

О ПРИМЕНИМОСТИ ИДЕАЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ДИСТИЛЛЯЦИОННОГО И СУБЛИМАЦИОННОГО РАФИНИРОВАНИЯ

А.И. Кравченко

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,

Харьков, Украина

E-mail: alex@krawa.net

Обобщены сведения о применимости идеального коэффициента разделения β_i для расчета дистиляционного и сублимационного рафинирования с помощью известных уравнений дистиляции. Показано, что применимость β_i в таких расчетах имеет ограниченный характер: расхождение между экспериментальными и расчетными значениями эффективности очистки растет по мере удаления β_i от единицы; умеренное расхождение (в пределах одного порядка) наблюдается при отклонении значений β_i от единицы не более чем на три порядка. При этом эффективный коэффициент разделения может иметь заметную зависимость от степени перегонки и температурную зависимость разного характера для разных веществ.

Дистиляция и сублимация относятся к основным методам получения высококачественных веществ, в связи с чем проявляется интерес к теории этих процессов [1–8]. Для описания дистиляционного рафинирования идеальной двойной системы с малым содержанием примеси в молекулярном режиме (вакуумная дистиляция) с идеальным перемешиванием испаряемого вещества используются уравнения [6, 7]:

$$\frac{C_c}{C_0} = \frac{1 - (1 - g)^B}{g}, \quad (1)$$

$$\frac{C_r}{C_0} = g_r^{B-1}, \quad (2)$$

$$\frac{C_x}{C_0} = B(1 - \frac{x}{L})^{B-1}, \quad (3)$$

где C_c , C_r и C_0 – усредненная концентрация примеси в конденсате, в остатке и исходное содержание примеси соответственно; C_x – концентрация примеси в твердеющем конденсате (при конденсации пара в твердую фазу) на удалении x от подложки (L – толщина конденсата при полностью испарившемся материале); g – степень перегонки (отношение массы конденсата к исходной массе дистилируемого вещества); g_r – доля остатка (отношение массы остатка к исходной массе дистилируемого вещества); $B = \beta_i \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{1/2}$ –

идеальный коэффициент разделения в молекулярном режиме испарения, $\beta_i = p/p_i$ – идеальный коэффициент разделения (p и p_i – давление пара чистых компонентов: основы и примеси соответственно); M и M_i – молекулярные массы этих компонентов. Значения давления пара химических элементов известны [9]). Для систем, компоненты которых являются простыми веществами, в большом числе случаев $\left(\frac{M_i}{M} \right)^{1/2} \sim 1$ и

$B \sim \beta_i$. Подчеркнем, что при выводе уравнений (1)–(3) B и β_i рассматриваются как постоянные параметры при заданной температуре процесса. Очевидно (см. уравнение (1)), что при малой степени перегонки $B = C_c/C_0$, т. е. постоянный коэффициент B равен отношению концентрации примеси в образующемся паре к концентрации примеси в жидкости, из которой образуется этот пар, в течение всего времени процесса.

Дистиляция реальной системы отличается от молекулярной дистиляции идеальной системы. Процесс зависит от ряда факторов, таких как: природа компонентов и их взаимодействие; температура процесса; степень отклонения от молекулярного режима испарения; условия перемешивания жидкости (конвективное и диффузионное с возможным образованием барьерного слоя вблизи поверхности испарения); взаимодействие жидкости с материалом контейнера и атмосферой над жидкостью (с возможным образованием оксидного или нитридного слоя на поверхности испарения); давление атмосферы над жидкостью; захват частиц примеси потоком пара основного компонента и др. Действие названных факторов может изменяться в процессе дистиляции. В целом названные факторы сложны и плохо изучены. Поэтому единственной возможностью предварительного расчета дистиляции остается расчет с применением идеального коэффициента разделения β_i . При этом возникает вопрос о величине расхождения результатов такого расчета с экспериментальными результатами.

В последнее время появились публикации [10–13], в которых по сути были рассмотрены отдельные аспекты одного и того же вопроса: о применимости идеального коэффициента разделения для расчета дистиляции и сублимации. Результаты этих работ могут быть обобщены, а отдельные положения истолкованы яснее – что и является целью настоящей публикации.

По аналогии с тем, как в теории

кристаллизационной очистки вводится эффективный коэффициент распределения [1, 2], для описания реального процесса дистилляции неидеальной двойной системы может быть введен эффективный коэффициент разделения β как параметр, подстановка которого в уравнения (1)–(3) вместо B при известных экспериментальных значениях C_c , C_r , C_0 и g превращает эти уравнения в верные равенства. Очевидно, что β зависит от ряда тех факторов (включая g), от которых зависит дистилляция неидеальной системы (см. выше), и является характеристикой процесса в целом – в отличие от равновесного коэффициента распределения β_0 , который является характеристикой собственно материала [8]. Так же, как B при малой степени перегонки, $\beta = C_c/C_0$.

Располагая экспериментальными значениями C_0 , C_c (или C_r) и g (или g_r), можно вычислить эффективный коэффициент β . А зная температуру процесса, можно вычислить идеальный коэффициент разделения β_i и сравнить β и β_i . Также можно сравнить экспериментальные и расчетные значения эффективности очистки.

Указанным образом были проанализированы литературные данные о дистилляционном рафинировании ряда двойных систем (а также данные о сублимационном рафинировании некоторых металлов при температурах процессов, близких к температуре плавления), всего около 60 систем (табл. 1). Рассматривались системы, в которых основой и примесями были простые вещества. (В рассмотренных вакуумных процессах скорость испарения была $\sim 0,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, степень перегонки $g = 50\ldots 95\%$, исходное содержание примесей $C_0 \sim 10^{-5}\ldots 1\%$).

Таблица 1

Системы основа–примесь, для которых выполнялось сравнение эффективного и идеального коэффициентов разделения [10]

Основа	Примеси	Метод очистки
As	Na, Zn, Mg, Ca, Cu, Si, Fe	Сублимация
Cd	Zn, Tl, Sb, Pb, Cu, Sn, Fe	Дистилляция
Cr	Fe	Сублимация
Ga	Al, Cu, Si, Fe	Дистилляция
Mg	Al, Co, Cu, Cr, Fe, Mo	Сублимация
Mn	Al, Co, Cu, Cr, Fe, Mo	Дистилляция, сублимация
Pb	In, Ag, Sb, Sn, Cu	Дистилляция
S	Se, Te, Ca, Bi, Sn, As, Cu, Co	— —
Sb	Bi, Pb, Ni, Cu, Fe	То же
Se	Cd, Mg, Te, Al, Sn, Cu, Ti, Si	То же
Te	Pb, Al, Ag, Cu, Si, Fe	То же
Zn	Pb	То же

Было установлено, что расхождение между эффективным и идеальным коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации рассмотренных систем может быть как

незначительным, так и чрезвычайно большим: на 4–16 порядков и более. Это расхождение увеличивается по мере удаления β_i от единицы. Был выработан критерий применимости идеального коэффициента разделения β_i для расчета дистилляции и сублимации по известным уравнениям (1)–(3): умеренное расхождение (в пределах одного порядка) между экспериментальными и расчетными значениями эффективности очистки, полученными с использованием β_i , наблюдается при отклонении значений β_i от единицы не более чем на 3 порядка [10].

С помощью уравнений (1) и (2), с заменой в них B на β изучался вопрос о зависимости эффективного коэффициента β от степени перегонки g . Используя литературные данные о дистилляции систем Pb-Sb, Mg-Zn, Pb-Zn, было подтверждено существование зависимости β от g : с ростом степени перегонки коэффициент β изменяется в сторону к единице, т. е. эффект разделения слабеет (табл. 2, 3). В системе Pb-Sb при изменении g от 14 до 35% β изменяется в 3,5 раза, т. е. весьма заметно.

Уравнение (3) с заменой B на β использовалось для нахождения эффективного коэффициента разделения β при сублимации магния и различных значениях степени перегонки g (для каждого значения x может быть найдено некоторое значение

$$g = \frac{x}{h}\eta, \text{ где } \eta - \text{конечная степень перегонки при}$$

получении конденсата толщиной h [12]) (табл. 4). Учитывая неточность измерения концентрации примесей, следует считать, что при $g < 48\%$ в процессе сублимации магния β не изменяется с изменением степени перегонки.

Таблица 2

Зависимость эффективного коэффициента разделения β от степени перегонки g в системе Pb-Sb (основа – Pb) при температуре 1300 К и в системе Mg-Zn (основа – Mg) при 950 К [11]

Система	C_0 , мас. %	g , %	C_c , мас. %	β
Pb-Sb	0,75	14	0,06	0,08
	1,20	22	0,22	0,18
	1,91	35	0,61	0,28
Mg-Zn	2,5	27	6,5	3,9
		47	4,6	3,1

Таблица 3

Зависимость эффективного коэффициента разделения β от доли остатка g_r в системе Pb-Zn (основа – Pb) при температуре 830 К [11]

Система	C_0 , мас. %	g_r , %	C_r , мас. %	β
Pb-Zn	0,5	99,99	0,16	11500
		99,96	0,03	7000

Также был рассмотрен вопрос о температурной зависимости идеального коэффициента разделения [13]. Установлено, что зависимость $\beta_i(T)$ для систем с близкой летучестью компонентов (с различием в

давлении пара чистых компонентов в пределах одного порядка) в температурном интервале 800...2400 К имеет разный характер для различных систем (табл. 5 и рисунок). В связи с этим можно ожидать, что для отдельных систем с близкой летучестью компонентов эффективный коэффициент разделения тоже может иметь сложную температурную зависимость.

Таблица 4

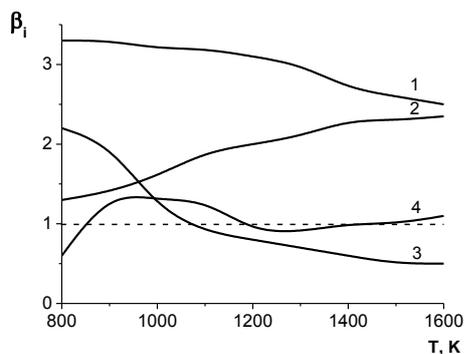
Эффективный коэффициент разделения β в процессе сублимации магния при температуре 800 К при различных значениях степени перегонки g (вычисления произведены с помощью уравнения (3) по данным [12])

Примесь	β			
	$g=0,06$	$g=0,22$	$g=0,38$	$g=0,48$
Al	0,03	0,03	0,01	0,01
Si	0,03	0,03	0,02	0,06
P	0,05	0,07	0,03	0,04
Cl	0,19	0,13	0,24	0,34
Ca	0,04	0,07	0,06	0,07
Cr	0,30	0,39	0,17	0,12
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03
Fe	0,16	0,17	0,05	0,03

Таблица 5

Характер температурной зависимости идеального коэффициента разделения β_i в системах с близкой летучестью компонентов [11]

Система	Характер зависимости $\beta_i(T)$
Be-Cu (Sr-Yb, Cr-Fe, Ni-Cu)	Монотонный (или почти монотонный), с изменением в сторону к единице с ростом T
Eu-Ba	Монотонный, с изменением в сторону от единицы с ростом T
Ge-Cr, Be-Co, Au-Cr, Al-Lu	Монотонный, с прохождением через единицу
Tl-Ca, Ca-Ba, Eu-Ca, Si-Cr (Si-Ge, Mn-Ga, Sr-Ra, Co-Cu, Ni-Be, Co-Cu, Au-Ge, Ge-Fe, Au-Fe, Tl-Eu)	Немонотонный, с прохождением (или без прохождения) через единицу



Температурная зависимость идеального коэффициента разделения β_i для некоторых систем: 1 – Cr-Fe; 2 – Eu-Ba; 3 – Be-Co; 4 – Eu-Ca

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применимость идеального коэффициента разделения β_i для расчета дистилляционного или сублимационного рафинирования с помощью известных уравнений имеет ограниченный характер. Расхождение между эффективным и идеальными коэффициентами разделения может быть как незначительным, так и чрезвычайно большим: на 4–16 порядков и более. Это расхождение увеличивается по мере удаления β_i от единицы. Выработан критерий применимости идеального коэффициента разделения в таких расчетах: умеренное расхождение (в пределах одного порядка) между экспериментальными и расчетными значениями эффективности очистки, полученными с использованием β_i , наблюдается при отклонении значений β_i от единицы не более чем на 3 порядка. При этом эффективный коэффициент разделения может иметь заметную зависимость от степени перегонки и температурную зависимость разного характера для разных веществ. Все это полезно учитывать при проведении расчетов дистилляции и сублимации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. *Глубокая очистка веществ*. М.: «Высшая школа», 1990, 192 с.
2. В.С. Емельянов, А.И. Евстюхин, В.А. Шулов. *Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов*. М.: «Энергоатомиздат», 1983, 144 с.
3. А.И. Беляев. *Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов*. М.: «Металлургия», 1973, 320 с.
4. В.А. Пазухин, А.Я. Фишер. *Разделение и рафинирование металлов в вакууме*. М.: «Металлургия», 1969, 204 с.
5. В.Е. Иванов, И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский, В.В. Амоненко. *Чистые и сверхчистые металлы (получение методом дистилляции в вакууме)*. М.: «Металлургия», 1965, 263 с.
6. А.И. Кравченко. Об уравнениях дистилляции при малом содержании примеси // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования»*. 1990, в. 1(9), с. 29-30.
7. А.И. Кравченко. Уравнение распределения примеси в твердом дистилляте // *Неорганические материалы*. 2007, т. 43, №8, с. 1021-1022.
8. Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. *Межфазовые коэффициенты распределения*. М.: «Наука», 1992, 399 с.
9. А.Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. М.: Изд-во АН СССР, 1961, 396 с.
10. А.И. Кравченко. Соотношение между эффективным и идеальными коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации // *Неорганические материалы*. 2016, т. 52, №4, с. 423-430.
11. А.И. Кравченко. Зависимость эффективного коэффициента разделения в некоторых металлургических системах основа-примесь от степени перегонки // *Неорганические материалы*. 2015, т. 51, №2, с. 146-147.

12. И.И. Папилов, А.И. Кравченко, А.И. Мазин, А.В. Шиян, В.Д. Вирич. Распределение примесей в сублимате магния // *Неорганические материалы*. 2015, т. 51, №6, с. 525-627.

13. А.И. Кравченко. О температурной зависи-

мости идеального коэффициента разделения в системах с близкой летучестью компонентов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2016, №1(101), с. 14-16.

Статья поступила в редакцию 25.01.2017 г.

ПРО ЗАСТОСУВАННЯ ІДЕАЛЬНОГО КОЕФІЦІЄНТА РОЗПОДІЛУ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ ДИСТИЛЯЦІЙНОГО І СУБЛІМАЦІЙНОГО РАФІНУВАННЯ

О.І. Кравченко

Узагальнено відомості про можливість застосування ідеального коефіцієнта розподілу β_i для розрахунку дистиляційного і сублімаційного рафінування за допомогою відомих рівнянь дистиляції. Показано, що можливість застосування β_i в таких розрахунках має обмежений характер: розбіжність між експериментальними і розрахунковими значеннями ефективності очищення зростає в міру віддалення β_i від одиниці; помірна розбіжність (у межах одного порядку) спостерігається при відхиленні значень β_i від одиниці не більше, ніж на три порядки. При цьому ефективний коефіцієнт розподілу може мати помітну залежність від ступеня перегонки та температурну залежність різного характеру для різних речовин.

ON APPLICATION OF IDEAL SEPARATION FACTOR FOR CALCULATION OF DISTILLATION AND SUBLIMATION REFINING

A.I. Kravchenko

The data about application of the ideal separation factor β_i for calculation of distillation and sublimation refining are summarized. It is shown that the application of β_i in such calculations has confined character: the difference between experimental and calculated significances of purification efficacy grows with moving off β_i from unity; the measurable difference (in limited of a one order) is observed at deviation of β_i from unity not more then 3 orders. At that effective separation factor may to have a visible dependence from distillation degree and a temperature dependence of different character for different substances.