

---

# Предисловие

---

В настоящем пособии изложены основы технологии материалов, используемых в микро-, опто- и нанoeлектронике. Основная отличительная черта таких веществ — предельная чистота. На основе представлений о химическом и фазовом равновесии рассматриваются технологические схемы, представляющие собой совокупность физико-химических процессов, дополненную специальными приемами получения и использования высокочистых веществ. Технологическая цепочка включает операции выделения химического индивида из исходного сырья, очистку в виде соединений, финишное рафинирование, получение монокристаллов с заданными однородно распределенными по объему свойствами.

Приводятся сведения о пооперационной оценке качества промежуточных и конечных продуктов, об основных приемах и методах контроля их свойств. Рассмотрены технологические принципы выделения из сырья и глубокой очистки элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений.

Пособие предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Технология материалов микро-, опто- и нанoeлектроники» и обучающихся по направлению подготовки 654100 «Электроника и микроэлектроника», специальность 200100 «Микроэлектроника и твердотельная электроника» (квалификация — специалист) и по направлению 550700 «Электроника и микроэлектроника» (квалификация — бакалавр).

В пособии использованы классические представления, опубликованные в трудах А. Г. Касаткина, С. А. Неустроева, А. Я. Нашельского, Б. А. Сахарова и Е. Б. Соколова.

При подготовке пособия использованы конспекты лекций, прочитанных Е. Б. Соколовым в Московском институте электронной техники.



# Глава 1

---

## Основные технологические процессы

---

### 1.1. Основная номенклатура, классификация и общие требования к материалам микро-, опто- и нанoeлектроники

*Номенклатура и классификация материалов.* Число материалов, используемых в современной микроэлектронике, вряд ли можно точно определить. Оно постоянно растет. Общее состояние микроэлектроники зависит от уровня развития почти всех отраслей промышленности, так как предъявляет высокие требования к их продукции. Требования к качеству материалов, методы его достижения позволяют выделить проблему электронного материаловедения в отдельную дисциплину, называемую «Технологией материалов электронной техники» (ТМЭТ).

Свойства изделия микроэлектроники определяются свойствами материалов, используемых при его изготовлении, и в свою очередь зависят от технологии их получения.

Таким образом, основная задача электронного материаловедения сводится к созданию технологии получения материала с заданными свойствами. Набор необходимых параметров материала зависит от его конкретного применения. Создание конкретной технологической схемы получения такого материала определяется многими факторами. Однако некоторые общие требования к материалам и технологии могут быть сформулированы, что мы и попробуем сделать в рамках данного учебного пособия.

Основные попытки классификации материалов выделяют какой-то критерий, важный для ориентации в огромном числе материалов. Так, функциональная классификация все материалы подразделяет на три класса по их роли в ИС: 1) материалы для активных элементов схем; 2) материалы для пассивных элементов схем; 3) вспомогательные материалы.

К первому классу относятся материалы, в которых происходит преобразование сигнала (германий, кремний, арсенид галлия, нитрид галлия, фосфид галлия, ферритгранат, пьезокерамика и т. п.); ко второму — материалы ИС, не преобразующие сигнал (золото, медь, алюминий, керамика, сапфир, стекла и т. п.); к третьему — материалы, не

входящие в состав схемы, но участвующие при ее изготовлении (вода, кислоты, щелочи, растворители, абразивы, газы, тигельные материалы, графит, кварцевое стекло и т. п.).

Классификация по областям применения делит материалы на следующие группы: 1) материалы микроэлектроники; 2) материалы оптоэлектроники; 3) материалы акустоэлектроники; 4) материалы магнитоэлектроники; 5) материалы сверхпроводимости; 6) материалы СВЧ-техники и т. д.

Наиболее часто используется классификация по поведению материала в электрическом поле. С этой точки зрения все материалы делят на три группы: 1) металлы; 2) полупроводники; 3) диэлектрики.

В металлах и полупроводниках под действием внешнего электрического поля возникает электрический ток, обусловленный движением зарядов (электронов, дырок, ионов). В диэлектриках же внешнее электрическое поле приводит к явлению поляризации, т. е. возникновению внутреннего электрического поля, направленного навстречу внешнему. При этом проводимость металлов составляет  $10^3$ – $10^5$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, диэлектриков —  $10^{-20}$ – $10^{-10}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, а полупроводников — промежуточные значения. Полупроводники и диэлектрики имеют сходную зонную структуру, причем условно принято считать диэлектриками такие материалы, ширина запрещенной зоны которых превышает 3 эВ.

Не отдавая предпочтения какой-то из рассмотренных классификаций, остановимся на вопросах, важных для создания технологии получения определенных групп материалов. Так как наиболее жесткие требования предъявляются к свойствам полупроводниковых материалов, их технология является более сложной по сравнению, например, с технологией металлов. Если сформулировать общие требования к полупроводниковым материалам, то их выполнение (даже частичное) обеспечит надлежащее качество металлов и диэлектриков.

*Общие требования к материалам электронной техники.* Технология полупроводникового материала должна быть построена таким образом, чтобы обеспечивалось выполнение следующих общих требований: 1) высокая чистота; 2) высокое совершенство кристаллической структуры; 3) дозированное легирование определенной примесью.

Понятие высокой чистоты для каждого материала свое, однако суммарное содержание остаточных примесей в полупроводнике должно быть не выше концентрации собственных носителей. Например, для германия она  $\leq 2 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

Высокое совершенство кристаллической структуры предполагает сведение к минимуму или полное исключение в монокристалле таких дефектов, как вакансии, междоузельные атомы, дислокации, малоугловые границы, двойники, включение второй фазы, дефекты упаковки, поры, трещины и т. д. Между тем, из термодинамики извест-

но, что при каждой температуре в реальном кристалле присутствуют вакансии и междоузельные атомы, причем их концентрации будут соответствовать термодинамически равновесным. В реальных условиях кристаллы выращиваются и охлаждаются с достаточно большими скоростями, и концентрация таких дефектов может даже превышать равновесную.

Проблема легирования сводится к введению в кристаллическую решетку полупроводника примесных атомов в определенное место, в заданной концентрации, по определенному закону распределения в объеме.

Могут возникать и дополнительные требования, например гарантия определенного стехиометрического состава соединения и т. д.

Создание технологии, обеспечивающей выполнение всех этих требований к материалу, стало возможно после появления таких кристаллизационных методов очистки, как зонная плавка и направленная кристаллизация, применяемых для глубокой финишной очистки.

Для получения совершенных монокристаллов используются методы выращивания из расплава, раствора, газовой фазы. Выбор метода для каждого материала обуславливается его физико-химическими свойствами.

Проблема легирования решается с привлечением теории бинарных взаимодействий и квазихимических реакций.

При выборе и разработке технологической схемы получения конкретного материала, помимо указанных требований, следует обеспечить экономичность, экологическую безопасность, личную безопасность персонала, доступность сырья и т. п.

Следует отметить важность проблемы контроля (входного, промежуточного, выходного) параметров материала, однако в рамках данного пособия эта проблема не рассматривается.

## **1.2. Свойства индивидуальных веществ и их смесей, используемых в электронной технике**

Свойства газов: вязкость, теплопроводность, коэффициент диффузии. Для большинства веществ свойства определены экспериментальным путем в широком диапазоне температур. Однако в ряде случаев, например при одновременном изменении температуры и давления, а особенно при использовании смеси веществ (газов, жидкостей), свойства их оказываются неизвестными. В этих случаях обращаются к расчетам, в основе которых лежит молекулярно-кинетическая теория, а также к сравнительному сопоставлению свойств сходных веществ.

Исходя из молекулярно-кинетической теории, можно выразить вязкость  $\mu$ , теплопроводность  $\lambda$  и коэффициент диффузии  $D$  газов следующим образом:

$$\mu = k\rho wL; \quad \lambda = k\rho w c_v; \quad D = kwL.$$

Первые два соотношения можно переписать так:

$$(\mu/\rho) = \nu = k_1 wL; \quad [\lambda/\rho c_p] = a = k_2 wL,$$

где  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости, Па·с;  $k$  — коэффициент, примерно равный  $1/3$ ;  $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $w$  — скорость, м/с;  $L$  — длина свободного пробега;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);  $c_v$  — удельная теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(кг·К);  $D$  — коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $c_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(кг·К);  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости, м<sup>2</sup>/с;  $a$  — коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с. Коэффициенты  $\nu, a, D$  имеют одинаковую размерность (м<sup>2</sup>/с) и называются коэффициентами переноса.

Вязкость газов не зависит от давления, с ростом же температуры увеличивается. Вязкость смеси газов можно вычислить из известных эмпирических соотношений. Теплопроводность аналогично вязкости не зависит от давления и растет с увеличением температуры. Теплопроводность смеси газов берется из экспериментальных данных, так как правило аддитивности к смесям не применимо. Коэффициент теплопроводности можно вычислить, используя соотношение  $\lambda_{\text{см}} = B c_{\nu} \mu_{\text{см}}$ , где  $B$  — коэффициент, зависящий от атомности газов. Коэффициент диффузии газов и газовых смесей для точных расчетов берется обычно из опытных данных. Для расчета коэффициента диффузии одного газа в другом или в жидкости имеются соответствующие формулы [10]. Коэффициент диффузии растет с увеличением температуры и падает с ростом давления.

Свойства жидкостей: вязкость, поверхностное натяжение, угол смачивания. Применение молекулярно-кинетической теории для определения коэффициента переноса в жидкостях ограничено, так как в ряде случаев дает результаты, резко расходящиеся с экспериментальными данными.

Вязкость жидкостей уменьшается с ростом температуры. В полупологарифмическом масштабе зависимость вязкости жидкости от обратной температуры имеет линейный характер и носит название правила линейности физико-химических функций, которое может быть применено и для расчета вязкости любой жидкости по эталонной жидкости.

Предполагается, что вязкость эталонной жидкости известна в широком интервале температур. Если известны два значения вязкости

исследуемой жидкости  $\mu_{\text{иж}1}$  и  $\mu_{\text{иж}2}$  при температурах  $t_{\text{иж}1}$  и  $t_{\text{иж}2}$ , а из таблицы вязкости эталонной жидкости (например, воды) можно найти температуры эталонной жидкости  $t_{\text{эж}1}$  и  $t_{\text{эж}2}$ , при которых вязкость эталонной жидкости равна  $\mu_{\text{иж}1}$  и  $\mu_{\text{иж}2}$ , то:

$$[(t_{\text{иж}1} - t_{\text{иж}2}) / (t_{\text{эж}1} - t_{\text{эж}2})] = k = \text{const.}$$

Величина  $k$  соответствует наклону прямой линии в системе координат  $t_{\text{иж}1} - t_{\text{иж}2}$ .

Дальнейший ход определения вязкости заключается в следующем (рис. 1.1). Для заданной температуры  $t_{\text{иж}3}$  находят по линейной зависимости в системе координат  $t_{\text{иж}} - t_{\text{эж}}$  температуру эталонной жидкости  $t_{\text{эж}3}$ . По таблице вязкости эталонной жидкости определяют вязкость при  $t_{\text{эж}3}$ . Этой же вязкостью будет обладать исследуемая жидкость при температуре  $t_{\text{иж}3}$ . Вязкость растворов и смесей жидкостей не может быть рассчитана по правилу аддитивности. Следует исходить из опытных определений вязкости. В рекомендуемой литературе [13] имеются соотношения для расчета вязкости смесей жидкостей, суспензий и эмульсий.

Поверхностное натяжение является результатом действия сил, стремящихся уменьшить площадь поверхности жидкости. Оно обусловлено силами притяжения между молекулами жидкости. Поверхностное натяжение жидкости  $\sigma$  определяется соотношением

$$\sigma = (A / \Delta S),$$

где  $A$  — работа, Дж;  $\Delta S$  — увеличение площади поверхности жидкости,  $\text{м}^2$ .



**Рис. 1.1.** Определение вязкости жидкости по правилу линейности физико-химических функций

Для оценочного расчета величины  $\sigma$  можно использовать соотношение

$$\sigma = 2,12(T_{\text{кр}} - T)[(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}})/M_{\text{ж}}]^{2,3},$$

где  $T_{\text{кр}}$  — критическая температура кипения, К;  $T$  — температура, К;  $\rho_{\text{ж}}$ ,  $\rho_{\text{п}}$  — плотность жидкости и пара соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $M_{\text{ж}}$  — молярная масса жидкости, кг/кмоль. С повышением температуры поверхностное натяжение падает и при критической температуре равно нулю. Поверхностное натяжение смеси жидкостей рассчитывают, пользуясь следующим соотношением:

$$\sigma_{\text{см}} = (\sigma_1 \sigma_2 \dots) / (\sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2 + \dots),$$

где  $\sigma_{\text{см}}$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2 \dots$  — поверхностное натяжение смеси и компонентов;  $x_1$ ,  $x_2$ , ... — молярные доли компонентов смеси.

Если капля жидкости находится на твердой поверхности, то образуется некоторый характерный угол  $\theta$  между поверхностью и касательной к поверхности капли жидкости в месте соприкосновения трех фаз: твердое тело, жидкость, газ. Этот угол является мерой смачивания данной поверхности данной жидкостью. Если угол  $\theta < 90^\circ$ , то это показатель хорошего смачивания, если же угол  $\theta > 90^\circ$ , то это показатель плохого смачивания данной поверхности данной жидкостью.

### 1.3. Чистота материалов, их классификация

*Понятие о чистом веществе.* В электронной технике важное место занимает проблема получения высокочистых основных материалов (полупроводников, металлов, неметаллов) и вспомогательных материалов (органических растворителей, кислот, оснований, газов), используемых в процессе изготовления приборов. Сложность получения высокочистых исходных материалов для производства электронных приборов обусловлена тем, что чистота конечного продукта, например полупроводникового материала, имеет интегральный характер, т. е. является следствием не только уровня чистоты исходных и вспомогательных веществ полупроводникового производства, но и условий обращения с ними (при их транспортировке, хранении, разделке и т. д.), которые определяют уровень понижения начальной чистоты этих веществ. На свойства, например, полупроводников сильно влияют даже очень малые количества содержащихся в них примесей, оставшихся после процесса получения или введенных в полупроводник специально с целью создания материала с необходимыми характеристиками.

К числу основных требований, предъявляемых к чистому веществу, относится требование химической (отсутствие посторонних атомов) и физической (отсутствие структурных дефектов) чистоты. Как

химические, так и физические нарушения структуры приводят к искажению кристаллической решетки чистого вещества и сильному изменению его свойств. Эти нарушения структуры взаимосвязаны, и возникновение одного из них в чистом веществе способствует скоплению в дефектной области других, что обусловлено стремлением дефектов различной природы к объединению. Из экономических соображений очистку вещества проводят не до максимально возможно низкого содержания примесей, а до их допустимого значения. Например, в полупроводниках сумма фоновых примесей, создающих неосновные носители заряда, должна быть на порядок меньше уровня концентрации основных носителей заряда, создаваемых легирующей примесью [12].

Реальный кристалл содержит дефекты: точечные (вакансии, примесные атомы замещения и внедрения), линейные (дислокации, цепочки вакансий и междоузельных атомов), поверхностные (малоугловые границы, границы зерен и двойников, дефекты упаковки) и объемные (поры, трещины и царапины). Чем больше природа примесных атомов отличается от природы атомов основного вещества, тем сильнее меняются свойства последнего. Вместе с тем, чем меньше искажений в решетке, тем ближе она к идеальной.

Для электроники необходимо огромное количество полупроводниковых материалов — чистейших простых веществ (кремния, германия и др.) и полупроводниковых соединений (бинарных типа  $A_3B_5$ ,  $A_2B_6$  и др.). При этом к полупроводникам предъявляются весьма высокие требования по чистоте. Это обусловлено следующим. Различают собственную и примесную электропроводность полупроводника. Собственная электропроводность имеет место в очень чистом полупроводнике и не находит широкого практического применения. Чаще всего реальные кристаллы полупроводников содержат специально введенные в них электрически активные примеси, способные сильно влиять на электрические свойства полупроводников, в частности на их электропроводность.

Очистка полупроводников проводится с целью освобождения их от случайных или нежелательных примесей для последующего легирования небольшим количеством тех или иных элементов. Легирование осуществляется для придания полупроводнику нужных свойств, например строго определенного типа электропроводности. Поэтому достаточно полно очищенный от примесей полупроводник обладает при комнатной температуре собственной электропроводностью. В этом случае число примесных носителей заряда  $n_{\text{прим}}$  меньше числа собственных носителей заряда  $n_{\text{соб}}$  полупроводника:

$$n_{\text{прим}} < n_{\text{соб}} \quad (1.1)$$

Число собственных носителей заряда в полупроводнике определяется соотношением:

$$n_{\text{соб}} = A \exp(-\Delta E/kT), \quad (1.2)$$

где  $A$  — коэффициент, зависящий от природы полупроводника;  $k$  — постоянная Больцмана, Дж/К;  $\Delta E$  — ширина запрещенной зоны полупроводника, эВ;  $T$  — температура, К. Значения  $n_{\text{соб}}$ , вычисленные по уравнению (1.2), составляют для германия  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и для кремния —  $1,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Для хорошо очищенных германия и кремния число остаточных примесных носителей заряда в одном кубическом сантиметре полупроводника не должно превышать этих величин. Если же иметь в виду, что каждый атом примеси дает один носитель заряда (электрон или дырку), то содержание примесей в германии полупроводниковой чистоты не должно быть больше  $x_{\text{прим}} = (2,5 \cdot 10^{13} \cdot 100 / 4,42 \cdot 10^{22}) = 5,6 \cdot 10^{-8} \% \text{ (ат.)}$ , а в кремнии — не больше  $x_{\text{прим}} = (1,6 \cdot 10^{10} \cdot 100 / 5 \cdot 10^{22}) = 3,2 \cdot 10^{-11} \% \text{ (ат.)}$ . Здесь  $4,42 \cdot 10^{22}$  и  $5 \cdot 10^{22}$  — количество атомов в одном кубическом сантиметре германия и кремния соответственно.

Приведенный пример свидетельствует о сложности решения задачи очистки полупроводников от примесей, причем чем больше степень очистки, тем эффективнее должны быть применяемые способы.

Высокой степенью чистоты должны обладать не только полупроводники, но и целый ряд металлов и неметаллов, используемых для легирования кремния, германия и др., синтеза полупроводниковых соединений, а также в качестве промежуточных и вплавных контактов и проводников.

Абсолютно чистых веществ, в том числе полупроводниковых материалов, в реальной действительности не существует. Можно лишь говорить о веществах, которые в большей или меньшей степени приближаются к идеально чистым. При этом чем ближе вещество к абсолютно чистому, тем в большей мере выявляются его истинные свойства. На пути к достижению абсолютной чистоты вещества имеют место непреодолимые трудности термодинамического и кинетического характера.

Таким образом, чистота реально существующих веществ носит относительный характер. Ее оценивают по содержанию в веществе посторонних примесей. Число их может быть достаточно велико. Так, в относительно чистом полупроводниковом соединении — фосфиде галлия с концентрацией носителей заряда около  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  обнаружено 72 примеси. При увеличении чувствительности анализа количество примесей в чистом веществе возрастает в соответствии с гипотезой о повсеместном присутствии, которая гласит, что «в любом, практичес-

ки самом чистом веществе содержатся в качестве примесей все имеющиеся в природе элементы».

Однако всеобъемлющий анализ чистых веществ сложен, длителен, дорогостоящ и выполняется лишь в исключительных случаях. На практике в чистом веществе анализируют ограниченное число примесей, наиболее сильно влияющих на его свойства, например, бор в полупроводниковом кремнии, изменяющий его удельное сопротивление, начиная с концентраций порядка  $1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , или  $10^{-9}\%$  (масс.). Такие примеси называются лимитируемыми.

*Классификация высокочистых веществ.* Вещество считается достаточно чистым, если содержание примесей в нем меньше того количества, которое не позволяет использовать это вещество для какой-либо конкретной цели. Следовательно, понятие чистоты полупроводниковых материалов и металлов, а также способы выражения чистоты различны в зависимости от того, для каких областей промышленности эти вещества предназначены.

Чистые вещества, в которых сумма лимитируемых примесей составляет  $(10^{-6} - 10^{-7})\%$  (масс.), а сумма остальных примесей не превышает  $(10^{-3} - 10^{-4})\%$  (масс.), относятся к классу особо чистых веществ (ОСЧ). В этот класс входят химические соединения, металлы, неметаллы. К наименованию ОСЧ часто добавляют две цифры: первая цифра означает количество лимитируемых примесей, а вторая — показатель отрицательной степени их суммарного содержания в процентах (масс.) Марку «ОСЧ» дополняют буквами «оп» с цифрой через дефис, если ограничивают содержание примесей только органических веществ. Если же в особо чистом веществе ограничивают содержание примесей и органических, и неорганических веществ, то маркировка его будет оп-4 ОСЧ-10-4. Это означает, что данное вещество содержит не более  $10^{-4}\%$  (масс.) органических примесей, а суммарное содержание десяти лимитируемых неорганических примесей не превышает  $10^{-4}\%$  (масс.).

Вещества ОСЧ применяют на основных операциях (синтез полупроводниковых соединений, легирование). На подготовительных операциях в технологии полупроводников используют вещества обычной чистоты (ОЧ). Класс таких веществ включает реактивы (кислоты, щелочи, соли и др.) марок: «ч» (чистое) с суммарным содержанием примесей от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0\%$  (масс.); «ч.д.а» (чистое для анализа) — от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $0,4\%$  (масс.); «х.ч.» (химическое чистое) — от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $0,5\%$  (масс.).

Полупроводники первоначально были отнесены по чистоте к классу ОСЧ веществ. Однако в дальнейшем благодаря специфике применения они были выделены в отдельный класс со своей классификацией, маркировкой и методами оценки.

Высокочистым веществам присваивается марка «ВЭЧ» (вещество эталонной чистоты) в зависимости от числа и содержания лимитируемых примесей. Так, маркировка 003ВЭЧ2-6 означает, что содержание основного вещества 99,997% лимитируется двумя примесями с суммарным содержанием не больше  $n \cdot 10^{-6}\%$ . В зарубежной литературе чистоту металла обозначают символом N. Например, 5N7 означает чистоту металла, равную 99,9997%. Для обозначения степени чистоты особо чистых металлов и полупроводниковых материалов выражают содержание примеси в виде числа атомов в одном кубическом сантиметре материала, например  $10^{13}$ ,  $10^{16}$  ат./см<sup>3</sup>.

Помимо выражения концентрации примеси в чистом веществе в атомных процентах и процентах по массе, в зарубежной литературе часто применяют более мелкие единицы: *ppm* — число частиц примеси на один миллион частей основного вещества; *ppb* — число частиц примеси на один миллиард частей основного вещества; *ppt* — число частиц примеси на один триллион частей основного вещества.

## 1.4. Теория подобия.

### Моделирование технологических процессов

*Критерии и теоремы подобия.* Для моделирования технологических процессов широко применяется теория подобия. Изучение процессов с целью получения уравнений для анализа и расчета можно проводить чисто теоретически. Этот наиболее оптимальный путь исследования заключается в получении и решении математических зависимостей, чаще всего дифференциальных уравнений, которые должны полностью описывать процесс. Многие технологические процессы характеризуются, как правило, большим количеством переменных и настолько сложны, что удастся дать лишь их математическое описание. Полученные же дифференциальные уравнения не удастся решить известными методами. Вследствие этого развит полуэмпирический метод исследования, основанный на применении теории подобия.

Теория подобия — это учение о методах обработки экспериментальных данных по исследованию процессов массотеплообмена, течения жидкостей и газов, заключающееся в научном обобщении результатов эксперимента и представлении их в форме критериев подобия, которые можно использовать для расчетов других процессов, не прибегая к эксперименту в конкретных промышленных технологических устройствах.

В качестве примера рассмотрим простейшее движение, а именно движение реальной (вязкой) жидкости. Это движение описывается уравнением Навье–Стокса:

$$\rho(d\bar{w}/d\tau) = -\rho g - \text{grad}P + \mu \nabla^2 \bar{w},$$

где  $\rho$  — плотность,  $\text{кг/м}^3$ ;  $w$  — скорость,  $\text{м/с}$ ;  $\tau$  — время,  $\text{с}$ ;  $g$  — ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ ;  $P$  — давление,  $\text{Па}$ ;  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости,  $\text{Па}\cdot\text{с}$ ;  $\nabla^2$  — оператор Лапласа.

Общее решение уравнения Навье–Стокса в настоящее время отсутствует. Однако преобразование его в форму критериальных соотношений позволяет рассчитать условия течения разнообразных потоков жидкостей и, что очень важно, моделировать технологические процессы.

Уравнение Навье–Стокса в своей структуре содержит баланс следующих сил, действующих на частицу движущейся жидкости:

силы инерции  $I = m(dw/d\tau)$ ;

массовой силы  $G = mg$ ;

силы давления  $P = \Delta P \cdot df$ ;

силы трения  $T = -\mu(dw/dn) \cdot df$ .

В этих соотношениях:  $m$  — масса,  $\text{кг}$ ;  $g$  — ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ ;  $df$  — элемент площади,  $\text{м}^2$ ;  $(dw/dn)$  — градиент скорости по нормали к поверхности;  $\tau$  — время,  $\text{с}$ .

Если жидкость движется в трубопроводе диаметром  $d$ , то макроскопически каждая из этих сил может быть записана таким образом:

сила инерции  $I = m(dw/d\tau) \approx [\rho(\Delta l)^3(\Delta l/\Delta \tau)] \sim \rho w^2 d^2$ ;

массовая сила  $G = mg \approx \rho(\Delta l)^3 g \sim \rho w^2 d^2$ ;

сила давления  $P = \Delta P \cdot df \approx \Delta P(\Delta l)^2 \sim \Delta P d^2$ ;

сила трения  $T = -\mu(dw/dn)df \approx \mu[(\Delta l/\Delta \tau)/\Delta r](\Delta l)^2 \sim \mu wd$ .

Соотношения между этими силами называются критериями подобия. Они названы в честь выдающихся ученых.

Соотношение между силой инерции и силой трения — это критерий Рейнольдса (Re):

$$\text{Re} = (I/T) = (\rho w^2 d^2 / \mu wd) = (\rho wd / \mu) = (wd / \nu),$$

где  $\rho$  — плотность,  $\text{кг/м}^3$ ;  $w$  — скорость,  $\text{м/с}$ ;  $d$  — диаметр,  $\text{м}$ ;  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости,  $\text{Па}\cdot\text{с}$ ;  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Критерий Рейнольдса — кинематический критерий, отражающий влияние сил трения на движение жидкости и отношение инерционных сил к силам трения в подобных потоках.

Соотношение между силой инерции и массовой силой — это критерий Фруда (Fr):

$$\text{Fr} = (I/G) = (\rho w^2 d^2 / \rho g d^3) = (w^2 / gd).$$

Критерий Фруда — гравитационный критерий, отражающий влияние сил тяжести (собственного веса) на движение жидкости и являющийся мерой отношения силы инерции к силе тяжести в подобных потоках.

Соотношение между силой давления и силой инерции — это критерий Эйлера (Eu):

$$Eu = (\Delta P d^2 / \rho w^2 d^2) = (\Delta P / \rho w^2),$$

где  $\Delta P$  — разность давлений (потеря давления, затраченного на преодоление гидравлического сопротивления), Па.

Критерий Эйлера — критерий гидравлического сопротивления, отражающий влияние перепада гидростатического давления на движение жидкости и отношение изменения силы гидростатического давления к силе инерции в подобных потоках.

Уравнение Навье—Стокса для оси  $Z$ — $Z$  можно сравнить с соотношениями между силами и критериями подобия:

$$(\rho dw_z/dt) + \rho g + (\partial P/\partial z) - \mu \nabla^2 w_z = 0; \quad (1.3)$$

$$f(I, G, P) = 0; \quad (1.4)$$

$$\varphi(Re, Fr, Eu) = 0. \quad (1.5)$$

Каждое из этих соотношений описывает движение жидкости. Уравнение (1.5) является критериальным соотношением, которое отличается от дифференциального (1.3) прежде всего тем, что представляет собой совокупность алгебраических соотношений между величинами, характеризующими поток жидкости.

Необходимо подчеркнуть, что каждая из этих величин (скорость, размер, плотность и т. д.) может быть измерена. Это создает определенные преимущества при решении практических задач. Вследствие общности записи каждого из соотношений (1.3) — (1.5) и независимости их решений можно утверждать, что наличие одинаковых численных ответов при решении задачи о движении жидкости в двух и более потоках указывает на подобие течения. Применительно к соотношению (1.5) это относится к каждому члену и более полно показано в теоремах подобия, которые формулируются следующим образом.

*Первая теорема подобия:* подобные явления характеризуются одинаковыми, численно равными критериями подобия.

*Вторая теорема подобия:* любая зависимость между переменными, характеризующая какое-либо явление, может быть представлена в виде зависимости между критериями подобия (критериальное соотношение).

*Третья теорема подобия:* подобны те явления, у которых условия однозначности подобны, а определяющие критерии равны.

При характеристике подобных потоков (процессов, аппаратов) наряду с основными критериями подобия используются так называемые производные критерии подобия.

*Производные критерии подобия.* В ряде случаев бывает трудно или даже невозможно измерить некоторые величины, входящие в тот или иной критерий подобия. Чтобы преодолеть эту трудность, соответствующую величину исключают путем сочетания двух или большего числа критериев и получения сложных или производных критериев подобия, составленных из основных. Так, если сложно определить скорость, то можно исключить величину скорости путем следующего преобразования:

$$(Re^2/Fr) = [(w^2 \rho^2 l^2 / \mu^2) / (w^2 / g l)] = [(l^3 \rho^2 g) / \mu^2] = [(l^3 g) / \nu^2] = Ga,$$

где  $l$  — характерный геометрический размер. Преобразованный критерий, т. е. производный от критерия Рейнольдса и критерия Фруда, называется критерием Галилея ( $Ga$ ). На основе критерия Галилея получены критерий Архимеда ( $Ar$ ) и критерий Грасгофа ( $Gr$ ).

Учет движущей силы, основанный на разности в плотности, выраженной в относительных единицах, называется критерием Архимеда:

$$Ar = (l^3 \rho^2 g / \mu^2) (\Delta \rho / \rho) = (l^3 / \nu^2) \cdot g \cdot (\Delta \rho / \rho),$$

где  $\nu = (\mu / \rho)$ .

Критерий Архимеда широко используется при расчете процессов разделения гетерогенных систем, в том числе в гравитационном и центробежном полях.

Умножение критерия Галилея на  $(\beta \cdot \Delta t)$  дает выражение для критерия Грасгофа:

$$Gr = (l^3 \rho^2 g / \mu^2) \cdot \beta \Delta t = (l^3 g / \nu^2) \cdot \beta \cdot \Delta t,$$

где  $\beta$  — коэффициент объемного расширения жидкости,  $1/K$ ;  $\Delta t$  — разность температур, которой определяется разность плотностей жидкости,  $K$ ;  $l$  — характерный геометрический размер, м. Критерий Грасгофа характеризует движущую силу конвекции жидкости, нагретой до разной температуры, пропорциональную разности температур  $\Delta t$ .

## 1.5. Разделение гетерогенных систем в гравитационном, центробежном и электрическом полях

*Характеристика неоднородных систем.* Неоднородными или гетерогенными называют системы, состоящие из нескольких фаз. В простейшем случае неоднородные системы имеют две фазы: сплошную

(внешнюю) и дисперсную (внутреннюю). Благодаря наличию поверхности раздела фаз неоднородные системы могут быть разделены на отдельные фазы.

Различают следующие бинарные неоднородные системы: суспензии, эмульсии, пены, пыли, дымы и туманы.

Суспензии — гетерогенные системы, состоящие из жидкости и взвешенных в ней твердых частиц. В зависимости от размеров твердых частиц (в мкм) суспензии условно делятся на грубые (более 100), тонкие (0,5...100) и мути (0,1...0,5).

Эмульсии — это системы, состоящие из жидкости и распределенных в ней каплей другой жидкости, не смешивающейся с первой.

Пены — это системы, состоящие из жидкости и распределенных в ней пузырьков газа, по свойствам близкие к эмульсиям.

Пыли и дымы — это системы, состоящие из газа и распределенных в нем частиц твердого вещества. При образовании в газе дисперсной фазы из частиц жидкости размером (0,3...5 мкм) возникают системы, называемые туманами. Пыли, дымы и туманы представляют собой аэродисперсные системы, или аэрозоли.

В основе методов разделения лежат два принципа: 1) выделение дисперсной фазы из жидкой (газообразной) под действием гравитационного, центробежного и электрического полей; 2) удержание дисперсной фазы пористой перегородкой, при этом жидкая (газообразная) среда свободно проходит через отверстия перегородки и поры осадка, образуемого дисперсной фазой.

*Материальный баланс процесса разделения.* Пусть имеем:  $G_{\text{см}}$ ,  $G_{\text{осв}}$ ,  $G_{\text{ос}}$  — масса исходной смеси, осветленной жидкости и получаемого осадка, кг;  $\bar{x}_{\text{см}}$ ,  $\bar{x}_{\text{осв}}$ ,  $\bar{x}_{\text{ос}}$  — содержание твердой фазы в исходной смеси, осветленной жидкости и осадке, массовые доли. При отсутствии потерь вещества в процессе разделения уравнения материального баланса имеют вид:

$$\text{по общему количеству веществ } G_{\text{см}} = G_{\text{осв}} + G_{\text{ос}}; \quad (1.6)$$

$$\text{по дисперсной фазе } G_{\text{см}} \bar{x}_{\text{см}} = G_{\text{осв}} \bar{x}_{\text{осв}} + G_{\text{ос}} \bar{x}_{\text{ос}}. \quad (1.7)$$

Совместное решение уравнений (1.6) и (1.7) позволяет определить массу осветленной жидкости и массу осадка в зависимости от заданного содержания твердой фазы в осадке и осветленной жидкости:

$$G_{\text{осв}} = G_{\text{см}} (\bar{x}_{\text{ос}} - \bar{x}_{\text{см}}) / (\bar{x}_{\text{ос}} - \bar{x}_{\text{осв}});$$

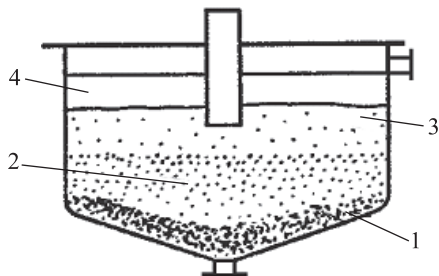
$$G_{\text{ос}} = G_{\text{см}} (\bar{x}_{\text{см}} - \bar{x}_{\text{осв}}) / (\bar{x}_{\text{ос}} - \bar{x}_{\text{осв}}).$$

*Разделение неоднородных систем осаждением.* Осаждение — это процесс разделения, при котором дисперсные частицы отделяются от сплошной фазы под действием гравитационного, центробежного и электрического полей (рис. 1.2). Для разделения неоднородных систем под действием силы тяжести используют отстойные аппараты.

При ламинарном режиме осаждения скорость осаждения шарообразной дисперсной частицы рассчитывается по формуле Стокса:

$$w_{\text{ос}} = g d^2 (\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{с}} / 18 \mu_{\text{с}}),$$

где  $d$  — диаметр частицы, м;  $\rho_{\text{т}}$ ,  $\rho_{\text{с}}$  — плотность частицы и среды соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_{\text{с}}$  — динамический коэффициент вязкости среды, Па·с;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.



**Рис. 1.2.** Схема процесса осаждения: 1 — слой осадка (шлама); 2 — зона сгущенной суспензии; 3 — зона свободного осаждения; 4 — осветленная жидкость

Разработан также обобщенный метод определения скорости осаждения частиц различной формы при любом режиме разделения неоднородных систем.

Поверхность отстойника  $F$ , необходимая для обеспечения заданной производительности, вычисляется по следующему соотношению:

$$F = V/u,$$

где  $V$  — объемный расход суспензии (эмульсии), м<sup>3</sup>/с;  $u$  — скорость разделения гетерогенной системы, м/с. Обычно  $u = 0,5 w_{\text{ос}}$ , где  $w_{\text{ос}}$  — скорость осаждения, м/с.

Для увеличения скорости разделения гетерогенных систем используются отстойные центрифуги, в которых движущей силой является центробежная сила. Лучшие условия разделения суспензии (эмульсии) в центрифуге связывают с большей величиной движущей силы и относительно меньшим влиянием встречного потока жидкости, омывающего частицу. В центрифугах удается разделить системы, которые в поле земного притяжения сохраняются годами.

Разделяющую способность центрифуги оценивают по фактору разделения  $K_p$ :

$$K_p = w^2 R / g = v^2 / g R, \quad (1.8)$$

где  $w$  — угловая скорость, рад/с;  $R$  — радиус, м;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $v$  — окружная скорость, м/с.

Время, необходимое для перемещения частицы диаметром  $d$  в центрифуге от  $R_1$  до  $R_2$ , равно:

$$\tau = [18\mu/d^2(\rho_t - \rho_c)w^2]\ln(R_2/R_1),$$

где  $R_1$  — радиус внутреннего слоя жидкости, м;  $R_2$  — внутренний радиус барабана центрифуги, м.

Скорость движения гетерогенной системы  $u = L/\tau$ , тогда производительность отстойной центрифуги

$$V = (\pi/4)(D_2^2 - D_1^2) \cdot u = (\pi/4)(D_2^2 - D_1^2)(L/\tau) \quad (1.9)$$

(где  $D_2$  — внутренний диаметр барабана, м;  $D_1$  — диаметр внутреннего слоя жидкости, м;  $L$  — длина барабана, м) равна объему активной зоны, деленному на время.

*Разделение гетерогенных систем в электрическом поле.* Наиболее часто электрическое поле применяют для очистки газов от пыли. Разделение жидких неоднородных систем под действием электрического поля встречается довольно редко. Для разделения тонких суспензий применяется, например, электрофорез, т. е. перенос твердых частиц к одному из электродов (к катоду или аноду в зависимости от знака заряда) под действием электрического поля. Часто электрофорез используют для удаления из раствора выделяющейся твердой фазы субмикронных размеров. Заряд частиц определяется их способностью к адсорбции катионов или анионов, присутствующих в растворе.

Для случая электрофореза твердой сферической частицы при ламинарном режиме имеем: сила сопротивления  $R = 3\pi\mu wd$ ; электрическая сила  $G = qE$ ; из условия  $R = G$  следует  $3\pi\mu wd = qE$ , откуда скорость осаждения

$$w_{oc} = qE/3\pi\mu d,$$

где  $q$  — заряд частицы, Кл;  $E$  — напряженность электрического поля, В/м;  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости, Па·с;  $d$  — диаметр частицы, м.

Различают катафорез (частица притягивается к катоду) и анафорез (частица притягивается к аноду).

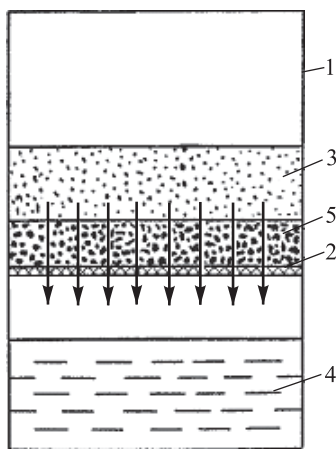
Использование электрического поля для очистки газов от аэрозолей обеспечивает высокую степень очистки, большую производительность и относительно низкую стоимость.

## 1.6. Фильтрование. Промывка осадков

*Понятие о процессе фильтрования.* Фильтрование — это процесс разделения гетерогенных систем при помощи пористых перегородок, которые задерживают твердую фазу и пропускают жидкую (газообразную) (рис. 1.3).

Процессы фильтрования и фильтры классифицируются по следующим признакам:

- по движущей силе (движущей силой фильтрования является разность давлений по обе стороны фильтровальной перегородки, а также давление столба жидкости над пористой перегородкой);
- по механизму фильтрования (с образованием осадка на поверхности фильтрующей жидкости или внутри перегородки);
- по виду процесса (разделение суспензий; сгущение суспензий; осветление, т. е. фильтрование жидкостей с незначительным содержанием твердой фазы);
- по целенаправленности процесса (получение либо чистого осадка, либо чистого фильтрата, либо чистого осадка и чистого фильтрата одновременно);
- по взаимным направлениям фильтрата и действия силы тяжести (которые могут совпадать, быть противоположными или перпендикулярными);
- по принципу действия (непрерывное и периодическое фильтрование);



**Рис. 1.3.** Схема процесса фильтрования: 1 — фильтр; 2 — фильтровальная перегородка; 3 — суспензия; 4 — фильтрат; 5 — осадок

- по условиям проведения процесса (при постоянном перепаде давлений ( $\Delta p = \text{const}$ ); с постоянной скоростью ( $w = \text{const}$ ); с переменными скоростью процесса и перепадом давлений ( $w \neq \text{const}$ ,  $\Delta p \neq \text{const}$ ));
- по природе осадка (с образованием сжимаемого или несжимаемого осадка);
- по конструктивным признакам фильтра (с вращающимся барабаном, с движущейся лентой, плиточно-рамный пресс-фильтр и др.).

*Фильтровальные перегородки.* Основным элементом фильтра является пористая перегородка. От ее правильного выбора во многом зависит производительность аппарата и чистота получаемого фильтрата. Перегородка должна иметь поры по возможности большого размера, что уменьшает гидравлическое сопротивление фильтра, однако размер пор не должен превышать некоторого значения, обеспечивающего хорошее удержание перегородкой твердых частиц суспензии и получение фильтрата требуемой чистоты.

В настоящее время известно много фильтровальных перегородок. По принципу действия различают перегородки поверхностные (удерживают осадок на поверхности) и глубинные (удерживают осадок внутри пор).

В качестве материалов перегородок используют металлы (сталь, никель, медь и т. д.) в виде сетки, решеток, прессованных из порошка листов, цилиндров и других изделий; стекло кварца, оксиды алюминия; тканые и прессованные материалы.

Эффективность фильтрующей центрифуги определяется фактором разделения

$$K_p = F_{ц}/G = (\omega^2 R_2/g) = v^2/gR_2,$$

где  $G$  — сила тяжести, Н;  $g$  — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>. Чем больше значение  $K_p$ , тем лучшей фильтрующей способностью обладает центрифуга. При этом увеличение скорости вращения барабана центрифуги значительно больше влияет на возрастание  $F_{ц}$ , чем увеличение диаметра барабана центрифуги. Это следует из соотношения

$$F_{ц} \approx (GRn^2/900),$$

где  $R$  — радиус барабана центрифуги, м;  $n$  — скорость вращения барабана центрифуги, об./с.

*Очистка газов фильтрованием.* Очистку газов осуществляют совмещением фильтрования газа с улавливанием пыли на электростатических диэлектрических фильтровальных перегородках. В качестве фильтров используют обычно рукавные фильтры периодического действия. По мере накопления пыли в рукаве фильтра подачу газа прекра-

щают, а рукав либо очищают встряхиванием, либо заменяют. Пыль на ткани удерживается как механически, так и за счет электрической силы между зарядом частицы и зарядом ткани, который возникает из-за трения газа при прохождении через поры. В зависимости от свойств ткани, скорости движения газа и его состояния (влажности, температуры и т.д.) на отдельных участках ткани разность потенциалов достигает нескольких киловольт. Соприкосновение запыленного газа с тканью сопровождается взаимодействием заряда пыли с зарядом ткани: частицы, имеющие одинаковый заряд с зарядом ткани, отталкиваются, разный — притягиваются. Таким образом, на степень очистки влияют свойства пылинок, природа материала, знак и величина заряда, свойства фильтровального материала.

В промышленности наибольшее распространение получили фильтры на основе перхлорвиниловой ткани и волокон. Более эффективная очистка газа от пыли достигается в тех случаях, когда знаки заряда пылинок и заряда фильтровальной перегородки совпадают.

Для очистки газа от пыли используют также фильтры с эмиссией электронов (электрофильтры). Электрофильтр представляет собой в простейшем случае металлическую трубу, по оси которой натянут центральный внутренний электрод (нить). Между нитью и трубой (наружный электрод) прикладывается напряжение до 100 кВ. Электроны, возникающие в электрофильтре в результате ударной ионизации молекул газа, увлекаются электрическим полем к наружному электроду. Движение электронов приводит к их захвату и удержанию твердой частицей (пылинкой) и перемещению заряженных частиц пыли электрическим полем к наружному (осадительному) электроду. Частицы пыли, достигшие поверхности трубы, оседают на ней. При отключении напряжения пыль сбрасывается из фильтра в пылесборник. Заряд частицы определяется следующим соотношением:

$$nq = \{1 + 2[(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)]\}(d^2/4)E,$$

где  $n$  — количество электронов;  $q$  — заряд электрона, Кл;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная,  $d$  — диаметр частицы, м;  $E$  — напряженность электрического поля, В/м.

Для частиц размером менее одного микрометра характерно удержание не более одного электрона.

КПД электрофильтра определяется соотношением

$$\eta = [(C_0 - C)/C_0] = 1 - \exp[(-2w_{oc}L)/(R_2w_r)], \quad (1.10)$$

где  $C_0$  — начальная концентрация пыли в газе, кг/м<sup>3</sup>;  $C$  — конечная концентрация пыли в газе, кг/м<sup>3</sup>;  $w_{oc}$  — скорость осаждения пыли, м/с;  $w_r$  — скорость газа в фильтре, м/с;  $L$  — длина фильтра (трубы), м;  $R_2$  — радиус фильтра, м.

Из соотношения (1.10) следует, что для достижения большего КПД фильтра необходимо иметь большую длину  $L$  трубы и ее малый радиус  $R_2$ , малую скорость потока газа  $w_r$  и возможно большую скорость движения частиц пыли  $w_{oc}$ . С уменьшением диаметра пылинки КПД электрофильтра резко падает.

## 1.7. Процессы переноса вещества

*Понятие о процессах переноса вещества.* Под процессами переноса вещества подразумеваются многочисленные технологические приемы, связанные с изменением концентрации вещества в объеме данной фазы или перераспределением его между различными фазами. Процессы переноса вещества, или массообменные процессы, широко распространены в различных отраслях промышленности, в том числе в производстве материалов для электроники. В качестве примеров можно привести следующие:

1) разделение смесей веществ с целью получения исходных веществ для синтеза полупроводниковых соединений:

смесь  $(Zn + Cd) \rightarrow Zn$  (примесь) +  $Cd$  (продукт);

смесь  $(S + Hg) \rightarrow Hg$  (примесь) +  $S$  (продукт);  $Cd + S \xrightarrow{\text{синтез}} CdS$ ;

2) очистка исходных реагентов для получения кремния полупроводниковой чистоты:

смесь  $(SiH_4 + Si(OC_2H_5)_4) \rightarrow Si(OC_2H_5)_4$  (примесь) +  $SiH_4$  (продукт)  $\rightarrow Si$ .

Массообменные процессы связаны прежде всего с пространственным перемещением веществ в твердой, жидкой, газообразной средах, а также перераспределением их между соприкасающимися фазами с соответствующим изменением концентрации в каждой фазе.

Перемещение вещества внутри фазы может происходить либо в результате молекулярной диффузии (наиболее характерно для твердой фазы), либо конвекцией (свойственно для текучих сред: жидкостей и газов).

В газах и жидкостях молекулярная диффузия также имеет место, но перенос вещества за счет конвекции — более быстрый процесс.

Особенностью процессов массообмена является перенос интересующего вещества из одной фазы в другую. Наиболее широко распространен перенос вещества между газовой и жидкой фазами; газовой и твердой фазами; твердой и жидкой, а также между двумя жидкими фазами. Этот перенос вещества реализуется в следующих производственных процессах: ректификации, абсорбции, экстракции, адсорбции, сушке, кристаллизации и т. д.

Относительное движение фаз в массообменных аппаратах можно представить в качестве идеализированной схемы, которая имеет два предельных режима: поршневой (идеального вытеснения) и идеального смешения. В первом случае текучая среда проходит через весь аппарат, как твердое тело. Если в поток среды ввести краситель за время  $\tau = 0$ , то время пребывания всех частиц в аппарате останется тем же, что и время частиц текучей среды. Оно определяется отношением объема красителя к объему аппарата. Если во втором случае в поток среды, проходящей через аппарат, ввести импульсный краситель за время  $\Delta t \rightarrow 0$ , то он мгновенно распространится по всему объему. После этого на выходе из аппарата его концентрация будет убывать экспоненциально.

Все реальные аппараты имеют течение среды в них, промежуточное между режимами идеального смешения и идеального вытеснения. Если ввести краситель за время  $\tau = 0$ , то на выходе он появится спустя некоторое время  $t$ , затем концентрация его будет изменяться по кривой, имеющей максимум. В зависимости от условий поставленной задачи реальные аппараты имеют режим течения, близкий либо к поршневому (колонные абсорберы), либо к идеальному смешению (смесительные камеры ящичных экстракторов).

Распространение вещества внутри фазы и переход его из одной фазы в другую напоминает процессы переноса тепла. По аналогии с процессами переноса тепла принимают, что количество переносимого вещества пропорционально движущей силе процесса (фактор интенсивности) и поверхности контакта раздела фаз (фактор экстенсивности). Движущая сила процесса выражается в виде разности концентраций  $\Delta C$  или разности давлений  $\Delta p$ .

*Массоперенос в однофазной системе.* В изотропном твердом теле перенос вещества осуществляется молекулярной диффузией, которая описывается первым законом Фика. Этот закон гласит, что масса вещества  $dM$ , продиффундировавшего за время  $dt$  через элементарную поверхность  $dF$ , нормальную к направлению диффузии, пропорциональна градиенту концентрации  $dC/dn$  этого вещества:

$$dM = -D dF d\tau (dC/dn), \text{ или } M = -DF\tau (dC/dn), \quad (1.11)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

По своей структуре закон Фика аналогичен закону Фурье, описывающему передачу тепла теплопроводностью. Из выражения (1.11) следует, что удельный поток вещества, переносимый молекулярной диффузией через единицу поверхности ( $F = 1$ ) в единицу времени ( $\tau = 1$ ), или скорость молекулярной диффузии, составляет

$$q_m = M/F\tau = -D(dC/dn). \quad (1.12)$$

Согласно (1.12) коэффициент диффузии выражается так:

$$D = -Mdn/F\tau dC.$$

Коэффициент диффузии показывает, какая масса вещества диффундирует в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации, равном единице. Знак «минус» указывает на то, что молекулярная диффузия проходит всегда в направлении уменьшения концентрации распределяемого компонента. Коэффициент диффузии является аналогом коэффициента температуропроводности  $a$ .

Молекулярная диффузия обычно сопровождается конвективным переносом вещества. Суммарный процесс переноса вещества, состоящий из конвективного переноса и молекулярной диффузии, называют конвективным массообменом, или конвективной диффузией (по аналогии с конвективным теплообменом). Он характеризуется соотношением

$$\begin{aligned} dC/d\tau + (dC/dx)w_x + (dC/dy)w_y + (dC/dz)w_z = \\ = D[(d^2C/dx^2) + (d^2C/dy^2) + (d^2C/dz^2)], \end{aligned} \quad (1.13)$$

или в более краткой записи

$$dC/d\tau + w \text{grad} C = D \nabla^2 C,$$

где  $C$  — концентрация, кг/м<sup>3</sup>;  $\tau$  — время, с;  $w$  — скорость потока, м/с;  $D$  — коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с,  $\nabla$  — оператор Лапласа.

Уравнение (1.13) выражает закон распределения концентрации данного компонента в стационарно движущейся среде при неустановившемся процессе массообмена и по своей структуре аналогично уравнению конвективного теплообмена (уравнению Фурье–Кирхгофа).

Для случая установившегося массообмена ( $dC/d\tau = 0$ ) уравнение (1.13) принимает вид

$$\begin{aligned} (dC/dx)w_x + (dC/dy)w_y + (dC/dz)w_z = \\ = D[(d^2C/dx^2) + (d^2C/dy^2) + (d^2C/dz^2)]. \end{aligned}$$

Для случая массообмена в твердой среде  $w_x = w_y = w_z = 0$ , и конвективная составляющая в левой части (1.13) равна нулю, а уравнение обращается в дифференциальное уравнение молекулярной диффузии:

$$(dC/d\tau) = D[(d^2C/dx^2) + (d^2C/dy^2) + (d^2C/dz^2)] = D \nabla^2 C, \quad (1.14)$$

которое носит название второго закона Фика. Уравнение (1.14) используется при решении конкретных задач распространения вещества в твердом теле, например при формировании соответствующих профилей концентрации бора в слое кремния с целью создания  $p$ – $n$ -переходов.

*Равновесие при массопередаче.* В основе равновесия лежит правило фаз Гиббса:

$$\Phi + C = K + 2,$$

где  $\Phi$  — число фаз;  $C$  — число степеней свободы;  $K$  — число компонентов системы. Например, в случае абсорбции система состоит из двух фаз (жидкой —  $\Phi_x$  и газовой —  $\Phi_y$ ) и трех компонентов (распределяемого между фазами вещества и двух веществ-носителей). Согласно правилу фаз система имеет три степени свободы, или три независимые переменные (давление, температуру, концентрацию):  $C = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - 2 = 3$ .

Следовательно, при данных температуре и давлении ( $t = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ ) некоторой концентрации в одной фазе будет соответствовать строго определенная концентрация вещества в другой фазе (равновесная концентрация):  $m = y^*/x$ , где  $m$  — коэффициент распределения,  $y^*$  — равновесная концентрация в фазе  $\Phi_y$  (например, концентрация аммиака в воде). Линия равновесия описывается соотношением  $y^* = f(x)$ , или  $x^* = f_1(y)$ .

*Материальный баланс и рабочая линия.* При осуществлении процессов массопередачи концентрации распределяемого вещества в контактирующих фазах не достигают равновесных значений. Это так называемые рабочие концентрации, а графическая зависимость между ними  $y = f(x)$  называется рабочей линией процесса. Уравнение рабочей линии процесса обычно получают из материального баланса процесса.

Рассмотрим массообменный процесс, в котором массопередача осуществляется при противоточном движении фаз ( $\Phi_y \leftrightarrow \Phi_x$ ): смесь воздуха и аммиака  $G$  взаимодействует с водой  $L$ . Баланс по потокам фаз:

$$G_H + L_H = G_K + L_K;$$

материальный баланс по распределяемому компоненту:

$$G_H y_H + L_H x_H = G_K y_K + L_K x_K,$$

где  $G_H$ ,  $G_K$  и  $L_H$ ,  $L_K$  — расходы газовой и жидкой фаз в начале и конце процесса соответственно;  $y_H$ ,  $y_K$  и  $x_H$ ,  $x_K$  — начальные и конечные концентрации аммиака в газе и воде соответственно. Для произвольного сечения массообменного аппарата можно записать аналогичные выражения:

$$G_H + L = G_K + L_K \quad \text{и} \quad G_K y_K + L x = G y + L_H x_H,$$

откуда

$$y = (L/G)x + (G_K y_K - L_H x_H)/G.$$

Последнее соотношение является рабочей линией и выражает связь между рабочими концентрациями распределяемого компонента ( $y$  и  $x$ ) для произвольного сечения аппарата.

При малом изменении расхода фаз по высоте аппарата (что соответствует малой концентрации аммиака в воздухе — менее 3–5%) с достаточной для практики точностью уравнение рабочей линии можно записать в более простом виде:

$$y = (L/G)x + y_k - (L/G)x_n,$$

которое представляет собой прямую, проходящую через точку  $x_n, y_n$  с угловым коэффициентом  $L/G$  в системе координат ( $y — x$ ).

По взаимному положению линии равновесия  $y^* = f(x)$  и рабочей линии в системе координат  $y — x$  можно судить о направлении процесса массопереноса: если рабочая линия расположена выше линии равновесия (процесс абсорбции), то вещество переходит из газовой фазы в жидкую:  $\Phi_y \rightarrow \Phi_x$  (концентрация в фазе  $\Phi_y$  выше равновесной); если рабочая линия расположена ниже линии равновесия (процесс ректификации), то вещество переходит из жидкой фазы в газовую  $\Phi_x \rightarrow \Phi_y$  (концентрация в фазе  $\Phi_y$  ниже равновесной).

Построением ступенек между рабочей линией и линией равновесия в пределах изменения  $y_n$  и  $y_k$  можно определить количество контактов взаимодействующих фаз (количество стадий, секций, теоретических тарелок). По взаимному расположению рабочей линии и линии равновесия можно судить об эффективности процесса, так как расстояние между ними отождествляет величину движущей силы массопереноса.

*Межфазовый перенос вещества.* В процессе массопередачи имеет место перенос вещества не только из одной фазы в другую (массопередача), но и в каждой из взаимодействующих фаз (массоотдача). Если распределяемое вещество переходит из фазы  $\Phi_y$  в фазу  $\Phi_x$ , то уравнение массоотдачи, определяющее массу  $M$  вещества, переносимого в единицу времени в каждой из фаз (к границе фазы или в обратном направлении), выражается по фазе  $\Phi_y$ :

$$M = \beta_y F(y - y_{гр})$$

и по фазе  $\Phi_x$ :

$$M = \beta_x F(x_{гр} - x).$$

В этих уравнениях разности концентраций  $(y - y_{гр})$  и  $(x_{гр} - x)$  представляют собой движущую силу процесса массоотдачи соответственно в фазах  $\Phi_y$  и  $\Phi_x$ ;  $y$  и  $x$  — средние концентрации в основной массе (ядре) каждой из фаз;  $y_{гр}$  и  $x_{гр}$  — концентрации у границы соответствующей фазы;  $\beta_y$  и  $\beta_x$  — коэффициенты массоотдачи в фазах  $\Phi_y$  и  $\Phi_x$ ;  $F$  — поверхность раздела фаз  $\Phi_y$  и  $\Phi_x$ .

Коэффициенты массоотдачи ( $\beta_y$  или  $\beta_x$ ) показывают, какая масса вещества переходит от поверхности раздела фаз в ядро фазы (или в

обратном направлении) через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе массопередачи, равной единице.

Сложность расчета процесса массопереноса состоит в том, что практически невозможно измерить концентрации фаз непосредственно у границы их раздела ( $y_{гр}$  и  $x_{гр}$ ). Учитывая это, уравнение массопередачи, определяющее массу  $M$  вещества, переносимого из одной фазы в другую в единицу времени, выражают:

$$M = K_y F (y - y^*) \text{ или } M = K_x F (x^* - x),$$

где  $y^*$  и  $x^*$  — равновесные концентрации в данной фазе, соответствующие концентрациям распределяемого вещества в основной массе (ядре) другой фазы;  $K_y$  и  $K_x$  — коэффициент массопередачи в фазах  $\Phi_y$  и  $\Phi_x$ .

Коэффициент массопередачи ( $K_y$  или  $K_x$ ) показывает, какая масса вещества переходит из одной фазы в другую в единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе массопередачи, равной единице. В уравнение массопередачи вводят величину средней движущей силы ( $\Delta y_{ср}$  и  $\Delta x_{ср}$ ), поскольку концентрации фаз изменяются при их движении вдоль поверхности раздела и соответственно изменяется движущая сила массопередачи. Тогда уравнение массопередачи принимает вид:

$$M = K_y \Delta y_{ср} \text{ или } M = K_x \Delta x_{ср}.$$

С помощью двух последних уравнений находят поверхность контакта фаз  $F$  и по ней рассчитывают основные размеры аппарата.

Если поверхность  $F$  трудно определить, то коэффициенты массоотдачи и массопередачи относят не к  $F$ , а к рабочему объему аппарата  $V$ , который связан с  $F$  зависимостью  $V = F/a$ , где  $a$  — удельная поверхность контакта фаз,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ . Подставляя в вышеприведенные уравнения массоотдачи и массопередачи величину  $F = aV$ , получают:

$$M = \beta_y a V (y - y_{гр}) = \beta_{yv} V (y - y_{гр});$$

$$M = \beta_x a V (x_{гр} - x) = \beta_{xv} V (x_{гр} - x);$$

$$M = K_y a V (y - y^*) = K_{yv} V (y - y^*);$$

$$M = K_x a V (x^* - x) = K_{xv} V (x^* - x).$$

Величины  $\beta_{yv} = \beta_y a$  и  $\beta_{xv} = \beta_x a$  называются объемными коэффициентами массоотдачи, а величины  $K_{yv} = K_y a$  и  $K_{xv} = K_x a$  — объемными коэффициентами массопередачи.

## 1.8. Движущая сила массопереноса. Методы ее расчета

*Расчет средней движущей силы процесса переноса вещества.* Движение потоков контактирующих фаз может происходить прямотоком, противотоком и перекрестным током. Независимо от взаимного направления фаз контакт их можно осуществить непрерывно или ступенчато. Примером аппаратов, в которых контакт фаз близок к непрерывному, являются насадочные колонны. При ступенчатом контакте фаз аппарат состоит из нескольких секций. К числу ступенчатых массообменных аппаратов можно отнести тарельчатую колонну.

Рассмотрим метод определения средней движущей силы процесса массопередачи. Пусть в аппарате непрерывного действия происходит перераспределение вещества между газовой  $\Phi_y$  и жидкой  $\Phi_x$  фазами. Каждая фаза при этом меняет соответственно концентрацию от  $y_n$  до  $y_k$  ( $y_n \rightarrow y_k$ ) и от  $x_n$  до  $x_k$  ( $x_n \rightarrow x_k$ ), а расход фаз соответственно  $G$  — газовой и  $L$  — жидкой. Фазы  $\Phi_y$  и  $\Phi_x$  перемещаются в аппарате навстречу друг другу, т. е. противотоком. Движущей силой процесса массопереноса является  $y = y - y^*$ , где  $y$  — текущая концентрация распределяемого вещества в газовой фазе, а  $y^*$  — равновесная концентрация. Величина  $y$  для каждого сечения аппарата может быть различна, поскольку  $y = \varphi(F)$ , где  $F$  — поверхность раздела фаз. Ее значения лежат между крайними значениями разностей  $y - y^*$  в начале и конце процесса. Начальная ( $y_n, x_n$ ) и конечная ( $y_k, x_k$ ) концентрации вещества в каждой фазе известны из условия задачи.

В результате перехода вещества из фазы  $\Phi_y$  в фазу  $\Phi_x$  на элементе поверхности раздела фаз  $dF$  концентрация вещества в фазе  $\Phi_y$  уменьшается на величину  $dy$ , а количество вещества, которое перейдет в фазу  $\Phi_x$ , будет

$$dM = -Gdy = K_y(y - y^*)dF, \quad (1.15)$$

где  $G$  — расход газовой фазы в единицу времени.

После преобразования и интегрирования (1.15) получим

$$\int_{y_k}^{y_n} [dy / (y - y^*)] = (K_y F / G). \quad (1.16)$$

Общее количество перешедшего из фазы  $\Phi_y$  в фазу  $\Phi_x$  вещества равно

$$M = G(y_n - y_k). \quad (1.17)$$

После подстановки значения  $G$  из (1.17) в (1.16) получим

$$M = K_y F (y_n - y_k) / \int_{y_k}^{y_n} [dy / (y - y^*)]. \quad (1.18)$$

Сопоставление (1.18) с уравнением массопередачи  $M = K_y F \Delta y_{cp}$  позволяет установить, что

$$\Delta y_{cp} = (y_n - y_k) / \int_{y_k}^{y_n} [dy / (y - y^*)]. \quad (1.19)$$

Аналогично можно записать, что

$$\Delta x_{cp} = (x_k - x_n) / \int_{x_n}^{x_k} [dx / (x^* - x)], \quad (1.20)$$

где  $x^*$  — равновесная концентрация вещества в фазе  $\Phi_x$ ;  $x$  — рабочая концентрация.

В случае, когда линия равновесия является прямой ( $y^* = mx$ ), средняя движущая сила определяется как средняя логарифмическая или средняя арифметическая величина из движущих сил массопередачи у концов аппарата:

$$\begin{aligned} \Delta y_{cp} &= [(y_n - y_n^*) - (y_k - y_k^*)] / \ln[(y_n - y_n^*) / (y_k - y_k^*)] = \\ &= (\Delta y_6 - \Delta y_m) / 2,3 \lg(\Delta y_6 / \Delta y_m). \end{aligned} \quad (1.21)$$

В уравнении (1.21) величина  $\Delta y_6$  обозначает движущую силу процесса массопередачи на том конце аппарата, где она больше, а величина  $\Delta y_m$  — на том конце аппарата, где она меньше. Аналогично для фазы  $\Phi_x$  имеем:

$$\begin{aligned} \Delta x_{cp} &= [(x_k^* - x_k) - (x_n^* - x_n)] / \ln[(x_k^* - x_k) / (x_n^* - x_n)] = \\ &= (\Delta x_6 - \Delta x_m) / 2,3 \lg(\Delta x_6 / \Delta x_m). \end{aligned} \quad (1.22)$$

При  $0,5 \leq (\Delta y_6 / \Delta y_m) \leq 2$  средняя движущая сила может быть рассчитана как средняя арифметическая величина:

$$\Delta y_{cp} = (\Delta y_6 + \Delta y_m) / 2 \quad (1.23)$$

и

$$\Delta x_{cp} = (\Delta x_6 + \Delta x_m) / 2. \quad (1.24)$$

*Средняя движущая сила и число единиц переноса.* Интеграл в знаменателе уравнений (1.19) и (1.20) называется числом единиц переноса (ЧЕП) и обозначается  $n_{oy}$  при расчете по фазе  $\Phi_y$ , либо  $n_{ox}$  — при расчете по фазе  $\Phi_x$ :

$$n_{oy} = \int_{y_k}^{y_n} [dy / (y - y^*)], \quad (1.25)$$

$$n_{ox} = \int_{x_n}^{x_k} [dx / (x^* - x)]. \quad (1.26)$$

Между числом единиц переноса и средней движущей силой имеется обратная пропорциональность, что следует из соотношений (1.19) и (1.20):

$$n_{oy} = (y_n - y_k) / \Delta y_{cp}; \quad (1.27)$$

$$n_{ox} = (x_k - x_n) / \Delta x_{cp}.$$

Из уравнений (1.26) и (1.27) следует: число единиц переноса характеризует изменение рабочей концентрации фазы, приходящееся на единицу средней движущей силы; одну единицу переноса можно рассматривать как участок массообменного аппарата, для которого изменение концентрации одной из фаз равно средней движущей силе на этом участке.

*Определение числа единиц переноса и высоты единицы переноса (ВЕП).* Вычисление ЧЕП по выражениям (1.25) и (1.26) осуществляют графически или с использованием ЭВМ, поскольку интегралы не берутся аналитически. Графическое интегрирование с целью вычисления ЧЕП по фазе  $\Phi_y$  сводится к следующему. Задаваясь рядом значений  $y$ , промежуточных между величинами  $y_n$  и  $y_k$ , строят кривую зависимости  $[1/(y - y^*)] = f(y)$ . Площадь под кривой между ординатами  $y_n$  и  $y_k$  и осью абсцисс соответствует величине интеграла

$$n_{oy} = \int_{y_k}^{y_n} [dy / (y - y^*)] = SM_1 M_2,$$

где  $M_1, M_2$  — масштабы величин по осям координат.

Пользуясь графиком зависимости  $[1/(x^* - x)] = \varphi(x)$ , можно вычислить величину  $n_{ox}$ .

Часто процессы массопереноса осуществляются в колонных аппаратах. Поэтому для определения высоты аппарата, кроме ЧЕП, важно знать ВЕП. Высота колонного аппарата  $H = \text{ЧЕП} \cdot \text{ВЕП}$ .

Пусть массопередача происходит из фазы  $\Phi_y$  в фазу  $\Phi_x$ . Масса вещества, перешедшая из фазы в фазу, определяется соотношением

$$M = G(y_n - y_k). \quad (1.28)$$

Величину  $M$  можно определить по уравнению

$$M = K_{yv} \Delta y_{cp} SH, \quad (1.29)$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения;  $H$  — высота аппарата. Приравняв правые части (1.28) и (1.29), получим

$$G(y_n - y_k) = K_{yv} \Delta y_{cp} SH,$$

откуда

$$H = (G/K_{yv}S)(y_n - y_k) / \Delta y_{cp}. \quad (1.30)$$

Первый сомножитель правой части уравнения (1.30)  $G/(K_{yv}S) = h_{oy}$  — ВЕП по фазе  $\Phi_y$ , выражается в метрах. ВЕП обратно пропорциональна объемному коэффициенту массопередачи  $K_{yv}$ , т. е. чем интенсивнее массопередача (больше  $K_{yv}$ ), тем меньше ВЕП. Аналогично  $L/(K_{xv}S) = h_{ox}$  — ВЕП по фазе  $\Phi_x$ . Значения ВЕП часто находят экспериментально. Применимость выражений для расчета ЧЕП ограничена эквимолекулярными двусторонними процессами, например ректификацией, а также условием, что рабочая линия прямая. Если эти условия не выполняются, то в общее выражение для ЧЕП необходимо подставить ЧЕП каждой из фаз, участвующих в процессе:  $(1/n_{oy}) = (1/n_y) + (1/n_x A)$  — по фазе  $\Phi_y$ ,  $(1/n_{ox}) = (1/n_x) + (A/n_y)$  — по фазе  $\Phi_x$ . В этих соотношениях  $n_y$ ,  $n_x$  — ЧЕП фаз  $\Phi_y$ ,  $\Phi_x$  соответственно;  $A = (L/mG)$  — фактор процесса массопередачи. Вычисление  $n_y$  и  $n_x$  обычно проводят графическим интегрированием или на ЭВМ.

*Расчет величины движущей силы процесса массопередачи по сопротивлению.* При расчете средней движущей силы необходимо учитывать специфику переноса вещества в приграничных слоях каждой фазы, в том числе природу взаимодействующих веществ, которая оказывает влияние на массопередачу. В случае хорошо растворимого в жидкости газа основное сопротивление оказывает пограничный слой газа. В случае плохо растворимого в жидкости газа основное сопротивление оказывает пограничный слой жидкости. Для упрощения расчетов можно пренебречь сопротивлением одной из фаз в случае пренебрежимо малой его величины во всем диапазоне изменения концентрации и подставлять в расчетное уравнение значения концентрации в глубине той фазы, которая имеет малое сопротивление. Определение средней движущей силы сводится к вычислению ее среднелогарифмической величины по крайним значениям концентрации. Соответственно запись уравнений для вычисления массы вещества, перешедшей из фазы  $\Phi_y$  в фазу  $\Phi_x$ , следующая:

для хорошо растворимого газа в жидкости:  $M = \beta_y \Delta y_{cp} F$ ,

для плохо растворимого газа в жидкости:  $M = \beta_x \Delta x_{cp} F$ .

Более общий метод расчета величины движущей силы используется в тех случаях, когда сопротивления каждой из контактирующих фаз соизмеримы. При этом используется общее уравнение массопередачи:

$$M = K \Delta_{cp} F, \quad (1.31)$$

$K$  — коэффициент массопередачи,  $\Delta_{cp}$  — среднемассовый напор.

При вычислении движущей силы процесса в единицах концентрации  $\Phi_y$ :

$$(1/K_y) = (1/\beta_y) + (m/\beta_x) + r;$$

в единицах фазы  $\Phi_x$ :

$$(1/K_x) = (1/\beta_y m) + (1/\beta_x) + r,$$

где  $r$  — сопротивление, оказываемое границей раздела фаз.

Часто полагают, что  $r = 0$ . Определив  $\beta_y$  и  $\beta_x$ , находят  $K_y$  по соотношению

$$(1/K_y) = [1/(y_n - y_k)] \int_{y_k}^{y_n} [dy / \beta_y(y)] + [1/(x_k - x_n)] \int_{x_n}^{x_k} [m(x) dx / \beta_x(x)].$$

Вычислять интегралы и определять среднюю величину движущей силы проще графически или с использованием ЭВМ. После вычисления средней движущей силы  $\Delta_{\text{ср}}$  можно, имея значение поверхности раздела фаз  $F$ , по уравнению (1.31) определить перенос массы вещества из одной фазы в другую.

## 1.9. Абсорбция

*Определение абсорбции.* Абсорбция — это массообменный процесс избирательного поглощения компонентов из газовых или паровых смесей жидкими поглотителями (абсорбентами). При физической абсорбции поглощаемый газ (абсорбтив) растворяется в жидкости, химически не взаимодействуя с ней. Если же абсорбтив образует с абсорбентом химическое соединение, то процесс называется хемосорбцией.

Физическая абсорбция в большинстве случаев обратима. На этом основано выделение поглощенного газа из раствора (десорбция). В промышленности абсорбция применяется для извлечения ценных компонентов из газовых смесей, для очистки газов от вредных примесей и др. Аппараты, в которых осуществляются абсорбционные процессы, называются абсорберами. Абсорбция протекает на поверхности раздела фаз, поэтому абсорберы должны иметь развитую поверхность соприкосновения между жидкостью и газом. По способу образования этой поверхности абсорберы делятся на поверхностные, пленочные, насадочные, барботажные, распыливающие, роторные центробежные [4, с. 442–443, 468–469].

*Равновесие при абсорбции.* Для данной системы газ–жидкость согласно правилу фаз ( $\Phi + \text{С} = \text{К} + 2$ ) переменными являются температура, давление и концентрация компонентов в обеих фазах. Обычно концентрация компонента в каждой из фаз связана коэффициентом распределения, следовательно, в состоянии равновесия, при постоянных температуре и общем давлении зависимость между парциальным давлением газа  $A$  (или его концентрацией) и составом жидкой фазы однозначна и выражается законом Генри: парциальное давление растворенного газа  $p_A$  пропорционально его мольной доле в растворе  $x_A$ :

$$p_A^* = E x_A \quad (1.32)$$

или растворимость газа  $A$  в жидкости при данной температуре пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью

$$x_A^* = (1/E) p_A, \quad (1.33)$$

где  $p_A^*$  — парциальное давление поглощаемого газа  $A$ , находящегося в равновесии с раствором, имеющим концентрацию  $x_A$  (в мол. долях);  $x_A^*$  — концентрация газа в растворе (в мол. долях), равновесном с газовой фазой, в которой парциальное давление поглощенного газа равно  $p_A$ ;  $E$  — коэффициент, или константа Генри.

Для идеальных растворов на диаграмме  $p$  —  $x$  зависимость равновесных концентраций от давления изображается прямой линией, выходящей из начала координат под некоторым углом наклона к оси абсцисс. Если  $y_A$  — мольная доля извлекаемого компонента  $A$  в газовой смеси и  $P$  — общее давление в системе, то по закону Дальтона  $p_A = P y_A$ . Подставив значение  $p_A$  в (1.32), получим  $y_A^* = (E/P) x_A$ . Следовательно, закон Генри может быть представлен в форме

$$y_A^* = m x_A, \quad (1.34)$$

где  $m = (E/P)$  — коэффициент распределения, или константа фазового равновесия.

Для практики удобно выражать состав не в мольных, а в относительных концентрациях. Введение таких переменных вносит некоторые изменения и в запись закона Генри. Обозначим  $\bar{Y}$  — количество распределяемого компонента (в кг) на 1 кг инертного газа-носителя (фаза  $\Phi_y$ );  $\bar{X}$  — количество поглощаемого компонента (в кг) на 1 кг поглотителя (фаза  $\Phi_x$ ). С учетом коэффициента  $m$  получим запись закона Генри (1.34) в других обозначениях:

$$[\bar{Y}^* / (\bar{Y}^* + M_A / M_B)] = m [\bar{X} / (\bar{X} + M_A / M_C)],$$

где  $M_A$  — мольная масса распределенного между фазами компонента  $A$ ;  $M_B$  — мольная масса второго компонента бинарной газовой смеси;  $M_C$  — мольная масса второго компонента бинарной жидкой смеси.

Преобразование предпринято с целью непосредственного выражения массового количества распределяемого компонента, что в ряде случаев создает некоторые упрощения в расчетах. Распределяемое вещество всегда переходит из фазы, в которой его содержание выше равновесного, в фазу, в которой концентрация этого вещества ниже равновесной. В процессе абсорбции поглощаемый газ переходит из газовой фазы  $\Phi_y$  в жидкую  $\Phi_x$ . При десорбции имеет место обратный процесс.

*Расчет абсорбции.* Расчет процесса абсорбции включает определение количества поглотителя, получаемого из материального балан-

са, и собственно расчет абсорбера. Рассмотрим процесс абсорбции, в котором газовая смесь и поглотитель движутся навстречу друг другу, т. е. противотоком. Уравнение материального баланса процесса абсорбции по распределяемому веществу имеет следующий вид:

$$G_{\text{н}} \bar{Y}_{\text{н}} + L_{\text{н}} \bar{X}_{\text{н}} = G_{\text{к}} \bar{Y}_{\text{к}} + L_{\text{к}} \bar{X}_{\text{к}}. \quad (1.35)$$

Для любого сечения абсорбера это уравнение запишется:

$$G_{\text{к}} \bar{Y}_{\text{к}} + L \bar{X} = G \bar{Y} + L_{\text{н}} \bar{X}_{\text{н}}, \quad (1.36)$$

где  $G_{\text{н}}$ ,  $G_{\text{к}}$ ,  $L_{\text{н}}$ ,  $L_{\text{к}}$  — начальные и конечные массовые расходы газовой и жидкой фазы соответственно, кг/с;  $\bar{Y}_{\text{н}}$ ,  $\bar{Y}_{\text{к}}$ ,  $\bar{X}_{\text{н}}$ ,  $\bar{X}_{\text{к}}$  — начальные и конечные относительные массовые концентрации газовой и жидкой фаз соответственно (килограмм поглощаемого компонента на килограмм абсорбента).

Полагая  $G_{\text{н}} = G_{\text{к}} = G = \text{const}$ ;  $L_{\text{н}} = L_{\text{к}} = L = \text{const}$  и решая уравнение (1.36) относительно  $\bar{Y}$ , получаем

$$\bar{Y} = (L/G) \bar{X} + \bar{Y}_{\text{к}} - (L/G) \bar{X}_{\text{н}}. \quad (1.37)$$

Соотношение (1.37) является уравнением рабочей линии процесса абсорбции, представляющей собой прямую, проходящую через точку с координатами  $\bar{X}_{\text{к}}$ ,  $\bar{Y}_{\text{к}}$  и с угловым коэффициентом  $L/G$  в координатах  $\bar{Y} — \bar{X}$ . Уравнение (1.37) связывает изменение рабочей концентрации поглощаемого компонента в каждой из контактирующих фаз. Отношение  $L/G$  есть степень орошения. В реальных абсорберах степень орошения

$$(L/G) = k(L/G)_{\text{min}},$$

где  $k$  — коэффициент избытка орошения, обычно равный 1...3. Имея линию равновесия  $\bar{Y}^* = f(\bar{X})$  и рабочую линию в системе координат  $\bar{Y} — \bar{X}$ , можно по известной методике определить число ступеней изменения концентраций поглощаемого компонента (теоретических тарелок) в газовой и жидкой фазах в процессе абсорбции.

Необходимая поверхность контакта фаз выбирается исходя из основного уравнения массопередачи: в случае расчета по жидкой фазе  $M = K_{\text{ж}} \Delta x_{\text{ср}} F$ ; в случае расчета по газовой фазе  $M = K_{\text{г}} \Delta y_{\text{ср}} F$ .

Широкое применение получили насадочные абсорберы, представляющие собой колонные аппараты, наполненные насадкой. Газ с извлекаемым компонентом поступает снизу, а поглощающая компонент жидкость стекает по насадке сверху. При этом жидкость растекается по насадке, в результате чего создается развитая поверхность контакта фаз. Оба потока (газовый и жидкостной) движутся навстречу друг другу противотоком. Процедура расчета сводится к вычислению числа единиц переноса (ЧЕП) и высоты единицы переноса (ВЕП).

Произведение этих величин дает высоту рабочей части абсорбера:  $H = \text{ЧЕП} \cdot \text{ВЕП}$ . При расчете ВЕП надо учитывать скорость движения газа и специфику его взаимодействия с жидкостью.

В качестве примера рассмотрим схему расчета насадочного колонного абсорбера. Насадочные абсорберы могут работать в различных гидродинамических режимах. Пленочный режим имеет место при небольшой плотности орошения и малой скорости газа. Обе фазы (газовая и жидкая) текут навстречу друг другу, не задерживаясь; режим подвисяния наблюдается при увеличении скорости газа и характеризуется задержкой и торможением жидкости газовым потоком; спокойное течение жидкости по насадке нарушается, появляются волны, брызги и т. д. Все это повышает интенсивность массообмена.

Режим эмульгирования возникает при еще большей скорости газа. В результате наблюдается накопление жидкости в свободном объеме насадки из-за замедления ее стекания газовым потоком. С увеличением количества жидкости наблюдается стеснение газового потока, вплоть до инверсии, т. е. состояния, при котором жидкость занимает все сечение колонны, а газ «пробулькивает» через слой жидкости. Это состояние характеризуется образованием газожидкостной системы, похожей на пену или газожидкостную эмульсию, имеющую большую подвижность (хорошее перемешивание) и большую поверхность контакта. Эти факты облегчают перенос вещества между фазами. Поэтому режим эмульгирования является наиболее производительным. Однако его поддержание требует очень точного регулирования условий течения и физико-химических свойств контактирующих фаз.

Опасна инверсия фаз, так как нарушается устойчивая работа абсорбера, наблюдается дальнейшее увеличение скорости газа, приводящее к уносу жидкости газовым потоком. Начальное состояние инверсии определяется по точке захлебывания, рассчитываемой по эмпирическим формулам, например:

$$\lg[(w_3^2 \sigma \rho_{\Gamma} \mu_{\text{ж}}^{0,16}) / (g V_{\text{св}}^3 \rho_{\text{ж}})] = A - 1,75(L/G)^{0,25} (\rho_{\Gamma} / \rho_{\text{ж}})^{0,125}, \quad (1.38)$$

где  $w_3$  — фиктивная скорость газа в точке захлебывания, м/с;  $\sigma$  — удельная поверхность насадки  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;  $\rho_{\Gamma}$  и  $\rho_{\text{ж}}$  — плотность газа и жидкости,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\mu_{\text{ж}}$  — динамический коэффициент вязкости жидкости,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $L$  и  $G$  — массовые расходы жидкости и газа,  $\text{кг}/\text{с}$ ;  $A = 0,022$  для насадок из колец или спиралей.

Определенная по соотношению (1.38) скорость является предельной. Затем определяют рабочую скорость газа:  $w = (0,75-0,9)w_3$ . Для того чтобы насадка работала эффективно, она должна прежде всего обладать большой поверхностью в единице объема. Однако надо иметь в виду, что использование очень мелких насадочных тел ведет к увеличению сопротивления колонны. Так, для насадки из колец Ра-

шига принято, что диаметр кольца должен быть в 15–20 раз меньше диаметра абсорбера. Кроме того, насадка должна иметь хорошую смачиваемость жидкостью и обладать стойкостью к воздействию реактивов. Скорость газа и тип насадки определяют диаметр колонны, а вычисление ЧЕП и ВЕП — ее высоту.

## 1.10. Экстракция

*Понятие об экстракции.* Экстракция — это массообменный процесс, в результате которого происходит извлечение вещества из раствора или твердого тела с помощью избирательных растворителей (экстрагентов). В простейшем случае экстракция в системе жидкость–жидкость осуществляется при взаимодействии двух взаимно нерастворимых жидких фаз, между которыми распределяется экстрагируемое вещество. В системах, обладающих заметной взаимной растворимостью, процесс осуществим только тогда, когда наблюдается наличие гетерогенности.

Важной и неперменной особенностью экстракции является различие в плотностях взаимодействующих фаз, поскольку после контакта осуществляется их расслоение и далее разделение на экстракт — вторичный растворитель, насыщенный распределяемым веществом, и рафинат — первичный растворитель, потерявший некоторое количество распределяемого вещества. На экстракцию поступает сырец — первичный растворитель с исходной концентрацией распределяемого вещества и экстрагент — вторичный растворитель.

В дальнейшем полезный компонент извлекается из экстракта различными способами (кристаллизацией, отгонкой и т. д.). Этот процесс иногда называют регенерацией экстрагента. Экстракция является также диффузионным процессом. Экстракция широко распространена для разделения смесей веществ и очистки их от примесей, например:

водный раствор  $\text{GeCl}_4 + \text{AsCl}_3 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{CCl}_4} (\text{раствор } \text{GeCl}_4 \text{ в } \text{CCl}_4) + (\text{водный раствор } \text{AsCl}_3 + \text{HCl}).$

*Равновесие при экстракции.* Равновесие в системах жидкость–жидкость определяет предельные концентрации экстракта и рафината. Рассмотрим равновесие в случае использования нерастворимых жидкостей. Практически процессы экстракции проводятся с жидкими системами, состоящими минимально из трех компонентов ( $K = 3$ ) и двух жидких фаз ( $\Phi = 2$ ). Число степеней свободы такой системы  $C = 3$ . Следовательно, независимыми переменными являются температура, давление и концентрация одной из фаз. Влиянием давления можно пренебречь. Равновесие в этом случае характеризуют отношением равновесных концентраций распределяемого вещества в обеих фазах, или коэффициентом распределения:

$$m = y^*/x,$$

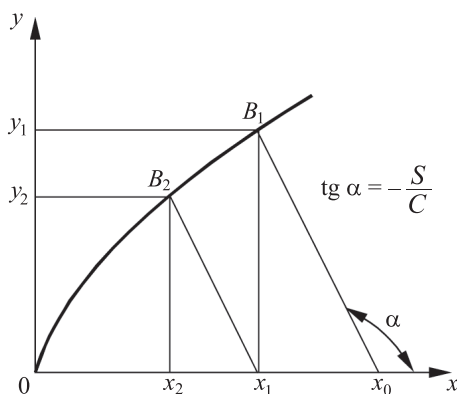
$y^*$  — равновесная концентрация компонента во вторичном растворителе;  $x$  — концентрация в первичном растворителе.

*Методы экстракции.* Экстракция может осуществляться периодически и непрерывно. Разновидностью периодического процесса является экстракция в перекрестном токе. Особенность ее заключается в последовательном контакте первичного растворителя со свежими порциями вторичного. Баланс по распределяемому компоненту при  $y = 0$  выражается соотношением

$$Sx_0 = Cy + Sx,$$

откуда

$$y = -(S/C)(x - x_0),$$



**Рис. 1.4.** Расчет процесса экстракции при перекрестном токе при взаимодействии двух взаимно нерастворимых жидких фаз

которое является уравнением рабочей линии процесса экстракции и представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом  $-(S/C)$ . Здесь  $S$  — количество сырья,  $C$  — количество экстрагента,  $y$  — концентрация экстракта,  $x_0$  — начальная концентрация сырья,  $x$  — концентрация рафината. При графическом представлении процесса экстракции на  $x$  —  $y$  диаграмме (рис. 1.4) наносится равновесная линия  $y^* = f(x)$ , на оси абсцисс откладывается точка, отвечающая начальной концентрацией  $x_0$ ,  $y = 0$ . Из этой точки проводится прямая под углом  $\alpha = \operatorname{arctg}(-S/C)$ . Координаты точки пересечения прямой с линией равновесия выражают состав полученного рафината и экстракта. Последовательным построением можно определить, за сколько актов можно извлечь вещество из первичного растворителя до заданной концентрации. Экстракция в перекрестном токе характеризуется глу-

боким извлечением компонента. Однако ей присущи и существенные недостатки: большой расход экстрагента и вследствие этого удорожание его регенерации, а также низкая концентрация извлекаемого компонента в экстракте.

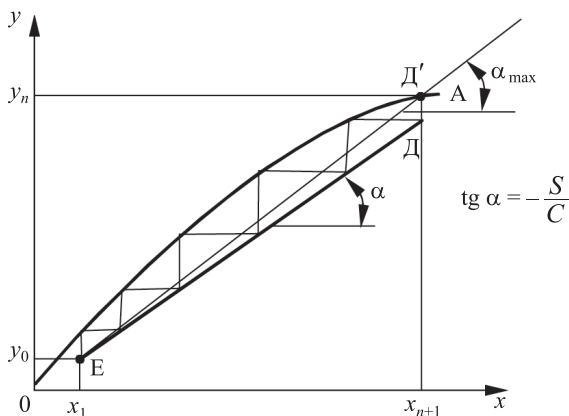
Свободна от этих недостатков противоточная экстракция, которая наиболее часто применяется в промышленности и характеризуется высокой насыщенностью экстракта и глубоким извлечением компонента.

Уравнение рабочей линии противоточной экстракции имеет следующий вид:

$$y_n = (S/C)(x_{n+1} - x_1),$$

где  $x_{n+1}$  — концентрация вещества в сырье  $S$  на входе в данную ступень экстрактора;  $x_1$  — концентрация вещества в рафинате;  $y_n$  — текущая концентрация вещества в экстрагенте, выходящем из  $n$ -й ступени.

Уравнение рабочей линии (рис. 1.5) характеризует рабочие концентрации и представляет собой уравнение прямой, проходящей в системе координат  $x$  —  $y$  через точку с координатами  $x_1$  и  $y_0$  с угловым коэффициентом  $S/C$ . Путем построения ступеней между рабочей линией и линией равновесия  $y^* = f(x)$  в системе координат  $x$  —  $y$  можно определить необходимое число ступеней изменения концентрации в процессе противоточной экстракции.

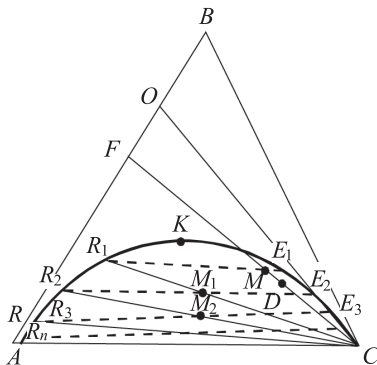


**Рис. 1.5.** Определение числа ступеней изменения концентрации при противоточной экстракции при взаимодействии взаимно нерастворимых жидких фаз

Обычно экстракцию проводят при  $(S/C)\gamma$ , где  $\gamma$  — коэффициент избытка экстрагента над его предельным значением, соответствующим

щим соотношению  $(S/C)_{\max}$ . Как правило, экстрагента берут на 15–20% больше.

*Экстракция в системах, обладающих взаимной растворимостью.* Расчет экстракции в системах, которые характеризуются взаимной растворимостью, осуществляется графически с использованием тройной диаграммы и применяется для описания системы, состоящей из двух жидких фаз  $A$  (первичный растворитель) и  $C$  (вторичный растворитель) и распределяемого компонента  $B$ . Пусть исходная смесь (сырец  $F$ ) состоит из компонентов  $A$  и  $B$  (рис. 1.6). Последовательное добавление некоторого количества компонента  $C$  не изменит исходное соотношение компонентов  $A$  и  $B$ , т. е.  $(x_A/x_B) = \text{const}$ . Это значит, что составы будут отвечать точкам, расположенным на прямой  $FC$ . При необходимости определения состава, отвечающего любой точке прямой  $FC$ , например точке  $D$ , отвечающей составу тройной смеси (исходная смесь массой  $F$  и добавляемый третий компонент массой  $C$ ), используют правило рычага:  $D = F + C$ ;  $(F/C) = (DC/FD)$ . Это правило применимо для определения состава любой смеси, получаемой в результате смешения двух компонентов.



**Рис. 1.6.** Определение числа ступеней изменения концентрации при экстракции в перекрестном токе в системах, обладающих взаимной растворимостью

Экстрагирование какого-либо вещества из смеси его с другим (первичным растворителем) возможно лишь в том случае, если тройная смесь имеет область гетерогенности, прилегающую к стороне  $AC$  треугольной диаграммы, соединяющей оба растворителя. Любая смесь в области гетерогенности (точка  $M$ ) распадается на два слоя: слой с повышенным содержанием компонента  $C$  (экстракт  $E$ ) и слой с пониженным содержанием компонента  $C$  (рафинат  $R$ ). Оба слоя,  $E$  и

$R$ , находятся в равновесии по отношению друг к другу. Точки, отвечающие составам  $E$  и  $R$ , лежат на концах одной прямой (хорда равновесия), и количество  $E$  и  $R$  находится по правилу рычага:

$$(R/E) = (ME/RM).$$

Область гетерогенности внутри треугольной диаграммы ограничена пограничной кривой, которая делится критической точкой  $K$  на две ветви: правую и левую. Правая ветвь отвечает составу фаз рафината ( $R_1 - R_2 - R_3, \dots$ ). Существует бесконечно большое количество составов левой ветви пограничной кривой, отвечающих равновесному состоянию составов правой ветви ( $R_1 \leftrightarrow E_1$ ;  $R_2 \leftrightarrow E_2$ ;  $R_3 \leftrightarrow E_3, \dots$ ).

Если из точки  $C$  треугольной диаграммы провести касательную  $CO$  к пограничной кривой, то исходная смесь состава точки  $O$ , которая будет находиться на стороне  $AB$ , должна иметь предельное содержание компонента  $B$ , отвечающее гетерогенной области. При меньшей концентрации компонента  $B$  смесь распадается на две фазы ( $E$  и  $R$ ), при большей — образуется гомогенный раствор трех компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Таким образом, вторым условием возможности осуществления экстракции являются диапазоны концентраций экстрагируемого вещества.

Например, при перекрестном токе определение количества компонентов осуществляется следующим образом. Пусть состав исходной смеси характеризуется точкой  $F$  на стороне  $AB$  треугольной диаграммы  $ABC$ . Конечная концентрация извлекаемого компонента в рафинате соответствует точке  $R$ , лежащей на левой ветви пограничной кривой. Точки  $F$  и  $C$  соединяются прямой. Количественное соотношение между сырцом и экстрагентом характеризуется точкой  $M$ , находящейся в области гетерогенности на прямой  $FC$ . Количество экстрагента определяется соотношением  $(F/C) = (MC/MF)$ , где  $F$  и  $C$  — массы исходной смеси и экстрагента. Смесь состава  $M$  распадается на две фазы: фазу экстракта  $E_1$  и фазу рафината  $R_1$ , которые находятся на концах хорды равновесия  $R_1E_1$ . Точка пересечения хорды  $R_1E_1$  с пограничной кривой  $R_1$  и точка  $C$  соединяются прямой  $R_1C$ . На второй стадии смесь состава  $R_1$  является исходной. Добавляя к ней чистый экстрагент в соотношении  $(R_1/C) = (M_1C/M_1R_1)$  (здесь  $M_1$  — смесь, состав которой определяется точкой  $M_1$ , лежащей на прямой  $R_1C$  в области гетерогенности) и осуществляя расслоение смеси на экстракт  $E_2$  и рафинат  $R_2$ , получают рафинат, обедненный компонентом  $B$ . Продолжая подобное построение до состава, при котором количество компонента  $B$  ниже заданного, т. е.  $R_n < R$ , определяют необходимое число контактов (ступеней) для достижения заданной глубины извлечения компонента  $B$ . Свойства треугольной диаграммы применимы также для анализа процесса противоточной ступенчатой

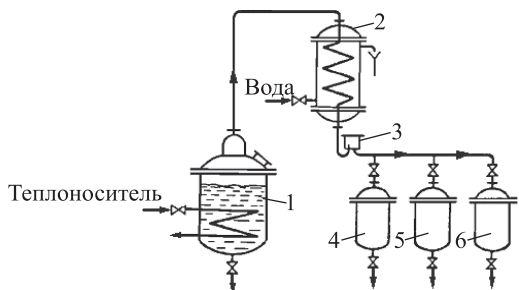
экстракции, в том числе для определения состава экстракта, рафината и числа теоретических ступеней экстракции [4].

### 1.11. Перегонка жидкостей

*Простая перегонка.* Перегонка жидкостей — это один из наиболее распространенных методов разделения жидких однородных смесей. В зависимости от полноты разделения смесей различают простую перегонку и ректификацию. Простая перегонка (дистилляция) представляет собой процесс однократного частичного испарения жидкой смеси и конденсации образующихся паров. Простая перегонка применяется только для разделения смесей, в которых летучести компонентов существенно различны. Обычно простую перегонку используют для предварительного грубого разделения жидких смесей, а также для очистки сложных смесей от нежелательных примесей. Каждое вещество обладает определенной летучестью. Это свойство проявляется и тогда, когда вещество находится в смеси с другими. Различие в летучести двух компонентов наиболее ярко проявляется в различии состава жидкой смеси и пара, находящихся в равновесии. Рассмотрим простую перегонку на примере смеси, состоящей из низкокипящего компонента (НК) — бензола и высококипящего компонента (ВК) — толуола. При кипении данной смеси паровая фаза будет обогащаться НК. Конденсат паровой фазы представляет чистый бензол. Простая перегонка характеризуется частичным однократным испарением и конденсацией образующегося пара. Многократное повторение простой перегонки практически приводит к выделению из смеси чистого НК (бензола). Совокупность процессов простой перегонки с соответствующей организацией потоков НК и ВК, приводящих к разделению смеси на ректификат (дистиллят) (НК) и остаток (ВК), называется ректификацией.

Перегонка жидкости широко применяется для разделения германия и мышьяка ( $\text{GeCl}_4 + \text{AsCl}_3$ ), цинка и кадмия, для очистки  $\text{SiCl}_4$  от примесей  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  и др.

Основным узлом в установке для перегонки (рис. 1.7) является нагреватель. Для создания необходимой температуры в нагревателе используется нагрев либо жидкими теплоносителями (например, водой при разделении фреонов,  $t \approx 40^\circ\text{C}$ ), либо паром (ректификация метанола,  $t \approx 100^\circ\text{C}$ ), либо электрическим током (ректификация кадмия,  $t \approx 800^\circ\text{C}$ ) и т. д. Другим важным узлом установки для перегонки является конденсатор паровой фазы. В зависимости от агрегатного состояния конденсата (жидкость, твердое тело) и его свойств применяют различные хладагенты: жидкости (вода, водные рассолы  $\text{CaCl}_2$ , расплавленные металлы К, Na и др.) и газы (воздух, азот, аргон и др.).



**Рис. 1.7.** Схема установки для фракционной перегонки: 1 — перегонный куб; 2 — конденсатор-холодильник; 3 — смотровой фонарь; 4 — 6 — сборники фракций дистиллята

Процесс простой перегонки проводят путем постепенного испарения жидкости, находящейся в кубе (испарителе). По мере испарения НК его содержание в кубе понижается, а температура кипения смеси повышается. Пары, образующиеся при кипении жидкости в кубе, отводятся в сборники дистиллята. Простая перегонка жидкостей, которая приводит к получению конечного продукта разного состава, называется фракционной или дробной перегонкой. Расчет установки для перегонки жидкостей включает тепловой расчет узла испарения и конденсации (исходя из теплового баланса, определяемого производительностью, температурой испарения и физическими свойствами компонентов смеси) и технологический расчет (определение количества остатка и дистиллята по НК). Массу остатка определяют по соотношению

$$\ln(F / W) = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{(y^* - x)}, \quad (1.39)$$

где  $F$  — масса исходной смеси, кг;  $W$  — масса остатка, кг;  $x_F$  и  $x_W$  — концентрация НК в исходной смеси и в остатке, мол. дол.;  $y^*$  — равновесная концентрация НК в паровой фазе.

Интегрирование в выражении (1.39) проводят графически — путем построения зависимости

$$[1/(y^* - x)] = f(x). \quad (1.40)$$

Для ряда значений  $x$  в пределах от  $x_F$  до  $x_W$  находят из диаграммы  $y - x$  равновесные им значения  $y^*$  и по величине площади под кривой, задаваемой уравнением (1.40), ограниченной абсциссами  $x_F$  и  $x_W$ , определяют (с учетом масштабов диаграммы) значение искомого интеграла. По уравнению (1.39), зная массу загруженной в куб смеси  $F$  и ее состав  $x_F$ , а также заданный состав остатка  $x_W$ , находят массу остатка  $W$ . Масса перегнанной жидкости (дистиллята) составляет  $F - W$ .

Средний состав получаемого дистиллята  $(x_p)_{\text{ср}}$  рассчитывают из уравнения материального баланса по НК:

$$Fx_F = Wx_W + (F - W) \cdot (x_p)_{\text{ср}}.$$

Простую перегонку проводят при атмосферном давлении или под вакуумом. Применение вакуума позволяет разделять термически малостойкие смеси и из-за понижения температуры кипения раствора использовать для обогрева куба пар более низких параметров.

*Свойства двухфазных систем жидкость–пар.* Согласно правилу фаз в бинарной системе ( $K = 2$ ), состоящей из жидкости и пара ( $\Phi = 2$ ), число степеней свободы равно двум ( $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$ ). Из трех независимых переменных системы (температуры  $t$ , давления  $p$  и концентрации одной из фаз  $x$  или  $y$ ) можно произвольно выбрать и зафиксировать любые две. Значение третьей переменной определяется свойствами системы и поэтому не может быть произвольным. Обычно перегонкой разделяют жидкости, обладающие неограниченной растворимостью друг в друге. Рассмотрим бинарные смеси жидкостей в равновесии с паром, свойства которых приближаются к идеальным растворам.

Идеальные растворы следуют законам Рауля и Дальтона. Пусть смесь состоит из компонентов  $A$  и  $B$ , причем  $A$  более летуч. Тогда

$$p_A = P_A x_A \quad (1.41)$$

$$\text{и} \quad p_B = P_B x_B = P_B (1 - x_A), \quad (1.42)$$

где  $p_A$  и  $p_B$  — парциальные давления паров компонентов  $A$  и  $B$ ;  $P_A$  и  $P_B$  — давления насыщенного пара чистых компонентов  $A$  и  $B$ ;  $x_A$  и  $x_B$  — мольные доли компонентов  $A$  и  $B$  в растворе. Согласно закону Дальтона

$$P = p_A + p_B = P_A x_A + P_B (1 - x_A), \quad (1.43)$$

где  $P$  — общее давление пара над раствором. Парциальное давление паров данного компонента пропорционально его мольной доле  $y_A$  в паровой фазе,  $p_A = P \cdot y_A$ , но  $p_A = P_A \cdot x_A$ , тогда

$$y_A = (P_A/P)x_A. \quad (1.44)$$

Используя соотношения (1.40) — (1.43), можно построить диаграмму  $t - x - y$ , а на ее основе получить зависимость  $y = f(x)$ . Диаграмма  $t - x - y$  широко используется для определения состава соприкасающихся фаз и температуры кипения жидкой смеси и конденсации паров. По внешнему виду диаграммы  $x - y$  можно судить о способности данной смеси к разделению. Чем дальше линия равновесия отстоит от диагонали на диаграмме  $x - y$ , тем легче выделить из исходного раствора низкокипящий компонент. Для идеальных растворов уравнение линии равновесия  $y^* = f(x)$  можно

вывести аналитически. Выразим в (1.43)  $\Pi = P_A + P_B(1 - x)$  и введем коэффициент относительной летучести  $\alpha = (P_A/P_B) = \text{const}$ . Тогда  $y^* = (P_A/P_B)x / [(P_A/P_B)x + 1 - x] = \alpha x / [1 + (\alpha - 1)x]$ .

Реальные жидкие смеси имеют отклонение от закона Рауля, оно может быть положительным ( $\Pi > \Pi_{\text{ид}}$ ) и отрицательным ( $\Pi < \Pi_{\text{ид}}$ ). Значительное отклонение свойств системы от закона Рауля часто приводит к новым свойствам смесей: при некотором составе подобные смеси имеют постоянную температуру кипения, которая может быть выше или ниже температуры кипения чистых компонентов. При этой температуре состав пара над смесью равен составу жидкости. Такие смеси называются азеотропными. Точкой азеотропа диаграммы  $t - x - y$  и  $x - y$  разбиваются на две области. В каждой из этих областей смесь может быть разделена на азеотроп и чистый компонент, но разделить исходную смесь на компоненты, образующие ее, нельзя. Установлено, что с возрастанием давления уменьшается разница между составом жидкости и равновесного с ней пара. Это говорит о том, что эффективность элементарной операции испарения-конденсации при повышенном давлении уменьшается.

*Смеси взаимно нерастворимых жидкостей.* Рассмотрим свойства систем, состоящих из нерастворимых друг в друге жидкостей. Примером такой системы является смесь ртуть–вода. Система, состоящая из двух взаимно нерастворимых компонентов и трех фаз (двух жидких и одной паровой), обладает одной степенью свободы. Это означает, что каждой температуре смеси соответствует строго определенное давление и каждый компонент смеси ведет себя независимо от другого. Следовательно, парциальное давление каждого компонента не зависит от содержания его в смеси и равно давлению паров чистого компонента при той же температуре. Температура кипения смеси всегда ниже температур кипения чистых компонентов, составляющих смесь. Это свойство используется в технике для разделения смесей перегонкой при пониженной температуре. Примером такого процесса является перегонка органических жидкостей с водяным паром.

Если общее давление над смесью равно  $\Pi = P_A + P_B$ , то соотношение между парциальными давлениями постоянно:  $(y_A/y_B) = (P_A/P_B) = \text{const}$ . Это значит, что в присутствии воды температура кипения органической жидкости будет постоянной и более низкой, чем при перегонке чистого компонента. Понижение концентрации перегоняемого компонента в паре ведет к снижению производительности и большему расходу энергии на перегонку (за счет дополнительных затрат энергии на испарение воды). Соотношение между массой испаряемого компонента  $G_A$  и разбавителя (например, воды)  $G_B$  в паровой фазе следующее:

$(G_A/G_B) = (y_A M_A) / (y_B M_B) = (P_A M_A / P_B M_B) = P_A M_A / (\Pi - P_A) M_B$ , где  $M_A$  и  $M_B$  — молярные массы компонентов  $A$  и  $B$ , кг/кмоль.

[...]