

УРАВНЕНИЕ АМАЛЬГАМНО-ОБМЕННОЙ КОЛОННЫ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ

И.А. Тихомиров, Д.Г. Видяев, А.А. Гринюк

Томский политехнический университет
E-mail: orlov@phtd.tpu.edu.ru*Описан вывод уравнения колонны для стационарного режима. Определены условия, при которых в колонне отсутствует обогащение.*

Для разделения щелочных и щелочноземельных элементов и их изотопов в промышленности используется амальгамно-обменный метод, который основан на непрерывном обмене между двумя фазами — амальгамой (интерметаллическим соединением металла с ртутью) и раствором гидроксида металла в противоточных насадочных колоннах. Для того, чтобы наиболее эффективно организовать разделительный процесс, необходимо иметь математический аппарат, достаточно точно описывающий его. При этом необходимо учесть все процессы, сопровождающие разделение (разложение амальгамы при контакте с водным раствором щелочи, образование газовой фазы в процессе разложения, потери фаз и т.д.) [1].

В предыдущей статье [2] нами было выведено уравнение переноса вещества и лёгкой компоненты вдоль по колонне без учета потерь.

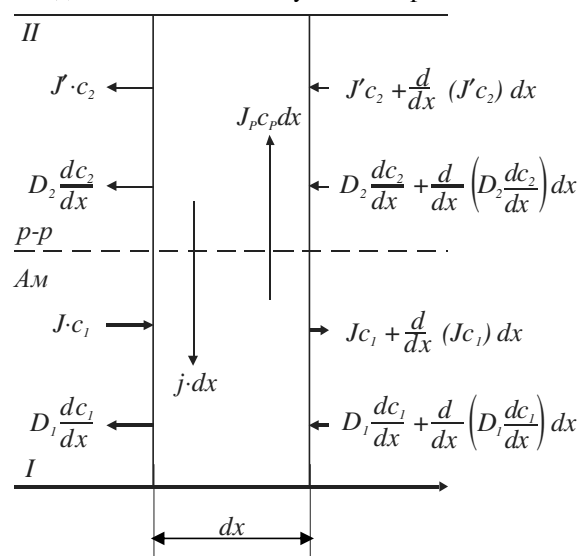


Рисунок. Потоки переноса лёгкой компоненты в растворе и амальгаме

Распределение потоков переноса лёгкой компоненты в растворе и амальгаме изображены на рисунке [2]. Направление координаты x соответствует возрастанию концентрации лёгкой компоненты в амальгаме. Здесь D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии для лёгкой компоненты в фазах; $D_1 \frac{dc_1}{dx}$ и $D_2 \frac{dc_2}{dx}$ — диффузионные потоки лёгкой компоненты в фазах; J_c_2 и J_c_1 — потоки переноса лёгкой компоненты в растворе и амальгаме соответственно; $\frac{d}{dx}(J'_c_2)dx$

и $\frac{d}{dx}(J_c_1)dx$ — величина изменения потоков переноса лёгкой компоненты в фазах на участке dx ; jdx — поток лёгкой компоненты из раствора в амальгаму на участке dx . $J_p c_p dx$ — перенос лёгкой компоненты из амальгамы в раствор на участке dx вследствие разложения амальгамы (c_p — концентрация лёгкой компоненты в этом потоке).

Баланс по лёгкой компоненте в обеих фазах на участке dx запишется как:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(J_c_1 - D_1 \frac{dc_1}{dx} \right) &= j - J_p \cdot c_p, \\ \frac{d}{dx} \left(J'_c_2 + D_2 \frac{dc_2}{dx} \right) &= j - J_p \cdot c_p. \end{aligned} \quad (1)$$

Вычтем второе уравнение из первого и полученное выражение проинтегрируем:

$$(J_c_1 - J'_c_2) - \left(D_1 \frac{dc_1}{dx} + D_2 \frac{dc_2}{dx} \right) = \text{const.} \quad (2)$$

Известно, что перенос лёгкой компоненты вдоль по колонне без потерь определяется величиной отбора $q_k c_k$, где q_k — поток отбора, c_k — концентрация отбора, т.е.:

$$(J_c_1 - J'_c_2) - \left(D_1 \frac{dc_1}{dx} + D_2 \frac{dc_2}{dx} \right) = q_k c_k. \quad (3)$$

Выражение (3) называется уравнением переноса лёгкой компоненты вдоль по колонне без потерь [1].

Задачей данной работы был вывод уравнения разделения элементов (изотопов) в обменной колонне для стационарного режима (без учета нестационарности протекания процесса разделения).

1. Уравнение колонны с градиентом изотопной концентрации по dc/dx

Для вывода уравнения колонны для стационарного режима на базе выражения (3), воспользуемся следующими приближениями и допущениями.

Диффузионные потоки много меньше фазовых потоков переноса в ур. (1). С учётом этого уравнения с хорошим приближением можно представить в виде:

$$\frac{d}{dx} (J \cdot c_1) = j - J_p \cdot c_p, \quad \frac{d}{dx} (J' \cdot c_2) = j - J_p \cdot c_p. \quad (4)$$

Продифференцируем ур. (4) и воспользуемся соотношением:

$$\frac{dJ}{dx} = \frac{dJ'}{dx} = -J_p,$$

находим:

$$J \frac{dc_1}{dx} = j + J_p (c_1 - c_p); J' \frac{dc_2}{dx} = j + J_p (c_2 - c_p). \quad (5)$$

Известно, что J_p много меньше потоков J' и J , а поэтому ур. (4) можно переписать в виде:

$$J \frac{dc_1}{dx} = j; \quad (6)$$

$$J' \frac{dc_2}{dx} = j. \quad (7)$$

Перенос лёгкой компоненты на участке dx , обусловленный изотопным обменом, выразится следующим образом:

$$j = J_0 [\alpha c_2 (1 - c_1) - c_1 (1 - c_2)],$$

здесь J_0 – максимально возможная плотность тока переноса между фазами [3], α – коэффициент разделения.

Ур. (6, 7) переписываются теперь в виде:

$$J \frac{dc_1}{dx} = J_0 [\alpha c_2 (1 - c_1) - c_1 (1 - c_2)]; \quad (8)$$

$$J' \frac{dc_2}{dx} = J_0 [\alpha c_2 (1 - c_1) - c_1 (1 - c_2)].$$

Из ур. (6, 7) следует:

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{J'}{J} \frac{dc_2}{dx}. \quad (9)$$

Ур. (9) с учётом того, что $J - J' = q_K$, преобразуется к виду:

$$\frac{dc_1}{dx} = \left(1 - \frac{q_K}{J}\right) \frac{dc_2}{dx}.$$

Поскольку $q_K/J \ll 1$, с хорошим приближением можно написать:

$$\frac{dc_1}{dx} \cong \frac{dc_2}{dx}, \quad (10)$$

т.е. градиенты концентраций в фазах очень мало отличаются друг от друга.

Если воспользуемся соотношением (10), то ур. (3) преобразуется:

$$(Jc_1 - J'c_2) - D_3 \frac{dc_1}{dx} = q_K \cdot c_K. \quad (11)$$

Здесь $D_3 = D_1 + D_2$ – эквивалентный коэффициент диффузии.

Заменив в ур. (11) J через $(J' + q_K)$, получим:

$$c_1 - c_2 = \frac{q_K(c_K - c_1)}{J'} + \frac{D_3}{J'} \cdot \frac{dc_1}{dx}. \quad (12)$$

В тоже время из ур. (8) имеем:

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{J_0}{J} [\alpha \cdot c_2 (1 - c_1) - c_1 (1 - c_2)]$$

$$\text{или } \frac{dc_1}{dx} = \frac{J_0}{J} [\varepsilon \cdot c_2 (1 - c_1) - (c_1 - c_2)], \quad \text{где } \varepsilon = 1 - \alpha.$$

Заменим в последнем уравнении разность $(c_1 - c_2)$ соответствующим выражением из ур. (12). После разделения переменных получаем:

$$\left(\frac{J}{J_0} + \frac{D_3}{J'}\right) \frac{dc_1}{dx} = \varepsilon c_2 (1 - c_1) - \frac{q_K(c_K - c_1)}{J'}. \quad (13)$$

Т.к. $dc_1/dx \approx dc_2/dx$, а J и c_1 мало отличаются соответственно от J' и c_2 , то ур. (13) принимает вид:

$$\left(\frac{J}{J_0} + \frac{D_3}{J}\right) \frac{dc}{dx} = \varepsilon c (1 - c) - \frac{q_K(c_K - c)}{J}. \quad (14)$$

Уравнение колонны dc/dx , справедливое для любой фазы, запишется в следующем виде:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{1}{\left[\frac{J}{J_0} + \frac{D_3}{J}\right]} \varepsilon c (1 - c) - \frac{q_K(c_K - c)}{J}. \quad (15)$$

2. Уравнение колонны с градиентом изотопной концентрации по dc/dn

Если проинтегрировать ур. (15) по x от c_0 до c_x , получим:

$$\frac{c_x}{1 - c_x} = \frac{c_0}{1 - c_0} \ell^{\varepsilon S x}, \quad \text{где } S = \frac{1}{\left(\frac{J}{J_0} + \frac{D_3}{J}\right)}.$$

Т.к. $c_x/1 - c_x = \beta_x$, а $c_0/1 - c_0 = \beta_0$, то последнее уравнение преобразуется к виду:

$$\beta_x = \beta_0 \ell^{\varepsilon S x}. \quad (16)$$

Для многоступенчатого разделения, как известно [1], выполняется условие

$$\beta_n = \beta_0 \ell^{\varepsilon n}, \quad (17)$$

где n – число разделительных ступеней.

Если теперь сопоставить ур. (16, 17), то можно сделать заключение, что $n = Sx$, т.е.

$$\beta_x = \beta_0 \ell^{\varepsilon S x} = \beta_0 \ell^{\varepsilon n} = \beta_n.$$

Для колонны длиной L будем иметь N разделительных ступеней:

$$N = S \cdot L.$$

Здесь S – число ступеней на единице длины колонны N/L , а длина ступени будет:

$$\frac{L}{N} = \frac{1}{S} = \left[\frac{J}{J_0} + \frac{D_3}{J}\right] = H,$$

где H – величина (высота) элементарной теоретической тарелки.

Если теперь уравнение колонны (15) записать в виде:

$$\left(\frac{J}{J_0} + \frac{D_3}{J}\right) \frac{dc}{dx} = \frac{dc}{S dx} = \varepsilon c (1 - c) - \frac{q_K(c_K - c)}{J}, \quad (18)$$

то вследствие того, что $S dx = dn$ ур. (18) преобразуется к уравнению колонны с градиентом изотопной концентрации по dc/dn :

$$\frac{dc}{dn} = \varepsilon c (1 - c) - \frac{q_K(c_K - c)}{J}. \quad (19)$$

Из ур. (19) вытекает, что обогащение в колонне отсутствует при $dc/dn = 0$ т.е.:

$$\varepsilon c(1-c) = \frac{q_k(c_k - c)}{J},$$

откуда следует, что в колонне отсутствует обогащение при критическом потоке J_m :

$$J_m = \frac{q_k(c_k - c)}{\varepsilon c(1-c)} = 1.$$

Таким образом, на базе уравнения переноса вещества и лёгкой компоненты вдоль по колонне без учета потерь нами выведено уравнение разделения элементов (изотопов) в обменной колонне для стационарного режима. Определены условия, при которых в колонне отсутствует обогащение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. — М.: Атомиздат, 1960. — 436 с.
2. Тихомиров И.А., Видяев Д.Г., Гринюк А.А. Уравнение переноса вещества и лёгкой компоненты вдоль по колонне без потерь

// Известия Томского политехнического университета. — 2005. — Т. 308. — № 1. — С. 89–92.

3. Андреев Б.М., Полевой А.С. Методы исследования процессов изотопного обмена. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. — 79 с.

УДК 543.423.541.182

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ С ОКСИДНОЙ ОСНОВОЙ

В.И. Отмахов

Томский государственный университет
E-mail: otmahov2004@mail.ru

С использованием термодинамического моделирования изучены высокотемпературные процессы, протекающие в источниках возбуждения спектров при формировании аналитического сигнала. Исследованы кинетические аспекты подтверждающие адекватность термодинамических расчетов.

Введение

Источниками промышленных отходов с оксидной матрицей являются предприятия теплоэнергетики, стройиндустрии, металлургии, добычи и переработки полезных ископаемых. В настоящее время нет аттестованных методик анализа, позволяющих достоверно определять химический состав промышленных отходов, что сдерживает возможность широкомасштабного использования их в качестве нетрадиционного вторичного сырья. В настоящей работе на базе термодинамического моделирования высокотемпературных гетерофазных процессов и изучения кинетики поступления атомов в зону разряда создана методика атомно-эмиссионного анализа (АЭА) промышленных отходов с оксидной основой. Метод АЭА удобен для анализа оксидных систем вследствие того, что стадия пробоподготовки включает в себя лишь перевод определяемых элементов на графитовую основу путем простого гомогенного смешивания. Кроме того, использование АЭА обеспечивает захват до 30-и определяемых элементов [1, 2], поэтому отпадает необходимость в использовании других методов анализа.

Термодинамическое моделирование

Для понимания элементарных этапов, протекающих в ходе сложных преобразований «аналитическая проба — аналитический сигнал» и поиска

оптимальных условий проведения АЭА, необходимо тщательно исследовать все стадии физико-химических процессов, протекающих в источниках возбуждения спектров (ИВС). Это является важной предпосылкой развития метода. Мощным инструментом исследования процессов в ИВС является термодинамика. Термодинамическое моделирование позволяет исследовать процессы равновесного нагрева до заданной температуры. Однако при термодинамическом описании процессов испарения пробы в дуговом разряде из кратера электродов возникает ряд трудностей [3]:

- неопределенность степени участия в процессах материалов электродов, атмосферы, термохимических реагентов;
- существование различных температурных зон и градиентов температур в материале электрода;
- наличие множества термохимических реакций при испарении пробы, термодинамические функции и данные которых далеко не всегда точно известны;
- непрерывное изменение плазмы и пробы в процессе испарения в силу открытости системы.

Для частичного преодоления этих трудностей предложено выделить процессы: в самом электроде, описываемые моделью граничного слоя, и в плазме разряда [3]. При расчетах необходимо принимать во внимание, что термохимические реак-