

НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

ЗНАНИЕ

1/1976

СЕРИЯ
ХИМИЯ

Г.Г. Девярых
М. Ф. Чурбанов

МЕТОДЫ
ПОЛУЧЕНИЯ
ВЕЩЕСТВ
ОСОБОЙ
ЧИСТОТЫ



Г. Г. Девярых,
академик

М. Ф. Чурбанов,
кандидат химических наук

**МЕТОДЫ
ПОЛУЧЕНИЯ
ВЕЩЕСТВ
ОСОБОЙ
ЧИСТОТЫ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1976

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Химические методы разделения смесей	9
3. Применение химических транспортных реакций для получения веществ особой чистоты	16
4. Дистилляционные методы глубокой очистки	19
5. Глубокая очистка веществ кристаллизацией из расплава	35
6. Проблема загрязняющего действия материала аппаратуры	48
7. Методы получения особой чистых металлов и полупроводниковых элементов из их летучих соединений	54
8. Перспективы развития методов получения веществ особой чистоты	60
9. Заключение	63

Девярых Г. Г. и Чурбанов М. Ф.

Д25 Методы получения веществ особой чистоты. М., «Знание», 1976.

64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Химия», 1. Издается ежемесячно с 1964 г.)

Брошюра рассказывает о самых общих и самых эффективных методах глубокой очистки веществ. Она написана популярным языком и доступна самым широким кругам читателей.

Брошюра будет полезна многим, потому что всякий, кто имеет дело с химией, так или иначе касается проблемы чистых продуктов.

20500—042
Д 073(02)—76 58—76

54

1. ВВЕДЕНИЕ

Природные вещества содержат в своем составе почти все элементы периодической системы. Содержание одних велико, другие присутствуют в ничтожно малых количествах. Элементы или соединения, сопутствующие основному веществу, называются примесями, если их количество мало по сравнению с основным веществом.

Чем меньше примесей содержит данное вещество, тем оно чище. Количественным показателем степени чистоты является концентрация примеси, выраженная в атомных или молярных процентах, — величина, показывающая, какой процент от общего числа атомов или молекул приходится на долю «чужеродных» для данного вещества частиц.

В истории возникновения понятия «вещество особой чистоты» в известной мере отражается процесс развития наших знаний о природе и свойствах веществ вообще. Первый этап развития представлений о чистых веществах и методах их получения охватывает промежуток времени от начала XIX века до конца 40-х годов нашего столетия. Исследования, проводившиеся в то время, обнаружили влияние примесей на многие физико-химические свойства веществ, т. е. на свойства, определяемые строением электронной оболочки молекул или атомов, если молекула одноатомна. К ним относятся: температура плавления и кипения, поверхностное натяжение, вязкость, теплоемкость и т. п. Влияние примесей на эти свойства основного вещества заключается в изменении характера взаимодействия между молекулами микрокомпонента и примесными молекулами и в первом приближении пропорционально доле последних в общем числе молекул, окружающих молекулу основного вещества. В жидкостях и твердых телах координационное число¹ молекул не больше 12, и молекула ос-

¹ Координационное число молекул — число ближайших ее соседей.

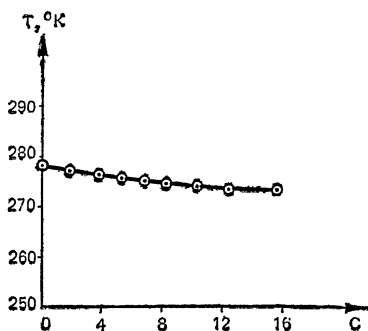


Рис. 1. Влияние концентрации четыреххлористого углерода на температуру кристаллизации бензола. C — концентрация CCl_4 , весовые проценты

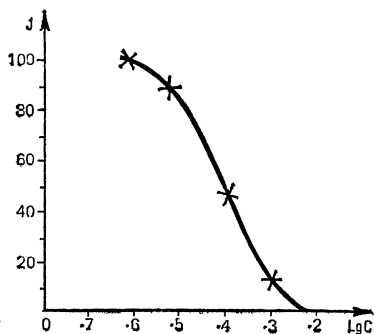


Рис. 2. Влияние содержания никеля на интенсивность люминесценции цинксульфидного фосфора:
 I — интенсивность люминесценции, относительные единицы;
 C — концентрация никеля, весовые проценты

новного вещества окружена себе подобными даже при содержании примеси порядка нескольких процентов. Этим объясняется быстрое затухание вклада примесных молекул в физико-химические свойства основного вещества с уменьшением содержания примесей. На рис. 1, где приведена зависимость температуры кристаллизации бензола от содержания в нем четыреххлористого углерода, можно видеть, что это свойство существенно зависит от присутствия примеси лишь тогда, когда содержание ее находится в пределах от десятых долей процента до нескольких процентов. Существование зависимости физико-химических свойств веществ от степени их чистоты поставило исследователей перед необходимостью освобождать применяемые вещества от сопутствующих примесей. Результатом усилий, направленных на очистку веществ, было получение ряда элементов и соединений с суммарным содержанием примесей на уровне 10^{-1} — $10^{-2}\%$, а отдельных примесей — на уровне $10^{-3}\%$. В то время наиболее чистые вещества получили название химических реактивов. Достигнутая к 30—40-м годам нашего столетия степень чистоты веществ обеспечила надежное установление почти всех их физико-химических свойств. Последующая проверка физико-химических характеристик на образцах веществ более вы-

сокой степени чистоты внесла лишь поправки, не превышающие, как правило, нескольких процентов от найденного ранее значения.

Второй этап в получении чистых веществ, с конца 40-х годов нашего века по настоящее время, обусловлен бурным развитием физики и практическим использованием таких выдающихся открытий, как деление ядер урана, явления полупроводимости и сверхпроводимости. Исследование ряда физических свойств вещества показало, что они более чувствительны к его чистоте, чем физико-химические свойства. Рис. 2 свидетельствует об изменении на два порядка интенсивности люминесценции цинксulfидного фосфора с изменением концентрации никеля от 10^{-3} до 10^{-6} весовых процентов. Хорошо известно влияние концентрации примесного бора на удельное электросопротивление кремния, прослеживающееся вплоть до 10^{-8} — $10^{-9}\%$ атомных. Из этих примеров видно, что даже малые количества примесей способны замаскировать физические свойства. Истинные электрофизические, ядерные, оптические и некоторые другие свойства веществ начинают проявляться лишь тогда, когда содержание примесей в них становится равным 10^{-4} — $10^{-5}\%$. Начиная с этого уровня и ниже примеси называются микропримесями. Выяснилось также, что действие микропримесей на ядерные и полупроводниковые свойства обладает высокой селективностью, заключающейся в неизмеримо более сильном влиянии на эти свойства отдельных примесей по сравнению с остальными. Такие примеси получили название лимитируемых, и требования к чистоте вещества по лимитируемым примесям резко возросли при незначительном повышении общей степени чистоты. К настоящему времени получен целый ряд веществ с общим содержанием примесей на уровне 10^{-2} — $10^{-4}\%$, а лимитируемых примесей — на уровне 10^{-6} — $10^{-7}\%$ и ниже. Такие вещества получили название веществ особой чистоты. Умозрительным пределом степени чистоты будет концентрация примеси в абсолютно чистом веществе, которое должно состоять из атомов или молекул только одного сорта. Абсолютно чистое вещество является абстракцией, и получение его так же не осуществимо, как и достижение абсолютного нуля температуры. Получаемые в настоящее время наиболее чистые вещества содержат $\sim 10^{-4}\%$ примесей и весьма далеки от абсолютно чистого состояния. Для сравнения можно указать, что вещество, содержащее в одном грамм-моле мил-

лион примесных атомов, должно иметь концентрацию примеси, равную $6 \cdot 10^{-15}\%$ атомных.

Уникальность и ценность свойств, обнаруживаемых веществами в особо чистом состоянии, дали жизнь новым отраслям науки и техники, вызвали переворот в, казалось бы, незыблемых представлениях о природе многих явлений и фактов. Например, замечательные полупроводниковые свойства германия, обнаруженные лишь с получением его в высокочистом состоянии, позволили создать ряд принципиально новых электро- и радиотехнических приборов. Хрупкие титан, цирконий, ниобий после глубокой очистки от следов кислорода, азота, водорода имеют удивительно высокую пластичность. Сталь, полученная из чистых железа и углерода, значительно прочнее обычной стали. Электросопротивление селена, свободного от микропримесей кислорода, на 3—4 порядка выше сопротивления селена, загрязненного кислородом.

Из многообразия веществ, требующихся в особо чистом состоянии, можно условно выделить следующие группы:

1. Элементы и соединения с ван-дер-ваальсовским межмолекулярным взаимодействием.
2. Твердые простые вещества.
3. Твердые сложные вещества.

Порядок расположения групп не связан с практической ценностью веществ той или иной группы. Объединение веществ в одну группу отражает лишь наличие у них определенных свойств, проявляющееся в существовании общих методов получения этих веществ в особо чистом состоянии. Метод получения вещества в особо чистом состоянии представляет собой комбинацию операций над очищаемым веществом, находящимся в той или иной химической форме, приводящих к получению (выделению) вещества с требуемым содержанием примесей. Методы получения веществ особой чистоты могут быть разделены на три категории:

1. Глубокая очистка данного вещества.
2. Выделение особо чистого вещества из более сложного вещества особой чистоты с последующей очисткой от побочных продуктов реакции.
3. Синтез сложного вещества особой чистоты из простых особо чистых веществ.

Таким образом, глубокая очистка является непременной, а часто и единственной стадией всех методов полу-

чения веществ особой чистоты. Под глубокой очисткой понимают совокупность воздействий на очищаемое вещество, конечная цель которых состоит в удалении из него примесей. Соотношение между методом получения вещества в особо чистом состоянии и методом очистки — это соотношение между общим и частным. В основе методов глубокой очистки лежат методы разделения, использующие какой-либо разделительный эффект, обусловленный различием свойств основного вещества и примеси. Сущность любого разделительного эффекта заключается в возникновении в системе, содержащей очищаемое вещество, частей с отличным от исходного содержанием примесей после какого-либо физического, химического либо физико-химического воздействия на данную систему. В табл. 1 приведено большинство известных в настоящее время методов разделения смесей и указаны группы веществ, для которых данные методы нашли применение. Практика получения особо чистых веществ показала, что наиболее эффективными методами как по глубине очистки, так и по производительности являются ректификация и кристаллизация из расплава. Эти методы позволяют освобождаться от примесей, близких по своим свойствам к основному веществу, т. е. наиболее трудноудаляемых, лимитирующих глубину очистки. Это обстоятельство, а также осуществление ректификации и кристаллизации из расплава без вспомогательных веществ позволяют использовать их на заключительных стадиях процессов глубокой очистки. Остальные методы уступают первым двум либо по глубине очистки, либо осуществляются с использованием вспомогательных веществ, либо имеют узкоспецифическую область применения. Многие из них используются в основном как методы предварительной очистки. Глубокая очистка вещества не всегда достигается каким-либо одним методом, часто приходится последовательно применять несколько различных методов разделения смесей.

Указанные методы разделения смесей веществ возникли и развились в разное время. Если простую перегонку — один из вариантов дистилляционных методов — знали древние египтяне, то возраст противоточной кристаллизации из расплава не превышает двух десятилетий. Развитие методов глубокой очистки сопровождалось как появлением новых методов разделения, так и усовершенствованием аппаратуры и возникновением новых вариантов в известных методах, а теоретические исследования превратили

Таблица 1

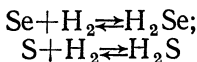
Методы разделения смесей веществ

Метод или группа методов разделения	Явления, положенные в основу метода	Группа веществ, для которых данный метод эффективен
Химические	Различие в константе равновесия или константе скорости реакции основного вещества и примеси с третьим компонентом	1—3
Дистилляционные	Различие в составе равновесных жидкости и пара	1, некоторые металлы
Кристаллизация из расплава	Различие в составе равновесных кристаллов и расплава	1—3
Сублимация	Различие в составе равновесных кристаллов и пара	Вещества с тройной точкой выше температуры кипения
Кристаллизация из раствора	Различие в составе равновесных кристаллов и раствора	1,3
Экстракция	Различие в растворимости примеси и очищаемого вещества в двух несмешивающихся жидких фазах	1,3
Адсорбционные	Различие в способности адсорбироваться на твердой поверхности молекул примеси и очищаемого вещества	1
Ионообменные	Различие концентраций примеси в растворе и на сорбенте, обладающем ионообменными свойствами	1,3
Электрохимические	Электролиз. Различие чисел переноса ионов основного вещества и ионов примеси в электрическом поле. Различие в потенциалах восстановления ионов	1,3
Магнитная сепарация	Пространственное разделение в магнитном поле частиц с различным отношением массы к заряду	Элементы
Диффузионные	Различная скорость проникновения через пористую перегородку основного вещества и примеси	Газы
Термодиффузионные	Разделение в температурном поле	Газы, жидкости

методы глубокой очистки в научно обоснованные технологические процессы.

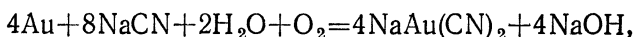
2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

Очистка веществ почти всегда оставалась делом химиков, и вполне естественным было стремление разделять смеси веществ химическими методами. В химических методах разделяемую смесь веществ подвергают обработке каким-либо реагентом, в результате чего различие свойств основного вещества и примесей увеличивается настолько, что отделение примеси возможно простейшими физическими (декантация, фильтрование) или физико-химическими (промывка, перегонка) методами. Идеальным будет случай, когда примесь отделяется от очищаемого вещества уже в процессе химической обработки разделяемой смеси. Увеличивать различие свойств основного вещества и примеси можно, изменив химическую форму примесей, оставляя неизменным очищаемое вещество, либо, наоборот, изменяя форму основного вещества, не изменяя формы примесей, либо переводя и примеси, и основное вещество в новую химическую форму. Выбор того или иного варианта химической обработки будет определяться химическими и физико-химическими свойствами разделяемой смеси. Например, нам нужно очистить теллур от следовых количеств его соседей по шестой группе периодической системы — от селена и серы. Анализ химических свойств теллура, селена и серы и физико-химических свойств соединений этих элементов позволяет заключить, что наилучшим реагентом для разделения данной смеси будет водород. Если через жидкий теллур при 500°C пропускать водород, то в расплаве будут протекать следующие реакции:

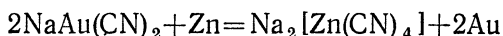


Теллуrowодород H_2Te при этом образовываться не будет. Свойства селеноводорода, сероводорода и металлического теллура резко различны: температуры их кипения равны соответственно —41,5; —60,7 и 1012°C. Образовавшиеся гидриды будут уноситься потоком водорода, и содержание серы и селена в теллуре после обработки значительно снизится. В этом случае мы изменили химическую форму при-

месей, переводя их в легколетучие соединения. В нескольких планах будет решаться задача химической очистки технического селена от примесей свинца, меди, железа и других тяжелых металлов. Пропуская водород через расплав при 400—500°C, мы переведем селен в селеноводород, который будет легколетучим продуктом реакции. Присутствующие в селене металлы не образуют летучих гидридов и останутся в расплаве. Нагрев образовавшийся селеноводород до 900—1000°C, мы выделим из него по реакции $\text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2$ элементарный селен, значительно освобожденный от примесей, имевшихся в исходном веществе. В данном случае целесообразным оказалось осуществить обратимое изменение химической формы основного вещества. Из истории химии известно, что открытие большинства элементов периодической системы связано с применением химических методов разделения смесей. В настоящее время химические методы разделения смесей наиболее широкое распространение получили в металлургии редких и рассеянных элементов при извлечении их из природных минералов и руд. В качестве примера можно привести цианидный способ получения золота. Для извлечения золота размолотую породу обрабатывают при доступе воздуха очень разбавленным (0,03—0,2%) раствором NaCN. При этом золото переходит в раствор согласно реакции



из которого затем осаждается действием металлического цинка по реакции обмена



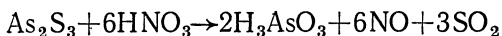
Полученный цианистый золотосодержащий осадок подвергается обработке серной кислотой для отделения сопутствующих металлов (цинка, меди и т. д.). Содержание золота в этих осадках после однократной обработки увеличивается обычно от 10—20 до 40—50%. Многократная промывка серной кислотой золота, содержащего значительные количества цинка, меди, серебра, свинца, с последующей переплавкой в присутствии флюсов позволяет получить материал чистотой 99,6—99,8%. В приведенном примере удаляемые металлы переводятся в легкорастворимые соли и отделяются от интересующего вещества фильтрованием, декантацией, промывкой водой. Равным образом примеси

можно переводить в нерастворимое состояние, оставляя целевой продукт в растворе. В технологической цепочке получения индия предварительная очистка его от меди, кадмия, мышьяка достигается осаждением их сульфидов из сернокислого раствора сероводородом.

Химические методы нашли широкое применение при глубокой очистке самых разнообразных веществ. Ряд химических способов очистки металлов основан на различной растворимости очищаемого металла и примесей в минеральных кислотах и основаниях. Принципиальной основой для выяснения возможностей очистки металлов бескислородными кислотами служит ряд напряжений.

При использовании кислот можно удалять из металлов, стоящих в ряду напряжений после водорода, примеси металлов, расположенных до водорода. Металлы, расположенные до водорода, могут быть освобождены от примесей металлов, стоящих в ряду напряжений левее очищаемых, поскольку последние при обработке кислотами будут растворяться медленнее, чем примеси. Например, обработка кремния минеральными кислотами позволяет снизить содержание металлов в нем до 10^{-3} — $10^{-4}\%$. Распространенный лабораторный способ очистки ртути заключается в пропускании ее капель через разбавленную HNO_3 , содержащую 5% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. За счет реакции, например, по схеме $\text{Cu} + \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Hg}$ ртуть освобождается от примеси всех металлов, стоящих левее ее в ряду напряжений. Применение щелочей при очистке металлов позволяет освободиться от примесей металлов, растворимых в щелочах. Обработывая мелко раздробленный никель раствором NaOH , можно удалить из него кремний и алюминий. Таким способом получают, в частности, из сплавов никеля и алюминия так называемый «никель Ренея», катализатор реакции гидрогенизации углеводородов. Необходимо сразу же отметить, что обработка металлов кислотами или щелочами позволяет освободиться лишь от примесей, находящихся на поверхности зерен очищаемого металла. Для удаления примесей из внутренних участков зерен необходимо последние разрушить. Это обстоятельство обуславливает сравнительно невысокую глубину очистки твердых мелкодисперсных металлов даже в тех случаях, когда теоретически должно иметь место полное удаление примесей из очищаемого вещества. Иногда процесс глубокой очистки может быть основан на различной окисляемости основного вещества и примесей. Обработывая расплав

ленную серу азотной кислотой, можно перевести примесный мышьяк в окисную форму по реакции

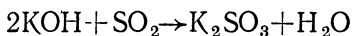
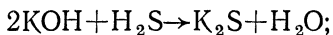


Более легкая окисляемость сульфида мышьяка по сравнению с серой и высокая растворимость мышьяксодержащих продуктов реакции в воде позволяют удалять из серы следовые количества этого элемента. Обработка расплавленной серы азотной кислотой с последующей промывкой дистиллированной водой и перегонкой позволяет снизить содержание мышьяка в сере от сотых долей процента до $5 \cdot 10^{-6}\%$.

Во всех перечисленных примерах примеси переводятся в легкорастворимую форму и отделяются от очищаемого вещества обычно фильтрованием, декантацией или промывкой водой.

Глубокую очистку солей химическими методами осуществляют преимущественно путем перевода примесей в менее растворимую форму, оставляя очищаемое вещество в растворе. В ряде случаев удается достигнуть довольно высокой степени очистки. Обработка водных растворов хлоридов бария, натрия, калия, кальция диэтилдитиокарбаматом натрия позволяет снизить содержание примесей железа, кобальта и никеля до 10^{-5} и меди до $10^{-6}\%$.

При глубокой очистке газообразных веществ химическими методами отделяемые примеси переводят в нелетучую форму, осуществляя связывание их тем или иным реагентом. Очистка азота от кислых серных газов может быть осуществлена пропусканием его через щелочной реактор с использованием реакции



Освобождение азота от следов кислорода основано на высокой химической активности последнего. Пропускание азота через реактор, наполненный мелкодисперсной медью или эвтектическим сплавом калия и натрия, позволяет понизить содержание кислорода от нескольких объемных процентов до $1 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-4}\%$ объемных.

Как показывают приведенные примеры, в общем случае химические методы глубокой очистки включают в себя две стадии:

1. Химическую обработку очищаемого вещества, обеспечивающую возрастание различия свойств основного вещества и примесей.

2. Освобождение очищаемого вещества от примесей в их новой и исходной форме и от следов реагента каким-либо физико-химическим методом.

Общая эффективность химического метода очистки будет складываться из эффективности составляющих его стадий. Возможности первой стадии в ряде случаев поддаются теоретической оценке. Пусть протекает реакция



и параллельная ей реакция



в которых A — основное вещество; B — примесь; C — химический реагент; K_1 и K_2 — константы равновесия. Разделительный эффект, достигаемый в этом процессе, характеризуется коэффициентом разделения α , определяемым выражением (3):

$$\alpha = \frac{N}{1-N} : \frac{N^*}{1-N^*}, \quad (3)$$

где N и N^* — мольные доли примеси в исходном веществе и в продуктах реакции.

Для вышеприведенных реакций коэффициент разделения может быть выражен через константы равновесия

$$\alpha = \frac{[B]}{[A]} : \frac{[BC]}{[AC]} = \frac{K_2}{K_1}. \quad (4)$$

Константа равновесия химической реакции связана с теплотой реакции соотношением

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (5)$$

в котором E — тепловой эффект реакции; T — температура; R — газовая постоянная.

Используя это соотношение, можно написать следующее уравнение:

$$\frac{d}{dT} \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_2 - E_1}{RT}, \quad (6)$$

интегрируя которое, получим

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta E}{RT} + \text{const}, \quad (7)$$

где $\Delta E = E_2 - E_1$ — разность в теплотах сопутствующей и основной реакций.

Постоянную интегрирования можно принять равной нулю, поскольку при $T \rightarrow \infty \frac{K_2}{K_1} \rightarrow 1$. Таким образом,

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta E}{RT} \quad (8)$$

или

$$\lg \alpha = \lg \frac{K_2}{K_1} = 0,43 \frac{\Delta E}{RT} = 0,22 \frac{\Delta E}{T}, \quad (9)$$

если теплота реакции выражается в килокалориях на моль.

Уравнение (9) может быть использовано для оценки максимального значения коэффициента разделения компонентов А и В с помощью реакции (1). Максимальное значение ΔE может составлять несколько сот килокалорий на моль, но редко превышает 100 ккал/моль. Если принять $E = 100$ ккал/моль, то при $T = 1000^\circ \text{K}$ коэффициент разделения будет равен 10^{22} , а при комнатной температуре — 10^{73} . Такое большое значение коэффициента разделения означает, что вещество А может быть практически полностью отделено от вещества В с помощью реакции (1).

Когда стехиометрические коэффициенты при С в уравнениях (1) и (2) не равны единице, то в выражение (4) для коэффициента разделения, кроме констант равновесия, войдет еще концентрация реагента. Но это мало отразится на окончательном результате. Если реакция гетерогенная, то вместо концентраций веществ А и В в уравнение (4) следует подставлять их парциальные давления.

Уравнение вида (7) справедливо и для констант скоростей рассматриваемых химических реакций. Только в этом случае E — разность в энергиях активации, а константа интегрирования равна отношению предэкспоненциальных множителей в уравнениях для константы скорости химических реакций. С учетом этого, переходя к десятичным логарифмам, получаем

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = \lg \alpha = 0,22 \frac{\Delta E}{T} + 0,43 \lg \beta, \quad (10)$$

где β — отношение предэкспоненциальных множителей и может изменяться от 1 до 10^8 ; K_1, K_2 — константы скорости реакций (1) и (2). Энергия активации химических реакций изменяется примерно в тех же пределах, что и теплота реакции. Разделение, основанное на различии в константах

скорости реакций с каким-либо реагентом, может быть таким же эффективным, как и основанное на различии в константах равновесия.

Химические методы очистки особенно эффективны в отношении элементов, существенно различающихся по химическим свойствам. Именно этому случаю соответствует максимальная разница в теплотах или энергиях активации сопутствующей и основной реакций. Однако многие элементы по свойствам близки между собой. Для элементов, имеющих одинаковую электроотрицательность, например кремния и германия, различие в энергиях их взаимодействия с каким-либо третьим элементом не превышает $1/25$. Следовательно, отношение констант равновесия реакций взаимодействия этих элементов с каким-либо реагентом при 1000°K вряд ли больше 10. При комнатной температуре это отношение будет больше, но, видимо, не превысит 10^2 — 10^3 . Это значит, что примеси со свойствами, близкими к свойствам основного вещества, химическими методами удаляться будут с трудом. Здесь необходимо отметить, что приведенные выше коэффициенты разделения могут быть реализованы при условии полного пространственного разделения исходных веществ и продуктов реакции. Практически это редко выполняется и почти всегда приходится освобождать очищаемое вещество от следов реагента, продуктов его взаимодействия с примесями и от примесей в их исходной форме. Полнота освобождения от них и определяет эффективность заключительной стадии химических методов очистки. В связи с этим необходимым условием эффективности химических методов глубокой очистки является удачный выбор реагента. Реагент должен обладать высокой селективностью при взаимодействии с очищаемым веществом и примесью. Желательно, чтобы реагент и очищаемое вещество были также легко разделимой парой веществ. Близкий к идеальному случай в приведенных выше примерах очистки азота от кислых серных газов и кислорода реализуется пропусканием очищаемого газа через щелочные растворы или эвтектическую смесь калия и натрия.

Если в процессе химической очистки не предусматривается освобождение от следов реагента, последний обычно подбирают так, чтобы его присутствие не сказывалось на интересующих свойствах очищаемого вещества.

Из вышеизложенного следует, что химические методы разделения смесей являются мощными методами глубокой очистки веществ от примесей с сильно отличающимися свой-

ствами. Разнообразие химических свойств веществ в реакциях друг с другом почти всегда позволяет выбрать подходящий реагент для удаления той или иной примеси или ряда идентичных примесей.

При глубокой очистке веществ химические методы разделения имеют самостоятельное значение лишь в тех редких случаях, когда в процессе химической обработки очищаемого вещества происходит пространственное разделение исходных веществ и продуктов реакции. При этом реализуется близкая к теоретически предсказываемой глубина очистки.

Во всех остальных случаях химические методы разделения играют роль методов предварительной очистки, обеспечивающих удаление отдельных примесей или группы идентичных примесей или перевод их в форму, легко отделимую физико-химическими методами разделения смесей.

3. ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Одним из химических методов глубокой очистки веществ, получившим самостоятельное развитие и весьма широкое распространение, является метод транспортных реакций. Транспортными реакциями называются гетерогенные обратимые реакции, при помощи которых можно осуществить перенос вещества из одной зоны реактора в другую, если между этими зонами имеется разность температур или давлений (рис. 3).

Процесс состоит из трех стадий: 1) образование из твердого вещества и газообразного реагента летучего продукта в первой зоне; 2) перенос летучего продукта из первой зоны во вторую; 3) разложение летучего продукта на элемент и газообразный реагент во второй зоне. В качестве транспортирующих газов нашли применение галогены, галогеноводороды, летучие галогениды, пары воды и другие летучие соединения. Например, высокочистый никель можно получить с помощью следующей транспортной реакции:



При 80°C никель реагирует с окисью углерода, образуя карбонил $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($T_{\text{кип.}} = 42^\circ\text{C}$), а при 200°C карбонил

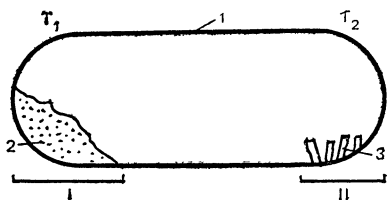


Рис. 3. Схема очистки веществ с помощью химических транспортных реакций: 1 — реакционный сосуд; 2 — исходное вещество (зона I); 3 — очищенное вещество (зона II)

разлагается, выделяя чистый никель. В данном случае очистка достигается тем, что примеси, не образующие карбонилы в условиях зоны синтеза, в зону разложения переноситься не будут.

Транспортные реакции осуществляются обычно в запаянных ампулах, закрытых реакторах или в трубках, помещаемых в печь с градиентом температуры, в потоке транспортирующего газа. При проведении транспортных реакций необходимо применять тщательно очищенные реагенты и реакторы. Практическому применению транспортных реакций для очистки того или иного вещества должен предшествовать расчет разделительной способности данной реакции.

Если протекают две гетерогенные реакции:



то скорость переноса основного компонента W_A определяется соотношением

$$W_A = D a (P'_A - P''_A), \quad (13)$$

где P'_A , P''_A — равновесное давление компонента А при T_1 и T_2 (см. рис. 3); D — коэффициент диффузии; a — постоянная прибора.

Равновесные давления в гетерогенных реакциях могут быть пропорциональны константам равновесия, поэтому

$$\frac{W_B}{W_A} = \frac{N}{1-N} = \frac{D_B}{D_A} \frac{(K'_A - K''_A)}{(K'_B - K''_B)}, \quad (14)$$

где величины с индексом «В» относятся к примесям, а K'_A , K'_B и K''_A , K''_B — константы равновесия реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Если разность температур достаточно велика, то $K'_A \gg K''_A$ и $K'_A \gg K''_B$; тогда

$$\frac{N}{1-N} = \frac{D_B K'_A}{D_A K'_B}. \quad (15)$$

Подставив в уравнение (15) уравнение (8), получим

$$\frac{N}{1-N} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{D_B}{D_A} \exp \frac{\Delta E}{RT}, \quad (16)$$

где ΔE — разность тепловых эффектов реакций разложения соединений АС и ВС.

Разделение в этом случае сводится к реакции разложения летучего продукта. То обстоятельство, что метод транспортных реакций представляет собой разновидность химического метода разделения смесей, обусловило идентичность выражений, описывающих разделительную способность этих методов. Как и в других химических методах, для веществ с близкими свойствами ΔE мало и разделение будет невелико.

Первым применением транспортных реакций для получения чистых металлов следует, видимо, считать разработанный голландским ученым Ван-Аркемем иодидный метод. Сущность метода сводится к следующему: порошкообразный металл нагревается в предварительно эвакуированном закрытом реакторе в присутствии паров иода при 200—300°C. Образующийся иодид металла разлагается на подвешенной в реакционном сосуде проволоке, нагретой до 1100—1300°C. Нелетучий металл оседает на проволочке в виде кристаллов, а освободившийся иод вновь реагирует с исходным порошком металла. Именно этим методом были впервые получены пластичные цирконий и титан. Для очистки алюминия оказалась пригодной реакция



При высокой температуре происходит образование монофторида алюминия $2\text{Al} + \text{AlF}_3 \rightarrow 3\text{AlF}$, а в более холодной зоне монофторид подвергается диспропорционированию:



Следствием этих реакций является перенос алюминия из горячей зоны в более холодную. Реакция взаимодействия

алюминия с его трифторидом была положена А. И. Беляевым с сотрудниками в основу промышленного метода получения алюминия чистотой 99,9999 %. Транспортные реакции широко используются для очистки хрома, циркония, кремния, германия, бора и других элементов.

Метод транспортных реакций эффективен для очистки от элементов, заметно отличающихся по своим химическим свойствам от основного элемента, и мало пригоден для глубокой очистки от элементов-аналогов. Последние будут транспортироваться вместе с очищаемым веществом, поэтому необходима предварительная очистка от этих примесей. Как и в других химических методах разделения смесей, при использовании транспортных реакций для глубокой очистки встает проблема предварительной очистки реагента и удаления его следов из готового продукта. Сильной стороной метода транспортных реакций является то, что он позволяет осуществить дальнейшую очистку вещества от примесей, трудноудаляемых другими методами, и получить эти вещества в форме, удобной для практических целей, например, в виде пленок или монокристаллов.

4. ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ

а) Физико-химические основы дистилляционных методов разделения смесей

Очистка веществ дистилляцией возможна благодаря тому, что содержание удаляемой примеси в равновесном с жидкостью паре почти всегда иное, чем в жидкости. Особенности этого явления, известного со времени глубокой древности, были сформулированы нашим соотечественником Коноваловым (1881 г.) в виде двух законов. Первый из них гласит: «Насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает полное давление пара».

Отводя и конденсируя пар, можно получить жидкость, по составу отличающуюся от исходной. Это явление представляет собой единичный разделительный процесс, на котором основаны все методы и варианты разделения с использованием фазового равновесия жидкость — пар. Количественно эффективность элементарного разделительного

процесса характеризуется коэффициентом разделения — величиной, определяемой следующим выражением:

$$\alpha = \frac{y}{1-y} : \frac{x}{1-x}. \quad (17)$$

Здесь α — коэффициент разделения; y и x — мольная доля примеси в паре и в жидкости.

Если мы имеем дело с раствором, в котором содержание удаляемого компонента мало, т. е. y и x много меньше единицы, $\alpha = \frac{y}{x}$. Здесь уместно отметить, что во всех мето-

дах разделения смесей, использующих распределение примеси между двумя равновесными фазами, эффективность единичного разделительного процесса определяется аналогично, т. е. как отношение концентрации примеси в равновесных фазах. Это относится к кристаллизации из расплава и раствора, экстракции, сублимации.

Чем больше отличается от единицы коэффициент разделения, тем эффективнее будут дистилляционные методы при разделении данной смеси. Коэффициент разделения α зависит от природы примеси и основного вещества и может изменяться в широких пределах. Связь между коэффициентом разделения и физико-химическими свойствами разделяемых веществ в наиболее простом случае дается следующим выражением:

$$\alpha = \frac{P_1^0}{P_2^0}, \quad (18)$$

где P_1^0 и P_2^0 — давление насыщенного пара компонентов при данной температуре.

Используя уравнение Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{d \ln P}{dT} = - \frac{\lambda}{RT^2} \quad (19)$$

(λ — теплота испарения, отражающая характер межмолекулярного взаимодействия в жидкости), получим для логарифма коэффициента разделения следующее равенство:

$$\ln \alpha = \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{RT^2} = \frac{\Delta \lambda}{RT^2}, \quad (20)$$

где $\Delta \lambda$ — разница в теплотах испарения.

Если силы взаимодействия между молекулами одного из веществ имеют химическую природу (вещества с ионной или атомной кристаллической решеткой), а между молеку-

лами второго вещества действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, то $\Delta\lambda$ окажется величиной порядка 100 ккал/моль. Коэффициент разделения в этом случае будет такой же большой величиной, как и в химических методах разделения смесей. Если же взаимодействие как между молекулами примеси, так и основного вещества ван-дер-ваальсовое, то $\Delta\lambda$, как правило, не более 5 ккал/моль, и коэффициент разделения не так уж сильно отличается от единицы. Весьма близки к единице коэффициенты в системах, образованных изотопными разновидностями молекул. Например, коэффициент разделения в системе $C^{13}O-C^{12}O$ равен всего только 1,012.

Коэффициент разделения является фундаментальной величиной, определяющей возможность разделения данной смеси. Коэффициент разделения лимитируемых примесей определяют с возможно большей точностью, анализируя состав равновесных пара и жидкости. В ряде случаев экспериментальное изучение равновесия жидкость — пар может быть заменено расчетом с хорошей степенью приближения.

б) Простая перегонка

Степень отклонения коэффициента разделения от единицы определяет сложность дистилляционного метода, необходимого для разделения данной смеси веществ. Разделение разнородных по своей природе веществ (случай достаточно отличающихся от единицы α) может быть успешно осуществлено простой перегонкой. На рис. 4 схематически изображен принцип простой перегонки. Очищаемая жидкость загружается в обогреваемый куб. Нагрев куб до температуры кипения жидкости, получают над жидкостью насыщенный пар, обогащенный легколетучим компонентом. Пар отводится по соединительной трубке в конденсатор и конденсируется полностью, образуя жидкость, отличающуюся по составу от исходной. Если перегонку продолжать достаточно долго, жидкость в кубе обогатится труднолетучим компонентом, а состав пара над ней будет отличен от такового в начале перегонки. Концентрация примеси в перегоняемой жидкости будет изменяться по формуле Рэлея

$$\ln x = \ln x_0 + (\alpha - 1) \ln \left(1 - \frac{V}{V_0} \right), \quad (21)$$

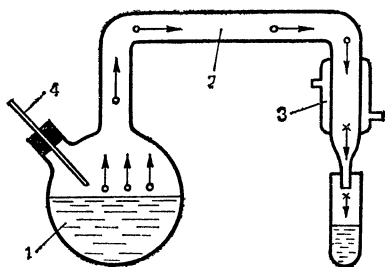


Рис. 4. Принцип дистилляции:

1 — куб; 2 — соединительная трубка; 3 — конденсатор; 4 — термометр;
 ○ — пар; × — жидкость

где x_0 — концентрация примеси в жидкости до начала ее испарения; V и V_0 — текущий и начальный объемы жидкости; $\frac{V}{V_0}$ — доля испарившейся жидкости. Совершенно

очевидно, что при перегонке всей жидкости ($\frac{V}{V_0} = 1$) средний состав конденсата будет равен начальному составу перегоняемой жидкости. Из приведенной формулы следует, что содержание труднолетучей примеси может быть существенно уменьшено при сильно отличающемся от единицы коэффициенте распределения. Классическим примером использования простой перегонки является очистка воды от солей путем ее дистилляции. Простая перегонка нашла практическое применение при очистке некоторых металлов. В табл. 2 в качестве примера приведены результаты очистки олова дистилляцией в вакууме по данным Б. Н. Александрова. Очищаемое олово выдерживалось в графитовом тигле при температуре 1400°C , часть его испарялась и конденсировалась на специальном приемнике. Видно, что ос-

Таблица 2

Результаты вакуумной дистилляции олова

Образец олова	Примесь					
	Bi	Sb	Pb	Ag	Mn	Ga
Исходный	80**	40	23	80	Следы	н
Конденсат	250	175	114	20	80	45
Остаток в тигле	н*	н	н	50	н	н

* Не обнаружено.

** Содержание примеси дано в условных единицах.

тавший в тигле металл существенно освобождается от ряда примесей.

В практике получения веществ особой чистоты простая перегонка часто используется на заключительных стадиях процесса очистки как метод расфасовки легкокипящих веществ. Самостоятельное значение она имеет как метод определения коэффициента разделения при его значениях, не слишком отличающихся от единицы.

в) Фракционная перегонка

Несколько более сложна в практическом осуществлении фракционная перегонка. Рассмотрим этот процесс с помощью изобарной диаграммы (рис. 5). Любая точка на

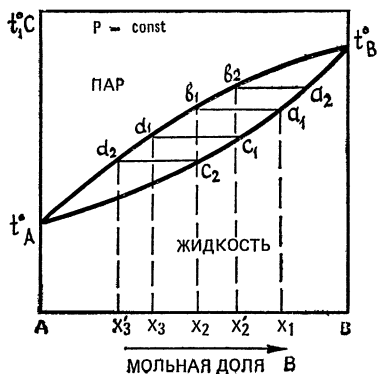


Рис. 5. Фазовая диаграмма равновесия жидкость — пар бинарной смеси

плоскости диаграммы характеризует валовой состав системы (X). Нижняя кривая выражает зависимость температуры кипения жидкости от состава жидкости; верхняя кривая — зависимость температуры конденсации пара от состава пара. Верхнее поле на диаграмме отвечает пару, нижнее — жидкости. Рассмотрим ход фракционной перегонки раствора двух жидкостей. Исходную смесь состава X_1 нагреваем при постоянном внешнем давлении до кипения (точка a_1). Первые порции пара, которым отвечает точка b_1 , и конденсат, полученный из этих паров, имеют состав X_2 . (Очевидно, что коэффициент разделения α будет равен $\frac{AX_2}{AX_1}$). При дальнейшем испарении изменяется состав жидкости (точка a_2) и пара (точка b_2). Конденсация

этого пара дает первую фракцию конденсата состава X_2^1 . Последовательные порции пара, образующиеся таким путем, изображаются точками, лежащими на верхней кривой вправо от точки b_1 вплоть до конца кривой в точке t_B^0 . Составы фракций конденсата, полученных при этом, определяются точками X_1 , X_2' и т. п., лежащими как влево, так и вправо от точки X_1 , т. е. содержание компонента В в них изменяется от X_2 до 1. Средний же состав этих фракций равен составу X_1 исходного раствора.

Нагревая одну из фракций конденсата, например X_2' , до кипения в точке C_1 , получаем первые порции пара, которым отвечает точка d_1 (состав X_3). Затем, как описано выше, можно получить из конденсата X_2 фракцию конденсата состава X_3' и дальнейшие фракции вплоть до чистого компонента А. Соединяя близкие по составу фракции последовательных перегонки и повторяя фракционирование, постепенно увеличиваем массы крайних фракций конденсата и уменьшаем массы средних фракций и в конце концов приходим к сравнительно чистым компонентам А и В. Практически фракционная перегонка осуществляется так же, как и простая, только пары разного состава отводят в разные приемники. Проводя многократную фракционную перегонку полученных конденсатов, можно получить определенное количество интересующего вещества в довольно чистом состоянии.

При получении чистых веществ фракционная перегонка применяется крайне редко, поскольку эффективность ее при удалении примесей с близким к единице коэффициентом распределения невелика. Понимание сущности фракционной перегонки важно для понимания процесса ректификации.

г) Ректификация

Согласно сложившейся терминологии простую и фракционную перегонку называют дистилляцией в отличие от ректификации — многократного разделительного процесса, осуществляемого в одном аппарате колонного типа. На рис. 6 схематически изображена ректификационная колонна. При дистилляции молекулы, покидающие поверхность испарения, движутся в виде пара непосредственно до встречи с поверхностью конденсатора. В ректификации же сконденсированные пары в виде жидкости направляются из конденсатора обратно в разделительную часть колонны

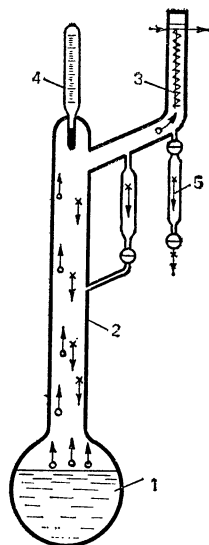


Рис. 6. Схема ректификационной колонны:

1 — куб; 2 — разделительная часть колонны; 3 — конденсатор; 4 — термометр; 5 — приемник продукта; $\uparrow \bigcirc$ — пар; $\downarrow \times$ — жидкость

навстречу поднимающемуся потоку пара. Поток пара в колонне создается нагревом куба, поток жидкости (флегмы) — конденсацией паров в верхней части колонны. Дистилляция состоит всего лишь из однократного испарения и конденсации, при ректификации благодаря тесному контактированию двух фаз в колонне имеет место многократный массо- и теплообмен. В результате процессов испарения и конденсации и контактного массообмена между жидкостью и паром, протекающим по всей высоте колонны, легколетучий компонент накапливается преимущественно в верхней, а труднолетучий — в нижней части колонны, т. е. происходит пространственное разделение компонентов смеси в одном аппарате.

Количественно разделительная способность колонны выражается через фактор разделения F , определяемый как отношение концентраций примеси в верхнем (X_B) и нижнем (X_H) концах колонны:

$$F = \frac{X_B}{X_H} \cdot \quad (22)$$

Отбирая из верхней части колонны фракции, обогащенные легколетучими примесями, получим в кубе колонны про-

дукт, свободный от примесей, имеющих коэффициент разделения больше единицы.

Процесс массообмена между жидкостью и паром осуществляется через поверхность раздела фаз, и его интенсивность прямо пропорциональна величине поверхности раздела. Из двух ректификационных колонн более эффективна колонна, обеспечивающая большую поверхность раздела на единице высоты.

По применяемым массообменным устройствам ректификационные колонны подразделяются на насадочные, пленочные и тарельчатые. Насадочная колонна представляет собой цилиндр, в который помещена так называемая «насадка», представляющая собой более мелкие короткие цилиндрики, шарики, спиральки и т. д. Назначение насадки — создание значительной по величине поверхности раздела фаз. Жидкость, смачивая насадку, равномерной пленкой стекает вниз, пар движется по пространству, свободному от насадки. При этом происходит тепло- и массообмен между жидкостью и паром. Движущей силой теплообмена является разность температур жидкости и пара, а движущей силой массообмена — стремление встречающихся жидкости и пара к термодинамическому равновесию. Движущаяся сверху жидкость обогащена легколетучим компонентом, и термодинамически равновесный ей пар имеет состав, отличный от состава пара, поднимающегося из куба колонны. Движущая сила массообмена пропорциональна разности текущей и равновесной концентраций примеси в газовой фазе. Массообмен при этом осуществляется путем диффузии примеси в обеих фазах к поверхности раздела фаз и переходу в другую фазу. Это так называемый контактный массообмен. Второй составляющей в массообмене является массообмен за счет конденсации труднолетучего компонента в парах, частично отдающих свое тепло стекающей жидкости, и испарение легколетучего компонента из жидкости, нагретой поднимающимися более теплыми парами. Массообмен и теплообмен в насадочной колонне протекают непрерывно в виде бесконечно малых элементарных ступеней разделения, и состав по высоте колонны меняется плавно. На рис. 7 приведено распределение дихлорэтана по высоте насадочной колонны после проведения процесса ректификации бензола, содержащего следы дихлорэтана. Распределение примеси по высоте насадочной ректификационной колонны при безотборном

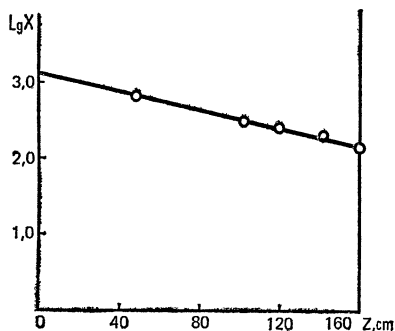


Рис. 7. Распределение дихлорэтана по высоте насадочной ректификационной колонны при очистке бензола. Z —расстояние от верхнего конца колонны, см; X — концентрация дихлорэтана

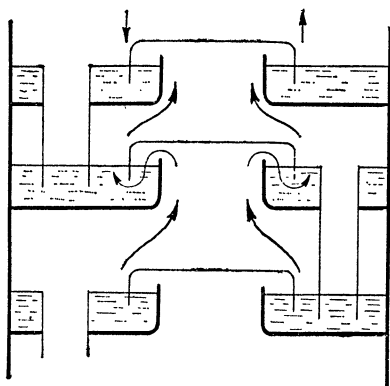


Рис. 8. Схема ректифицирующей части тарельчатой колонны

режиме работы (т. е. без отвода из колонны продукта или примесей) описывается выражением

$$X_Z = X_0 e^{-KZ(\alpha-1)/\alpha L}, \quad (23)$$

где X_z , X_0 — концентрация примеси в точках колонны с координатами Z и $Z=0$ соответственно; L — величина потока жидкости, движущегося вниз по колонне, моль/с; K — константа скорости массообмена — величина, показывающая, какое количество примеси перейдет из одной фазы в другую в единице объема разделительной части колонны в единицу времени; α — коэффициент разделения.

Фактор разделения насадочной колонны $F = \frac{X_Z K}{X_0}$ равен экспоненте в правой части уравнения (23) и зависит от высоты колонны, потока жидкости (флегмы) и константы массообмена, величины коэффициента разделения.

Пленочная ректификационная колонна представляет собой два коаксиальных цилиндра с величиной зазора между ними порядка одного миллиметра. Этот зазор является рабочим пространством колонны. Жидкость стекает по поверхности трубок, обмениваясь теплом и компонентами с паром, поднимающимся в кольцевом зазоре. Поверхность

контакта между жидкостью и паром, приходящаяся на единицу объема колонны, несколько ниже, чем в насадочной.

Массообменное устройство в тарельчатой колонне представляет собой поперечную перегородку с отверстиями в ней для прохождения пара и жидкости (рис. 8). Пар, выходящий из куба, поступает на первую тарелку, частично конденсируется и остается на ней в виде жидкости, частично поступает на следующую тарелку, где претерпевает аналогичное превращение. Постепенно на всех тарелках накапливается столько жидкости, что она по переточным трубкам начинает стекать на нижележащую тарелку, а пар, поднимаясь через колпачковое устройство, контактирует с жидкостью, унося из нее более легколетучий компонент. Состав смеси по высоте тарельчатой колонны в отличие от насадочной меняется ступенчато, а не плавно.

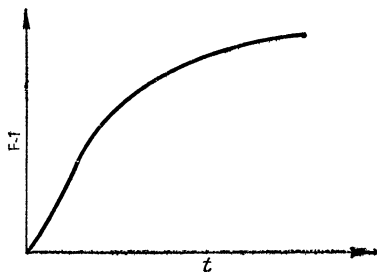
Для ректификационных насадочных и пленочных колонн общепринятым показателем эффективности является значение высоты, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС). На таком участке колонны создается разность концентраций примеси, равная разности концентраций между равновесными жидкой и паровой фазами, т. е. отношение концентраций примеси на границах этого участка равно коэффициенту распределения. Чем меньше значение ВЭТС, тем более эффективна колонна, тем большее число ступеней содержится в колонне данной высоты. Зависимость разделительной способности колонны от числа теоретических ступеней определяется уравнением Фенске, имеющим вид:

$$F = \alpha^n, \quad (24)$$

где n — число теоретических ступеней в колонне. Значение высоты, эквивалентной теоретической ступени, зависит от конструкции и размера колонны, характера насадки, режима работы колонны и изменяется в пределах от долей сантиметра до нескольких десятков сантиметров.

Непосредственно процесс ректификации проводят следующим образом. Очищаемое вещество загружают в колонну и обогревом куба создают необходимый поток пара. Пар проходит через колонну, конденсируется в верхней части, а образовавшаяся жидкость стекает вниз по колонне в куб. Регулируя температуру куба и конденсатора, добиваются постоянства потоков жидкости из конденсатора в колонну и из колонны в куб. Одновременно отбирают пробы для анализа состава из верхней части колонны и из

Рис. 9. Зависимость фактора разделения ректификационной колонны от времени: F — фактор разделения; t — время



куба. По результатам анализа определяют фактор разделения колонны в момент отбора проб. Таким образом определяют зависимость фактора разделения колонны от времени. Обычный вид этой зависимости приведен на рис. 9. Время, начиная с которого концентрации примеси вверху и в низу колонны становятся постоянными, называется временем установления равновесия, а достигнутое состояние — стационарным состоянием. Скорость достижения колонной стационарного состояния зависит от величины коэффициента разделения, потока жидкости, размера и конструкции колонны. Для ректификационных колонн зависимость фактора разделения от времени с достаточной для практических целей точностью описывается следующим выражением:

$$\frac{F_p - F_T}{F_p - 1} = A e^{-Bt}, \quad (25)$$

где F_T — текущее значение фактора разделения; F_p — значение фактора разделения в стационарном состоянии; t — время; A и B — некоторые функции коэффициента разделения, величины потока пара и жидкости, высоты колонны, константы массообмена.

По достижении колонной стационарного состояния начинают постоянный отбор продукта или примесей в зависимости от применяемого варианта проведения ректификации. Работа колонны в безотборном режиме после достижения стационарного состояния не имеет смысла, поскольку концентрация примеси на концах колонны остается постоянной.

Ректификация может быть осуществлена в виде периодического или непрерывного процесса. При периодической ректификации очищаемое вещество загружается в куб колонны, отгоняются вышекипящие и нижекипящие примеси,

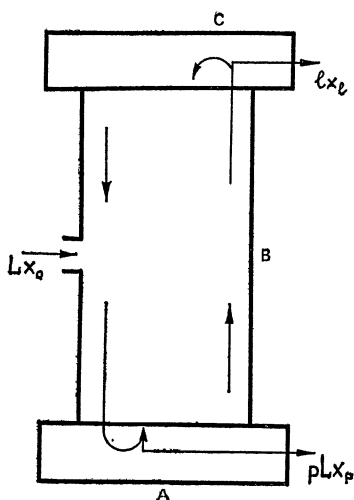


Рис. 10. Схема непрерывной ректификации, применяемой для освобождения от легколетучих примесей

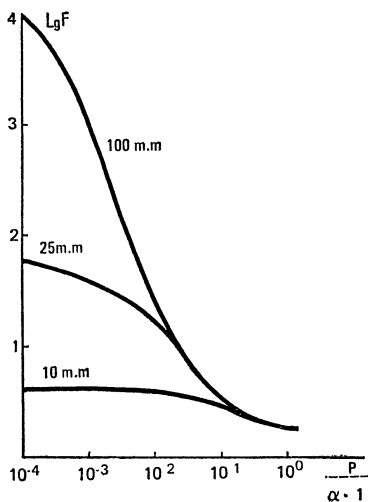


Рис. 11. Зависимость разделительной способности насадочных колонн различной эффективности от скорости отбора продукта

а оставшаяся жидкость используется в качестве продукта. При непрерывной ректификации очищаемое вещество непрерывно подается в колонну (рис. 10), а сверху и снизу колонны также непрерывно отводятся два потока, один из которых используется как продукт. На представленной на рис. 10 схеме непрерывной ректификации буквами L и pL обозначены потоки питания и продукта соответственно. Если осуществляется удаление легколетучих примесей, то поток l характеризует количество отводимого в единицу времени вещества, обогащенного примесью от значения x_0 до x_l . Поток pL и концентрация x_p характеризуют количество и качество получаемого продукта. Очевидно, что $L = l + pL$ и $Lx_0 = lx_l + pLx_p$. Часть ректификационной колонны ниже точки ввода питания носит название исчерпывающей части, а выше точки ввода — укрепляющей. Непрерывная ректификация применяется при крупномасштабном производстве чистых веществ, периодическая же ректификация используется в лабораторной практике и в промышленности чистых веществ, когда требуемые количества чистого продукта сравнительно невелики.

Для ректификационной колонны непрерывного действия связь между чистотой продукта и его количеством определяется следующим выражением:

$$x_p = \frac{x_0 (1 - \alpha \theta)}{(1 - p) \exp \left[\frac{KZ_K (\alpha_p - \alpha + 1)}{(1 - p) L} \right] - \theta} \quad (26)$$

В этом уравнении p — доля потока жидкости, отбираемая как продукт: $\theta = \frac{p}{\alpha - 1}$. На рис. 11 приведен качественный

характер зависимости степени разделения, достигаемой в ректификационной колонне, от скорости отбора продукта. Из рисунка видно, что скорость отбора продукта существенно влияет на разделительную способность ректификационной колонны, причем это влияние тем сильнее, чем более эффективна колонна. Как правило, величина отбора при непрерывной ректификации составляет примерно десятую часть потока паровой или жидкой фазы. Если учесть, что величина потока жидкой или паровой фазы (нагрузка по пару или жидкости) не превышает $10^{-2} - 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$, то становится ясным, что при отборе продукта со скоростью порядка $10^{-3} - 10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ глубокая очистка веществ ректификацией представляет собой трудоемкий процесс. Увеличение поперечного сечения ректификационных колонн не всегда является выходом из положения, поскольку возникают осложнения, вызванные масштабным переходом. Эти трудности заключаются в том, что с увеличением размера колонны уменьшается ее разделительная способность, т. е. происходит увеличение ВЭТС.

Наиболее удобный вариант осуществления периодической ректификации заключается в проведении процесса

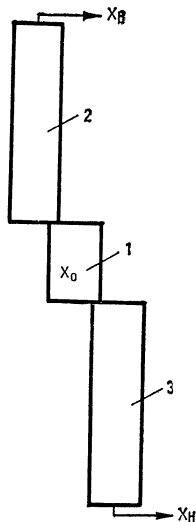


Рис. 12. Схема процесса периодической ректификации с одновременной отгонкой легко- и труднолетучих примесей: 1 — куб; 2 — колонна для отгонки легколетучих примесей; 3 — колонна для отгонки труднолетучих примесей

с одновременной отгонкой выше- и нижекипящих примесей. На рис. 12 приведена схема такого процесса. Очищаемое вещество загружается в куб, расположенный посередине. Пары из куба поступают в секцию отгонки легколетучих примесей, флегма из этой секции поступает обратно в куб. Одновременно из куба в виде жидкости поднимается питание в секцию отгонки труднолетучих примесей. Пар из этой секции конденсируется и возвращается обратно в куб. Через определенное время, когда вверху и внизу такой колонны накопятся легко- и труднолетучие примеси, начинают отбор фракций, обогащенных примесями. Концентрация примесей в кубе при этом постоянно уменьшается. По достижении заданной концентрации примесей в кубе процесс прекращают, очищенную жидкость выгружают из куба и используют как целевой продукт. Многократным повторением описанного процесса нарабатывают требуемое количество чистого продукта. Приведенная схема осуществления периодической ректификации не является единственной. На приведенном ранее рис. 6 схематически изображена колонна периодического действия, рассчитанная на работу с отгонкой продукта. Очищаемое вещество загружается в куб колонны. По мере протекания процесса ректификации в верху колонны накапливаются легколетучие примеси, отбираемые затем и удаляемые из колонны. Концентрация их в кубе при этом уменьшается. После удаления легколетучих примесей из верхнего конца колонны начинают отбор фракций продукта. При отборе продукта из верхнего конца колонны происходит освобождение и от труднолетучих примесей, концентрирующихся в кубе. В процессе отгонки продукта количество жидкости в кубе уменьшается, поэтому концентрация труднолетучих примесей в кубе, а следовательно, и в отбираемом продукте начинает возрастать. Если концентрация труднолетучих примесей в продукте достигает установленного предела, отгонку продукта прекращают. Нароботка требуемого количества вещества осуществляется повторением процесса периодической ректификации.

д) Применение дистилляционных методов для получения веществ особой чистоты

Практически глубокая очистка веществ дистилляцией осуществляется следующим образом. Проводится качественный и количественный анализ вещества, подлежащего

глубокой очистке, определяется природа примесей и их количество. Для этой цели собирается информация о сырьевых источниках данного вещества, способе его извлечения из руд и методе получения. Эти сведения позволяют сделать предварительные заключения о возможности присутствия той или иной примеси или группы примесей. Например, нам предстоит очистить четыреххлористый германий. Известно, что GeCl_4 получают хлорированием или гидрохлорированием двуокиси германия, которая, в свою очередь, получается при окислительном обжиге полиметаллических руд. Можно ожидать, что в четыреххлористом германии будут присутствовать как примеси хлориды его соседей по периодической системе — сурьма, кремний, фосфор. Поскольку обжиг руд и хлорирование окисла проводится в присутствии каменноугольного кокса, весьма вероятно присутствие в GeCl_4 хлорированных углеводородов. После предварительного теоретического анализа природы примесей осуществляется качественный газохроматографический или масс-спектрометрический или какой-либо другой анализ с целью обнаружения и идентификации примесей. В четыреххлористом германии масс-спектрометрический и газохроматографический анализы позволили определить наличие таких примесей, как хлористый водород, хлористый этил, дихлорметан, 1,1-дихлорэтан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод.

Следующим этапом глубокой очистки веществ дистилляцией будет анализ возможностей удаления обнаруженных примесей дистилляционными методами. С этой целью анализируются литературные данные по равновесию жидкость — пар в системах, образованных очищаемым веществом и обнаруженными примесями. Если литературных данных нет, это равновесие изучается экспериментально. Эксперимент по определению состава равновесных пара и жидкости иногда может быть заменен теоретическим расчетом коэффициентов разделения. Таким образом устанавливают, какие из обнаруженных примесей имеют близкий к единице коэффициент разделения, т. е. будут наиболее трудноудаляемыми. В табл. 3 приведены данные по равновесию жидкость — пар в системах четыреххлористый германий — примеси.

Из таблицы видно, что наиболее трудноудаляемой примесью в четыреххлористом германии будет 1,2-дихлорэтан, для которого коэффициент разделения равен 1,18. Очевидно также, что глубокая очистка GeCl_4 дистилляционными ме-

тодами может быть достигнута только с использованием ректификации. С учетом данных по равновесию жидкость — пар и физико-химических свойств очищаемого вещества осуществляется выбор типа ректификационной колонны, оптимального способа проведения ректификации. После проведения процесса ректификации получают фракцию очищенного вещества, используемого как продукт, и фракции, обогащенные примесями.

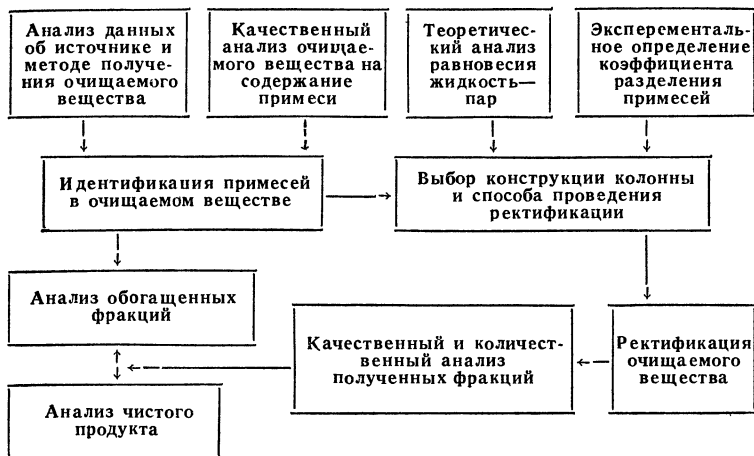
Т а б л и ц а 3

Результаты очистки GeCl_4 ректификацией
(Данные Г. Г. Девярых, Н. Х. Аглиулова, И. А. Фещенко)

№ п/п	Идентифицированная примесь	Коэффициент разделения		Содержание примесей, %	
		экспериментальный	рассчитанный	в исходном	в очищенном
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	18	15	$7 \cdot 10^{-2}$	—
2	CH_2Cl_2	$7,7 \pm 0,3$	7	$1 \cdot 10^{-1}$	—
3	CHCl_3	$2,4 \pm 0,2$	2,6	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-6}$
4	CCl_4	$1,34 \pm 0,2$	1,32	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$
5	$1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$3,3 \pm 0,7$	2,51	$6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-6}$
6	$1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$1,18 \pm 0,02$	1,40	$1 \cdot 10^{-2}$	—
7	SiCl_4^*	$2,8 \pm 0,2$	2,7	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
8	PCl_3^*	$1,59 \pm 1,29$	1,38	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
9	AsCl_3^*	2,7	3,88	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Проводя количественный и качественный анализ продукта, получают информации о его качестве. Фракции, обогащенные примесями, анализируют с целью обнаружения в них новых примесей, не найденных в исходном очищаемом веществе из-за ограниченной чувствительности имеющихся методов анализа. Отмеченные в табл. 3 звездочкой примеси в GeCl_4 были обнаружены анализом концентратов, полученных после ректификации. После обнаружения новых примесей процесс ректификации подвергается дополнительному рассмотрению. В целом схема глубокой очистки веществ методом ректификации может быть представлена на стр. 35.

Дистилляционные методы разделения смесей в настоящее время являются самыми распространенными методами предварительной и глубокой очистки веществ. Достаточно сказать, что выделение и идентификация почти всех двад-



цати тысяч новых ежегодно синтезируемых индивидуальных веществ не обходится без применения того или иного варианта дистилляционных методов очистки. Для глубокой очистки веществ самое широкое распространение получила ректификация. Температурная область ее применения простирается от точки кипения гелия до величины порядка 1000°C . Ректификацией очищают элементы (водород, благородные газы, серу, селен, теллур, фосфор, цинк, кадмий), органические вещества (углеводороды, мономеры, растворители и т. д.), неорганические соединения (гидриды, галиды, халькогениды), элементоорганические соединения. Суммарное содержание примесей в очищаемых веществах доводилось при этом до 10^{-3} — $10^{-4}\%$, а содержание отдельных примесей — до 10^{-7} — $10^{-8}\%$.

5. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ РАСПЛАВА

Очистка веществ кристаллизацией из расплава основана на различии состава жидкости и кристаллов, образовавшихся при частичном замораживании жидкости. Если x — мольная доля примеси в твердой фазе, а y — мольная доля примеси в жидкой фазе, то для разделения данной смеси кристаллизацией необходимо выполнение следующего условия:

$$K = \frac{x}{y} \neq 1, \quad (27)$$

где K — величина, называемая коэффициентом распределения, аналогична коэффициенту разделения в случае равновесия жидкость — пар. В настоящее время отсутствуют достаточно надежные методы теоретического расчета равновесия жидкость — твердое тело, поэтому коэффициент распределения определяют экспериментальным путем.

Приближенно определить коэффициент распределения можно из диаграммы плавкости, если последняя известна для данной системы. На рис. 13 приведены диаг-

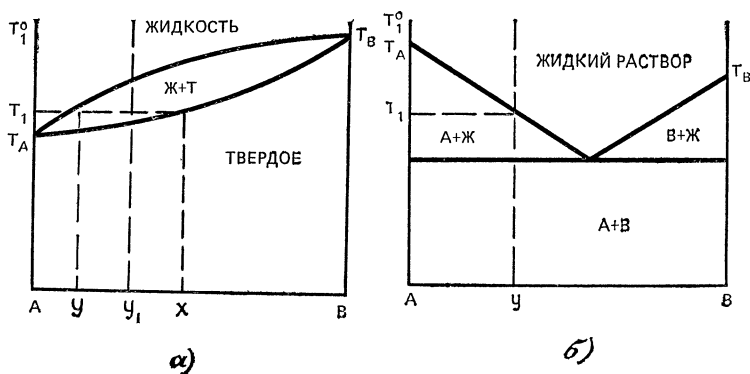


Рис. 13. Диаграммы фазового равновесия двухкомпонентной системы. а) — диаграмма с непрерывным рядом твердых растворов; б) — диаграмма эвтектического типа

раммы двух наиболее распространенных типов — диаграмма с непрерывным рядом твердых растворов и диаграмма с простой эвтектикой. Ось ординат на этих диаграммах является осью температур, ось абсцисс — осью общего состава системы. На диаграмме рис. 13,а верхняя кривая описывает зависимость температуры кристаллизации жидкого раствора от состава и называется кривой ликвидуса. Нижняя кривая изображает зависимость температуры плавления твердого раствора от состава и называется линией солидуса. Выше линии ликвидуса — система состоит только из жидкости, ниже линии солидуса — из твердого раствора, а в области между линиями ликвидуса и солидуса присутствуют и кристаллы твердого раствора и жидкость. По этой диаграмме коэффициент распределения вещества В между жидкой и твердой фазами для расплава состава y_1 будет равен отношению отрезков

$\frac{Ax}{Ay}$. Диаграмма такого типа аналогична изобарной диаграмме фазового равновесия жидкость — пар, приведенной на рис. 5. В системе, имеющей диаграмму плавкости с простой эвтектикой (рис. 13, б), коэффициент распределения компонента В между жидкой и твердой фазами для раствора состава y равен нулю. Это значит, что концентрация вещества В в кристаллах, полученных при охлаждении расплава состава y до температуры T_1 , будет равна нулю. Как правило, значение коэффициента распределения, определенное по диаграмме плавкости, применительно к глубокой очистке кристаллизационными методами нуждается в экспериментальном уточнении.

Как и в случае дистилляционных методов, кристаллизационные методы очистки реализуются в нескольких вариантах. Наибольшее распространение получили направленная и зонная кристаллизация, а также противоточная кристаллизация из расплава.

а) Направленная кристаллизация

Под направленной кристаллизацией понимают процесс, при котором осуществляется постепенная кристаллизация расплавленного очищаемого вещества (рис. 14). Перемещая границу раздела фаз с постоянной скоростью, осуществляют кристаллизацию всего расплавленного слитка. При этом примеси с коэффициентом распределения меньше единицы отесняются в жидкую часть слитка, а примеси, имеющие коэффициент распределения больше единицы, концентрируются в кристаллизующейся части слитка. В результате описанного процесса, аналогичного, по существу, рэлеевской дистилляции, происходит распределение примеси по длине кристаллизующегося слитка. Уравнение (28) выражает зависимость концентрации примеси в жидкой фазе от доли незакристаллизовавшегося слитка $\frac{V}{V_0}$ при заданных y_0 и K :

$$x = Ky_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{K-1}. \quad (28)$$

Если концентрацию примеси выразить в весовых или объемных процентах, $\frac{V}{V_0}$ — через закристаллизовавшуюся

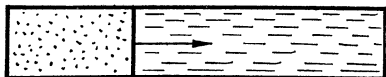


Рис. 14. Схема направленной кристаллизации

ся долю слитка g , то уравнение (28) запишется в виде:

$$C = C_0 K (1 - g)^{k-1}. \quad (29)$$

Выражения (28) и (29) справедливы при следующих допущениях:

1. Диффузия примеси в твердой фазе пренебрежимо мала.
2. Примесь равномерно распределена по расплаву, т. е. концентрация ее в каждой точке расплава в данный момент времени одинакова.
3. Коэффициент распределения — величина постоянная, что справедливо, как правило, в области малых концентраций примеси.

Допущение первое означает, что в закристаллизовавшемся слитке не происходит со сколько-нибудь значительной скоростью выравнивания концентрации примеси за счет диффузии.

Второе условие предполагает идеальное перемешивание расплава, достигаемое обычно при бесконечно медленном перемещении границы раздела фаз или интенсивном принудительном перемешивании расплава. Только в этом случае реализуется равновесное распределение примеси между жидкой и твердой фазами. Поскольку на практике направленная кристаллизация осуществляется с конечной скоростью и перемешивание расплава не абсолютное, распределение примеси между фазами осуществляется в соответствии не с равновесным, а с каким-либо эффективным коэффициентом распределения $K_{эф}$. Эффективный коэффициент распределения всегда имеет более близкое к единице значение, чем равновесный. Физически это вызвано тем, что при конечной скорости кристаллизации примесь, оттесняемая твердой фазой, не успевает отдиффундировать в расплав от границы раздела фаз. Это приводит к тому, что непосредственно у границы раздела фаз создается слой толщиной δ , имеющий более высокую, чем средняя по расплаву концентрацию. Движение примеси в этом слое происходит только за счет молекулярной диффузии, поскольку из гидродинамики известно, что конвекционные и турбулентные потоки жидкости затухают вблизи твердой поверхности. Затвердевание расплава с ко-

нечной скоростью сопровождается захватом примеси из обогащенного примесью слоя, называемого диффузионным, и вызывает неравновесное распределение примеси между фазами. Связь между равновесным и эффективным коэффициентами распределения имеет вид:

$$K_{\text{эф}} = \frac{K}{K + (1 - K) e^{f\delta/D}}, \quad (30)$$

где f — скорость кристаллизации; D — коэффициент диффузии в жидкой фазе. Из уравнения (30) видно, что при $f \rightarrow 0$ $K_{\text{эф}}$ стремится к равновесному значению.

На рис. 15 изображена установка для направленной кристаллизации веществ с температурой плавления выше комнатной. В начальный момент пробирка с очищаемым веществом полностью находится в обогреваемой зоне. Затем приводятся во вращение мешалка и двигатель, медленно опускающий вниз пробирку. По мере выхода из зоны нагрева очищаемое вещество кристаллизуется, а примесь закономерно распределяется по длине слитка. На рис. 16 в качестве примера приведено распределение мышьяка по слитку направленно закристаллизованной серы. Из рисунка видно, что определенная часть слитка после направленной кристаллизации имеет концентрацию примеси ниже исходной. Из уравнения (29) следует, что доля слитка, для которой $x < x_0$, определяется выражением

$$g_{x < x_0} = 1 - e^{-\frac{\ln K}{K-1}} \quad (31)$$

для значений K меньше единицы. Очевидно, что направленной кристаллизацией нельзя получить вещество, обедненное или обогащенное примесью по сравнению с исходным менее или более чем в K раз при коэффициенте распределения меньшем или большем единицы.

Как и простая перегонка, направленная кристаллизация используется лишь для глубокой очистки от примесей, имеющих сильно отличающийся от единицы коэффициент распределения.

В случае необходимости более глубокой, чем в K раз, очистки участок слитка, обогащенный примесью, удаляют, остаток расплавляют и подвергают повторной направленной кристаллизации. Повторением этих операций можно достичь необходимой степени чистоты. Этот метод известен под названием направленной дробной кристалли-

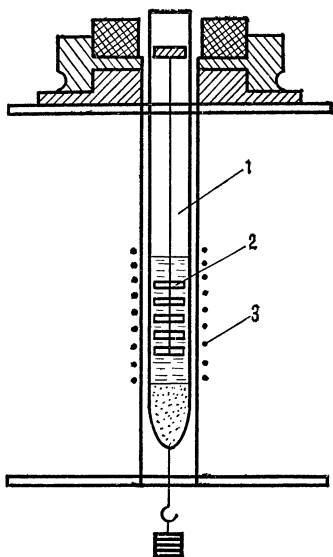


Рис. 15. Схема установки для направленной кристаллизации: 1 — ампула с очищаемым веществом; 2 — мешалка; 3 — нагреватель

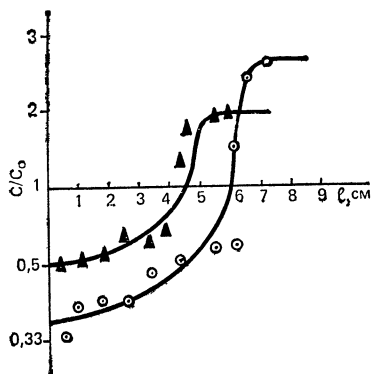


Рис. 16. Распределение мышьяка по слитку серы после направленной кристаллизации

зации. Недостатком направленной кристаллизации как метода глубокой очистки является ее невысокая эффективность при отделении примесей с близким к единице коэффициентом распределения. Этот метод весьма трудоемок при очистке веществ с молекулами больших размеров. При их кристаллизации скорость перемещения границы раздела фаз должна быть порядка нескольких миллиметров в час, так как при больших скоростях $K_{эф}$ близок к единице. Применение дробной направленной кристаллизации связано с большими затратами времени и значительными потерями очищаемого вещества.

Направленная кристаллизация является удобным методом экспериментального определения коэффициента распределения. Зная распределение примеси по длине слитка, можно по уравнению (29) найти эффективный коэффициент распределения, а из зависимости $K_{эф}$ от скорости кристаллизации по уравнению (30) — равновесный коэффициент распределения. Например, равновесный ко-

коэффициент распределения мышьяка между жидкой и кристаллической серой, вычисленный по данным рис. 16, равен $0,19 \pm 0,05$.

б) Зонная кристаллизация

Единственным вариантом кристаллизационных методов глубокой очистки, у которых нет аналога в дистилляционных методах, является зонная кристаллизация. Процесс зонной кристаллизации заключается в перемещении по слитку очищаемого вещества узкой расплавленной зоны с постоянной скоростью (рис. 17). Зонная кристаллизация отличается от направленной тем, что объем расплава остается постоянным до тех пор, пока расплавленная зона не достигает конца слитка. Последняя зона слитка отвердевает в режиме направленной кристаллизации. Перемещение зоны по слитку приводит к перераспределению примеси по его длине. Примеси с коэффициентом распределения меньшим единицы концентрируются в конце слитка, а имеющие коэффициент распределения больше единицы — в начале слитка. Создателем этого метода очистки является американский ученый В. Д. Пфанн, впервые применивший его для получения германия высокой степени чистоты. Распределение примеси по слитку после одного прохода зоны описывается уравнением:

$$C = C_0[1 + (K-1)e^{-Kx/l}], \quad (32)$$

где C_0 — исходная концентрация примеси; x — координата по слитку; l — длина зоны.

Рис. 18 иллюстрирует характер распределения примеси по слитку после однократной зонной кристаллизации при различных значениях коэффициента распределения.

Уравнение (32) получено при тех же допущениях, что и уравнение (28) для кристаллизации. Так же, как и направленная кристаллизация с конечными скоростями приводит к распределению примеси в соответствии с эффективным, а не равновесным коэффициентом распределения. Однократная зонная кристаллизация позволяет получить вещество, очищенное не более чем в K раз по сравнению с исходным. Глубина очистки может быть значительно увеличена при многократном прохождении зоны по слитку. При этом нет необходимости удалять обогащенную примесями часть слитка, как это необходимо при повторном осуществлении направленной кристаллизации. Распределение примеси по слит-

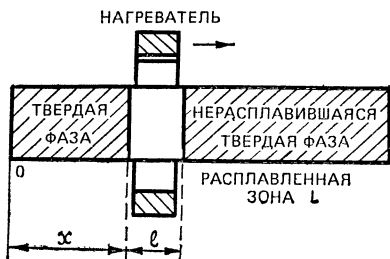


Рис. 17. Схема зонной кристаллизации

ку и глубина очистки будут изменяться от прохода к проходу. Математическое описание распределения примеси по слитку после нескольких проходов зоны весьма затруднительно, поэтому оно находится, как правило, численным расчетом. На рис. 19¹ изображено изменение распределения примеси по слитку с увеличением числа проходов зоны.

Степень очистки, которой можно достичь зонной кристаллизацией, имеет предел. С увеличением числа проходов зоны устанавливается конечное распределение примеси по длине слитка. Выражение для конечного распределения имеет вид: $C(x) = Ae^{Bx}$, (33)

где A и B — постоянные, определяемые соотношениями:

$$K = \frac{Bl}{\exp(Bl) - 1} \quad (34)$$

и

$$A = \frac{C_0 BL}{\exp(BL) - 1}. \quad (35)$$

Зная коэффициент распределения примеси, можно сравнительно легко рассчитать конечное распределение примеси по длине слитка. Число проходов зоны, которое позволяет достичь конечного распределения, зависит от величины коэффициента распределения. Чем меньше K , тем больше число проходов, и наоборот.

Способ и детали практического осуществления глубокой очистки веществ зонной кристаллизацией зависят от природы очищаемого объекта. Свойством очищаемого вещества, определяющим аппаратное оформление процесса, является температура плавления. Выбор материала контейнера для очищаемого вещества определяется химической активностью расплава. Обычно стараются подобрать

¹ Рис 18 и 19 приведены из книги В. Д. Пфанна «Зонная плавка».

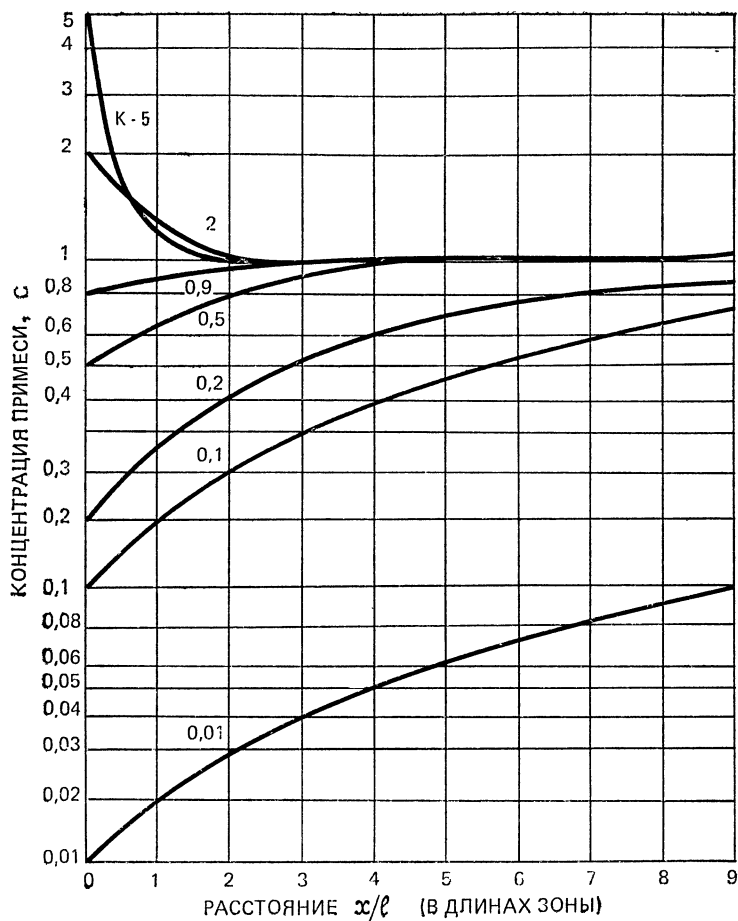


Рис. 18. Распределение примеси после одного прохода зоны при различных значениях коэффициента распределения

материал, устойчивый к воздействию расплава, а если это не удастся, осуществляют бесконтейнерный вариант зонной кристаллизации. При этом слиток очищаемого вещества закрепляют в вертикальном положении в вакуумированном объеме. Каким-либо способом нагрева (индукционным, потоком электронов) создают на стержне узкую расплавленную зону. Диаметр слитка и ширину зоны под-

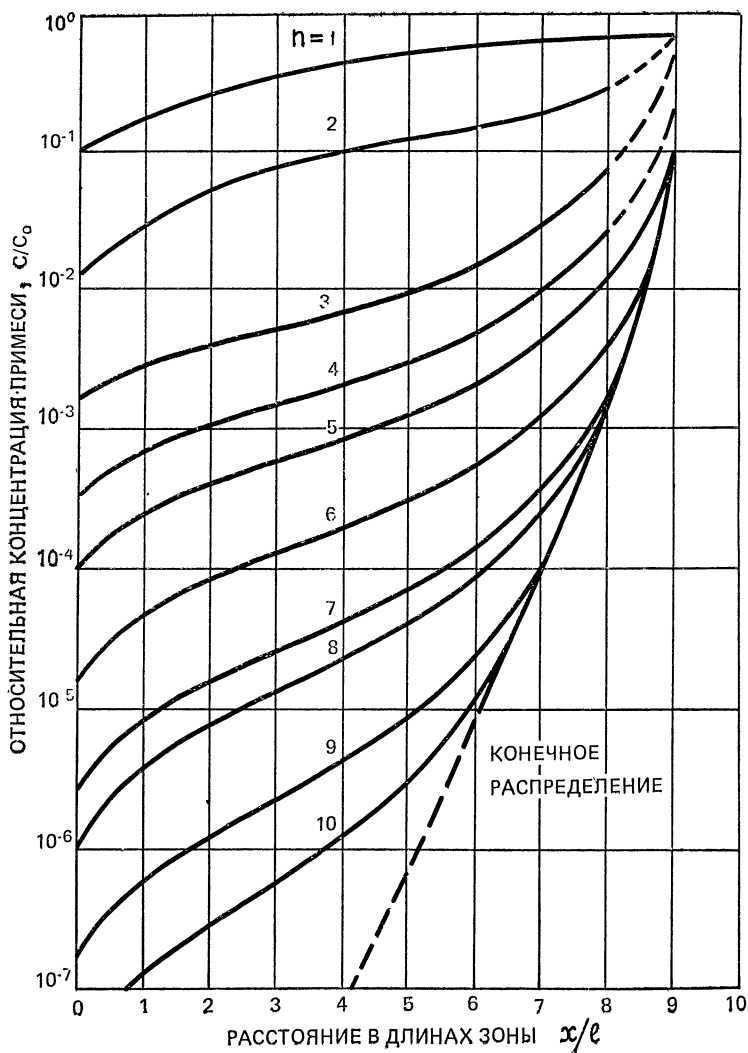


Рис. 19. Распределение примеси по слитку как функция числа проходов зоны ($K=0,1$)

бирают таким образом, чтобы силы поверхностного натяжения удерживали расплав в зоне. Этот вариант зонной кристаллизации наиболее стерилен и полностью исключает загрязнение очищаемого вещества в процессе плавления. Он с успехом применяется для очистки тугоплавких металлов, окислов, солей.

При сравнительной молодости метод зонной кристаллизации нашел широкое применение при глубокой очистке множества самых различных веществ, органических и неорганических, простых и сложных, плавящихся при минусовых температурах и температурах порядка 2500°C. В ряде случаев были достигнуты необычайно высокие результаты. Например, содержание значительного числа примесей в германии методом зонной кристаллизации понижается до 10^{-10} %, причем это не рекордный единичный результат, а достигаемый в условиях крупномасштабного производства. Правда, следует иметь в виду, что понятие крупномасштабного производства применительно к особо чистым веществам не совпадает с таковым в химической промышленности. Потребность в некоторых особо чистых материалах иногда не превышает нескольких килограммов в год. Для таких веществ зонная кристаллизация при ее сравнительно невысокой производительности является часто незаменимым методом. Использование ее для получения значительных количеств чистых веществ сдерживается небольшими размерами очищаемого образца и продолжительностью процесса.

в) Противоточная кристаллизация

Теория и практика методов разделения смесей, основанных на распределении примеси между двумя фазами, показали, что эффективность разделительных процессов максимальна при использовании противотока фаз. Противоточный вариант разделения смесей кристаллизацией из расплава — противоточная кристаллизация — для очистки веществ стал применяться лишь в последнее время. Разделение в этом методе осуществляется в виде противоточного процесса в одной колонне, один из концов которой имеет температуру выше, а другой — ниже температуры плавления разделяемой смеси. Образующиеся в более холодном конце колонны кристаллы направляются в низ колонны, где плавятся; жидкость поднимается вверх в противоток кристаллам. В результате массообмена между движущимися фазами происходит очистка.

щимися в противотоке фазами и многократного обращения фаз один из компонентов концентрируется в низу, а другой — в верху колонны. Формально метод аналогичен ректификации с той лишь разницей, что движущимися в противотоке фазами являются кристаллы и жидкость, а не жидкость и пар. Главным препятствием для осуществления этого процесса разделения была трудность создания противотока близких по плотности твердой и жидкой фаз. Принудительный противоток кристаллов и жидкости осуществляется с помощью различного рода механических устройств, таких, как шнеки, поршни, винтовые спирали. Для создания противотока может быть использовано также гравитационное поле, искусственно создаваемое в центрифугах.

Первые кристаллизационные колонны были созданы в 1947—1948 гг. американскими исследователями и использованы для разделения компонентов углеводородных систем, имеющих диаграмму плавкости с простой эвтектикой. Транспорт кристаллов по колонне осуществлялся либо шнековым транспортером, либо пористым поршнем. Хотя эффективность колонн этого типа может быть больше одной тарелки, для глубокой очистки веществ, особенно от примесей с близким к единице коэффициентом распределения, они мало пригодны.

Довольно успешным применением противоточной кристаллизации для глубокой очистки веществ были опыты по очистке некоторых органических соединений, таких, как цетиловый спирт, нитробензол, конденсированные ароматические углеводороды (Шилдкнехт, 1961—1963 гг.). На рис. 20 изображена одна из первых кристаллизационных колонн, использованная для очистки стеарилового спирта. Противоток кристаллов и жидкости создается винтовой спиралью. Колонна состоит из двух коаксиальных трубок, в зазоре между которыми находится спираль, перемещающая при вращении кристаллы вниз по колонне. Зона плавления кристаллов расположена в низу колонны, в верхней части происходит образование кристаллов. Эффективность очистки в кристаллизационной колонне высотой 15 см, достигаемая в течение полутора часов, такая же, как при зонной кристаллизации после двадцати проходов зоны со скоростью 1 мм/ч.

В одной из наиболее ранних отечественных работ по противоточной кристаллизации в центробежной кристаллизационной колонке (А. Г. Аникин, 1963 г.) был подверг-

нут очистке трифенилхлорсилан. Колонка представляла собой стеклянную трубку, в одном конце которой очищаемое вещество кристаллизовалось, а в другом—плавилось. Вся колонка помещалась в центрифугу, при вращении которой создавалось ускорение, перемещающее кристаллы из зоны образования в зону плавления. После определенного времени работы колонны содержимое ее постепенно замораживалось начиная с горячего конца. Концентрация примеси в очищенном продукте была понижена по сравнению с исходной в 16 раз.

Практическое использование противоточной кристаллизации из расплава для глубокой очистки веществ насчитывает не более десяти лет. У нас в стране наиболее систематические исследования противоточной кристаллизации как метода глубокой очистки были выполнены в Институте химии АН СССР. Полученные при этом практические результаты свидетельствуют о высокой, не уступающей ректификации эффективности противоточной кристаллизации из расплава. Очистке подвергались элементарная сера, хлориды титана, бора, сурьмы, мышьяка, аммиак, некоторые практически важные мономеры. В табл. 4 в качестве примера приведены результаты очистки треххлористого мышьяка в противоточной кристаллизационной колонне. При высоте использованной колонны 38 см достигнутая степень очистки представляет собой весьма хороший результат.

Противоточная кристаллизация переживает в настоящее время период теоретического и аппаратурного становления. Сейчас в этом методе происходит накопление экспериментальных данных, теоретическое их осмысление, создание общей теории метода. Противоточная кристаллизация с ее возможностями найдет весьма широкое как самостоятельное применение, так и в комбинации с другими методами глубокой очистки. Часто оказывается, например, что примесь, имеющая близкий к единице коэффициент распреде-

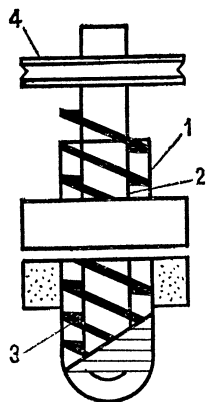


Рис. 20. Один из первых вариантов кристаллизационной колонны: 1, 2 — наружная и внутренняя трубки; 3 — транспортирующая спираль; 4 — блок, вращающий спираль

Результаты очистки AsCl_3 методом противоточной кристаллизации из расплава
(Данные Г. Г. Девярых, В. А. Крылова)

№ п/п	Удаляемая примесь	Исходное содержание, % $\times 10^4$	Содержание примеси, %		Фактор разделения
			в верху колон-ны $\times 10^4$	в низу колон-ны $\times 10^4$	
1	CH_3Cl	3,2	3,0	1,7	1 800
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	7,0	7,0	1,9	3 700
3	CH_2Cl_2	6,0	6,0	1,6	3 200
4	CHCl_3	2,6	2,1	10,0	205
5	CCl_4	7,3	8,0	1,7	4 500
6	$1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	12,5	15,0	1,5	10 000
7	C_6H_6	0,6	0,8	0,08	10 000
8	$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	1	0,8	1,5	530
9	As—органические вещества	25	22,0	34,0	650

ления в равновесии жидкость — пар, может быть без труда удалена кристаллизационными методами. Например, в системе GeCl_4 — $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ коэффициент распределения в равновесии жидкость — пар равен 1,18, а в равновесии твердое тело — жидкость он оказался равным 5,3. Естественно, что удаление этой примеси методом противоточной кристаллизации из расплава представляется более рациональным.

Существенным достоинством кристаллизационных методов разделения является более низкая, чем в других методах температура проведения процесса очистки. Это обстоятельство весьма существенно в том плане, что материал аппаратуры будет в меньшей степени загрязнять очищаемое вещество.

6. ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ МАТЕРИАЛА АППАРАТУРЫ

Любое очищаемое вещество никогда не остается абсолютно инертным по отношению к материалу аппаратуры и в какой-то, пусть даже незначительной, степени растворяет его. Создается парадоксальная ситуация: аппаратура для очистки вещества становится источником загрязнения.

Если посмотреть на уравнение зависимости разделительной способности ректификационной колонны от ее высоты, можно прийти к выводу, что, увеличивая длину колонны, удастся получить продукт любой степени чистоты. Однако это далеко не так. Практика очистки ряда веществ показала, что существует предел достигаемой глубины очистки. Это не значит, что уравнение (23) неверно, просто оно выведено в предположении, что загрязнение очищаемого вещества материалом аппаратуры отсутствует. Анализ процесса ректификации с учетом загрязняющего действия материала приводит к следующему выражению для фактора разделения:

$$F_{01} = \frac{X_{Z_K}}{X_0} = \left(1 - \frac{\beta}{X_0}\right) F_0 - \frac{\beta\alpha}{X_0 \ln F_0} (1 - F_0). \quad (36)$$

Здесь F_0 — фактор разделения колонны при отсутствии загрязняющего действия; X_0 — исходная концентрация примеси; X_{Z_K} — концентрация примеси в нижнем конце колонны; $\beta = \frac{V_n Z_K}{L(\alpha - 1)}$, V_n — скорость поступления примеси

в очищаемое вещество с единицы площади поверхности колонны.

Найдем предел, к которому стремится значение F_{01} при увеличении высоты колонны, т. е. при $Z_K \rightarrow \infty$. Для этого представим F_0 из уравнения (26) в виде $F_0 = e^{\xi Z_K \ln \alpha}$ где ξ — число теоретических тарелок на единицу длины колонны. Подставив в уравнение (36) значения β и F_0 , получим

$$\lim_{Z_K \rightarrow \infty} F_{01} = \lim_{Z_K \rightarrow \infty} \frac{X_{Z_K}}{X_0} = \frac{V_n \alpha}{X_0 \ln \alpha L (\alpha - 1) \xi}, \quad (37)$$

отсюда

$$\lim_{Z_K \rightarrow \infty} X_{Z_K} = \frac{V_n \alpha}{\xi L (\alpha - 1) \ln \alpha}. \quad (38)$$

Из последнего уравнения видно, что предельное содержание примеси в очищенном продукте в конечном итоге определяется скоростью поступления примеси из материала аппаратуры. Величина скорости поступления примеси зависит от химической активности очищаемого вещества по отношению к материалу аппаратуры, летучести и растворимости в очищаемом веществе продуктов взаимодействия, от температуры проведения процесса. Чем выше температу-

ра, при которой проводится ректификация, тем больше значение V_n и, следовательно, выше содержание примесей в очищенном веществе. Например, содержание кремния в селене и теллуре, очищенных методом ректификации при температурах 600—800°C в аппаратуре из кварцевого стекла, постоянно находится на уровне 10^{-4} — $10^{-5}\%$. Пропускание паров серы через нагретый до 900°C кварцевый реактор приводит к увеличению в ней содержания кремния от $5 \cdot 10^{-3}$ до 5 — $10 \cdot 10^{-2}\%$. Результаты исследования скорости поступления примесей в расплавленную серу из стекла «пирекс» и «молибденовое» в интервале температур 350—500°C показали, что в расплав поступают кремний, марганец, мышьяк, натрий, олово со скоростями, лежащими в пределе 10^{-11} — 10^{-14} г/см²·с. Это значит, что ректификация применительно к очистке этого вещества не позволит получить продукт с содержанием примесей ниже чем 5 — $10 \cdot 10^{-7}\%$. Очевидно, что загрязняющее действие материала аппаратуры будет ограничивать возможности не только ректификации, но и кристаллизационных методов глубокой очистки. Рассмотрение процесса направленной кристаллизации с учетом загрязняющего действия стенок контейнера приводит к следующему выражению для распределения примеси по длине слитка:

$$X = KX_0(1-g)^{K-1} + \frac{V_n L K (1-g)^{K-1}}{f(2-K)} \left[1 - \left(\frac{1}{1-g} \right)^{K-2} \right]. \quad (39)$$

При $X_0=0$, т. е. при отсутствии в исходном веществе примеси, поступающей из стенок контейнера,

$$X = \frac{V_n L K (1-g)^{K-1}}{f(2-K)} \left[1 - \frac{1}{(1-g)^{K-2}} \right]. \quad (40)$$

Распределение примеси по слитку после однократной зонной кристаллизации с учетом поступления примесей из стенок контейнера имеет следующий вид:

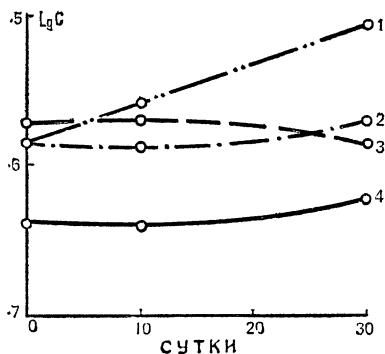
$$X = X_0 \left[1 + (K-1) e^{-KZ/l} \right] + \frac{V_n l}{f} (1 - e^{-KZ/l}). \quad (41)$$

При отсутствии в исходном очищаемом веществе примеси, поступающей из стенок контейнера,

$$X = \frac{V_n l}{f} (1 - e^{-KZ/l}). \quad (42)$$

Анализ уравнений (39), (41) показывает, что предельная

Рис. 21. Ход загрязнения HCl магнием при хранении в различной посуде (данные Л. С. Василевской, В. П. Муравенко, А. Н. Кондрашина):
1 — стекло; 2 — кварц; 3 — полиэтилен; 4 — фторопласт



концентрация примеси на любом участке слитка, очищенного зонной и направленной кристаллизацией, будет определяться скоростью поступления примеси из стенок контейнера. Уравнения (40), (42) свидетельствуют, что увеличение числа проходов зоны при работе в области концентраций, когда определяющим будет загрязнение очищаемого вещества контейнером, бесполезно и может привести лишь к увеличению содержания примесей.

Загрязнение материалом аппаратуры следует учитывать не только на стадии очистки, но и при выборе условий хранения и использования очищенного вещества. На рис. 21 приведен ход загрязнения особо чистой соляной кислоты магнием при хранении ее в различной посуде. Из рисунка видно, что стекло совершенно не пригодно к использованию в работе с особо чистой соляной кислотой, а кварц и фторопласт обнаруживают ограниченную пригодность.

Все вышесказанное означает, что проблема глубокой очистки веществ предъявляет совершенно новые требования к существующим конструкционным материалам. Следует отметить, что о скоростях поступления примесей из различных материалов в различные очищаемые вещества существуют лишь единичные данные. Имеющиеся к настоящему времени сведения о коррозионной стойкости материалов не позволяют осуществить надежный априорный выбор для использования их в качестве конструкционных в аппаратуре для глубокой очистки веществ. Это обусловлено тем, что до последнего времени коррозионная стойкость материалов к воздействию веществ рассматривалась лишь с точки зрения сохранения материалом заданных

механических свойств, в первую очередь его прочностных характеристик.

В основу имеющихся классификаций материалов по их коррозионной стойкости положена потеря веса с одного квадратного метра поверхности материала в час. «Стойкими» или «совершенно стойкими» считают материалы, потеря веса которых при выдержке их в данном веществе не превышает $0,1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Однако оказалось, что аппаратура из материалов, отнесенных согласно этой классификации к классу «весьма стойких» или «совершенно стойких», обеспечивает получение вещества с содержанием примесей на уровне лишь 10^{-6} — $10^{-7}\%$. Это означает, что специалистам по получению веществ особой чистоты предстоит огромная работа по определению пригодности материалов к использованию их в аппаратуре для глубокой очистки. В области низких концентраций скорость поступления примесей из материала аппаратуры становится такой же фундаментальной величиной, как и коэффициент распределения.

Загрязняющее действие материала аппаратуры является достаточно серьезным, но преодолимым препятствием при получении веществ особой чистоты. В настоящее время известно несколько путей решения этой проблемы.

Первый из них сводится к значительному уменьшению загрязняющего действия аппаратуры путем выбора более низкотемпературного метода глубокой очистки. При таком подходе из фазовых методов разделения смесей наиболее перспективными являются кристаллизационные методы, поскольку температура плавления всегда значительно ниже температуры кипения. Эффективность такого решения проблемы загрязняющего действия материала аппаратуры можно проследить на примере глубокой очистки серы. Сера, очищенная от примесей органических веществ высокотемпературным (до 1000°C) термическим методом, содержит $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ — $10^{-2}\%$ кремния. После очистки ее методом ректификации (рабочая температура 445°C) содержание кремния остается на уровне 1 — $5 \cdot 10^{-5}\%$. Зонная же кристаллизация, осуществляемая при температуре плавления серы ($119,3^\circ\text{C}$) позволяет получить продукт, концентрация кремния в котором ниже $4 \cdot 10^{-6}\%$.

Не менее успешен другой путь борьбы с аппаратурными загрязнениями, заключающийся в создании и использовании новых, более стойких к воздействию очищаемого вещества материалов. Показательным примером в этом от-

Содержание примесей в особо чистом фтористом водороде

Примесь	Содержание, %	Примесь	Содержание, %
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	Cu	$1 \cdot 10^{-7}$
B	$1 \cdot 10^{-7}$	As	$1 \cdot 10^{-7}$
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	Ni	$1 \cdot 10^{-7}$
Ca	$1 \cdot 10^{-6}$	Pb	$5 \cdot 10^{-7}$
Mg	$1 \cdot 10^{-6}$	Ag	$1 \cdot 10^{-7}$
Mn	$5 \cdot 10^{-7}$		

ношении может служить использование фторопласта в технологии получения фтора и особо чистой плавиковой кислоты. Безжалостно корродирующие почти все известные конструкционные материалы элементарный фтор и фтористый водород оказались бессильными перед фторопластом — полимерным материалом на основе тетрафторэтилена. Табл. 5 характеризует результаты очистки фтористого водорода ректификацией во фторопластовых колоннах (Б. Д. Степин и др.).

Потребности технологии глубокой очистки веществ стимулировали создание производств особо чистых высокотемпературных материалов, таких, как двуокись кремния (кварцевое стекло), нитриды бора и кремния и т. д.

Кардинальным, но не всегда возможным решением вопроса о загрязняющем действии аппаратуры является проведение глубокой очистки без контакта очищаемого вещества со стенками аппарата. Примером реализации такого процесса может служить упоминавшийся выше бесконтейнерный вариант зонной плавки. Практическое осуществление этого метода связано с преодолением значительных технических трудностей, таких, как создание высокого и сверхвысокого вакуума, бесконтактного нагрева очищаемого вещества. Результаты очистки бесконтейнерной зонной кристаллизацией германия, кремния, ряда тугоплавких металлов показывают, что при надлежащей технике эксперимента могут быть решены, казалось бы, безнадежные задачи. Примером может служить получение указанным методом кремния с содержанием большинства примесей на уровне 10^{-6} — $10^{-8}\%$. Значимость этого результата становится понятной, если учесть, что скорость растворения стенок кварцевого тигля в расплаве элементарного кремния составляет 4 — $9 \cdot 10^{-7}$ г/см²·с.

7. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСОБО ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ИХ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ

а) Физико-химические основы получения особо чистых элементов из их летучих соединений

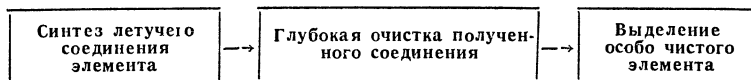
Все изложенные выше способы борьбы с аппаратными загрязнениями предполагают либо замену метода глубокой очистки, либо его технологическое усовершенствование. Очищаемое вещество при этом остается неизменным по своей химической форме. Практика получения особо чистых тугоплавких элементов показала, что проблема загрязняющего действия материала аппаратуры может быть успешно решена при изменении химической формы очищаемого вещества. Обычно осуществляют обратимое изменение химической формы исходного элемента, переводя его в соединения, удобные для глубокой очистки. Наиболее проста по своему осуществлению очистка веществ с ван-дер-ваальсовским характером межмолекулярного взаимодействия. Температуры плавления и кипения их всегда значительно ниже, чем у металлов или полупроводниковых элементов (табл. 6).

Таблица 6

Температуры кипения и плавления некоторых элементов и их соединений

Веще- ство	Ge	GeH ₄	GeCl ₄	Si	SiH ₄	SiCl ₄	Tl	TlCl ₄	Te	H ₂ Te	TeCl ₄
T _{кип} , °C	2850	—88,5	85,8	2620	—111,8	57,3	3170	138	1012	—4	391
T _{пл} , °C	959	—165	—49,6	1420	—185	—68,8	1725	—23	452	—51	224

Схема получения особо чистого элемента выглядит при этом следующим образом:



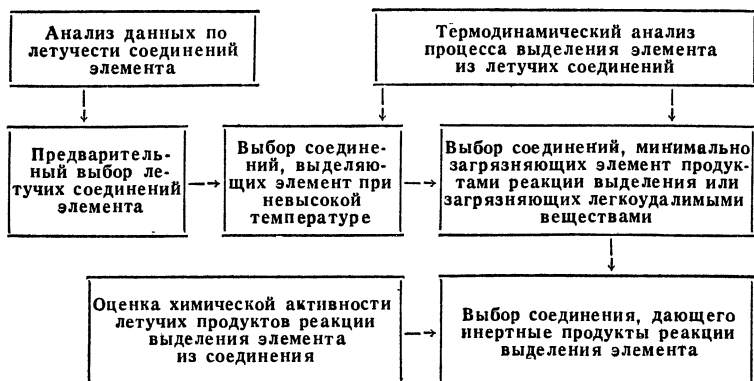
Необходимым условием применения такой схемы получения особо чистого тугоплавкого элемента будет существование у него легколетучего или легкоплавкого соединения.

К настоящему времени при получении чистых элементов через их летучие соединения используется несколько классов соединений: гидриды, галиды, карбонилы и элементо-органические соединения. В соответствии с этим существуют гидридная, галидная, карбонильная технологии получения чистых элементов. Каждая из стадий приведенной выше схемы имеет свое назначение, закономерности и особенности.

На стадии синтеза осуществляется непосредственный (или через промежуточные ступени) перевод очищаемого элемента в летучее соединение, в виде которого легче всего решается задача глубокой очистки. Синтез летучего соединения является химическим процессом с участием как основного вещества, так и примесей, и от него следует ожидать определенного разделительного эффекта. Качественные и количественные показатели очистки, достигаемой на стадии синтеза, могут быть оценены аналогично тому, как это делается в химических методах разделения смесей. Однако, как и во всех химических методах разделения, при синтезе можно ожидать и загрязнения синтезируемого соединения реагентами, участвующими в реакции. В приведенном ранее примере очистки четыреххлористого германия именно таково происхождение хлорорганических примесей.

На стадии глубокой очистки решается задача удаления из полученного легколетучего соединения примесей, имевшихся в исходном продукте и вновь появившихся после синтеза.

Заключительной стадией является выделение из очищенного летучего соединения особо чистого элемента как



							I	VII	VIII
							1	H	He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co Ni
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh Pd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir Pt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	(Ku)					

	ЧЕРЕЗ ЛЕТУЧИЕ ГИДРИДЫ		ЧЕРЕЗ МОС
	ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ		ЧЕРЕЗ ЛЕТУЧИЕ ГАЛИДЫ
	КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ НЕ ВОССТАНАВЛИВАЮТСЯ ВОДОРОДОМ		

Рис. 22. Возможности получения чистых элементов через их летучие соединения

целевого продукта. Особо чистый элемент выделяется обычно в результате реакции термораспада или водородного восстановления, т. е. заключительная стадия является химическим процессом со всеми вытекающими отсюда последствиями. Загрязняющего действия аппаратуры при этом избегают либо тем, что подбирают летучее соединение, выделяющее элемент при низких температурах, либо организацией этого процесса таким образом, чтобы выделяющийся элемент не контактировал со стенками аппаратуры. Последнее технически осуществляется легче, чем процесс бесконтейнерной очистки самого элемента. Выбор той или иной технологии получения элемента через его летучие соединения предшествует детальный анализ

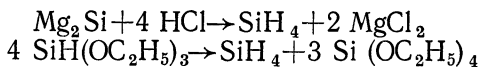
всех стадий процесса с участием потенциально пригодных соединений данного элемента. Примерная схема такого анализа представлена на стр. 55.

Подобное рассмотрение позволяет провести априорную оценку возможностей методов получения чистых элементов через их летучие соединения. Такой анализ допускает к экспериментальной проверке лишь одно — два соединения из нескольких потенциально пригодных летучих соединений одного и того же элемента. На рис. 22 представлены результаты анализа возможностей применения различных классов летучих соединений при получении всех элементов периодической таблицы Д. И. Менделеева (данные Г. Г. Девярых, А. С. Юшина). Двадцать шесть элементов непосредственно могут подвергаться глубокой очистке, небольшую часть элементов (~11) можно получить в особо чистом состоянии по гидридной технологии. Двадцать семь элементов можно очищать по галидной технологии, свыше пятидесяти элементов — через летучие металлоорганические соединения. Однако из последних пятидесяти четырех элементов около тридцати загрязняются при термораспаде летучих металлоорганических соединений углеродом в форме карбидов, практически не восстанавливаемых водородом.

б) Гидридный метод

В качестве примера рассмотрим процесс получения кремния особой чистоты.

Простейший гидрид кремния SiH_4 — моносилан — может быть получен несколькими способами, например, по реакции:

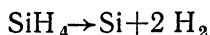


Моносилан, получаемый по первой реакции, содержит значительно меньше углеродсодержащих примесей, чем по реакции диспропорционирования триэтоксилана. Полученный гидрид кремния практически свободен от примесей большинства металлов, поскольку летучие гидриды образуют лишь немногие элементы: бор, углерод, кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, селен, теллур. Селективность стадии синтеза в гидридном методе чрезвычайно высока.

Наиболее нежелательными примесями к моносилану являются другие летучие гидриды. Как представители

одного класса соединений они имеют близкие физико-химические свойства, поэтому сопровождают моносилан при его получении, сравнительно плохо отделяются от него при очистке и полностью или частично разлагаются вместе с ним, загрязняя выделяющийся кремний. Очистка моносилана осуществляется химическими и физико-химическими методами. Например, пропускание его через раствор металлического натрия в жидком аммиаке снижает содержание многих примесей до $10^{-6}\%$. Вода из моносилана удаляется адсорбционными методами. Довольно трудная в практическом осуществлении ($T_{\text{кип}} = -111,8^\circ\text{C}$) ректификация моносилана позволяет получить продукт с суммарным содержанием примесей на уровне $\sim 10^{-5}\%$.

Выделение кремния из очищенного моносилана происходит при термораспаде последнего по реакции



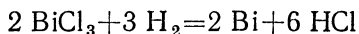
При разложении происходит дополнительная очистка за счет того, что гидриды бора, олова, мышьяка, сурьмы, селена, теллура разлагаются при более низких, а гидриды углерода, серы — при более высоких, нежели моносилан, температурах. В процессе разложения гидридообразующие элементы будут не полностью переходить в выпадающий кремний, удаляясь вместе с водородом из зоны реакции. По гидридной технологии в особо чистом состоянии могут быть получены лишь десять вышеперечисленных элементов, образующих летучие гидриды. Сильной стороной гидридного метода являются чрезвычайно высокая селективность стадии синтеза гидрида и невысокие температуры выделения элемента, химическая инертность выделяющегося при разложении водорода. Все это обеспечивает весьма высокую степень чистоты элементов, получаемых гидридным методом.

в) Галидный метод

Сущность галидного метода можно пояснить на примере получения особо чистого висмута.

Исходный технический висмут переводят в трихлорид прямым хлорированием при комнатной температуре. Достигаемая при этом глубина очистки весьма невелика, поскольку с хлором взаимодействует подавляющее большинство элементов и их соединений. Основная очистка треххлористого висмута приводится методом ректификации,

Сравнительно легко получается продукт с содержанием наиболее трудноудаляемых примесей не более $2 \cdot 10^{-5} \%$. Выделение элементарного висмута достигается восстановлением очищенного трихлорида водородом при $800\text{—}900^\circ\text{C}$:



Содержание большинства примесей, имевшихся в исходном металле, удается, таким образом, понизить до $10^{-5}\text{—}10^{-6} \%$ (данные Л. А. Ниссельсона). Полученный после водородного восстановления хлорида висмут может, однако, содержать адсорбированные и химически связанные кислород, азот, водород, хлор, а также кремний до $1 \cdot 10^{-3}\text{—}10^{-4} \%$. Появление последнего обусловлено загрязняющим действием стенок кварцевой аппаратуры.

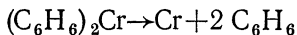
В ряде случаев при использовании галидной технологии осаждение выделяющегося металла проводят не на стенке кварцевого реактора, а на раскаленную нить того же или еще более тугоплавкого металла. Аппаратурные загрязнения при этом уменьшаются, но в целом галидная технология уступает гидридной по достигаемой степени чистоты получаемых элементов. Это обусловлено более высокими рабочими температурами процесса выделения элементов, большей, чем у гидридов, агрессивностью галидов и выделяющегося при восстановлении галонитрида.

г) Получение чистых металлов через металлоорганические соединения

Летучие гидриды и галиды известны для многих, но не для всех летучих элементов периодической системы. Успехи химии элементоорганических соединений предоставили в распоряжение специалистов по получению чистых веществ новую группу соединений, потенциально перспективных для получения ряда чистых элементов. Летучие элементоорганические соединения могут быть синтезированы практически для всех металлов. В качестве примера таких соединений можно привести тетрабутилолово — $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ — представитель класса алкильных соединений, $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ трициклопентаденилид самария.

Получение металлов с использованием металлоорганических соединений протекает по той же схеме, что и в гидридной и галидной технологиях. Выделение металла

достигается термораспадом очищенного соединения, например:



Максимальная температура распада элементоорганических соединений обычно не превышает 400°C. Широкому использованию этих соединений для получения чистых элементов препятствует то обстоятельство, что выделяющиеся металлы всегда содержат значительные, иногда до нескольких процентов, количества углерода. Возможность загрязнения углеродом вытекает из следующих двух обстоятельств:

1. В процессе распада элементоорганических соединений может иметь место образование органических радикалов или активных атомов углерода.

2. Выделяющиеся активные атомы металла реагируют с активным углеродом, образуя карбиды.

Наивысшая степень чистоты металлов по углероду, достигнутая при использовании элементоорганических соединений, не выше чем 10^{-2} — $10^{-3}\%$. Не лучшие результаты по углероду достигнуты и в карбонильном методе получения чистых металлов, в котором очищаемый металл переводится в карбонил — соединение металла с окисью углерода. Дальнейшее развитие этого метода получения чистых металлов будет определяться успехами в освобождении выделяющегося металла от углерода.

8. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Как показывает история, движущей силой развития методов получения веществ особой чистоты явились потребности фундаментальных отраслей человеческого знания — физики и химии. Все это определило положение методов получения чистых веществ как одного из разделов такой прикладной науки, как химическая технология. Однако в настоящее время состояние дел в области получения чистых веществ таково, что мы являемся свидетелями становления нового раздела науки — физики и химии веществ особой чистоты. Одной из причин выделения знаний о чистых веществах в самостоятельную науку следует считать то, что состав вещества представляет собой такую же фундаментальную характеристику, как и его агрегатное состояние, температура, давление. Сейчас никого не удивляет

существование физики твердого тела или жидкостей, физики высоких давлений или химии высоких температур. «Новых важных открытий можно ожидать в результате исследований явлений природы в экстремальных условиях — в условиях крайне низких или крайне высоких температур, высочайших потенциалов, сверхвысоких давлений... Работа в экстремальных условиях дает возможность открывать принципиально новые явления: сверхпроводимость и сверхтекучесть, образование элементарных частиц при энергиях ядер атомов, измеряемых миллиардами электрон-вольт и т. п.»¹. Вещество высокой степени чистоты, приближающееся по своему составу к абсолютно чистому веществу, также представляет собой случай пребывания вещества в экстремальных условиях. Предыдущий опыт свидетельствует о том, что обнаружение многих уникальных свойств веществ было следствием повышения степени их чистоты. Наградой за усилия, потраченные на получение вещества в максимально чистом состоянии, будут при этом новые свойства и явления, которые могут обнаружиться и составят, наряду с методами получения веществ особой чистоты, предмет физики и химии веществ особой чистоты. Соотношение между этой зарождающейся наукой и методами получения веществ особой чистоты, вероятно, будет такое же, как между химией и химической технологией. Вышеизложенное отражает тот факт, что в получении веществ особой чистоты наступил новый период, отличительным признаком которого является повышение общей степени чистоты вещества, а не только его чистоты по лимитируемым примесям. Следует ожидать, что в ближайшие 15—20 лет будет получен ряд веществ, в первую очередь металлов и полупроводников, с суммарным содержанием примесей на уровне 10^{-7} — $10^{-8}\%$ и лимитируемых примесей на уровне 10^{-11} — $10^{-12}\%$, т. е. на 4—5 порядков более чистых, чем получаемые в настоящее время. Это потребует четкого анализа возможностей различных методов глубокой очистки и расширения этих возможностей.

В частности, в области дистилляционных методов получат дальнейшее развитие ректификация и молекулярная дистилляция (дистилляция в глубоком вакууме). Материал для изготовления аппаратуры и режимы очистки будут

¹ М. В. К е л д ы ш. Советская наука и строительство коммунизма.— «Вестник АН СССР», 1961, № 7, с. 22.

выбираться на научной основе, а не эмпирическим путем, как это делается в настоящее время. Найдет решение задача освобождения очищаемых веществ от пылевидных включений, размеры которых лежат в пределах от десятых долей до нескольких десятков микрон. Эти частицы легко переносятся потоком пара по колонне и попадают в продукт. Аналогичное по своему действию явление брызгоуноса заключается в переносе примесей из куба колонны в продукт в составе брызг и также требует своего решения. В связи с увеличением общего числа контролируемых примесей экспериментальное определение коэффициента распределения примеси между жидкостью и равновесным с ней паром будет заменено вычислением его из свойств компонентов. На стадии доочистки получит распространение дистилляция вещества в сверхглубоком вакууме во взвешенном состоянии в магнитном поле, когда очищаемое вещество не соприкасается со стенками аппарата.

Аналогичным образом будет идти развитие кристаллизационных методов глубокой очистки. Широкое распространение получит метод бесконтейнерной зонной кристаллизации в атмосфере инертного газа и сверхглубоком вакууме (10^{-11} — 10^{-12} торр). Будут разработаны промышленные конструкции кристаллизационных колонн с учетом загрязняющего действия материала аппаратуры, а на смену экспериментальному определению коэффициента распределения придет его вычисление.

Методы глубокой очистки, используемые в настоящее время в виде одноступенчатых процессов, будут реализованы в виде многоступенчатых вариантов.

На развитие методов глубокой очистки окажут влияние успехи химии в создании новых материалов. Это относится, в частности, к методам разделения смесей, использующим диффузию через полупроницаемые мембраны. В настоящее время этот метод применяется только для очистки водорода путем его диффузии через палладий и для очистки воды от солей. В связи с тем что химия предложила ряд материалов, обладающих высокой селективностью по отношению к проницаемости отдельных веществ, следует ожидать быстрого развития этого метода.

При получении элементов особой чистоты через их летучие соединения можно ожидать расширения этого метода на значительное число элементов.

Изложенные здесь перспективы развития методов глубокой очистки веществ в определенной степени представ-

ляют собой экстраполяцию тенденций и закономерностей из предыдущего развития. Такой путь развития является эволюционным и предполагает главным образом техническое усовершенствование известных методов разделения смесей. Скачкообразный путь развития науки предполагает создание новых, ранее не известных методов глубокой очистки веществ. Наши надежды на возникновение новых методов основаны на том, что использованы не все явления, сопровождающиеся разделительным эффектом.

Вместе с тем можно полагать, что снижение суммарного содержания примесей до уровня 10^{-7} — $10^{-9}\%$ и ниже будет наталкиваться на трудности, о которых мы в настоящее время даже не подозреваем. Это, однако, не должно ввергать нас в пессимизм по следующим соображениям. Во-первых, получение веществ особой чистоты никогда не было легким занятием и всегда требовало решения сложнейших для своего времени задач. Думается, что усложнение проблем будет в значительной степени компенсироваться наблюдающимся непрерывным ростом наших технических возможностей. Вторым ободряющим обстоятельством при получении чистых веществ является то, что хотя природа и не предоставила человеку чистых веществ, заботливо перемешав атомы элементов, однако она же наделила полученные смеси свойствами, дающими возможность их разделять. Весь предыдущий опыт получения веществ особой чистоты показывает, что предоставленные природой возможности были использованы достаточно успешно.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все то, о чем говорилось выше, представляет собой краткое изложение сущности нескольких наиболее распространенных методов глубокой очистки веществ. Наш выбор остановился именно на этих методах по той причине, что это действительно наиболее распространенные методы глубокой очистки веществ. С использованием именно этих методов были получены наиболее чистые вещества, что свидетельствует о их высокой эффективности и, очевидно, перспективности при получении веществ более высокой степени чистоты, чем достигнутая к настоящему времени. Подробное рассмотрение одних методов и простое перечисление других не является свидетельством низкой эффек-

тивности или полной бесперспективности последних. При выяснении ценности тех или иных методов разделения смесей при глубокой очистке веществ следует помнить, что каждый метод одновременно и универсален, и ограничен. Универсальность заключается в том, что можно добиться определенного эффекта при очистке того или иного вещества из множества известных, применяя почти любой метод разделения смесей. Ограниченность же состоит в конечности предельной глубины очистки, достигаемой данным методом. Глубокая очистка вещества представляет собой задачу на отыскание оптимума, решение которой, как показывает опыт, возможно только при использовании комбинации нескольких методов разделения смеси. В настоящее время можно смело утверждать, что получение особо чистого вещества не может быть осуществлено применением лишь одного метода глубокой очистки, каким бы эффективным он ни был. Разобранные нами методы в известной мере являются типическими. Зная сущность дистилляционных методов разделения смесей и кристаллизации из расплава, можно достаточно уверенно разобраться в принципах очистки веществ кристаллизацией из раствора, экстракцией, сублимацией. При внимательном рассмотрении можно также найти аналогию между химическими и электрохимическими методами очистки. Для более обстоятельного знакомства с методами получения веществ особой чистоты рекомендуем читателю обратиться к литературе, указанной ниже.

Григорий Григорьевич ДЕВЯТЫХ, Михаил Федорович ЧУРБАНОВ
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Редактор **В. Поздышев.** Обложка **Н. Василевской.** Худож. редактор
Т. Добровольнова. Техн. редактор **А. Красавина.**
Корректор **Т. Дорогова**

А 11001. Индекс заказа 64101
Сдано в набор 29/X 1975 г. Подписано к печати 19/XII 1975 г.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂ Бумага типографская № 3 Бум. л. 1. Печ. л. 2
Усл. печ. л. 3,36. Уч.-изд. л. 3,38. Тираж 52000 экз. Заказ 2528. Цена 11 коп.
Издательство «Знание». 101835.
Москва, центр, проезд Серова, д. 4.
Чеховский полиграфический комбинат Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Чехов Московской области

11 коп.

Индекс 70074

