от величины отбора σ, но эта зависимость для не слишком больших $\varkappa_0$ очень незначительна, если $\Delta T\alpha/T \ll 1$. Учитывая эти предположения, можно, следовательно, принять для разделительной колонны с отбором $H = H^0$, $K_c = K_c^0$ и $\varkappa = \varkappa_0$, что мы уже сделали при выводе уравнения (3,24) и будем делать в дальнейшем, причем индекс 0 будет опять опускаться.

3.32. Линейный профиль потока. Было предположено, что циркуляционный поток в разделительной колонке вызывается не силой тяжести, а противоточным движением стенок щели [30,31]. В этом случае при отсутствии отбора ($\sigma = 0$) линейный профиль потока равен

$$v(x) = w\left(\frac{2x}{a} - 1\right), \tag{3,38}$$

где w означает скорость движения стенок щели. Применяя (3,4), получим

$$\Phi(x) = \varrho w x \left(1 - \frac{x}{a}\right), \tag{3,39}$$

и с (3,9), (3,10)

$$H = \frac{\varrho w \Delta T B a \alpha}{6T}, \tag{3,40}$$

$$K_c = \frac{\varrho w^2 B a^3}{30D}. \tag{3,41}$$

3.33. Смешанный профиль потока. Если разделительная колонка с подвижными стенками щели расположена вертикально, то линейный профиль потока накладывается на профиль термосифонного потока. Аналогичный смешанный профиль потока следует ожидать для разделительной колонки, стенки которой закреплены, но относительно широкий зазор заполнен насадкой (например, стеклянным порошком). Профиль потока в разделительной колонке, «заполненной» таким образом, исследовался Креккером[12]. Оказалось, что поток в насадке из стеклянного порошка благодаря наложению линейного и термосифонного профиля может быть представлен примерно равными частями.

3.34. Идеальный профиль потока. Представим себе, что щель разделена на различные зоны так, что конвекция и диффузия пространственно отделены друг от друга. Это конструктивно можно осуществить, например, таким образом, что разделительная щель заполняется тонкопористой диафрагмой, в которой возможна диффузия, но не конвекция. Конвекционный перенос происходит только в боковых каналах, образованных диафрагмой и боковыми стенками, через которые жидкость откачивается в противоток. Если ширина краевых каналов мала по сравнению с толщиной диафрагмы, то в граничном случае кривые $\Phi(x)$ и $[\Phi(x)]^2$ приближаются к правильному многоугольнику.

Мы будем называть этот профиль потока «идеальным» профилем, потому что в этом случае разделительная колонка работает с максимально возможным коэффициентом полезного действия (см. разд. 4.1). Можно ли его считать и с практической точки зрения идеальным, вопрос остается открытым.

В связи с этим все же нужно указать на то преимущество, которым обладают как разделительные колонны с подвижными стенками (линейный профиль потока), так и колонны с каналами и диафрагмой (идеальный профиль). В то время как для термосифонного потока выбором ширины зазора и температуры установлены уже все параметры, в случае «идеального» профиля можно еще независимо регулировать конвекцию, так что во время работы коэффициенты переноса могут устанавливаться с любым желаемым значением. Правда, является спорным, выгодны ли для достижения этой цели существенно большие аппаратурные затраты. Во всяком случае, до сих пор не известна практическая форма выполнения разделительной аппаратуры такого рода.

На рис. 6 сопоставлены рассмотренные в этом разделе профили потоков и соответствующие им функции потока (для $\sigma=0$).

3.35. Паразитная конвекция. В предыдущих рассуждениях предполагалось, что конвекционный поток зависит только от координаты x. Но это имеет место в том случае, если температурное поле в разделительной щели является достаточно равномерным. Если, например, подвод тепла по ширине разделительной щели несколько неравномерен, так что средняя температура в различных местах различна, то возникнут циркуляционные потоки, которые будут вызывать дополнительное перемешивание, а следовательно, мешать разделительному процессу.

Такой поток называется паразитной конвекцией. Паразитная конвекция способствует, согласно определению, не переносу обогащаемого

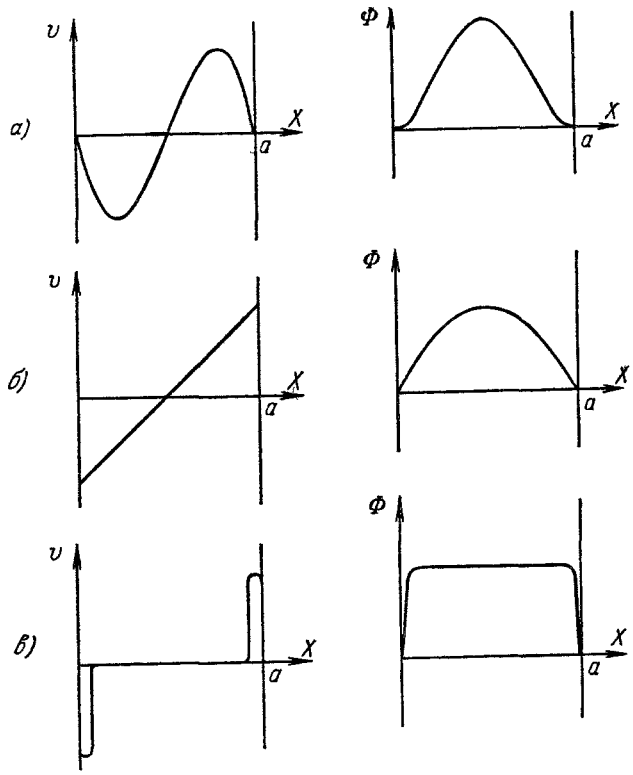

Рис. 6. Профили потока и функции потока: *а*) термосифонный профиль; *б*) линейный профиль; *в*) идеальный профиль.

компонента, а только перемешиванию. Поэтому она может стать заметной в уравнении переноса (3,8) только благодаря увеличению коэффициента K. Мы учитываем ее тем, что добавляем к рассмотренному выше выражению K еще K_p:

$$K = K_c + K_d + K_p. \tag{3,42}$$

3.4. Коэффициент использования разделительной колонны с постоянным сечением

Для разделительной колонны, размеры щели которой постоянны по всей длине, уже было выведено в разд. 3,2 соотношение между отбором и коэффициентом разделения (рис. 4 и 5). Нас интересует теперь коэффициент полезного действия этой непрерывно работающей разделительной колонны. Легко видеть, что он будет мал как для больших коэффициентов разделения, так и для больших отборов. Хотя при больших коэффициентах разделения обогащение велико́, но отбор мал, в то время как для большого отбора коэффициент разделения сильно уменьшается. Следовательно, максимум коэффициента полезного действия будет расположен при средних значениях коэффициентов разделения и отбора.

Барвихом [32] в теорию разделительных каскадов было введено понятие коэффициента использования, который показывает, насколько ступень

данного каскада и каскад вообще приблизился к разделительной мощности достижимого оптимума. Аналогично этому мы определим здесь коэффициент использования разделительной колонны как отношение термодинамически минимально необходимого количества тепла, рассчитанного по уравнению (2,26), к тепловым затратам, фактически необходимым для данных условий работы,

$$\xi = \frac{W_{\min}}{W}. \tag{3,43}$$

Для разделительной колонны с шириной B, длиной L и зазором a количество тепла, необходимое в секунду, равно

$$W = \frac{BL\lambda\,\Delta T}{a}. \tag{3,44}$$

Подставив уравнение (2,26) и (3,44) в (3,43), получим

$$\xi = \frac{4\sigma T_1 T_2 a V(c_0, c_e)}{D\varrho\alpha^2 (\Delta T)^2 BL}. \tag{3,45}$$

Пренебрегая температурной зависимостью α/T, $D\varrho$ и λ из (3,9) и (3,10), можно написать

$$H = \frac{B\alpha\,\Delta T}{aT} \int_0^a \Phi(x)\,dx, \tag{3,46}$$

$$K_c = \frac{B}{D\varrho} \int_0^a [\Phi(x)]^2\,dx, \quad K_d = BaD\varrho. \tag{3,47}$$

Кроме того, по определению, $\varkappa = \sigma/H$. Если мы еще будем считать, что $T_1T_2 = T^2$, то можно (3,45), учитывая (3,46) и (3,47), записать в виде

$$\xi = \frac{4\varkappa K}{HL}\left(1 - \frac{K_d + K_p}{K}\right) \frac{\left[\int_0^a \Phi(x)\,dx\right]^2}{a\int_0^a [\Phi(x)]^2 dx} V(c_0, c_e). \tag{3,48}$$

Если мы учтем еще уравнение (3,12) и введем для сокращения коэффициент, зависящий только от профиля потока,

$$P = \frac{\left[\int_0^a \Phi(x)\,dx\right]^2}{a\int_0^a [\Phi(x)]^2 dx}, \tag{3,49}$$

то, приняв во внимание (3,42), получим

$$\xi = \left(1 - \frac{K_d + K_p}{K}\right) P f(\varkappa, q^*, c_0, c_e), \tag{3,50}$$

где

$$f(\varkappa, q^*, c_0, c_e) = \frac{4\varkappa V(c_0, c_e)}{\ln q^*}. \tag{3,51}$$

Эта функция описывает зависимость коэффициента использования от отбора и отношения концентраций в разделительной колонне. Далее мы будем обсуждать влияние трех коэффициентов, стоящих в (3,51), на коэффициент использования.

3.41. Влияние перемешивающего действия диффузии. Член $\left(1-\frac{K_d+K_p}{K}\right)$ представляет собой уменьшение коэффициента использования, благодаря диффузии и паразитной конвекции вдоль разделительной колонны. Если хотят получить возможно бóльшее значение коэффициента использования, то необходимо избежать влияния паразитной конвекции и потребовать, чтобы было $K_d \ll K$ и соответственно $K_d \ll K_c$. Тогда из (3,47) получим условие

$$BaD\varrho \ll \frac{B}{D\varrho}\int_0^a [\Phi(x)]^2\,dx. \tag{3,52}$$

Уравнение (3,37) для термосифонного профиля даст условие для зазора a:

$$a^6 \gg 362\,880\left(\frac{D\eta}{\beta g\varrho\,\Delta T}\right)^2. \tag{3,53}$$

Для оценки величины порядка мы можем подставить следующие числовые значения, характерные для обычных жидкостей: $D=3\cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, $\varrho=1$ *г/см³*, $\beta=10^{-3}$ *град*$^{-1}$, $\eta=0{,}5$ *с пуаз*. Тогда для $\Delta T=100°$ мы получим

$$a^6 \gg 10^{-12}\ см^6.$$

Это условие благодаря высокой степени a выполняется уже хорошо для $a \geqslant 0{,}02$ *см*. Так как выбранный пример довольно типичен для обычных жидкостей, то достаточно применять колонки для разделения жидкостей с зазором между 0,02 и 0,03 *см*, чтобы снизить влияние обратной диффузии до пренебрежимо малого значения.

Иначе обстоит дело с разделительной колонной для газов. Если мы подставим в (3,53) значения для аргона при атмосферном давлении, то мы получим даже для $\Delta T=500°$ С

$$a^6 \gg 0{,}1\ см^6,$$

т. е. лишь для зазора $a>1$ *см* обратная диффузия не имеет значительного влияния. Поэтому разделительные колонны для жидкостей могут быть построены значительно компактнее, чем колонны для газов той же производительности.

3.42. Влияние профиля потока. Член P в уравнении (3,50) зависит только от профиля потока. Для трех рассмотренных в разд. 3.3 профилей подстановкой соответствующей функции потока в (3,49) получим следующие численные значения:

термосифонный профиль	$P=7/10$,
линейный профиль	$P=5/6$,
идеальный профиль	$P=1$.

Таким образом, видно, что для свободного выбора функции потока значение $P=1$ соответствует абсолютному максимуму соотношения (3,49). Это оправдывает название «идеальный» профиль, так как такой профиль позволяет фактически достигнуть максимально возможного коэффициента использования. С другой стороны, численные значения показывают, что различие в P для трех обсуждаемых профилей не столь велико, чтобы давать идеальному профилю предпочтение, независимо от остальных факторов, определяющих условие работы. Особенно следует принимать во внимание то, что введение в разделительную щель диафрагмы, необходимой для идеального профиля, вызывает дополнительные тепловые потери.

3.43. Влияние отбора. Последний сомножитель в уравнении (3,50) является сложной функцией отбора. Так как конечная концентрация c_e при постоянной концентрации c_0 является функцией отбора, которая описывается коэффициентом $\varkappa$, то $V(c_0, c_e)$ в (3,51) является функцией $\varkappa$.

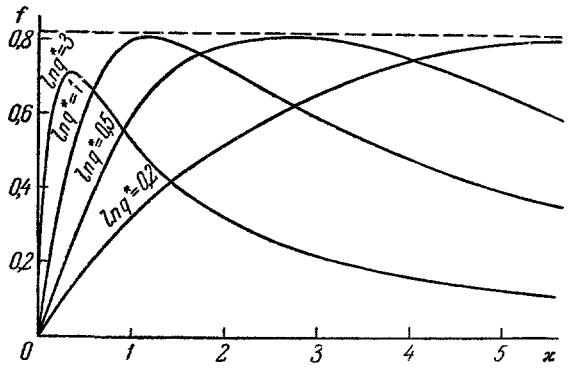

Рис. 7. Зависимость коэффициента использования от отбора для различных равновесных коэффициентов разделения.

Функция в уравнении (3,51) изображена на рис. 7 для тех же случаев, что и на рис. 5. Видно, что для каждого равновесного коэффициента разделения q^* имеется оптимальное значение $\varkappa$, для которого коэффициент использования достигает максимума. С увеличением q^*, следовательно, с увеличением длины колонки, сдвигается максимум в сторону меньших значений $\varkappa$ и, кроме того, уменьшается его высота. Чем длиннее выбрана разделительная колонна, тем меньше становится оптимальный коэффициент отбора и достижимый коэффициент использования.

Максимально возможное значение для коэффициента использования следует, очевидно, ожидать для $q^* \to 1$, $\varkappa \to \infty$. Это граничное значение (3,51) можно легко подсчитать.

Для данного q следует прежде всего искать оптимум при $\varkappa/\ln q^*$. Это получается из уравнения (3,24), которое при условиях $\varkappa \gg 1$, $\Delta c \ll \bar{cc}$, $y = \ln q^* \ll 1$ можно упростить в

$$\varkappa \ln q^* = -\ln\left(1 - \frac{\varkappa \Delta c}{\bar{cc}}\right). \tag{3.54}$$

Дифференцирование этого выражения по $\varkappa$ и подстановка нуля дает трансцендентное уравнение, из которого следует численное решение $\varkappa \ln q^* = 1{,}255$. Граничное значение функции ценности (2,27) для $\Delta c \ll \bar{cc}$ равно

$$V(c_0, c_e) \to \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta c}{\bar{cc}}\right)^2. \tag{3,55}$$

Таким образом, мы получим оптимальное граничное значение для $q^* \to 1$:

$$f_{\text{опт}}(\varkappa, c_e, c_0, q^*) = 0{,}815. \tag{3,56}$$

При этих рассуждениях нужно учитывать, что мы нарушили предположение $\Delta T \alpha \varkappa / T \ll 1$, специально сформулированное в разд. 3.3. Если именно $\varkappa$ слишком велика, тогда становится заметной, согласно уравнениям (3,34) и (3,36), зависимость коэффициентов переноса от отбора, которой мы пренебрегаем при общем обсуждении уравнения переноса. Следовательно, если граничное значение (3,56) в действительности не достигается, то оно может, по крайней мере при выборе малой разности температур, становиться сколь угодно близким. Как показывает беглый взгляд на рис. 7, граничное значение (3,51) почти достигается для $\ln q^* = 1$. Поэтому в экстремальных случаях необходимо быть осторожным при применении (3,51) для оценки оптимального коэффициента использования разделительной колонны. Обсуждением уравнения (3,50) для коэф-

фициента использования разделительной колонны с постоянным сечением мы достигли следующих результатов:

а) Обратная диффузия не причиняет больших трудностей. Выбором не слишком малого зазора член $\left(1-\frac{K_p+K_d}{K}\right)$ можно практически свести к 1.

б) Если в принципе и возможно приблизить коэффициент P выбором «идеального» профиля потока к значению 1, то, однако, из практических соображений используют обычно термосифонный профиль с P—0,7.

в) Функция $f(\varkappa, q^*, c_0c_e)$, определенная при оптимальных условиях только для равновесного коэффициента разделения и исходной концентрации, достигает в граничном случае малых коэффициентов разделения максимального значения 0,815. С увеличением коэффициента разделения она становится меньше. Максимально достижимый коэффициент использования для колонны Клузиуса — Диккеля становится равным

$$\xi_{\max}=0{,}7\ \ 0.815=0{,}571. \tag{3,57}$$

Коэффициент использования разделительной аппаратуры может быть больше, если отказаться от условия постоянного сечения разделительной колонны.

4 ИДЕАЛЬНАЯ РАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА

4.1. Термодиффузионная колонна с переменным сечением. Оптимальные условия и коэффициент использования. В наших прежних рассуждениях предполагалось, что коэффициенты переноса H, K и $\varkappa$ постоянны по всей длине разделительной колонны. Коэффициент использования аппаратуры, очевидно, можно увеличить, если отказаться от такого условия. Это можно, например, достигнуть постепенным уменьшением ширины разделительной щели B вдоль координаты

$$B=B(z), \tag{4,1}$$

а все остальные параметры оставить постоянными. В этом случае

$$H(z)=\frac{H_0B(z)}{B_0}, \quad K(z)=\frac{K_0B(z)}{B_0}, \tag{4,2}$$

$$\varkappa(z)=\frac{\sigma}{H(z)}=\frac{\varkappa_0B_0}{B(z)}. \tag{4,3}$$

Индекс 0 означает здесь значение данной величины в точке $z=0$.

Теперь мы снова вернемся к коэффициенту использования разделительной аппаратуры для данной разделительной мощности. Оптимальный коэффициент использования задан, очевидно, тогда, когда для данных c_0, c_e и σ поверхность разделительной щели

$$F=\int_0^L B(z)\,dz \tag{4,4}$$

принимает минимальное значение. Вследствие монотонной зависимости между c и z уравнение (4,4) можно записать в форме

$$F=\int_{c_0}^{c_e} B\,\frac{dz}{dc}\,dc=\int_{c_0}^{c_e}\frac{B}{(dc/dz)}\,dc. \tag{4 5}$$

Подстановка dc/dz из уравнения (3,23) в (4,4) дает при учете (4,2) и (4,3) следующее выражение:

$$F = \frac{K_0}{H_0} \int_{c_0}^{c_e} \frac{B^2}{B\bar{c}c - \varkappa_0 B_0 (c_e - c)} dc. \tag{4,6}$$

Если это выражение варьировать относительно функции $B(c)$, то как условие экстремума имеем

$$B_{\text{ид}}(c) = 2\varkappa_0 B_0 \frac{c_e - c}{\bar{c}c}, \tag{4,7}$$

откуда при $c = c_0$ получим оптимальный коэффициент отбора

$$\varkappa_0 = \frac{c_0 \bar{c}_0}{2(c_e - c_0)}. \tag{4,8}$$

Если (4,7) подставить в (3,23), приняв во внимание (4,3), то получим интересный результат:

$$\left(\frac{dc}{dz}\right)_{\text{ид}} = \frac{H_0 c\bar{c}}{2K_0}. \tag{4,9}$$

Интегрирование этого выражения в пределах $z = 0$ и $z = L$ дает

$$2(\ln q)_{\text{ид}} = \frac{H_0 L}{K_1} \ln q^*, \tag{4,10}$$

т. е. коэффициент разделения аппаратуры с оптимальными размерами, работающей в оптимальных условиях, равен как раз корню квадратному из равновесного коэффициента разделения аппаратуры, работающей в безотборном режиме. Максимально необходимая для требуемой разделительной мощности поверхность щели получается подстановкой (4,7) в (4,5) и выполнением интегрирования,

$$F_{\text{ид}} = \frac{4K_0 B_0 \sigma}{H_0^2} V(c_0, c_e), \tag{4,11}$$

причем $V(c_0, c_e)$ является функцией ценности, которая была уже рассмотрена в разд. 2.5 (см. уравнение (2,27)).

Потребление аппаратурой тепла составит

$$W = \frac{F\lambda \Delta T}{a}, \tag{4,12}$$

так что с (3,43) и (2,26) получим коэффициент использования аппаратуры с оптимальными размерами, работающей в оптимальных условиях:

$$\xi_{\text{ид}} = \frac{H_0^2 a T^2}{K_0 B_0 D \varrho \alpha^2 (\Delta T)^2}. \tag{4,13}$$

Принимая во внимание (3,46), (3,47) и (3,49), придем к простому соотношению

$$\xi_{\text{ид}} = \left(1 - \frac{K_d + K_p}{K}\right) P. \tag{4,14}$$

Из этого отчетливо видно, что изменением ширины щели вдоль разделительной аппаратуры соответственно соотношению (4,7) мы достигаем максимально возможного коэффициента использования термодиффузионной разделительной аппаратуры. Для того чтобы получить $\xi \approx 1$, нужно было бы лишь дополнительно потребовать, чтобы выбором не слишком малого зазора a перемешивание за счет диффузии было пренебрежимо мало ($K_d/K \ll 1$), чтобы не наступала паразитная конвекция ($K_p = 0^d$ и чтобы применялся идеальный профиль потока, согласно рис. 6, с $P = 1$. Мы вправе поэтому обозначить аппаратуру такого рода «идеальной».

Для обычно применяемых термосифонных профилей $P=0{,}7$. Поэтому для разделительной колонны Клузиуса и Диккеля можно принципиально получить максимальный коэффициент использования 70%, если сечение колонны изменяется согласно соотношению (4,7). Этот коэффициент использования не зависит от коэффициента разделения, в противоположность случаю разделительной колонны с постоянным сечением, для которой коэффициент использования уменьшается с увеличением коэффициента разделения.

4.2. Размеры идеальной аппаратуры. В оптимальном случае длина аппаратуры согласно уравнению (4,10) составит

$$L_{\text{ид}}=\frac{2K}{H}\ln q. \tag{4,15}$$

Для термосифонного профиля с учетом (3,35) и (3,37) отсюда следует

$$L_{\text{ид}}=\frac{\beta g\varrho T a^4}{252D\eta\alpha}\left(1+\frac{K_d+K_p}{K_c}\right)\ln q. \tag{4,16}$$

Ширину щели как функцию c получим из уравнений (4,7) и (4,8):

$$B_{\text{ид}}(c)=B_0\frac{c_0\bar{c}_0(c_e-c)}{c\bar{c}(c_e-c_0)}. \tag{4,17}$$

Чтобы найти B как функцию z, учтем, что согласно (4,9)

$$c=\frac{c_0\exp\dfrac{Hz}{2K}}{c_0\exp\left(\dfrac{Hz}{2K}\right)+\bar{c}_0}. \tag{4,18}$$

Подстановка (4,18) в (4,17) приводит к следующему выражению:

$$B_{\text{ид}}(z)=B_0\frac{\left[\exp\left(\dfrac{HL}{2K}\right)-\exp\left(\dfrac{Hz}{2K}\right)\right]\left[c_0+\bar{c}_0\exp\left(-\dfrac{Hz}{2K}\right)\right]}{\exp\left(\dfrac{HL}{2K}\right)-1}. \tag{4,19}$$

Если мы подставим $l=z/L$, $q=\exp(HL/2K)$, $b=B/B_0$, то мы получим безразмерное выражение

$$b=\frac{q}{q-1}(1-q^{-(1-l)})(c_0+\bar{c}_0q^{-l}). \tag{4,20}$$

Эта функция дает форму сечения идеальной разделительной аппаратуры в зависимости от исходной концентрации и коэффициента разделения; на рис. 8 и 9 она изображена для различных случаев. Естественно, что ширина базиса B_0 пропорциональна отбору. Так как $\sigma=\varkappa_0H_0$, то, используя (4,8) и (3,46), получим

$$\sigma=\frac{c_0\bar{c}_0H_0}{2c_e-c_0}=\frac{B_0\alpha\Delta T}{aT}\int_0^a\Phi(x)\,dx, \tag{4,21}$$

откуда подстановкой (3,35) для гравитационной колонны найдем величину

$$B_0=\frac{1440\eta T\sigma}{\beta g\varrho^2(\Delta T)^2a^3\alpha}\frac{c_e-c_0}{c_0\bar{c}_0}. \tag{4.22}$$

С помощью уравнений (4,16), (4,20), (4,22) определена геометрическая форма идеальной разделительной аппаратуры с термосифонным потоком для данной разделительной проблемы.

Для практической цели часто бывает полезно изменять ширину разделительной щели не непрерывно, как в «идеальной» аппаратуре,

а ступенчатым образом, причем тогда наступает известное ухудшение коэффициента использования. В этом состоит аналогия с идеальным газо-диффузионным разделительным каскадом и его заменой через ступенчатый каскад. Это формальное соответствие между каскадом и разделительной колонной основано на том, что дифференциальное уравнение (3,8) идентично для обоих приборов.

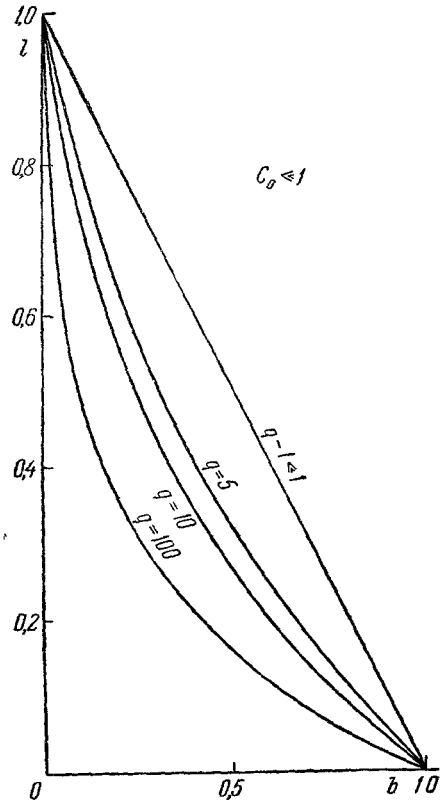

Рис. 8. Сечение идеальной разделительной аппаратуры для различных коэффициентов разделения в случае малых исходных концентраций.

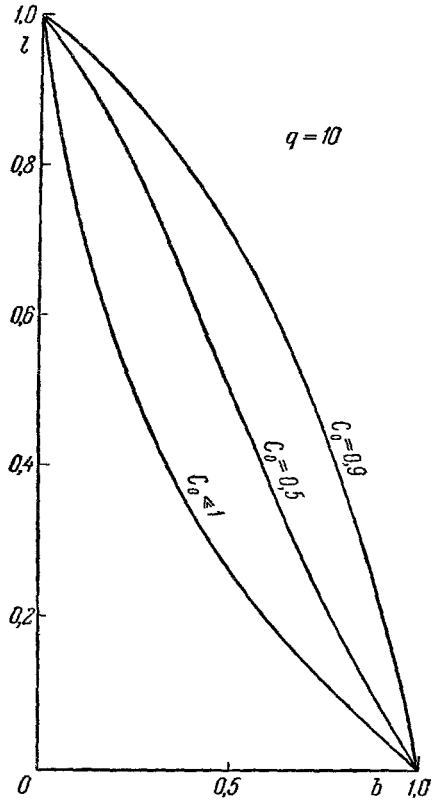

Рис. 9. Сечение идеальной разделительной аппаратуры для различных исходных концентраций.

4.3. Время установления равновесия для идеальной аппаратуры. Таким же образом, как и для разделительной колонны с постоянным сечением (см. разд. 3.22) можно оценить время установления равновесия для идеальной разделительной аппаратуры.

Мы подсчитаем время, необходимое для того, чтобы при отсутствии отбора с помощью первоначального переноса перевести в аппаратуру то количество легкого изотопа, которое понадобится для возникновения в стационарном режиме установленного распределения концентраций.

Аналогично уравнению (3,15), получим

$$\Theta_{\text{ид}} = \frac{aQ\int\limits_0^L B(c-c_0)\,dz}{H_0 c_0 \bar{c}_0} = \frac{aQ}{H_0 c_0 \bar{c}_0}\int\limits_{c_0}^{c_e} \frac{B(c-c_0)}{\frac{dc}{dz}}\,dc \qquad (4,23)$$

Из уравнений (4,7), (4,8) и (4,9) следует

$$\Theta_{\text{ид}} = \frac{4B_0K_0a\varrho}{H_0^2}\,\vartheta(q), \tag{4,24}$$

где

$$\vartheta(q) = \frac{q+1}{2(q-1)}\ln q - 1. \tag{4,25}$$

Сравнение (4,24) и (4,25) с соответствующими выражениями (3,17) и (3,18) для времени установления равновесия разделительной колонны с постоянным сечением очень поучительно. Различие состоит лишь в форме функции ϑ. Так как для идеальной аппаратуры ϑ является только функцией коэффициента разделения, время установления равновесия при постоянном сечении, кроме того, сильно зависит от исходной концентрации. Это особенно становится заметным для малых начальных концентраций. На рис. 10 изображена функция $\vartheta(c_0, q)$ согласно уравнению (3,18) для различных исходных концентраций и функция $\vartheta(q)$ согласно уравнению (4,25). Видно, что время установления равновесия идеальной аппаратуры для малых c_0 и большого q намного меньше, чем для разделительной колонны с постоянным сечением. В этом состоит очень важное преимущество аппаратуры с идеальными размерами, в особенности для лабораторных установок с незначительной продукцией, для которых требование минимального потребления энергии играет лишь подчиненную роль. Применяя соотношения (3,46), (3,47) и (3,49), мы можем уравнение (4,24) записать в форме

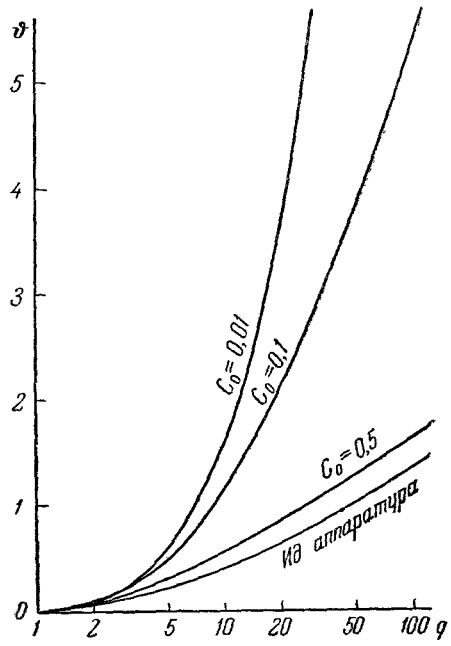

Рис. 10. Зависимость времени установления равновесия от коэффициента разделения для колонны с постоянным сечением и для идеальной аппаратуры

$$\Theta_{\text{ид}} = \frac{4a^2T^2}{Da^2(\Delta T)^2P}\left(1+\frac{K_d+K_p}{K_c}\right)\vartheta(q). \tag{4,26}$$

При таком способе написания видно, что $\Theta_{\text{ид}}$ в случае пренебрежимо малой обратной диффузии пропорционально a^2. Следовательно, чтобы поддерживать время установления равновесия как можно меньшим, необходимо выбирать зазор возможно меньшим. Однако, как будет показано, a ограничено требованием, чтобы K_d/K_c было не слишком большим.

Для некоторых задач разделения, особенно в лабораторных масштабах, не столько важна экономичность по отношению к потреблению энергии, сколько короткое время установления равновесия. Мы можем из уравнения (4,26) подсчитать величину зазора, которая приводит для гравитационной разделительной колонны к наиболее короткому времени установления равновесия. Предположив, что $K_p=0$, и используя (3,37), мы получим

$$\frac{K_d}{K_c} = 362\,880\left(\frac{D\eta}{\Delta T\beta g\varrho a^3}\right)^2. \tag{4,27}$$

Вместе с тем условие минимума для выражения $a^2(1+K_d/K_c)$ имеет вид

$$a^6 = 725\,760\left(\frac{D\eta}{\Delta T\beta g\varrho}\right), \tag{4,28}$$

соответственно, $K_d/K_c=2$, что, конечно, находится в противоречии с требованием (3,53), которое справедливо для максимального коэффициента использования аппаратуры. Так как коэффициент использования пропорционален $(1-K_d/K)=(1+K_d/K_c)^{-1}$, то требование наиболее короткого времени установления равновесия понижает коэффициент использования на $^1/_3$ своего оптимального значения.

4.4. Непрерывная работа с отбором смеси. Диккель[33] изучал коэффициент использования непрерывно работающей разделительной колонны, причем он ограничивался короткими разделительными колоннами с постоянным сечением. Из расчетов Диккеля получается существенно меньший оптимальный коэффициент использования, чем коэффициент использования, рассчитанный в предыдущем разделе.

Причина этого различия состоит в том, что Диккель применял другой принцип непрерывной работы, рассмотренный Енсеном[34]. Отбор производился в этом случае не через разделительную колонну, а только через резервуар на конце колонны, так что к резервуару подводилось столько же неразделенной смеси, сколько отбиралось обогащенной.

Следует предположить a priori, что работа с «внешним отбором» будет иметь худший коэффициент использования, потому что здесь на верхнем конце аппаратуры за счет постоянного перемешивания исходного и конечного продуктов возникает бесполезная энтропия смешения.

Это предположение подтверждается количественным рассмотрением работы с внешним отбором, которое мы можем провести, не ограничиваясь короткой разделительной колонной и для оптимально выбранного изменения сечения. Если для работы с внутренним отбором справедливо уравнение переноса (3,23), для внешнего отбора вместо этого на основании простых рассуждений следует

$$\frac{dc}{dz} = \frac{H}{K}\{c\bar{c} - \varkappa\,(c_e - c_0)\}, \tag{4,29}$$

т. е. во втором члене правой части c заменилась на c_0. Дальнейшее рассмотрение можно провести совершенно аналогично тому, как это сделано в разд. 4.1. Мы получим тогда для минимальной поверхности щели

$$F_{\min} = \frac{4\sigma B_0 K_0}{H_0^2}\int_{c_0}^{c_e}\frac{c_e - c_0}{(c\bar{c})^2}\,dc = \frac{4\sigma B_0 K_0}{H_0^2}\{V(c_0, c_e) + V(c_e, c_0)\}, \tag{4,30}$$

и вместе с тем для оптимального коэффициента использования, аналогично уравнению (4,14),

$$\xi = \left(1 - \frac{K_d + K_p}{K}\right) P\,\frac{V(c_0, c_e)}{V(c_0, c_e) + V(c_e, c_0)}. \tag{4,31}$$

Так как функция ценности может принимать только положительные значения, то последний член всегда меньше 1 и, следовательно, коэффициент использования согласно (4,31) хуже, чем это следует по (4,14).

Для малых обогащений последний член в (4,31) принимает значение $^1/_2$, что подтверждается результатами, полученными Диккелем для короткой разделительной колонны.

5. ПРИМЕНЕНИЯ

5.1. Разделение изотопов урана в жидком гексафториде урана. Как уже упоминалось в разд. 2.2, стали известны до недавнего времени засекреченные данные американских авторов по термодиффузионному разделению UF_6 в промышленном масштабе [2]. Правда, в этой работе имеются лишь замечания о промышленной установке, которые говорят о том, что она состояла из 2100 разделительных колонок и что уран-235 обогащался до 0,86%. Продукт служил исходным материалом для электромагнитной разделительной установки. Более подробно сообщено об опыте с отдельными разделительными колоннами. Вероятно, эти колонны служили образцом для сооружения промышленной установки.

Описанные колонны нагревались внутри влажным паром, а снаружи охлаждались водой. Они состояли из трех концентрических трубок, внутренней из никеля, средней из меди и внешней из стали. Зазор находился между никелевой и медной трубками, наружная стальная трубка служила для подвода охлаждающей воды. Жидкий UF_6 находился при повышенном давлении.

С помощью данных работы [2] можно оценить термодиффузионную постоянную для UF_6. Для этой цели мы сопоставили в табл. II некоторые данные из цитируемой работы.

Таблица II

Параметры отдельной разделительной колонны для UF_6 (взято из работы [2])

№ колонны	a, *см*	T_1, °C	T_2, °C	lg q^*	M, *г*	H, *г/сутки*	σ, *г/сутки*	q
2	0,026	162	67	0,48	1980	27,0	87,4	1,27
4	0,026	162	67	0,43	1980	30,4	47,2	1,35
6	0,026	162	67	0,40	1980	27,4	22,8	1,39
3	0,025	244	69	0,65	1500	68	222,6	1,27

Обозначения: a — зазор, T_1 — температура горячей стенки (внутренняя сторона), T_2 — температура холодной стенки (внутренняя сторона), q^* — равновесный коэффициент разделения, M — масса вещества в колонне, H — коэффициент переноса, σ — отбор, q — коэффициент разделения для отбора σ.

Для всех колонн:

длина колонны $L = 1400$ *см*,

ширина разделительной щели B равна $B = 13{,}2$ *см*.

Для потребления тепла были приведены следующие числа: при $T_1 = 162°$ C $W = 27$ *ккал/сек*, при $T_1 = 244°$ C $W = 48$ *ккал/сек*.

Термодиффузионная постоянная может быть оценена двумя различными путями. Так как коэффициент переноса H измерялся непосредственно, то по уравнению (3,35) можно рассчитать α. Для этого должна быть известна вязкость и температурная зависимость плотности *).

Рассчитанные таким образом термодиффузионные постоянные приведены в табл. III.

Независимо от этого расчета, с помощью изложенной в предыдущем разделе теории термодинамического коэффициента полезного действия и коэффициента использования можно определить нижнюю границу α, для чего, кроме данных табл. II, необходимы только значения коэффициентов диффузии. Оценка производится с помощью (2,26). Из общей теории разделительной колонны используется только выражение (3,57), которое

*) Данные об этом находятся в работе [2].

говорит, что максимально возможный коэффициент использования разделительной колонны с постоянным сечением составляет 57,1%. Для коэффициента самодиффузии в работе [2] имеются данные для 69,5° С. Предположив, что $D\eta/T=\text{const}$, можно рассчитать коэффициент самодиффузии

Таблица III

Термодиффузионные постоянные для UF_6, рассчитанные из коэффициентов переноса

№ колонны	2	4	6	3
α	0,014	0,015	0,014	0,010

для рабочей температуры колонны. В таблице IV содержатся рассчитанные таким образом нижние границы термодиффузионных постоянных.

Таблица IV

Нижняя граница термодиффузионной постоянной для UF_6, рассчитанная из затрат на разделение

№ колонны	2	4	6	3
$D\alpha^2\cdot 10^{-9}$	$>1,60$	$>1,37$	$>0,80$	$>1,52$
α_{min}	$>0,0078$	$>0,0073$	$>0,0056$	$>0,0069$

Если не рассматривать колонну № 6 (поток здесь был значительно меньше оптимального), то получим для нижнего предела $\alpha \geqslant 0,007$ *).

Отклонение от данных табл. III довольно значительное. Однако это не удивительно, так как способ рассмотрения в обоих расчетах принципиально различен. В первом случае мы определяли α непосредственно из коэффициента переноса H. Предполагая, что H было измерено достаточно точно, можно получить истинное значение α. Во втором случае мы отошли от результатов практического разделения. Здесь можно определить истинное значение α, если а) колонна работает с оптимальным потоком и б) в колонне отсутствует мешающая паразитная конвекция. Различия в табл. III и IV показывают, что в опытах эти условия не были выполнены.

При более детальном рассмотрении оказалось, что даже для лучших колонок не было выполнено требование б), которое было выведено в разд. 3. 35, и паразитная конвекция ведет к увеличению коэффициента K в уравнении переноса, в то время как коэффициент H остается неизменным**). Для колонок, приведенных в табл. II, можно сразу подсчитать $K_{эксп}$ из соотношения $\ln q^*=HL/K$. С другой стороны, получим теоретическое значение K_c из уравнения (3,37). В табл. V мы сопоставили экспериментальные и теоретические значения. Их разность дает коэффициенты паразитной конвекции K_p. Так как эта разность существенно больше K_c, то нужно исключить паразитную часть конвекции. Достоверность данных табл. III и IV можно легко проверить. Для этого мы учтем коэффициент исполь-

*) Это значение приводилось в работе [13].

**) По этой причине паразитная конвекция не влияет на первый метод определения α.

зования разделительной колонны, включенный вследствие паразитной конвекции в член $(1-K_p/K_{эксп})$. Исправленные таким образом значения α_{min} (последний столбец в табл. V) теперь равны или только немного меньше, чем термодиффузионные постоянные, рассчитанные из H.

Коэн [35] из результатов Абельсона и Гувера рассчитал термодиффузионную постоянную и получил значение $\alpha=0{,}005$. Как показывает наша оценка α_{min}, даже без учета паразитной конвекции, это значение α, несомненно, является слишком малым. Причина такой разницы тривиальна: Коэн использовал для расчета α из H значение для η, которое более чем наполовину меньше, чем значение η, приведенное в работе [2].

Таблица V

Паразитная конвекция в колоннах для UF_6

№ колонны	$K_{эксп}$, *г·см/сек*	K_c, *г·см/сек*	K_p, *г·см/сек*	α_{min} исправленное
2	0,91	0,29	0,62	0,014
4	1,15	0,29	0,86	0,015
6	1,11	0,29	0,82	0,011
3	1,70	0,99	0,71	0,009

Абельсоном и Гувером были испытаны также каскады из разделительных колонн описанного вида. Один из них состоял из 47 колонн, которые были соединены в четыре ступени, каждая по 22, 14, 8 и 3 колонны. Соединение между отдельными ступенями осуществлялось с помощью системы подводных трубок с термосифонными насосами. Этот каскад выдавал через 32 дня 535 *г/сутки* обогащенного продукта с коэффициентом разделения $q=1{,}80$.

Описанные выше опыты на отдельных колоннах были проведены с особенно тщательно изготовленными колоннами. Изготовленные позднее серийно колонны, которые были использованы для сборки каскадов, имели иногда значительно худшие характеристики.

5.2. Численные примеры. В этом разделе будут даны некоторые примеры, рассчитанные для практических задач разделения, чтобы получить представление о величине необходимых энергетических и аппаратурных затрат. Для этой цели в основу положены простые соотношения для идеальной аппаратуры. Рассчитанные здесь значения представляют поэтому оптимальные значения, которые не совсем достигаются реальной аппаратурой.

Таблица VI

Затраты на разделение для экспериментально определенных параметров разделительной колонны (использованы данные колонны № 3 из табл. II)

q	c_e, %	W/σ, *ккал/г*	Θ, *сутки*	L, *м*	B_0 *), *м*
1,1	0,77	$1{,}8\cdot10^3$	0,08	4,1	34
1,5	1,05	$3{,}6\cdot10^4$	1,8	18	167
3,00	2,07	$3{,}5\cdot10^5$	13	48	660
10	6,58	$2{,}5\cdot10^6$	53	100	2840
100	41,3	$2{,}2\cdot10^7$	175	200	19600

*) Рассчитано на продукцию 1 *г/сек*=86 *кг/сутки*.

5.21. Обогащение U^{235} и UF_6. За основу были взяты параметры разделительной колонны, экспериментально определенные Абельсоном и Гувером. Затем был проведен расчет с теоретически возможным значением K (см. табл. V). Сравнение обоих результатов показывает, насколько еще можно улучшить процесс за счет подавления паразитной конвекции.

Так как разделение изотопов урана в лабораторных масштабах не является интересным, то для измерения B_0 за основу сознательно были взяты промышленные масштабы. Цифры второй строки соответствуют по величине порядка размерам американской промышленной установки. Промышленная установка для ядерной энергетики, которая могла бы производить уран, обогащенный до 2%, должна иметь примерные размеры, данные в третьей строчке.

Хотя геометрические размеры такой установки поддерживаются в допустимых пределах и время установления равновесия мало́, но экономическое осуществление процесса, пожалуй, невозможно из-за большого потребления энергии.

Таблица VII

Затраты на разделение при отсутствии паразитной конвекции. Использовано теоретическое значение $K/B=0{,}075$ *г/сек*. Остальные данные такие же, как и в табл. VI

q	c_e, %	W/σ, *ккал/г*	Θ, *сутки*	L, *м*	B_0*)
1,1	0,77	$1{,}1\cdot10^3$	0,05	2,4	34
1,5	1,05	$2{,}1\cdot10^4$	1,0	10	167
3,0	2,07	$2{,}0\cdot10^5$	7,5	28	660
10	6,58	$1{,}4\cdot10^6$	31	58	2840
100	41,3	$1{,}3\cdot10^7$	102	116	19600

*) Рассчитано на продукцию 1 *г/сек*=86 *кг/сутки*.

Метод газовой диффузии, применяемый в настоящее время для технического разделения урана, имеет более высокий коэффициент полезного действия. Мерой сравнения может служить понятие удельной затраты разделения. Под этим подразумевается та затрата, которая необходима, чтобы произвести 1 *моль* обогащенного продукта с $V(c_0, c_e)=1$. Из уравнений (4,11) и (4,12) для разделительной колонны можно получить величину минимальной удельной затраты на разделение:

$$w=\frac{4K_0B_0M\lambda\Delta T}{H_0^2a}. \qquad (5,1)$$

Для колонны Абельсона получим в лучшем случае, т. е. при отсутствии паразитной конвекции,

$$w=7{,}9\cdot10^7 \text{ ккал/моль}.$$

Для газодиффузионного разделения UF_6 Беккером[36] дано значение $w=5{,}4\cdot10^2$ *квт·час/моль*. Если мы предположим, что необходимая электрическая мощность получается из тепловой энергии с термодинамическим коэффициентом полезного действия 25%, то для газовой диффузии

$$w=1{,}85\cdot10^6 \text{ ккал/моль},$$

следовательно, только 2,3% энергетической потребности термодиффузии.

5.22. Разделение изотопов брома. Как уже упоминалось в разд. 2.2, недавно была определена термодиффузионная постоянная в жидком бромбензоле $\alpha=0{,}04$. Бромбензол вследствие своей высокой температуры кипения вполне пригоден для термодиффузионного разделения. Для расчета были взяты следующие данные: $T=360°$ K, $\Delta T=130°$, $\rho=1{,}49$ *г/см*^{3}, $\beta=0{,}92\cdot10^{-3}$ *град*$^{-1}$, $D=2{,}5\cdot10^{-5}$ *см*^{2}*/сек*, $\eta=0{,}60$ *спуаз*, $\lambda=3{,}0\cdot10^{-4}$ *кал/см·сек·град*, $a=0{,}025$ *см*, c_0 (Br^{79})$=0{,}5$. Отсюда можно получить значение коэффициентов переноса $H/B=1{,}35\cdot10^{-5}$ *г/см·сек*, $K/B=8{,}3\cdot10^{-4}$ *г/сек*. Для этого примера были взяты за основу размеры лабораторной установки. Видно, что соотношение здесь становится очень

Таблица VIII

Разделение изотопов брома в бромбензоле.
Принятые параметры разделительной колонны:
$H/B=1{,}35\cdot10^{-5}$ *г/см·сек*, $K/B=8{,}3\cdot10^{-4}$ *г/сек*

q	c_e, %	W/σ, *ккал/г*	Θ, *сутки*	L, *м*	B_0*)
1,5	60	$2{,}3\cdot10^3$	0,1	0,5	6,9
3,0	75	$1{,}6\cdot10^4$	0,8	1,4	17
10	91	$5{,}4\cdot10^4$	3,2	2,9	28
100	99	$1{,}3\cdot10^5$	10,7	5,7	34

*) Рассчитано на продукцию 10 *г/сутки*.

благоприятным. Потребление энергии для производства нескольких граммов обогащенного продукта умеренно, время установления равновесия даже для больших обогащений мало, и размеры установки, которая дает все же 10 *г/сутки*, являются явно малыми. Следовательно, строительство установки для разделения изотопов брома в лабораторном масштабе вполне выгодно.

5.3. Сравнение с термодиффузионным разделением в газовой фазе. В предыдущем разделе мы показали на примере разделения брома, что термодиффузия в жидкой фазе должна давать хорошие возможности для строительства лабораторных установок относительно высокой производительности. Если не рассматривать обогащение урана в большом техническом масштабе, то термодиффузия применялась исключительно для газообразных изотопных смесей. Даже опыты, описанные в разд. 2,2, имели целью не практическое обогащение, а определение термодиффузионной постоянной.

Так как теперь известен целый ряд термодиффузионных постоянных для жидкостей, то стало возможным сравнить термодиффузионный процесс для газов и жидкостей по отношению к потреблению энергии и затратам на аппаратуру.

Мы проведем это сравнение на примере разделения брома. Недавно Клузиусом и Хостеттлером были сообщены первые успешные попытки разделения брома в разделительной колонне для газов с проволочным обогревом [37,38]. В качестве газа-наполнителя авторы применяли HBr, который был стабилизирован 3% H_2, для предотвращения диссоциации. В разделительной колонне общей длиной 13 *м* через 49 дней был измерен равновесный коэффициент разделения $q^*=3{,}9$ для обогащения Br^{79}. Для термодиффузионной постоянной авторы дают значения $\alpha=0{,}002$ при $T=485°$ K.

Если бы аппаратура Клузиуса и Хостеттлера стационарно работала при оптимальных условиях с отбором, то они достигли бы только коэффициента разделения $q \approx \sqrt{q^*} \approx 2$. Сравнение с нашей табл. VIII показывает уже здесь большое преимущество разделения в жидкой фазе: разделительная колонна с бромбензолом, работающая при данных условиях, имела бы для того же коэффициента разделения длину только 85 *см* по сравнению с 13 *м* для колонны с HBr.

Количественно сравнение можно провести еще дальше. Для этого мы предположим, что для разделения в газе вместо колонны с горячей нитью применяется колонна с плоской разделительной щелью (такая аппаратура экономичнее в потреблении энергии). К данным Клузиуса и Хостеттлера добавим еще следующие числовые значения: $T=485°$ K, $\Delta T=400°$, $\lambda/D\varrho \approx c_v \approx 6{,}2\cdot 10^{-2}$ *кал/г·град*, $\varrho=2\cdot 10^{-3}$ *г/см*^{3}, $\eta=3\cdot 10^{-2}$ *спуаз*, $D=1{,}34$ $\eta/\varrho=0{,}2$ *см*^{2}*/сек*, $\beta=1/T=2\cdot 10^{-3}$ *град*$^{-1}$, $a=0{,}5$ *см*, $\alpha=0{,}002$. С этими значениями рассчитывались аппаратурные данные для той же разделительной мощности, как и в примере с бромбензолом (табл. VIII).

Для расчета табл. IX был выбран несколько больший зазор, чем у Клузиуса и Хостеттлера, чтобы коэффициент использования не ухудшался благодаря обратной диффузии, которая там играет значительную роль (40%). Поэтому получаются большие длины разделительных колонок.

Таблица IX

Разделение изотопов брома в бромистом водороде. Принятые параметры разделительной колонны: $H/B=3{,}1\cdot 10^{-6}$. *г/см·сек*, $K/B=6{,}3\cdot 10^{-3}$ *г/сек*

q	c_e, %	W/σ, *ккал/г*	Θ, *сутки*	L, *м*	B_0*)
1,5	60	$4{,}2\cdot 10^3$	0,4	17	30
3,0	75	$2{,}9\cdot 10^4$	3,0	45	74
10	91	$9{,}9\cdot 10^4$	12,4	94	120
100	99	$2{,}3\cdot 10^5$	45	188	145

*) Рассчитано на продукцию 10 *г/сутки*.

Для этих данных потребление энергии при учете высокого содержания брома в бромистом водороде имеет такую же величину порядка, как в бромбензоле. Однако следует учитывать, что мы ставили здесь $\Delta T=400°$ (вместо 130° для бромбензола), так что тепло должно подводиться при значительно более высокой температуре, чем в примере с бромбензолом. Поэтому даже с точки зрения энергетики разделение газов является менее выгодным. Большое различие получается при сравнении времени установления равновесия и размеров аппаратуры. Установка для жидкого бромбензола имела лишь 25% времени установления равновесия и 3% длины установки той же производительности для газообразного бромистого водорода. Общие объемы установок равной производительности, которые пропорциональны поверхности щели F, относятся как 1 : 140. Следовательно, показано, что во всяком случае для практического разделения изотопов брома термодиффузия в жидкости целесообразнее термодиффузии в газе. Однако этот результат можно обобщить. Термодиффузионные постоянные, измеренные до настоящего времени в жидких изотопных смесях, значительно больше, чем соответствующие термодиффузионные постоянные в газовой фазе (см. табл. I).

Хотя сравнение величин, являющихся мерой потребления энергии в уравнении (2,26), показывает, что для одинаковой термодиффузионной постоянной и одинакового соотношения температур минимальное потребление энергии для разделения жидких смесей превосходило бы затраты на разделение соответствующих газообразных смесей более чем на два порядка, однако это неблагоприятное соотношение выравнивается благодаря существенно большей термодиффузионной постоянной, которая в (2,26) возводится в квадрат.

Размеры аппаратуры данной разделительной мощности обратно пропорциональны плотности теплового потока, проходящего через разделительную щель:

$$J = \frac{\lambda \Delta T}{a} \ [кал/см^2 \cdot сек]. \tag{5,2}$$

Для жидкостной аппаратуры зазор a может быть выбран по крайней мере на один порядок меньше, чем для газовой колонны, и при этом не будет наблюдаться мешающее действие обратной диффузии. Кроме того, теплопроводность жидкостей, как правило, значительно больше, чем теплопроводность газов. Поэтому в разделительных колоннах для жидкостей тепловой поток больше, чем в колоннах для газов. В этом причина значительного различия в размерах аппаратуры, необходимой для определенной задачи разделения.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

a — зазор (рис. 1),
B — ширина разделительной щели (рис. 1),
c — мольная доля легкого компонента,
$c = 1 - c$ — мольная доля тяжелого компонента,
c_0 — мольная доля легкого компонента в точке питания,
c_e — мольная доля легкого компонента в точке отбора,
D — коэффициент диффузии,
D' — коэффициент термодиффузии (ур-ние (2,4)),
F — поверхность разделительной щели (ур-ние (4,4)),
g — земное ускорение,
H — коэффициенты переноса (ур-ние (3,9)),
$\mathbf{J}$ — плотность диффузионного потока (ур-ние (2,2)),
K, $K_c K_d K_p$ — коэффициент переноса (ур-ние (3,10) и (3,42)),
L — длина разделительной щели (рис. 1),
M — молекулярный вес,
P — коэффициент профиля (ур-ние (3,49)),
q — коэффициент разделения (ур-ние (2,28)),
q^* — равновесный коэффициент разделения,
Q^* — теплота переноса (ур-ние (2,6)),
R — газовая постоянная,
T — абсолютная температура,
$V(c_0, c_e)$ — функция ценности (ур-ние (2,27)).
W — потребление тепла разделительной аппаратурой,
$\mathbf{W}$ — плотность теплового потока (ур-ние (2,28)),
α — термодиффузионная постоянная (ур-ние (2,1)),
$\beta = -\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dT}$ — коэффициент объемного расширения,
ζ — термодинамический коэффициент полезного действия термодиффузии (ур-ние (2,13)),
η — вязкость,
Θ — время установления равновесия (ур-ние (3,15)),
$\varkappa = \sigma/H$ — коэффициент отбора,
λ — теплопроводность,
ξ — коэффициент использования разделительной аппаратуры (ур-ние (3,43)),
ϱ — плотность,
σ — общий поток газа через колонну при непрерывном действии (отбор) (ур-ние (3,6)),
τ — перенос (ур-ние (3,3)),
$\Phi(x)$ — функция потока (ур-ние (3,4)).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Smyth, Revs. Mod. Phys. 17, 351 (1945).
2. P. N. Abelson und J. I. Hoover, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam, 1958, стр. 483.
3. W. Krasny-Ergen, Nature 145, 742 (1940).
4. R. C. Jones und W. H. Furry, Revs. Mod. Phys. 18, 151 (1946) (см. перевод: Р. Джонс и В. Ферри, Разделение изотопов методом термодиффузии. М., ИЛ, 1947).
5. K. F. Alexander, Z. phys. Chem. 203, 213 (1954).
6. K. Clusius und G. Dickel, Naturwiss. 27, 148 (1939).
7. H. Korsching und K. Wirtz, Naturwiss. 27, 367 (1939).
8. H. Korsching, Naturwiss. 31, 348 (1943).
9. I. Prigogine, L. de Brouckere und R. Buess, Physika 18, 915 (1952).
10. A. Fournier, Compt. rend. 215, 529 (1942).
11. K. F. Alexander und R. Dreyer, Z. Naturforsch. 10a, 1034 (1955).
12. U. Krecker, Diplomarbeit (Humboldt-Univ ersität, Berlin, 1957).
13. K. F. Alexander und U. Krecker, Kernenergie 1, 437 (1958).
14. H. Korsching und K. Wirtz, Abh. Preuss. Acad. Wiss., Phys.-math. Kl., Nr. 3 (1939).
15. H. Korsching und K. Wirtz, Z. Elektrochem. 45, 662 (1939).
16. W. P. Senett, R. W. Pierce, F. Gollob und T. I. Taylor, NYO-625.
17. R. C. Jones und W. H. Furry, Phys. Rev. 57, 547 (1940).
18. R. Haase, Z. Elektrochem. 54, 3450 (1950).
19. S. R. de Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes Amsterdam, 1952 (см. перевод: С. Р. де Гроот, Термодинамика необратимых процессов. М., Гостехиздат, 1956).
20. K. Wirtz und J. W. Hiby, Z. Phys. 44, 369 (1943).
21. K. F. Alexander, Z. phys. Chem. 203, 181 (1954).
22. K. F. Alexander, J. Chim. Phys. 54, 866 (1957).
23. J. H. Wang, J. Amer. Chem. Soc. 75, 466 (1953).
24. L. Onsager, Phys. Rev. A55, 1137 (1939).
25. K. Cohen, The Theory of Isotope Separation as Applied to the Large-Scale Production of U-235, N. Y., 1951.
26. R. Fleischmann und H. Jensen, Erg. exact. Naturwiss. 29, 121 (1942).
27. L. Waldmann, Z. Phys. 114, 53 (1939).
28. S. D. Majumdar, Phys. Rev. 81, 844 (1951).
29. H. Steinwedel, Chemie 55, 152 (1942).
30. R. Niini, Suomen Kemist 26, 42 (1953).
31. J. H. Ramser, Ind. Engng Chem. 49, 155 (1957).
32. H. Barwich, Ann. Phys. (6) 20, 70 (1957).
33. G. Dickel, Z. phys. Chem. 197, 197 (1951).
34. H. Jensen, Angew. Chem. 54, 405 (1941).
35. K. P. Cohen, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam, 1958, стр. 3.
36. E. W. Becker, Глава «Isotopentrennung» в книге: Riezler-Walcher, Kerntechnik, Stuttgart, 1958, стр. 260.
37. K. Clusius und H. U. Hostettler, Z. Naturforsch. 12a, 974 (1957).
38. H. U. Hostettler und K. Clusius, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam, 1958, стр. 419.

39*. T. Kihara, Imperfect Gases, US Office of Nav. Research, 1953.

40*. М. Бенедикт, Т. Пигфорд, Химическая технология ядерных материалов, М., Атомиздат, 1960.

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