

УДК 669

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ МНОГОКРАТНОГО ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО ИЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАФИНИРОВАНИЯ С ЗАДАНЫМ ВЫХОДОМ

© 2020 г. А. И. Кравченко\*

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”  
Национальной академии наук Украины, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108 Украина

\*e-mail: alex@krawa.net

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 18.03.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

Для примеси с коэффициентом разделения  $\beta < 1$  сравниваются расчетные значения ее усредненной концентрации в продуктах многократного и однократного процессов рафинирования  $C_n/C_1$  дистилляцией или направленной кристаллизацией с заданным конечным выходом. Более эффективным является  $n$ -кратный процесс с выходом  $g$  на каждом этапе и конечным выходом  $G = g^n$ , нежели однократный с тем же конечным выходом  $G$ . Каждое новое повторение процесса является менее эффективным, чем предыдущее. При заданном  $G$  относительная эффективность  $n$ -кратного процесса растет с увеличением отклонения  $\beta < 1$  от единицы и с увеличением  $n$  (при соответствующем увеличении  $g = G^{1/n}$ ). Приведены примеры расчета  $C_n/C_1$  при больших значениях  $G$ .

**Ключевые слова:** рафинирование, дистилляция, кристаллизация, сублимация, выход

**DOI:** 10.31857/S0002337X20100085

### ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция и кристаллизация – основные методы получения высокочистых веществ, в связи с чем поддерживается интерес к теории и практике этих процессов [1–12]. При коэффициенте разделения  $\beta < 1$  получение продукта в единичном (однократном) процессе простой перегонки, высокотемпературной сублимации или направленной кристаллизации описывается уравнением [5, 9–12]

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g}, \quad (1)$$

где  $C$  – усредненное содержание примеси в продукте (в конденсате или в кристалле) после единичного процесса,  $C_0$  – исходное содержание примеси,  $g$  – степень перегонки или доля закристаллизованного материала (выход процесса),  $\beta$  – коэффициент разделения при дистилляции (как отношение концентрации примеси в паре, покидающей поверхность испарения, к ее концентрации в жидкости, из которой образуется пар, вблизи поверхности испарения) или коэффициент распределения при кристаллизации. Известно применение этого уравнения для расчета и многократной направленной кристаллизации [11]. Уравнение (1) применимо и для расчета высоко-

температурного сублимационного рафинирования при температурах вблизи температуры плавления [12]. Подобие различных массообменных процессов рассмотрено в литературе (например, в [3], *гл. 15*).

В качестве экономического критерия  $n$ -кратного процесса рафинирования может рассматриваться отношение  $G/(C_n/C_0)$ , где  $C_n$  – концентрация примеси в конечном продукте. Показано, что для трудноудаляемых примесей с коэффициентом разделения  $\beta = 0.1–0.9$  лучшие показатели этого критерия достигаются при выходе  $g \approx 80–90\%$  в каждом единичном процессе с конечным выходом  $G = g^n$  [11].

Между тем, при рафинировании веществ с ограниченным запасом исходного материала (например, при рафинировании материалов изотопической инженерии [13–18]) проявляется стремление проводить процессы с особо большим выходом. Так, для рафинирования археологического изотопномодифицированного свинца использовалась 4-кратная дистилляция с  $g \approx 99\%$  на каждом этапе и, соответственно, конечным выходом около 96% [17]. Так же осуществлялось рафинирование изотопов  $^{106}\text{Cd}$  и  $^{116}\text{Cd}$  [18]. (Здесь же уместно упомянуть и более раннюю работу по дистилляции полония [19].)

Многократное повторение процесса с заданным выходом  $g$  на каждом этапе снижает конечный выход  $G = g^n$  ( $n$  – число повторений). Для увеличения  $G$  процесс может проводиться при повышенных значениях  $g$  и  $n$ . Однако целесообразность повышения  $g$  и  $n$  при заданном  $G$  для достижения высокой эффективности очистки неочевидна, т. к., согласно уравнению (1), эффективность очистки при каждом единичном процессе с выходом  $g$  в  $n$ -кратном процессе ниже эффективности очистки при простом однократном процессе с выходом  $G < g$  (например, если  $\beta = 0.1$ , то при  $g = 0.9, 0.99, 0.995$  и  $1$  величина  $C_1/C_0 = 0.23, 0.37, 0.41$  и  $1$  соответственно).

Целью работы было изучение зависимости эффективности многократного процесса рафинирования простой перегонкой или направленной кристаллизацией от параметров процесса: кратности повторений, конечного выхода и коэффициента разделения – в сравнении с более простым однократным процессом с тем же конечным выходом – для выяснения целесообразности применения многократного рафинирования вместо однократного; при этом особое внимание было уделено процессам с большим конечным выходом.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве критерия целесообразности применения технически сложного многократного рафинирования взамен однократного процесса рассматривалась величина  $C_n/C_1$  – отношения концентрации примеси в продукте многократного рафинирования к концентрации примеси в продукте однократного рафинирования при одной и той же начальной концентрации примеси  $C_0$  в исходном веществе и при одном и том же конечном выходе  $G$ . Эффективность применения многократного процесса вместо однократного растет с уменьшением отношения  $C_n/C_1$ .

Пользуясь уравнением (1), выполним расчет усредненной концентрации примеси в продукте после  $n$ -кратного повторения процесса с выходом  $g$  в каждом единичном процессе.

Концентрация примеси в продукте после первого процесса с выходом  $g$  равна

$$C_1 = C_0 \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g} \quad (2)$$

Подставляя  $C_1$  в ур-е (1) вместо  $C_0$ , получим для концентрации  $C_2$  во втором процессе с тем же выходом  $g$  на каждом этапе

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g},$$

откуда, с учетом (2),

$$\frac{C_2}{C_0} = \left[ \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g} \right]^2.$$

Аналогично, концентрация  $C_n$  примеси в конденсате после  $n$ -го процесса с той же степенью перегонки  $g$  в каждом единичном процессе и конечным выходом  $G = g^n$  определится уравнением

$$\frac{C_n}{C_0} = \left[ \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g} \right]^n, \quad (3)$$

откуда (с учетом равенства  $g = G^{1/n}$ )

$$\frac{C_n}{C_0} = \frac{[1 - (1 - G^{1/n})^\beta]^n}{G}. \quad (4)$$

Теперь с помощью ур-я (1) найдем степень очистки продукта в однократном процессе с тем же выходом  $G = g^n$

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1 - (1 - G)^\beta}{G}. \quad (5)$$

Сравнивая уравнения (4) и (5), получаем не зависящую от исходной концентрации  $C_0$  относительную концентрацию примеси в продукте многократного процесса в сравнении с однократным процессом с тем же конечным выходом

$$\frac{C_n}{C_1} = \frac{[1 - (1 - G^{1/n})^\beta]^n}{1 - (1 - G)^\beta}. \quad (6)$$

Характер зависимости величины  $C_n/C_1$  от параметров процесса  $g, n, G, \beta$  при большом выходе  $G > 90\%$  иллюстрируют рис. 1 и табл. 1, полученные с помощью ур-я (6). На рис. 1 каждой паре чисел ( $n, G$ ) соответствует  $g = G^{1/n}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждого заданного значения  $G$  при известном  $\beta < 1$  может быть найдено число повторений  $n$ , при котором достигается сколь угодно малое значение  $C_n/C_1$  (ур-е (6)). Существует сильная зависимость  $C_n/C_1$  от  $\beta$  (рис. 1 и табл. 1). Каждое новое повторение процесса менее эффективно, чем предыдущее. Для очистки от примесей с большим отклонением  $\beta < 1$  от единицы (например, при  $\beta = 0.1$  и менее) эффективность применения процессов с многократным повторением и большим конечным выходом велика уже при нескольких повторениях процесса (при  $n < 10$ ) и не слишком большого  $g < 99\%$  (причем, если  $G$  не слишком велико, то основное снижение  $C_n/C_1$  наблюдается в результате всего нескольких первых повторений процесса, после чего оно с ростом  $n$  заметно замедляется). Однако в случаях, когда  $\beta$  близко к единице, замена однократного процесса много-

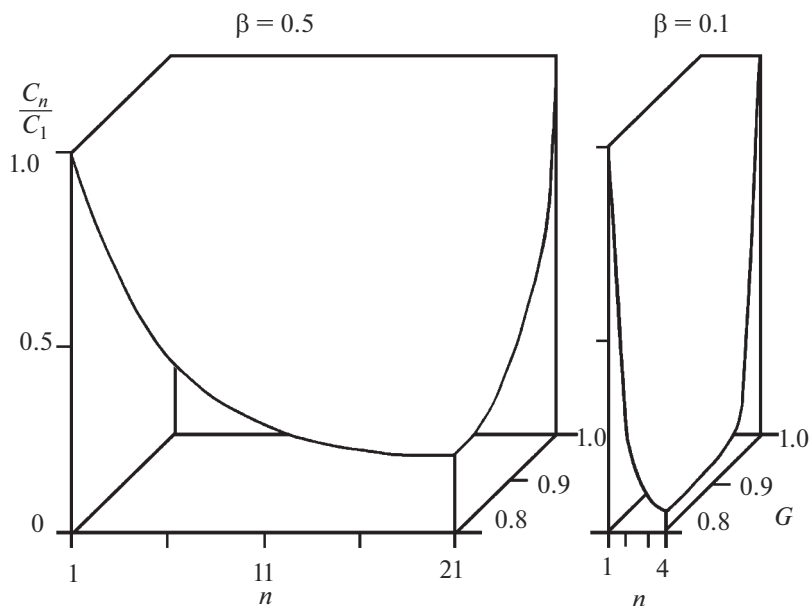


Рис. 1. Зависимости  $C_n/C_1$  от  $n$  и  $G$  при  $\beta = 0.5$  и  $\beta = 0.1$ .

кратным может быть эффективной, но только при очень больших значениях  $n$  и  $g$ : например, при  $\beta = 0.5$   $n \sim 10-100$  и  $g > 99.5\%$  (можно отметить, что проведение процессов со столь большим  $g$  является технически сложной задачей).

При этом для примесей с  $\beta > 1$ , как показывают расчеты по ур-ю (6), если  $g$  велико, то  $C_n/C_1 \approx 1.0$  (т.е. не происходит загрязнения продукта примесями с  $\beta > 1$ ).

Вообще, ур-я (4) и (6) позволяют находить одну из входящих в них величин ( $\beta$ ,  $C_n/C_1$ ,  $C_n/C_0$ ,  $n$ ,  $G$ ) при заданных остальных.

С помощью ур-й (1) и (4) может быть найден выход  $G'$  однократного процесса, при котором достигается та же очистка, что и в многократном с заданными  $G$ ,  $\beta$  и  $n$ . Так, при 5-кратном повторении процесса с конечным выходом  $G = 0.95$  (при  $g = 0.99$ ) и  $\beta = 0.5$  достигается концентрация примеси  $C_n(g) = 0.62C_0$ . Численным методом находим, что в однократном процессе то же значение концентрации примеси  $C_1(G') = 0.62C_0$  достигается при выходе  $G' = 65\%$  (что заметно меньше, чем выход  $G = 95\%$  в 5-кратном процессе, с которым проведено сравнение).

С помощью ур-я (3) может быть рассчитано число повторений многократного процесса с выбранной степенью перегонки  $g$  на каждом этапе, требуемое для достижения необходимой относительной концентрации примеси  $C_n(G)/C_0$  (т.е. для

Таблица 1. Отношение  $C_n/C_1$  при различных значениях  $\beta$ ,  $n$  и  $G$  ( $g$  – выход в единичном цикле многократного процесса)

$\beta$	$n$	$g$	$G = g^n$	$C_n/C_1$
0.01	2	0.89	0.8	0.03
		0.95	0.9	0.04
	4	0.94	0.8	$10^{-5}$
		0.97	0.9	$10^{-5}$
0.1	2	0.89	0.8	0.27
		0.95	0.9	0.33
	4	0.94	0.8	0.04
		0.97	0.9	0.04
0.5	2	0.89	0.8	0.82
		0.95	0.9	0.88
	4	0.94	0.8	0.64
		0.97	0.9	0.72
	10	0.99	0.90	0.51
		0.995	0.95	0.62
	20	0.995	0.90	0.25
	40	0.999	0.96	0.35
100	0.999	0.90	0.04	

**Таблица 2.** Число  $N$  повторений процесса, необходимое для достижения концентрации  $\beta C_0$  примеси в продукте, при различных значениях  $\beta$  и больших значениях  $g$  и  $G$

$\beta$	$g$	$N$	$G = g^N$
0.1	0.95	2	0.90
	0.99	2	0.98
	0.995	3	0.99
0.5	0.95	3	0.86
	0.99	7	0.93
	0.995	10	0.95

достижения необходимой степени очистки). Логарифмируя ур-е (3), получаем

$$n = \left( \ln \frac{C_n}{C_0} \right) / \ln \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g}. \quad (7)$$

Например, представляет интерес расчет числа  $N$  повторений многократного процесса для получения продукта с концентрацией  $\beta C_0$ . При  $\beta < 1$  концентрация  $\beta C_0$  – это предельно малая концентрация примеси в продукте однократного процесса рафинирования, т.е. в начале процесса, при  $g \sim 0$ . Как следует из ур-я (1), подставляя  $\beta C_0$  в ур-е (7) вместо  $C_n$  с искомым числом повторений  $N$  вместо  $n$ , получаем

$$N = (\ln \beta) / \ln \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g}. \quad (8)$$

Округленные значения  $N$  и соответствующие значения конечного выхода  $G$ , вычисленные с помощью ур-я (8) при некоторых значениях  $g$  и  $\beta$ , приведены в табл. 2. Число  $N$  растет с приближением  $\beta$  к единице и ростом  $g$ . При этом растет и конечный выход  $G = g^N$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена целесообразность применения многократного рафинирования дистилляцией или направленной кристаллизацией с заданным конечным выходом  $G$  вместо однократного процесса с тем же выходом. Выведено уравнение зависимости относительной эффективности  $C_n/C_1$  очистки продукта от примеси с коэффициентом разделения  $\beta$  в  $n$ -кратном процессе от  $n$  и  $G$ . При  $\beta < 1$  более эффективным является  $n$ -кратный процесс рафинирования с выходом  $g$  на каждом этапе и конечным выходом  $G = g^n$ , нежели однократный с тем же конечным выходом  $G$ . Каждое новое повторение процесса менее эффективно,

чем предыдущее. При заданном  $G$  относительная эффективность  $n$ -кратного процесса растет с увеличением отклонения  $\beta < 1$  от единицы и с увеличением  $n$  (при соответствующем увеличении  $g = G^{1/n}$ ). Различие в эффективности однократного и многократного рафинирования уменьшается по мере приближения коэффициента разделения  $\beta$  и конечного выхода  $G$  к единице. При заметном отклонении  $\beta$  от единицы (при  $\beta < 0.1$ ) и не слишком больших значениях  $G$  (при  $G < 0.9$ ) основное снижение  $C_n/C_1$  наблюдается в результате всего нескольких первых повторений процесса, после чего оно с ростом  $n$  заметно замедляется.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Глубокая очистки веществ. М.: Высшая школа, 1990. 192 с.
2. *Игнатович Э.* Химическая техника. Процессы и аппараты. М.: Техносфера, 2007. 656 с.
3. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 368 с.
4. Кристаллизация из расплавов: Справочное изд. Пер. с нем. / Под ред Бартел И. и др. М.: Metallurgia, 1987. 320 с.
5. *Кравченко А.И.* Расчет дистилляционного рафинирования вещества с легколетучей и труднелетучей примесью // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 520–522.
6. *Кириллов Ю.П., Шапошников В.А., Чурбанов М.Ф.* Моделирование глубокой очистки веществ методом простой перегонки // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 8. С. 867–873.
7. *Кравченко А.И.* Соотношение между эффективным и идеальным коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 423–430.
8. *Кириллов Ю.П., Кузнецов Л.А., Шапошников В.А., Чурбанов М.Ф.* Влияние диффузии на глубину очистки веществ дистилляцией // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1177–1189.
9. *Кравченко А.И.* Уравнение распределения примеси в твердом дистилляте // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 1021–1022.
10. *Кравченко А.И.* Эффективность дистилляционного и кристаллизационного методов очистки веществ // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 1. С. 99–101.
11. *Вольян А.Е., Курдюмов Г.Н., Молочко В.А.* Оптимизация процесса многократной направленной кристаллизации // Теоретические основы хим. технологии. 1971. Т. 5. № 4. С. 602–604.
12. *Жуков А.И., Кравченко А.И.* Расчет сублимации с учетом диффузии примеси // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 662–668.
13. *Плеханов В.Г.* Изотопическая инженерия // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 11. С. 1245–1252.
14. *Суханов М.В., Сторожева Т.И., Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Созин А.Ю., Котерева Т.В.* Глубокая

- очистка моноизотопной серы  $^{32}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$  // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 126–131.
15. Буланов А.Д., Моисеев А.Н., Трошин О.Ю., Балабанов В.В., Исаев Д.В. Тонкая очистка моноизотопных силанов кремния  $^{28}\text{SiF}_4$ ,  $^{29}\text{SiF}_4$  и  $^{30}\text{SiF}_4$  дистилляцией // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 646–649.
16. Адамчик А.В., Буланов А.Д., Сенников П.Г., Чурбанов М.Ф., Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Кошелева И.А., Трошин О.Ю. Глубокая очистка  $\text{GeH}_4$ , обогащенного  $^{76}\text{Ge}$ , методом ректификации // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 777–779.
17. Бойко Р.С., Вирич В.Д., Даневич Ф.А., Довбуш Т.И., Ковтун Г.П., Нагорный С.С., Nisi S., Самчук А.И., Солопихин Д.А., Щербань А.П. Глубокая очистка археологического свинца // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 6. С. 722–726.
18. Kovtun G.P., Shcherban' A.P., Solopikhin D.A., Virich V.D., Zelenskaja V.I., Boiko R.S., Danevich F.A., Kudovchenko V.M., Nagorny S.S. Production of Radio-pure Natural and Isotopically Enriched Cadmium and Zinc For Low Background Scintillators // *Funct. Mater.* 2011. № 1. P. 121–127.
19. Endebrook R.W., Engle P.M. The separation of polonium from bismuth by distillation. Miamisburg: Mound Laboratory, 1953. 43 p.