

С. А. ВОЛКОВ, В. Ю. ЗЕЛЬВЕНСКИЙ, В. И. РЕЗНИКОВ,  
В. С. РИНКЕВИЧЮС, К. И. САКОДЫНСКИЙ, В. И. СМИРНОВ,  
Ф. Я. ФРОЛОВ

(Москва)

## ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АНЕМОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ГИДРОДИНАМИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНН

Важной задачей химической технологии является разделение сложных природных или искусственных смесей на составляющие их компоненты, а также очистка веществ от примесей. Разделение смесей осуществляют различными физико-химическими методами: ректификацией, экстракцией, кристаллизацией и т. д. К этим методам за последние годы присоединилась и препаративная газовая хроматография, позволяющая разделять любые летучие вещества, главным образом органические.

Основной частью газохроматографической установки является колонна, заполненная гранулированным сорбентом с диаметром гранул  $\sim 0,5$ — $1,0$  мм. Эффективность колонны, характеризуемая высотой эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ), в значительной степени зависит от особенностей структуры зернистого слоя, наличия в нем различных неоднородностей, носящих как регулярный, так и нерегулярный характер. Следует отметить при этом, что исследование структуры зернистого слоя имеет большое значение не только для хроматографии, но и для многочисленных процессов, применяющих такие слои: адсорбции, гетерогенного катализа, сушки и т. д. [1].

Важнейшая информация о структуре зернистого слоя и о гидродинамике потока в таком слое может быть получена путем исследования поля скоростей в непосредственной близости над слоем. До появления метода лазерного доплеровского измерения скорости (ЛДИС) такие исследования проводились в основном тремя методами:

1. Весь слой или его верхняя часть пропитываются индикатором, а в газовый поток подмешивается соединение, вызывающее изменение окраски индикатора [2, 3].

2. В слой вводятся капилляры, соединенные с детекторами, а в поток на входе в колонну периодически поступает дозированно вещество, регистрируемое этими детекторами [4, 5].

3. Измерение скорости над слоем с помощью термоанемометров [6].

Все перечисленные методы обладают рядом недостатков: усреднение скорости выполняется по большим участкам, введение в слой зондов может приводить к искажению истинной картины распределения скоростей. Тем не менее исследования, проведенные этими методами, позволили установить, что в колонне имеется приблизительно параболическое распределение скорости по сечению с наибольшей скоростью вблизи стенок или по центру колонны в зависимости от способов заполнения. Была развита теория, учитывающая влияние этого профиля на эффективность колонн, а также предложены многочисленные приемы, позволяющие уменьшить или полностью ликвидировать это влияние [7, 8].

Имелись, однако, многочисленные опытные данные, которые не укладывались в рамки этой теории. Известны, например, приемы заполнения колонн, при которых профиль скоростей практически отсутствует, но и в этих случаях нередко получались неэффективные колонны. Методы сглаживания профиля путем установки различных перераспределителей часто не дают положительных результатов. В этих условиях стала очевидной необходимость более глубокого изучения структуры зернистого слоя и гидродинамики потока, фильтрующегося через него. Такое углубленное

изучение невозможно без совершенствования соответствующей измерительной аппаратуры. Наиболее пригодным для этой цели оказался метод ЛДИС, позволяющий количественно с большой точностью и очень детально измерить поле скоростей над зернистым слоем, не внося при этом никаких искажений в структуру потока.

Эксперименты проводились на установке, состоящей из двух частей (рис. 1): оптической, собранной на дифференциальной схеме ЛДИС (угол  $\alpha = 3-5^\circ$ , рис. 1), и газовой, содержащей основные узлы хроматографической схемы, с той лишь особенностью, что на вход колонны, заполняемой зернистым материалом различных фракций (от 0,25 до 1 мм), подавался газ, который предварительно проходил через аэрозольный генератор, обеспечивавший насыщение газового потока частицами с размерами 0,01—10,0 мкм и концентрацией  $10^8-10^{11}$  частиц/см<sup>3</sup>. Аэрозольный генератор, используемый в установке, является аппаратом импакторного действия, в котором под влиянием сжатого газа с давлением не менее  $12,3 \times 10^4$  Па происходит образование аэрозольных частиц из заливаемой в стеклянный сосуд жидкости, в нашем случае дибутилфталата или динилфталата. Количество подаваемого в колонну аэрозоля регулируется вентилем, установленным на выходе из генератора. Этим же вентилем регулируется и общий расход газа через систему. Нами было установлено, что в зависимости от фракционного состава насадки наблюдается эффект частичного, а в некоторых случаях (особенно для мелких фракций) и практически полного поглощения аэрозоля зернистым слоем. Максимальная высота слоя для фракций 0,5—1,0 мм и 0,25—0,4 мм составляла 500 и 200 мм соответственно. С другой стороны, при малой высоте слоя и больших скоростях газа возникает явление псевдооживления сорбента. Для фракций размером 0,25—0,4 мм в колонне диаметром 40 мм минимально допустимая высота слоя, стабильного при линейной скорости 1—2 см/с, составляет 50—70 мм. В колоннах диаметром 150 мм полуметровой слой зернистого материала с размерами частиц 0,5—1 мм устойчив в диапазоне объемных расходов 10—24 л/мин.

Определение профилей скоростей проводили в стеклянных и металлических колоннах высотой от 0,5 до 1 м и диаметром 40—150 мм. В колонны засыпался зернистый материал Сферохром-1, используемый в качестве твердого носителя в газовой хроматографии и состоящий из частиц довольно правильной сферической формы с удельной поверхностью 1,06 м<sup>2</sup>/г, насыпным весом 0,43 г/см<sup>3</sup> и объемом пор 0,65 см<sup>3</sup>/г. В процессе экспериментов была проведена оценка влияния различных факторов на точность и воспроизводимость результатов. В частности, определялось оптимальное расстояние прохождения зондирующих лучей над поверхностью зернистого слоя ( $h$ ). Установлено, что при изменении  $h$  в интервале 1,5—11,5 мм над одной и той же точкой поверхности насадки значение доплеровского сдвига частоты меняется в диапазоне 4,14—4,21 кГц, что свидетельствует о неизменности характера течения потока на данном расстоянии. При  $h = 20-25$  мм визуально наблюдается начало конвективного перемешивания потоков. В качестве рабочего расстояния выбирался диапазон  $h = 1-5$  мм. Было найдено время установления стационарного потока через зернистый слой (2—3 мин), и проведена оценка разброса в определении скорости в одной и той же точке. В течение 20 мин, считая с момента начала поступления газа в колонну, проводилось 40 замеров скорости. Среднее значение скорости  $U_{cp} = 2,08$  см/с ( $U_{max} = 2,25$ ,  $U_{min} = 1,96$  см/с), стандартное отклонение  $\sigma = 5,16 \cdot 10^{-2}$  см/с, доверительный интервал  $U_{cp} \pm \Delta U = 2,08 \pm 0,1045$  см/с. Общая ошибка измерений не превышает 5%. Оценка ошибок измерений, возникающих от изменения настройки принимающей и зондирующей оптики, а именно: изменение частоты после перестройки диафрагмы и фокусного расстояния объектива, после сканирования влево и вправо на 1 мм и возврата зондирующих пучков в ту же точку — показала, что ошибка также не больше 5%.

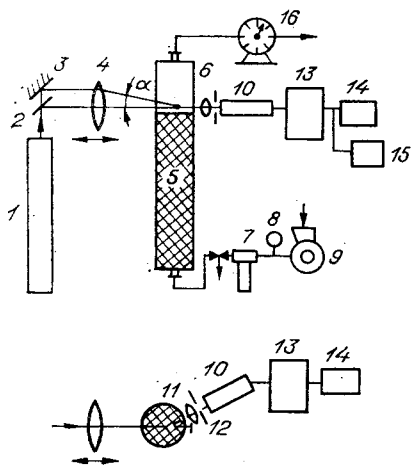
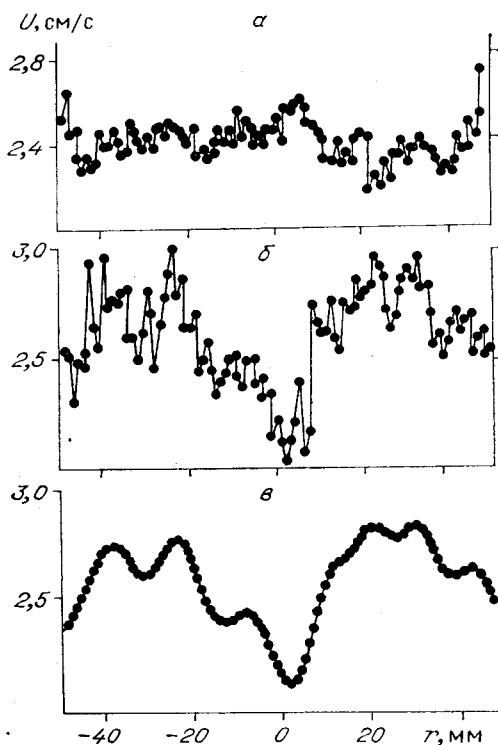


Рис. 1. Схема установки ЛДИС:

1 — лазер, 2 — светоразделительная пластина, 3 — зеркало, 4 — сканирующая линза, 5 — сорбент, 6 — стеклянная колонна, 7 — аэрозольный генератор, 8 — образцовый манометр, 9 — воздухоподушка, 10 — ФЭУ, 11 — объектив, 12 — диафрагма, 13 — анализатор спектра С4-12, 14 — звуковой генератор ГЗ-35, 15 — частотомер ЧЗ-32, 16 — расходомер.

Рис. 2. Профиль скорости по сечению колонны, заполненной Сферохромом-1 с размером частиц 0,4—0,5 мм (а) и 0,5—1,0 мм (б); в — профиль скорости «б» после фильтрации.



Поле средних скоростей измеряли вдоль диаметральных линий с шагом в 1 мм. На рис. 2 представлены типичные экспериментальные профили скоростей для колонны диаметром 100 мм, заполненной частицами 0,4—0,5 (рис. 2, а) и 0,5—1,0 мм (рис. 2, б). Из графиков следует, что имеют место мелкомасштабные и крупномасштабные флуктуации скорости. При интерпретации первых исходили из стохастичности распределения частиц в колонне. Весь слой сорбента представляли состоящим из множества тонких слоев, каждый из которых, в том числе и последний, имеет равновероятностную и не зависящую от предыдущего слоя структуру. Микромасштабные флуктуации отражают реальную структуру последнего слоя сорбента, по которой можно судить о структуре всего слоя в целом.

Информацию о регулярности структуры сорбента вдоль продольной оси, «память» о предыдущих слоях несут в себе макромасштабные флуктуации. Для их выявления экспериментальные данные сглаживали на ЭВМ по процедуре фильтрации шумов с помощью метода наименьших квадратов с использованием параболического фильтра. Минимальное окно фильтрации высокочастотных шумов  $m = 5$ ; низкочастотные шумы сглаживались фильтром с  $m$ , равным числу исходных точек, деленному на 6, но не превышающему 11; число последовательных фильтраций  $n$  находится в интервале  $5 \geq n \geq 3$ . На рис. 2, в представлены результаты 5-кратного сглаживания по 11 точкам исходной кривой рис. 2, б.

Следует отметить, что данные, полученные методом ЛДИС, — это качественно новый, более высокий уровень по сравнению с известной информацией о структуре слоя, состоящего из мелкодисперсных частиц, каковыми являются хроматографические сорбенты. В частности, из анализа исходных и сглаженных профилей следует, что зернистый слой нельзя рассматривать как квазигоднородную изотропную среду, в нем имеются агрегаты с повышенной плотностью упаковки частиц. Причем крупные агрегаты (макроагрегаты), включающие десятки частиц, в свою очередь,

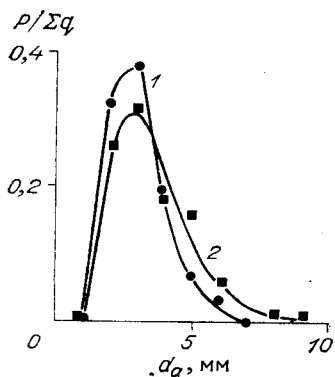


Рис. 3. Распределение микроагрегатов по размерам для фракций Сферохрома-1 0,4—0,5 мм (1) и 0,5—1,0 мм (2).

не являются однородными, а состоят из более мелких уплотнений частиц (микроагрегатов), между которыми находятся рыхлые участки. Метод ЛДИС позволил провести количественную оценку размеров микро- и макроагрегатов. Размер агрегата определяли как расстояние между максимумами двух ближайших пиков (см. рис. 2). Кривые распределения микроагрегатов по размерам ( $d_a$ , мм) для фракций размером 0,4—0,5 (1) и 0,5—1,0 мм (2) представлены на рис. 3. Здесь  $P$  — число агрегатов данного размера,  $\Sigma q$  — общее число агрегатов. На рис. 3 отражены результаты сканирования колонны по трем диаметральной линиям, находящимся под углом  $120^\circ$  относительно друг друга ( $\Sigma q \sim 100$ ). Наиболее вероятные размеры микроагрегата для мелкой и крупной фракций совпадают, хотя дисперсия кривой распределения во 2-м случае больше. Последнее находится в хорошем согласии с известным экспериментальным фактом, отмечающим усиление размывания хроматографической полосы по мере увеличения размера частиц сорбента. Размеры макроагрегатов, определенные из сглаженных кривых, в 20—25 раз превосходят диаметр частиц.

Изучено влияние различных факторов, а именно: диаметра колонны, высоты слоя, способа заполнения колонны, физико-химических характеристик сорбента — на структуру слоя сорбента. Наиболее критичными к распределению скоростей оказались два последних фактора. В частности, после уплотнения насадки постукиванием по стенкам колонны скорость в пристеночной части колонны резко увеличивалась. По-видимому, удары по стенке вызывают разрыхление пристеночного слоя, и гидравлическое сопротивление в этой части колонны сильно снижается. Кроме того, после такого уплотнения насадки локальные неоднородности также сильно увеличились. Изменение характера течения газового потока повлекло за собой возрастание ВЭТТ от 4,2 до 12,2 мм. Таким образом, уплотнение насадки постукиванием по стенкам колонны нельзя рекомендовать для приготовления эффективных колонн большого диаметра.

Проведенные исследования позволили углубить наше представление о структуре зернистого слоя и уточнить теорию размывания полосы в промышленных хроматографических колоннах; в уравнения, описывающие это размывание, был добавлен дополнительный член, учитывающий локальные изменения скорости. Кроме того, были получены рекомендации по способу заполнения колонн и свойствам сорбента, при которых эти изменения скорости минимальны. На основании этих рекомендаций удалось приготовить колонны, приблизительно в 1,5 раза более эффективные, чем ранее используемые.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аэров М. Э., Тодес О. М., Наринский Д. А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. — Л.: Химия, 1979.
2. Huyten F. H., Beersum B. W., Rijnders G. W. A. Improvements in the Efficiency of Large Diameter Gas — Liquid Chromatography Columns. — In: 3-rd Symp. Gas Chromatogr., 1960. Edinburgh. [Preprints Papers]. L.: Butterworths Scient. Publ., 1960, p. 174—186.
3. Березкин В. Г., Растильников Е. Г. Исследование эффективности колонн различного диаметра. — В кн.: Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим, 1964, вып. 2.
4. Липица Э. Т., Луйга П. О. Исследование стеночного эффекта в препаративной газовой хроматографии. — В кн.: Газовая хроматография. [Труды III Всесоюз. конф. по газовой хроматографии]. Дзержинск: изд. Дзержинского филиала ОКБА, 1966.

5. Волков С. А., Зельвенский В. Ю., Сакодынский К. И., Фролов Ф. Я. Размывание хроматографических полос в колоннах большого диаметра.— Нефтехимия, 1972, т. 12, № 6.
6. Schwartz C. E., Smith I. M. Flow Distribution in Packed Beds.— Ind. Eng. Chem., 1953, vol. 45, N 6, p. 1209—1218.
7. Giddings I. C. Generalized Nonequilibrium Theory of Plate Height in Large — Scale Gas Chromatography.— J. Gas Chromatogr., 1963, vol. 1, N 4, p. 38—42.
8. Боннен А. Газожидкостная хроматография — промышленная технология очистки.— В кн.: Материалы симпозиума фирмы «Содетег» (Москва). Франция: изд. фирмы «Содетег», 1976.

*Поступила в редакцию 26 января 1981 г.;  
окончательный вариант — 9 октября 1981 г.*

УДК 532.57

В. В. БАБЕНКО, В. П. ИВАНОВ, Н. Ф. ЮРЧЕНКО

(Киев)

### ИЗМЕРЕНИЕ ЛАЗЕРНЫМ АНЕМОМЕТРОМ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ К ПЛОСКИМ И ТРЕХМЕРНЫМ ВОЗМУЩЕНИЯМ

Практически во всех случаях внешнего и внутреннего течений жидкости имеет место воздействие на пограничный слой возмущений, поступающих из окружающей среды. Теоретическое изучение реакции пограничного слоя на такие возмущения чрезвычайно сложно, поэтому отправной точкой здесь должен служить эксперимент. Обладающие сложной формой реальные возмущения удобно представить комбинациями более простых волновых движений разного вида, частоты и амплитуды.

В связи с этим была поставлена задача экспериментального исследования восприимчивости пограничным слоем плоских и трехмерных возмущений конечной амплитуды, а также их комбинаций. Кроме изучения нестационарных процессов в жидкости, имеющих большое теоретическое и прикладное значение для решения вопросов, связанных с обтеканием реальных тел, разработанная методика позволяет определить физические закономерности и структуру пограничного слоя в различных его состояниях: ламинарном, переходном и турбулентном.

Исследования выполнялись на гидродинамическом стенде малой турбулентности ( $\varepsilon \leq 0,05\%$ ) в диапазоне скоростей 0,05—0,6 м/с [1] на съемном дне рабочего участка, которое может быть как плоским, так и вогнутым с кривизной  $1/R = 1; 0,25; 0,08$  1/м. Измерения проводились с помощью лазерного анемометра [2] и визуализации потока электрохимическим теллур-методом [1, 3]. Сочетание объемной визуализации течения с беззондовым измерением осредненной и пульсационной составляющих скорости дает полное представление о структуре пограничного слоя в различных его состояниях.

Схема рабочего участка стенда представлена в [1, 4]. Визуализация поля скоростей осуществляется при подаче напряжения на теллуровую проволоку — катод и расположенный ниже по течению анод, который выполнен в виде обтекаемых пластинок, прижатых к боковым стенкам канала. Для наблюдения поля течения в плоскости  $xz$  теллуровая проволока располагается вдоль оси  $z$  и может перемещаться по  $x$  вместе с подвижной тележкой, по  $y$  — при помощи микрометрического винта с точностью  $10^{-5}$  м, по  $z$  (при визуализации линий тока) — с точностью  $5 \times 10^{-4}$  м. Получение теллуровых струек для визуализации линий тока и профилей  $U(y)$  производится при ориентации теллуровой проволоки соот-