НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 7, с. 783–788

УДК 54.058

КРИТЕРИИ ПРИМЕНИМОСТИ МНОГОКРАТНОГО ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО ИЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАФИНИРОВАНИЯ ВЗАМЕН ОДНОКРАТНОГО ПРИ ЗАДАННЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ И ВЫХОДЕ

© 2021 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 04.02.2021 г.
После доработки 11.03.2021 г.
Принята к публикации 11.03.2021 г.

Показано, что n-кратное рафинирование системы основа–примесь со скоростью V и коэффициентом разделения $K < 1$ при конечном выходе G в процессах простой дистилляции или нормальной направленной кристаллизации более эффективно по чистоте продукта и производительности, чем однократное со скоростью $v < V$ и коэффициентом разделения $k < K < 1$ при том же выходе G, если $\approx \ln k/\ln K < n < V/v$ (V и v – линейные скорости направленной кристаллизации или скорости испарения с единицы поверхности при дистилляции).

Ключевые слова: дистилляция, кристаллизация, многократное рафинирование

DOI: 10.31857/S0002337X21070095

ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция и кристаллизация – основные методы получения высокочистых веществ, в связи с чем поддерживается интерес к теории и практике этих процессов [1–6]. Простая дистилляция и нормальная направленная кристаллизация в процессе n-кратного рафинирования при коэффициенте разделения $K < 1$ описываются уравнением

$$\frac{C_n}{C_0} = \frac{\left[1 - \left(1 - G^{1/n}\right)^K\right]^n}{G}, \qquad (1)$$

где C_n – усредненное содержание примеси в кристалле (или в конденсате при дистилляции), C_0 – исходное содержание примеси, $G = g_n^n$ – конечный выход процесса (как отношение массы продукта к начальной массе вещества) при выходе g_n в каждом единичном процессе, K – коэффициент разделения при дистилляции (как отношение концентрации примеси в паре, покидающем поверхность испарения, к ее концентрации в жидкости, из которой образуется пар, вблизи поверхности испарения) или коэффициент распределения при кристаллизации [6]. При $n = 1$ уравнение (1) имеет вид:

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1 - (1 - g_1)^K}{g_1}, \qquad (2)$$

где g_1 – выход продукта в процессе однократного рафинирования.

При $K = 1$ разделение компонентов рафинируемого вещества отсутствует. С увеличением скорости процесса K приближается к единице, т.е. разделение ухудшается; лучший результат очистки достигается при меньшей скорости процесса. Для кристаллизации известна зависимость коэффициента распределения k от скорости кристаллизации v при заданном равновесном коэффициенте распределения k_0 – по уравнению Бартона–Прима–Слихтера с параметром $v\delta/D$, где δ – толщина диффузионного слоя, а D – коэффициент диффузии для примеси в жидкости [4, 7].

Отмечается, что в процессах рафинирования важными факторами, помимо чистоты продукта, являются выход продукта и производительность [6]. В технологических процессах эти параметры выбираются из соображений рентабельности процесса.

Многократное рафинирование позволяет повысить чистоту продукта. Если однократное рафинирование заменяется многократным при той же скорости (т.е. с тем же коэффициентом разде-

ления) и с тем же выходом g_1 в каждом единичном процессе, то конечный выход продукта n-кратного рафинирования $G = g_1^n$ меньше выхода g_1, а производительность n-кратного рафинирования в n раз ниже производительности однократного. Замену однократного технологического процесса n-кратным можно считать целесообразной, когда n-кратное рафинирование обеспечивает не только более высокую чистоту продукта, но и больший выход при большей производительности. Бóльшая производительность n-кратного процесса по сравнению с однократным может достигаться только при большей его скорости, хотя и при менее выгодном значении коэффициента разделения.

В связи с этим возникает задача разработки критериев целесообразности применения n-кратного рафинирования со скоростью V взамен однократного процесса со скоростью $v < V$ (v и V – линейные скорости направленной кристаллизации или скорости испарения с единицы поверхности при дистилляции) – т.е. задача разработки критериев, учитывающих все три параметра технологического процесса: его производительность, чистоту продукта, выход продукта.

Цель данной работы – разработать критерии целесообразности применения n-кратного рафинирования со скоростью V взамен однократного процесса со скоростью $v < V$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Могут быть сформулированы общие для дистилляции и для кристаллизации критерии целесообразности рассматриваемой замены.

Очевидно, первым условием является выполнение неравенства

$$n < V/v. \tag{3}$$

Другим условием целесообразности рассматриваемой замены является выполнение неравенства

C_n/C_0 с коэффициентом $K < C_1/C_0$ с коэффициентом k,

или, с учетом уравнений (1) и (2), трансцендентного неравенства

$$[1 - (1 - G^{1/n})^K]^n < 1 - (1 - G)^k. \tag{4}$$

Используя разложение функции $(1 - G)^k$ в ряд Тейлора [8] и ограничиваясь при $G < 1$ первыми двумя слагаемыми, получили $(1 - G)^k \approx 1 - kG$ и $(1 - G^{1/n})^K \approx 1 - KG^{1/n}$. Тогда неравенство (4) упрощается к виду

$$\approx K^n/k < 1, \tag{5}$$

или, после логарифмирования при $k < K < 1$, к виду

$$\approx \ln k/\ln K < n. \tag{6}$$

Полученные неравенства являются искомыми критериями производительности (неравенство (3)) и чистоты продукта (неравенства (5) и (6)). Неравенства (3) и (6) могут быть объединены в двойное неравенство

$$\approx \frac{\ln k}{\ln K} < n < \frac{V}{v}. \tag{7}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основным результатом сравнения многократного и однократного рафинирования является неравенство (7). Его выполнение обеспечивает более высокую чистоту продукта при большей производительности и большем выходе. Справедливость этого неравенства может быть проверена в расчетах процессов дистилляции и кристаллизации.

Сравнение однократной и многократной дистилляции при одном и том же конечном выходе и неравных температурах процессов (на примерах некоторых систем основа–примесь). Выполняли сравнение однократной дистилляции вещества при температуре T_1 с коэффициентом разделения $\beta_1 < 1$ и n-кратной дистилляции при температуре $T_2 > T_1$ с коэффициентом разделения $\beta_2 < 1$ ($\beta_1 < \beta_2 < 1$).

Зависимость скорости испарения w в вакууме от температуры T определяется уравнением Ленгмюра [9]

$$w = Ap\left(\frac{M}{T}\right)^{1/2}, \tag{8}$$

где p – давление пара при температуре T, M – молекулярная масса вещества, A – константа.

Согласно уравнению (8), отношение скоростей испарения w_2 и w_1 при температурах T_2 и T_1 соответственно равно

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{p_2}{p_1}\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2},$$

где p_1 и p_2 – давление пара вещества при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Рассматривали дистилляцию систем основа–примесь: Cd–Zn, Be–Fe, Be–Cu, Ga–Al и Ga–Cu с практически важным значением конечного выхода 80%. (Были выбраны системы с трудноудаляемыми примесями, давление пара которых близко к давлению пара основы.)

Вычисленные значения w_2/w_1 для основных компонентов рассматриваемых систем приведены в табл. 1. Величины давления пара чистых веществ взяты из монографии [10]. Значения T_1 были взяты из работ [5, 11]. При указанных T_1 и $T_2 = T_1 + 100$ K за время полного испарения некоторой массы кадмия, бериллия или галлия при температуре T_1 (и заданной поверхности испарения) мо-

жет быть осуществлено 9 процессов полного испарения той же массы кадмия при большей температуре T_2 или 4 процесса полного испарения той же массы бериллия или галлия (при той же поверхности испарения).

В расчетах использовался идеальный коэффициент разделения $\beta_i = p_i/p$, где p и p_i – давление пара чистых компонентов: основы и примеси соответственно [10]. Расчетные значения идеальных коэффициентов разделения β_1 и β_2 для рассматриваемых систем при разных значениях T_1 и T_2 даны в табл. 2. Вычисленные значения β_1 и β_2 использовались для нахождения эффективности очистки сравниваемых процессов дистилляции. Величина C_n/C_0 вычислялась с помощью уравнения (1) при $G = 0.8$ и n из интервала $1 < n < w_2/w_1$, а величина C_1/C_0 – с помощью уравнению (2) при том же значении $g_1 = 0.8$ (т.е. сравнение n-кратного и однократного процессов делалось при одном и том же значении конечного выхода и неравных скоростях сравниваемых процессов). Так как $G = g_n^n$, где g_n – выход единичного процесса при его n-кратном повторении, то при $G = 0.8$ и $n = 2$ и 4 выход $g_n = 0.89$ и 0.95 соответственно.

Результаты вычислений C_1/C_0 (при T_1) и C_n/C_0 (при T_2) представлены в табл. 2. Видно, что для рассматриваемых систем существуют температуры T_1 и T_2, при которых выполняются неравенства (4), (5) и (7), т.е. при которых n-кратная дистилляция обеспечивает лучшую очистку, чем однократная, – при одном и том же выходе и с большей производительностью. Выделены значения $C_n/C_0 \geq C_1/C_0$, при которых n-кратная дистилляция не обеспечивает лучшей очистки. В системе Be–Cu при $T_1 = 1500$ K и $T_2 = 1600$ K даже 4-кратное повторение процесса при $T_2 > T_1$ оказывается недостаточным для получения лучшего результата очистки по сравнению с менее производительной однократной дистилляцией при T_1, причем T_2 отличается от T_1 всего лишь на 100 K. Напротив, 2-кратная дистилляция системы Ga–Al при $T_2 = T_1 + 300$ K обеспечивает бóльшую чистоту продукта с большей производительностью, чем однократная дистилляция с меньшей производительностью при T_1.

Как видно из данных табл. 2, повышение температуры T_2 при фиксированной температуре T_1 увеличивает производительность, но снижает эффект очистки – в связи с приближением β_2 к единице. При этом эффект повышения температуры T_2 зависит от значения коэффициента разделения: при малых значениях коэффициента разделения в системах Be–Fe и Ga–Cu повышение T_2 не приводит к заметному изменению эффективности C_n/C_0.

Таблица 1. Отношение скоростей испарения w_2/w_1 для кадмия, бериллия и галлия

Материал	T_1, K	T_2, K	w_2/w_1
Cd	600	800	153
		900	797
	700	800	9
		900	44
Be	1500	1600	5
		1700	17
	1600	1700	4
		1800	13
Ga	1400	1500	4
	1500	1600	4
		1700	11

Несмотря на то что расчеты C_1/C_0 и C_n/C_0 выполнены при большом $G = 0.8$, в большинстве случаев значения β_2^2/β_1 и β_2^4/β_1 соответствуют неравенству (7) как критерию полезности n-кратной дистилляции.

Сравнение однократного и многократного кристаллизационного рафинирования при одном и том же конечном выходе и неравных скоростях процессов (на примерах модельных систем основа–примесь). Выполняли сравнение эффективности C_n/C_0 n-кратного кристаллизационного рафинирования при скоростях кристаллизации $v = 10$ и 100 см/ч с эффективностью C_1/C_0 однократного рафинирования при меньшей скорости $v = 1$ см/ч. Для нахождения значений k при выбранных значениях $v = 1$, 10 и 100 см/ч (обозначенных как k_1, k_{10} и k_{100} соответственно) использовались результаты расчетов зависимости $k(v)$ по уравнению Бартона–Прима–Слихтера при различных значениях толщины диффузионного слоя δ, коэффициента диффузии D и равновесного коэффициента k_0 [7]:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)\exp\left(-v\dfrac{\delta}{D}\right)}.$$

Как и в [7], рассматривали модельное вещество основа–примесь с практически значимыми значениями величин k_0, D и δ.

Величина C_n/C_0 вычислялась при практически значимом значении $G = 80\%$ с помощью уравнения (1) для $k = k_{10}$ и $k = k_{100}$, а величина C_1/C_0 – с помощью уравнению (2) для $k = k_1$ при том же значении $g_1 = G = 0.8$ (т.е. выполнялось сравнение n-кратного и однократного процессов при одном и том же конечном выходе и неравных скоростях

Таблица 2. Эффективности C_1/C_0 (при T_1) и C_n/C_0 (при T_2) дистилляционного рафинирования систем Cd–Zn, Be–Fe, Be–Cu, Ga–Al и Ga–Cu с выходом $G = 80\%$ (β_1 и β_2 – идеальные коэффициенты разделения при T_1 и T_2 соответственно)

Система	T_1, K	β_1	C_1/C_0	T_2, K	β_2	C_2/C_0	C_4/C_0
Cd–Zn	600	0.04	0.08	800	0.11	0.06	0.007
				900	0.15	**0.10**	0.02
	700	0.08	0.15	800	0.11	0.06	0.007
				900	0.15	0.10	0.02
				1000	0.18	**0.15**	0.03
Be–Cu	1500	0.17	0.30	1600	0.44	**0.39**	**0.34**
	1600	0.44	0.63	1700	0.45	0.51	0.36
				1800	0.48	0.54	0.40
				1900	0.50	0.57	–
				2000	0.52	0.59	–
Be–Fe	1600	0.03	0.06	1700	0.04	0.01	$\sim 10^{-4}$
				1800	0.06	0.02	$\sim 10^{-4}$
Ga–Al	1400	0.16	0.28	1500	0.19	0.15	0.04
				1700	0.26	0.24	0.10
				1800	0.30	**0.30**	0.14
	1500	0.19	0.33	1600	0.23	0.20	0.07
				1800	0.30	0.30	0.14
				1900	0.33	**0.34**	0.18
Ga–Cu	1500	0.03	0.06	1600	0.04	0.01	$\sim 10^{-4}$
				1700	0.05	0.01	$\sim 10^{-4}$

сравниваемых процессов). Так как $G = g_n^n$ (где g_n – выход единичного процесса при его n-кратном повторении), то при $G = 0.8$ и $n = 2$, 3 и 4 выход $g_n = 0.89$, 0.93 и 0.95 соответственно.

Результаты расчетов C_1/C_0 при скорости $v = 1$ см/ч и C_n/C_0 при $v = 10$ или 100 см/ч и используемые в расчетах значения коэффициентов разделения при $\delta \sim 0.01$ см представлены в табл. 3. Выделены значения $C_n/C_0 > C_1/C_0$ (при одном и том же значении k_0). Видно, что существуют режимы n-кратного рафинирования, которые обеспечивают лучший результат очистки при большей скорости процесса по сравнению с однократным процессом при меньшей скорости процесса – при одинаковом конечном выходе, но при большей производительности. Так, при $k_0 = 0.1$ $C_3/C_0 < C_1/C_0$; при $k_0 = 0.01$ (и при $k_0 = 0.001$) $C_2/C_0 < C_1/C_0$. Напротив, при $k_0 = 0.1$ $C_2/C_0 > C_1/C_0$. При этом в рассмотренных примерах $n < V/v$, где V и v – скорости процессов ($V > v$).

При $k_0 = 0.1$ положительный эффект n-кратного рафинирования системы основа–примесь со скоростью $v = 10$ см/ч (которая в 10 раз больше, чем скорость в однократном процессе, с которым делается сравнение) достигается при $n = 3$ (т.е. за время, которое примерно в 3 раза меньше времени однократного процесса) – при одном и том же выходе. Однако при очень большой скорости $v = 100$ см/ч соотношение $C_n/C_0 > C_1/C_0$ сохраняется даже при $n = 100$: $C_{100}/C_0 = 0.31 > 0.19$ (при $g_{100} = G^{0.01} = 99.8\%$). Очевидно, что условием целесообразности применения n-кратного рафинирования со скоростью V взамен однократного со скоростью v является выполнение неравенства $n < V/v$, поэтому при $k_0 = 0.1$ и $v = 100$ см/ч положительный эффект применения n-кратного рафинирования взамен однократного не достигается.

При $k_0 = 0.01$ положительный эффект n-кратного рафинирования достигается при $n = 2$ для скорости $v = 10$ см/ч (т.е. за время, которое в 5 раз меньше времени однократного процесса, с которым делается сравнение) и при $n = 4$ для скорости

Таблица 3. Эффективности очистки C_1/C_0 при $v = 1$ см/ч и C_n/C_0 при $v = 10$ и 100 см/ч нормальной направленной кристаллизацией при различных n ($G = 80\%$, $D = 5 \times 10^{-5}$ см^2/с, $\delta = 0.01$ см)

k_0	k_1	$\frac{C_1}{C_0}$ при $k = k_1$	k_{10}	$\frac{C_2}{C_0}$ при $k = k_{10}$	$\frac{C_3}{C_0}$ при $k = k_{10}$	k_{100}	$\frac{C_2}{C_0}$ при $k = k_{100}$	$\frac{C_4}{C_0}$ при $k = k_{100}$	$\frac{C_6}{C_0}$ при $k = k_{100}$
0.1	0.1	0.19	0.14	**0.25**	0.04	0.7	**0.78**	**0.72**	**0.67**
0.01	0.01	0.03	0.015	0.014	–	0.15	**0.10**	0.02	–
0.001	0.001	0.003	0.0016	2×10^{-5}	–	0.016	0.002	–	–

Таблица 4. Эффективности очистки C_1/C_0 при $v = 1$ см/ч и C_n/C_0 при $v = 10$ и 100 см/ч нормальной направленной кристаллизацией при различных n ($G = 80\%$, $D = 5 \times 10^{-5}$ см^2/с, $\delta = 0.001$ см)

k_0	k_1	$\frac{C_1}{C_0}$ при $k = k_1$	k_{10}	$\frac{C_2}{C_0}$ при $k = k_{10}$	k_{100}	$\frac{C_2}{C_0}$ при $k = k_{100}$	$\frac{C_3}{C_0}$ при $k = k_{100}$
0.1	0.1	0.19	0.11	0.06	0.3	**0.30**	0.016
0.01	0.01	0.03	0.012	8×10^{-4}	0.03	0.005	–
0.001	0.001	0.003	0.0012	9×10^{-6}	0.003	6×10^{-5}	–

$v = 100$ см/ч (т.е. за время, которое в 25 раз меньше времени однократного процесса).

При $k_0 = 0.001$ положительный эффект n-кратного рафинирования достигается уже при $n = 2$ даже при очень большой скорости $v = 100$ см/ч.

Результаты расчетов C_1/C_0 и C_n/C_0 при $\delta \sim 0.001$ см представлены в табл. 4. В табл. 4, как и в табл. 3, выделены результаты расчета процессов n-кратного рафинирования, эффективность очистки в которых меньше по сравнению с однократным процессом.

Также было сделано сопоставление результатов сравнения C_n/C_0 и C_1/C_0 при k_{100} и k_1 соответственно и результатов сравнения этих же величин при k_{100} и k_{10} соответственно. Отмечено, что сопоставляемые результаты почти не различаются – вследствие близости значений k_1 и k_{10} и удаленности от них значения k_{100}.

Данные табл. 3 и 4 подтверждают справедливость неравенства (7) как критерия полезности n-кратной кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены критерии целесообразности применения n-кратного рафинирования системы основа–примесь простой дистилляцией или нормальной направленной кристаллизацией со скоростью $V > v$ (V и v – линейные скорости направленной кристаллизации или скорости испарения с единицы поверхности при дистилляции) и коэффициентом разделения $K < 1$ взамен однократного процесса со скоростью v и коэффициентом разделения $k < K < 1$ при заданных производительности и выходе:

$$\approx \frac{\ln k}{\ln K} < n < \frac{V}{v}.$$

Существование критериев подтверждают расчеты эффективности n-кратного дистилляционного или кристаллизационного рафинирования в различных режимах. В то же время, вследствие того что в реальных процессах дистилляции и кристаллизации эффективный коэффициент разделения зависит от ряда факторов, которые не поддаются учету до опыта [4, 5], критерии следует рассматривать как основание для экспериментального поиска оптимальных режимов рафинирования рассмотренными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Девятых 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. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 368 с.
4. *Бартел И., Буриг Э., Хайн К., Кухарж Л.М.* Кристаллизация из расплавов: справочное изд. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1987. 320 с.
5. *Кравченко А.И.* Соотношение между эффективным и идеальным коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 423–430.

6. *Кравченко А.И.* Эффективность многократного дистилляционного или кристаллизационного рафинирования с заданным выходом // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1112–1116.
7. *Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P.* The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. 1. Theoretical // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 11. P. 1987–1991.
8. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1974. 832 с.
9. *Пазухин В.А., Фишер А.Я.* Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Металлургия, 1969. 204 с.
10. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
11. *Kravchenko A.I.* Simple Substances Refining: Efficiency of Distillation Methods // Funct. Mater. 2000. V. 7. № 2. P. 315–318.