

СРАВНЕНИЕ ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАФИНИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ОСНОВА–ПРИМЕСЬ

А.И. Кравченко

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,

Харьков, Украина

E-mail: alex@krawa.net

Установлен аналитический вид зависимости выхода g , при котором дистилляция и нормальная направленная кристаллизация двойной системы имеют одинаковую эффективность от коэффициентов распределения: $g = \alpha^{1/(k-1)}$ при $\alpha < 1, k > 1$ и $g = k^{1/(\alpha-1)}$ при $\alpha > 1, k < 1$ (α и k – коэффициенты межфазового распределения примеси при дистилляции и при кристаллизации соответственно). Вычислены значения g для ряда систем основа–примесь: Ge-Al, Te-Se, Te-Pb, Ge-Be, Ge-Si, Ge-Ga, Ge-As, Ge-B, Zn-Cd ($< 0,1; \approx 0,1; \approx 0,5; \approx 0,6; \approx 0,7; \approx 0,7; \approx 0,8; \approx 0,8$ и $\approx 0,8$ соответственно).

Дистилляция и кристаллизация являются основными методами получения высокочистых веществ, и для достижения лучших результатов целесообразно сочетание этих методов. Продуктом рафинирования может быть как конденсат или кристалл (при дистилляции или кристаллизации соответственно), так и остаток, причём важным фактором является выход продукта [1].

Установлено, что для некоторых рафинируемых систем (для которых $\alpha < 1$ и $k > 1$ или $\alpha > 1$ и $k < 1$) более эффективным может быть или дистилляция, или нормальная направленная кристаллизация – в зависимости от выхода (α и k – коэффициенты межфазового распределения примеси при дистилляции и кристаллизации; $\alpha = C_2/C_1$ и $k = c_2/c_1$, где C_1 и C_2 – концентрации примеси в жидкости и паре, c_1 и c_2 – концентрации примеси в жидкости и кристалле соответственно). Отношение концентраций примеси в продуктах, полученных тем или другим методом, определяется уравнениями [2]:

при $\alpha < 1$ и $k > 1$ (продукт дистилляции – конденсат, продукт кристаллизации – тигельный остаток)

$$\frac{C_k}{C_\alpha} = \frac{\left(\frac{G}{G_0}\right)^k}{1 - \left(1 - \frac{G}{G_0}\right)^\alpha}, \quad (1)$$

при $\alpha > 1$ и $k < 1$ (продукт дистилляции – остаток, продукт кристаллизации – кристалл)

$$\frac{C_k}{C_\alpha} = \frac{1 - \left(1 - \frac{G}{G_0}\right)^k}{\left(\frac{G}{G_0}\right)^\alpha}, \quad (2)$$

где C_k и C_α – концентрации примеси в продуктах, полученных кристаллизацией или дистилляцией соответственно; G/G_0 – выход.

Для системы с указанными соотношениями между α и k может существовать значение g выхода

G/G_0 , при превышении которого более эффективным становится тот или другой метод рафинирования. При $G/G_0 > g$ в системах, для которых $\alpha < 1$ и $k > 1$, более эффективной является дистилляционная очистка ($C_k/C_\alpha > 1$), а в системах, для которых $\alpha > 1$ и $k < 1$ – кристаллизационная ($C_k/C_\alpha < 1$) [2].

Целью работы было нахождение аналитического вида зависимости g от коэффициентов распределения α и k .

При $G/G_0 = g$ эффективности обоих методов одинаковы, т.е. $C_k/C_\alpha = 1$, и уравнение (1) преобразовывается к виду:

$$1 = \frac{g^k}{1 - (1 - g)^\alpha}$$

или

$$1 - (1 - g)^\alpha = g^k. \quad (3)$$

Учитывая, что $g < 1$, пользуясь разложением выражения $(1 - g)^\alpha$ в ряд и ограничиваясь двумя слагаемыми, получаем: $(1 - g)^\alpha = 1 - \alpha g$.

Тогда (3) преобразуется к виду: $\alpha g = g^k$, откуда

$$g = \alpha^{1/(k-1)} \text{ при } \alpha < 1, k > 1. \quad (4)$$

Подобным образом (2) преобразовывается к виду:

$$g = k^{1/(\alpha-1)} \text{ при } \alpha > 1, k < 1. \quad (5)$$

Характер зависимости $g(\alpha, k)$ поясняет табл. 1, построенная по уравнению (4) при $\alpha < 1, k > 1$.

В этой таблице большинство значений g заметно отличается от нуля и единицы, в то же время при некоторых значениях α и k значения g близки к 0 или 1, и тогда преимущественным методом рафинирования является практически один из методов. Отметим, что вследствие подобия уравнений (4) и (5) перестановка местами символов α и k в табл. 1 превращает её в таблицу зависимости $g(\alpha, k)$ по уравнению (5) при $\alpha > 1, k < 1$.

Таблица 1
Зависимость $g(\alpha, k)$ при $\alpha < 1, k > 1$
(по уравнению (4))

α	g при различных значениях k					
	$k=2$	$k=5$	$k=10$	$k=20$	$k=50$	$k=100$
0,01	0,01	0,32	0,60	0,78	0,91	0,96
0,02	0,02	0,38	0,65	0,81	0,93	0,96
0,05	0,05	0,47	0,72	0,85	0,94	0,97
0,10	0,10	0,56	0,77	0,89	0,96	0,98
0,20	0,20	0,70	0,84	0,92	0,97	0,98
0,50	0,50	0,84	0,93	0,96	0,99	0,99

В табл. 2 приведены значения g для некоторых систем с известными значениями α и k [3], вычисленные по уравнению (4) и (5). Также указаны интервалы значений G/G_0 , в которых находится g , полученные численным методом по уравнениям (1) и (2) с шагом 0,1. Значения g , вычисленные по уравнениям (4) и (5), находятся в интервалах значений g , полученных по (1) и (2), или близки к ним – кроме значений g вблизи 0 и 1, не важных для практического применения. (Отметим, что в уравнениях (1)-(5) $\alpha = C_2/C_1$, в то время как в [3] $\alpha = C_1/C_2$).

Итак, уравнения (4) и (5) дают аналитический вид зависимости g от межфазовых коэффициентов распределения α и k . Эти уравнения полезны для сравнения эффективности дистилляции и кристаллизации некоторых веществ (для которых $\alpha < 1, k > 1$ или $\alpha > 1, k < 1$) с целью оптимизации технологических схем их рафинирования. Эти уравнения также могут использоваться для оценки неизвестного коэффициента межфазового распределения (например α) по известному значению другого коэффициента (соответственно k) и значению g . Можно также отметить, учитывая [4], что уравнения (4) и (5) применимы для сравнения и других процессов с фазовыми переходами из фазы с интенсивным перемешиванием – при замене α и k на соответствующие коэффициенты распределения.

Таблица 2
Расчётные значения g

Рафинируемая система (основа-примесь)	g		Метод, имеющий преимущество при $G/G_0 > g$
	по (4) при $\alpha < 1, k > 1$ или по (5) при $\alpha > 1, k < 1$	по (1) при $\alpha < 1, k > 1$ или по (2) при $\alpha > 1, k < 1$	
Ge-Al: $\alpha=1,8; k=0,06$	0,03	0,1...0,2	Кристаллизация ($\alpha > 1, k < 1$)
Te-Se: $\alpha=2; k=0,1$	0,10	0,1...0,2	Кристаллизация ($\alpha > 1, k < 1$)
Te-Pb: $\alpha=10; k=0,001$	0,46	0,4...0,5	Кристаллизация ($\alpha > 1, k < 1$)
Ge-Be: $\alpha=5,6; k=0,08$	0,58	0,6...0,7	Кристаллизация ($\alpha > 1, k < 1$)
Ge-Si: $\alpha=0,2; k=5,5$	0,70	0,7...0,8	Дистилляция ($\alpha < 1, k > 1$)
Ge-Ga: $\alpha=7,7; k=0,1$	0,71	0,7...0,8	Кристаллизация ($\alpha > 1, k < 1$)
Ge-As: $\alpha=16,7; k=0,02$	0,79	0,8...0,9	Кристаллизация ($\alpha > 1, k < 1$)
Ge-B: $\alpha=0,03; k=20$	0,83	0,8...0,9	Дистилляция ($\alpha < 1, k > 1$)
Zn-Cd: $\alpha=10; k=0,2$	0,84	0,9...0,95	Кристаллизация ($\alpha > 1, k < 1$)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. *Введение в теорию глубокой очистки веществ*. М.: «Наука», 1981, 320 с.
2. А.И. Кравченко. Эффективность очистки в дистилляционном и кристаллизационном процессах // *Неорганические материалы*. 2010, т. 46, №1, с. 99.
3. Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. *Межфазовые коэффициенты распределения (Равновесия кристалл-жидкость и жидкость-пар)*. М.: «Наука», 1992, 399 с.
4. А.И. Кравченко. О распределении примесей при фазовых переходах из фазы с идеальным перемешиванием // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2011, №6, с. 28-30.

Статья поступила в редакцию 03.07.2013 г.

ПОРІВНЯННЯ ДИСТИЛЯЦІЙНОГО І КРИСТАЛІЗАЦІЙНОГО РАФІНУВАННЯ ДЕЯКИХ СИСТЕМ ОСНОВА-ДОМІШКА

О.І. Кравченко

Установлено аналітичний вид залежності виходу g , при якому дистилляція і нормальна напрямлена кристалізація подвійної системи мають однакову ефективність від коефіцієнтів розподілу: $g = \alpha^{1/(k-1)}$ при $\alpha < 1, k > 1$ і $g = k^{1/(\alpha-1)}$ при $\alpha > 1, k < 1$ (α і k – коефіцієнти міжфазового розподілу домішки при дистилляції та кристалізації відповідно). Розраховані значення g для ряду систем основа-домішка: Ge-Al, Te-Se, Te-Pb, Ge-Be, Ge-Si, Ge-Ga, Ge-As, Ge-B, Zn-Cd ($< 0,1; \approx 0,1; \approx 0,5; \approx 0,6; \approx 0,7; \approx 0,7; \approx 0,8; \approx 0,8$ і $\approx 0,8$ відповідно).

COMPARISON OF DISTILLATION AND CRYSTALLIZATION REFINING OF SOME BINARY SYSTEMS

A.I. Kravchenko

The analytic view of the yield g (when the efficiency of distillation and normal directional crystallization are equal) from coefficients of distribution have been ascertained: $g = \alpha^{1/(k-1)}$ at $\alpha < 1, k > 1$ and $g = k^{1/(\alpha-1)}$ at $\alpha > 1, k < 1$ (α and k are coefficients of distribution at distillation and crystallization correspondingly). The values of g for line of systems (Ge-Al, Te-Se, Te-Pb, Ge-Be, Ge-Si, Ge-Ga, Ge-As, Ge-B, Zn-Cd) have been calculated ($< 0,1; \approx 0,1; \approx 0,5; \approx 0,6; \approx 0,7; \approx 0,7; \approx 0,8; \approx 0,8$ and $\approx 0,8$ correspondingly).