

О РАФИНИРОВАНИИ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ С ДОБАВОЧНЫМ КОМПОНЕНТОМ

А.И. Кравченко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: alex@krawa.net

Выполнен анализ литературных данных о рафинировании ряда веществ (Mg, Pb, Cd, Fe, Cr, Be) дистиляцией с добавочным компонентом. Выявлены некоторые закономерности процесса. Сделан вывод о перспективности разработки рафинирования этим методом ряда простых веществ (Cd, Te, Zn, Pb, Mg, Se, Sb, Hg, S, Bi и др.), входящих в состав применяемых или изучаемых соединений, с использованием в качестве добавочного компонента других компонентов этих соединений.

Известно, что прогресс отдельных отраслей техники (прежде всего – электроники) требует повышения чистоты используемых материалов. Одним из основных методов получения высокочистых материалов является дистиляция [1, 2]. В связи с тем, что возможности простой перегонки ограничены (прежде всего, в случаях, когда эффективный коэффициент разделения в системе основа–примесь близок к единице), развигаются специальные приемы дистиляции [3]. Одним из таких приемов является дистиляция с добавочным компонентом. Известно, что присутствие третьего компонента в системе основа–примесь может влиять на величину коэффициента разделения при дистиляции [4]. Суть метода дистиляции с добавочным компонентом (или дистиляции с активной добавкой, или дистиляции с третьим компонентом) заключается в том, что дистиляция вещества проводится с преднамеренным введением в испаряемую жидкость специального компонента, который изменяет значение эффективного коэффициента разделения β в системе основа–примесь в сторону от значения $\beta = 1$, т. е. повышает эффективность очистки.

Сообщения об изучении метода дистиляции с добавочным компонентом время от времени появляются в литературе [4–13]. В связи с немногочисленностью, разрозненностью, а иногда и труднодоступностью этих сведений представляется полезным их обобщение в отдельной публикации – что и было целью данной работы.

Далее, для обозначения примеси и ее концентрации используются квадратные скобки [], а для обозначения дополнительного компонента или его концентрации – угловые скобки <>; концентрация приводится в массовых процентах, мас. %.

Для оценки эффективности специального приема очистки можно использовать отношение концентрации x' примеси в продукте, полученном без применения специальных приемов, к концентрации x примеси в продукте, полученном с применением специального приема [3]. Величина $R = x/x'$ показывает, во сколько раз концентрация примеси в продукте, полученном с применением

специального приема, меньше концентрация примеси в продукте, полученном без применения специальных приемов. Показано, что эффективность R применения специальных приемов дистиляции, включая и дистиляцию с добавочным компонентом, зависит от типа удаляемой примеси: R растет при стремлении идеального коэффициента разделения примеси к единице [3]. Отмечается, что применение метода для рафинирования отдельных систем основа–примесь обеспечивает $R \sim 10 \dots 100$ (табл. 1).

В публикации [6] изучалась дистиляция систем:

– Mg-2,5%Zn с малолетучими добавками <2,4%Mn> или <2,6%Si>;

– Pb-0,5%Zn с легколетучими добавками <0,1%Mg>, <0,5%Mg>, <0,5%Cd>, <2,5%Cd>.

При выборе добавок обращалось внимание на химическое сродство возможных добавок к Mg и Zn и на вид фазовых диаграмм систем Mg-добавка и Zn-добавка.

Таблица 1

Эффективность $R = x/x'$ применения дистиляции с добавочным компонентом при рафинировании хрома, железа, кадмия, бериллия (x_0 – начальная концентрация примеси) – вычисления по данным [3, 5, 10–12]

Основа	Примесь		Добавка	R
	Элемент	x_0 , %		
1	2	3	4	5
Cr	Al	~ 0,1	5%W	167
	Si	~ 0,1	5%W	43
	Fe	~ 1	5%W	~ 1
Cr	Al	~ 0,01	10%W	6
	Si	~ 0,01	10%W	10
	Fe	~ 0,01	10%W	~ 1
Fe	Si	~ 0,1	0,5%Fe ₂ O ₃	5...33
	Sn	~ 0,01	0,5%Fe ₂ O ₃	1...2,5
	Ni	~ 0,1	0,5%Fe ₂ O ₃	1...2
	Al	~ 0,001	0,5%Fe ₂ O ₃	20...133
	Co	~ 0,01	0,5%Fe ₂ O ₃	1
	Cu	~ 0,1	0,5%Fe ₂ O ₃	< 1
	Mg	~ 0,001	0,5%Fe ₂ O ₃	< 1

1	2	3	4	5
Fe	S	~ 0,01	2%С	2
			5%С	25
			3%Si	2
			8,5%Si	25
Cd	Zn	~ 0,001	1%Te	5
Be	Fe	~ 0,1	5...10%Nb или Мо	17
			5%Nb	14
	Cr	~ 0,01	10%Nb	54
			5...10%Mo	27
			5%Nb	2
	Si	~ 0,01	10%Nb	4
			5%Mo	3
			10%Mo	5
			5...10%Nb или Мо	2
	Al	~ 0,1	5...10%Nb или Мо	5...8
	Mn	~ 0,01	5...10%Nb или Мо	1,5

В остатке дистиллируемого сплава Mg-Zn (при доле остатка до 75%) <2,4%Mn> или <2,6%Si> одинаково влияют на [Zn]: в равной степени замедляют удаление Zn из остатка. В 80% остатке содержание [Zn] в 1,6 раз выше в сравнении с результатом, полученным без добавки. Однако с ростом степени перегонки действие добавок снижается, и в 65% остатке дистилляция с добавками дает ту же концентрацию [Zn], что и без добавок (рис. 1) – при том что давление пара добавок сильно отличается от давления пара основы, вследствие чего концентрации добавок в процессе дистилляции не меняются.

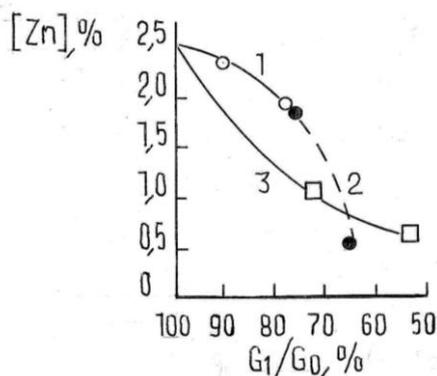


Рис. 1. Зависимость содержания цинка [Zn] в остатке от доли остатка G_1/G_0 при дистилляции сплава Mg-Zn с добавками <Mn> и <Si> и без добавок при температуре 680 °C (исходное содержание [Zn]=2,5%): 1 – Mg-Zn-<2,4%Mn>; 2 – Mg-Zn-<2,6%Si>; 3 – Mg-Zn (без добавки Mn). (Зависимости вычислены по экспериментальным данным, приведенным в [6])

Отмечается, что применяемые малолетучие добавки <Mn> и <Si> обнаруживаются в конденсатах – с концентрацией на два порядка ниже, чем в исходном материале – несмотря на большое различие в давлении пара чистых

элементов основы и добавки (табл. 2). Загрязнение конденсата добавкой становится заметнее при повышении исходной концентрации примеси: при [Zn] = 30...50% концентрация элемента добавки <Fe> в конденсате достигает половины от исходной концентрации <0,1%Fe> [6].

Таблица 2
Давление p пара чистых компонентов при температуре T процесса в дистиллируемых системах основа–примесь–добавка

Система	T , К	p , мм рт. ст. [14]
Mg-[Zn]-<Mn>	1000	11/86/~ 10^{-5}
Mg-[Zn]-<Si>	1000	11/86/~ 10^{-10}
Pb-[Zn]-<Mg>	800	~ $10^{-4}/2,4/0,2$
Pb-[Zn]-<Cd>	800	~ $10^{-4}/2,4/22$

Обращено внимание на то, что удаление летучих примесей [Zn] и [Al] (с концентрацией в несколько процентов) из магния происходит заметно интенсивнее тогда, когда обе примеси присутствуют в сплаве, нежели если в сплаве содержится только одна из них [13].

При изучении дистилляции системы Pb-Zn при температуре 550 °C установлено следующее. Добавка <0,1%Mg>, как и добавка <0,5%Mg>, почти полностью подавляет удаление цинка из остатка (причем <0,1%Mg> действует заметнее). Добавка <0,5%Cd> или <2,5%Cd> также замедляет удаление цинка, но в меньшей степени, чем добавка <0,1%Mg> или <0,5%Mg>. После 30-минутной дистилляции с добавкой <Mg> концентрация [Zn] в остатке почти в 100 раз выше, чем в остатке в процессе без добавок. При том же времени дистилляции уровень [Zn] в остатке, полученном с применением добавки <2,5%Cd>, превышает [Zn] в остатке без добавки в 2,4 раза. После 60-минутной дистилляции значения [Zn] в остатках, полученных с добавками <0,5%Cd>, <2,5%Cd> или без добавок, уравниваются (рис. 2).

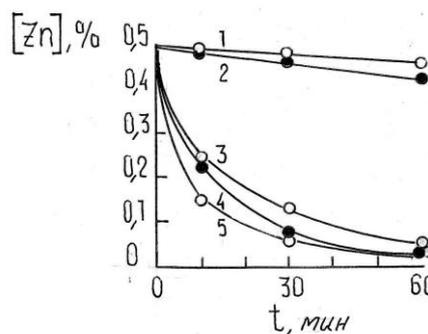


Рис. 2. Зависимости содержания цинка [Zn] в остатке при дистилляции сплава Pb-Zn (с исходным содержанием [Zn] = 0,5%) от времени дистилляции при различном исходном содержании добавок <Mg> и <Cd> (рис. 2 [6]) (поверхность испарения 10 см², начальная высота расплава 10 мм, температура 550 °C): 1 – Pb-Zn-<0,1%Mg>; 2 – Pb-Zn-<0,5%Mg>; 3 – Pb-Zn-<2,5%Cd>; 4 – Pb-Zn-<0,5%Cd>; 5 – Pb-Zn (без добавок)

Отмечено, что сложность термодинамики и кинетики примесей при дистилляции (в частности, зависимость эффективности действия добавки от степени перегонки), возможно, связана с плохо изученными поверхностными явлениями на зеркале дистиллируемой жидкости [6].

Сильное влияние добавок металлов <Sn>, <Cu> и солей <ZnF₂>, <ZnCl₂> на скорость испарения цинка установлено в работе [8]: так, в присутствии хлорида цинка скорость испарения цинка возрастает в 4–10 раз (в зависимости от внешнего давления в интервале 40...2700 Па).

Таблица 3

Рафинируемые дистилляцией вещества; соединения, в которых эти вещества используются в качестве компонента, и давление пара компонентов этих соединений при температуре 800 К, а также предполагаемые добавки (прочерк означает отсутствие данных)

Вещество (основной компонент А)	Соединение, содержащее компонент А, и давление пара компонентов		Добавка
	Формула соединения	Давление пара компонентов при T = 800 К, мм рт. ст.	
Cd	CdTe	22/1,4	Te
	Cd _{1-x} Zn _x Te	22/2,4/1,4	Te, Zn
	CdTe _x Se _{1-x}	22/1,4/~10 ⁻²	Te
	CdWO ₄	22/<<10 ⁻¹⁰ /-	W
Te	Cd _{1-x} Zn _x Te	22/2,4/1,4	Zn
	PbTe	~10 ⁻⁵ /1,4	Pb
Zn	Cd _{1-x} Zn _x Te	22/2,4/1,4	Te
	ZnSnAs ₂	1,4/<<10 ⁻¹⁰ /-	Sn
	ZnWO ₄	1,4/<<10 ⁻¹⁰ /-	W
Pb	PbWO ₄	~10 ⁻⁵ /<<10 ⁻¹⁰ /-	W
Mg	MgWO ₄	0,2/<<10 ⁻¹⁰ /-	W
Se	ZnSe	1,4/~10 ⁻²	Zn
	Cd _x Hg _{1-x} Se	22/>>446/~10 ⁻²	Cd
	CdTe _x Se _{1-x}	22/1,4/~10 ⁻²	Cd, Te
	CuInSe ₂	<10 ⁻¹⁰ /~10 ⁻⁷ /~10 ⁻²	Cu, In
Sb	InSb	~10 ⁻⁷ /~10 ⁻³	In
Hg	HgTe	>>446/1,4	Te
	Cd _x Hg _{1-x} Te	22/>>446/1,4	Te, Cd
	Cd _x Hg _{1-x} Se	22/>>446/~10 ⁻²	Cd, Se
S	ZnS	2,4/>>590	Zn
Bi	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	~10 ⁻³ /<<10 ⁻¹⁰ /-	Ge

В связи с тем, что добавочный компонент может обнаруживаться в продукте как нежелательная примесь, было обращено внимание на то, что многие чистые вещества используются в качестве компонентов соединений – применяемых или изучаемых [15–20]. В первую очередь это относится к чистым: кадмию, теллуру, цинку, свинцу, магнию, селену, сурьме, ртути, сере, висмуту, при рафинировании которых используется дистилляция. Такое применение чистых веществ наводит на мысль о возможности нового подхода к развитию процессов их рафинирования. Если простое вещество А используется в качестве компонента соединения А–В, то при рафинировании вещества А предложено использовать в качестве изучаемого

добавочного компонента простое вещество В (табл. 3 [21] – начальный выбор добавок основан на сравнении давления пара чистых компонентов [14]; перечень соединений, представляющих практический интерес, может быть расширен). В качестве добавки может рассматриваться как простое вещество, так и соединение, в том числе и обратный материал того функционального материала, компонентом которого является дистиллируемое вещество.

Можно отметить, что метод добавочного компонента изучался (хотя и меньше) применительно и к кристаллизационному рафинированию [7, 22]. Отмечается, что в этом методе добавочный компонент может обнаруживаться в продукте как нежелательная примесь, и требуется дополнительная операция его удаления, например, дистилляцией [22]. Поэтому и в кристаллизационном методе может быть полезным предложение использовать в качестве дополнительного компонента простые вещества, которые, в свою очередь, являются компонентами применяемых соединений (табл. 4 [23] – начальный выбор добавок основан на анализе значений коэффициента разделения [4]).

Таблица 4

Рафинируемые кристаллизацией вещества; соединения, в которых эти вещества используются в качестве компонентов, и коэффициент разделения k компонентов этих соединений, а также предполагаемые добавки (прочерк означает отсутствие данных)

Вещество (основной элемент А)	Соединение, содержащее компонент А, и коэффициент k для компонентов		Добавка (k<1)
	Формула	k	
Te	Cd _{1-x} Zn _x Te	2/~10 ⁻² /1	Zn
	PbTe	~10 ⁻⁴ /1	Pb
Zn	Cd _{1-x} Zn _x Te	~10 ⁻¹ /1/-	Cd
	ZnSnAs ₂	1/~10 ⁻³ /-	Sn
Sb	InSb	~10 ⁻¹ /1	In
Bi	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	1/~10 ⁻¹ /-	Ge

Могут быть сделаны следующие выводы.

1. Имеются литературные данные о применении метода дистилляции с добавочным компонентом для рафинирования некоторых веществ (Mg, Pb, Cd, Fe, Cr, Be) с содержанием примеси ~10⁻³...1% при концентрации добавки 0,5...10%. В качестве добавки использовались как простые вещества, так и соединения. Способ введения – в виде порошка поверх загрузки рафинируемого материала в тигель. В некоторых случаях добавка обнаруживается в конденсате.

2. Эффективность R метода (как число, показывающее, во сколько раз концентрация примеси в продукте, полученном при введении дополнительного компонента, меньше концентрации этой примеси в продукте, полученном без добавки) может быть весьма высокой в одних дистиллируемых системах (в

отдельных случаях $R > 100$) и незаметной в других ($R \approx 1$). Величина R зависит от типа удаляемой примеси: R растет при стремлении идеального коэффициента разделения β_i в системе основа–примесь к значению $\beta_i = 1$.

3. Дистилляцию вещества A с добавочным компонентом B для использования очищенного вещества A в качестве компонента соединения $A-B$ можно считать перспективным направлением исследования дистилляционного рафинирования ряда простых веществ (Cd, Te, Zn, Pb, Mg, Se, Sb, Hg, S, Bi и др.).

4. Не выявленными являются принципы выбора дополнительного компонента и не изучена зависимость эффективности метода от основных параметров процесса: температуры, начальной концентрации примеси, концентрации добавки, степени перегонки. (Допускается возможность существования оптимальной концентрации добавочного компонента и оптимальной степени перегонки для достижения наибольшей эффективности очистки).

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. Kravchenko. Simple substances refining: efficiency of distillation methods // *Functional Materials*. 2000, v. 7, N 2, p. 315-318.
4. Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. *Межфазовые коэффициенты распределения*. М.: «Наука», 1992, 399 с.
5. В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. *Чистые и сверхчистые металлы (получение методом дистилляции в вакууме)*. М.: «Металлургия», 1969, 263 с.
6. Э.Е. Лукашенко, В.П. Кузнецова. О роли активных добавок в процессе вакуумной дистилляции сплавов // *Вакуумные процессы в цветной металлургии*. Алма-Ата: «Наука», 1971, с. 149-155.
7. Г.Г. Девярых, М.Ф. Чурбанов. Получение высокочистого теллура // *Высокочистые вещества*. 1989, №6, с. 5-26.
8. Е.О. Бережной, Л.Ф. Козин. Изучение скорости испарения цинка при различных значениях температуры и давления инертного газа // *Высокочистые вещества*. 1991, №3, с. 196-201.
9. Л.Ф. Козин, Е.О. Бережной, К.Л. Козин. Закономерности глубокой очистки кадмия методом дистилляции // *Высокочистые вещества*. 1996, №5, с. 11-28.
10. Н.С. Пугачев, И.В. Шпагин, А.Д. Солопихин, В.Д. Вирич, О.В. Кисель, К.В. Ковтун. О влиянии тугоплавких металлов (Nb, Mo) на эффективность очистки бериллия вакуумной дистилляцией // *Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы: Сборник докладов 9-го Международного симпозиума «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы и сплавы»*. Харьков: ННЦ ХФТИ, «Константа», 2003, с. 38-40.
11. В.М. Амоненко, А.А. Круглых, Г.Ф. Тихинский. Вакуумная дистилляция хрома // *Физика металлов и металловедение*. 1959, т. 7, в. 6, с. 868-874.
12. В.М. Амоненко, И.Г. Иванцов, Л.Н. Мосова. К вопросу получения железа высокой чистоты дистилляцией в вакууме // *Известия АН СССР. Металлы*. 1968, №3, с. 45-50.
13. Э.Е. Лукашенко, Г.Г. Зырянов, В.П. Кузнецова. Исследование кинетики вакуумной дистилляции магниевых сплавов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1967, №3, с. 44-53.
14. А.Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. М.: Из-во АН СССР, 1961, 396 с.
15. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и диэлектриков*. М.: «Металлургия», 1988, 574 с.
16. М.Г. Мильвидский. *Полупроводниковые материалы в современной электронике*. М.: «Наука», 1986, 143 с.
17. В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. *Материалы электронной техники*. М.: «Высшая школа», 1999, 447 с.
18. А.Я. Нашельский. *Производство полупроводниковых материалов*. М.: «Металлургия», 1989, 272 с.
19. Е.З. Мейлихов, С.Д. Лазарев. *Электрофизические свойства полупроводников: Справочник физических величин*. М.: «ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. по атомн. науке и технике», 1987, 87 с.
20. F.A. Danevich. R&D of radiopure crystal scintillators for low counting experiments // *Proceeding of the 1th international workshop "Radiopure scintillators for EURECA" RPSciInt'2008. 9-10 September 2008*. Institute for Nuclear Research, Kyiv, Ukraine, 2009, p. 72-75.
21. Патент Украины №104503. *Способ дистилляционного рафинирования с добавочным компонентом* / А.И. Кравченко. Бюл. 2016, №3.
22. Н.И. Гельперин, Г.А. Носов. *Основы техники фракционной кристаллизации*. М.: «Химия», 1986, 304 с.
23. Патент Украины №104502. *Способ кристалляционного рафинирования с добавочным компонентом* / А.И. Кравченко. Бюл. 2016, №3.

Статья поступила в редакцию 25.01.2017 г.

ПРО РАФІНУВАННЯ ДЕЯКИХ ПРОСТИХ РЕЧОВИН ДИСТИЛЯЦІЄЮ З ДОДАТКОВИМ КОМПОНЕНТОМ

О.І. Кравченко

Виконано аналіз літературних даних щодо рафінування ряду речовин (Mg, Pb, Cd, Fe, Cr, Be) дистиляцією з додатковим компонентом. Виявлені основні закономірності процесу. Зроблено висновок щодо перспективності розробки рафінування цим методом ряду простих речовин (Cd, Te, Zn, Pb, Mg, Se, Sb, Hg, S, Bi та інші), які входять до складу сполук, з використанням в якості додаткового компонента інших компонентів цих сполук.

ON REFINING OF SOME ELEMENTARY SUBSTANCES BY MEANS OF DISTILLATION WITH ADDITIONAL COMPONENT

A.I. Kravchenko

The analysis of literature data about refining of line of matters (Mg, Pb, Cd, Fe, Cr, Be) by means of distillation with additional component is performed. It had made conclusion on prospectivity of this method for refining of line of elementary substances (Cd, Te, Zn, Pb, Mg, Se, Sb, Hg, S, Bi, et al.) which are components of used or researched compounds when other components of these compounds are using as additional components.