ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 4, с. 632–640

ДИСКУССИИ

УДК 543.544 (УДК 621.039.34)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОБОСНОВАНИЮ РАБОТЫ И ПОТЕНЦИАЛА РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

© 2019 г. В. П. Чижков[a], В. Н. Бойцов[a,*]

[a] Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

*e-mail: boysoft@list.ru

Поступила в редакцию 09.07.2018 г.

Предложены и обобщены уравнения для расчета термодинамической работы разделения.

Ключевые слова: ценность смеси, потенциал разделения, функция ценности, ступень равновесного разделения, разделительный каскад, работа разделения, экстракция, хроматография

DOI: 10.1134/S0044453719040083

Основные положения общей теории разделения рассматриваются в [1–3] на примерах переработки бинарных смесей (например, смеси изотопов урана). На практике, однако, встречаются преимущественно с задачами разделения смесей, состоящих из более чем двух компонентов. В связи с этим большой интерес вызывает развитие обобщенной теории разделения компонентов бинарных и многокомпонентных смесей [4, 5]. Статья [5] носит дискуссионный характер, содержит перечень и критическую оценку работ, направленных на поиск и обоснование универсального разделительного потенциала для многокомпонентных смесей, который стал бы полным аналогом функции ценности (потенциала разделения) Дирака–Пайерлса [1, 4]. Объектом исследования выбран "обобщенный" разделительный потенциал [5]. Обобщенный потенциал рассматривался ранее как перспективный в работах различных авторов [6–9]. Не без основания отмечается [5], что данный потенциал, как и другие упомянутые и описанные в [5] варианты разделительных потенциалов для многокомпонентных смесей, не может выступать в качестве полноценного аналога функции ценности. Открытым остается также вопрос о взаимосвязи предложенного в [5] разделительного потенциала с энтропийным потенциалом разделения многокомпонентной смеси [5–7]. Предположено [5], что на него возможно удастся ответить, применив, например, подход, недавно описанный в [10]. Авторами [5] сделано несколько замечаний по ранее опубликованным работам [11, 12]. В связи с этим считаем необходимым высказать свое мнение, сложившееся на данный момент времени, по существу сделанных замечаний и разъяснить до некоторой степени предлагаемый нами термодинамический подход.

При оценке [1, 6] термодинамического совершенства и энергоэффективности процессов разделения важное значение приобретает определение термодинамической работы разделения и соответствующего разделительного потенциала. Цель наших исследований – наиболее полное термодинамическое обоснование работы разделения компонентов смеси идеальных газов, а также распространение общей теории разделения на распределительные системы фракционирования (жидкостную экстракцию и хроматографию). Отметим, что экстракция и хроматография нашли реальное применение для разделения изотопов урана [13]. В современной органической химии актуальной остается задача разделения пар оптических изомеров на отдельные практически чистые компоненты [14].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ СТУПЕНИ КАСКАДА

К фундаментальным понятиям общей теории разделения относится понятие разделительной способности (ценности смеси) [1, 4, 15]. Это понятие имеет большое значение в изотопной технологии [4, 13], так как его использование позволяет оценить удельные затраты на производство продукта [4, 15] и дать сравнительную оценку эффективности процесса разделения [4, 8]. Данное понятие оказалось также практически важным

для проведения некоторых расчетов экономического характера [5, 13]. В качестве показателя разделительной способности ступени (элемента) газоразделительного каскада используют функцию

$$W = q'\Phi(x') + q''\Phi(x'') - q\Phi(x^0), \qquad (1)$$

где q, q' и q'' – количества молей исходной бинарной смеси и полученных фракций, x^0, x' и x'' – соответствующие концентрации, $\Phi(x)$ – функция, которую называют разделительным потенциалом [1, 6, 7]:

$$\Phi(x) = (2x - 1)\ln[x/(1 - x)].$$

Физический смысл W изучен недостаточно [7]. Предпринимались ранее [4, 6, 7] попытки объяснения W и $\Phi(x)$ с привлечением энтропии и выражений для термодинамических потенциалов по Гиббсу. В [6, 7] функцию W называют полезной работой разделения. Для случая разделения компонентов бинарной смеси и при выделении двух фракций, в соответствии с данными [6, 7], можно написать ($j = n = 2$):

$$W = \sum_{j=1}^{n} q^j \sum_{i=1}^{n} x_i^j \ln\frac{x_i^j}{1 - x_i^j} - q\sum_{i=1}^{n} x_i^0 \ln\frac{x_i^0}{1 - x_i^0}, \qquad (2)$$

где $\sum_{i=1}^{n} x_i \ln[x_i/(1 - x_i)]$ – потенциал, введенный П.Г. Кузнецовым и др. [6, 7] и распространенный по аналогии с энтропийным потенциалом разделения [6, 7] на многокомпонентные смеси.

Уравнение для W можно представить также в виде [16]:

$$W = B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{A_2/A_0}\right] + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{B_2/B_0}\right],$$

где A_0 и B_0 – количества молей компонентов A и B в исходной смеси, A_1 и B_1 – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции, A_2 и B_2 – в другой. Соответственно имеем

$$q = A_0 + B_0, \quad q' = A_1 + B_1, \quad q'' = A_2 + B_2,$$

$$x^0 = B_0/(A_0 + B_0), \quad x' = B_1/(A_1 + B_1), \quad x'' = B_2/(A_2 + B_2).$$

Последнее уравнение для W удобно применять при исследовании ступеней многоступенчатой фракционной экстракции [17].

Однократный акт разделения характеризуют обычно коэффициентом разделения α, эффективным коэффициентом разделения β [2] и степенью деления фракций Θ:

$$\alpha = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\Big/\left(\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0}\right) = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2} = \frac{x'/(1 - x')}{x''/(1 - x'')} = \frac{\varphi'}{\varphi''},$$

$$\beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} = \frac{x'/(1 - x')}{x^0/(1 - x^0)} = \frac{\varphi'}{\varphi^0} = \alpha/\gamma,$$

$$\Theta = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0} = \frac{q'}{q}, \quad 1 - \Theta = \frac{A_2 + B_2}{A_0 + B_0} = \frac{q''}{q}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} B_1/B_0 &= (\alpha - \beta)/(\alpha - 1) = q_B, \\ B_2/B_0 &= (\beta - 1)/(\alpha - 1) = p_B, \\ A_1/A_0 &= (\alpha - \beta)/[\beta(\alpha - 1)] = q_A, \\ A_2/A_0 &= \alpha(\beta - 1)/[\beta(\alpha - 1)] = p_A. \end{aligned} \qquad (3)$$

Обозначения p_i и q_i широко используются в жидкостной экстракции [17]. Смысл этих обозначений следует из уравнений:

$$p_A = 1 - q_A = \varepsilon_A/(1 + \varepsilon_A) = 1/(1 + k_A),$$

$$p_B = 1 - q_B = \varepsilon_B/(1 + \varepsilon_B) = 1/(1 + k_B),$$

где ε_A и ε_B – факторы экстракции [17], k_A и k_B – факторы хроматографического удерживания [18].

Используя приведенные уравнения, найдем

$$W_\beta = B_0\left[\ln\beta - \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha\right] + A_0\left[\frac{\alpha(\beta - 1)}{\beta(\alpha - 1)}\ln\alpha - \ln\beta\right].$$

При $A_0 = B_0$ и $\beta = \alpha^{1/2}$ разделительная способность максимальна [3] ($1 < \beta < \alpha$ [2]). Если величина α близка к единице, то и значение β близко к единице. В этом случае можно использовать приближенно справедливые уравнения

$$\ln\alpha = \alpha - 1, \quad \alpha + \beta = 2\beta, \quad \ln\beta = \beta - 1,$$

$$\ln\beta = \frac{\alpha + \beta}{2\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha.$$

С учетом приведенных уравнений

$$W_\beta = q\frac{\alpha - \beta}{2\beta}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}\ln\alpha = q\frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\ln\beta.$$

В оптимальном режиме симметричного разделения [5, 15] ($\beta = \alpha^{1/2} = \gamma$) выражение для разделительной способности принимает вид:

$$W_\alpha = q\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2}.$$

Данное уравнение справедливо для любых значений α. Для тонкого разделения [1, 2] ($\alpha - 1 \ll 1$ и $\Theta = 1 - \Theta \approx 0.5$) имеем

$$W_\alpha = q\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2} = \frac{\Theta(1-\Theta)}{2}q(\alpha-1)^2 = \\ = q\frac{(\alpha-1)^2}{8}.$$

Подобные соотношения были получены Дираком, Пайерлсом и Фуксом в ходе выполнения Манхеттенского проекта [15]. Для значений α, близких к единице и заметно отличающихся от единицы [1], установлена [19] связь:

$$W_\alpha = 2q\left[\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\right]^2 = 8q\Re^2/t,$$

где $\Re$ – разрешение пиков распределения [18, 19], характеризующее разделительную способность распределительной системы фракционирования [18], и t – число циклов (стадий) разделения. При симметричном разделении величина W максимальна и $\Re^2/t$ является критерием оптимизации в процессе тонкого разделения [19].

Известна формула Пайерлса и Фукса [4, 15], связывающая $W_{уд} = W/q$ с изменением молярной величины – энтропии смешения ΔS. По данным [4, 15, 16], для тонкого разделения компонентов смеси идеальных газов можно написать

$$W_{уд} = \Delta S[Rx^0(1-x^0)]^{-1},$$

где R – газовая постоянная. Идеальный газ, как известно, теоретическая модель газа, в которой “взаимодействием” частиц газа пренебрегают. Идеальный газ может быть однокомпонентным и многокомпонентным и подчиняется уравнению состояния идеального газа. В смеси идеальных газов поведение каждого из них не зависит от присутствия остальных [12].

Гипотетические полупроницаемые мембраны и идеализированные поршни как теоретические модели достаточно широко применяются в термодинамике равновесных процессов [20–22]. В [16] описано разделительное устройство, обеспечивающее неполное равновесное (квазистатическое) разделение компонентов смеси идеальных газов. Это устройство изображено на рис. 1 (положения “а” и “б”). В данном устройстве давление (P) исходной смеси идеальных газов и выделенных фракций (P', P'') в общем случае [16] различаются ($P' \neq P'' \neq P$). Связь между W и термодинамической работой W_T, совершаемой в предложенном устройстве при симметричном разделении ($\beta = \alpha^{1/2} = \gamma$), по данным [16], можно представить в следующей форме:

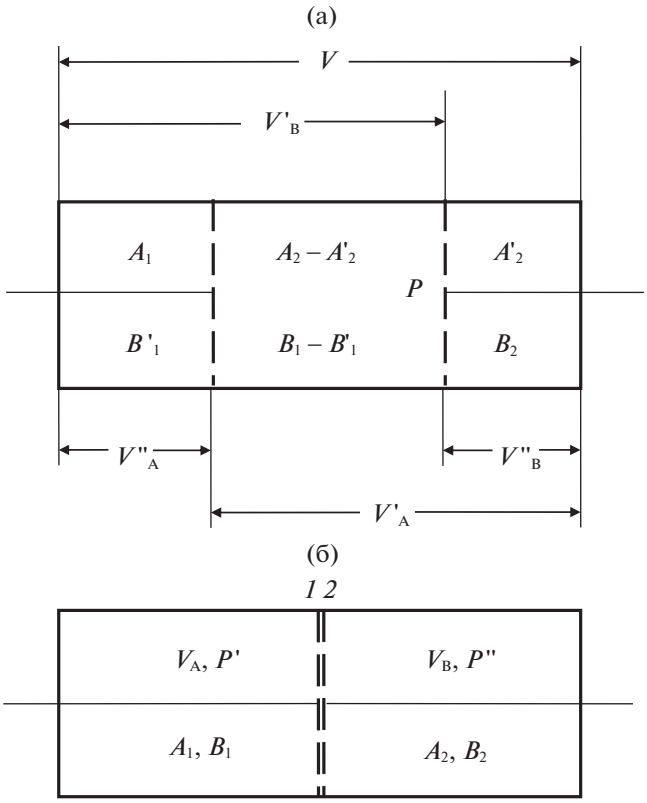

Рис. 1. Устройство для равновесного разделения (смешения) газов с полупроницаемыми поршнями ($A_0 \neq B_0$, $\beta = \alpha^{1/2}$). Обозначения см. в [16].

$$W_{T,\alpha} = RT\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} + \\ + \frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1}\right]\left[\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}\right]^{-1}W_\alpha = \\ = RTf(\alpha)W_\alpha,$$

где T – абсолютная температура. Полученное уравнение справедливо для произвольного состава исходной смеси идеальных газов и при любых значениях α. Для значений α, близких к единице и заметно отличающихся от единицы ($\alpha \leq 1.5$) можно с известным приближением принять $f(\alpha) = 0.25$ и (согласно [16]) написать

$$W_{T,\alpha} = q\frac{RT}{4}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}$$

или

$$W_\alpha = 4W_{T,\alpha}/RT.$$

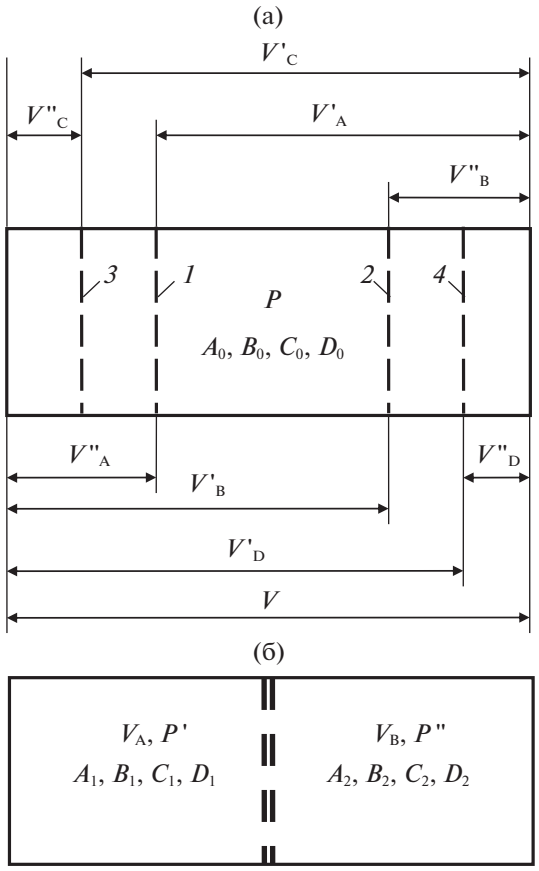

Рис. 2. Устройство для равновесного разделения (смешения) газов ($A_0 \neq B_0 \neq C_0 \neq D_0$, $\beta_{mk} = \alpha_{mk}^{1/2}$). Обозначения см. в [11].

Из данных соотношений следует, что величина разделительной способности пропорциональна безразмерной термодинамической работе. Следовательно, W_α возможно интерпретировать как меру совершаемой на ступени работы разделения [1] (впервые название “работа разделения” для $W = q(\alpha - 1)^2/8$ было предложено Юрии в 1939 г. [1, 4]).

В [16] обоснована связь

$$W_T = \frac{RT}{4}\Delta S_{см}/[Rx^0(1-x^0)] =$$
$$= 0.25T\Delta S_{см}/[x^0(1-x^0)] =$$
$$= 0.25W_T^*/[x^0(1-x^0)],$$

где W_T^* – термодинамическая работа разделения, определяемая с использованием энтропийного потенциала разделения [15]. Полученные термодинамические соотношения отличаются от формулы Пайерлса и Фукса множителем $RT/4$. Термодинамически обоснованное введение этого множителя позволяет при $x^0 = 0.5$ получить равенство $W_T = T\Delta S_{см} = W_T^*$, что подтверждает адекватность предложенной модели (рис. 1) и согласуется с описанными в [20, 22, 23] принципами полного и неполного равновесного разделения компонентов бинарной смеси идеальных газов в цилиндре с двумя полупроницаемыми поршнями в условиях P, T = const. Введение множителя $RT/4$ согласуется также с уравнением

$$-\Delta G = W_T,$$

полученным (для обратимого процесса) [24] на примере ступеней фракционной жидкостной экстракции из предельно разбавленных растворов. Здесь W_T – максимальная полезная работа [19, 20].

Учитывая приведенные выше данные, перейдем к термодинамическому обоснованию работы разделения многокомпонентной смеси. В качестве примера рассмотрим процесс симметричного разделения смеси идеальных газов, содержащей две пары газов AB и CD. На рис. 2 изображено гипотетическое устройство, которое позволяет, по крайней мере, в принципе осуществить равновесное разделение указанных пар. Данное устройство [11] является модификацией системы, изображенной на рис. 1, и представляет собой цилиндрический сосуд объемом V, заполненный смесью идеальных газов A, B, C и D в количествах A_0, B_0, C_0 и D_0 молей при общем давлении P. В общем случае $A_0 \neq B_0 \neq C_0 \neq D_0$ (рис. 2). В сосуде установим четыре полупроницаемые перегородки (рис. 2а), каждая из которых имеет форму поршня [20, 22], способного перемещаться бесконечно медленно [22] и без трения. Учитывая [21–23], будем считать, что перегородка *1* проницаема для B, а перегородка *2* – для A. Существенно (и это следует особо подчеркнуть), что обе перегородки *1* и *2* свободно пропускают газы C и D. Одновременно считаем, что перегородка *3* проницаема для D, а перегородка *4* – для C, и обе перегородки *3* и *4* проницаемы для A и B, т.е. свободно пропускают эти газы. Тогда, передвигая перегородки, можно получить при симметричном разделении каждой из пар ($\beta_{AB} = \alpha_{AB}^{1/2} = \gamma_{AB}$, $\beta_{CD} = \alpha_{CD}^{1/2} = \gamma_{CD}$) картину, показанную на рис. 2б. В конечном положении (как и на рис. 1) перегородки симметрично располагаются относительно центра цилиндра ($V_A = V_B = V/2$). Выбор пар и соответствующих перегородок осуществляется по принципу, описанному, например, в [25, 26].

В соответствии с рис. 2, принимаем $\alpha_{CD} > \alpha_{AB}$. При одновременном выполнении равенств $\beta_{AB} = \alpha_{AB}^{1/2}$ и $\beta_{CD} = \alpha_{CD}^{1/2}$ (рис. 2) справедливы соотношения

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha_{AB}^{1/2}/(\alpha_{AB}^{1/2} + 1),$$
$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha_{AB}^{1/2} + 1),$$
$$D_1/D_0 = C_2/C_0 = \alpha_{CD}^{1/2}/(\alpha_{CD}^{1/2} + 1),$$
$$D_2/D_0 = C_1/C_0 = 1/(\alpha_{CD}^{1/2} + 1),$$

которые следуют из группы уравнений (3). Отсюда

$$\frac{B_1A_1}{B_2A_2} = \frac{D_1C_1}{D_2C_2} = 1,$$
$$\alpha_{BD} = \frac{D_1/B_1}{D_2/B_2} = \alpha_{CA} = \frac{A_1/C_1}{A_2/C_2}$$
$$\alpha_{AD} = \frac{D_1/A_1}{D_2/A_2} = \alpha_{CB} = \frac{B_1/C_1}{B_2/C_2},$$
$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{A_2}{A_1} = \alpha_{AB}^{1/2}, \quad \frac{D_1}{D_2} = \frac{C_2}{C_1} = \alpha_{CD}^{1/2}.$$

Покажем возможность выполнения подобных равенств на одном примере [12]. В распределительных системах фракционирования [19] могут выполняться, по крайней мере, в принципе следующие соотношения:

$$(k_Bk_A)^{1/2} = (k_Ck_D)^{1/2} = k_F = k_0,$$
$$\text{где } k_i = 1/\varepsilon_i \ (k_D > k_B > k_F > k_A > k_C),$$
$$k_B/k_A = \alpha_{AB}, \quad k_B/k_F = \alpha_{FB},$$
$$k_F/k_A = \alpha_{AF}, \quad k_D/k_C = \alpha_{CD},$$
$$k_D/k_F = \alpha_{FD}, \quad k_F/k_C = \alpha_{CF},$$
$$\alpha_{AB} = \alpha_{FB}\alpha_{AF}, \quad \alpha_{FB} = \alpha_{AF} = \alpha_{AB}^{1/2},$$
$$\alpha_{CD} = \alpha_{FD}\alpha_{CF}, \quad \alpha_{FD} = \alpha_{CF} = \alpha_{CD}^{1/2},$$
$$k_B = \frac{B_1}{B_2}, \quad k_A = \frac{A_1}{A_2}, \quad k_D = \frac{D_1}{D_2},$$
$$k_C = \frac{C_1}{C_2}, \quad k_F = \frac{F_1}{F_2}.$$

Нетрудно видеть, что при симметричном разделении ($k_0 = 1$ [19]) выполняются все записанные выше условия симметричного разделения. Отметим, что существует принципиальная возможность обратимого перевода разделяемого раствора в идеальное газовое состояние [20] с последующим равновесным разделением газовой смеси в системе, показанной на рис. 2, и обратимой конденсации фракций. Режим симметричного разделения при многоступенчатой экстракции обсуждается также в [17].

С учетом принятых обозначений, приведенных рисунков и данных, можно, на наш взгляд, сразу написать (для устройства на рис. 2)

$$W_T = \Sigma W_{T,\text{mk}} = RT\Sigma f(a_{\text{mk}})W_{\text{mk}} = \\ = -\Sigma\Delta U_{\text{mk}} = -\Delta U,$$

где ΔU – минимальная потребная энергия, которую необходимо подводить в рассматриваемом процессе. Эту энергию целесообразно сообщать каждой паре поршней (*1*, *2* и *3*, *4*) отдельно в виде электрической работы [21]. Для тонкого разделения соответственно имеем

$$W = 4W_T/RT = \Sigma W_{\text{mk}},$$

где величина W для многокомпонентной смеси пропорциональна безразмерной термо-динамической работе W_T/RT. Таким образом, W возможно интерпретировать и как меру совершаемой на ступени термодинамической работы разделения многокомпонентной смеси.

Из данных [11] следует, что в изученном устройстве (рис. 2) давление (P) исходной многокомпонентной смеси идеальных газов и выделенных фракций (P', P'') в общем случае различаются. При $A_0 = B_0$ и $C_0 = D_0$ имеем $\Theta_{AB} = \Theta_{CD} = 0.5$ и $P' = P'' = P$. В этих условиях вновь выполняются равенства

$$W_T = T\Delta S_{\text{см}} = W_T^*$$

Эти равенства подтверждают адекватность предложенной модели (рис. 2). Здесь $\Delta S_{\text{см}}$ относится к рассматриваемой многокомпонентной смеси идеальных газов ($A_0 = B_0$ и $C_0 = D_0$ [10, 11]).

В заключение раздела сумму $W = W_{AB} + W_{CD}$ целесообразно представить в следующей обобщенной форме [26]:

$$W = \sum_{j=1}^{j=2} q^j \sum_{i=1}^{n=4} X_i^j \ln\frac{x_i^j}{1 - x_i^j} - q\sum_{i=1}^{n-4} X_i^0 \ln\frac{x_i^0}{1 - x_i^0} =$$
$$= q'[X'_A \ln(X'_A/X'_B) + X'_B \ln(X'_B/X'_A) +$$
$$+ X'_C \ln(X'_C/X'_D) + X'_D \ln(X'_D/X'_C)] +$$
$$+ q''[X''_A \ln(X''_A/X''_B) + X''_B \ln(X''_B/X''_A) +$$
$$+ X''_C \ln(X''_C/X''_D) + X''_D \ln(X''_D/X''_C)] -$$
$$- q[X_A^0 \ln(X_A^0/X_B^0) + X_B^0 \ln(X_B^0/X_A^0) +$$
$$+ X_C^0 \ln(X_C^0/X_D^0) + X_D^0 \ln(X_D^0/X_C^0)].$$

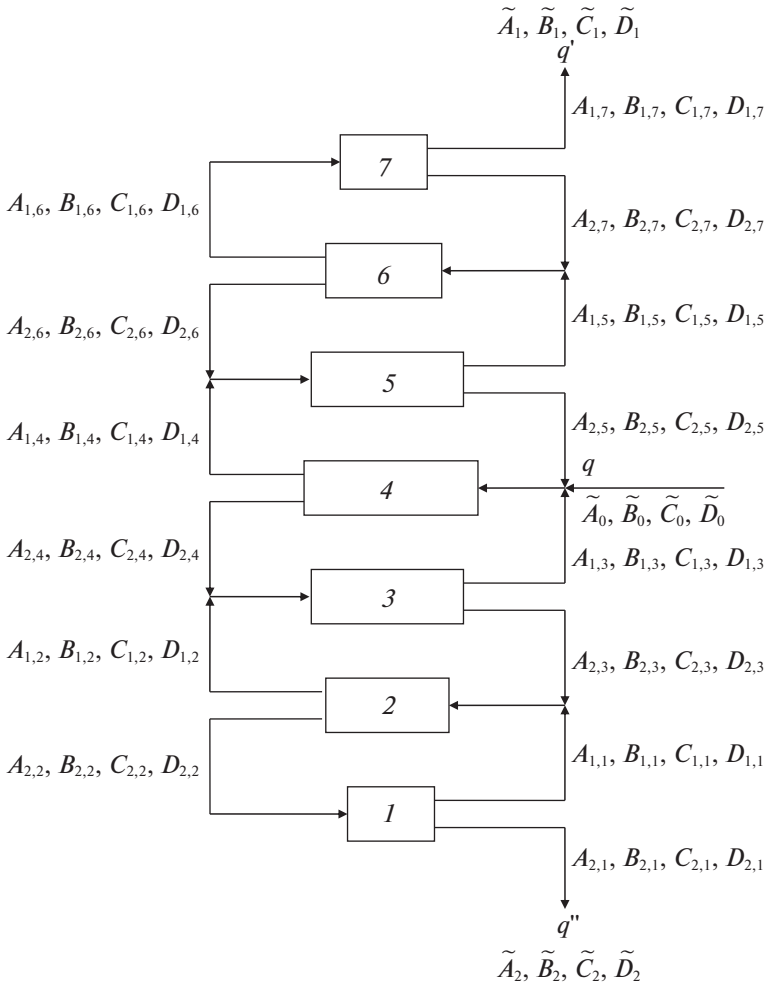

Рис. 3. Газоразделительный каскад ($N = 7$, другие обозначения см. в тексте).

Здесь [26]

$$q'X_i' = q_{\mathrm{mk}}'x_i', \quad q''X_i'' = q_{\mathrm{mk}}''x_i'', \quad qX_i^0 = q_{\mathrm{mk}}x_i^0$$

и X_i', X_i'' и X_i^0 – соответствующая концентрация компонентов в многокомпонентной смеси идеальных газов. Более расширенная группа равенств в обобщенной форме и информация о входящих в приведенные равенства величин дана в [26]. Для бинарной смеси обобщенные равенства [26] сводятся к уравнениям (1) и (2).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ РАБОТА РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО КАСКАДА

Упрощенная схема каскада изображена на рис. 3. Она включает в себя семь описанных выше ступеней равновесного разделения. Ограничимся случаем разделения эквимолярных смесей идеальных газов. С учетом содержания предыдущего раздела считаем, что каждая ступень каскада работает в режиме симметричного разделения.

Для варианта разделения в каскаде компонентов смеси A(1) и B(2) и при выделении двух фракций можно, в соответствии с данными [6, 7], написать ($j = n = 2$)

$$W_K = \sum_{j=1}^{n} q^j \sum_{i=1}^{n} x_i^j \ln\frac{x_i^j}{1-x_i^j} - q\sum_{i=1}^{n} x_i^0 \ln\frac{x_i^0}{1-x_i^0} =$$

$$= q_{\mathrm{AB}}'\left[x_{\mathrm{A}}' \ln\frac{x_{\mathrm{A}}'}{1-x_{\mathrm{A}}'} + x_{\mathrm{B}}' \ln\frac{x_{\mathrm{B}}'}{1-x_{\mathrm{B}}'}\right] +$$

$$+ q_{\mathrm{AB}}''\left[x_{\mathrm{A}}'' \ln\frac{x_{\mathrm{A}}''}{1-x_{\mathrm{A}}''} + x_{\mathrm{B}}'' \ln\frac{x_{\mathrm{B}}'}{1-x_{\mathrm{B}}'}\right] -$$

$$- q_{\mathrm{AB}}\left[x_{\mathrm{A}}^0 \ln\frac{x_{\mathrm{A}}^0}{1-x_{\mathrm{A}}^0} + x_{\mathrm{B}}^0 \ln\frac{x_{\mathrm{B}}^0}{1-x_{\mathrm{B}}^0}\right] =$$

$$= q_{\mathrm{AB}}'\Phi(x_{\mathrm{B}}') + q_{\mathrm{AB}}''\Phi(x_{\mathrm{B}}'') - q_{\mathrm{AB}}\Phi(x_{\mathrm{B}}^0) = W_{K,\mathrm{AB}}.$$

Отметим, что входящие в эти уравнения величины относятся уже к каскаду в целом (характеризуют питание каскада и продукты).

Уравнение для W_K можно представить также в виде:

$$W_K = \tilde{B}_0\left[\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0}\ln\frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0}\ln\frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}\right] + \\ + \tilde{A}_0\left[\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0}\ln\frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0}\ln\frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}\right],$$

где $\tilde{A}_0$ и $\tilde{B}_0$ – количества молей компонентов A и B в исходной (перерабатываемой) смеси ($\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$), $\tilde{A}_1$ и $\tilde{B}_1$ – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции, $\tilde{A}_2$ и $\tilde{B}_2$ – в другой. Соответственно имеем

$$q_{\mathrm{AB}} = \tilde{A}_0 + \tilde{B}_0, \quad q'_{\mathrm{AB}} = \tilde{A}_1 + \tilde{B}_1,$$
$$q''_{\mathrm{AB}} = \tilde{A}_2 + \tilde{B}_2, \quad x^0_{\mathrm{B}} = \tilde{B}_0/(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0),$$
$$x'_{\mathrm{B}} = \tilde{B}_1/(\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1), \quad x''_{\mathrm{B}} = \tilde{B}_2/(\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2).$$

Здесь

$$\tilde{B}_1/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_2/\tilde{A}_0 = \tilde{\alpha}^{1/2}_{\mathrm{AB}}/(\tilde{\alpha}^{1/2}_{\mathrm{AB}} + 1),$$
$$\tilde{B}_2/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_1/\tilde{A}_0 = 1/(\tilde{\alpha}^{1/2}_{\mathrm{AB}} + 1),$$

где $\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}} = \tilde{\alpha}$ – коэффициент разделения каскада [15, 24]. Используя приведенные соотношения, получим известное уравнение [4, 9, 15], определяющее максимальную разделительную способность каскада

$$W_K = q\frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1}\ln\tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Уравнение для термодинамической работы разделения $W_{T,K}$, также справедливое для любых значений α, по данным [24], имеет вид:

$$W_{T,K} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0)RT\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2} + 1}\right]\left[\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\alpha^{1/2}\right]^{-1} \times \\ \times\frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1}\ln\tilde{\alpha}^{1/2} = RTf(\alpha)W_K.$$

Для значений $\alpha \le 1.5$ [24]

$$W_{T,K} = q\frac{RT}{4}\frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1}\ln\tilde{\alpha}^{1/2} = \\ = q\frac{RT}{4}[q'\Phi(x') + q''\Phi(x'') - q\Phi(x^0)],$$

где $\Phi(x)$ – разделительный потенциал или функция Дирака–Пайерлса для каскада в целом. Соответственно

$$W_K = 4W_{T,K}/RT.$$

Из приведенных соотношений следует, что эта разделительная способность каскада пропорциональна безразмерной термодинамической работе $W_{T,K}/RT$. Следовательно, разделительную способность W_K можно интерпретировать как меру работы, совершаемой каскадом при симметричном разделении компонентов бинарной смеси.

Для расчета термодинамической работы разделения многокомпонентной смеси идеальных газов (A, B, C и D) воспользуемся рассмотренным в предыдущем разделе условием, согласно которому, симметричное разделение на ступенях каскада возможно более чем для одной пары компонентов разделяемой многокомпонентной смеси. Процесс разделения в каскаде охарактеризуем величинами (см. рис. 3):

$$\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{A}_1}{\tilde{B}_2/\tilde{A}_2} = \frac{B_{1,7}/A_{1,7}}{B_{2,1}/A_{2,1}} = \frac{B_{1,\mathrm{N}}/A_{1,\mathrm{N}}}{B_{2,1}/A_{2,1}},$$
$$\tilde{\beta}_{\mathrm{AB}} = \frac{\tilde{B}_1}{\tilde{A}_1} = \frac{B_{1,7}}{A_{1,7}} = \frac{B_{1,\mathrm{N}}}{A_{1,\mathrm{N}}},$$
$$\tilde{\alpha}_{\mathrm{CD}} = \frac{\tilde{D}_1/\tilde{C}_1}{\tilde{D}_2/\tilde{C}_2} = \frac{D_{1,7}/C_{1,7}}{D_{2,1}/C_{2,1}} = \frac{D_{1,\mathrm{N}}/C_{1,\mathrm{N}}}{D_{2,1}/C_{2,1}},$$
$$\tilde{\beta}_{\mathrm{CD}} = \frac{\tilde{D}_1}{\tilde{C}_1} = \frac{D_{1,7}}{C_{1,7}} = \frac{D_{1,\mathrm{N}}}{C_{1,\mathrm{N}}},$$

где N – номер верхней ступени ($\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$, $\tilde{C}_0 = \tilde{D}_0$).

В узлах каскада (рис. 3) осуществляется несмешивание по нескольким относительным концентрациям для выбранных пар компонентов смеси (т.е. по R_{AB} и R_{CD} [5]). Например, в узле перед ступенью *6* выполняются равенства

$$\varphi^0_{6,\mathrm{AB}} = \frac{B_{0,6}}{A_{0,6}} = \varphi''_{7,\mathrm{AB}} = \frac{B_{2,7}}{A_{2,7}} = \varphi'_{3,\mathrm{AB}} = \frac{B_{1,5}}{A_{1,5}} = R_{\mathrm{AB},6},$$
$$\varphi^0_{6,\mathrm{CD}} = \frac{D_{0,6}}{C_{0,6}} = \varphi''_{7,\mathrm{CD}} = \frac{D_{2,7}}{C_{2,7}} = \varphi'_{3,\mathrm{CD}} = \frac{D_{1,5}}{C_{1,5}} = R_{\mathrm{CD},6},$$

где (с учетом данных [12, 27])

$$A_{2,7} = \frac{q_{\mathrm{AB}}}{2}\frac{\alpha^{1/2}_{\mathrm{AB}}}{\alpha^2_{\mathrm{AB}} + 1}, \quad B_{2,7} = \frac{q_{\mathrm{AB}}}{2}\frac{\alpha^{3/2}_{\mathrm{AB}}}{\alpha^2_{\mathrm{AB}} + 1},$$
$$A_{1,5} = \frac{q_{\mathrm{AB}}}{2}\frac{\alpha_{\mathrm{AB}} + \alpha^{1/2}_{\mathrm{AB}} + 1}{\alpha^2_{\mathrm{AB}} + 1},$$
$$B_{1,5} = \frac{q_{\mathrm{AB}}}{2}\frac{(\alpha_{\mathrm{AB}} + \alpha^{1/2}_{\mathrm{AB}} + 1)\alpha_{\mathrm{AB}}}{\alpha^2_{\mathrm{AB}} + 1},$$

$$A_{0,6} = A_{2,7} + A_{1,5}, \quad B_{0,6} = B_{2,7} + B_{1,5},$$

$$C_{2,7} = \frac{q_{\mathrm{CD}}}{2}\frac{\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2}}{\alpha_{\mathrm{CD}}^{2}+1}, \quad D_{2,7} = \frac{q_{\mathrm{CD}}}{2}\frac{\alpha_{\mathrm{CD}}^{3/2}}{\alpha_{\mathrm{CD}}^{2}+1},$$

$$C_{1,5} = \frac{q_{\mathrm{CD}}}{2}\frac{\alpha_{\mathrm{CD}}+\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2}+1}{\alpha_{\mathrm{CD}}^{2}+1},$$

$$D_{1,5} = \frac{q_{\mathrm{CD}}}{2}\frac{(\alpha_{\mathrm{CD}}+\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2}+1)\alpha_{\mathrm{CD}}}{\alpha_{\mathrm{CD}}^{2}+1},$$

$$C_{0,6} = C_{2,7} + C_{1,5}, \quad D_{0,6} = D_{2,7} + D_{1,5}.$$

Далее, в соответствии с данными [12, 27], имеем:

$$\tilde{\beta}_{\mathrm{AB}} = \tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2} = \alpha_{\mathrm{AB}}^{2} = x'_{\mathrm{B}}/(1-x'_{\mathrm{B}}) = X'_{\mathrm{B}}/X'_{\mathrm{A}} = \alpha_{\mathrm{AB}}^{(N+1)/4},$$

$$\tilde{\beta}_{\mathrm{CD}} = \tilde{\alpha}_{\mathrm{CD}}^{1/2} = \alpha_{\mathrm{CD}}^{2} = x'_{\mathrm{D}}/(1-x'_{\mathrm{D}}) = X'_{\mathrm{D}}/X'_{\mathrm{C}} = \alpha_{\mathrm{CD}}^{(N+1)/4}.$$

Здесь N – число ступеней в каскаде (рис. 3). Для любой ступени каскада тонкого разделения

$$W_{T,N} = (A_{0,N} + B_{0,N})\frac{RT}{4}\frac{\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}-1}{\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1}\ln\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2} + (C_{0,N} + D_{0,N})\frac{RT}{4}\frac{\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2}-1}{\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2}+1}\ln\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2},$$

где N – номер ступени. По данным [12, 27], для любых значений α_{AB}

$$A_{0,7} + B_{0,7} = q_{\mathrm{AB}}\frac{(\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1)(\alpha_{\mathrm{AB}}^{3/2}+1)}{2(\alpha_{\mathrm{AB}}^{2}+1)} = A_{0,1} + B_{0,1},$$

$$A_{0,6} + B_{0,6} = 2q_{\mathrm{AB}}\frac{(\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1)^{2}(\alpha_{\mathrm{AB}}+1)}{4(\alpha_{\mathrm{AB}}^{2}+1)} = A_{0,2} + B_{0,2},$$

$$A_{0,5} + B_{0,5} = 3q_{\mathrm{AB}}\frac{(\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1)^{2}(\alpha_{\mathrm{AB}}+\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1)}{6(\alpha_{\mathrm{AB}}^{2}+1)} = A_{0,3} + B_{0,3},$$

$$A_{0,4} + B_{0,4} = 4q_{\mathrm{AB}}\frac{(\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1)^{2}(\alpha_{\mathrm{AB}}+1)}{4(\alpha_{\mathrm{AB}}^{2}+1)}.$$

Суммируя и принимая во внимание равенства $\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2} = \alpha_{\mathrm{AB}}^{(7+1)/4} = \alpha_{\mathrm{AB}}^{2}$ и $\ln\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2} = [(7+1)/2]\ln\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}$, найдем

$$\Sigma(A_{0,\mathrm{N}} + B_{0,\mathrm{N}}) = q_{\mathrm{AB}}\frac{(\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1)^{2}(\alpha_{\mathrm{AB}}+1)}{\alpha_{\mathrm{AB}}^{2}+1}\times \left\{\frac{1}{\alpha_{\mathrm{AB}}+1}\left[\frac{\alpha_{\mathrm{AB}}^{3/2}+1}{\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1} + \alpha_{\mathrm{AB}} + \alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2} + 1\right] + 2\right\} = \left[\frac{\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}-1}{\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1}\ln\alpha_{\mathrm{AB}}^{1/2}\right]^{-1}\left[q_{\mathrm{AB}}\frac{\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1}\ln\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2}\right].$$

Аналогично получим

$$\Sigma(C_{0,\mathrm{N}} + D_{0,\mathrm{N}}) = \left[\frac{\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2}-1}{\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2}+1}\ln\alpha_{\mathrm{CD}}^{1/2}\right]^{-1}\times \left[q_{\mathrm{CD}}\frac{\tilde{\alpha}_{\mathrm{CD}}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}_{\mathrm{CD}}^{1/2}+1}\ln\tilde{\alpha}_{\mathrm{CD}}^{1/2}\right].$$

Следовательно,

$$W_{T,K} = \frac{RT}{4}\left[q_{\mathrm{AB}}\frac{\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2}+1}\ln\tilde{\alpha}_{\mathrm{AB}}^{1/2} + q_{\mathrm{CD}}\frac{\tilde{\alpha}_{\mathrm{CD}}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}_{\mathrm{CD}}^{1/2}+1}\ln\tilde{\alpha}_{\mathrm{CD}}^{1/2}\right] = W_{T,K,\mathrm{AB}} + W_{T,K,\mathrm{CD}} = -\Delta\tilde{U}$$

и мы вновь можем записать группу равенств, подобных приведенным в конце предыдущего раздела и в [26], но отнести их уже к каскаду в целом [12, 26]. Заметим, что потенциал $\sum_{i=1}^{n} X_i\left[x_i/(1-x_i)\right]$ отличается от “обобщенного” разделительного потенциала, приведенного в [5]. Описанный каскад, на наш взгляд, может служить “эталонным” каскадом для распределительных систем фракционирования [9, 28, 29], обеспечивая (в режиме равновесного разделения на каждой ступени) наиболее эффективное преобразование энергии в полезную работу при максимальной разделительной способности по отношению к выбранным парам компонентов смеси.

В заключение выражаем искреннюю благодарность авторам [5] за интерес, проявленный к нашим работам [10–12]. Приведенные в статье [5] данные и уравнения будут учитываться в наших дальнейших исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
2. *Бенедикт М., Пигфорд Т.* Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960. 560 с.
3. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения, М.: Химия, 1981, 463 с.
4. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
5. *Смирнов А.Ю., Сулаберидзе Г.А.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 627.
6. *Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П.* // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
7. *Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н.* // Матер. всесоюзн. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 48.
8. *Попов В.В., Герасимов А.Д., Филиппов В.П., Первушина В.К.* // Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970. С. 21.

9. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
10. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2016. Т. 90. № 1. С. 147.
11. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2013. Т. 87. № 3. С. 512.
12. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2015. Т. 89. № 2. С. 316
13. *Ран Ф., Адамантиадес А., Кентон Дж., Браун Ч.* Справочник по ядерной энерготехнологии. М.: Энергоатомиздат, 1989. 752 с.
14. *Алленмарк С.* Хроматографическое разделение энантиомеров. М.: Мир, 1991. 268 с.
15. *Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1392.
16. *Чижков В.П., Бойцов В.Н., Демин А.В.* // Там же. 2010. Т. 84. № 3. С. 585.
17. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966, 722 с.
18. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. 479 с.
19. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 700.
20. *Еремин Е.И.* Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. 340 с.
21. *Хейвуд Р.* Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир., 1983. 401 с.
22. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983. 344 с.
23. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
24. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2008. Т. 82. № 7. С. 1397.
25. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2017. Т. 91. № 6. С. 1066.
26. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2018. Т. 92. № 1. С. 169.
27. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
28. *Чижков В.П., Бойцов В.Н., Демин А.В.* // Там же. 2011. Т. 85. № 3. С. 565.
29. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2017. Т. 91. № 3. С. 549.