

ЗОННАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ: НОВЫЙ МЕТОД РАФИНИРОВАНИЯ

А.И. Кравченко

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,

Харьков, Украина

E-mail: alex@krawa.net

Рассмотрены особенности зонной дистилляции (с зонной плавкой рафинируемого вещества и вытягиванием конденсата) как нового метода рафинирования. Выявлена аналогия между отдельными дистилляционными и кристаллизационными методами рафинирования, в частности, – между зонной дистилляцией и зонной перекристаллизацией.

Как известно, дистилляция и кристаллизация в различных модификациях являются основными методами рафинирования. Эффективность применения того или иного метода для рафинирования конкретной системы зависит от значений межфазовых коэффициентов распределения (коэффициента распределения k при кристаллизации и коэффициента разделения α при дистилляции), а также от выхода продукта [1-6].

Кристаллизационные методы рафинирования (нормальная направленная кристаллизация и зонная перекристаллизация) основаны на том, что в выращиваемом кристалле удлиненной формы возникает неравномерное распределение примесей по длине кристалла и наиболее чистая часть кристалла может быть выделена в качестве продукта. Выведены уравнения распределения примесей по длине кристаллов, выращенных методами направленной кристаллизации в различных условиях [1, 2, 7-9]. Большую эффективность очистки обеспечивает зонная перекристаллизация при многократном её повторении.

В последнее время выяснено, что и дистилляция (с конденсацией в твёрдую фазу и вытягиванием конденсата) может быть использована для получения материала в виде образцов удлиненной формы с неравномерным распределением примесей [10]. Схема такой дистилляции показана на рис. 1. При медленном вытягивании контейнера из нагревателя в охлажденной части контейнера формируется конденсат удлиненной формы. (В более сложном варианте конденсат не контактирует с контейнером, а рафинирование усиливается за счёт реиспарения в конденсаторе с градиентом температуры [10, 11]). Выведено уравнение распределения примеси в вытягиваемом конденсате и установлено, что дистилляционное и кристаллизационное рафинирование описываются подобными уравнениями – при соответствующей подстановке k при кристаллизации или α при дистилляции [4-6, 12-14]. Недавно в развитии дистилляционного метода было предложено осуществлять дистилляцию в режиме зонной плавки: с частичным расплавлением рафинируемого вещества [15]. Рассмотрению особенностей зонной дистилляции посвящена настоящая публикация.

Зонную дистилляцию предлагается проводить в вертикальном контейнере 1 с нагревателем 2 следующим образом (рис. 2). В начале процесса (см. рис. 2,а) рафинируемое вещество 3 размещается в нижней части контейнера. Верхняя часть контейнера 1 и верхняя часть вещества в контейнере на-

греваются зонным нагревателем, в результате чего в рафинируемом веществе возникает жидкая зона 4. Пространство в контейнере над расплавом заполняется паром, находящимся в равновесии с жидкостью. В дальнейшем при движении зонного нагревателя вниз верхняя часть контейнера выходит из области нагрева и охлаждается, и в ней происходит конденсация вещества, испаряющегося с поверхности расплавленной зоны (см. рис. 2,б со схемой распределения температуры по высоте контейнера: T_m – температура плавления, T_e – температура испарения). Часть контейнера над расплавом, до конденсата 5, выполняет функцию паропровода.

В результате всё рафинируемое вещество переходит в конденсат удлиненной формы (см. рис. 2,в). В этом конденсате возникает распределение примесей, подобное тому, которое формируется в кристалле, выращенном зонной перекристаллизацией, и наиболее чистая часть конденсата может быть выделена в качестве продукта. Процесс зонной дистилляции может быть повторен многократно. Для этого конденсат (см. рис. 2,в), полученный в предыдущем процессе, должен быть перевернут (без переворота) в нижнюю часть контейнера на место рафинируемого вещества (см. рис. 2,а). Так же, как при повторении зонной перекристаллизации, распределение примесей в рафинированном материале становится всё более неравномерным от процесса к процессу, а часть вещества становится всё более чистой.

Из подобия уравнений дистилляционного и кристаллизационного рафинирования следует, что распределение примесей в материале, полученном зонной дистилляцией, описывается известными уравнениями зонной перекристаллизации. При замене k на α уравнение зонной перекристаллизации при одном проходе зоны превращается в уравнение зонной дистилляции при одном проходе зоны:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - \alpha) \exp(-\alpha \frac{x}{\lambda}),$$

где C – концентрация примеси в конденсате на расстоянии x от начала конденсата; C_0 – исходная концентрация примеси в рафинируемом материале; λ – длина жидкой зоны. Аналогично могут быть использованы уравнения кристаллизационного рафинирования, описывающие распределение примеси вдоль кристалла после заданного числа проходов зоны и после бесконечно большого числа проходов зоны [1, 7, 9]. Ввиду сложности этих уравнений здесь они не приводятся, чтобы не утяжелять текст.

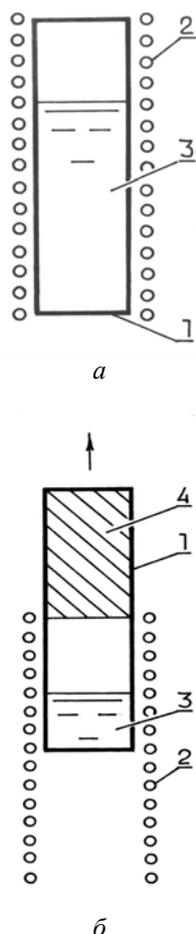


Рис. 1. Схема дистилляции с вытягиванием конденсата в начале процесса (а) и в ходе процесса (б): 1 – контейнер; 2 – нагреватель; 3 – рафинируемое вещество (раслав); 4 – конденсат (стрелкой показано направление движения контейнера относительно нагревателя)

Так же, как зонная перекристаллизация с многократным повторением процесса эффективнее нормальной направленной кристаллизации, так и зонная дистилляция эффективнее дистилляции с вытягиванием конденсата, и её относительная эффективность растёт с увеличением числа повторений процесса.

В стабилизированном режиме скорость v движения жидкой зоны связана со скоростью w испарения основного вещества и его плотностью ρ равенством: $v = w/\rho$. Расчётные значения скорости движения жидкой зоны для некоторых веществ приведены в табл. 1 (для расчёта использованы уравнение Ленгмюра и справочные данные о давлении пара веществ [16]).

Рассматриваемый метод рафинирования позволяет совмещать его с зонной перекристаллизацией. Для этого дополнительные жидкие зоны могут быть созданы как в конденсате, так и в рафинируемом материале, ниже основной жидкой зоны (см. рис. 2) – как в известных способах совмещения зонной перекристаллизации с другими методами очистки [17].

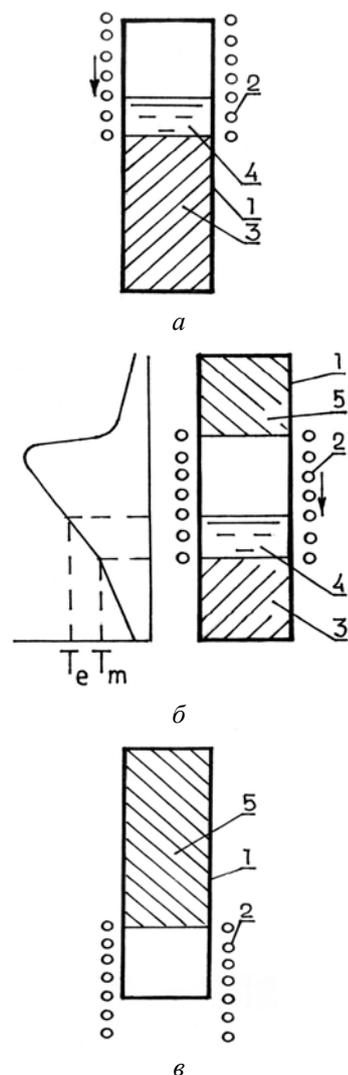


Рис. 2. Схема зонной дистилляции в начале процесса (а), в ходе процесса (б) и в конце процесса (в): 1 – контейнер; 2 – зонный нагреватель; 3 – рафинируемое вещество; 4 – жидкая зона в рафинируемом веществе; 5 – конденсат (стрелкой показано направление движения нагревателя относительно контейнера; также показано распределение температуры по высоте контейнера: T_m – температура плавления, T_e – температура испарения)

Таблица 1
Расчётные значения максимально допустимой скорости движения жидкой зоны v_{\max} для некоторых рафинируемых веществ при температуре их плавления

Вещество	v , мм/ч
Mg	54,8
Zn	1,4
Cd	1,0

Таким образом, зонная дистилляция должна рассматриваться как перспективный метод очистки ряда веществ, например, некоторых металлов.

В дополнение отметим, что существует аналогия между отдельными дистилляционными и кристаллизационными методами рафинирования, и новые

дистиляционные методы (дистилляция с вытягиванием конденсата и зонная дистилляция) заполняют пробелы в их перечне (табл. 2).

Таблица 2

Аналоги дистиляционного и кристаллизационного рафинирования

Дистилляция	Кристаллизация
Простая перегонка с конденсацией в жидкость	–
Дистилляция с конденсацией в твёрдую фазу и вытягиванием конденсата [10]	Нормальная направленная кристаллизация
Зонная дистилляция [15]	Зонная перекристаллизация
Ректификация	Противоточная кристаллизация [1]

Автор благодарит доктора физико-математических наук Папирова И.И. за поддержку в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. *Введение в теорию глубокой очистки веществ*. М.: «Наука», 1981, 320 с.
2. А.И. Беляев. *Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов*. М.: «Металлургия», 1973, 320 с.
3. Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. *Межфазовые коэффициенты распределения*. М.: «Наука», 1992, 399 с.
4. А.И. Kravchenko. Comparison of refining by distillation and crystallization // *Functional Materials*. 2009, v.16, №1, p.101-104.
5. А.И. Кравченко. Эффективность очистки в дистиляционном и кристаллизационном процессах // *Неорганические материалы*. 2010, т. 46, №1, с. 99-101.
6. А.И. Kravchenko. Purification efficiency of distillation and crystallization processes // *Inorganic materials*. 2010, т.46, №18, p. 93-95.
7. В. Пфанн. *Зонная плавка*. М.: «Мир», 1970, 366 с.
8. Р. Лодиз, Р. Паркер. *Рост монокристаллов*. М.: «Мир», 1974, 540 с.
9. А.Я. Нашельский, В.И. Мевиус. Расчёт распределения примесей по длине кристаллов, выращенных методами направленной кристаллизации // *Высокочистые вещества*. 1994, №1, с.5-21.
10. А.И. Кравченко. Дистилляция с вытягиванием дистиллята: новый метод рафинирования веществ // *ВАНТ. Сер. «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, №1, с.18-19.
11. Пат. Украины № 485 (С22В9/00). *Дистиляционное устройство* / А.И. Кравченко. Бюл. №1, 2000.
12. А.И. Kravchenko. Equation of impurity distribution in a solid distillate // *Functional Materials*. 2006, v. 13, №3, p. 432-434.
13. А.И. Кравченко. Уравнение распределения примеси в твёрдом дистилляте // *Неорганические материалы*. 2007, т.43, №8, с.1021-1022.
14. А.И. Kravchenko. Equation of impurity distribution in solidified distillate // *Inorganic materials*. 2007, т. 43, №8, p. 916-917.
15. Пат. Украины № 47601 (С22В9/00). *Способ дистиляционного рафинирования* / А.И. Кравченко. Бюл. № 3, 2010.
16. А.Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. М.: Издательство АН СССР, 1961, 396 с.
17. А.И. Kravchenko. On combination of floating-zone recrystallization with other purification methods // *Functional Materials*. 2007, v. 14, №2, p. 266-268.

Статья поступила в редакцию 01.03.2011 г.

ЗОННА ДИСТИЛЯЦІЯ: НОВИЙ МЕТОД РАФІНУВАННЯ

О.И. Кравченко

Розглянуто особливості зонної дистиляції (з зонною плавкою речовини, яка рафінується, і витягуванням конденсату) як нового методу рафінування. Метод базується на подібності рівнянь дистиляційного і кристалізаційного рафінування. Виявлена аналогія між окремими дистиляційними і кристалізаційними методами рафінування, зокрема, між зонною дистиляцією і зонною перекристалізацією.

ZONE DISTILLATION: A NEW PURIFICATION METHOD

A.I. Kravchenko

The features of zone distillation (with zone melting of refined material and with pulling of condensate) as a new purification method are shown. The method is based on similarity of equations of distillation and crystallization refining. The analogy between some distillation and condensation methods (particularly between zone distillation and zone re-crystallization) is should up.