

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/340005819>

Технология материалов микроэлектроники: МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ

Book · March 2020

CITATIONS

0

READS

472

4 authors:



D. D. Avrov

Petersburg State Electrotechnical University

21 PUBLICATIONS 92 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Olga Aleksandrova

Petersburg State Electrotechnical University

54 PUBLICATIONS 131 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



A. O. Lebedev

Petersburg State Electrotechnical University

49 PUBLICATIONS 175 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Evgenia Maraeva

Petersburg State Electrotechnical University

84 PUBLICATIONS 241 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



PbX (x=S, Se, Te) photostructures [View project](#)



Continuous Flow Reactor for Nanoparticle Synthesis [View project](#)

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

**ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ:
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2020

УДК 621.3.049.76.002.3(07)

ББК 3 844.1-03я7

Т38

Авторы: **Д. Д. Авров, О. А. Александрова, А. О. Лебедев, Е. В. Мараева.**

Т38 Технология материалов микроэлектроники: методы разделения и очистки: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 204 с.

ISBN 978-5-7629-2608-9

Рассмотрены основные методы получения чистых и особо чистых материалов, используемых в технике и современной электронике.

Приведены примеры практического использования методик очистки и особо чистых веществ в современной промышленности.

Предназначено для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 11.03.04 «Электроника и микроэлектроника» по дисциплине «Технология материалов и элементов электронной техники».

УДК 621.3.049.76.002.3(07)

ББК 3 844.1-03я7

Рецензенты: кафедра физической и коллоидной химии Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; д-р физ.-мат. наук, проф. Н. Т. Сударь (СПбГПУ).

Утверждено

редакционно-издательским советом университета

в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-2608-9

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020

ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения особо чистых веществ не нова, но по-прежнему актуальна, причем с каждым годом требования к качеству синтезируемых веществ ужесточаются. Для получения высокочистых веществ сегодня используется большой спектр технологических методов разделения и очистки, позволяющих снизить содержание примесей на несколько порядков, до уровня миллионных и даже миллиардных долей. Низкое содержание примесей в готовом продукте предполагает как многократное повторение элементарных процессов разделения обогащенной и обедненной микропримесью фаз при использовании единого метода разделения (каскадирование разделительных элементов), так и комплексное использование нескольких методов, объединенных общей методологией. В настоящее время разработано огромное количество методов разделения и технологических схем очистки, что делает задачу разработки оптимальной схемы разделения очень непростой, особенно для веществ, обладающих близкими физико-химическими свойствами (семейство лантаноидов, изотопы, химические аналоги и т. д.).

В учебном пособии рассмотрены физико-химические основы методов разделения и очистки, сравнительный анализ их перспектив, достоинств и недостатков. При написании пособия авторы руководствовались двумя общими идеями. Во-первых, для освоения комплекса знаний, который позволил бы студентам ориентироваться в современных технологических методах, необходима широта охвата материала. Это предполагает рассмотрение не только превалирующих в настоящее время или традиционно используемых методов разделения, но и альтернативных, знание которых может помочь в решении грядущих нестандартных инженерных задач. Во-вторых, авторы попытались развернуть читателей к практической стороне вопроса, к насущным задачам, стоящим перед современной наукой и техникой. Следствием этого является как описание конкретных промышленных и лабораторных установок в отдельных разделах пособия, так и рассмотрение практических вопросов получения высокочистых веществ.

В гл. 1 вводится понятие «чистое вещество», рассматриваются основные классификации чистых веществ. Так как процессы глубокой очистки сегодня уже не могут рассматриваться в отрыве от окружающей среды, отдельные параграфы посвящены химическому составу атмосферы и водных источников, а также многообразию форм примесей в чистых веществах.

В гл. 2 кратко рассмотрена классификация методов разделения и очистки по основному свойству, используемому для разделения. Эта классифика-

ция не лишена неоднозначностей (например, см. 3.5.3), но представляется простой и логичной. В гл. 2 вводятся понятия «схема очистки», «разделительный элемент» и «каскад разделительных элементов». Ограниченный объем пособия не позволил рассмотреть ряд вопросов, таких, как теория построения разделительных каскадов или обзор аналитических методов для анализа высокочистых веществ.

В гл. 3 представлены различные методы разделения, используемые в полупроводниковом материаловедении и смежных областях науки и техники, приводятся наиболее актуальные примеры использования методов очистки в промышленной и лабораторной практике. Следует особо отметить параграф 3.5 «Мембранные процессы разделения». Мембранные методы получили широчайшее развитие за последние годы, но обычно опускаются при написании пособий, посвященных методам разделения в полупроводниковом материаловедении.

Гл. 4 иллюстрирует практическую направленность пособия и посвящена практическим вопросам разделения и очистки. Здесь рассмотрены: методология глубокой очистки воды, технологическая схема очистки основного материала электроники – кремния, а также основные методы разделения изотопов. Здесь же представлены пути решения одной из труднейших задач химической технологии – задачи разделения лантаноидов – семейства материалов, обладающих весьма близкими свойствами. Отметим, что сегодня лантаноиды используются очень широко, без них немыслима работа смартфонов, компьютеров, гаджетов, гибридных электромобилей и ветрогенераторов.

Параграф 4.5 посвящен обзору основных конструкционных материалов для разработки аппаратов разделения и очистки. К сожалению, современные бакалавры и магистры слабо ориентируются в возможностях конструкционных материалов, так как в учебных пособиях редко затрагивается аспект проблемы, связанный с рациональным выбором конкретного конструкционного материала, обладающего достаточной коррозионной стойкостью.

В конце издания для удобства приведен словарь технических терминов, используемых в тексте.

Пособие предназначено для самостоятельного изучения в рамках курсов «Технология материалов и элементов электронной техники» и «Технология материалов микросистемной техники», для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 11.03.03 «Электроника и наноэлектроника» и 28.04.01 «Нанотехнология и микросистемная техника».

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

1.1. Понятие «чистое вещество»

Длительное время в процессе развития человечества для промышленности и большинства научных исследований особо чистые вещества не требовались. Даже сегодня выпускаемые химические реактивы достаточно высокой квалификации могут содержать примеси в количестве сотых долей процентов. Промышленно выпускаемые металлы считались чистыми при содержании основного вещества 99,5 %. Самый чистый из металлов – электролитическая медь – имел чистоту 99,95 %.

Одна из первых отраслей, потребовавшая промышленного выпуска веществ высокой чистоты, – производство люминофоров. Оказывается, некоторые примеси (Fe, Cu) в люминофорах на основе сульфидов цинка или кадмия уже при содержании свыше $5 \cdot 10^{-4}$ % полностью гасят люминесценцию. Такое положение дел привело к пересмотру и модернизации всей технологии. Например, оказалось, что даже фильтровальную бумагу нельзя разрезать стальными ножницами, так как это приводит к загрязнению фильтруемого вещества железом.

Атомная техника, которая начала развиваться в 40-х гг. XX в., требовала чрезвычайно высоких степеней очистки материалов от ряда примесей. В первую очередь потребовалась очистка от элементов, поглощающих нейтроны (B, Li, Cd, некоторые РЗМ), так как их содержание приводило к прерыванию ядерной реакции. Потребовалась очистка циркония от гафния, обладающего большим сечением захвата нейтронов. Стали, используемые для создания кожухов атомных реакторов, не должны содержать кобальт, так как он поглощает нейтроны с образованием сильно радиоактивного изотопа. Именно потребности атомной техники привели к возникновению ряда новых технологических методов, например экстракционной очистки, которая будет рассмотрена в данном издании.

Наиболее высокие требования к чистоте выдвинула полупроводниковая техника, примерно с 50-х гг. XX в. Полупроводниковые свойства веществ начинают проявляться, когда концентрация электрически активных примесей в них становится ниже определенного предела. Потребности полупроводниковой промышленности привели к возникновению методов кристаллофизической очистки, например зонной плавки.

Отметим, что повышение требований к чистоте материалов – одна из основных тенденций развития современной науки и техники.

Итак, чистое вещество – это вещество, состоящее из одного определенного вида атомов или молекул и обладающее присущим ему комплексом свойств. При таком определении чистого вещества возникают проблемы, связанные со следующими эффектами:

- Вещество может диссоциировать на компоненты. Оно перестает быть чистым?

- Химическое соединение с широкой областью гомогенности. Можно ли рассматривать набор разных составов как единое вещество?

- Наличие изотопов.

- Наличие различных кристаллических модификаций. Может быть, рассматривать отдельно так называемую кристаллохимическую чистоту?

Наличие дефектов. Двойники, поликристаллические слитки, порошки – их оптические свойства различны. Соответственно, дефекты можно рассматривать в качестве «загрязнений».

Так как на границах зерен концентрируются и дефекты, и примеси, то с точки зрения кристаллохимика чистое кристаллическое вещество – это вещество в виде монокристалла.

Очевидно, что абсолютно чистое химическое вещество – это абстракция, так как:

- скорость процесса очистки зависит от содержания примеси: чем оно меньше, тем медленнее происходит процесс очистки;

- чем меньше содержание примеси, тем больше энергии нужно затратить на ее удаление; работа A по уменьшению содержания примеси от значения x_1 до x_2 :

$$A = G_1 - G_2 = RT \ln(\gamma x_1 / x_2),$$

где G – свободная энергия Гиббса; γ – коэффициент активности; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

С точки зрения химика, особо чистое вещество – это предельно разбавленный раствор, в котором ионы или атомы примесей взаимодействуют только с основным веществом, но не друг с другом.

В заключение отметим наиболее общее, утилитарное определение чистого вещества: вещество считается чистым, если содержание примесей в нем не препятствует его использованию с заданной целью.

1.2. Классификация чистых веществ и реактивов

Единая общепринятая классификация химических реактивов по чистоте отсутствует. Отсутствует также однозначное соответствие между квалификациями химических реактивов, принятыми в РФ и в других странах, поскольку многие крупные компании, которые производят и поставляют на рынок химические реактивы, применяют собственную систему присвоения квалификаций. Такая система основана, главным образом, на том, что отличающиеся друг от друга по степени чистоты химические реактивы выпускаются под различными торговыми марками.

Существующая в РФ квалификация химических реактивов базируется на положении о присвоении реактивам квалификации, принятом в СССР:

- «Технический» («Тех») – низшая квалификация реактива. Содержание основного компонента выше 70 %. Цвет полосы на упаковке – светло-коричневый.

- «Чистый» («Ч») – содержание основного компонента (без примесей) 98 % и выше. Цвет полосы на упаковке – зеленый.

- «Чистый для анализа» («ЧДА») – содержание основного компонента может быть выше или значительно ниже 98 %, в зависимости от области применения. Примеси не превышают допустимого предела, позволяющего проводить точные аналитические исследования. Цвет полосы на упаковке – синий.

- «Химически чистый» («ХЧ») – высшая степень чистоты реактива. Содержание основного компонента более 99 %. Цвет полосы на упаковке – красный.

- «Особо чистый» («ОСЧ») – квалификация установлена для веществ высокой чистоты. К особо чистым относятся вещества более высокой степени чистоты по сравнению с соответствующими химическими реактивами высшей из существующих квалификаций (ХЧ). Цвет полосы на упаковке ОСЧ-реактивов – желтый.

Кроме того, различные области применения или методы анализа химических реактивов налагают особые ограничения на содержание примесей, в связи с чем имеются специальные виды квалификаций: спектрально чистый, оптически чистый, хирально чистый, ядерно чистый, для криоскопии, для термодинамики, для микроскопии, для хроматографии и т. д.

За рубежом существует большое количество квалификаций химреактивов. Например, в США реактивы наиболее высокой чистоты имеют маркировку A.C.S. (реактивы удовлетворяют требованиям по чистоте Американ-

ского химического общества), Reagent или U.S.P. (реактивы, удовлетворяющие требованиям Фармакопеи США). Также достаточно часто используется квалификация на латинском языке, например: *purum* – аналог квалификации «чистый»; *pro analysi* – аналог квалификации «чистый для анализа»; *purissimum* – аналог квалификации «химически чистый».

И в России, и за рубежом при анализе особо чистых веществ принято контролировать не все примеси (в этом нет необходимости), а только вполне определенные (так называемые нормируемые) примеси.

Все высокочистые вещества подразделяют на вещества эталонной чистоты и особо чистые вещества (ОСЧ). В веществах эталонной чистоты (ВЭЧ) обычно контролируют (и ограничивают) небольшое количество нежелательных примесей. В обозначении указывают общее содержание всех примесей, количество нормируемых примесей и их суммарное содержание. Например, 005ВЭЧ4–7: общая массовая доля всех примесей не превышает 0,005 %, 4 нормируемые примеси, суммарная массовая доля не превышает $10^{-7}\%$.

Вещества ОСЧ по сравнению с ВЭЧ характеризуются значительно большим количеством нормируемых примесей и большей чистотой. В обозначение входят – число нормируемых примесей и их общее количество. Для особо чистых веществ, в которых лимитируются только неорганические примеси, марка обозначается буквами «ОСЧ» (особо чистый) и следующими за ними двумя (через тире) цифрами: первая показывает количество лимитируемых неорганических примесей, вторая – отрицательный показатель степени суммы содержания этих примесей (примеси, лимитируемые по той же норме в одноименном химическом реактиве, не учитываются). Например, марка особо чистого вещества, в котором лимитируются 11 неорганических примесей и суммарная их массовая доля составляет $2,5 \cdot 10^{-4} \%$, обозначается «ОСЧ 11–4».

Для особо чистых веществ, в которых лимитируются только органические примеси, марка обозначается буквами «ОП» (органические примеси), затем (через тире) цифрой, соответствующей отрицательному показателю степени суммы их содержания, и буквами «ОСЧ». Так, марка особо чистого вещества при суммарной массовой доле содержащихся органических примесей $10^{-3} \%$ обозначается «ОП–3 ОСЧ».

Для особо чистых веществ, в которых лимитируются как органические, так и неорганические примеси, при установлении марки учитывается содержание тех и других примесей. Например, марка особо чистого вещества,

имеющего суммарную массовую долю органических примесей $2 \cdot 10^{-4} \%$ и суммарную массовую долю восьми неорганических примесей $3 \cdot 10^{-5} \%$, обозначается «ОП–4 ОСЧ 8–5».

В связи с развитием производства веществ особой чистоты ГНТК СССР еще в 1959 г. утвердил альтернативную систему классификации веществ по степени их чистоты. Указанной системой предполагалось пользоваться в первую очередь при характеристике степени чистоты полупроводников. По этой классификации, используемой до настоящего времени, все чистые вещества делятся на 3 группы – А, В и С. Каждому классу чистоты соответствует свой цвет этикетки на таре (табл. 1.1), для классов В и С установлены специальные требования по хранению, транспортировке и использованию. При длительном хранении или частом отборе проб класс чистоты понижается.

Таблица 1.1

Классификация особо чистых веществ и их маркировка

Маркировка		Суммарное содержание примесей, %
Класс и подкласс	Цвет этикетки	
A1	Коричневый	0,1...1
A2	Серый	0,01...0,1
B3	Синий	$10^{-3} \dots 10^{-2}$
B4	Голубой	$10^{-4} \dots 10^{-3}$
B5	Темно-зеленый	$10^{-5} \dots 10^{-4}$
B6	Светло-зеленый	$10^{-6} \dots 10^{-5}$
C7	Красный	$10^{-7} \dots 10^{-6}$
C8	Розовый	$10^{-8} \dots 10^{-7}$
C9	Оранжевый	$10^{-9} \dots 10^{-8}$
C10	Светло-желтый	$10^{-10} \dots 10^{-9}$

За рубежом для характеристик чистоты веществ наиболее часто используются единицы, эквивалентные одной части примеси на тысячу частей основного вещества (1 промилле), на миллион частей основного вещества – 1 ppm (part per million) или даже на миллиард частей основного вещества – 1 ppb (part per billion). Очевидно, что, например, 1 ppm соответствует массовой доле $10^{-4} \%$, или 1 г/т.

В англоязычных странах для обозначения веществ высокой чистоты используется буква N с числовым кодом. Число перед буквой соответствует числу «девяток» в содержании основного вещества, а число после буквы означает цифру, следующую за последней девяткой. Так, чистота 6N7 соответствует содержанию основного вещества 99,99997 %. Очевидно, что в этом

обозначении нет никаких сведений об отдельных примесях. Дополнительное обозначение «(Z)» означает, что при очистке данного вещества использовался метод зонной плавки.

1.3. Многообразие примесей

Многообразие примесей в природе затрудняет их классификацию. Можно выделить несколько групп примесей в зависимости от путей их появления в конечном продукте (очищенном веществе) или влияния на используемые свойства продукта:

- *Сопутствующие или генетические* – примеси, являющиеся химическими аналогами очищаемого элемента или сопутствующие ему в природе (например, Ga в Al). При переработке сырья природные спутники элемента отделяются не полностью и сопровождают его в качестве примесей. Так, индий, извлекаемый из цинковых или свинцовых руд, будет всегда содержать сопутствующие примеси цинка или свинца соответственно.

- *Технологические* – примеси, вводимые в продукт в процессе его получения (например, C в Fe). Наличие таких примесей связано с отработанной технологией производства, в частности, с широко применяемыми реактивами или добавками в синтезируемый продукт.

- *Примеси, присутствие которых* в количестве выше определенного предела *делает вещество-продукт не пригодным* для использования по прямому назначению. К таким примесям относят электрически активные примеси в полупроводниках (например, P и B в Si), элементы, гасящие люминесценцию в люминофорах, и т. д.

Иногда выделяют отдельно наиболее распространенную группу примесей, включающую такие повсеместно присутствующие элементы, как кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий и т. д. Эти примеси постоянно вносятся при переработке сырья из окружающей среды – с атмосферой, водой, реактивами, из аппаратуры.

Следует также понимать, что одни и те же примеси могут относиться ко всем трем группам.

Кроме того, каждая примесь может присутствовать в очищаемом веществе в нескольких формах. Так, для жидких веществ присутствие примеси приведет к возникновению раствора, коллоидного раствора, золя или эмульсии, для газов – к появлению пылевидных частиц, дыма, тумана, для твердых тел – к возникновению твердого раствора или участков новой фазы. В част-

ности, один и тот же элемент-примесь может входить в несколько химических соединений, каждое из которых в самом общем случае необходимо рассматривать как отдельную примесь, для которой должен быть найден свой технологический прием удаления из очищаемого вещества.

1.3.1. Состав атмосферы

Источники загрязнения атмосферы принято делить на природные и искусственные, или антропогенные. Последние в свою очередь можно классифицировать более подробно по составу и источникам.

Основные компоненты атмосферного воздуха – азот (78 %), кислород (21 %), диоксид углерода, водяной пар, инертные газы (в первую очередь, аргон – менее 1 %).

Помимо основных веществ в атмосфере (в количестве $10^{-4} \dots 10^{-6}$ %) содержатся газообразные примеси:

- *Метан* CH_4 – основной компонент природного, рудничного и болотного газа. Образуется как продукт разложения органики в природе, а также при коксовании каменного угля.

- *Оксид углерода* CO (угарный газ) – бесцветный газ без запаха, токсичный для живых организмов. Образуется при неполном сгорании углерода и соединений на его основе (любые углеводороды) в условиях недостатка кислорода.

- *Закись азота* N_2O (веселящий газ) – бесцветный газ с характерным сладковатым запахом. Накапливается в атмосфере в результате промышленных выбросов и повсеместного использования синтетических азотных удобрений.

- *Сернистый газ* SO_2 (сернистый ангидрид) – продукт промышленности, образуется при производстве серной кислоты, при плавке и обжиге сернистых руд, в результате переработки углеводородов, содержащих значительные примеси серы. При взаимодействии с влагой атмосферы окисляется до SO_3 , формируя кислотные осадки.

- *Сероводород* H_2S – встречается в вулканических газах, образуется при разложении белков, гниении пищевых отходов.

- *Аммиак* NH_3 , *оксид азота* NO , *формальдегид* CH_2O и др.

Важнейшим источником загрязнения атмосферы являются также аэрозоли – мелкие частицы твердых или жидких фаз, находящиеся в воздухе во взвешенном состоянии. От аэрозолей отличают пыль, под которой понимают взвешенные частицы размером более 1 мкм. Атмосферная пыль и аэрозоли

также имеют естественное или антропогенное происхождение. К естественным аэрозолям, в частности, относятся частицы соли из морской воды, золы и пепла из жерла вулкана, дым лесных пожаров, минеральные частицы из грунта при эрозии почв и пыльных бурях. Антропогенные пыль и аэрозоли образуются в результате промышленных выбросов. Это в первую очередь продукты сжигания топлива и выбросы промышленных предприятий.

Промышленные выбросы крайне разнообразны по химическому составу, здесь присутствуют соединения фтора, хлора, меди, цинка, титана, мышьяка и т. д. Загрязненность местности зависит от топографии, спектра промышленных предприятий, климата. Во время атмосферных осадков содержание примесей в атмосфере резко снижается. В целом, количество взвешенной и оседающей пыли в атмосфере Земли очень велико. Например, в Санкт-Петербурге в год выпадает около 290 т пыли на 1 км².

1.3.2. Классификация природных вод

Природная вода (атмосферная, поверхностная, подземная и океаническая) всегда содержит примеси. Состав и количество примесей, содержащихся в воде, определяют ее качество, иными словами, возможность ее использования с конкретной целью. В качестве примесей в воде содержится все, что может быть поглощено из воздуха или почвы. Так, из атмосферы в воду переходят кислород, азот, углекислый газ, в промышленных регионах – оксиды серы, азота, другие газообразные продукты производств. Просачиваясь через грунт, вода растворяет или механически захватывает различные минеральные соли (NaCl, MgSO₄, CaCO₃ и др.). Кроме того, как правило, в воде присутствует большое количество органических веществ и бактерий из поверхностных слоев почвы. В процессе кругооборота воды в ней постоянно происходят реакции разложения органических веществ и образования минеральных кислот.

Можно провести классификацию природных вод по ряду признаков:

- по содержанию минеральных солей: пресная (менее 1 г/кг), минерализованная (1...10 г/кг) и соленая (более 10 г/кг);

- по химическому составу преобладающих примесей: минеральные (газы и минеральные соли) и органические (гумус из почв, органические отходы деятельности человека);

- по преобладающему аниону: гидрокарбонатные воды (HCO_3^-), сульфатные воды (SO_4^{2-}) и хлоридные (Cl^-);

– по преобладающему катиону: натриевые (Na^+), кальциевые (Ca^{2+}), магниевые (Mg^{2+});

– по степени дисперсности содержащихся примесей (классификация Л. А. Кульского): с веществами, диссоциированными на ионы (так называемые электролиты) – размер частиц менее 10^{-3} мкм; с молекулярно-растворимыми веществами (газы, органические соединения) – с размером частиц $10^{-2} \dots 10^{-3}$ мкм; с коллоидно-растворенными веществами (высокомолекулярные соединения, вирусы) – с размером частиц $10^{-1} \dots 10^{-2}$ мкм; со взвешями (планктон, грубодисперсные примеси) – размер более 10^{-1} мкм;

– по содержанию катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} : мягкая вода – с содержанием означенных ионов $1,5 \dots 3$ мг·экв/л; среднежесткая – $3 \dots 6,5$ мг·экв/л; жесткая – $6,5 \dots 11$ мг·экв/л; очень жесткая – более 11 мг·экв/л. Различают временную (устранимую) жесткость, обусловленную наличием гидрокарбонатов кальция и магния, и постоянную, вызванную наличием хлоридов и сульфатов.

Воды рек средней полосы европейской части России в основном являются гидрокарбонатно-кальциевыми.

Наиболее чистая природная вода (дождевая) содержит около 35 мг/л сухого остатка, дистиллированная вода – до 5 мг/л. В одном литре воды реки Невы содержится порядка 0,057 г растворенных веществ, реки Днепр – 0,187 г, а, к примеру, Нила – 1,58 г. Жесткость воды реки Невы составляет 0,7 мг·экв/л, Ладожского озера – 0,8, реки Волги – 5,4, Балтийского моря – 13,9, а Черного моря – 48.

1.3.3. Примеси в газах, жидкостях и твердых веществах

Форма, в которой в основном веществе содержится примесь, чрезвычайно важна для последующего использования наиболее оптимальных методов разделения и очистки. Вещество, содержащее примесь, может существовать в виде однофазной (гомогенной) системы или образует так называемую дисперсную (гетерогенную) систему. Дисперсной системой называется двухфазная (или многофазная) система, в которой одно вещество (дисперсная фаза) распределено в объеме другого (дисперсионная среда) в виде мелких частиц. По размеру частиц дисперсной фазы дисперсные системы обычно подразделяют на грубодисперсные (взвеси, размер частиц более 100 нм) и тонкодисперсные (коллоидные растворы или золи, $1 \dots 100$ нм). Дисперсные системы характеризуются наличием большой удельной поверхности границы раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Газы. Между собой газы образуют истинные растворы (гомогенная система), хотя известен и хорошо изучен процесс расслоения некоторых газовых смесей. Дисперсные системы, состоящие из твердых или жидких дисперсных частиц в газообразной дисперсионной среде, именуются аэрозолями. В быту и природе это – туман, пыльный воздух, дым, смог и т. д.

Жидкости. Они образуют как истинные растворы, так и дисперсные системы. Кроме того, примеси могут присутствовать в виде атомов, молекул или ионов, адсорбированных на самих коллоидных частицах.

Истинные растворы могут быть молекулярными или диссоциированными на ионы (в зависимости от свойств растворителя и растворенного вещества). В жидких неполярных растворителях (например, бензол, керосин, SiCl_4 , GeCl_4) растворенное вещество, как правило, не диссоциирует на ионы, для полярных растворителей (этиловый спирт, ацетон, вода) характерны явления сольватации ионов и электролитической диссоциации.

Высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой (вне зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы) именуют лиозолями. Если дисперсная фаза представлена жидкостью, дисперсионная система называется эмульсией, если дисперсная фаза – твердое вещество, дисперсионная система называется суспензией. В случае газовых включений дисперсионную систему именуют пеной. Термины «суспензия», «эмульсия» и «пена» наиболее часто используются для грубодисперсных систем, т. е. для взвесей (см. выше). Характерные представители коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой – плазма крови и лимфа, кисели, студни, клеи и строительные растворы.

Например, в промышленном жидком GeCl_4 спектр примесей представлен растворенными газами – Cl_2 и HCl , следами H_2O , хлоридами Fe, Al, Ga, Ti, As, Si, хлорсиланами и хлоруглеводородами, а также тугоплавкими хлоридами и оксидами – в виде золь и взвесей.

В металлических расплавах также присутствуют растворенные примеси (металлы, газы и т. д.) и нерастворимые компоненты в виде золь или взвесей инородных частиц (обычно высокотемпературные оксиды, карбиды, нитриды, шлак, флюсы, газы и т. д.) и макрообъектов. Примеси металлов могут образовывать соединения – интерметаллиды – как между собой, так и с основным металлом.

Для солевых расплавов помимо перечисленных выше примесей характерны примеси металлов – в виде «металлического тумана» (так называемый пирозоль), атомных или ионных растворов, химических соединений или комплек-

сов. Наряду с ионами различных знаков такие расплавы могут содержать недиссоциированные и даже полимерные молекулы. Для солевых расплавов характерна наиболее сложная картина разновидностей примесных частиц.

Твердые тела. Попадание примесей (тем или иным путем) в твердое тело приводит к возникновению твердых растворов – внедрения, замещения, вычитания – или к формированию участков новой фазы, другого состава (в соответствии с видом, температурой и количеством вводимой примеси). Если для полупроводников на стадии синтеза стараются достичь максимально возможной чистоты, то большинство используемых металлов такой чистотой не обладает и представляет собой сплавы, когда атомы другого типа вводятся в значительных количествах для улучшения неудовлетворительных характеристик чистого металла (прочность, пластичность, коррозионная стойкость и т. д.). В качестве примера можно привести нержавеющую сталь (сплав Fe, Ni, Cr и ряда других металлов), силумин (сплав Al с Si) или мельхиор (сплав Cu с Ni).

При образовании твердых растворов обычно различают растворитель и растворенное вещество, причем под растворителем имеют в виду компонент, который присутствует в наибольшем количестве. Образование твердых растворов как правило сопровождается искажением кристаллической решетки и возникновением дефектов кристаллического строения, причем искажение тем больше, чем больше разница в размерах атомных радиусов (метрический фактор) и строении кристаллических решеток растворителя и растворенного вещества. Как правило, в случае микроколичества примеси критерии образования твердых растворов (размерный фактор, химическое сродство, тип кристаллической решетки и т. д.) не играют существенной роли, но при очень большом искажении решетки может наступить предельная растворимость, когда атомы растворяемого вещества уже не могут войти в решетку и образуют самостоятельную фазу с кристаллической решеткой, отличной от решетки растворителя.

Отметим, что примесь может адсорбироваться также на поверхности кристалла или кристаллических блоков, или твердое тело может содержать объемные включения, содержащие примесь в твердом, жидком или газообразном состоянии. Например, в слитках металлов и полупроводников часто наблюдаются включения газов, образующихся при затвердевании или не успевающих выделиться из объема жидкого металла.

Как уже отмечалось, отклонение от стехиометрии или включение другой полиморфной модификации данного вещества также можно рассматривать в качестве «загрязнений».

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ

2.1. Классификация

Все методы разделения и очистки основаны на различии в химических, физических или физико-химических свойствах основного компонента и примеси. Очевидно, что очистка наиболее сложна в том случае, если очищаемый материал и примесь очень близки по своим свойствам.

Все методы очистки можно проклассифицировать по свойствам, используемым для разделения:

- процессы, основанные на различной сорбционной способности веществ, – адсорбция, абсорбция, ионный обмен и хроматография;

- процессы, основанные на различии в температурах кипения или сублимации основного компонента и примеси, – сублимация, дистилляция, ректификация, выпаривание;

- процесс, основанный на избирательном переводе компонента раствора из одной жидкой фазы в другую, не смешивающуюся с ней жидкую фазу, – жидкостная экстракция;

- процессы, основанные на различной растворимости примесей в жидком и твердом основном веществах, – кристаллизационные процессы;

- процессы, основанные на различии в константах равновесия или константах скоростей химических реакций с одним и тем же реагентом для основного вещества и примеси, – выщелачивание, цементация, транспортные реакции, избирательное окислирование или восстановление;

- процессы, основанные на различной химической активности металлов в окислительно-восстановительных реакциях на электродах электролитической ячейки, – непосредственно электролиз, анодное растворение, амальгамная электрохимия;

- процессы, основанные на преимущественной проницаемости разделительных перегородок – мембран – для одного или нескольких компонентов смеси, – мембранное разделение газов, фильтрование, электродиализ и т. д.;

- процессы, основанные на различном поведении компонентов смесей в центробежном поле, – центрифугирование, циклонный процесс;

- процессы, основанные на различии в траектории движения частиц, обладающих различным отношением массы к заряду, при движении в скрещенных электрическом и магнитном полях;

– процессы, основанные на различии в магнитных свойствах компонентов смеси и различном поведении частиц в зоне действия магнитного поля, – магнитная сепарация;

– процессы, использующие эффект Соре – появление в смеси, вследствие разности температур, градиента концентрации жидких или газообразных компонентов.

В принципе все методы очистки можно разделить на *гомогенные* и *гетерогенные*, а также на химические и физические.

Гомогенные методы. Протекают в одной фазе, помещенной в поле сил (магнитное, гравитационное, температурное и т. д.). Под действием поля возникает градиент концентрации примесей в разных частях фазы и происходит разделение или очистка (например, центрифугирование, электрофорез, термодиффузия и т. д.). Методы эффективны, но дороги, энергоемки и требуют сложного аппаратного оформления.

Гетерогенные методы. Примесь распределяется между двумя или большим числом фаз. Примесь переходит через границу раздела – в результате физического распределения или посредством гетерогенной химической реакции. Скорость такого процесса может определяться скоростью диффузии, переноса примеси к границе раздела и от нее, или скоростью гетерогенной реакции. Наличие межфазной границы облегчает отделение обогащенной (обедненной) примесями фазы.

Многократное повторение элементарных актов разделения обогащенной и обедненной примесью фаз в гетерогенном процессе составляет основу современных эффективных *колонных методов разделения и очистки*. Таких методов можно выделить 3, в их основе лежат различные элементарные обратимые процессы (испарение, сорбция, экстракция, кристаллизация):

– противоточный колонный процесс, в котором встречные потоки обогащаются разделяемыми компонентами (*ректификационная колонна*);

– прямоточный колонный процесс, в котором разделяемые компоненты распределяются по длине колонны (*хроматографическая колонна*);

– процесс зонного типа, в котором разделение осуществляется движением по длине колонны элемента, обедненного (или обогащенного) по отделяемому элементу (*зонная плавка*).

Химические методы очистки и разделения предполагают воздействие на вещество каким-либо реагентом (транспортные реакции, избирательное окисление и т. д.). В результате воздействия различие свойств между основ-

ным веществом и примесью становится столь значимым, что их можно разделить простейшими операциями (например, фильтрация при возникновении нерастворимого осадка). Очевидно, что химические методы очистки являются эффективным методом удаления примесей, но только для сильно отличающихся по свойствам от основного вещества. В качестве недостатков этих методов следует также отметить загрязнение основного вещества реагентом и – самое главное – невозможность построения многоступенчатых схем очистки.

Физические методы как правило не требуют никаких реагентов для своего осуществления. Несмотря на то, что эффект разделения в элементарном акте физического процесса невелик, построение многоступенчатых схем (колонные методы, в первую очередь ректификация и кристаллизационные процессы, рассмотренные далее) позволяет многократно увеличить эффект очистки. Также любой разделительный процесс можно классифицировать как необратимый или обратимый, в соответствии с характеристиками термодинамического процесса, положенного в его основу.

Таким образом, любой метод очистки вещества основан на разнице в каком-то свойстве основного компонента и примесей. Выбор тех или иных методов разделения и очистки, создание промышленной или лабораторной технологии очистки должны выполняться с учетом требуемой степени чистоты, цели разделения и свойств конкретной пары «основное вещество – примесь». В качестве наиболее часто встречающихся целей разделения следует отметить: очистку сырья от примесей для более «гладкого» протекания реакции с его участием, очистку от вредных примесей продукта реакции для повышения его потребительских качеств, анализ смеси веществ с целью установления количественного и качественного составов смеси.

2.2. Выбор технологической схемы очистки

Очистка элементов Периодической системы может быть весьма затруднительной вследствие небольшого спектра методов очистки, которые могут быть применены именно к данному элементу. В то же время всегда можно выбрать какое-то химическое соединение данного элемента, которое гораздо удобнее очищать, чем сам элемент (чаще всего используют летучие легкоплавкие соединения – галогениды). Типовая схема получения высокочистого элементарного вещества в этом случае выглядит следующим образом:

а) синтез химического соединения из элементарного вещества. Метод синтеза обычно уже сам по себе характеризуется высокой избирательностью и позволяет отделить ряд примесей;

б) очистка химического соединения (используют несколько методов, связанных общей методологией);

в) восстановление высокочистого элементарного вещества из соединения;

г) очистка элемента от вновь внесенных примесей и от следов использовавшегося соединения (обычно на этой стадии наиболее часто используют кристаллизационные методы, в частности, метод зонной плавки);

д) получение и оптимизация нужной формы. Данный этап технологической схемы может быть связан с синтезом требуемого конечного соединения, с выращиванием и легированием монокристаллических слитков и т. д.

2.3. Понятие о разделительном элементе

Любой технологический процесс разделения (очистки, обогащения) совмещает в себе как процессы очистки, так и загрязнения. Для простоты далее будем рассматривать бинарную смесь, состоящую из основного вещества и микропримеси.

Основу процесса очистки вещества составляет элементарный эффект разделения компонентов системы при однократном проведении операции в так называемом разделительном элементе.

Разделительный элемент – наименьшая ячейка технологического процесса (устройство, аппарат или процесс – ректификационная колонна, магнитный сепаратор, газовая центрифуга и т. д.), создающая некоторую степень очистки вещества. В общем случае разделительный элемент может содержать несколько входов и выходов, но обычно в практике разделения смесей однофазными способами он содержит 1 вход и 2 выхода. На входе разделительного элемента содержание микропримеси составляет y_0 , далее исходная смесь делится на 2 потока – с повышенным (x_1) и пониженным (y_1) содержанием микропримеси соответственно (рис. 2.1, а). Группа параллельно включенных разде-

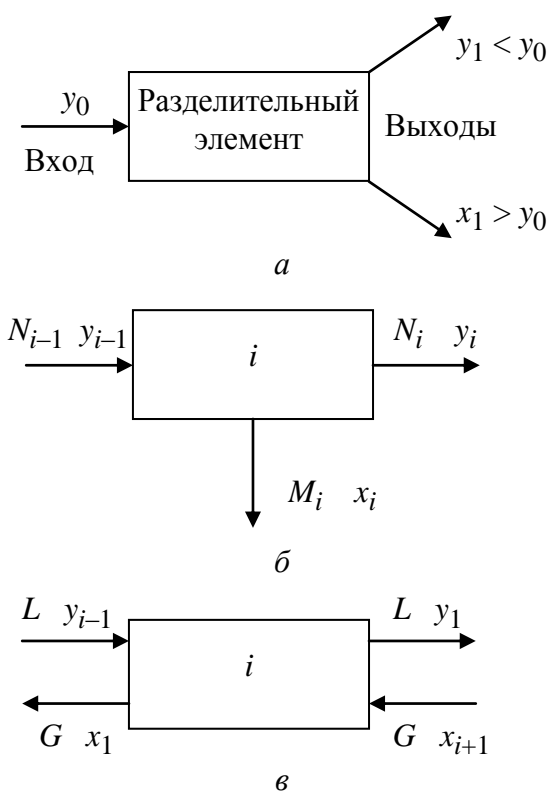


Рис. 2.1. Разделительный элемент:
а – общая схема; б – элемент 1-го рода;
в – элемент 2-го рода

лительных элементов, питающихся веществом одного и того же состава и выдающих продукт одного и того же состава, называется *ступенью технологической схемы*. Различают разделительные элементы первого и второго рода, схематично представленные на рис. 2.1, б и в соответственно.

Разделительный элемент первого рода (рис. 2.1, б) используется для реализации необратимых разделительных процессов в однофазных системах. На вход разделительного элемента с номером i подается питающий поток вещества N_{i-1} (в молях в секунду) с содержанием микропримеси y_{i-1} (в молярных долях), а разделительный элемент покидают 2 потока – обогащенный микропримесью M_i с содержанием x_i и обедненный микропримесью полезный поток N_i с содержанием y_i , причем $y_i < x_i$. Для наших целей – глубокой очистки вещества – условимся именовать обедненную фракцию «отбор», а обогащенную микропримесью – «отвал».

Наряду с содержанием в молярных долях удобно использовать безразмерные относительные значения содержания микропримеси (т. е. приведенные к содержанию основного вещества):

$$Y_i = \frac{y_i}{1 - y_i}, \quad X_i = \frac{x_i}{1 - x_i},$$

где Y_i – относительное содержание примеси в обедненной фракции вещества после разделения на i -м элементе, а X_i – соответствующее относительное содержание в обогащенной фракции.

В качестве параметров разделительного элемента используются:

- коэффициент распределения

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.1)$$

как отношение содержания примеси в двух разделяемых потоках;

- коэффициент разделения или полный коэффициент разделения

$$\alpha = \frac{Y_i}{X_i}, \quad (2.2)$$

характеризующий отношение относительного содержания микропримеси в двух потоках на выходе разделительного элемента, причем очевидно, что α всегда меньше единицы;

- степень разделения или коэффициент разделения в отборе

$$\beta = \frac{Y_i}{Y_{i-1}}, \quad (2.3)$$

характеризующий отношение концентраций микропримеси в полезных потоках на выходе и входе разделительного элемента;

– степень деления потоков или сред

$$\gamma = \frac{N_i}{N_{i-1}}; \quad (2.4)$$

– степень извлечения (термин, чаще всего используемый для процессов обогащения)

$$\delta = \frac{N_i y_i}{N_{i-1} y_{i-1}}. \quad (2.5)$$

Для представленного разделительного элемента можно составить баланс по веществу потоков:

$$N_{i-1} = N_i + M_i \quad (2.6)$$

и по количеству микропримеси:

$$N_{i-1} y_{i-1} = N_i y_i + M_i x_i. \quad (2.7)$$

Из (2.3)–(2.6) можно выразить степень деления потоков:

$$\gamma = \frac{x_i - y_{i-1}}{x_i - y_i}$$

и окончательно, используя (2.2), (2.3) и (2.7), связать основные параметры разделительного элемента:

$$1 - \beta = \frac{(1 - \alpha)(1 - \gamma)}{1 - (1 - y_i)(1 - \alpha)}. \quad (2.8)$$

Из (2.8), в частности, следует, что при $\gamma \approx 1$ разделение отсутствует, т. е. $\beta \approx 1$, а при $\gamma \rightarrow 0$ $\beta \approx \alpha$ (максимальная степень разделения в разделительном элементе).

Разделительный элемент 2-го рода (рис. 2.1, в) используется при разделении вещества физико-химическими методами в двухфазных системах (газ–жидкость, жидкость–жидкость и т. д.). Через разделительный элемент второго рода проходят 2 встречных потока (например, L – поток жидкости и G – поток газа) с различным содержанием примеси. В разделительном элементе в результате фазового или химического обмена происходит перераспределение микропримеси между двумя движущимися противотоком фазами, при этом одна из фаз обогащается, а вторая обедняется примесью, но потоки рабочего вещества L и G остаются одинаковыми. Важная особенность разделительного элемента 2-го рода – обратимость процессов, лежащих в основе его работы.

Для разделительного элемента 2-го рода можно также записать $\alpha_i = \frac{Y_i}{X_i}$,

но в этом выражении, в отличие от разделительного элемента 1-го рода (см. (2.2)), Y_i и X_i – концентрации примеси в потоках двух фаз, находящихся в состоянии фазового равновесия и покидающих разделительный элемент.

Уравнение материального баланса разделительного элемента 2-го рода записывается следующим образом:

$$L(y_i - y_{i-1}) = G(x_{i+1} - x_i),$$

где L и G – потоки, относящиеся к разным фазам (!), как и концентрации микропримеси (y и x соответственно).

Если разделительный элемент 2-го рода с индексом i производит поток B продукта с некоторой концентрацией примеси y_B , для него можно записать:

$$L_{i-1} - G_i = B,$$

$$L_{i-1}y_{i-1} - G_ix_i = By_B.$$

Для разделительного элемента 2-го рода вводят дополнительный параметр – мольное отношение потоков $\lambda = \frac{G}{L}$, так как в этом случае условие равенства потоков не выполняется.

2.4. Понятие о каскаде

Эффект разделения (очистки, обогащения) в разделительном элементе как правило мал. Для получения высокочистого вещества процесс разделения должен быть многократно повторен, поэтому разделительные элементы (или ступени) последовательно соединяют в каскад. На рис. 2.2, *a* представлен простой каскад из трех последовательно соединенных ступеней технологической схемы (разделительных элементов 1-го рода). Отбор каждого предыдущего элемента является питанием последующего, повторное использование отвалов не предусмотрено, т. е. на каждой ступени обогащенный примесью раствор M с содержанием микропримеси x ($x > y$) выводится из каскада. Такой метод очистки называется методом сокращения остатка.

Подаваемый на вход каскада поток N_0 , потоки отбора N_n и отвалов $M_1 \dots M_n$, а также содержания $y_0, y_n, x_1 \dots x_n$ называются внешними параметрами каскада.

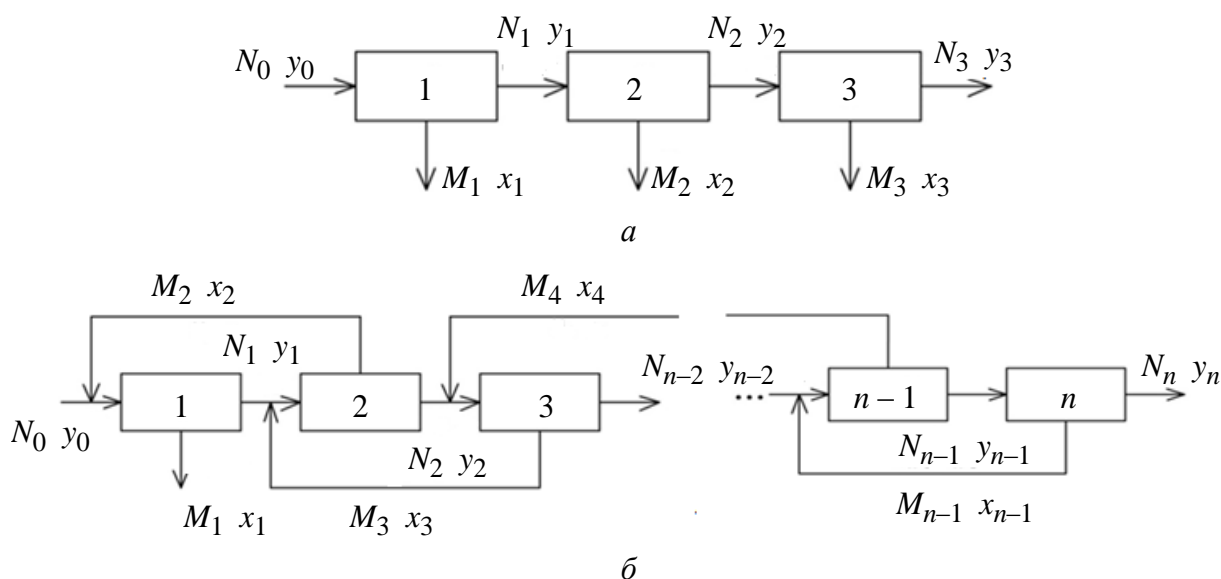


Рис. 2.2. Каскад из разделительных элементов 1-го рода:

a – схема сокращения остатка; *б* – схема с возвратом обогащенных фракций

Отметим, что для такого каскада необходимы затраты энергии на каждой ступени процесса разделения, а количество целевого продукта по мере продвижения от ступени к ступени будет уменьшаться.

Схема, представленная на рис. 2.2, *a*, неэффективна и может быть дополнена возвратом обогащенных фракций на предыдущие ступени технологической схемы (рис. 2.2, *б*). Отметим, что именно такие каскады обычно используются на разделительных заводах. Метод очистки называется методом с возвратом обогащенной фракции. Как видно из рисунка, обедненный приместью поток по-прежнему поступает на следующий разделительный элемент, а вот обогащенный повторно используется на одном из предыдущих разделительных элементов.

На концах каскада отбирают высокочистый продукт (поток N_n с содержанием y_n) и отвал с повышенным содержанием примеси (поток M_1 с содержанием x_1).

Каскад на рис. 2.2, *б* является оптимальным, если работа, совершаемая при разделении смеси на ступени технологической схемы, не теряется при соединении прямого и возвратного потоков (например, N_1 и M_3 на рис. 2.2, *б*).

В идеальном каскаде на любой ступени степень очистки вещества одна и та же, кроме того, выполняется условие $\alpha = \beta^2$.

Очевидно, что в этом случае для любого $i > 1$:

$$X_i = \frac{Y_i}{\alpha} = \frac{Y_{i-2}\beta^2}{\alpha} = Y_{i-2},$$

т. е. содержание примеси в обогащенной фракции, полученной на технологической ступени с номером i , совпадает с содержанием примеси в обедненной фракции на выходе со ступени $i - 2$ (энтропия и работа смешения этих потоков равны нулю).

Очевидно, что суммарная степень очистки для каскада (рис. 2.2, а, б) из n ступеней

$$\beta_n = \frac{Y_n}{Y_0} = \frac{Y_n}{Y_{n-1}} \frac{Y_{n-1}}{Y_{n-2}} \frac{Y_{n-2}}{Y_{n-3}} \dots \frac{Y_1}{Y_0} = \alpha^{n/2},$$

откуда следует, что для достижения требуемой степени очистки β_n необходимо использование n ступеней разделительных элементов каскада, причем

$$n = 2 \log_n (\beta_n).$$

Для суммарной степени извлечения каскада (см. (2.5)):

$$\delta_n = \frac{N_n y_n}{N_{n-1} y_{n-1}} = \frac{N_{n-1} y_{n-1}}{N_{n-2} y_{n-2}} \dots \frac{N_1 y_1}{N_0 y_0} = \delta_i^n.$$

Условия материального баланса для каскада с возвратом обогащенной фракции (рис. 2.2, б) по потокам и содержание микропримеси могут быть записаны следующим образом:

$$N_0 = M_1 + N_n; \quad N_0 y_0 = M_1 x_1 + N_n y_n,$$

т. е. на вход каскада подают питание – поток N_0 с содержанием примеси y_0 , а на концах каскада собирают чистую фракцию (поток N_n с содержанием примеси y_n) и отвал (обогащенный примесью поток M_1 с содержанием примеси x_1).

Структурная схема каскада из соединенных последовательно разделительных элементов 2-го рода представлена на рис. 2.3. Такие разделительные элементы используются как для очистки, так и для обогащения и могут быть смонтированы в едином корпусе, образуя разделительную колонну (как правило, расположенную вертикально). Питание колонны обычно осуществляется в ее средней части (точка F, содержание примеси y_F). На концах колонны установлены аппараты, которые предназначены для перевода разделяемой смеси из одной фазы в другую и создания в колонне противотока, например жидкой (L) и газообразной (G) фаз. Эти аппараты называются узлами обращения потоков (УОП). Часть колонны, в которой содержание примеси выше, чем в исходной смеси ($y_i > y_F$), называется концентрирующей частью каскада или колонны, а часть колонны, где $y_i < y_F$, – исчерпывающей частью.

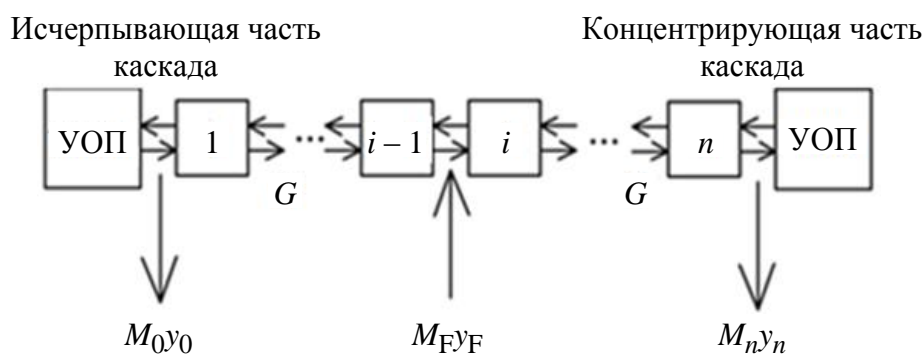


Рис. 2.3. Каскад из разделительных элементов 2-го рода

Отметим, что в однофазных разделительных системах эффект разделения достигается за счет подвода энергии к каждому разделительному элементу. В двухфазных разделительных системах подвод энергии необходим только для перевода смеси из одного состояния в другое (из жидкого в газообразное и обратно), сам процесс разделения идет без совершения внешней работы.

Отбор продуктов осуществляют вблизи узлов обращения потоков (потоки и содержание примеси в них M_0 , y_0 и M_n , y_n соответственно). Затраты энергии в каскаде происходят также только на краях каскада, в узлах обращения потоков.

В стационарном режиме работы каскада в общем случае выполняются условия материального баланса для потоков и количества микропримеси:

$$M_F = M_0 + M_n; \quad M_F y_F = M_0 y_0 + M_n y_n.$$

Потоки L и G остаются постоянными на всем протяжении от узла обращения потока (любого) до точки ввода питания, т. е. каждая из двух частей каскада характеризуется своим мольным отношением потоков ($\lambda_{\text{и}}$ – для исчерпывающей и $\lambda_{\text{к}}$ – для концентрирующей частей).

3. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ

3.1. Сорбционные процессы

3.1.1. Адсорбция

Важнейшей характеристикой адсорбционной системы является изотерма адсорбции, выражающая связь между концентрацией вещества в растворе и его количеством, поглощенным единицей поверхности адсорбента при постоянной температуре. Модель изотермы адсорбции, предложенная И. Ленгмюром, основывается на следующих допущениях:

- поверхность является однородной;
- отсутствует взаимодействие адсорбированных молекул;
- адсорбция происходит лишь на свободных участках поверхности.

В общем виде уравнение адсорбции в рамках модели Ленгмюра описывается следующим образом:

$$\alpha = \alpha_m \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (3.1)$$

где α – значение адсорбции; α_m – емкость монослоя; K – константа Ленгмюра; p – давление газа-адсорбата. Под значением адсорбции в данном случае понимается количественная характеристика процесса адсорбции, определяемая

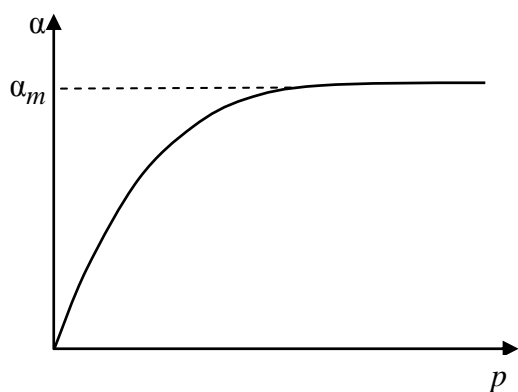


Рис. 3.1. Изотерма адсорбции Ленгмюра

как количество газа-адсорбата (объем V в миллилитрах или масса m в граммах), поглощенного единицей массы адсорбента. Емкость монослоя – максимальное количество газа-адсорбата, которое может разместиться в мономолекулярном адсорбционном слое на поверхности единицы массы адсорбента. Зависимость, отвечающая выражению (3.1), представлена на рис. 3.1.

Как видно из графика, при малых давлениях адсорбата значение адсорбции пропорционально давлению газа (или концентрации адсорбата в растворе). При высоких давлениях, по мере заполнения мест для адсорбции, рост значения адсорбции практически прекращается. Образование мономолекулярного слоя завершается при бесконечно высоком давлении.

Форма изотермы адсорбции экспериментально подтверждается для хемосорбции на однородных поверхностях. Для физической адсорбции при

больших заполнениях экспериментальные изотермы не испытывают насыщения, наблюдается дальнейший рост значения адсорбции. Поэтому чаще используется полимолекулярная модель адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ), предложенная этими тремя учеными в 1938 г. Модель БЭТ предполагает следующие допущения:

- адсорбция является полимолекулярной;
- поверхность носит однородный характер;
- взаимодействия адсорбированных молекул вдоль поверхности отсутствуют.

Теория БЭТ развивает и дополняет мономолекулярную теорию Ленгмюра. Молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате взаимодействия «адсорбент – адсорбат». Каждая адсорбированная молекула является центром адсорбции второго и последующих адсорбционных слоев, которые начинают образовываться при незавершенном мономолекулярном слое. Присоединение молекул второго и последующих слоев рассматривается как конденсация паров.

Выражение для полимолекулярной адсорбции БЭТ записывается в виде

$$\alpha = \frac{\alpha_m \frac{Cp}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + \frac{p}{p_0(C-1)}\right]}, \quad (3.2)$$

где α – значение адсорбции; α_m – емкость монослоя; C – универсальная энергетическая константа; p – давление газа-адсорбата; p_0 – давление насыщенного пара. Константа C зависит от значений теплоты – адсорбции в монослое и конденсации паров, а также от рабочей температуры. Выражению (3.2) соответствует график, представленный на рис. 3.2.

Адсорбция является экзотермическим процессом, т. е. всегда сопровождается выделением теплоты (теплоты адсорбции). Для сопоставления значений теплоты адсорбции, полученных для различных адсорбентов, значение теплоты обычно приводят к единице количества адсорбента (в молях или граммах). При хемосорбции теплота адсорбции сопоставима с тепловым эффектом химической реакции и

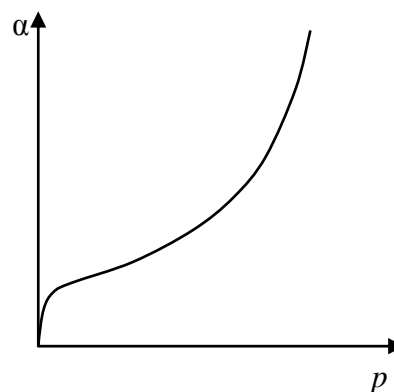


Рис. 3.2. Изотерма адсорбции БЭТ

составляет 40...400 кДж/моль, при физической адсорбции – существенно ниже – 4...80 кДж/моль.

Важно! Физическая адсорбция является обратимым процессом, что позволяет производить рекуперацию *и повторно использовать адсорбенты*.

Важно! Адсорбция – избирательный процесс, на поверхности адсорбента поглощаются только те вещества, которые *понижают свободную энергию поверхностного слоя*.

Рассмотрим важнейшие сорбенты.

Силикагель – высушенный гель кремниевой кислоты $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, твердый гидрофильный гетерополярный сорбент.

Силикагель обычно получают взаимодействием силиката натрия с серной или соляной кислотой. Процесс включает образование золя, созревание геля, промывку и сушку.

Площадь поверхности примерно 800 м²/г. Активные центры (SiOH) взаимодействуют с полярными растворенными веществами за счет образования водородных связей. Повторная активация центров (восстановление использованного геля) может быть проведена нагревом до 150...200 °С.

Силикагель является эффективным осушителем, удаляет влагу из воздуха, водорода, кислорода, азота, хлора и других промышленных газов, применяется как осушитель при консервации промышленного оборудования.

Силикагель хорошо сорбирует пары многих органических веществ, таких, как бензин, бензол, ацетон и т. д.; применяется для удаления серы и смолистых веществ из нефти; используется в промышленной технологии кремния и германия для очистки неполярных SiCl_4 и GeCl_4 от хлоридов металлов.

При добавлении солей кобальта силикагель является индикатором влажности, так как меняет цвет при насыщении геля водой (с синего на розовый).

Алюмогель – активный оксид алюминия, высушенный гель гидроксида алюминия с развитой системой пор (удельная поверхность 150...220 м²/г). Он обладает высокой способностью поглощать влагу, превосходя силикагель; применяется для осушки промышленных газов, очистки масел от кислот и осушения бензина; необратимо сорбирует углекислый газ и сероводород; регенерируется без потери поглотительной способности при снижении давления (безнагревная регенерация) или при нагреве до 160...220 °С (термическая регенерация).

Активированный уголь – пористое вещество, получаемое из продуктов органического происхождения (из древесного или каменного угля, нефтяного

кокса, скорлупы орехов или косточек). По виду исходного сырья активированный уголь подразделяется на большое число марок, различающихся размером пор, химическим и гранулометрическим составом; имеет площадь поверхности 500...1500 м²/г; используется для удаления из растворов нежелательных растворенных веществ, поглощения газов; применяется в процессах производства спирта (очистка от сивушных масел), сахара, для очистки питьевой воды и обеззараживания сточных вод, в медицине для лечения токсикоза, в ряде химических производств – для удаления из воздуха паров бензина или бензола. Активированный уголь – основной элемент фильтров-поглотителей любого противогаса. Как правило, активированный уголь не регенерируется, он эксплуатируется как сорбирующий агент разового действия и после истощения заменяется новым. Тем не менее, существуют технологии регенерации активированного угля водяным паром, нагретым до 700 °С, которые используются в промышленности.

Цеолиты – группа минералов, по составу – водные алюмосиликаты кальция и натрия подкласса каркасных силикатов, кристаллическая структура которых образована тетраэдрами [SiO₄]^{4–} и [AlO₄]^{5–}, объединенными в единый трехмерный каркас. Каркас пронизан каналами, в которых находятся молекулы воды и катионы металлов. Существуют как природные цеолиты, так и полученные искусственным путем. Фиксированные размеры пор во внутренних полостях каркаса (от 1 до 3 Å)* придают цеолитам свойства молекулярных сит. После удаления из полостей молекул воды цеолиты приобретают сорбционные свойства.

Цеолиты являются уникальным адсорбентом для паров воды, они позволяют производить осушку при температуре 100 °С, а также при комнатной температуре, но пониженных давлениях (с высокой скоростью и адсорбционной емкостью). Цеолиты широко используются для осушки воздуха, осушки газов и жидкостей (например, трансформаторного масла) в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. В качестве дополнительного преимущества цеолитов следует указать на высокую адсорбционную способность некоторых видов цеолитов по отношению к сероводороду, углекислому газу и аммиаку.

Регенерация цеолитов проводится в более жестких условиях: нагревом до 340...400 °С (иногда до 900 °С) в потоке сухого инертного газа или азота.

* 1 Å = 10^{–10} м.

3.1.2. Ионный обмен

Ионным обменом называется обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Обычно такой обмен протекает между твердым веществом (ионитом) и раствором (электролитом). Ионит, обменивающийся с электролитом положительными ионами (катионами K^+), именуют катионитом, отрицательными (анионами A^-) – анионитом. Существуют так называемые амфотерные иониты (полиамфолиты), которые способны одновременно осуществлять катионный и анионный обмены. Также следует отметить селективные иониты, которые содержат специально подобранные ионогенные группы, имеющие высокое сродство к какому-то одному иону или группе ионов. Такие иониты могут использоваться для очистки растворов от определенных ионов.

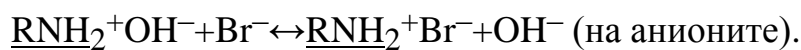
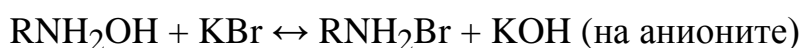
Ионный обмен имеет сходство с адсорбцией, так как в обоих случаях твердое тело поглощает вещество из раствора. Различие состоит в том, что ионит взамен поглощенных ионов отдает в раствор эквивалентное количество ионов того же знака (так называемых *противоионов*).

Важно! Обмен ионами происходит в строго эквивалентных количествах, в результате чего *электронейтральности электролита и ионита не нарушаются*.

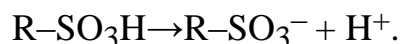
Строение ионита. Каждый ионит (ионообменная смола) имеет каркас (так называемую матрицу), на котором за счет ковалентных связей закреплены активные группы, несущие заряд, – так называемые *фиксированные ионы*. Каркас с активными группами обладает определенным зарядом, он компенсируется зарядом ионов противоположного знака – *противоионов*, которые связываются с фиксированными ионами за счет электростатического взаимодействия, подвижны внутри каркаса и могут быть замещены из электролита другими ионами того же знака. Фиксированные ионы с противоионами образуют так называемую *ионогенную группу*. Упрощенно структуры катионита и анионита представлены на рис. 3.3 (на рис. 3.3, *а* катионит с фиксированными анионами A^- , противоионами K^+ , на рис. 3.3, *б* – анионит с фиксированными катионами K^+ , противоионами A^-).

Катиониты содержат фиксированные анионы и подвижные катионы, для них характерны кислотные свойства. Так, формула катионита $R-COO-H^+$ означает, что на каркасе R закреплен неподвижный анион COO^- с H^+ противоионами. Катиониты классифицируют как по виду противоионов (H^- , Na^- ,

a – катионит; b – анионит; c – промышленный катионит КУ-1

$$\text{RSO}_2\text{H} + \text{NaCl} \leftrightarrow \text{RSO}_2\text{Na} + \text{HCl} \text{ (на катионите)}$$


Структура промышленного катионита КУ-1 приведена на рис. 3.3, в. Катионит КУ-1 имеет сетчатую структуру и представляет собой продукт конденсации фенола и формальдегида, в который сульфированием введены сульфогруппы SO_3H . Сульфогруппы в водном растворе диссоциируют:



Отрицательные ионы SO_3^- закреплены на каркасе и остаются неподвижными, подвижные противоионы водорода H^+ образуют диффузную оболочку у поверхности полимера и могут обмениваться на положительные ионы, имеющиеся в растворе.

При помещении ионита, содержащего *противоионы* С, в электролит, содержащий противоионы D, начинается перемещение противоионов С в электролит, а противоионов D – в ионит. Кроме того, в ионит проникает относительно небольшое количество ионов Е того же знака, что и каркас. Такие ионы называются *коионами*. Через некоторое время устанавливается равновесие, характеризующееся некоторым количественным отношением ионов С, D и Е на каркасе ионита, – *ионно-обменное равновесие*.

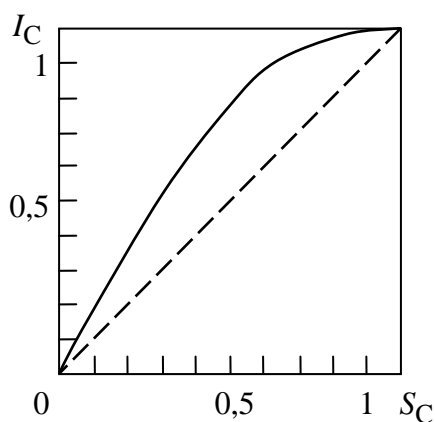


Рис. 3.4. Изотерма ионного обмена

Изотерма ионного обмена, представленная на рис. 3.4, – графическая зависимость между долей противоиона С в ионите (I_C) и его долей в растворе (S_C) при установлении равновесия между двумя конкурирующими противоионами С и D. Для оценки эффективности работы ионита и его селективности вводят коэффициент разделения K :

$$K\left(\frac{\text{C}}{\text{D}}\right) = \frac{I_C/S_C}{I_D/S_D}.$$

Если ионит значительно активнее поглощает ионы С (высокая селективность ионита), то $K(\text{C/D}) \gg 1$. Если ионит неселективен, то $K(\text{C/D}) \approx 1$.

Ионный обмен является диффузионно-лимитированным процессом. Его скорость определяется или взаимодиффузией противоионов С и D через слой раствора, примыкающий к зерну ионита (пленочная диффузия), или взаимной диффузией тех же противоионов к месту расположения фиксированных ионов внутри зерна (гелевая диффузия).

Основная технологическая характеристика ионита – его *обменная емкость*, т. е. содержание противоионов, отнесенное к единице массы или объема

ионита. Емкость ионита зависит от концентрации раствора, pH раствора и типа обменивающихся ионов. Емкость также может зависеть от размера зерна ионита и размеров противоионов. В частности, если ионит мелкопористый, противоионы могут быть не в состоянии проникнуть внутрь ионита. В этом случае активными оказываются только группы, расположенные на поверхности. С уменьшением размера зерен поверхность ионита увеличивается и емкость возрастает.

Кроме обменной емкости к технологическим характеристикам ионитов относят: насыпной вес, набухаемость, химическую стойкость к различным реагентам, размеры зерен, влажность, термостойкость и механическую прочность.

Тип фиксированных ионов играет важную роль в ионном обмене, так как определяет возможность проведения процесса при различных значениях pH раствора. Например, ионы $-\text{SO}_3^-$ и $\equiv \text{N}^+$ диссоциированы при всех условиях и позволяют проводить ионный обмен при любых pH раствора. Такие иониты называются, соответственно, сильнокислотными и сильноосновными. Ионы $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ диссоциируют только в щелочных и кислых растворах соответственно. Иониты с такими ионами называют слабокислотными и слабоосновными соответственно.

Регенерация ионитов. Реакции на поверхности ионита приводят к его истощению (снижению сорбционной способности). В то же время эти реакции являются обратимыми. Существует возможность восстановления первоначальной сорбционной способности ионита с целью его многократного использования – так называемая регенерация, которую можно рассматривать как сдвиг равновесия реакции в сторону, противоположную сорбции. Для этого отработанный катионит обычно промывают раствором, содержащим H^+ -ионы (т. е. кислотой), а отработанный анионит – щелочным раствором (OH^- -ионы). Эффективность и продолжительность процесса регенерации будут различны для слабо- и сильнодиссоциированных ионитов, так как для сдвига равновесия сильнодиссоциированные иониты требуют большого избытка регенерирующей кислоты или щелочи. Степенью регенерации называют отношение восстановленной обменной емкости к первоначальной емкости ионита.

Применение ионитов. В зависимости от назначения иониты делятся на 3 основные группы: нерастворимые иониты (сорбенты), ионообменные мембраны и растворимые полиэлектролиты (*коагулянты, флокулянты* и т. д.). Получение деионизованной или деминерализованной (обессоленной) воды для

технологии и бытовых нужд – одна из наиболее важных областей применения ионитов (рис. 3.5). Ионитовые фильтры используют, в частности, для опреснения природной воды с высоким содержанием соли и удаления токсичных примесей из сточных вод. В гидрометаллургии (извлечение металлов из водных растворов их солей) иониты используют в процессах обогащения и извлечения редких и благородных металлов (золота, платины, серебра, урана и т. д.).

Синтетические ионообменные мембраны с успехом используются в различных процессах разделения, в электродиализе и мембранном электролизе.



Рис. 3.5. Промышленная установка получения деминерализованной воды

Получение ионитов. Кроме указанной ранее классификации ионитов по природе и силе ионизации ионогенных групп иониты подразделяются по материалу матрицы – на органические и неорганические. Последние бывают синтетические или природного происхождения.

Природные неорганические иониты – это ряд минералов, обладающих ионно-обменными свойствами, например глины или цеолиты. Химическая стойкость таких материалов невелика, обменная емкость ниже, чем у синтетических ионитов, но доступность и низкая стоимость позволяют использовать их, в частности, для водоподготовки и снижения жесткости воды.

Синтетические неорганические иониты получают обычно модификацией природных материалов, прививкой новых функциональных групп для улучшения ряда свойств, например селективности ионита. Неорганические иониты характеризуются высокой температурной и радиационной стойкостью.

Органические иониты получают только искусственным путем, они проявляют превосходную химическую стабильность при работе в кислотах и щелочах, по скорости ионного обмена превосходят неорганические и применяются наиболее широко.

Большую часть синтетических ионитов в промышленности получают методом полимеризации или поликонденсации мономерных соединений, содержащих в своем составе ионогенные группы. Такие иониты обычно синтезируют методом суспензионной гранульной полимеризации – в виде сферических гранул, поскольку в этом случае обеспечивается наименьшее сопротивление потоку жидкости в ионообменных колоннах.

Марки ионитов. В России иониты обозначают следующим образом: КУ – катиониты универсальные (сильнокислотные), КБ – катиониты буферные (слабокислотные), АВ – аниониты высокоосновные (сильноосновные), АН – аниониты низкоосновные (слабоосновные), АНКБ – аниониты низкоосновные, катиониты буферные (амфотерный ионит, содержащий слабоосновные и слабокислотные группы) и т. д. Цифра, следующая за буквенным кодом, означает порядковый номер разработанной версии. Так, например, катионит универсальный КУ-2 имеет статическую обменную емкость 4,9...5,1 мг·экв/г, формулу $R-SO_3^-H^+$, исходным сырьем для его получения служит стирол или дивинилбензол. КБ-4 – катионит буферный, обменная емкость примерно 8,5...9,5 мг·экв/г, формула $R-COO-H^+$, исходное сырье – метилметакрилат. АН-15 – слабоосновной полимеризационный анионит, обменная емкость 5,5 мг·экв/г, формула $R-NH_2 (-H^+)$, исходное сырье – стирол, дивинилбензол.

3.1.3. Хроматография

Хроматография – динамический сорбционный метод разделения и анализа смесей веществ, при котором разделяемые компоненты распределяются между двумя фазами – неподвижным слоем поглотителя (сорбент – твердая фаза или жидкость на твердом инертном носителе) и подвижным потоком жидкого раствора или газовой смеси, проходящим через поглотитель (элюент).

Принцип действия. Пустую колонку заполняют материалом неподвижной фазы и элюентом. Смесь разделяемых веществ (А, В и С) вводят в колонку в виде узкой зоны, которую потоком элюента приводят в движение (рис. 3.6). По мере движения по колонке в потоке элюента зона размывается вследствие диффузионных процессов. Кроме того, в колонке в результате большого количества элементарных актов адсорбции-десорбции разделяемых компонентов на

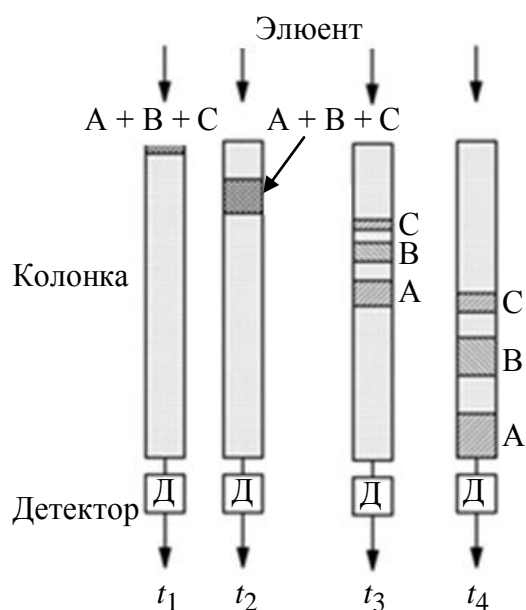


Рис. 3.6. Хроматографический метод исследования

неподвижной фазе происходит разделение зоны на бинарные смеси каждого из компонентов и элюента. В результате разделяемые компоненты выводятся из колонки в разные моменты времени.

Для обнаружения в потоке элюата на выходе колонки разделяемых компонентов используют детекторы, анализирующие наличие вещества по определенному физико-химическому свойству (на рисунке обозначен буквой Д). Детекторы бывают интегральные и дифференциальные. *Интегральный* детектор регистрирует изменение во времени суммарного количества

выходящих компонентов, и хроматограмма представляет собой ряд ступеней. *Дифференциальные* детекторы формируют сигнал, пропорциональный мгновенному изменению какого-либо свойства потока. Хроматограмма представляет собой ряд пиков, причем количество каждого компонента пропорционально площади соответствующего пика. Значения объема и времени выхода каждого разделяемого компонента могут быть установлены при калибровке.

Важно! В отличие от других методов, основанных на распределении компонентов между фазами, хроматография – это *динамический метод*, обеспечивающий многократность актов адсорбции-десорбции разделяемых компонентов в потоке, что обеспечивает большую эффективность хроматографии по сравнению со статическими сорбционными методами.

Классификация видов хроматографии. Хроматографические методы можно разделить по агрегатному состоянию неподвижной фазы и элюента.

Газовая хроматография – разновидность хроматографии, в которой элюентом служит инертный газ, протекающий через неподвижную фазу с большой удельной поверхностью. В качестве элюента используют водород, азот, гелий, аргон и др. газы, в качестве неподвижной фазы – твердый носитель, например силикагель, алюмогель, активированный уголь (так называемая *газоадсорбционная хроматография*) или жидкость на поверхности инертного носителя (соответственно, *газожидкостная хроматография*).

Соответственно, *жидкостная хроматография* – это разновидность метода, в котором подвижной фазой выступает жидкость. Различают жидкост-

но-адсорбционную (неподвижная фаза – твердое тело) и жидкостно-распределительную (неподвижная фаза – жидкий поглотитель на твердом носителе) хроматографию.

Хроматографические методы можно разделить по способу перемещения разделяемых компонентов (сорбатов) вдоль слоя неподвижной фазы (сорбента).

Фронтальный метод (рис. 3.7) является старейшим и самым простым по методике способом хроматографического исследования. В колонку непрерывно подают раствор разделяемых компонентов (допустим, А, В и С), обладающих различной степенью сорбируемости. Вследствие меньшей сорбируемости один из компонентов (пусть это будет А) первым выйдет из колонки, затем смесь А и В и т. д. С помощью этого метода можно выделить только один, наименее сорбируемый компонент. Метод применяется редко, например для очистки раствора от примесей, если они сорбируются значительно лучше, чем основной компонент.

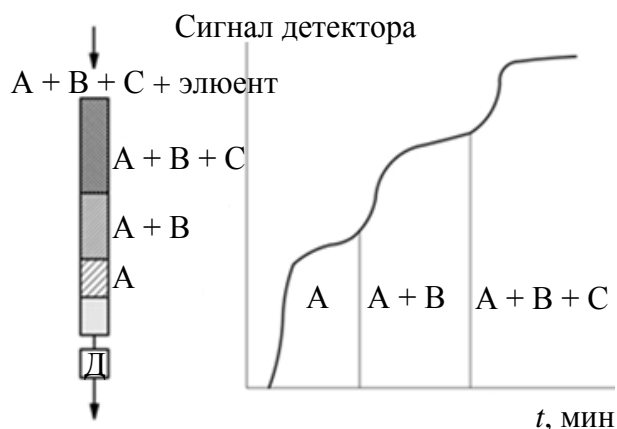


Рис. 3.7. Фронтальный метод

Проявительный метод (элюентный, промывания). Пробу разделяемой смеси (А, В и С) вводят порцией на входе колонки на слой сорбента, после чего колонку промывают потоком элюента (рис. 3.8). Элюент (или иначе – проявитель) сорбируется значительно слабее всех компонентов смеси. По мере движения по колонке раствор элюента опережает компоненты разделяемой смеси, однако за счет поступления в колонку все новых порций проявителя сорбционное равновесие непрерывно смещается и элюент все-таки замещает компоненты разделяемой смеси в верхних частях колонки.

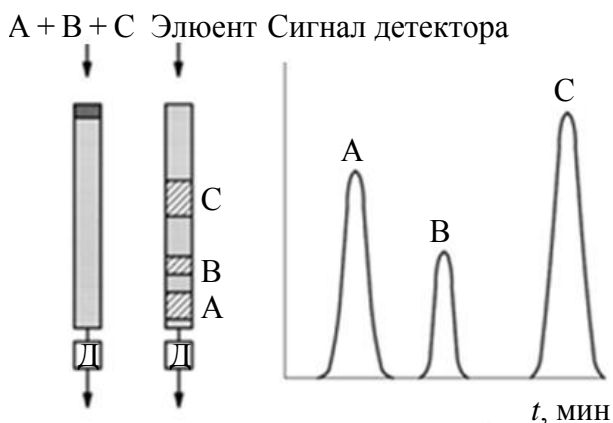


Рис. 3.8. Проявительный метод

Поток элюента заставляет пробу перемещаться вдоль колонки, причем компоненты будут разделяться на зоны, в зависимости от их сорбируемости: хорошо сорбирующееся вещество С занимает верхнюю часть колонки, плохо сорбирующиеся вещества А и В смещены в нижнюю часть. Проявительный

метод дает возможность разделять сложные многокомпонентные смеси и чаще всего используется на практике. Недостатком является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем или газом-носителем.

Вытеснительный метод (рис. 3.9). Для промывки колонки используется элюент (вытеснитель), который адсорбируется сильнее, чем любой из разделяемых компонентов. Вследствие этого происходит вытеснение компонентов

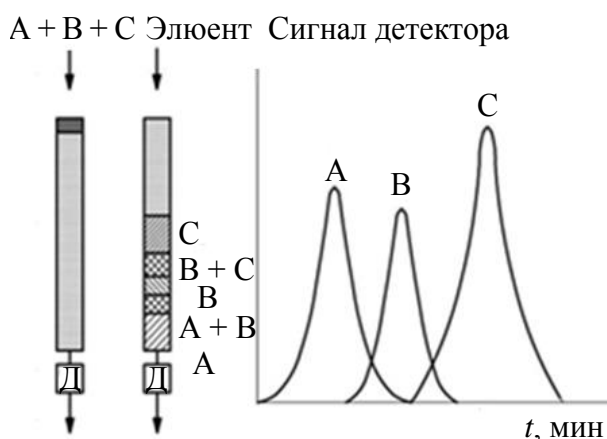


Рис. 3.9. Вытеснительный метод

с сорбента, причем каждый компонент вытесняется с разной скоростью, в зависимости от своей сорбирующей способности, что приводит к возникновению ряда зон. Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается, в отличие от проявительного метода. Недостатком вытеснительного метода является наложение зоны одного вещества на зону

другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя. Вследствие этого невозможно количественное разделение компонентов анализируемой смеси.

Хроматографические методы можно также классифицировать по механизмам разделения:

1) *адсорбционная хроматография* – разделение основано на различии в адсорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом;

2) *распределительная хроматография* – разделение основано на различии в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;

3) *ионообменная хроматография* – разделение основано на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену;

4) *проникающая хроматография* – разделение основано на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например при применении молекулярных сит (цеолитов);

5) *осадочная хроматография* – разделение основано на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом.

Следует иметь в виду, что очень часто процесс разделения протекает по нескольким параллельным механизмам.

Наконец, хроматографические методы можно разделить по цели проведения:

- 1) *аналитическая хроматография* – применяется для определения качественного и количественного составов анализируемых веществ;
- 2) *препаративная хроматография* – проводится с целью выделения индивидуальных соединений из смеси в чистом виде;
- 3) *промышленная хроматография* – используется для получения чистых веществ в промышленности в значительных количествах.

3.2. Жидкостная экстракция

Под жидкостной экстракцией понимают процесс перевода компонента раствора (экстрагируемое вещество) из одной жидкой фазы в другую жидкую фазу, содержащую избирательный растворитель (экстрагент). Переход экстрагируемого вещества из одного растворителя в другой происходит в результате разности концентраций и различной растворимости экстрагируемого вещества в двух используемых растворителях.

Жидкостная экстракция используется для извлечения и концентрирования растворенных веществ в ряде областей промышленности, таких, как фармацевтика, нефтепереработка, атомная энергетика и полупроводниковое материаловедение; характеризуется универсальностью (разработаны методы экстракции для всех элементов и основных классов соединений), простотой и низкими рабочими температурами процесса.

В качестве жидкости, из которой осуществляют экстракцию (исчерпываемой фазы), чаще всего используют водные растворы, в качестве жидкости, в которую осуществляется переход целевого компонента (извлекающей фазы), – жидкости органического происхождения. Важно, что указанные две жидкости практически не смешиваются друг с другом. Две контактирующие жидкие фазы и компонент, экстрагируемый из исчерпываемой фазы, образуют экстракционную систему.

Извлекающая фаза обычно представляет собой раствор экстрагента в растворителе, который служит для улучшения физических (например, вязкость) и экстракционных свойств используемой жидкости. Растворитель, как и экстрагент, практически не растворим в исчерпываемой фазе. В свою очередь, в состав жидкости, из которой осуществляют экстракцию, добавляют высаливатель – химическое соединение (обычно соль), имеющее одноименный с экстрагируемым компонентом ион и приводящее вследствие этого к снижению его растворимости в исчерпываемой фазе.

Основными стадиями процесса жидкостной экстракции являются:

- Приведение исчерпываемой жидкости и раствора экстрагента в контакт и их диспергирование (обычно посредством перемешивания).
- Расслоение фаз после отстаивания и их разделение с получением фазы экстракта (извлекающая фаза) и фазы рафината (исчерпываемая фаза).
- Выделение экстрагированного компонента из экстракта и регенерация экстрагента для повторного использования (осуществляется методами разделения – перегонкой, ректификацией, выпариванием, кристаллизацией и т. д. фазы экстракта).

Экстракционная система может быть охарактеризована коэффициентом распределения:

$$K = \frac{y}{x},$$

где y – суммарная аналитическая концентрация экстрагируемого вещества в извлекающей фазе; x – суммарная аналитическая концентрация экстрагируемого вещества в исчерпываемой фазе, а также степенью экстракции – отношением количества экстрагированного вещества к общему начальному количеству этого вещества.

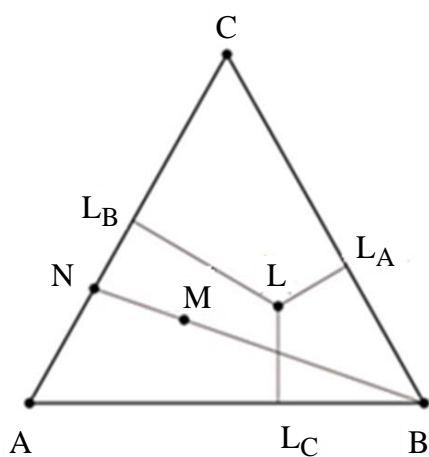


Рис. 3.10. Концентрационный треугольник

Для анализа поведения экстракционной системы наиболее удобно использовать треугольную диаграмму (концентрационный треугольник), представленную на рис. 3.10. В вершинах этой диаграммы расположены точки, отвечающие чистым компонентам системы – A, B и C. Точки, расположенные на сторонах треугольника, соответствуют составам двухкомпонентных растворов, точки внутри треугольника – трехкомпонентным растворам.

Состав в некоторой произвольной точке L внутри концентрационного треугольника определяется длинами нормалей, опущенных из точки L на стороны треугольника. Можно показать, что сумма длин трех построенных нормалей есть величина постоянная для любой точки внутри треугольника и равна высоте треугольника. Если высоту треугольника принять за 100 %, то

$$|LL_A| + |LL_B| + |LL_C| = 100 \%,$$

и состав трехкомпонентного раствора в А, В и С выразится длинами отрезков LL_A , LL_B и LL_C соответственно. Другими словами, длина нормали будет определять содержание компонента, расположенного в противоположащей вершине.

Другое важное свойство треугольной диаграммы: все растворы, составы которых соответствуют точкам, лежащим на секущей, опущенной из любой вершины, характеризуются одинаковым отношением концентраций компонентов, вершины которых лежат по обе стороны от секущей. Например: имеем двухкомпонентный раствор, соответствующий точке N, лежащей на стороне треугольника AC (рис. 3.10). Состав данного раствора характеризуется некоторым отношением концентраций компонентов А и С. Очевидно, что при добавлении к раствору N компонента В отношение А к С не изменится, состав образовавшегося раствора будет соответствовать некоторой точке М, лежащей на секущей BN.

Рассмотрим равновесия, возникающие в экстракционной системе при постоянной температуре, с помощью треугольной диаграммы (рис. 3.11).

Пусть А и В – исчерпываемая и извлекающая фазы соответственно, С – экстрагируемый компонент. Пусть С неограниченно растворим в обеих фазах А и В, в то время как сами фазы А и В образуют растворы только на небольших участках прямой АВ, а именно на отрезках AD и EB. Соответственно, смесь растворителей А и В, имеющая какой-то расчетный состав F, будет распадаться на 2 двухкомпонентных раствора – раствор В в А, соответствующий точке D, и раствор А в В, соответствующий точке E. Относительное количество этих растворов определяется по известному правилу обратного рычага:

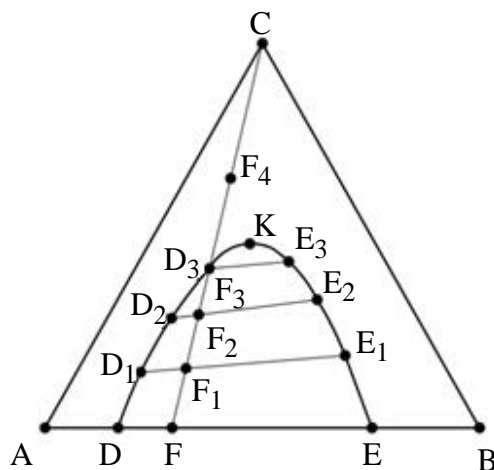


Рис. 3.11. Равновесия в экстракционной системе

Раствор А в В/ Раствор В в А = $|DF| / |FE|$.

При добавлении к смеси А и В (точка F) компонента С образуется тройная смесь состава, отвечающего точке F_1 на диаграмме. Тройная смесь, соответствующая точке F_1 , расслаивается на равновесные фазы с составами D_1 и E_1 , причем их относительное количество также может быть легко определено по диаграмме по правилу обратного рычага. При дальнейшем добавлении

компонента С состав тройной смеси отвечает уже точке F_2 , а сама тройная смесь расслаивается на фазы составов D_2 и E_2 . Наконец, при дальнейшем разбавлении смеси компонентом С в точке F_3 ($F_3 \equiv D_3$) одна из фаз исчезает. При дальнейшем разбавлении (точка F_4 и далее до С) в системе присутствует только одна фаза – тройной раствор, отвечающий составам на отрезке F_3C . Хорды равновесия или коноды D_1E_1 , D_2E_2 , D_3E_3 и т. д. сходятся к некоторой точке К – так называемой критической точке. Соединив кривой точки D, D_1 , D_2 , D_3 , К, E_3 , E_2 , E_1 , Е, получаем бинадальную кривую, разделяющую область двухфазных смесей (под кривой) и однофазных растворов (над кривой).

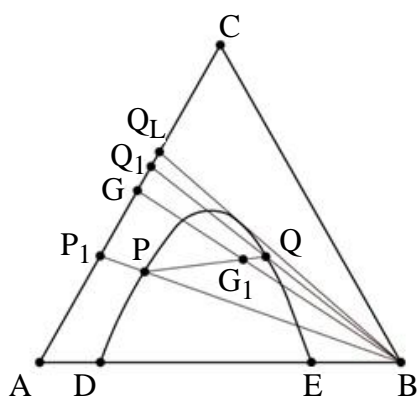


Рис. 3.12. Основные этапы экстракционного разделения

На основе построенной изотермы рассмотрим основные этапы экстракционного разделения (рис. 3.12). Пусть раствор двух жидкостей А и С некоторого состава G необходимо разделить методом жидкостной экстракции.

Добавляя экстрагент В к раствору G, перемещаем точку, отвечающую составу тройной системы, по прямой GB из точки G в точку G_1 . Точка G_1 расположена под бинадальной кривой, смесь, отвечающая этому составу, расслаивается

на 2 тройных раствора, составы которых отвечают концам хорды равновесия PQ, проходящей через точку G_1 . Раствор Q содержит больше растворителя (фаза экстракта), фазу Р с низким содержанием растворителя именуют фазой рафината. Фазы Р и Q после отстаивания разобщают и удаляют из них растворитель (дистилляцией и т. д.). В результате получают рафинат (точка P_1) и экстракт (точка Q_1), свободные от растворителя В.

Из рис. 3.12 видно, что рафинат P_1 по сравнению с исходным раствором G обогащен компонентом А, экстракт Q_1 – напротив, обеднен. При необходимости, проводя дополнительные циклы экстракции фазы рафината P_1 , можно получить рафинат любой степени чистоты, вплоть до чистого компонента А. Для фазы экстракта Q_1 максимальная степень очистки компонента С от А определяется формой бинадальной кривой и соответствует точке Q_L пересечения касательной из точки В к бинадальной кривой с линией АС.

Выбор оптимальных технологических режимов процесса жидкостной экстракции определяется ее лимитирующей стадией. Если скорость экстрак-

ции ограничена диффузией экстрагируемых компонентов из объема к границе раздела истощаемой фазы, то фаза должна быть диспергирована, а температура должна быть по возможности высокой, но не приводящей к деструкции используемых реагентов или к исчезновению области несмешиваемости.

Лимитирующая стадия зависит от режима перемешивания. При достаточно высоких скоростях перемешивания лимитирующей может стать химическая реакция образования экстрагируемых соединений. В этом случае скорость процесса перестает зависеть от скорости перемешивания.

Периодический процесс жидкостной экстракции наиболее распространен в лабораторных условиях, в промышленности он встречается редко вследствие низкой производительности. Примерная схема непрерывного промышленного процесса экстракции представлена на рис. 3.13.

Непосредственно экстракция осуществляется в экстракционной колонне 1, которая имеет форму вертикальной трубы. В нижнюю часть трубы подается легкая жидкость (экстрагент), в верхнюю – тяжелая (исходный водный раствор). Для полноты экстрагирования в колонне создается противоток исходного раствора и экстрагента, причем экстрагент вводится в диспергированном состоянии.

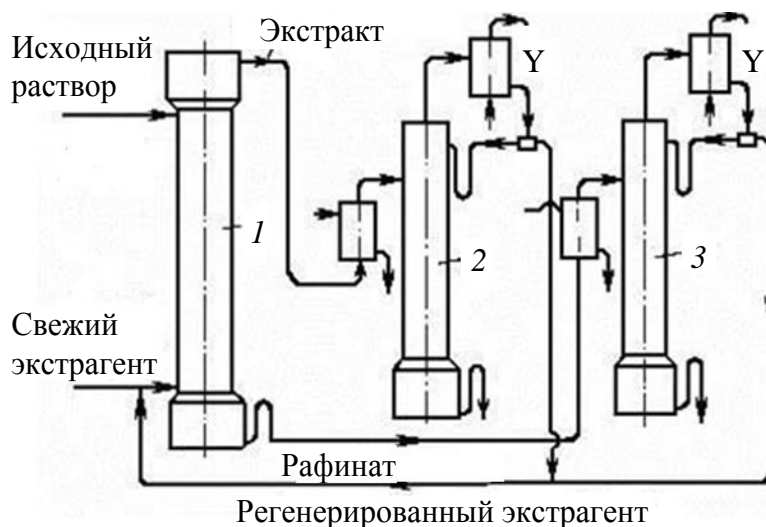


Рис. 3.13. Схема непрерывного промышленного процесса экстракции

Далее экстракт поступает в ректификационную колонну 2, где происходит разделение экстрагента и извлеченных веществ. Очищенный экстрагент вновь возвращается на вход экстракционной колонны и используется повторно. Рафинат очищается от экстрагента в ректификационной колонне 3, далее отгружается потребителю. Для обеспечения полноты экстрагирования может быть использовано несколько последовательно соединенных ступеней экстракции (до 70...100 в случае трудноразделяемых компонентов).

3.3. Процессы, основанные на различии в температурах кипения или сублимации

3.3.1. Разделение сублимацией или испарением

Разделение твердых или жидких смесей сублимацией или испарением, соответственно, основано на различии в упругости паров (летучести паров) основного вещества и содержащихся в нем примесей. При постепенном нагревании смеси или сплава веществ, не образующих химическое соединение, вначале будут испаряться компоненты, которые наиболее легко закипают, т. е. имеют более высокую упругость паров или более низкую температуру кипения (сублимации). Компоненты с низкой упругостью паров остаются в конденсированной фазе.

Общие закономерности перехода «твердая фаза – пар» часто зависят от внешнего давления окружающего газа. Так, например, металлический магний, нагреваемый в вакууме, сублимирует (т. е. переходит непосредственно из твердого в газообразное состояние). При нагреве магния в инертной газовой среде при давлении выше 3 Торр* магний будет плавиться (переход «твердое – жидкое»), а лишь затем испаряться.

Выпаривание – процесс концентрирования растворов частичным испарением растворителя при его кипении. Выпариванию подвергаются главным образом водные растворы малолетучих твердых веществ.

Выпаривание проводят при атмосферном, пониженном или повышенном давлении. Пониженное давление позволяет снизить температуру испарения, что оказывается важным при работе с термически нестойкими агентами. Тепло подводится извне, теплопередача осуществляется через стенку агрегата (так называемый выпарной аппарат или выпарная установка), барботажем пузырьков горячего пара или газа сквозь раствор или распылением раствора в струе газа. Чаще всего для выпаривания используют греющий водяной пар (первичный), а образующийся при выпаривании пар (вторичный) непрерывно удаляют. Движущая сила процесса – разность между температурой внешнего источника тепла и температурой кипения компонента раствора.

Сублимация также широко используется в лабораторной и промышленной практике. Для очистки нелетучего вещества от летучих примесей достаточно осуществить процесс сублимации при нагреве, для очистки летучего вещества от нелетучих примесей (например, очистка йода) необходимо выполнить последовательно процессы сублимации и десублимации.

* Внесистемная единица давления 1 Торр (миллиметр ртутного столба) = 133,322 Па.

В технике широко используется сублимационная (*лиофильная*) сушка, когда растворитель (обычно это вода) удаляется из замороженного раствора посредством сублимации, без образования жидкой фазы. Для этого раствор замораживается, после чего помещается в вакуумную камеру (рис. 3.14).



Рис. 3.14. Промышленные установки для лиофильной сушки в фармацевтике, марка LP500, фирма ilShin, Корея (500 – объем камеры в литрах)

Образующиеся водяные пары непрерывно откачиваются. Лيوфильная сушка позволяет избежать воздействия высоких температур на объект и поэтому широко используется в медицинской, пищевой и химической промышленности (сухая донорская кровь, сыворотки и вакцины, лиофилизация продуктов, сублимированный кофе, системы регенерирования воды).

3.3.2. Дистилляция

Дистилляция (перегонка) – процесс, используемый для разделения жидкой смеси и включающий испарение смеси с последующей конденсацией образующихся паров. Состав финишного продукта будет отличаться от состава исходной жидкой фазы.

В основе метода перегонки лежит различная летучесть составляющих смесь компонентов. Под летучестью чистого вещества в физике обычно понимают способность вещества переходить в газообразное состояние. Количественной характеристикой, позволяющей оценить летучесть компонента смеси, является давление насыщенного пара над чистым веществом компонента.

В общем случае существует связь между давлением насыщенного пара над раствором и составом раствора (*первый закон Рауля*). В соответствии с

этим законом *парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его молярной доле в растворе*, т. е.

$$p_A = p_A^0 x_A, \quad (3.3)$$

где p_A – парциальное давление некоторого компонента А над раствором; p_A^0 – давление паров чистого компонента А; x_A – молярная доля компонента А в растворе.

Для бинарного раствора компонентов А и В (для определенности А считаем растворителем) очевидно

$$p = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B,$$

где p – общее давление пара над раствором.

Так как для бинарного раствора

$$x_A + x_B = 1,$$

то из (3.3) имеем

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = x_B. \quad (3.4)$$

Выражение (3.4) является другой формулировкой первого закона Рауля: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества*.

Так как давление паров над раствором существенно отличается от давления паров над чистым растворителем, температуры кипения и замерзания растворов будут зависеть от концентрации растворенного вещества (**второй закон Рауля**): повышение температуры кипения и понижение температуры затвердевания растворов пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества, т. е.

$$\Delta T_{\text{кип}} = EC,$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = KC,$$

где $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{кр}}$ – изменение температуры кипения и кристаллизации раствора соответственно; C – молярная концентрация, моль/кг; E и K – эбулиоскопическая и криоскопическая константы соответственно.

Первый закон Рауля точно выполняется только для идеальных растворов, т. е. для растворов, в которых предполагается отсутствие взаимодействия между частицами (аналогия с *идеальным газом*), а энтальпия смешения $\Delta H_{\text{см}}$ и изменение объема $\Delta V_{\text{см}}$ при смешении равны нулю (рис. 3.15, а). Для

реальных растворов всегда наблюдаются отклонения от линейной зависимости между давлением пара раствора и его составом – *положительные* (рис. 3.15, б) и *отрицательные* (рис. 3.15, в). В случае положительного отклонения от первого закона Рауля силы взаимодействия между одноименными молекулами в растворе выше, чем между разнородными. Образование такого раствора происходит с поглощением теплоты и увеличением объема, т. е.

$$\Delta H_{\text{см}} > 0, \quad \Delta V_{\text{см}} > 0.$$

Соответственно, давление паров компонентов и общее давление пара над раствором выше, чем это следует из первого закона Рауля.

При отрицательном отклонении компоненты взаимодействуют друг с другом сильнее, чем однородные молекулы, происходит укрупнение частиц вследствие образования сольватов или гидратов, состоящих из разноименных молекул. Образование такого раствора протекает с выделением тепла и уменьшением объема

$$\Delta H_{\text{см}} < 0, \quad \Delta V_{\text{см}} < 0.$$

Давление паров компонентов и общее давление пара над раствором ниже по сравнению со значениями, полученными из первого закона Рауля.

Зависимости состава пара над раствором от состава самого раствора для бинарной смеси (А + В) представлены на рис. 3.16. Линейная зависимость (диагональ квадрата, линия 1) соответствует идеальному случаю, когда компоненты обладают одинаковым давлением пара в чистом состоянии.

В этом случае составы пара и раствора равны между собой и очевидно, что при испарении не удастся разделить вещества А и В.

При наличии разницы в давлении пара чистых компонентов появляется отклонение от линейной зависимости (кривая 2). В реальных системах, не подчиняющихся закону Рауля, отклонения от линейной зависимости могут носить весьма сложный характер (кривая 3). Зависимость состава пара от со-

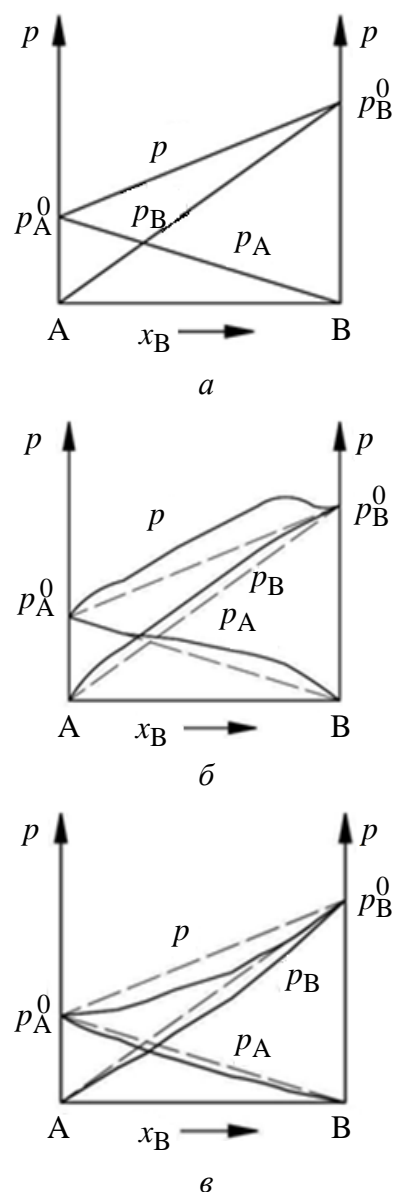


Рис. 3.15. Зависимости давления пара от состава в двухкомпонентной системе

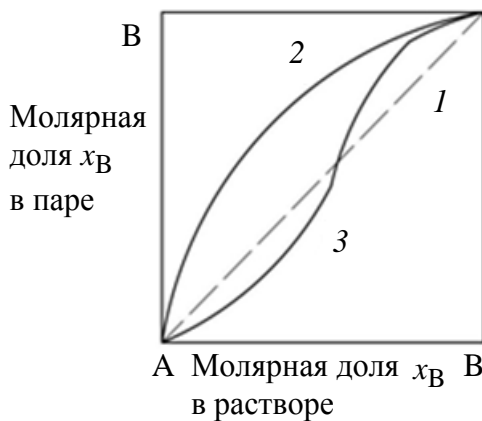


Рис. 3.16. Зависимость состава пара от состава раствора

става раствора при изменении давления или температуры качественно описывают законы Коновалова.

В соответствии с **первым законом Коновалова** равновесный пар по сравнению с раствором обогащен компонентом, добавление которого к раствору повышает общее давление пара над раствором (или, соответственно, понижает температуру кипения при некотором постоянном давлении).

Первый закон Коновалова применим как к идеальным системам, так и к реальным, с отклонением от первого закона Рауля (см. рис. 3.15).

Второй закон Коновалова описывает существование *азеотропных* (нераздельно кипящих) растворов, характеризующихся равенством составов жидкой и паровой фаз: экстремумы на кривой зависимости общего давления пара от состава отвечают растворам, состав равновесного пара над которыми совпадает с составом раствора. Очевидно, что при испарении азеотропных смесей в силу условия равенства составов пара и жидкости в любой момент времени состав будет один и тот же.

Рассмотрим типовую диаграмму состояния раствора двух компонентов, для которых характерна неограниченная растворимость друг в друге и отсутствие азеотропных составов (рис. 3.17). Указанная зависимость представлена

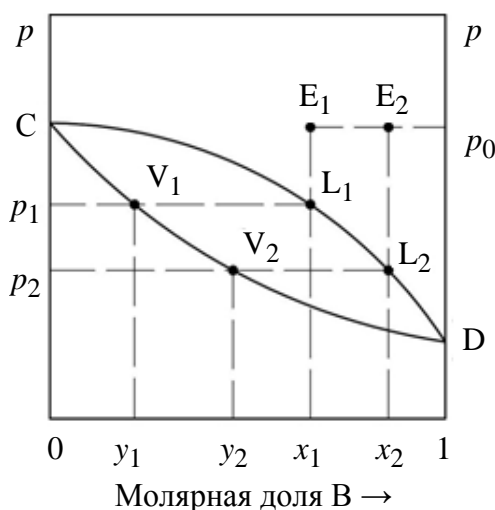


Рис. 3.17. Диаграмма состояния раствора двух компонентов с неограниченной растворимостью в координатах давление – состав

в координатах p – x (давление – состав) при условии постоянства температуры $T = \text{const}$. Для построения диаграммы на поле графика наносят две зависимости – давление насыщенного пара как функция состава раствора (кривая CL_1L_2D на рис. 3.17) и давление насыщенного пара как функция состава пара (кривая CV_1V_2D). Любая точка на поле графика (так называемая фигуративная точка) показывает значения параметров, характеризующих данное состояние системы (давление и состав). Область под кривой CV_1V_2D соответствует паровой фазе, над

кривой CL_1L_2D – жидкой фазе, между кривыми располагается так называемая область *гетерогенности*, т. е. область сосуществования двух фаз – паровой и жидкой.

Рассмотрим точку E_1 , отвечающую жидкой фазе состава x_1 при некотором начальном давлении p_0 . При уменьшении давления в системе состав жидкой фазы сохраняется, фигуративная точка движется от E_1 к L_1 и в точке L_1 достигает кривой зависимости давления насыщенного пара как функции состава раствора.

В этой точке с равновесным давлением p_1 наряду с жидкой фазой состава x_1 в системе появляется насыщенный пар состава y_1 (точка V_1). Теперь возьмем другую точку – E_2 , отвечающую жидкой фазе с большим содержанием компонента В. При уменьшении давления в системе попадаем в точку L_2 , в которой наряду с жидкой фазой состава x_2 появляется паровая фаза состава y_2 (точка V_2). Сравнивая полученные значения x и y , можно сделать 2 естественных вывода в соответствии с первым законом Коновалова:

- 1) увеличение содержания компонента В в жидкой фазе приводит к снижению общего давления насыщенного пара;
- 2) равновесный пар содержит больше легколетучего компонента А, нежели его раствор.

При анализе процессов дистилляции наиболее удобно пользоваться диаграммами в координатах T – x (температура кипения – состав) при условии постоянства давления $p = \text{const}$ (рис. 3.18). На этой диаграмме кривая HL_1L_2I – кривая зависимости температуры кипения от состава раствора, кривая HV_1V_2I – зависимость температуры кипения от состава насыщенного пара, область между двумя кривыми – снова область гетерогенности, т. е. сосуществования двух фаз – пара и жидкости.

Жидкий раствор состава x_1 (точка K_1), взятый при некоторой начальной температуре T_0 , может быть нагрет до температуры кипения T_1 (точка L_1). В точке L_1 в системе появляется пар состава y_1 (точка V_1), находящийся в

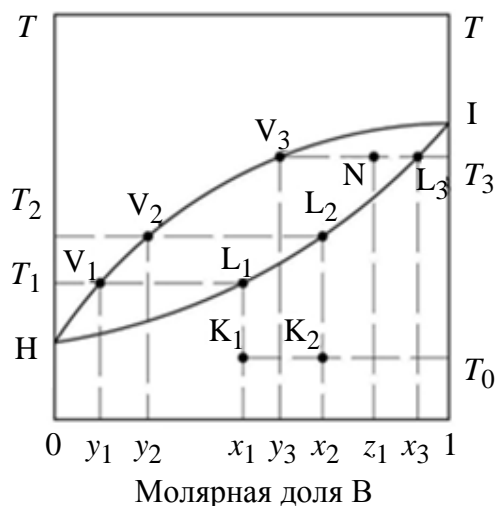


Рис. 3.18. Диаграмма состояния в координатах температура – состав

равновесии с жидкой фазой. Жидкая фаза с большим содержанием компонента В (точка K_2) будет иметь большую температуру кипения (точка начала кипения L_2 , $T_2 > T_1$), пар по сравнению с равновесной жидкой фазой всегда будет обогащен легколетучим компонентом А ($x_1 > y_1$, $x_2 > y_2$).

Отметим также, что для фигуративных точек, расположенных внутри области гетерогенности, p - x - и T - x -диаграммы позволяют определить как состав сосуществующих жидкой и паровой фаз, так и их относительное количество. К примеру, в точке N суммарного состава z_1 при T_3 (рис. 3.18) сосуществуют две фазы – жидкая состава x_3 (точка L_3) и паровая состава y_3 (точка V_3). Их относительное количество может быть найдено по правилу обратных рычагов, т. е.

$$\text{пар/жидкость} = |NL_3| / |NV_3|,$$

где $| |$ – длина соответствующего отрезка на диаграмме.

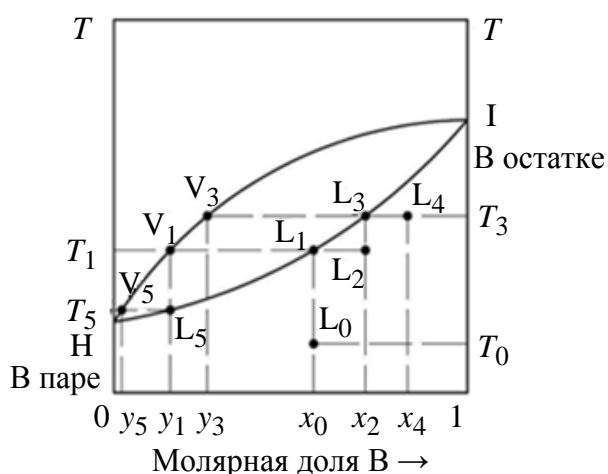


Рис. 3.19. Основные этапы дистилляции

Рассмотрим работу системы перегонки на основе простейшей T - x -диаграммы (рис. 3.19). Жидкую смесь (точка L_0) состава x_0 , взятую при температуре T_0 , подвергаем нагреву до температуры T_1 (точка L_1 на границе области гетерогенности). Жидкая смесь начинает кипеть с образованием пара состава y_1 (точка V_1),

обогащенного по сравнению с жидкостью легколетучим компонентом А. Если произвести отбор пара, оставшаяся жидкость будет обогащена компонентом В (точка L_2 , соответствующая составу x_2) и перестанет кипеть, так как точка L_2 уже находится ниже области гетерогенности. Для того чтобы заставить жидкость кипеть повторно, ее нужно нагреть до температуры T_3 (точка L_3).

При кипении снова образуется пар, на этот раз состава y_3 (точка V_3). Снова произведем отбор пара. Оставшаяся жидкая фаза снова обогатится компонентом В (точка L_4 , состав x_4). Совершенно очевидно, что в результате повторов таких операций температура кипения достигнет точки кипения чистого компонента В, который и будет содержаться в остатке (точка I).

Пар, выделившийся при температуре T_1 (точка V_1), может быть полностью сконденсирован посредством охлаждения и снова подвергнут дистилляции при нагреве до температуры T_5 (точка L_5). В точке L_5 наряду с жидкостью состава y_1 в системе появляется пар состава y_5 (точка V_5), который еще более обогащен легколетучим компонентом А. Повторяя процесс испарения и конденсации, можно добиться того, что образующийся пар будет соответствовать составу чистого компонента А.

В итоге представленная смесь может быть разделена на чистые компоненты посредством дистилляции, причем пар будет содержать легколетучий компонент А, а остаток жидкой фазы – компонент В.

Диаграммы состояния раствора могут содержать экстремумы, которые соответствуют азеотропным составам (рис. 3.20). Кратко рассмотрим особенности дистилляции таких систем, используя T – x -диаграмму.

Для системы, представленной на рис. 3.20, а, возьмем 3 различных состава бинарной смеси – состав в точке C_0 , который соответствует экстремуму при $x = x_0$, т. е. в соответствии со вторым законом Коновалова является азеотропом, состав в точке C_1 с содержанием $x < x_0$ и состав в точке C_2 с $x > x_0$. Проводя рассмотрение процесса дистилляции, аналогичное выполненному ранее для более простой диаграммы, можно утверждать следующее: для $x < x_0$ (точка C_1) перегонка приведет к разделению смеси на чистый продукт А (в остатке) и азеотроп (в паре); для $x > x_0$ в результате разделения будет получен чистый продукт В (в остатке) и азеотроп (в паре); смесь состава $x = x_0$ не может быть разделена методом дистилляции (нераздельно кипящая смесь).

Для смеси, диаграмма состояния которой представлена на рис. 3.20, б, легко показать, что дистилляция также в общем случае ($x \neq x_0$) приведет к разделению на один из двух чистых продуктов и азеотроп. Подчеркнем, что азеотроп не может быть разделен на чистые компоненты методом дистилляции, для этого необходимо использовать другие методы.

Для количественной оценки эффективности дистилляции двухкомпонентной смеси (А + В) обычно используются:

1) коэффициент распределения (см. (2.1))

$$K_i = \frac{y_i}{x_i},$$

где i – номер компонента (А или В); y – его концентрация в паре; x – концентрация в остатке;

2) степень разделения (см. (2.2))

$$\alpha = \frac{K_A}{K_B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{Y_A}{X_A},$$

где Y_A и X_A – относительные концентрации компонента А в паре и в остатке соответственно.

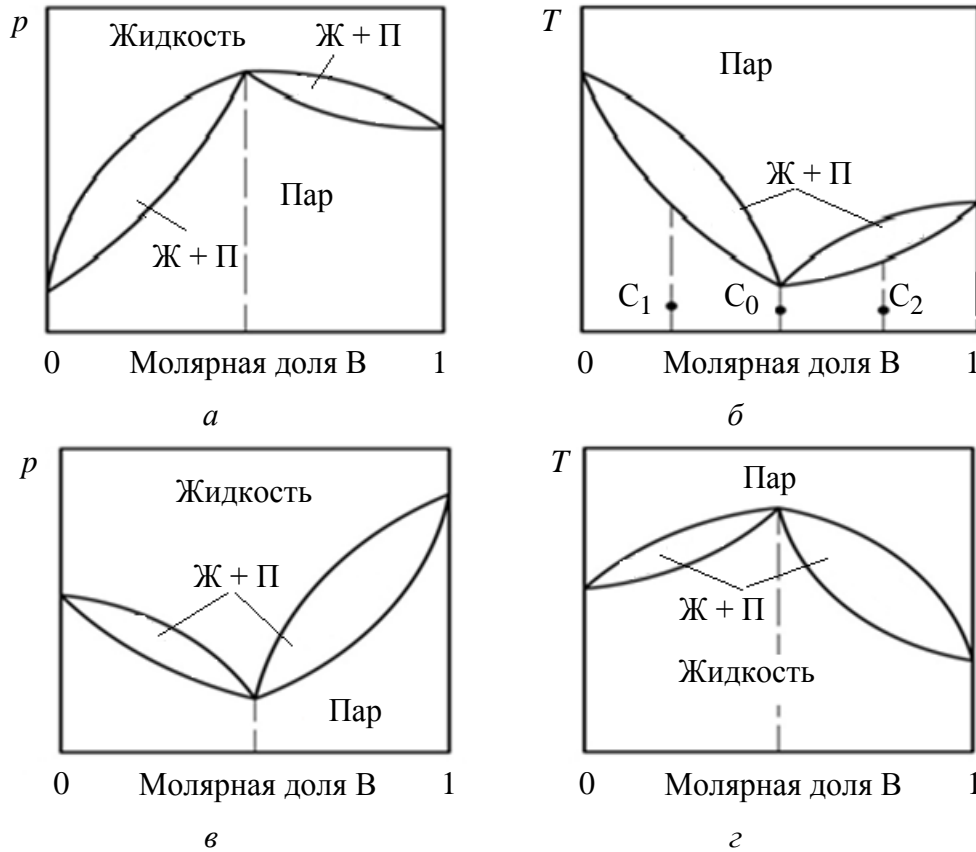


Рис. 3.20. Диаграммы состояния: состав – давление пара (а, в) и состав – температура (б, г) с азеотропом:
а, б – азеотроп в паре; в, г – азеотроп в остатке

Для идеального случая (учитывая первый закон Рауля):

$$\alpha_{\text{ид}} = \frac{p_A^0 x_A / x_A}{p_B^0 x_B / x_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0},$$

т. е. коэффициент разделения не зависит от состава (коэффициент относительной летучести компонентов идеального бинарного раствора).

Для реальных растворов:

$$\alpha_{\text{реал}} = \frac{p_A^0 \gamma_A}{p_B^0 \gamma_B},$$

где γ – коэффициенты активности, которые определяют степень отклонения свойств раствора от идеального. Так как при малых концентрациях примеси

(компонент В) для коэффициента активности основного компонента $\gamma_A \approx 1$, то окончательно для случая малых концентраций примеси имеем:

$$\alpha_{\text{реал}} = \frac{\alpha_{\text{ид}}}{\gamma_B}.$$

Дистилляция широко используется в промышленности, в лабораторной практике и в быту – для разделения нефтепродуктов, очистки летучих соединений кремния и германия, получения дистиллированной воды, получения спиртовых составов высокой крепости.



Рис. 3.21. Конструкция дистиллятора

Наиболее простая конструкция дистиллятора (рис. 3.21) состоит из емкости с разделяемой жидкостью, которую подвергают нагреву (испаритель или перегонный куб), паропровода, охлаждаемых трубок, по которым проходит паровая фаза (конденсатор или холодильник), и емкости для отбора сконденсированного пара (приемник дистиллята). Разделяемая жидкость нагревается в испарителе. Первыми начинают испаряться вещества с более низкими температурами кипения (так называемая головная фракция), которые поступают в паропровод, конденсируются в холодильнике и собираются в приемнике. Для продолжения процесса температуру в кубе необходимо увеличивать. Далее кипят менее летучие фракции.

К примеру, при перегонке пищевого спиртосодержащего сырья температуру куба устанавливают в диапазоне 78...95 °С. Первыми начинают испаряться *метиловый спирт* (температура кипения 65 °С) и *ацетон* (56 °С), которые и составляют головную фракцию в процессе перегонки. Далее, при повышении температуры куба испаряется этиловый спирт (температура кипе-

ния 78 °С), а в самом конце – многоатомные спирты и эфиры с более высокими температурами кипения (так называемые сивушные масла, температура кипения от 85 °С и выше). Вода с температурой кипения 100 °С в основном остается в кубе. Для получения более чистого дистиллята процесс перегонки может быть повторен несколько раз.

В лабораторной практике чаще всего используется дистилляция воды. Промышленный прибор для осуществления дистилляции воды – дистиллятор – представлен на рис. 3.22.

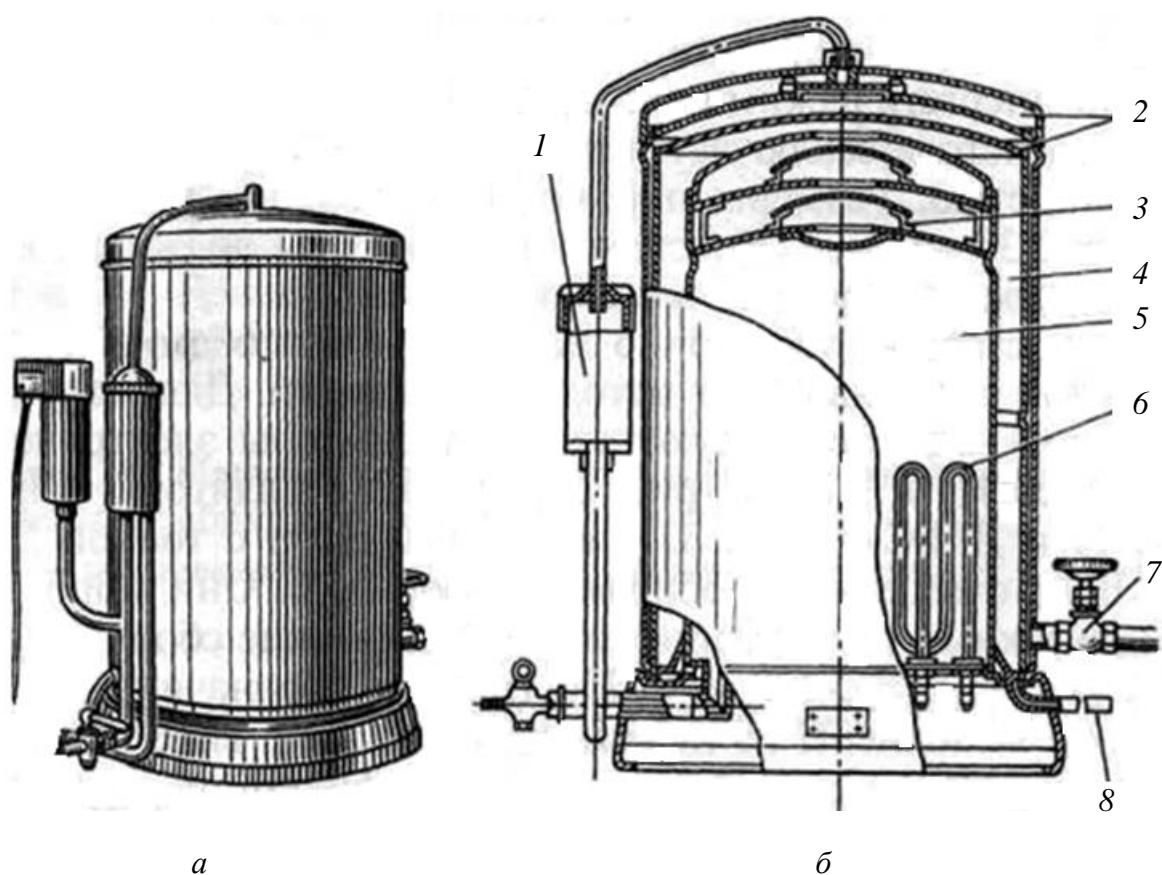


Рис. 3.22. Дистиллятор ДЭ-25 (а) и схема его устройства (б)

Водопроводная вода через штуцер подачи 7 заполняет водяную рубашку дистиллятора, затем поступает в холодильник 2 и уравниватель 1, а через него – в испаритель 5, заполняя его до уровня уравнивателя 1. После этого уровень воды в испарителе поддерживается автоматически, за счет постоянной подачи водопроводной воды и ее перелива в сливную трубку. Резистивные нагреватели 6 вмонтированы в дно испарителя. При подаче на них напряжения питания вода в испарителе начинает кипеть, конденсируясь на стенках камеры конденсации пара 4, которая отделена от испарителя 5 системой брызгоулавливателей 3. Стекая по стенкам, через штуцер отбора 8 дистиллят выводится из дистиллятора.

Параметры дистиллированной воды в РФ установлены ГОСТ. В частности, дистиллированная вода имеет $\text{pH} = 5.4 \dots 6.6$, а ее удельная проводимость $\sigma \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$.

Существуют различные виды дистилляции. В частности, различают *простую и фракционную дистилляцию*. Если простая дистилляция состоит в разделении смеси на дистиллят и кубовой остаток, то фракционная дистилляция предусматривает сбор конденсата частями – фракциями с различной летучестью, с отбором их в различные емкости. Возможна также дистилляция с конденсацией пара в твердую фазу (например, в градиенте температур), на которой не будем подробно останавливаться.

На эффективность разделения компонентов методом дистилляции влияет большое количество факторов:

- примесный состав очищаемого вещества;
- размеры поверхностей испарения или возгонки;
- температуры испарителя и конденсатора;
- давление и состав газовой атмосферы при дистилляции.

В случае большого числа примесей условие эффективной очистки методом дистилляции не может быть выполнено сразу для всех примесей, поэтому для качественной очистки может потребоваться несколько циклов дистилляции с различными параметрами.

Дистилляцию по возможности стремятся проводить в высоком вакууме, так как в этом случае приемлемые скорости испарения достигаются при более низких температурах. В то же время химически активные газы могут влиять на процесс дистилляции за счет химических реакций, с образованием, например, более легколетучих комплексов.

3.3.3. Ректификация

Повторное проведение процессов дистилляции позволяет несколько улучшить показатели чистоты конечного продукта, но революционного повышения эффективности процесса разделения удалось достичь только при реализации процесса *ректификации*.

Ректификация – процесс разделения жидкой смеси на компоненты или группы компонентов в результате противоточного взаимодействия паровой и жидкой фаз. Разделение жидкой смеси опять-таки основано на различной летучести компонентов и включает в себя огромное количество элементарных актов испарения и конденсации при взаимодействии встречных потоков пара и жидкости. В результате исходная смесь делится на две части –

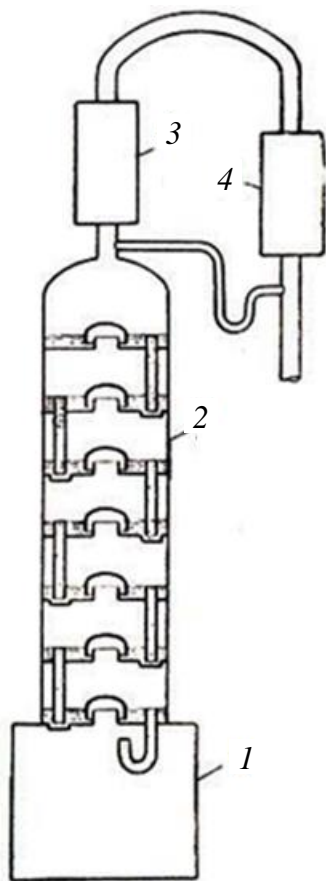


Рис. 3.23. Схема ректификационной колонны тарельчатого типа

дистиллят, обогащенный легколетучим компонентом, и кубовой остаток, обогащенный труднолетучим компонентом.

Процесс ректификации соответствует разделительному элементу второго рода (см. рис. 2.1, в) и осуществляется в так называемой ректификационной колонне. Простая ректификационная колонна позволяет провести разделение смеси, состоящей из легколетучего (с низкой температурой кипения) и высококипящего (соответственно, с высокой температурой кипения) компонентов.

Схема простой ректификационной колонны тарельчатого типа представлена на рис. 3.23. Ректификационная колонна состоит из куба с нагревателем 1, непосредственно колонны 2, снабженной так называемыми тарелками, конденсатора 3 в верхней части колонны и дефлегматора 4. Наиболее горячая часть колонны – куб, наиболее холодная – конденсатор.

Ректификационными тарелками (рис. 3.24) называют устройства (горизонтальные полки особой конструкции), позволяющие создать возможно более полный контакт между паром, поднимающимся по колонне вверх, и жидкостью, стекающей вниз. В работающей ректификационной колонне на каждой тарелке различают следующие потоки:

- поток жидкости, приходящий с вышележащей тарелки (за счет перелива);
- поток жидкости, уходящий на нижележащую тарелку (за счет перелива);
- поток пара, приходящий с нижележащей тарелки (за счет пробулькивания сквозь жидкость);
- поток пара, уходящий на вышележащую тарелку (за счет пробулькивания сквозь жидкость).

Пар и жидкость, поступающие на тарелку, не находятся в состоянии равновесия, но, вступая в контакт друг с другом, стремятся к нему. В частности, жидкий поток, стекая с вышележащей тарелки, поступает в более горячую зону, вследствие чего из него испаряется часть легколетучего компонента, т. е. жидкость обогащается высококипящим агентом. Соответственно, пар поднимается с нижележащей тарелки в область более низких температур, в

результате чего часть высококипящего компонента конденсируется, а пар обогащается легколетучим компонентом. Таким образом, состав жидкости и пара по высоте колонны непрерывно изменяется.

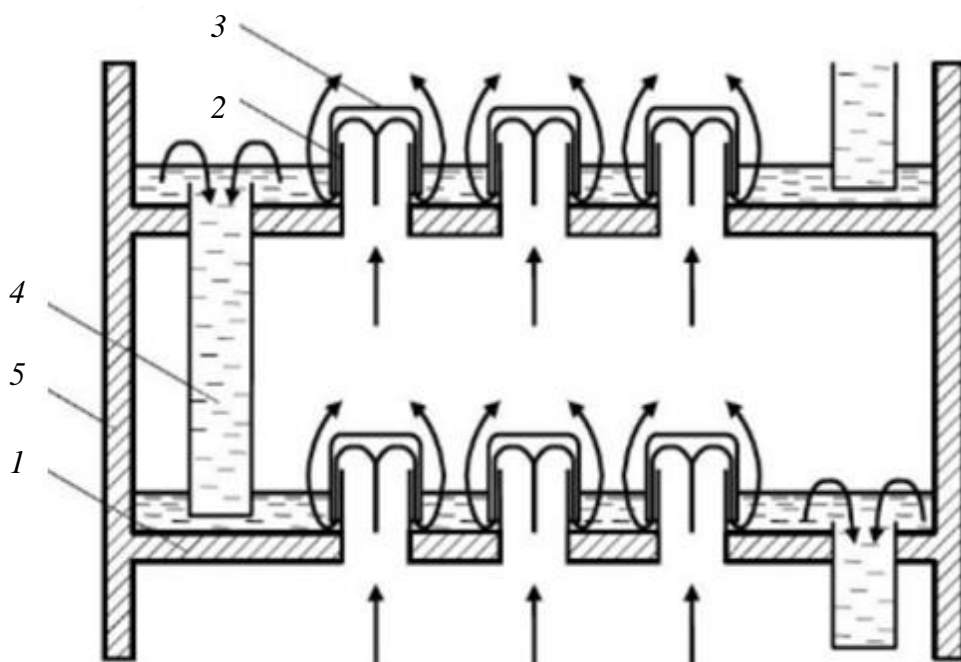


Рис. 3.24. Конструкция ректификационной тарелки:

1 – тарелка; 2 – патрубок; 3 – колпачок; 4 – сливной стакан; 5 – стенка колонны

Исходное сырье в виде пара, жидкости или их смеси обычно подается в среднюю часть колонны, в так называемую *эвапорационную* зону. Часть колонны, расположенная ниже эвапорационной зоны, называется *отгонной* частью колонны, выше – *концентрационной*. Отбор чистого ректификата легколетучего компонента в виде пара осуществляется в самой верхней части колонны, с использованием конденсатора. Сконденсированный пар обычно именуют *флегмой*. Часть флегмы при использовании дефлегматора возвращается на верхнюю тарелку для поддержания нормальной работы колонны.

В отгонной части колонны происходит окончательное отпаривание жидкости от легколетучего компонента и отбор чистой высококипящей жидкости.

Ректификационные тарелки могут иметь различную конструкцию, кроме того, используются колонны и без тарелок, но с насадками. Насадками именуют металлические, керамические или стеклянные тела, заполняющие все внутреннее пространство колонны и имеющие развитую поверхность, на которой и происходит эффективный массо- и теплообмен встречных потоков.

Чем выше колонна и чем интенсивнее массо- и теплообмен в ней, тем больший эффект разделения и очистки наблюдается. Эффективность тарельчатых колонн обычно определяется количеством теоретических тарелок, а для

насадочных колонн – высотой, эквивалентной теоретической тарелке. Важным параметром колонны является также флегмовое число – отношение количества флегмы, возвращаемой в колонну, к количеству отбираемого дистиллята.

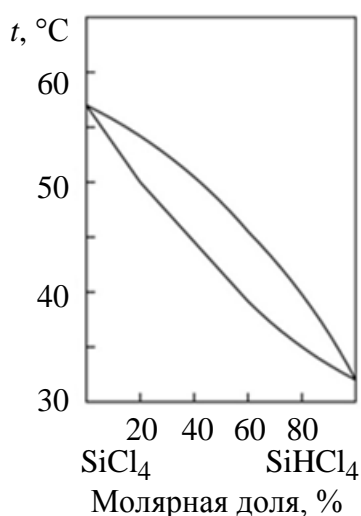


Рис. 3.25. Фазовое равновесие жидкость – пар в системе $\text{SiCl}_4 - \text{SiHCl}_3$

Ректификация хлоридов кремния. Тетрахлорид кремния и трихлорсилан являются промежуточными продуктами в технологическом процессе синтеза кремния полупроводниковой чистоты и обычно синтезируются в виде смеси.

Температура кипения SiCl_4 составляет 57 °C, тогда как для SiHCl_3 – 32 °C, компоненты неограниченно растворимы друг в друге (рис. 3.25). Фазовые равновесия в рассматриваемой системе $\text{SiCl}_4 - \text{SiHCl}_3$ подчиняются закону Рауля, относительная летучесть составляет 2,2, что позволяет проводить практически полное разделение смеси ректификацией.

Другой важнейшей задачей является очистка SiCl_4 и SiHCl_3 от бора, фосфора и углерода. Исследование фазовых равновесий в системах $\text{SiCl}_4 - \text{BCl}_3$ (температура кипения BCl_3 12,5 °C) и $\text{SiCl}_4 - \text{PCl}_3$ (температура кипения PCl_3 76,1 °C) показало, что эти системы в той или иной степени отклоняются от закона Рауля. Более того, в настоящее время достоверно неизвестно, в каком виде присутствуют в SiCl_4 и в SiHCl_3 бор, фосфор или углерод. В частности, эти примеси могут образовывать соединения, летучесть которых близка к летучестям очищаемых хлоридов.

Очистку SiCl_4 и SiHCl_3 обычно выполняют в колоннах, имеющих не менее 30...40 теоретических тарелок, с флегмовым числом более 60. Тело ректификационной колонны для очистки хлоридов состоит из кварцевого стекла и имеет щелевидные тарелки. Другой вариант – колонна из нержавеющей стали с насадками в виде керамических колец. Перед пуском колонну тщательно промывают исходным хлоридом кремния, а затем сушат горячим инертным газом. После этого в куб заливают соответствующий хлорид и устанавливают необходимую температуру в кубе и в колонне. Температура в кубе при очистке SiCl_4 составляет 70 °C, в колонне – 56 °C. Для трихлорсилана эти температуры составляют 34 и 30 °C соответственно. Первая фракция обычно содержит большое количество легкокипящих компонентов, в частно-

сти хлорид бора (температура кипения 12 °С), и должна быть удалена. Ректификация SiCl_4 и SiHCl_3 позволяет снизить содержание фосфора и бора примерно на 2 порядка.

Ректификация нефти. Нефть представляет собой жидкую смесь углеводородов различной молекулярной массы. Нефть необходимо разделить на составные части (фракции), отличающиеся по температурам кипения, с целью получения товарных нефтепродуктов. Такой процесс обычно именуют перегонкой нефти. Перегонку нефти осуществляют обычно методами простой и фракционной дистилляции в сочетании с ректификацией. В промышленности используют установки непрерывного действия, сочетающие однократное испарение с последующей ректификацией паровой и жидкой фаз. Ректификацию нефтяных фракций обычно ведут в присутствии перегретого водяного пара, который, являясь испаряющим агентом, позволяет снизить используемые рабочие температуры и увеличить концентрации высококипящих фракций в остатке.

Сырая нефть обычно содержит соли, которые могут вызывать сильную коррозию металлической арматуры. Для удаления солей нефть поступает на электрообессоливающую установку (ЭЛОУ), где вначале смешивается с водой с образованием нефтяной эмульсии. В *электродегидрататорах* под воздействием токов высоких напряжений эмульсия разрушается, образовавшаяся вода (рассол) откачивается. Для более интенсивного разрушения эмульсии в нее добавляют специальные реагенты – *деэмульгаторы*.

Обессоленная нефть с ЭЛОУ поступает на установку АВТ – атмосферно-вакуумной перегонки нефти. Внешний вид совмещенной установки ЭЛОУ – АВТ-6 представлен на рис. 3.26, а, схема промышленной установки перегонки нефти типа АВТ-6 (атмосферно-вакуумная трубчатка производительностью 6 млн т в год) – на рис. 3.26, б.

Вначале осуществляется перегонка нефти при атмосферном давлении в колоннах 1 и 3, причем во избежание деструкции (крекинга) нефти температура не может превышать 370 °С. Для изменения температуры исходных, промежуточных и финишных продуктов используются печи 2, конденсаторы-холодильники 5 и теплообменники 6.

В колонне 1 от исходной нефти (I) отделяются бензиновые фракции (углеводороды с 5...12 атомами углерода, с температурой кипения от 40 до 180 °С (II)); в колонне 3 проводят разделение отбензиненной нефти (III) на лигроин ($\text{C}_8\text{...C}_{14}$, температуры кипения 120...240 °С (IV)), керосин

(C12...C18, температуры кипения 150...280 °С (V)), газойль (C16...C25, температуры кипения 270...350 °С (V)), а в остатке получают мазут (VII), представляющий собой смесь углеводородов (с молекулярной массой до 1000 единиц), асфальтенов, карбенов, карбоидов и некоторых других соединений. По отдельной магистрали в колонну 3 подают перегретый водяной пар VI.

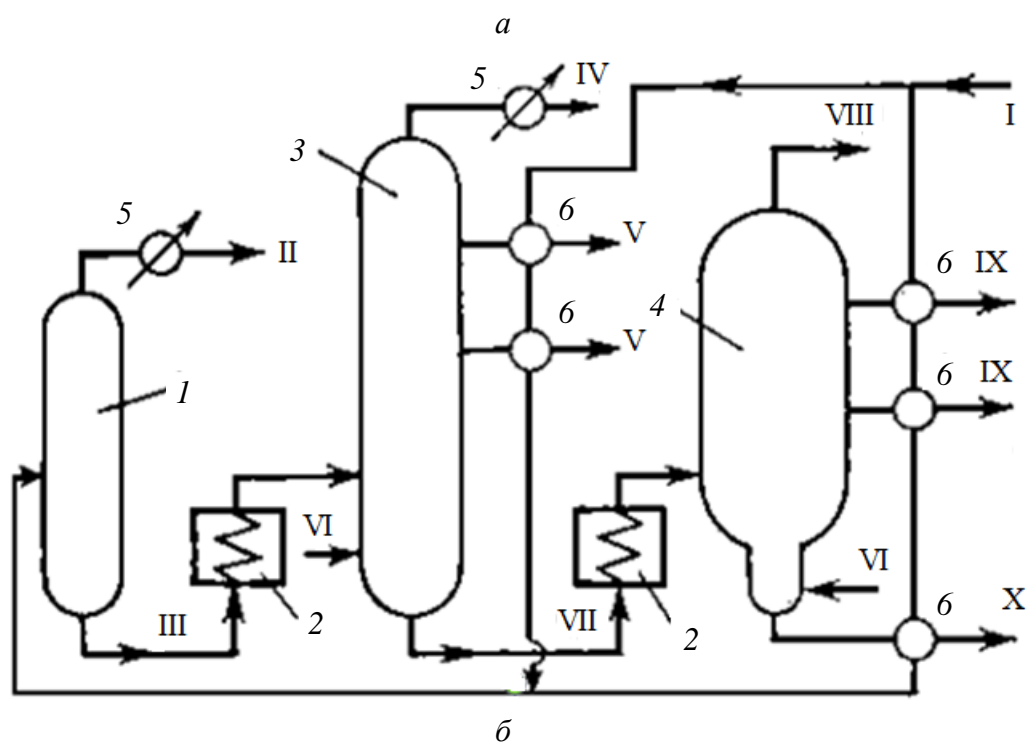


Рис. 3.26. Установка для перегонки нефти: а – внешний вид установки ЭЛОУ и АВТ-6, Саратовский НПЗ; б – схема установки типа АВТ

Далее методом вакуумной ректификации в колонне 4 при давлении в несколько торр и температуре 200...250 °С из мазута (VII) получают масляные фракции (IX), представляющие собой сложную смесь углеводородов различных классов и гетероциклических соединений разнообразного строения, и гудрон (X) в остатке, а также газы разложения (VIII). В вакуумной колонне применяют ограниченное число тарелок с низким гидравлическим сопротивлением (в противном случае пришлось бы увеличивать давление в системе). Из-за больших потоков паров диаметр вакуумной колонны значительно превышает диаметр атмосферной колонны и составляет 8...12 м (рис. 3.26, а, справа на фотографии – вакуумная колонна), распределение жидкости и барботаж – крайне неравномерны, а тарелки менее эффективны.

При необходимости используют вторичную перегонку бензинового дистиллята на отдельных установках (на рисунке не показаны) для отгонки более узких фракций и – в конечном итоге – индивидуальных ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол) или бензина с высоким октановым числом. Важнейшей задачей является вторичная переработка гудрона (выход которого составляет от 10 до 45 % от массы сырой нефти) с целью получения различных видов топлива.

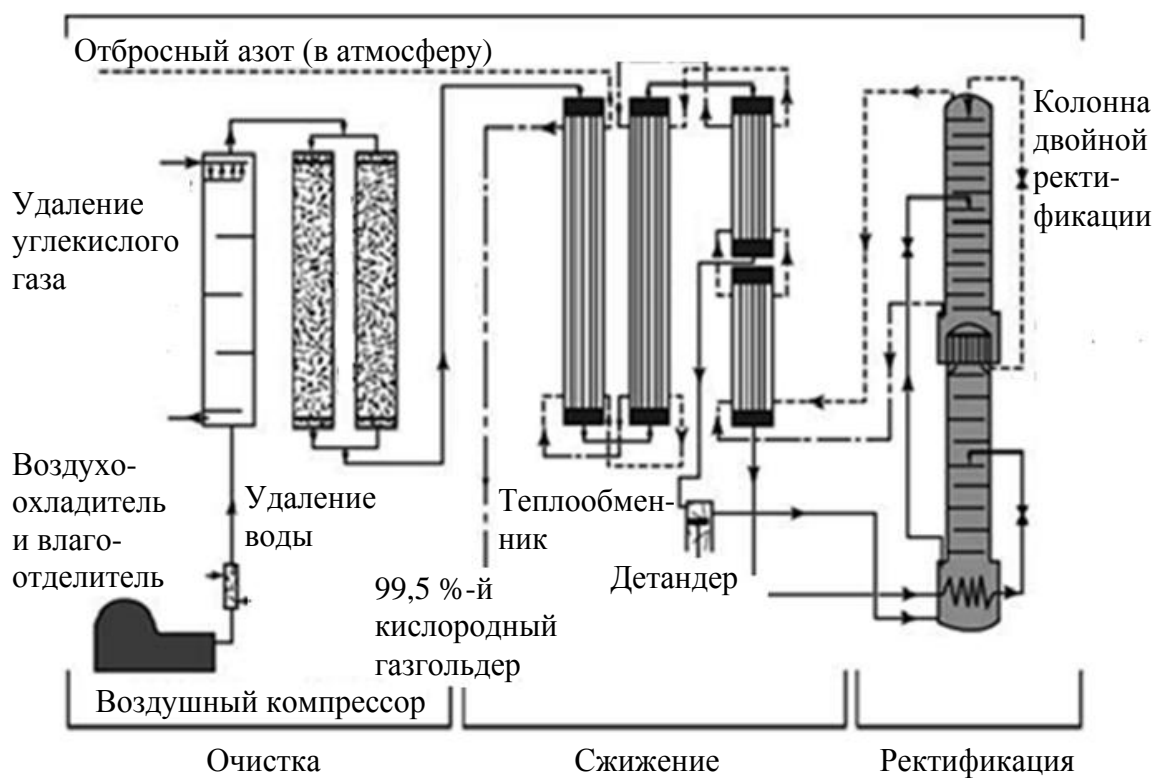
Криогенная ректификация воздуха. Криогенное разделение атмосферного воздуха на составляющие газы необходимо для получения высокочистых азота, кислорода и аргона. Метод базируется на разности в температурах кипения основных компонентов ($t_{\text{кип}} = -196\text{ °C}$ (N_2), -183 °C (O_2), -186 °C (Ar)). Внешний вид ректификационной колонны представлен на рис. 3.27, а, схема криогенного разделения – на рис. 3.27, б.

Воздух предварительно очищается от пыли и механических примесей на фильтрах, установленных на всасывающих трубопроводах компрессоров. Удаление влаги происходит в процессе сжатия воздуха, более глубокое осушение получают с помощью адсорбентов, в качестве которых используют алюмогель, силикагель или цеолиты.

Предварительная очистка воздуха от углекислого газа также осуществляется с помощью адсорбентов (силикагель) при $T = 143...148\text{ K}$. Воздух должен быть тщательно очищен от воды и углекислоты для обеспечения работоспособности криогенных трубопроводов. Для снижения взрывоопасности процесса воздух необходимо также очистить от следов ацетилена. Далее очищенный воздух поступает в детандер, где испытывает резкое расширение, охлаждается и сжижается.



a



б

Рис. 3.27. Криогенная ректификация воздуха:

a – внешний вид колонны на заводе Linde Gas; *б* – схема двукратной ректификации

Непосредственно процесс криогенной ректификации воздуха осуществляют в колоннах однократного и двукратного действия (последняя представлена на рис. 3.27, *б*).

Колонна однократного действия представляет собой отгонную (исчерпывающую) часть полной ректификационной колонны, расположенную ниже уровня подвода питания полной колонны. Такая колонна позволяет разделить воздух на жидкий кислород (в кубовом остатке) и пар, обогащенный азотом.

Для получения чистых продуктов разделения – кислорода и азота – используется *двукратная ректификация*. Основным элементом для осуществления такой ректификации является колонна, состоящая из двух взаимодействующих частей – нижней и верхней колонн. Особенностью колонны является существование общего для двух частей теплообменного блока, стенки которого являются конденсатором для нижней колонны и испарителем (кубом) для верхней. Собственно, этот теплообменный блок и разделяет колонну на две отдельные части (верхнюю и нижнюю) с различным давлением.

В нижней колонне при давлении примерно 0,5 МПа происходит предварительное разделение исходной смеси на легколетучий азот и высококипящую жидкую смесь, обогащенную кислородом (в кубовом остатке, 35...36 % кислорода). Окончательное разделение на кислород и азот осуществляется в верхней колонне. При этом часть азота, полученного в верхней части нижней колонны, используется для орошения нижней колонны, другая часть через дроссель подается в верхнюю часть верхней колонны. Кубовой остаток из нижней колонны (жидкая смесь, обогащенная кислородом) подается в среднюю часть верхней колонны как исходная смесь для разделения и стекает в куб, обогащаясь кислородом в результате ректификации.

Как уже отмечалось, режимы колонн (p , T) подобраны таким образом, что стенки куба верхней колонны одновременно служат конденсатором для нижней колонны. Так, давление в верхней колонне $(1,3...1,5)10^5$ Па*, а температура кипения кислорода в кубе верхней колонны в этих условиях составляет 93...94 К. Пар в нижней колонне, поднимающийся к конденсатору, должен иметь температуру на 3...4 К выше, т. е. 96...98 К. Такую температуру конденсации имеет азот при давлении $(5...6)10^5$ Па – именно такое давление паров и используется в нижней колонне.

Отбор чистых азота и кислорода (в жидком или газообразном состоянии) осуществляется из конденсатора и куба верхней колонны соответственно. Современные криогенные установки позволяют получать чистый азот с массовой долей основного продукта 99,5...99,999 % и имеют производительность по азоту 5000...15 000 м³/ч.

* 1 Па $\approx 10^{-5}$ атм.

Основная часть аргона, содержащегося в воздухе, обычно концентрируется в жидкости, обогащенной кислородом, производимой в нижней колонне (массовая доля аргона до 2 %). Для извлечения аргона из верхней части колонны на соответствующем уровне по высоте колонны осуществляют отбор аргонной фракции, которая представляет собой смесь аргона (массовая доля аргона 5...18 %) с кислородом и небольшим количеством азота. Аргонная фракция подвергается обогащению, остаточный кислород удаляется химическим связыванием, разделение с азотом опять-таки достигается методом ректификации.

Преимуществом такого способа разделения является возможность получения азота в жидком состоянии для использования в качестве хладагента в промышленности, причем в больших количествах. Недостаток криогенного способа – его сложность и дороговизна.

3.4. Электрохимические методы разделения и очистки

Электродом в электрохимии называют любое токопроводящее вещество, помещенное в раствор или расплав электролита. В качестве электрода может быть использован твердый или жидкий металл (платина, медь, ртуть, расплавы металлов и т. д.), неметаллические материалы или соединения (например, графит), в качестве электролита – растворы или расплавы (соли, кислоты, щелочи). Носителями заряда в электродах являются электроны (проводник 1-го рода), а в электролите – положительные и отрицательные ионы (катионы и анионы соответственно, в проводнике 2-го рода).

При погружении электрода в раствор на границе «раствор – электрод» появляется разность электрических потенциалов (равновесный скачок потенциала или электродный потенциал). Уровень скачка потенциала в общем случае зависит от металла, из которого изготовлен электрод, концентрации ионов металла в растворе и температуры системы.

Измерить абсолютное значение электродного потенциала невозможно, так как для измерения необходим второй металлический электрод, на котором, при погружении его в электролит, также появляется равновесный скачок потенциала. Таким образом, электродный потенциал не может быть получен опытным путем, но можно измерить ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и какого-то стандартного электрода (так называемого электрода сравнения).

В водных растворах в качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод, для которого потенциал принимается равным 0,0 В при 25 °С. Стандартный водородный электрод представляет собой пла-

стину из губчатой платины, насыщенную водородом и погруженную в водный раствор, содержащий ионы водорода. Стандартный электродный потенциал металла Me^{n+} может быть определен относительно стандартного водородного потенциала при измерении в некоторых стандартных условиях (298 К, 10^5 Па общего давления, единичные концентрации катионов Me^{n+} и H^+).

Электролитическая ячейка состоит из двух электродов, опущенных в электролит. Иногда электролитическая ячейка разделяется перегородкой, которая не препятствует движению ионов, но предотвращает перемешивание электролитов в приэлектродных областях. Химические реакции на электродах протекают за счет внешнего источника электрической энергии, подключенного к ячейке. Отрицательный полюс источника постоянного тока присоединен к электроду, который называют катодом, положительный – к аноду. При включении источника тока отрицательные ионы (анионы) движутся к аноду, положительные (катионы) – к катоду.

При достижении определенного напряжения на электродах электролитической ячейки возникают условия для протекания электрохимических реакций на электродах – оксидирования на аноде и восстановления на катоде. Значения стандартных электродных потенциалов металлов, присутствующих в электрохимической ячейке, позволяют определить, какие электрохимические реакции будут протекать в электролитической ячейке на катоде (катодные процессы) и аноде (анодные процессы), т. е. определяют возможность и порядок разряда ионов на электродах. Чем больше стандартный электродный потенциал металла электрода, тем сложнее его оксидировать на аноде и проще восстановить на катоде, другими словами, тем более сильным оксидантом металл является. Для наглядности в электрохимии используют так называемый ряд активностей металлов, в котором все металлы расположены в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов (табл. 3.1).

Если материал анода может быть оксидирован до ионов при электролизе и в виде ионов переходит в раствор (например, медный анод), то говорят об электролизе с *растворимым анодом*. Если же анод не растворяется (графит, золото, платина), то говорят об электролизе с *нерастворимым анодом* (на аноде происходит оксидирование анионов электролита).

При электролизе количество осажденного металла всегда меньше расчетного количества, полученного с использованием *закона Фарадея*. Это объясняется наличием помимо основного процесса оксидирования-восстановления ряда побочных реакций на электродах, а также конечным сопро-

тивлением электролита. Отношение фактического выхода продукта (в килограммах) к расчетному значению массопереноса для пропущенного через электролизер за время работы заряда называется *выходом по току*. Выход по току – одна из важнейших характеристик работы электролизера.

Таблица 3.1

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li^+/Li	–3,045	Tl^+/Tl	–0,336
K^+/K	–2,925	Co^{2+}/Co	–0,277
Ba^{2+}/Ba	–2,906	Ni^{2+}/Ni	–0,250
Ca^{2+}/Ca	–2,866	Mo^{3+}/Mo	–0,200
Na^+/Na	–2,714	Sn^{2+}/Sn	–0,136
Mg^{2+}/Mg	–2,363	Pb^{2+}/Pb	–0,126
Be^{2+}/Be	–1,847	Fe^{3+}/Fe	–0,036
Al^{3+}/Al	–1,662	Sn^{4+}/Sn	–0,007
Ti^{2+}/Ti	–1,628	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,000
Zr^{4+}/Zr	–1,539	Bi^{3+}/Bi	+0,215
Ti^{3+}/Ti	–1,210	Sb^{3+}/Sb	+0,240
V^{2+}/V	–1,186	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Mn^{2+}/Mn	–1,180	Cu^+/Cu	+0,521
V^{3+}/V	–0,876	Tl^{3+}/Tl	+0,723
Zn^{2+}/Zn	–0,763	Pb^{4+}/Pb	+0,784
Cr^{3+}/Cr	–0,744	Ag^+/Ag	+0,799
Fe^{2+}/Fe	–0,440	Hg^{2+}/Hg	+0,854
Cd^{2+}/Cd	–0,403	Au^{3+}/Au	+1,498

При использовании электрохимических методов разделения искомое вещество выделяется на катоде в элементарном состоянии или выпадает в виде нерастворимого осадка (выпадает в шлам) при пропускании через раствор или расплав, находящийся в электрохимической ячейке, постоянного электрического тока. Электрохимические методы разделения оказались чрезвычайно удобными, так как являются относительно нетрудоемкими и, как правило, не требуют введения в раствор посторонних веществ. Разделения сложных смесей, состоящих из различных электролитически соосаждаемых ионов, достигают подбором соответствующего электролита или проведением электролиза с автоматическим контролем электродного потенциала, при котором ведется осаждение.

Электролитическое рафинирование металлов применяется для удаления примесей из металлов, полученных пирометаллургическим путем. Очищаемый

металл отливается в форму анода и в дальнейшем растворяется при электролизе (так называемое *анодное растворение*). Перешедшие в раствор ионы очищаемого металла выделяются на катоде, а примеси, содержащиеся в аноде, либо не растворяются (выпадают в *шлам*), либо переходят в электролит и накапливаются в нем. Метод электролитического рафинирования применяется для очистки меди, свинца, олова, золота, серебра, галлия и многих других металлов.

Особым видом электрохимического разделения является осаждение на ртутном катоде, когда металлы осаждаются с образованием *амальгам* – соединений с ртутью. Амальгамный электрохимический процесс как метод получения особо чистых веществ появился относительно недавно. Селективность амальгамного процесса определяется как различием электродных потенциалов при выделении металлов на ртути, так и различной растворимостью металлов в ртути. Если нужно извлечь из ртути осажденные в ней металлы, амальгаму в дальнейшем растворяют в кислотах или отгоняют ртуть.

Электролитическое рафинирование меди. Медь используется в электротехнической и радиотехнической промышленности (свыше половины всего потребления) и в производстве сплавов на медной основе (бронзы и латуни).

Ванна для электролитического рафинирования меди представляет собой сосуд прямоугольной формы из бетона или железобетона (рис. 3.28).

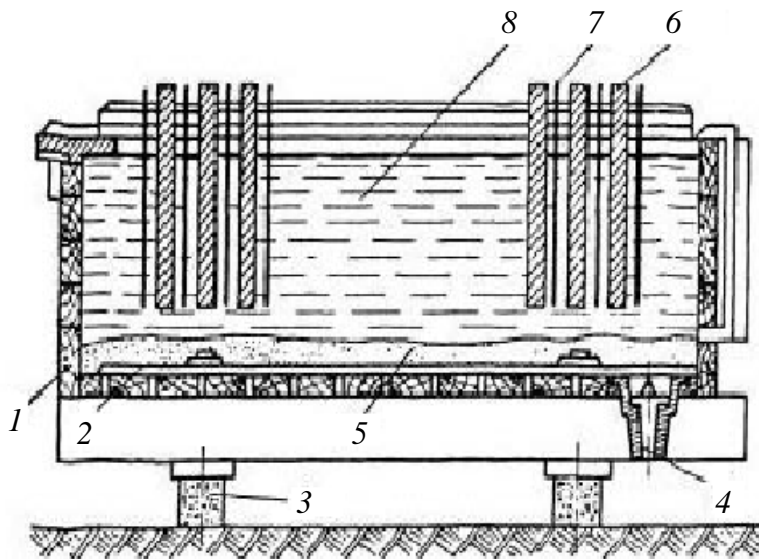


Рис. 3.28. Ванна для электролитического рафинирования меди

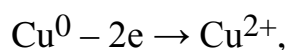
Внутренняя футеровка корпуса ванны 1 выполнена из винипласта, асфальта и частично свинца 2. Ванна установлена на изоляционных ногах 3 и снабжена отверстием 4 для спуска *шлама* 5 в случае переполнения. В ванну размером 3 × 4 × 1,3 м (длина × ширина × глубина) устанавливаются 20...40 анодов 6, отлитых из черновой меди (99,8 %), и 20...30 катодов 7 из тонколи-

стовой (0,7 мм) рафинированной меди (99,999 % основного вещества). Аноды и катоды подключены в ванне параллельно.

Масса исходного анода 150...350 кг, время растворения 24...30 сут, масса исходного катода 2...6 кг, масса катода при извлечении 60...130 кг.

Электролиз ведут в электролите 8 – растворе CuSO_4 , к которому для увеличения электропроводности добавляют серную кислоту. Типовой электролит имеет следующий состав: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 130 г/л, H_2SO_4 – 200 г/л. Для получения более качественных катодных осадков в электролит также добавляют поверхностно-активные вещества – столярный клей и желатин. Температура электролита – 60 °С, причем осуществляется его проточная циркуляция с полной заменой в ванне за 2...5 ч для устранения нежелательного влияния на процесс электролиза примесей, накапливающихся в электролите. Плотность тока составляет примерно 200 А/м².

Основной анодный процесс можно записать следующим образом:



т. е. атом меди теряет 2 электрона и в виде иона переходит в раствор электролита. Основной катодный процесс соответственно:



Стандартный электродный потенциал меди составляет $E^0 = +0,34$ В (Cu^{2+}/Cu). Примеси, содержащиеся в анодном металле (в черновой меди), по их поведению в электролизере можно подразделить на 4 группы:

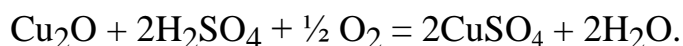
1. Металлы более электроотрицательные, чем медь ($E^0 < +0,34$ В). Такие металлы, как железо ($E^0 = -0,44$ В (Fe^{2+}/Fe)), цинк ($E^0 = -0,76$ В (Zn^{2+}/Zn)), никель ($E^0 = -0,25$ В (Ni^{2+}/Ni)), кобальт ($E^0 = -0,28$ В (Co^{2+}/Co)), растворяются на аноде и остаются в электролите. Никель частично выпадает в шлам в виде твердого раствора $\text{Ni} - \text{Cu}$.

Накопление ионов примесей в электролите нежелательно, так как при больших концентрациях снижает растворимость сульфата меди, который начинает выпадать в осадок. Кроме того, катионы металлов примесей участвуют в переносе тока, снижая концентрацию меди в прикатодном пространстве и уменьшая выход полезного продукта.

2. Металлы более электроположительные, чем медь ($E^0 > +0,34$ В). Золото ($E^0 = +1,50$ В (Au^+/Au)) при анодной поляризации не растворяется и оседает в шлам. Серебро ($E^0 = +0,80$ В (Ag^+/Ag)) растворяется в незначитель-

ном количестве, но в основном тоже переходит в шлам. Для осаждения растворившегося серебра в электролит добавляются в небольшом количестве ионы Cl^- с целью получения нерастворимого осадка AgCl .

3. Примеси, не растворимые в сульфатном растворе. Селен, теллур, сера и кислород присутствуют в медных анодах в виде соединений с медью – Cu_2Se , Cu_2Te , Cu_2S , Cu_2O . Селенид, теллурид и сульфид не растворимы в сульфатном растворе и выпадают в шлам. Закись меди частично растворяется в присутствии кислорода воздуха:



Этот процесс приводит к обеднению электролита серной кислотой и обогащению его медью.

Свинец ($E^0 = -0,13 \text{ В (Pb}^{2+}/\text{Pb)}$) и олово ($E^0 = -0,14 \text{ В (Sn}^{2+}/\text{Sn)}$) полностью растворяются на аноде, но в электролите дают нерастворимые соединения PbSO_4 и H_2SnO_3 (метаоловянная кислота) и также выпадают в осадок.

4. Металлы, стоящие близко к меди в ряду электродных потенциалов. Потенциалы мышьяка, сурьмы и висмута близки к потенциалу меди (+0,25, +0,24 и +0,22 В соответственно). На аноде происходит растворение этих примесей с образованием соответствующих сульфатов. Сульфаты сурьмы и мышьяка неустойчивы и в дальнейшем подвергаются гидролизу с образованием гидрооксида сурьмы Sb(OH)_3 и мышьяковистой кислоты HAsO_2 соответственно. В электролите образуются плавающие студенистые осадки (так называемый плавучий шлам), которые адсорбируются на катоде. Примеси четвертой группы могут частично переходить в катодный осадок за счет разряда на катоде (при неполном гидролизе сульфатов). Необходимо отметить, что сурьма, мышьяк и висмут – наиболее вредные примеси в электротехнической меди. Так, массовая доля мышьяка более 0,001 % значительно снижает электропроводность рафинированной меди. Висмут, в свою очередь, ухудшает механические свойства меди, вызывая хладноломкость уже при массовой доле 0,05 % и затрудняя ее обработку. Указанные примеси должны быть удалены при использовании других методов очистки, в частности, при огневом рафинировании.

Массовая доля меди в катодном металле составляет 99,999 % и выше. Катодный выход по току – 92...96 %, расход электроэнергии 250...380 кВт·ч на тонну катодной меди.

Количество шлама составляет примерно 1 % от массы анодной меди. Шлам содержит, в частности, 5...50 % Ag и 0,05...5 % Au и поступает на дальнейшую переработку с целью извлечения золота и серебра.

Электролитическое рафинирование алюминия. Чистый алюминий получают из технического методом так называемого *трехслойного рафинирования* в электролизере, внешне похожем на электролизер для выплавки технического алюминия, но с обратным подключением тока (рис. 3.29).

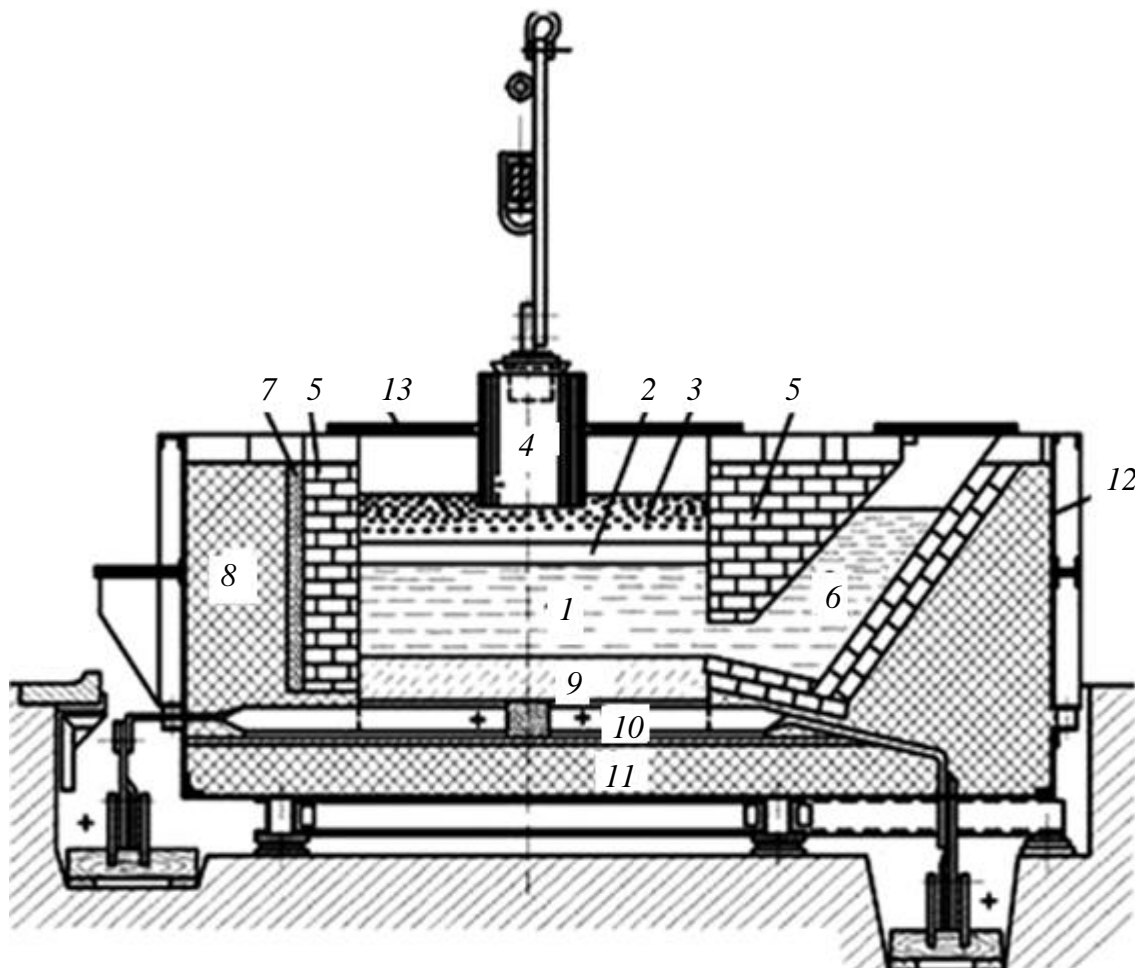


Рис. 3.29. Схема электролизера с передним горном для трехслойного рафинирования алюминия: 1 – алюминиевый расплав; 2 – электролит; 3 – рафинированный алюминий высокой чистоты; 4 – катод из графита; 5 – магнезитовая стена; 6 – передний горн; 7 – изолирующий слой; 8 – боковая изоляция; 9 – угольная подина; 10 – анодный токоподвод; 11 – изоляция подины; 12 – железный короб; 13 – крышка

Ванна для рафинирования алюминия состоит из угольной подины, которая служит анодом, и стенок, снабженных изолирующей магнезитовой футеровкой (магнезит – карбонат магния MgCO_3). Рафинируемый (т. е. очищаемый) металл располагается на дне (нижний анодный слой). В качестве электролита здесь используют смесь BaCl_2 , AlF_3 и Na_3AlF_6 (средний слой). Алюминий из нижнего анодного слоя растворяется в электролите и выделяется в чистом виде над электролитом (верхний катодный слой). Этот чистый металл и служит катодом, токоподвод к нему осуществляется с помощью графитового электрода. Электролиз ведут при температуре 750...800 °С.

Для того чтобы рафинируемый алюминий был тяжелее и находился внизу, его утяжеляют, формируя сплав алюминия с медью. Металл нижнего анодного слоя может содержать до 35 % меди, а также до 12 % цинка, до 9 % кремния и железа, Mn, Ni, Pb и Sn. Состав электролита подбирается таким образом, чтобы его плотность была меньше плотности анодного сплава, но больше плотности катодного металла. Более электроположительные, чем алюминий ($E^0 = -1,66 \text{ В (Al}^{3+}/\text{Al)}$), примеси будут накапливаться в анодном слое, более электроотрицательные переходят в солевой расплав.

По мере обеднения анодного сплава алюминием происходит загрузка новых порций очищаемого металла через загрузочный карман.

При рафинировании алюминия к анодному металлу добавляется до 30 % меди (плотность сплава примерно $3,2 \text{ г/см}^3$), плотность катодного (чистого) алюминия при 800°C составляет $2,3 \text{ г/см}^3$, плотность электролита состава $\text{AlF}_3 - 9...12$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - 26...28$, $\text{NaCl} - 3...4$, $\text{BaCl}_2 - 59...63 \%$ – $2,7 \text{ г/см}^3$.

Тяжелые металлы и кремний в процессе рафинирования остаются в анодном слое. Рафинированный алюминий обычно содержит до 99,99 % основного продукта (алюминий высокой чистоты А99) и примеси: Fe – до 0,003 %, Si – до 0,003 %, Cu – до 0,002 %, Zn – до 0,002 %. Катодный выход по току составляет около 98 %, напряжение на ванне 6...7 В, плотность тока $0,5 \text{ А/см}^2$.

Электролитическое рафинирование сырца галлия. Технический галлий марки Гл-0 содержит не менее 99,99 % основного вещества. Для дальнейшей его очистки используется ряд физико-химических способов, в том числе электролитическое рафинирование.

При рафинировании технического галлия растворяют анод из «грязного» галлия с последующим осаждением «чистого» галлия на катоде (рис. 3.30). Электролиз ведут в щелочном электролите (15...20 % NaOH в дистиллированной воде). Материал, из которого сделана электролитическая ванна, – винипласт или фторопласт (материалы, химически инертные к электролиту). Температура электролита 60°C . Анодом служит расплавленный галлий, к которому выполнен токоподвод

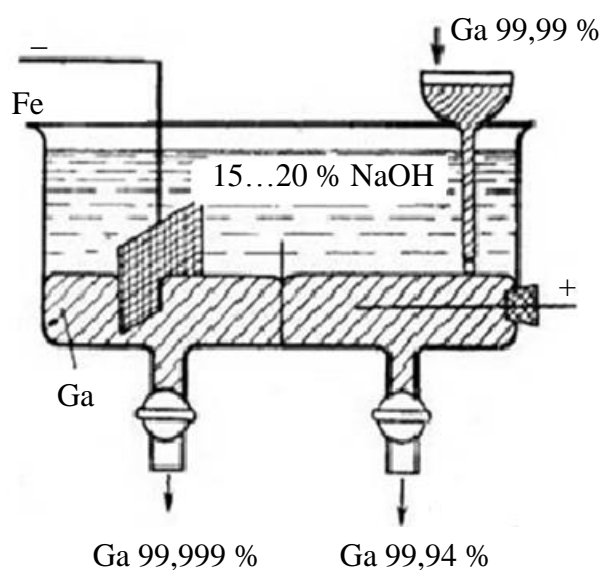


Рис. 3.30. Рафинирование технического галлия

из платины. Катод выполнен из нержавеющей стали или также из платины. На дне электролитической ячейки выполнена изолирующая перегородка, разделяющая области анодного и катодного металла.

В щелочном растворе у большинства примесей, таких, как Cu, Pb, Hg, Sn, Tl, As, стандартный электродный потенциал выше, чем у галлия ($E^0 = -1,22$ В (Ga/Ga³⁺)). Эти примеси не оксидируются и выпадают в анодный шлам. Более электроотрицательные примеси, такие, как Al, Na, Ca, Mg, оксидируются и переходят в электролит в виде ионов. На катоде осаждается расплавленный галлий.

В начале процесса электролиза в электролите отсутствует галлий, а на платиновом катоде происходит бурное выделение водорода. В дальнейшем, при насыщении электролита галлием, выделение водорода прекращается, а катодное пространство покрывается расплавленным галлием.

Напряжение на ванне 6 В, плотность тока 0,3 А/см², выход по току – 90 %. Чистота металла на входе 99,99 %, на выходе – 99,999 %.

Галлию всегда сопутствует цинк, стандартный электродный потенциал которого в щелочном растворе близок к значению для галлия ($E^0 = -1,216$ В (Zn/Zn²⁺)).

Для дополнительной очистки от цинка в лабораторной практике катодный галлий переносят в кислую среду и подвергают *анодной поляризации* при интенсивном перемешивании. В кислом электролите электродный потенциал галлия $E^0 = -0,52$ В (Ga/Ga³⁺), а цинка $E^0 = -0,76$ В (Zn/Zn²⁺). При анодной поляризации цинк первым оксидируется и уходит в электролит. Процесс прекращают при появлении галлия в растворе.

Амальгамное рафинирование индия. Применение амальгамных методов рафинирования особенно перспективно для металлов, обладающих высокой растворимостью в ртути. Наибольшей растворимостью в ртути обладает металлический индий (с массовой долей до 70 % при $t = 25$ °С).

Процесс амальгамного рафинирования индия состоит из получения амальгамы индия, ее анодного разложения и выделения индия на катоде. Каждая из стадий процесса обладает селективностью. Для увеличения эффективности процесса очистки его можно повторять последовательно несколько раз, используя многокамерные электролизеры. В электролизере (рис. 3.31) 3 электролитические ячейки включены последовательно, металлический «грязный» индий является анодом 1, катод 2 выполнен из платины, а ртутные электроды 3 и 4 являются биполярными, т. е. выполняют одновременно роль промежуточных анодов и катодов.

В средней части электролизера установлена полупроницаемая перегородка 5, проницаемая для зарядов, но сохраняющая раздельный химический состав электролитов.

Процессы образования и разложения амальгамы индия на таких электродах происходят одновременно, а «чистый» индий выделяется на платиновом катоде 2. Электролитом служит разбавленная серная кислота. Сочетание анодного и катодного процессов позволяет очистить индий от большинства примесей индия-сырца, исключение составляют кадмий и таллий, потенциал амальгам которых близок к таковому для амальгамы индия (соответственно $-0,44$, $-0,37$ и $-0,43$ В). Чтобы очистить индий от кадмия и таллия, в электролит одной из ячеек добавляют йодид калия, который связывает Cd и Tl в комплексы и сдвигает их потенциалы.

Необходимо отметить, что в результате такого многостадийного рафинирования в каскаде электролизеров может быть получен индий чистотой до 99,9998 % по основному веществу, причем амальгамное рафинирование индия в ряде случаев позволяет получить более чистый металл, чем зонная плавка индия, особенно по содержанию таких примесей, как Al, Fe, Cu, Pb, Bi, Si и Mn. Примеси, более электроотрицательные по отношению к индию, концентрируются в электролите секций, электроположительные – в анодном шламе. Массовая доля ртути в полученном индии составляет около 10^{-3} %. Для очистки от ртути индий должен быть дополнительно подвергнут вакуумированию или вакуумной плавке.

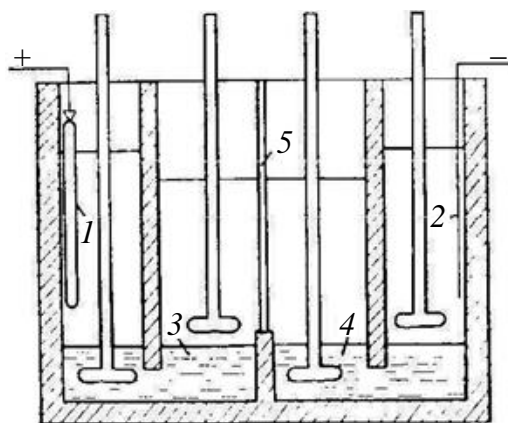


Рис. 3.31. Амальгамное рафинирование индия в трехкамерном электролизере

3.5. Мембранные процессы разделения

Мембранные процессы разделения распространены очень широко. Они основаны на преимущественном прохождении того или иного компонента газовой или жидкой смеси сквозь разделительную перегородку – мембрану.

Мембранные методы имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими методами разделения, такими, как ректификация, экстракция, адсорбция и т. д. Это, в первую очередь, непрерывность, низкие энергетические затраты, легкость осуществления контроля и совместимость с любыми технологическими процессами.

Основным разделительным элементом всех рассмотренных ниже методов является мембрана, к которой всегда предъявляется целый набор зачастую противоречивых требований, а именно:

- высокая производительность;
- высокая селективность по целевому компоненту;
- химическая стабильность и тепловая стойкость;
- утилизируемость;
- технологичность изготовления и низкая стоимость.

Мембранные процессы следует отличать от обычного процесса фильтрования или фильтрации, особенности которого будут рассмотрены в 3.6. При фильтрации происходит только разделение веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях (газ – твердое вещество, газ – жидкость, жидкость – твердое). Такое разделение осуществляется фильтром, который задерживает компоненты смеси и фиксирует их на своей поверхности. Фильтр с течением времени забивается, и его производительность снижается.

В мембранных процессах разделение осуществляется мембраной, которая обеспечивает разделение любых веществ – как находящихся в разных агрегатных состояниях, так и в пределах одной фазы. Так, мембраны позволяют разделять смеси газов или жидкостей, выделять газы из жидкостей, разделять ионы, разделять коллоидные растворы и т. д. В мембранном процессе обычно происходит разделение исходного потока на 2 – пермеат (фаза, прошедшая сквозь мембрану) и концентрат (фаза, не прошедшая сквозь мембрану), причем любой из этих двух потоков может быть целевым продуктом. Поры мембраны остаются не доступными для проникновения компонента, который задержан, в то время как в результате фильтрования обычно получают осадок, зафиксированный на фильтре.

Задачами мембранного процесса разделения могут быть:

- концентрирование растворенного вещества (растворитель должен быть удален, целевой продукт – концентрат);
- очистка (удаление примесей, целевой продукт – пермеат или концентрат, в зависимости от метода разделения);
- фракционирование (2 и более целевых продукта).

Мембранные процессы можно классифицировать по движущей силе процесса переноса. Прохождение сквозь перегородку может быть инициировано градиентом давления (*баромембранный процесс*), приложением электрической разности потенциалов (*электромембранный процесс*), разностью температур (*термомембранный*) или концентраций (*диффузионно-мембранный процесс*).

3.5.1. Диффузионно-мембранные процессы

Диффузионно-мембранные процессы обусловлены разностью концентраций веществ по обе стороны мембраны.

Диализ. Различная скорость диффузии сквозь мембрану веществ с различной молекулярной массой и различным химическим сродством к материалу, из которого изготовлена мембрана, позволяет разделить смесь или раствор. Следует отметить, что поток компонентов, возникающий только под действием концентрационного градиента, часто бывает малым, что ограничивает применимость данного метода. Поэтому чаще всего используются методы с применением внешнего давления (баромембранные) или электрического потенциала (электромембранные). Тем не менее, диализ имеет крайне важное значение в тех случаях, когда применение внешних воздействий невозможно или высокая скорость процесса не нужна.

В отличие от других мембранных методов в диализе имеется 2 исходных потока (рис. 3.32) – очищаемый раствор, обогащенный отделяемыми компонентами (с одной стороны мембраны), и диализирующий раствор, или диализат, в котором отделяемые компоненты изначально отсутствуют (с другой ее стороны). Вследствие разности концентраций возникает движущая сила процесса диализа.

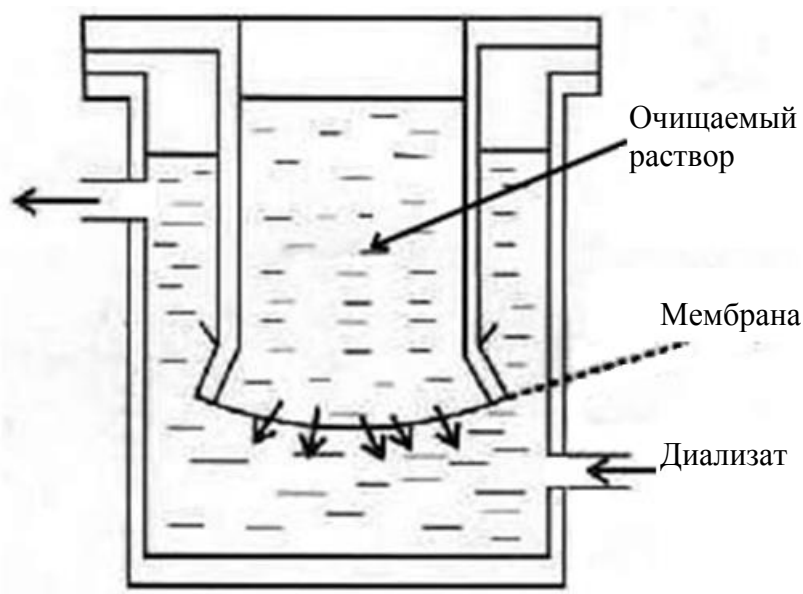


Рис. 3.32. Схема простейшего диализатора

Основные стадии процесса диализного разделения:

– перенос компонентов из ядра потока к поверхности мембраны посредством конвекции и диффузии;

- сорбция на материале мембраны;
- диффузия сквозь мембрану;
- десорбция с обратной стороны мембраны;
- перенос посредством диффузии в ядро потока диализирующего раствора.

Так как молекулярная диффузия – медленный процесс, необходимо принимать меры для его ускорения и увеличения выхода продукта. Суммарный выход диализа возрастает с ростом площади мембраны, при использовании повышенных температур, при непрерывном обновлении растворителя – диализирующего раствора.

Диализ широко используется в медицине для длительного введения в организм человека лекарств с целью поддержания постоянной их концентрации. Известно применение мембранных капсул в сельском хозяйстве – для равномерного внесения удобрений в почву.

Гемодиализ – очистка крови от низкомолекулярных токсинов и продуктов обмена, таких, как мочевина, фосфаты и др. (так называемая искусственная почка). При гемодиализе мембрана омывается с одной стороны током крови, с другой – диализирующим раствором (рис. 3.33).

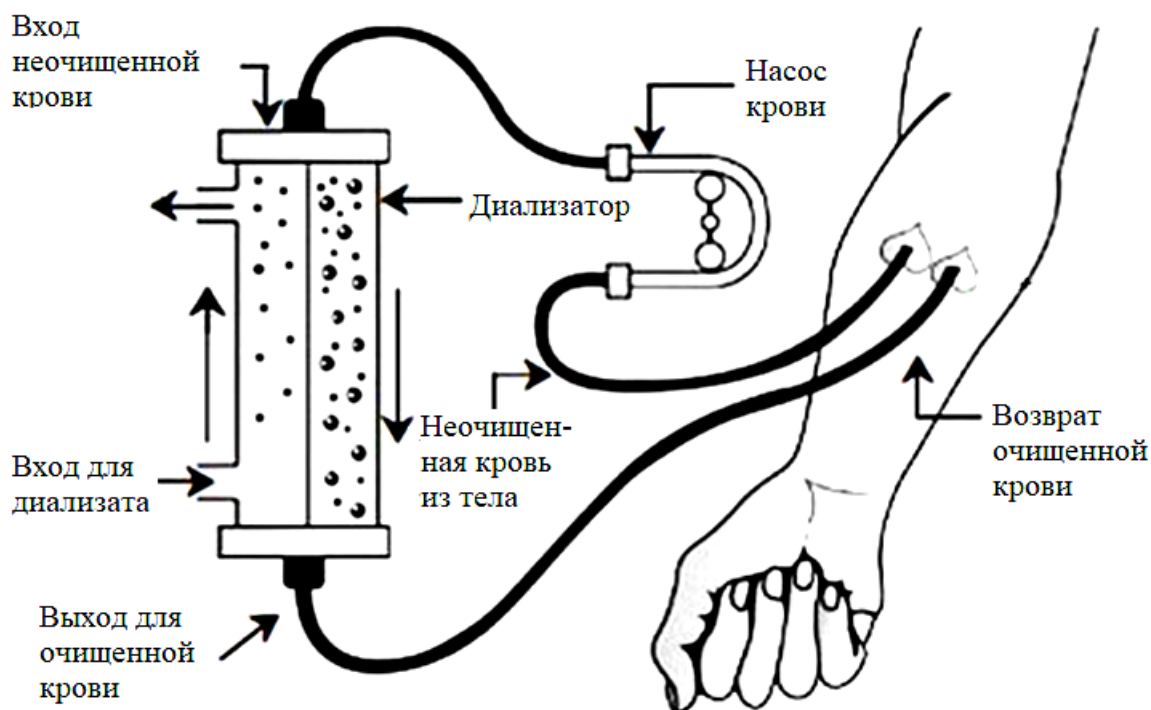


Рис. 3.33. Схема гемодиализа

Низкомолекулярные вещества, присутствующие в крови, через мембрану могут попадать в диализирующий раствор. В свою очередь, функцией этого раствора является не только удаление продуктов распада и токсинов, но и

поддержание или восполнение буферных компонентов крови для восстановления кислотно-щелочного баланса. Для решения последней задачи (другими словами, для предотвращения вымывания из крови ионов натрия, калия, кальция, магния, хлора и т. д.) диализирующий раствор составляется таким образом, чтобы его химический состав соответствовал основным показателям нормальной плазмы крови.

Диализаторы обычно подразделяются по нескольким критериям:

- материал мембраны – целлюлоза или синтетический материал. Влияет на биологическую совместимость, уровень тромбогенности, проницаемость;
- способность удалять мелкие молекулы (например, мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с относительной молекулярной массой 60) – высокоэффективные и низкоэффективные;
- способность удалять средние молекулы (с относительной молекулярной массой несколько тысяч единиц) – высокопроницаемые или низкопроницаемые;
- площадь фильтрующей поверхности;
- способ стерилизации;
- конфигурация – пластинчатого типа или капиллярные.

Самыми эффективными и безопасными являются капиллярные диализаторы с мембраной из синтетических материалов (полисульфон, полиамикс и т. д.).

Первапорация. Метод разделения жидких смесей, основанный на испарении жидкости через мембрану. С одной стороны мембраны подают исходную разделяемую смесь, емкость с другой стороны мембраны вакуумируют или продувают через нее инертный газ. К исходной смеси подводят тепло, достаточное для испарения одного или нескольких компонентов смеси. Движущей силой процесса является разница парциальных давлений компонента по обе стороны мембраны. Селективность процесса определяется различием в коэффициентах сорбции на поверхности мембраны и в коэффициентах диффузии компонентов через мембрану.

Вследствие разного сродства к материалу мембраны и разных коэффициентов диффузии сквозь мембрану состав пермеата может очень сильно отличаться от состава равновесного пара при той же температуре. Таким образом, первапорация дополняет ректификацию, позволяя разделять азеотропные смеси.

Первапорация используется в нефтепереработке для выделения фракций с разными октановыми числами, при дегидратации этилового спирта, для концентрирования молока и латекса.

Разделение газов обусловлено различной проходимостью газов сквозь сплошную непористую мембрану. Происходит обогащение пермеата легко-

проникающими компонентами и – соответственно – обеднение ими концентрата. Движущая сила процесса – разность концентраций компонентов газовой смеси по разные стороны мембраны. Основным механизмом разделения газов с помощью мембран – так называемая *кнудсеновская диффузия*. Течение газа через пористую перегородку можно рассматривать как течение через поры-капилляры под влиянием разности давлений или разности концентраций по обе стороны перегородки. В зависимости от критерия Кнудсена

$$Kn = \frac{d}{\lambda},$$

где d – характеристический размер поры (обычно диаметр); λ – средняя длина свободного пробега молекул газа, различают течение в вязкостном ($Kn > 1$), молекулярном ($Kn < 1$) или промежуточном ($Kn \approx 1$) режимах.

Длина свободного пробега частиц газа растет обратно пропорционально давлению в газе. Молекулярный режим течения, при котором длина свободного пробега молекул газовой смеси намного превышает диаметр поры, обычно реализуется в условиях высокого вакуума (примерно 10^{-3} Торр и лучше) и (или) при использовании соответствующих мембран (с порами диаметром $0,005 \dots 0,03$ мкм, суммарной плотностью до 10^6 см^{-2}). В этом режиме молекулы газовой смеси практически не сталкиваются друг с другом, а течение газа сквозь пору сводится к независимому движению газовых частиц с их соударениями со стенками поры. Скорость переноса частиц газа внутри поры определяется их тепловой скоростью, для которой известно выражение

$$v_p = (2kN_A)^{1/2} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2}, \quad (3.5)$$

где v_p – наиболее вероятная скорость теплового движения; k – постоянная Больцмана; N_A – постоянная Авогадро; T – температура; M – молярная масса газа. Непосредственно из (3.5) следует, что чем легче газ, тем больше скорость частицы, что в принципе позволяет произвести разделение газовой смеси при ее диффузии сквозь пористую перегородку.

Для проводимости G длинного капиллярного канала с круговым сечением при молекулярных условиях течения легко получить:

$$G = \frac{3,8T^{1/2}D^3}{M^{1/2}L}, \quad (3.6)$$

где G – проводимость канала, л/с; T – температура, К; M – молярная масса газа, г/моль; L – длина канала, см, а D – его диаметр, см.

Таким образом, легкие молекулы проникают через перегородку быстрее тяжелых, и газ, прошедший сквозь перегородку, обогащается легкой составляющей. Коэффициент разделения компонентов бинарной смеси – относительное увеличение концентрации более легкого газа, продиффундировавшего через перегородку. С учетом (3.6) можно записать:

$$\alpha = \frac{n_1}{n_2} = \frac{G_1}{G_2} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2}, \quad (3.7)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют компонентам газовой смеси; α – коэффициент разделения компонентов бинарной газовой смеси.

Теоретический коэффициент обогащения

$$\varepsilon = \alpha - 1. \quad (3.8)$$

Это основная величина, характеризующая процесс разделения методом газовой диффузии. При разделении легких газов коэффициент обогащения может быть достаточно большим. Так, например, при разделении азота и водорода $\varepsilon \approx 2,74$. В то же время при разделении тяжелых компонентов, например изотопов урана, $\varepsilon \ll 1$. Единственная возможность увеличить степень разделения данным методом – объединение разделительных элементов в каскады из тысяч элементарных ступеней обогащения.

В реальных условиях, при использовании конкретных мембран помимо кнудсеновской диффузии на процесс разделения существенно влияют процессы адсорбции-десорбции различных молекул газовой смеси на стенках пор мембран (так называемый конденсационный газовый поток). Любая из трех последовательных стадий (сорбция газа на мембране, диффузия сквозь мембрану, десорбция с другой стороны) может лимитировать процесс проникновения сквозь мембрану. Соответственно, реальный коэффициент разделения может значительно отличаться от значения, полученного по (3.7).

Необходимые условия для осуществления метода газовой диффузии:

- существование разделяемых компонентов в газообразном виде;
- реализация механизма кнудсеновской диффузии: сопоставимые значения длин свободного пробега молекул газовой смеси и размеров пор в пористой перегородке;
- объединение разделительных элементов в каскад для увеличения эффекта разделения.

Мембранный модуль воздухоразделения (рис. 3.34) представляет собой емкость цилиндрической формы, на стенках которой размещены полимерные волоконные материалы (полиимид, полисульфон и т. д.) – элементарные

мембраны с микропорами. На вход мембранного модуля подается сжатый воздух. Молекулы газов диффундируют на внешнюю сторону волокон с разной скоростью, зависящей от размеров пор и величины молекул компонентов в составе воздуха. Быстрее всего диффундируют молекулы воды, водорода и гелия, со средней скоростью – молекулы кислорода, с низкой – молекулы азота и аргона. Таким образом, газ на выходе из мембраны обогащается легкопроницаемыми компонентами. Преимуществом данного способа является простота и мобильность установок, недостатком – низкая чистота продукта – азота или кислорода (не более 99,9 %).



Пермеат	Остаточный газ
O ₂	N ₂
H ₂ O	CO
CO ₂	CH ₄
H ₂	Ar
He	
H ₂ S	
C ₂ H _x	
C ₃ H _x	

Рис. 3.34. Мембранный модуль воздухоразделения

Разделение изотопов урана методом газовой диффузии. Природный уран представлен следующими изотопами: U²³⁴ (< 0,01 %), U²³⁵ (0,72 %) и U²³⁸ (99,27 %). Исходный уран должен быть обогащен по изотопу U²³⁵ до массовой доли 3,5 % для поддержания цепной реакции в атомном реакторе на тепловых нейтронах. Для ядерного оружия степень обогащения по U²³⁵ должна составлять не менее 80 %.

Для разделения U²³⁵ и U²³⁸ методом газовой диффузии используют гексафторид урана UF₆ – единственное соединение урана, которое возгоняется при относительно невысокой температуре (56 °C). Гексафторид урана получают взаимодействием оксида урана с газообразным фтором, с последующей очисткой смеси UF₆ различных изотопов от примесей методами ректификации и газового центрифугирования.

Максимальное значение коэффициента обогащения для смеси гексафторидов (см. (3.8)) крайне мало, составляет примерно 0,0043. Для существенного увеличения коэффициента обогащения и получения коммерчески приемлемых значений (см. ранее) тысячи разделительных элементов (так называемых *диффузионных машин*) собраны в каскад. Схема каскада для разделения изотопов методом газовой диффузии представлена на рис. 3.35.

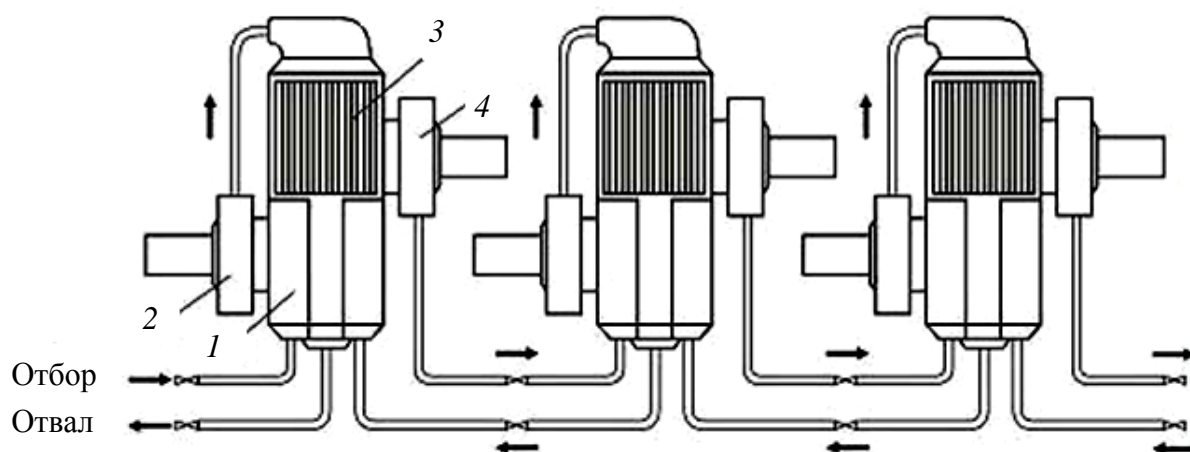


Рис. 3.35. Каскад для разделения изотопов урана методом газовой диффузии

Каждая из диффузионных машин (ступеней обогащения), соединенная последовательно в каскад, представляет собой емкость, разделенную пористой перегородкой – фильтром. При необходимости увеличения производительности на каждой ступени обогащения сразу несколько диффузионных машин могут быть соединены параллельно, образуя единую ступень. Каскад дополнен схемой возврата обогащенных фракций на предыдущие ступени технологической схемы и реализует метод с возвратом обогащенной фракции, рассмотренный ранее (см. 2.4, рис. 2.2, б). На входе диффузионной машины располагается смеситель 1, позволяющий смешивать газовые потоки от разных источников, и так называемый *компрессор полного расхода* 2, подающий газовую смесь к фильтру 3. На сжатие газа затрачивается большая энергия, которая рассеивается при прохождении газа через перегородку. На выходе диффузионной машины располагается *компрессор половинного расхода* 4, который отбирает половину прошедшей сквозь фильтр газовой смеси и подает ее на смеситель следующей машины. Вторая половина газовой смеси с выхода диффузионной машины направляется на смеситель предыдущей диффузионной машины. Обогащенная по U^{235} газовая смесь движется вправо (отбор), обедненная – влево (отвал).

Ключевой проблемой газодиффузионной технологии является проблема создания пористых мембран, позволяющих производить разделение. Чем

меньше диаметр пор, тем меньше значение критерия Кнудсена при данном давлении газа или – что значительно важнее – тем больше можно увеличивать рабочее давление процесса при той же степени разделения на диффузионной машине. При давлении газа около 10^5 Па средняя длина свободного пробега молекул газа примерно сопоставима с 0,1 мкм. Для реализации молекулярного режима течения в порах диаметр пор не должен превышать 10 % от длины свободного пробега, т. е. 0,01 мкм.

Таким образом, перегородка должна содержать максимальное количество пор указанного размера, не иметь «дыр», т. е. отверстий более крупного размера, обладать механической прочностью, коррозионной стойкостью при контакте с гексафторидом урана и легкостью в промышленном изготовлении. Проблема создания мембран является одной из наиболее актуальных и до сих пор до конца не решенных в методе газовой диффузии.

В качестве основы для таких мембран используются металлы (Au, Ag, Ni, Cu и т. д.), оксиды (Al_2O_3), фториды или нитриды, фторопласт. Используются пленочные фильтры, в которых поры протравливаются или создаются иным способом в первоначально непористом основании, и агрегатные, в которых поры образуются при спекании или спрессовывании порошков.



Рис. 3.36. Первый в мире завод по обогащению урана методом газовой диффузии (завод К-25, Ок-Ридж, США)

Необходимо отметить особенности производств, использующих метод газовой диффузии для разделения изотопов урана:

- невысокий коэффициент обогащения на разделительном элементе и низкое содержание U^{235} в исходном уране приводят к необходимости использования от сотен до тысяч ступеней разделения и к поистине огромным размерам таких производств (рис. 3.36);

- ступени обогащения работают со значительными газовыми объемами. Для достижения равновесного состояния по концентрациям обычно требуется значительное время (недели или даже месяцы), в течение которого недопустима остановка каскада по любой причине. Поэтому к оборудованию предъявляются повышенные требования по надежности, безотказности и ремонтпригодности;

- диффузионные заводы, содержащие тысячи ступеней энергопотребления, обладают огромным потреблением электроэнергии и охлаждающей воды и должны иметь гарантированные системы электро- и водоснабжения с возможным резервированием.

3.5.2. Баромембранные процессы

Баромембранные процессы обусловлены градиентом давления, приложенным нормально к поверхности мембраны, используются для разделения растворов и коллоидных систем.

Обратный осмос (гиперфльтрация). Пусть имеется сосуд, разделенный полупроницаемой перегородкой (мембраной) на две части, одна из которых заполнена чистым растворителем (водой), а другая – концентрированным раствором (рис. 3.37, а).

Полупроницаемая мембрана обладает проницаемостью не для всех, а только для некоторых компонентов раствора – вследствие различной подвижности молекул компонентов раствора в порах мембран.

Обычно для молекул воды, которая является растворителем, проницаемость мембран существенно выше, чем для большинства (но не всех!) растворенных веществ. В системе будет наблюдаться осмос – односторонняя диффузия через мембрану молекул растворителя (воды) в объем с большей концентрацией растворенного вещества. Процесс протекает самопроизвольно, сопровождается увеличением энтропии и в пределе приведет к выравниванию концентрации растворенного вещества по обе стороны мембраны. Отметим, что явление осмоса не может быть интерпретировано только на осно-

ве размерного фактора, поскольку размеры ионов и молекул растворенного вещества, растворителя и пор мембраны часто имеют примерно одинаковый порядок (0,001...0,005 мкм).

Если к раствору, отделенному от растворителя мембраной, приложить избыточное гидростатическое давление, можно инициировать встречную диффузию молекул растворителя в область, заполненную чистым растворителем. При некотором давлении, называемом осмотическим давлением, наступает равновесие (рис. 3.37, б) и изменение концентрации раствора прекращается. При увеличении со стороны раствора давления выше осмотического молекулы растворителя будут переноситься в обратном направлении через мембрану в емкость, заполненную чистым растворителем (рис. 3.37, в).

В общем случае движущая сила процесса – разность давлений по обе стороны мембраны:

$$\Delta p = p - (\pi_1 - \pi_2),$$

где p – давление над исходным раствором; π_1 и π_2 – осмотические давления исходного раствора и пермеата (очевидно, что для чистой воды $\pi_2 = 0$).

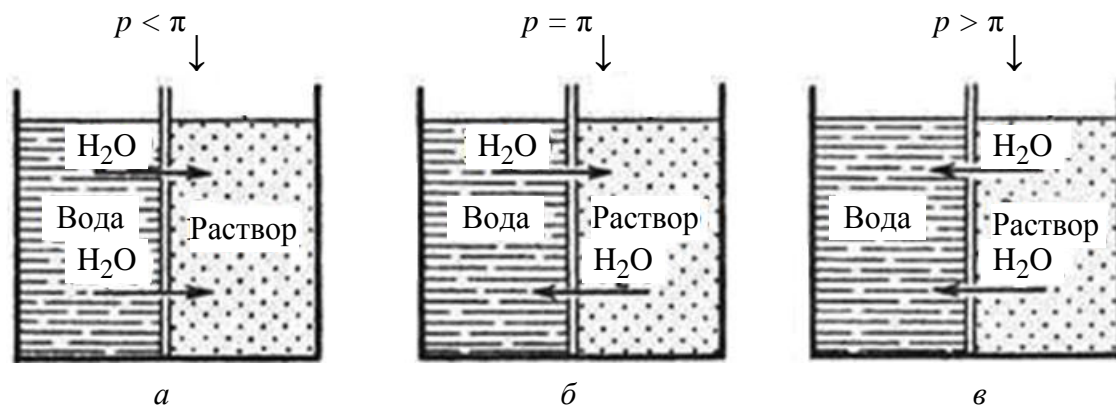


Рис. 3.37. Схема процесса обратного осмоса:

а – давление, приложенное к раствору, ниже осмотического; б – осмотическое давление;
 в – давление, приложенное к раствору, выше осмотического

Явление носит название *обратный осмос* и позволяет разделять растворы. Необходимо отметить, что эффективность разделения в обратном осмосе связана не только со сравнительным размером частиц и пор. Химическая структура материала мембраны такова, что молекулы воды образуют водородные связи с функциональными группами полимера. Связанные таким образом молекулы воды образуют упорядоченную структуру и теряют способность к гидратации ионов. При приложении давления, превышающего осмотическое, сквозь поры мембраны проникает только чистая вода.

Эффективность работы мембраны может быть оценена с помощью ряда показателей, в числе которых селективность, коэффициент разделения и удельная производительность (на единицу площади). Под селективностью понимают величину

$$J = 1 - \frac{c_2}{c_1},$$

где c_1 , c_2 – концентрации компонента в исходной смеси и пермеате соответственно. Для коэффициента разделения можно записать:

$$K_p = \frac{c_{A,1}/c_{A,2}}{c_{B,1}/c_{B,2}},$$

где $c_{A,1}$, $c_{B,1}$ и $c_{A,2}$, $c_{B,2}$ – концентрации компонентов А и В в начальной смеси и пермеате соответственно.

Селективность и проницаемость мембран зависят от температуры, давления, рН раствора, концентрации и природы компонентов раствора. Как правило, неорганические соединения задерживаются мембранами лучше, чем органические вещества той же молекулярной массы, а среди родственных соединений лучше задерживаются вещества с большей молекулярной массой. Рабочее давление процесса обратного осмоса обычно составляет 1,0...10,0 МПа.

Степень очистки от неорганических соединений составляет 85...99 %, органические вещества с относительной молекулярной массой более 200 единиц удаляются практически полностью, для молекул с меньшей массой эффективность мембраны ниже. Большой размер вирусов и бактерий также полностью препятствует их проникновению через мембрану обратного осмоса.

Установки для обратного осмоса широко используются в технике и быту для получения воды высокой чистоты, являясь относительно дешевой альтернативой дистилляторам. От обратного осмоса обычно отличают *ультрафильтрацию*, *микрофильтрацию* и *нанофильтрацию*. Сравнительный размер пор и селективность используемых мембран для данной группы методов представлены в табл. 3.2.

Мембраны для **нанофильтрации** имеют размер пор от 0,001 до 0,01 мкм (чуть больше, чем в методе обратного осмоса). Они задерживают органические соединения с относительной молекулярной массой более 300 единиц, но могут пропускать до 90 % солей. Используемые давления почти так же велики, как и в процессе обратного осмоса – от 0,8 до 1,3 МПа. Нанофильтрация применяется для предварительной очистки водных растворов перед стадиями электродиализа или ионного обмена.

**Сравнительный размер пор и селективность используемых мембран
в методах фильтрации**

Процесс	Размер частиц, мкм	Рабочее давление, атм	Производи- тельность, м ³ /(м ² ·сут·атм)	Задерживаемые вещества
Фильтрация	>10	–	–	Угольная пыль, мука и т. д.
Микро- фильтрация	$2 \cdot 10^{-2} \dots 10$	0,1...2	0,5	Пигменты, табачный дым, асбест
Ультра- фильтрация	$1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-2}$	1...5	0,1...0,5	Белки, макромолекулы, красители
Нано- фильтрация	$1 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$	5...10	0,05...0,1	Красители, пестициды, гербициды, сахара
Обратный осмос	$5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$	10...100	< 0,05	Растворенные соли

Под *ультрафильтрацией* обычно понимают баромембранные процессы разделения растворов с использованием мембран, имеющих размер пор в диапазоне от 0,01 до 0,1 мкм. Ультрафильтрация обычно применяется для отделения крупных органических молекул, коллоидных частиц, бактерий и вирусов от раствора солей, причем относительная молекулярная масса отделяемых веществ превышает несколько тысяч единиц. Ультрафильтрация позволяет концентрировать фруктовые соки, молоко, яичный белок, выделять альбумин из кровяной плазмы. Воду, очищенную ультрафильтрацией, также можно пить, даже если исходная вода была биологически заражена. Вследствие низких осмотических давлений высокомолекулярных соединений избыточное давление, используемое при ультрафильтрации, обычно не столь велико (0,1...0,5 МПа).

Микрофильтрация используется для разделения коллоидных растворов и отделения взвешенных частиц размером 0,1...1,0 мкм. Размеры пор используемых мембран и взвешенных частиц примерно идентичны. Процесс проводится при относительно невысоком избыточном давлении 0,01...0,1 МПа. В отличие от обратного осмоса и ультрафильтрации в процессе микрофильтрации на поверхности мембраны возможно осаждение твердой фазы. Процесс занимает промежуточное положение между ультрафильтрацией и фильтрованием.

Процесс широко используется для предварительной подготовки воды перед ее глубокой очисткой, для осветления и стабилизации вин. В пивоварении микрофильтрацию часто используют вместо пастеризации, сохраняя вкус и аромат продукта.

3.5.3. Электромембранные процессы

Электромембранные процессы позволяют проводить пространственное разделение ионов в жидкой фазе под действием внешнего электрического потенциала. Существующий набор методов позволяет эффективно решать большой спектр задач, связанных с очисткой и разделением веществ.

Электродиализ – метод разделения растворов электролитов посредством переноса ионов через мембраны под действием приложенного к ячейке электрического поля. Простейший прибор для электродиализа (рис. 3.38) представляет собой трехкамерную электролитическую ячейку, снабженную двумя разделительными мембранами.

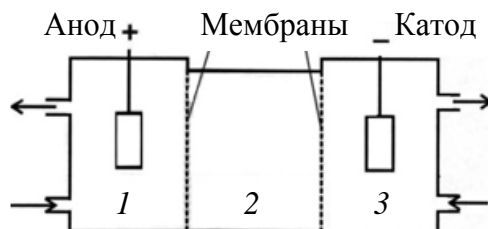
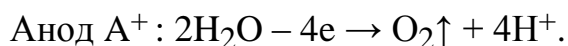
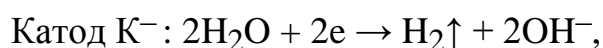
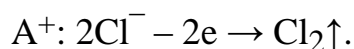


Рис. 3.38. Простейшая ячейка для электродиализа

В такой ячейке катионы и анионы, образующиеся в электролите, перемещаются к аноду и катоду соответственно (в камеры 1 и 3), а обессоленный раствор накапливается в средней камере 2 (камера обессоливания). На электродах протекают катодные и анодные процессы, связанные с разрядом соответствующих ионов. В частности, при электролизе молекул воды наблюдается выделение водорода на катоде и кислорода на аноде:



Вода в прикатодном пространстве приобретает щелочную реакцию, в прианодном – кислую. В присутствии ионов хлора (использование хлорированной воды) на аноде в первую очередь выделяется хлор:



При проведении электродиализа должны быть предприняты меры для удаления продуктов, образующихся на электродах, и защиты персонала. Отметим, что в средней камере также происходит накопление ионов водорода, загрязняющих обессоленный раствор. Современные установки для электродиализа используют ионоселективные (ионитовые) мембраны, причем в ячейке содержатся 2 типа мембран – катионитовые (селективно проницаемые для катионов) и анионитовые (селективно проницаемые для анионов). Мембраны размещены между двумя электродами, чередуясь друг с другом. Количество мембран, размещенных между электродами, может быть любым. Конструкция такого многокамерного диализатора представлена на рис. 3.39.

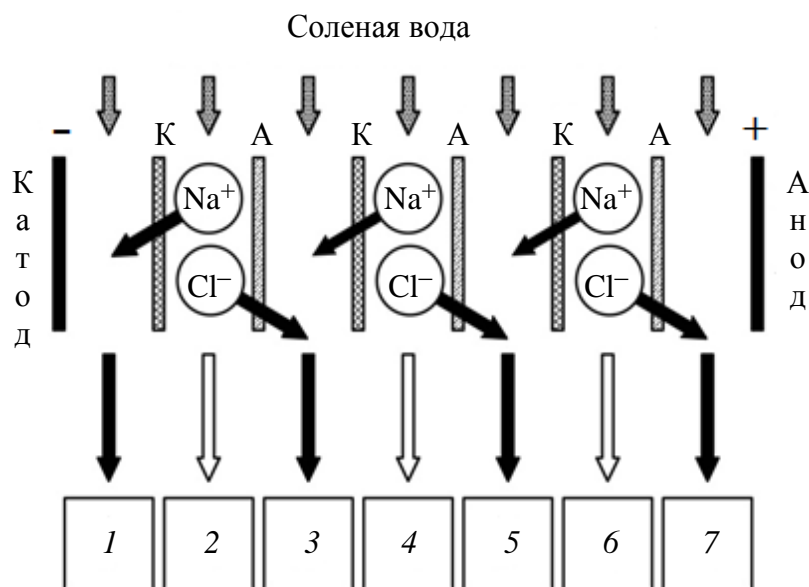


Рис. 3.39. Схема электродиализатора с ионоселективными мембранами

Рассмотрим его работу подробнее. Пусть на входы диализатора, в камеры 1–7 поступает соленая вода. Под действием внешнего электрического потенциала, приложенного к электродам, катионы Na^+ устремляются к катоду, проникают через катионитовые мембраны (обозначены буквами К), но задерживаются анионитовыми (обозначены буквами А).

Соответственно, анионы Cl^- проходят сквозь анионитовые мембраны, но не могут преодолеть катионитовые. Таким образом, в ячейке появляются камеры обессоливания, содержащие обессоленную воду (камеры с номерами 2, 4 и 6), и камеры концентрата – с концентрированным рассолом, включая приэлектродные камеры (камеры с номерами 1, 3, 5 и 7).

Мембранный электролиз. Использование мембран, разделяющих электролитическую ячейку, может решить проблему очистки полезных продуктов, выделяющихся в результате электродных процессов.

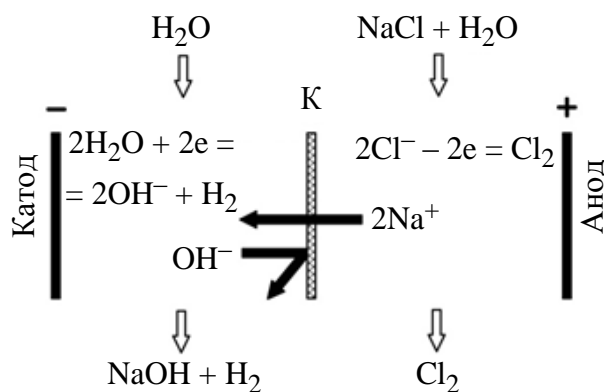


Рис. 3.40. Схема модуля мембранного электролиза

Промышленный метод получения хлора и гидроксида натрия использует электролиз раствора поваренной соли NaCl в ячейке, разделенной катионитовой мембраной (рис. 3.40). Насыщенный раствор поваренной соли прокачивается через правую часть ячейки (прианодное пространство), в левую часть (прикатодное пространство) поступает чистая вода.

В растворе молекулы NaCl диссоциируют на ионы Na^+ и Cl^- . При приложении электрического потенциала ионы Na^+ проникают сквозь мембрану, попадая в прикатодное пространство. В результате катодного процесса электролиза воды (см. ранее) в прикатодном пространстве образуются гидроксил-ионы OH^- .

Таким образом, раствор, откачиваемый из катодной области, содержит как Na^+ , так и OH^- и при выпаривании воды позволяет получить чистейшую щелочь NaOH.

Ионы хлора остаются в прианодном пространстве. При приложении внешнего электродного потенциала на аноде выделяется чистый хлор, который в дальнейшем осушается и закачивается в баллоны.

Электродеионизация. В настоящее время наиболее используемым методом получения высокочистой воды в технике является ионообменная технология, рассмотренная ранее. Существенным недостатком такой технологии является периодичность работы и использование концентрированных кислот и щелочей для регенерации ионообменных смол.

В настоящее время разработан и внедрен в производство экономичный и высокопроизводительный процесс непрерывной деионизации воды в электролитической ячейке с использованием ионообменных смол и ионоселективных мембран – так называемая электродеионизация. Электродеионизация позволяет получить ультрачистую воду с сопротивлением до 18 МОм·см (для сравнения, вода, очищенная фильтром «Барьер», имеет удельное сопротивление $1,3 \cdot 10^{-2}$ МОм·см, а однократно дистиллированная – 0,1...1 МОм·см) с минимальным набором вспомогательных химических реагентов.

Сущность процесса заключается в том, что в камерах обессоливания аппарата электролиза размещают ионообменные смолы (смесь катионита и анионита или полиамфолит) для увеличения глубины очистки. Основное технологическое отличие электродеионизации от классической ионообменной технологии заключается в том, что при электродеионизации ионообменные смолы регенерируются в непрерывном режиме с использованием образующихся в электролитической ячейке ионов водорода и гидроксил-ионов.

Конструкция модуля электродеионизации упрощенно представлена на рис. 3.41. На вход подается соленая вода, каналы обессоливания заполнены ионообменными смолами, буквами А и К обозначены ионоселективные мембраны – анионитовые и катионитовые соответственно.

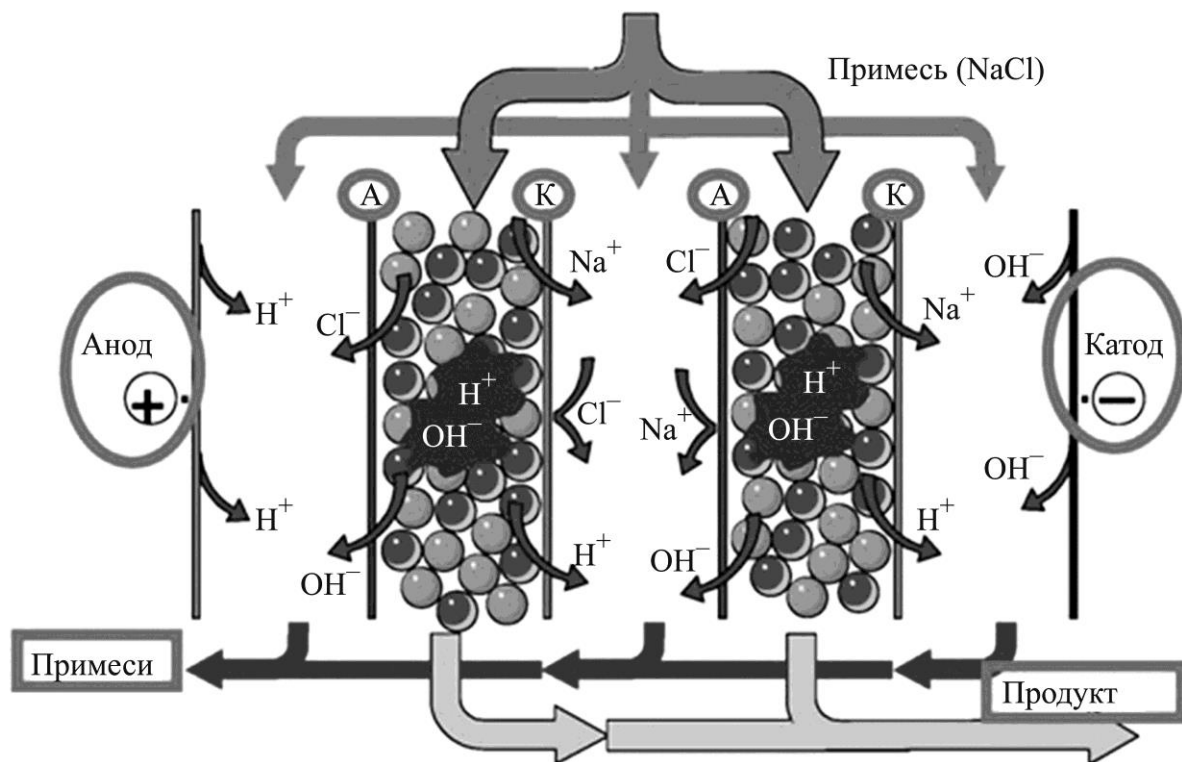


Рис. 3.41. Схема модуля электродеионизации

При рассмотрении работы модуля электродеионизации необходимо учитывать 3 параллельных взаимосвязанных процесса:

- в канале обессоливания, заполненном ионообменными смолами, происходит ионный обмен, в результате которого катионы и анионы встраиваются в ионит, замещая в его структуре ионы водорода и гидроксил-ионы, а исходная вода соответственно очищается;

- под действием электрического поля ионы, содержащиеся в воде, могут также проникать через слои ионообменных смол и соответствующие ионоselectивные мембраны, попадая в каналы концентрата;

- в результате разложения молекул воды под действием электрического поля и образования ионов водорода и гидроксил-ионов в канале обессоливания ионообменные смолы непрерывно регенерируются. Ионы H^+ и OH^- , не успевшие вступить во взаимодействие с ионообменными смолами, также попадают в каналы концентрата.

Каналы, прилегающие к электродам, называются электродными каналами. Поток концентрата в электродном канале кроме ионов обогащается газообразным водородом (прикатодное пространство), а также кислородом и хлором (прианодное пространство). Такой раствор, во избежание химического взаимодействия с соседними мембранами, должен быть удален из системы. Эффективность работы модуля определяется двумя факторами – скоростью

переноса ионов в поперечном направлении, сквозь мембраны и скоростью непрерывной регенерации смол в канале обессоливания. Для снижения сопротивления электролитической ячейки и увеличения интенсивности процесса регенерации ионообменных смол воду в каналах концентрата подсаживают до определенной концентрации или используют повторно (рециркуляция).

Модуль электродеионизации позволяет получить сверхвысокочистую воду. Для его долговременной работы вода на входе модуля должна быть предварительно подготовлена – методами ультрафильтрации, нанофильтрации или обратного осмоса.

3.5.4. Термомембранные процессы

Термомембранные процессы обусловлены градиентом температур в направлении, нормальном к поверхности мембраны.

В настоящее время наиболее полно разработан процесс *мембранной дистилляции*. Его проводят в системе, в которой 2 раствора, разделенных пористой мембраной, поддерживаются при разной температуре. В случае водных растворов обычно используют гидрофобную пористую мембрану. Молекулы компонентов раствора переходят в пар на стороне с более высокой температурой, переносятся через поры мембраны и конденсируются на стороне с более низкой температурой.

Мембрана в процессе мембранной дистилляции не участвует в разделении, ее функция заключается только в создании барьера между двумя фазами. Селективность процесса определяется только равновесиями жидкость – пар.

Мембранная дистилляция применяется для получения высокочистой воды, в том числе для полупроводниковой промышленности, а также для обессоливания морской воды.

3.5.5. Мембраны для мембранных технологий

Уникальные свойства мембран позволяют реализовать широкий спектр методов разделения и очистки. Важно понимать, что для различных применений нужны мембраны различного типа с отличающимися свойствами.

Мембраны представляют собой пленки, пластины, трубки, нити, изготовленные из стекла, керамики или полимеров. Наибольшее практическое значение имеют мембраны из целлюлозы, полиамидов, полисульфонов и других полимеров.

По внутренней структуре все мембраны можно разделить на пористые и монолитные (сплошные или диффузионные). Также существуют двухслой-

ные мембраны (пористая подложка с нанесенным монолитным слоем) и композитные, с большим числом селективных слоев, отличающихся по химической природе (для обеспечения селективности для конкретных компонентов раствора). Перенос вещества сквозь пористую мембрану осуществляется посредством переноса газа в порах, в монолитных мембранах – диффузией газа или жидкости сквозь тело мембраны.

Также мембраны подразделяются на неионогенные и ионообменные. Последние изготавливаются из ионообменных полимеров или композиций на их основе и обладают уникальным свойством – селективной проницаемостью для ионов определенного знака – катионов (катионитовые мембраны) или анионов (анионитовые). Ионообменные мембраны могут быть гомогенными, изготовленными из ионообменных полимеров, и гетерогенными, полученными с добавлением полимерного связующего – полиэтилена, полипропилена, ПВХ и т. д. Монолитные неионогенные мембраны обычно получают формованием из растворов полимеров или прессованием полимерных материалов.

Монолитные неионогенные мембраны обычно получают формованием из растворов полимеров или прессованием полимерных материалов. Для пористых мембран выбор материала не определяет напрямую характеристики разделения, главными факторами являются размер пор и их распределение.

Пористые мембраны получают множеством методов, в частности, методом испарения растворителя из сформованных пленок или из монолитных мембран посредством их последующей обработки вытягиванием, бомбардировкой атомными ядрами или УФ-облучением. Крупнопористые мембраны готовят спеканием металлических порошков и полимеров.

Эффективность пористых мембран, используемых для разделения жидкостей, определяется двумя параметрами – удельной производительностью и селективностью (солезадержание α или фактор разделения α). Удельная производительность мембраны есть количество вещества, переносимое через единицу площади мембраны в единицу времени. Для баромембранных процессов

$$Q = k\Delta p,$$

где Q – удельная производительность, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; k – коэффициент массопереноса, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$, численно равный удельной производительности при единичном перепаде давления (единичной движущей силе процесса); Δp – перепад давления, Па. Для селективности при разделении водных растворов солей:

$$\alpha = \frac{c_1 - c_2}{c_1},$$

где c_1 – концентрация растворенного вещества в исходном растворе; c_2 – в пермеате.

При разделении смесей органическая жидкость – вода обычно используют фактор разделения

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B},$$

где y_A, y_B – содержание компонентов А и В в пермеате, x_A, x_B – в исходном потоке.

Разделение газовых потоков осуществляют на непористых сплошных мембранах, используя диффузионные мембранные процессы. Такие мембраны характеризуют значениями коэффициента диффузии D , коэффициента растворимости σ и проницаемости P . Коэффициент диффузии является кинетической величиной, характеризующей массоперенос в мембране, зависит от свободного объема и размеров диффундирующих частиц. Коэффициент растворимости определяется межмолекулярным взаимодействием между газом-пенетрантом и материалом мембраны, характеризуя термодинамическую составляющую массопереноса. Коэффициент проницаемости $P = D\sigma$, а полное значение натекания R , см³/с:

$$R = \frac{PS\Delta p}{b},$$

где S – площадь сечения мембраны; b – ее толщина; Δp – перепад давлений на мембране, Па.

В качестве примера в табл. 3.3 приведены значения D , σ и P для нескольких пенетрантов в поливинилтриметилсилане.

Таблица 3.3

Сравнительные значения коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости для пенетрантов в поливинилтриметилсилане

Пенетрант	Размер молекулы, нм	$D \cdot 10^7$, см ² /с	$\sigma \cdot 10^5$, см ³ /(см ³ ·Па)	$P \cdot 10^{12}$, см ² /(Па·с)
Водород	2,9	180	0,09	16,2
Метан	3,3	1,0	1,06	1,0
Углекислый газ	4,0	5,0	2,7	13,5
Водяной пар	4,2	1,2	56	67,2

Из таблицы видно, что значения проницаемости не связаны напрямую с размерами молекул газа. Селективность газоразделения материала мембраны

для смеси двух газов $\alpha = \frac{D_1}{D_2} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{P_1}{P_2}$.

В табл. 3.4 представлены значения селективности диффузии, растворимости и проницаемости двух газов – углекислого газа (номер 1) и метана (номер 2) для некоторых полимеров.

Таблица 3.4

Значения селективности диффузии, растворимости и проницаемости двух газов – углекислого газа (1) и метана (2) для некоторых полимеров

Полимер	D_1/D_2	σ_1/σ_2	P_1/P_2
Ацетат целлюлозы	4,2	7,3	30,8
Поликарбонат	6,8	3,6	24,4
Полисульфон	8,9	3,2	28,3

Как видно из таблицы, несмотря на практически одинаковые размеры молекул двух пенетрантов их разделение практически не вызывает никаких проблем.

3.6. Фильтрация

Фильтрацией называется процесс разделения суспензий и взвесей с использованием пористых перегородок, задерживающих твердую фазу и пропускающих жидкую. Разделение суспензий осуществляют при помощи фильтров, представляющих собой сосуд, разделенный фильтровальной перегородкой. В двух разделенных частях сосуда создают перепад давлений, в результате которого жидкость проходит сквозь поры фильтровальной перегородки и происходит разделение на чистый фильтрат и влажный осадок.

Качество фильтрата обычно оценивают с использованием так называемого коэффициента очистки:

$$KO = \frac{Y_{i-1}}{Y_i},$$

где Y_{i-1} и Y_i – концентрации твердофазного компонента в исходной суспензии и фильтрате соответственно, или степени очистки:

$$CO = \frac{Y_{i-1} - Y_i}{Y_i}.$$

Качество осадка определяют по содержанию в нем жидкой фазы.

В зависимости от вида фильтровальной перегородки и свойств суспензии реализуются различные виды фильтрации:

– фильтрация с образованием осадка на поверхности фильтровальной перегородки. Выполняется, когда диаметр фильтрующихся частиц превышает размер пор фильтровальной перегородки, при относительно высокой кон-

центрации твердой фазы в суспензии. Над входами в поры образуются так называемые сводики из частиц твердой фазы;

– фильтрация с закупориванием пор. Твердые частицы проникают в поры, закупоривая их и снижая производительность фильтра. Для регенерации фильтра (восстановления фильтровальной способности) его обычно периодически промывают обратным током жидкости;

– промежуточный режим фильтрации, при котором наблюдаются оба эффекта, описанных в пп. 1 и 2.

Оптимальным считается фильтрация с образованием осадка, когда закупоривания пор почти не происходит. Такой вид фильтрации наблюдается при достаточно высокой концентрации твердой фазы в суспензии. Бедную по количеству твердой фазы суспензию предварительно перед разделением сгущают в отстойниках.

При фильтрации гидравлическое сопротивление мембраны непрерывно возрастает. Зависимость гидравлического сопротивления от объема фильтрата описывается обобщенным уравнением фильтрации

$$\frac{dR}{dV} = kR^n,$$

где R – гидравлическое сопротивление; V – объем фильтрата; k и n – постоянные. Для режима фильтрации с образованием осадка $n = 0$, для режима с полным закупориванием пор $n = 2$.

Движущей силой процесса фильтрации является разность давлений по обе стороны фильтровальной перегородки, которая может быть реализована различными способами, например созданием избыточного давления над фильтровальной перегородкой или подключением пространства под перегородкой к вакуумной линии. В этом случае фильтрация происходит при постоянном перепаде давления, причем скорость фильтрации пропорциональна разности давлений и обратно пропорциональна сопротивлению осадка, которое в процессе фильтрации возрастает.

В лабораторной практике часто встречается аналогичный процесс фильтрации – под действием гидростатического давления столба суспензии, находящегося над фильтровальной перегородкой. В промышленности практически не используется.

Также возможно фильтрация под действием центробежной силы, в фильтрующих центрифугах. При вращении суспензия под действием центробежной силы отбрасывается на перфорированный барабан центрифуги, обтя-

нутый изнутри фильтровальной тканью. Жидкая фаза фильтруется через ткань, осадок остается на ткани.

Эффективность фильтрования можно увеличить, повышая давление, температуру суспензии, изменяя условия регенерации мембраны или условия съема осадка.

К *фильтровальным перегородкам* предъявляется множество разнообразных, зачастую взаимоисключающих требований. В частности, они должны обладать незначительным гидравлическим сопротивлением, большой и равномерной пористостью, но иметь хорошую задерживающую способность. Кроме того, перегородки должны быть прочными, химически инертными и легко регенерироваться.

По своей структуре фильтровальные перегородки подразделяются на гибкие и негибкие.

По способу изготовления гибкие перегородки бывают ткаными и неткаными. Гибкие тканые фильтровальные перегородки изготавливают из натуральных (хлопок, шерсть), искусственных (ацетатный шелк, вискоза), синтетических (полиамиды, полиэфиры) или металлических волокон и нитей. Для целей фильтрования широко используются полотняные, саржевые или сатиновые ткани. Наибольшей задерживающей способностью и прочностью среди перечисленных обладают полотняные ткани.

Гибкие нетканые фильтровальные перегородки чаще всего изготавливают из синтетических волокон, прокалывая последовательно слои волокон иглами. Нетканые перегородки стоят относительно недорого и применяются обычно при фильтровании с закупориванием пор с последующей заменой – без регенерации. К нетканым фильтровальным перегородкам близки по свойствам перегородки из фильтровальной бумаги и картона.

Наиболее популярные материалы для перегородок – асбест, капрон, стекловолокно, полиэтилен, лавсан, полипропилен, сетки из бронзы и нержавеющей стали, а также одноразовая бумажная лента. Ткани из натуральных волокон используются редко вследствие их невысокой химической стойкости.

Среди негибких фильтровальных перегородок различают жесткие и нежесткие. К жестким относят цилиндры, стаканы, плиты и листы, изготовленные из стекла, керамики, металлокерамики, пластмассы или металла. Такие перегородки характеризуются постоянством формы при изменении давления, хорошей задерживающей способностью и почти всегда высокоэффективной регенерационной способностью. Такие перегородки позволяют осуществлять фильтрование при повышенных температурах или в агрессивных средах.

Нежесткие фильтровальные перегородки используют слои вспомогательных фильтрующих веществ, которые намываются на фильтровальную перегородку (намывные перегородки) или насыпаются в виде толстого слоя тонкодисперсного материала, для последующей фильтрации раствора сквозь него (насыпные перегородки). Материалами для намывных перегородок служат предварительно размолотые и подвергнутые термообработке угли, целлюлоза, глины, древесная мука, глинозем и т. д. Насыпные перегородки изготавливают из песка, гравия, каменного угля и т. д. с толщиной перегородки до 1 м.

3.7. Химические превращения в методах разделения и очистки

Все существующие металлургические схемы получения металлов, элементарных полупроводников или соединений имеют единую принципиальную сущность – отделение целевого продукта от пустой породы и сопутствующих элементов.

Различия в химических свойствах основного вещества и примесей очень широко применяются как для выделения металлов или полупроводников из первичной породы, так и для их последующей очистки. Обычно химические превращения используются на ранних переделах технологических схем, поскольку они наиболее эффективны для удаления примесей, сильно отличающихся по свойствам от основного вещества, и, как правило, требуют для своего осуществления дополнительных химических реагентов.

Химическое превращение может обладать селективностью, т. е. само по себе позволяет отделить целевой продукт от сопутствующих элементов или соединений.

Химическое превращение может не обладать достаточной селективностью: в этом случае оно необходимо для получения химического соединения, которое имеет неоспоримые преимущества для дальнейших конкретных процессов разделения и очистки (легколетучее, легкоплавкое, водорастворимое, нерастворимое и т. д.).

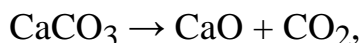
Кратко перечислим типовые наиболее распространенные операции пирро- и гидрометаллургических переделов, использующие химические превращения, в промышленности.

Обжиг. Высокотемпературная обработка руды или концентрата, которую проводят при температуре ниже точки плавления; выполняется с целью изменения состава продукта и удаления вредных примесей. По назначению и характеру процесса обжига различают:

- *Окислительный обжиг* – обжиг в окислительной атмосфере, обычно в среде кислорода воздуха. Приводит к получению оксидов металлов или сульфатов (при взаимодействии сульфидов с кислородом, так называемый сульфатизирующий обжиг). Используется в промышленном производстве многих цветных металлов – Cu, Ni, Pb, Zn и т. д.

- *Восстановительный обжиг* – обжиг руды или концентрата в восстановительных условиях, в результате которого образуются низшие оксиды или металлы. Исходный продукт взаимодействует с углем, водородом или другими восстановителями. Чаще всего используется для руд, содержащих оксиды металлов.

- *Кальцинирующий обжиг* – обжиг, предпринимаемый для разложения неустойчивых химических соединений (гидроксидов и карбонатов) Так, кальцинирующий обжиг известняка проводят при температуре 1200 °С:



а магнезита – при температуре 800 °С:



- *Хлорирующий обжиг* – обжиг, в процессе которого обжигаемые материалы подвергают воздействию хлора, хлористого водорода, фтора для перевода оксидов или сульфидов в водорастворимые или летучие хлориды (фториды). Образовавшиеся хлориды могут быть извлечены в раствор и направлены на дальнейшую переработку.

Выщелачивание. Селективное извлечение компонентов из твердой породы, руды или концентрата при их взаимодействии с водным раствором, содержащим щелочь, кислоту или иной реагент. В результате химической реакции извлекаемый компонент переходит в растворимую форму. До выщелачивания обычно проводят измельчение руды и ее подготовку, после – разделение твердой и жидкой фаз методами фильтрации или отстаивания. Выщелачивание – медленный процесс, для его ускорения используют механическую, ультразвуковую или термическую активацию.

Выщелачивание широко используют в технологии цветных и редких металлов, а также при получении Ge, B, Se и Te.

Цементация. Технологический передел в гидрометаллургии, заключающийся в извлечении металла из раствора посредством вытеснения его из раствора соли другим металлом (цементатором), имеющим более отрицательный стандартный электродный потенциал. Процесс имеет электрохими-

ческую природу («внутренний электролиз»). Цементацию ведут на порошках или на листах металлов. Полученная металлическая губка в дальнейшем обычно переплавляется. В качестве цементаторов используют относительно дешевые активные металлы – Zn, Al, Fe или различные сплавы.

Разновидностью цементации является выделение металлов из растворов при помощи амальгам.

Цементацию применяют в гидрометаллургии для очистки растворов от примесей (например, ZnSO_4 от Cu и Cd) и выделения металлов (например, выделение Au из цианидных растворов при использовании Zn). Галлий выделяется из щелочных алюминатных растворов при помощи раствора Al в жидком галлии (так называемая галлама алюминия), In – цементацией на алюминии.

Для извлечения металлов из растворов также используют химическое (при взаимодействии с водородом) и электрохимическое восстановление.

Для получения металлов и элементарных полупроводников из их соединений используют:

- термическую диссоциацию, если соединение характеризуется низкой термостабильностью (например, синтез W или Mo из их хлоридов);
- окислирование сульфидов (например, окислительный обжиг HgS);
- электролиз расплавленных солей (Al из Al_2O_3 , Mg из MgCl_2);
- восстановление из оксидов или галогенидов с использованием восстановителей – CO, CH_4 , водорода (восстановление оксидов W, Mo, Cu), углерода (Ni, Fe), металлов (восстановление хлоридов Ti и Zr магнием или натрием). Самые устойчивые оксиды восстанавливают углеродом в вакууме (карботермический процесс синтеза Nb и Ta).

3.7.1. Химические транспортные реакции

Химические транспортные реакции – это обратимые гетерогенные реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества в результате последовательного образования и разложения промежуточного газообразного соединения. Химические транспортные реакции широко используются для первичной очистки и рафинирования металлов и полупроводников.

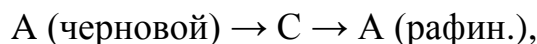
Как известно, летучие элементы или соединения могут быть очищены от примесей при помощи дистилляции. В то же время большинство металлов и полупроводников имеют давление паров, не достаточное для осуществления перегонки при сравнительно невысоких температурах. Однако даже в таком случае существует возможность глубокой очистки исходного металла – при использовании его легколетучих соединений.

Принцип очистки с помощью химических транспортных реакций состоит в следующем. Вначале, в результате химической реакции исходного («чернового») металла с некоторым газообразным агентом синтезируется легколетучее соединение металла (более летучее, чем примеси). Далее, при разложении этого соединения может быть получен очищенный («рафинированный») металл. Для того чтобы объединить стадии синтеза легколетучего соединения металла и его разложения в одном процессе, необходимо использовать обратимую химическую реакцию, например:



где А – рафинируемое вещество; В – газ или пар; С – газообразный продукт.

Напомним: обратимой называется реакция, которая может протекать в двух противоположных направлениях – прямом и обратном. В состоянии равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции неизменны во времени, а скорости прямой и обратной реакций одинаковы. Однако вследствие таких внешних воздействий, как изменение температуры, давления или концентраций исходных веществ или продуктов реакции, равновесие системы может быть нарушено. Для того чтобы пространственно разделить исходный продукт А (черновой) и очищенный продукт А (рафинированный), образовавшийся вследствие превращений

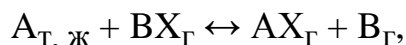


необходимо сместить равновесие реакции (3.9) вправо (в направлении прямой реакции) в одном месте химического реактора и влево (в направлении обратной реакции) – в другом месте. Проще всего это осуществить, создав в реакторе две зоны с различной температурой.

Таким образом, в системе происходит перегонка, но переносчиком вещества являются не его собственные пары, а пары его легколетучего химического соединения, что позволяет осуществлять очистку веществ, практически нелетучих при температуре перегонки. Кроме того, если при дистилляции вещество всегда переносится из горячей зоны в холодную, то при использовании химических транспортных реакций направление переноса обычно определяется знаком теплового эффекта реакции. Если химическая реакция образования газообразного продукта-транспортера протекает с поглощением тепла, то вещество, как правило, будет перегоняться в более холодную зону, если с выделением тепла – в более горячую.

Перегонка металлов и полупроводников с помощью химических транспортных реакций может быть осуществлена реакциями трех видов (по классификации А. И. Беляева):

• **Реакция с вытеснением транспортируемого элемента из его парового соединения более активным элементом**

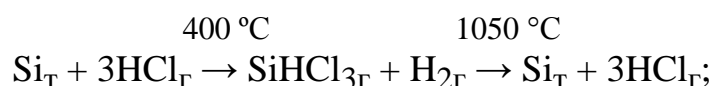


где А – нелетучий металл; В – более активный летучий элемент; Х – галоген. В качестве активного элемента В обычно используются водород, натрий, магний, кальций, цинк, олово и т. д.

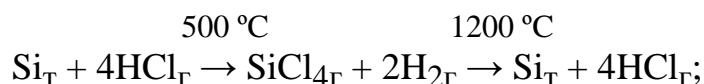
На практике пар галогенида летучего элемента пропускают над нелетучим металлом, нагретым до определенной температуры. Образовавшуюся смесь АХ (газ) и В (газ) охлаждают, смещая равновесие и инициируя обратный процесс получения нелетучего металла А.

Примеры реакций этого типа:

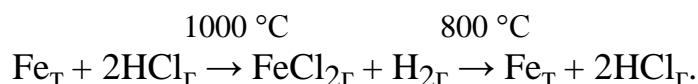
а) *очистка кремния через трихлорсилан*



б) *очистка кремния через тетрахлорид кремния*



в) *очистка железа через хлорид железа*

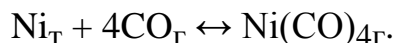


• **Реакция синтеза и разложения летучих соединений**



где В – летучий реагент (очень часто водород или галогены).

1. В качестве примера реакции этого типа рассмотрим очистку никеля по методу Монда (через тетракарбонил никеля) в соответствии с реакцией



Реактор для проведения реакции по методу Монда представлен на рис. 3.42.

В холодный конец стеклянной ампулы помещают порошок черного никеля. Ампулу откачивают, заполняют монооксидом углерода и отпаивают. Конец ампулы с порошком никеля нагревают до 50 °С, противоположный конец – до 200 °С. В холодном конце ампулы образуется тетракарбонил никеля, который диффундирует в горячий конец ампулы, где разлагается:



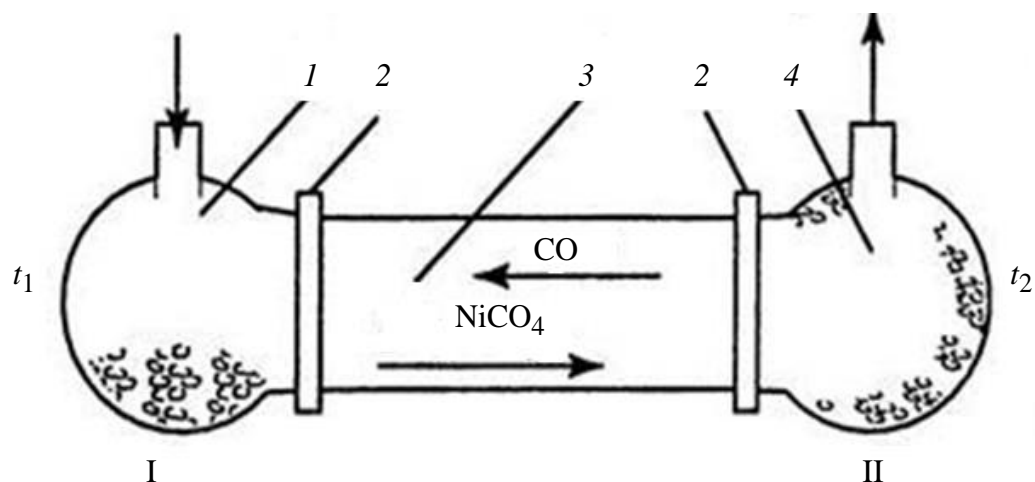


Рис. 3.42. Реактор очистки никеля через тетракарбонил никеля (метод Монда):

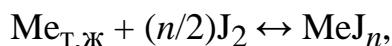
1 – холодная зона, $t_1 = 45 \dots 50 \text{ } ^\circ\text{C}$; 2 – фланцы внешнего крепления;

3 – межзонный канал; 4 – горячая зона, $t_2 = 180 \dots 200 \text{ } ^\circ\text{C}$;

I – исходный никель; II – рафинированный никель

Аналогичным способом с образованием и разложением карбонила можно также подвергнуть очистке хром, железо и кобальт. Карбонилы указанных элементов легколетучи и могут быть отделены от нелетучих примесей в черновом металле.

2. Йодидный транспорт – метод, основанный на способности различных металлов образовывать летучие соединения с йодом, при разложении которых выделяется рафинированный металл (титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, ванадий, кремний и др.):



где n – стехиометрический коэффициент.

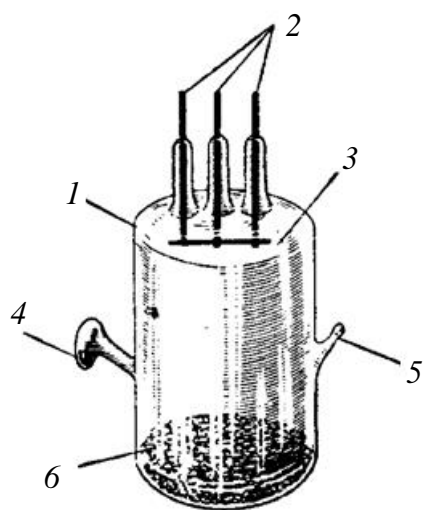


Рис. 3.43. Лабораторный реактор для рафинирования металлов методом йодидного транспорта

Типовой аппарат для рафинирования посредством йодидного транспорта представлен на рис. 3.43. Рафинирование осуществляют в герметичном кварцевом реакторе 1, высокотемпературную ($800 \dots 1700 \text{ } ^\circ\text{C}$) зону в котором создают при помощи нагревательных элементов из вольфрама 2, 3. Черновой металл 6 и ампулу с йодом 4 размещают внутри реактора, в низкотемпературной зоне ($200 \dots 700 \text{ } ^\circ\text{C}$ в зависимости от элемента). Реактор откачивают до вакуума $10^{-3} \dots 10^{-4}$ Торр (аппендикс для откачки 5) и разогревают. С помощью специального устройства разбивается ампула с йодом внутри реактора.

Йод обычно берут в количестве около 5 % от теоретически необходимого для переноса всей навески черного материала. Йод вступает во взаимодействие с металлом, йодид переносится на нагретую нить и при температуре 800...1700 °С на поверхности нити разлагается на рафинированный металл и пары йода. Йодидный транспорт позволяет очистить металл от примесей, не образующих летучих йодидов, а также от кислорода и азота. Значения температуры для процессов йодидного транспорта некоторых элементов представлены в табл. 3.5. Как видно из таблицы, йодидное рафинирование применимо для широкого спектра материалов.

Таблица 3.5

Условия проведения йодидного рафинирования

Элемент	Температура, °С		Элемент	Температура, °С	
	Синтез йодида	Разложение йодида		Синтез йодида	Разложение йодида
Be	400	800	Ta	500	1100
Cr	850	1150	V	900	1300
Hf	800	1600	Zr	200	1400
Nb	360	900	Ti	600	1600
Fe	500	1100	Si	200	1000

Йодидный транспорт на сегодня дает возможность получить наиболее чистые образцы металлов, однако по сравнению с зонной плавкой он чрезвычайно дорог и непроизводителен.

• **Реакция образования соединений пониженной валентности с их последующим диспропорционированием.** Соединения пониженной валентности образуются в случае, когда не все валентные электроны участвуют в образовании химической связи, а только наиболее слабо связанные с ядром. Соединения пониженной валентности обычно образуются при высоких температурах и могут вообще не существовать в конденсированном состоянии. С понижением температуры соединение пониженной валентности распадается на металл и соль обычной валентности. Реакция транспорта может быть записана следующим образом:



где m, n – стехиометрические коэффициенты. В качестве элемента X обычно присутствуют галогены, кислород, сера, селен, теллур.

Способность образовывать соединения пониженной валентности свойственна многим металлам и полупроводникам. Так, алюминий, галлий и индий в соединениях могут быть одно-, двух- и трехвалентными, кремний и

германий – четырех- и двухвалентными. Этот способ химического транспорта используется для очистки алюминия, бора, кремния, цинка, галлия, германия, висмута и т. д.

Так как оба соединения – и обычной, и пониженной валентности – содержат очищаемый элемент, процесс может быть осуществлен только в замкнутом объеме. Используемая атмосфера – инертный газ или вакуум. Наиболее известны реакции очистки алюминия через монохлорид:



и германия – через диiodид:



Любой процесс химического транспорта всегда состоит из трех последовательных стадий:

- а) гетерогенной реакции на источнике черного продукта;
- б) переноса газообразного транспорта от источника в зону рафинированного продукта;
- в) гетерогенной реакции с выделением рафинированного продукта.

Любая из трех стадий процесса может оказаться лимитирующей, но в большинстве практических случаев процесс лимитируется массопереносом между зонами черного и рафинированного продукта. Скорость такого переноса определяется его механизмом. Перенос может быть осуществлен молекулярной или конвективной диффузией реагирующих газов. В случае использования открытых проточных систем перенос часто интенсифицируют, принудительно продувая через реактор смесь реагирующих газов с инертным газом-носителем. В этом случае существенную роль в качестве рафинированного продукта может играть также чистота газа-носителя.

Реакторы, в которых проводят процесс химического транспорта, обычно изготавливают из высокочистых химически инертных материалов (последняя характеристика зависит от набора реагентов в системе). Это в первую очередь кварцевое стекло, корунд Al_2O_3 , поликристаллический кремний и карбид кремния.

Химический транспорт по своему аппаратному оформлению напоминает процесс дистилляции. Его отличие в том, что, во-первых, перенос материала осуществляется не собственными парами металла, а парами его синтезированного легколетучего соединения; во-вторых, перенос материала может

производиться, в зависимости от используемой химической реакции, как в низкотемпературную, так и в высокотемпературную зону.

Метод химического транспорта может быть использован как для элементарных веществ, так и для химических соединений. При очистке химического соединения в общем случае только один или несколько компонентов соединения переносятся за счет химической реакции, остальные легколетучие компоненты могут переноситься за счет высоких давлений собственных паров (например, As, P, S и т. д.). Например, для химического транспорта арсенида галлия в проточной системе с водородом в качестве газа-носителя:



Эффективность очистки от конкретной примеси в методе химического транспорта определяется степенью разделения, для которой

$$\alpha = Y_2/Y_1,$$

где Y_2 – относительная концентрация примеси (т. е. приведенная к концентрации основного вещества) в рафинированном продукте; Y_1 – относительная концентрация примеси в исходном черновом металле или полупроводнике.

Таким образом, метод химического транспорта широко используется в промышленности, но имеет существенные недостатки. Этот метод относится к химическим одноступенчатым методам разделения, на его основе невозможно создать каскад. Он эффективен только в отношении примесей, отличающихся по химическим свойствам от основного вещества. Метод требует использования высоких температур и глубокой очистки используемых реагентов.

3.8. Кристаллизационные методы

Кристаллизационные методы очистки основаны на различии содержания примесей в твердой и жидкой фазах, находящихся в равновесии (или в контакте). В технологии полупроводников процессы кристаллизации из жидкой фазы происходят на завершающем этапе технологического процесса. Наряду с высокой степенью очистки материала от примеси достигается и необходимое совершенство кристаллической структуры, т. е. полупроводники получают в виде совершенных монокристаллов или эпитаксиальных слоев. Растворимость большинства примесей на конечной стадии процесса настолько мала, что их взаимодействие между собой в среде основного материала практически отсутствует, что позволяет при описании кристаллизационных методов очистки заменить одну сложную многокомпонентную диаграмму состояния совокупностью бинарных диаграмм «полупроводник–примесь».

Важным параметром металлургического процесса, который определяет вхождение примеси в кристаллическую фазу и характер ее изменения вдоль выращиваемого кристалла, является *коэффициент распределения*. Коэффициентом распределения называется отношение концентрации примеси в твердой фазе к ее концентрации в фазе жидкой. Различают *равновесный* k_0 и *эффективный* k *коэффициенты распределения*. Равновесный коэффициент распределения примеси k_0 характеризует отношение концентраций примеси в твердой и жидкой фазах в условиях термодинамического равновесия:

$$k_0 = \frac{C_T}{C_{\text{ж}}}.$$

Значение k_0 может быть больше или меньше 1. Если примесь понижает температуру плавления основного вещества, то $k_0 < 1$, что чаще встречается на практике. В обратном случае, когда примесь повышает температуру плавления вещества, $k_0 > 1$. Этот случай в технологии полупроводников встречается сравнительно редко. В реальности термодинамически равновесные условия не могут быть реализованы. Это связано в первую очередь с тем, что процесс кристаллизации имеет конечную скорость, коэффициенты диффузии примесей в твердой фазе достаточно малы и диффузионные процессы в твердой фазе замедлены, вследствие чего состояние термодинамического равновесия на границе «твердое – жидкость» не успевает установиться. При малых скоростях направленной кристаллизации равновесный коэффициент распределения может описывать условия равновесия на границе раздела жидкой и твердой фаз. В этом случае концентрация примеси во всем объеме расплава будет одинакова и в закристаллизовавшейся части $C_T = k_0 C_{\text{ж}}$.

Если скорость кристаллизации имеет конечное значение, то перед фронтом кристаллизации по мере роста кристалла образуется слой расплава с эффективной толщиной δ , обогащенный примесью, если $k_0 < 1$, и обедненный примесью, если $k_0 > 1$.

В этих условиях содержание примеси в закристаллизовавшейся части слитка C_T будет определяться концентрацией примеси в расплаве у фронта кристаллизации. В неравновесных условиях для связи между концентрациями примеси в твердой C_T и жидкой $C_{\text{ж}}$ фазах вводится эффективный коэффициент распределения k .

Связь между равновесным k_0 и эффективным k коэффициентами распределения определяется по уравнению Бартона–Прима–Слихтера

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)},$$

где f – скорость кристаллизации; δ – толщина диффузионного слоя; D – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе.

Толщина диффузионного слоя δ в методе Чохральского рассчитывается по формуле Слихтера:

$$\delta = A D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2},$$

где D – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе, см²/с; ν – кинематическая вязкость расплава, см²/с; $\omega = \omega_{кр} + \omega_{т}$ – скорость вращения кристалла относительно тигля, рад/с; A – численный коэффициент, принимающий значение 1...2. Значение δ может меняться от 0,1 до 10^{−3} см.

Для получения материала с предельной степенью чистоты кристаллизационными методами необходимо создать границу между твердой и жидкой фазами и обеспечить направленное движение фронта кристаллизации вдоль очищаемого слитка. Эти условия достигаются созданием градиента температуры, обеспечивающего направленный отвод тепла через твердую фазу. В зависимости от значений k примесь будет или захватываться твердой фазой при $k > 1$, освобождая от нее расплав, или оттесняться от границы раздела в расплав при $k < 1$. При рассмотрении процессов очистки кристаллов, выращиваемых из расплава, все многообразие методов можно свести к двум идеализированным схемам: зонной плавке и нормальной направленной кристаллизации.

Именно этими методами получают наиболее чистые вещества (металлы и полупроводниковые соединения). Зонную плавку можно по праву считать чемпионом в семействе других способов кристаллизационных методов очистки.

Зонная очистка была разработана в начале 1950-х гг. В. Пфанном, тогда являвшимся сотрудником фирмы «Bell Telephone Laboratories», как метод получения сверхчистого германия – полупроводникового материала, широко применявшегося в то время для изготовления транзисторов. Схема метода зонной очистки слитка германия представлена на рис. 3.44.

Германиевый слиток 1, помещенный в графитовую лодочку 2, перемещают внутри ряда кольцевых индукционных нагревателей 3. При перемещении слитка через нагреватель расплавленные зоны 5 двигаются по слитку, а

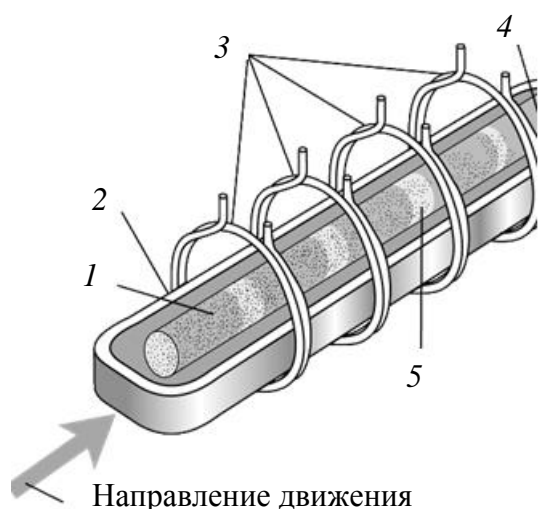


Рис. 3.44. Схема зонной очистки германия

растворенные примеси, переходя через переднюю границу раздела твердой и жидкой фаз, накапливаются в расплаве и переносятся от одного конца слитка 4 к другому концу 1.

При очистке материала обычно реализуется вариант зонной плавки с прохождением расплавленной зоны через однородный в среднем образец. Однородное распределение примеси с концентрацией C_0 создается при помещении измельченного исходного материала в тигель или

лодочку. В этом случае при проведении процесса в вакууме теоретическое описание распределения примеси очищаемого слитка $C_T(x)$ от длины переплавленного материала x можно записать в следующем виде:

а) для летучей примеси, т. е. в случае, когда примесь испаряется с поверхности расплавленной зоны:

$$C_T = \frac{k}{k_{об}} C_0 \left[1 + (k_{об} - 1) \exp \left(-k_{об} \frac{x}{L_0} \right) \right],$$

где $k_{об} = k + \frac{\alpha F}{f S}$; L_0 – длина очищаемого кристалла (S – площадь поперечного сечения кристалла; α – линейный коэффициент испарения (коэффициент межфазного взаимодействия); F – площадь поверхности испарения).

При легировании полупроводника летучей примесью изменение ее концентрации в расплавленной зоне будет зависеть от скорости испарения. Если скорость испарения очень мала, то примесь в жидкой фазе будет накапливаться в основном за счет оттеснения ее в расплав в соответствии с эффективным коэффициентом распределения. При увеличении скорости испарения в атмосферу начнет уходить все большее количество примеси. Если количества испаряющейся и оттесняемой в расплав движущимся фронтом кристаллизации примесей сравняются (это будет соответствовать условию $k_{об} = 1$), концентрация примеси в расплавленной зоне приобретет постоянное значение C , что приводит к постоянной концентрации примеси по длине кристалла $C_T = \frac{k}{k_{об}} C_0$;

б) для нелетучей примеси:

$$C_T = C_0 \left[1 + (k - 1) \exp\left(-k \frac{x}{L_0}\right) \right].$$

Как видно из приведенных выше уравнений, эффективность процесса очистки будет зависеть от значения коэффициента распределения k , скорости движения зоны f (влияет на k), а также от длины расплавленной зоны L_0 .

Процесс зонной очистки основан на фракционной рекристаллизации, которая может быть многократно повторена. Для улучшения процесса очистки проводят несколько последовательных проходов расплавленной зоны без перезагрузки очищаемого кристалла. С увеличением числа проходов начальный и конечный участки кривой распределения примеси становятся более крутыми. При этом конечные участки ложатся на прямую линию, называемую линией предельного, или конечного, распределения. В конечном счете достигается некий предельный уровень очистки, после которого дальнейшее увеличение числа проходов зоны не дает эффекта. По его достижении дальнейшее оттеснение примеси в конечную часть слитка прекращается.

Число проходов расплавленной зоны $n_{\text{кон}}$, при котором наступает конечное распределение, может быть рассчитано с помощью уравнения

$$n_{\text{кон}} = 2L/L_0 + (1 \dots 2),$$

где L и L_0 – длина очищаемого кристалла и расплавленной зоны соответственно. Число проходов $n_{\text{кон}}$ зависит от отношения L/L_0 , т. е. от относительной длины расплавленной зоны.

На практике число проходов редко доводят до количества, при котором создается конечное распределение. Требуемая степень чистоты достигается после 5–8 последовательных проходов. При большем числе проходов улучшения очистки не происходит, так как эффект оттеснения примесей перекрывается их поступлением в расплав из внешней среды (атмосферы и контейнера), возрастающим пропорционально времени контакта. При заданной ширине зоны предельный уровень чистоты тем выше, чем длиннее слиток. Длину слитка обычно выбирают так, чтобы она была примерно в 10 раз больше ширины зоны.

В методах направленной кристаллизации, например в методе Чохральского, перераспределение примеси вдоль слитка может быть описано с помощью уравнения Галливера

$$C_T = kC_0(1 - g)^{k-1},$$

где g – доля закристаллизовавшегося материала.

Уравнение Галливера справедливо для описания процессов перераспределения примеси при использовании таких методов направленной кристаллизации, как *методы Бриджмена и Киропулоса*.

При горизонтальной зонной плавке или при вытягивании из расплава кремний значительно труднее поддается очистке, чем германий. Это объясняется очень высокой химической активностью кремния при температуре плавления. Кремний расплавляют в тиглях из кварцевого стекла или в кварцевых лодочках. Все другие материалы, например корунд, оксид циркония или оксид тория, непригодны, так как кремний загрязняется примесями, содержащимися в этих материалах. Графит также не может быть использован для плавки кремния, так как кремний хорошо смачивает графит и легко просачивается в его поры. Кварц тоже обладает существенными недостатками: реагирует с расплавленным кремнием и имеет коэффициент термического расширения, значительно отличающийся от кремния. При взаимодействии расплавленного кремния с кварцем протекает реакция



в результате которой наблюдается разъедание кварцевых тиглей и растворение в кремнии примесей, содержащихся в кварце, например бора. Применение тиглей даже из самого чистого кварца не позволяет получать кремний с сопротивлением выше нескольких сотен ом-сантиметров, так как в кремний попадает примесь кислорода за счет растворения в кремнии кварцевого тигля.

Скорость растворения кварца в кремнии составляет 5...10 мг/ч на 1 см² соприкосновения при 1450 °С. Помимо химического взаимодействия кремния с кварцем, приводящего к загрязнению кремния акцепторными примесями, горизонтальная зонная плавка кремния в кварцевых лодочках осложняется еще и тем, что кремний при охлаждении его до 900...1000 °С эффективно смачивает кварц и вследствие большой разницы в коэффициентах термического расширения кварцевые лодочки растрескиваются.

Наибольшее практическое применение получил метод вертикальной бестигельной зонной плавки (БЗП) кремния (англоязычная аббревиатура FZ – float zone process), позволяющий осуществлять перекристаллизацию кремния без применения тиглей (рис. 3.45).

Зона расплавляется в результате индукционного нагрева токами высокой частоты. Индуктор нагревается от генератора мощностью 15 кВт с рабочей частотой 3 МГц. Кольцо индуктора движется снаружи кварцевой трубы. Скорость движения зоны изменяется в пределах 0,5...10 мм/мин. При БЗП особое

внимание уделяют точному поддержанию температуры в зоне. Недостаточный нагрев может привести к неполному проплавлению зоны, а перегрев – к увеличению длины зоны выше критической и к выливаю зоне. Для контроля полной проплавленности стержня в зоне используют вращение образца.

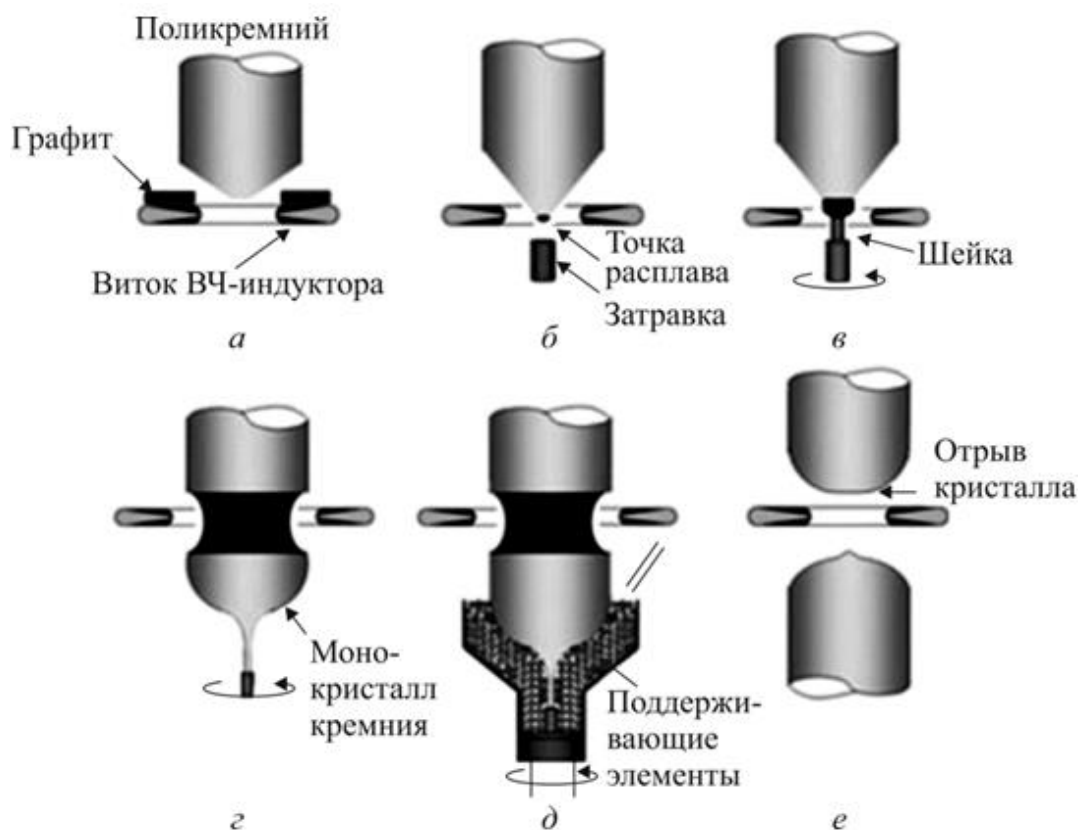


Рис. 3.45. Метод БЗП: а – нагрев графитового кольца ВЧ-нагревателем; б – нагрев и оплавление острия поликристаллического кремниевого стержня; в – соприкосновение с затравочным кристаллом, формирование шейки; г – перемещение расплавленной зоны вдоль оси поликристаллического стержня; д – распределение нагрузки при поддержке массивного монокристалла кремния; е – отрыв поликристаллического стержня от сформированного монокристалла кремния

Расплавленная зона при БЗП удерживается между твердыми частями образца силой поверхностного натяжения, поэтому диаметр образца и длина зоны не могут быть произвольными. В настоящее время при длине расплавленной зоны 3...5 см диаметр поликремниевого стержня, проплавляемого методом БЗП, не превышает 200 мм. На рис. 3.46 и 3.47 приведены изображение процесса БЗП кремния и внутренняя часть установки серии «Кристалл 100» для получения кристаллических материалов методом бестигельной зонной плавки, разработанной в НИИТВЧ.

Схема установки для выращивания и кристаллизационной очистки монокристаллов кремния по методу Чохральского (англоязычная аббревиатура CZ – Czochralski process) представлена на рис. 3.48.

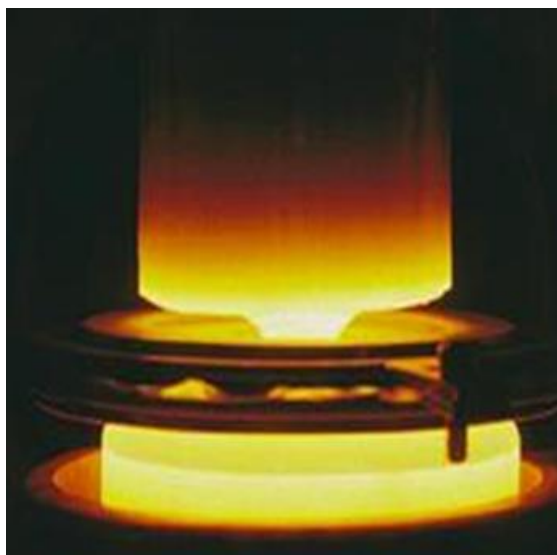


Рис. 3.46. Фотография процесса БЗП кремния



Рис. 3.47. Внутренняя часть установки серии «Кристалл 100» для получения кристаллических материалов БЗП

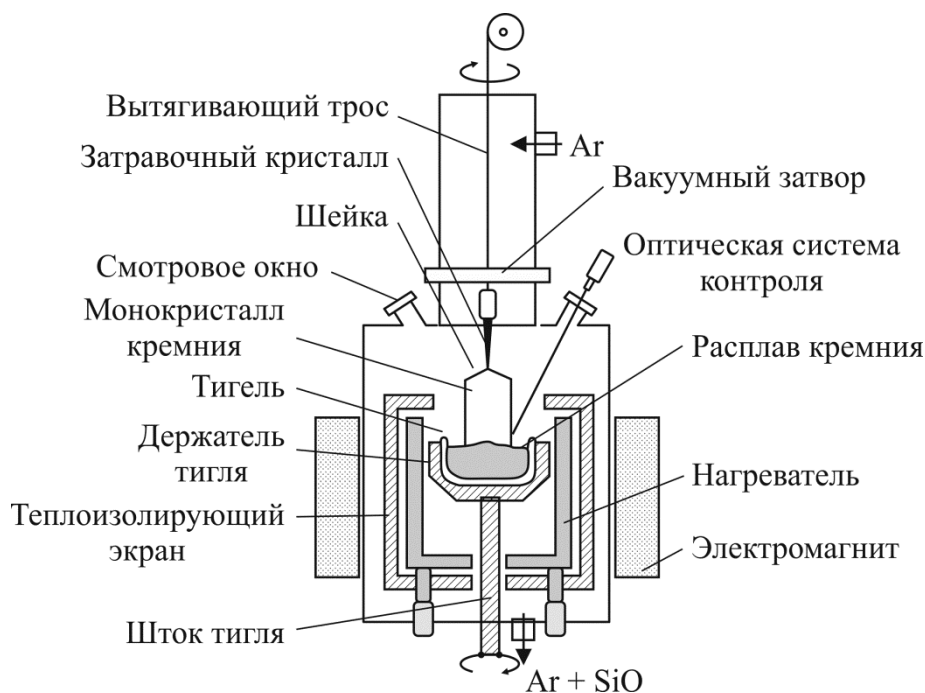


Рис. 3.48. Схема установки выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского

Процесс по методу Чохральского проводят в реакторе при давлении около 10^4 Па в потоке высокочистого аргона. Выращивание при пониженном давлении позволяет дополнительно очистить расплав от летучих примесей за счет их испарения, а также снизить вероятность попадания в растущий кристалл включений монооксида кремния, приводящих к образованию дефектов.

Рост обычно ведут в тонкостенном тигле из кварцевого стекла. Для механической поддержки тигля, испытывающего довольно большие нагрузки, его помещают во внешний контейнер из высокочистого графита.



Рис. 3.49. Этапы роста монокристалла кремния
и выращенный монокристалл кремния диаметром 400 мм

На рис. 3.49 показаны фотографии этапов роста монокристалла кремния и выращенный монокристалл кремния диаметром 400 мм.

Для получения высокочистых монокристаллов кремния методом БЗП используют специально подготовленные заготовки поликристаллического кремния, содержащие бор с концентрацией менее $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Их не подвергают резке и калибровке, чтобы не вносить загрязнений в поверхность. Для удаления остаточных доноров, кислорода, углерода, тяжелых металлов заготовки очищают пятью проходами расплавленной зоны в вакууме. Полученный таким образом материал имеет p -тип электропроводности с удельным сопротивлением $\leq 3 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Метод БЗП обладает меньшей производительностью и осуществляется на дорогостоящей высокочастотной аппаратуре. Однако отсутствие кварцевого тигля и графитовых узлов позволяет получать этим методом монокристаллы кремния более высокой степени чистоты по сравнению с методом Чохральского, особенно по содержанию кислорода и углерода. Необходимость предварительного формирования исходного слитка и ограничения по диаметру (до 200 мм против 200...450 мм) также сдерживают применение зонной плавки.

Полученные методом БЗП монокристаллы кремния используются для производства специальных полупроводниковых приборов, например детекторов или силовых приборов.

Кроме очистки кремния и германия метод фракционной кристаллизации применяют в производстве легированных полупроводниковых материалов,

главным образом для глубокой очистки легирующих монокристаллы примесей Sb, Sn, Bi, In, Ga, Al, Zn.

В табл. 3.6 приведены сравнительные характеристики монокристаллов кремния, полученных методом БЗП и методом Чохральского.

Таблица 3.6

Сравнительные характеристики монокристаллов кремния, полученных методом Чохральского и методом БЗП

Параметр	Метод Чохральского	Метод БЗП
Максимальный диаметр кристалла, мм	150...400	200
Удельное сопротивление монокристалла <i>p</i> -типа, Ом·см	0,005...50	0,1...3·10 ⁴
Удельное сопротивление монокристалла <i>n</i> -типа, Ом·см	0,005...50	0,1...2·10 ⁴
Легирующие примеси	B, P, As, Sb	B, P
Время жизни неосновных носителей заряда, мкс	30...300	100...2000
Содержание кислорода, см ⁻³	< 10 ¹⁷	< 10 ¹⁵
Содержание углерода, см ⁻³	~10 ¹⁷	< 10 ¹⁷

К числу зонно-очищаемых материалов относятся также вольфрам, молибден, рений, тантал, ниобий, гафний, ванадий, хром, титан, цирконий и сплавы на их основе. Сказанное относится как к *штабикам*, полученным методом порошковой металлургии с той или иной степенью пористости, так и к поликристаллическим пруткам цилиндрической или прямоугольной формы. Например, отделение НТЦ «ИСТОК» ФГУП «НИИ НПО „ЛУЧ“» обладает замкнутым технологическим циклом производства зонно-очищенных высокочистых тугоплавких металлов и сплавов, включая монокристаллы, методом электронно-

лучевой БЗП. Заготовка из переплавляемого материала и затравочный кристалл в виде стержней различного диаметра устанавливаются соосно, их концы оплавляются и приводятся в контакт.

На рис. 3.50 приведены фотографии монокристаллических стержней молибдена после выращивания и очистки методом БЗП, а в табл. 3.7 – остаточное количество примесей в них (по данным ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ»).

Благодаря высокой чистоте по примесным элементам монокристаллы тугоплавких металлов обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными тугоплавкими металлами с поликристаллической структурой:



Рис. 3.50. Зонно-очищенные стержни молибдена (ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ»)

- низкой температурой хрупкопластичного перехода;
- стабильностью структуры и свойств при высоких температурах;
- отсутствием рекристаллизации и зернограничного разрушения при низких и высоких температурах;
- высокой совместимостью с ядерным топливом и щелочными металлами;
- высокой устойчивостью к радиационному повреждению;
- низким уровнем газоотделения при высоких температурах;
- возможностью изготовления изделий с высокой вакуумной работой выхода электронов.

Таблица 3.7

**Количество остаточных примесей в монокристалле молибдена
(по данным коммерческого предложения ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ»)**

Элемент	Массовая доля примесей, %, не более	Элемент	Массовая доля примесей, %, не более
Железо	0,003	Углерод	0,003
Алюминий	0,003	Кислород	0,003
Никель	0,002	Азот	0,001
Кремний	0,003	Водород	0,0001
Магний	0,002	Молибден	Остальное

Для изделий, работающих при высокой температуре (1500...1900 °С) под нагрузкой, для которых важна геометрическая стабильность, разработаны жаропрочные упрочненные монокристаллические сплавы на основе Мо, W, Nb и др., полученные методом БЗП, с низким содержанием остаточных примесей (табл. 3.8).

Таблица 3.8

**Количество остаточных примесей в монокристалле сплава МН
на основе молибдена, полученного методом БЗП
(по данным коммерческого предложения ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ»)**

Примесный элемент	Массовая доля, %, не более	Примесный элемент	Массовая доля, %, не более
Углерод	0,004	Кремний	0,005
Железо	0,005	Кислород	0,005
Алюминий	0,005	Азот	0,001
Никель	0,005	Вольфрам	0,2

Такие монокристаллы тугоплавких сплавов, выращенные и одновременно очищенные методом БЗП, работают в широком диапазоне температур и сохраняют высокую стабильность жаропрочных характеристик во времени, а также эффект упрочнения даже при предплавильных температурах.

3.9. Центрифугирование и циклонный процесс

Центрифугированием называется метод разделения дисперсных систем в поле центробежных сил, создаваемом во вращающихся системах. При использовании центрифугирования можно разделять суспензии или эмульсии на составные части, характеризующиеся различной плотностью. Жидкая фаза обычно именуется *фугатом* или *фильтратом*, твердая – *осадком*.

В процессе разделения значительную центробежную силу получают двумя способами:

- Вращением сосуда (ротора или барабана), заполненного смесью. Такие аппараты называются *центрифугами* или *сепараторами*.
- Вращением самого разделяемого потока при подаче его с большой скоростью тангенциально к стенкам неподвижного аппарата. Такие устройства называются *циклонами*.

Важно! Циклоны не имеют вращающихся частей.

Рассмотрим твердую частицу во вращающемся потоке жидкости. Если плотность частицы больше плотности окружающей ее жидкости, твердая частица будет постепенно перемещаться от центра к периферии с некоторой скоростью $w_{цб}$ (частица *седиментирует*). Если плотность частицы меньше

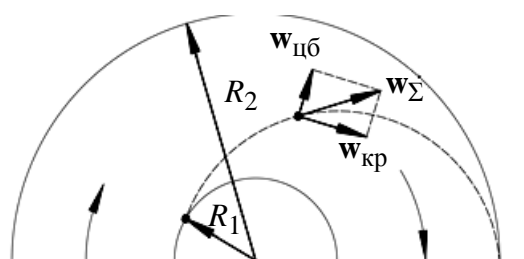


Рис. 3.51. Траектория движения частицы в центрифуге (ось вращения барабана нормальна листу):
 $w_{цб}$ – центробежная скорость седиментирующей частицы;
 $w_{кр}$ – линейная скорость вращения;
 w_{Σ} – суммарная скорость частицы;
 R – соответствующие радиусы барабана

плотности жидкости, частица *флотирует*, т. е. движется в противоположную сторону – в сторону оси вращения. Кроме того, частица совершает вместе с потоком круговое движение с некоторой скоростью $w_{кр}$, которая задается угловой скоростью вращения ротора центрифуги или тангенциальной составляющей скорости потока в циклоне. В результате частица движется с суммарной скоростью w_{Σ} по некоторой траектории (рис. 3.51) и осаждается на стенку аппарата.

Центрифуги по принципу действия делятся на *отстойные* (осадительные) и *фильтрующие*. Роторы отстойных центрифуг имеют сплошную стенку, барабаны фильтрующих центрифуг – перфорированную стенку, покрытую фильтровальной тканью.

Фильтрующие центрифуги используются для разделения крупнодисперсных суспензий и отделения влаги от различных материалов. По сравнению с более простыми методами разделения (отстаивание и фильтрование) фильтрующее центрифугирование позволяет получить осадки с меньшей влажностью. По существу такие центрифуги являются фильтрами, в которых разность давлений создается центробежными силами. Если в пресс-фильтрах разность давлений не превышает 0,5 МПа, то в центрифугах она достигает 2 МПа и более.

Отстойные (осадительные) центрифуги позволяют разделить плохо фильтрующиеся суспензии, а также произвести разделение суспензий по размеру частиц твердой фазы. Центробежное осаждение включает осветление, сгущение и собственно *осадительное центрифугирование*.

Осветление – удаление твердой фазы, содержащейся в суспензии в небольшом объеме (не более 5 %, т. е. очистка жидкостей от небольших загрязнений). Используется, например, для очистки технических масел, вина, пива и др.

При *сгущении* частицы дисперсной фазы группируются в малом объеме дисперсионной среды, что позволяет выполнять концентрирование суспензий и в пределе разделить суспензию на твердый продукт и маточный раствор (сгущение сточных вод, сгущение водной суспензии каолина, сгущение хлоркалийевой суспензии на калийном комбинате и т. д.).

Осадительное центрифугирование – процесс разделения суспензий с большим объемом твердой фазы (более 10 %), используемый для обезвоживания твердых продуктов (отделение угольного шлама от воды, извлечение твердого осадка из сточных вод и т. д.).

Один из основных критериальных параметров работы центрифуг – безразмерный фактор разделения:

$$k = \frac{\omega^2 r}{g},$$

где ω – угловая скорость вращения ротора; r – его внутренний радиус; g – ускорение свободного падения. Фактор разделения в литературе еще именуют *модифицированным критерием Фруда Fr*. Фактор разделения показывает, во сколько раз центробежное ускорение $\omega^2 r$, развиваемое в центрифуге, превышает ускорение свободного падения g . Чем больше фактор разделения, тем интенсивнее протекают процессы центрифугирования. Значение фактора разделения обычно лимитируется условиями прочности и динамической устойчивости аппарата.

Кроме фактора разделения работа центрифуг может быть охарактеризована рядом параметров, определяющих качество процесса: производительностью центрифуги по данной жидкой системе и ее компонентам (скорость); содержанием твердой фазы в фильтрате (уносом); минимальным размером частиц при осаждении.

Для интегральной оценки разделительной способности центрифуги используют параметр Σ , именуемый индексом производительности центрифуги:

$$\Sigma = Sk,$$

где S – площадь цилиндрической поверхности осаждения барабана.

Рассмотрим осаждение твердофазной частицы в разбавленной дисперсной системе (т. е. в системе, концентрация частиц в которой невелика). Если столкновения между частицами редки и взаимное влияние частиц друг на друга незначительно, поведение ансамбля частиц может быть определено при исследовании движения одной частицы.

Будем рассматривать движение твердой частицы в неинерциальной системе отсчета (НСО), вращающейся с угловой скоростью вращения барабана ω . Частица в этой системе отсчета будет перемещаться вдоль по радиусу от центра координат к периферии.

Силы, действующие на частицу в такой НСО:

– *центробежная сила*:

$$\mathbf{F}_{цб} = V_{ч} (\rho_{ч} - \rho_{с}) \mathbf{a}_{цб}, \quad (3.10)$$

где $V_{ч}$ – объем частицы; $\rho_{ч}$ – ее плотность; $\rho_{с}$ – плотность жидкой среды; $\mathbf{a}_{цб}$ – центробежное ускорение;

– *сила сопротивления движению со стороны вязкой жидкости (сила Стокса)*, для которой в случае малых значений критерия Re (ламинарное движение) можно записать:

$$\mathbf{F}_{с} = -3\pi d \mu \mathbf{w}_{цб}, \quad (3.11)$$

где d – диаметр частицы; μ – динамическая вязкость жидкой фазы; $\mathbf{w}_{цб}$ – центробежная скорость частицы.

Учитывая, что

$$\mathbf{F}_{цб} + \mathbf{F}_{с} = 0, \quad (3.12)$$

в приближении сферической частицы:

$$V_{ч} = \frac{\pi d^3}{6} \quad (3.13)$$

из (3.10)–(3.13) для скорости частицы можно получить:

$$w_{цб} = \frac{\Delta \rho d^2 \omega^2 r}{18\mu},$$

где $\Delta \rho = \rho_{ч} - \rho_{с}$; ω – угловая скорость вращения ротора; r – его радиус.

Таким образом, центробежная скорость, приводящая к осаждению частиц, пропорциональна квадрату угловой скорости ротора и первой степени его радиуса и обратно пропорциональна вязкости жидкости.

Главные факторы, определяющие выбор центрифуги, – размер и концентрация частиц дисперсной фазы (твердой или жидкой), соотношение плотностей фаз и вязкость дисперсионной среды.

По значению фактора разделения все центрифуги условно делят на нормальные центрифуги ($k < 3500$) и сверхцентрифуги ($k > 3500$). Иногда подобную классификацию выполняют по значению скорости вращения ротора: нормальные центрифуги (400...1200 об/мин)*, быстроходные (1200...3500) и сверхцентрифуги (до 45 000 об/мин). Если нормальные центрифуги служат главным образом для разделения суспензий, то сверхцентрифуги используются для разделения эмульсий, а также суспензий с очень высокой дисперсностью твердой фазы. Сверхцентрифуги для разделения эмульсий также имеют другое наименование – *жидкостные сепараторы*.

Центрифуги классифицируются также по расположению оси вращения (вертикальные, наклонные и горизонтальные), по виду крепления вала (с опорой или подвесной), по способу выгрузки осадка (ручной, с помощью скребков, шнеков или поршней, под действием силы тяжести и т. д.), по организации процесса работы (непрерывно или периодически функционирующие).

Центрифуги используют в горнорудной, пищевой, химической и др. отраслях промышленности.

Схема типовой осадительной центрифуги со шнековой выгрузкой осадка представлена на рис. 3.52.

Суспензия по трубе питания 1 подается во внутреннюю полость шнека 2 и через окна в стенках шнека попадает в пристеночное пространство ротора 3. В результате центробежного разделения на стенках ротора оседают твердые частицы. Ротор закрыт защитным кожухом 6, который выполнен с перегородками, отделяющими камеру для слива фугата через окно 4 от камеры для выгрузки осадка через окно 5.

* 1 об/мин = $2\pi/60$ рад/с $\approx 0,1$ рад/с.

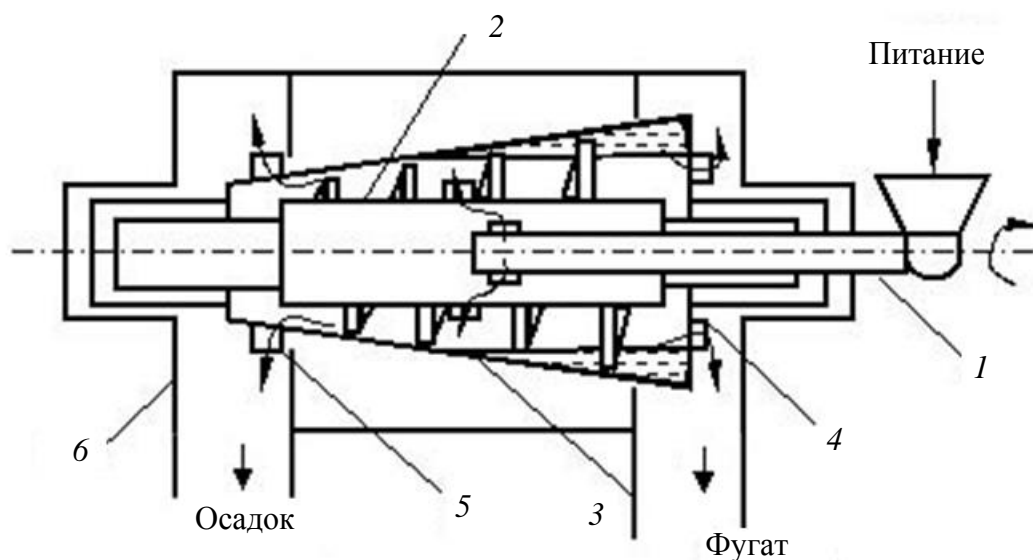


Рис. 3.52. Схема горизонтальной центрифуги со шнековой выгрузкой осадка

Ультрацентрифугирование – метод разделения и исследования тонкодисперсных систем (коллоидных растворов и золь) с помощью ультрацентрифуг. Такие приборы нашли применение в коллоидной химии, нанотехнологиях, вирусологии, клинической диагностике и фармацевтике. Они используются для выделения в чистом виде из жидкой фазы вирусов, белков, липидов, нуклеиновых кислот, полисахаридов, полимеров и т. д.

В подавляющем числе случаев технология ультрацентрифугирования позволяет заменить сложные и дорогостоящие системы очистки и обогащения, например хроматографические колонны.

Для достижения эффекта разделения в таких системах создаются исключительно большие центробежные силы (фактор разделения лежит в диапазоне $10^4 \dots 10^5$), а роторы таких центрифуг развивают скорость до 7500 рад/с и более.

Различают аналитические и препаративные ультрацентрифуги. Аналитические ультрацентрифуги применяют для анализа растворов. Они обычно снабжены оптической системой, регистрирующей результаты ультрацентрифугирования и позволяющей определить распределение концентрации агента по радиусу ротора от времени работы центрифуги, константы седиментации макрочастиц и их относительные атомные массы.

Препаративные ультрацентрифуги используются для выделения компонентов (препаратов) из сложных смесей, в них объем раствора и масса образца обычно значительно больше, чем в аналитической ультрацентрифуге.

Газовое центрифугирование – способ разделения смесей газов с разной относительной молекулярной массой. Наиболее известны газовые центрифуги для разделения изотопов урана в ядерной энергетике и при производстве

ядерного оружия. Как и в случае газовой диффузии (см. 3.5.1), невысокая степень разделения на разделительном элементе компенсируется использованием тысяч газовых центрифуг, собранных в каскад (рис. 3.53).



Рис. 3.53. Каскад газовых центрифуг для обогащения урана

Схема разделительного элемента (газовой центрифуги) представлена на рис. 3.54, где цифрами обозначены: 1 – трубка отбора тяжелой фракции $^{238}\text{UF}_6$; 2 – трубка питания; 3 – трубка отбора легкой фракции $^{235}\text{UF}_6$; 4 – верхний газоотборник; 5 – кожух; 6 – магнитная подвеска; 7 – молекулярный насос; 8 – ротор; 9 – ввод питания; 10 – нижняя диафрагма; 11 – нижний газоотборник; 12 – статор; 13 – игла; 14 – верхняя диафрагма.

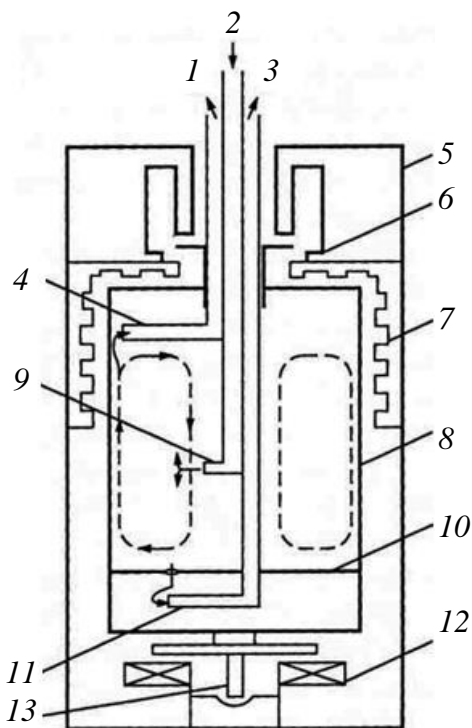


Рис. 3.54. Схема газовой центрифуги

Для проведения газового центрифугирования уран переводится в газообразную форму – гексафторид урана UF_6 – фактически бинарную смесь газов с различной относительной молекулярной массой.

Компоненты изотопной смеси через трубопровод питания 2 подаются во внутреннее пространство ротора 8 центрифуги, представляющего собой тонкостенный цилиндр, установленный на подвеске 12, 13 и вращающийся с очень высокой скоростью в вакуумной камере. Под действием очень высоких скоростей (до 9000 рад/с, линейные скорости до 600 м/с) более тяжелые молекулы соединения U^{238} концентрируются у периферии ротора, а легкие – U^{235} – у оси ротора.

Рассматривая UF_6 в качестве идеального газа, для градиента концентрации имеем:

$$\frac{dn}{dr} = \frac{Mn}{RT} \omega^2 r, \quad (3.14)$$

где n – плотность газа; r – радиус вращения частицы; M – ее молярная масса; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; ω – угловая скорость вращения ротора.

Интегрируя (3.14) при постоянной температуре, можно получить установившееся распределение концентрации частиц в зависимости от радиуса вращения:

$$n(r) = n(0) \exp\left(M \frac{\omega^2 r^2}{2RT}\right),$$

где $n(0)$ – плотность при $r = 0$.

Итак: молекулы газа под действием центробежной силы движутся от центра к стенке ротора. Тепловое движение частиц пытается восстановить равномерное распределение частиц в пространстве внутри ротора. В результате внутри ротора устанавливается некоторое равновесное распределение частиц в поле центробежных сил (минимальное значение на оси и максимальное возле стенки ротора).

В смеси двух идеальных газов, помещенных во вращающийся ротор, распределение устанавливается для каждого газа независимо. Для максимального коэффициента разделения получаем:

$$\alpha = \frac{n_1(0)n_2(a)}{n_1(a)n_2(0)} = \exp\left(\Delta M \frac{\omega^2 a^2}{2RT}\right),$$

где $\Delta M = M_2 - M_1$; a – радиус ротора.

Для дальнейшего увеличения коэффициента разделения вдоль оси ротора за счет внешнего источника тепла создают осевой температурный гради-

ент, вызывающий интенсивную циркуляцию газовой смеси. При определенном градиенте газ, обогащенный тяжелым компонентом и расположенный вблизи периферии ротора, смещается к верхнему краю ротора, в то время как газ, обогащенный легким компонентом, движется вниз (рис. 3.54). Такая схема противоточной циркуляции реализуется, например, в ректификационной колонне и была рассмотрена ранее. Если тяжелый компонент ($U^{238}F_6$) смещается к верхнему отборнику, то такая схема противотока называется прямой циркуляцией, в противоположном направлении – обратной циркуляцией.

Легкая фракция отводится через выходной трубопровод на следующий разделительный элемент, тяжелая поступает в отвал. Коэффициенты разделения и обогащения (см. 3.5.1) зависят от скорости вращения. Например, типовое значение коэффициента обогащения при скорости вращения ротора 400 м/с составляет 0,098, а при увеличении скорости до 500 м/с возрастает до 0,152 (для сравнения, в методе газовой диффузии, рассмотренном в 3.5.1, $\varepsilon = 0,0043$).

В аппаратах для газового центрифугирования реализуется вращательное течение газа в неизотермических условиях, характеризующееся сверхзвуковыми скоростями на периферии, потерей сплошности газа в центральной части ротора и сложным распределением температуры на его боковой стенке. Математическое моделирование процессов массо- и теплопереноса в такой системе чрезвычайно затруднено. В то же время на сегодня технология газового центрифугирования остается наиболее экономичным методом разделения изотопов урана. Преимуществом центрифугирования является зависимость коэффициента разделения от абсолютной разницы в массе, а не от отношения масс, как в методе газовой диффузии. Центрифуга работает одинаково хорошо и с легкими, и с тяжелыми элементами.

Циклоны чаще всего используются для очистки воздуха или промышленных газов от взвешенных частиц (пыли). Существуют работающие по такому же принципу аппараты для разделения суспензий – *гидроциклоны*. Схема простейшего циклона представлена на рис. 3.55.

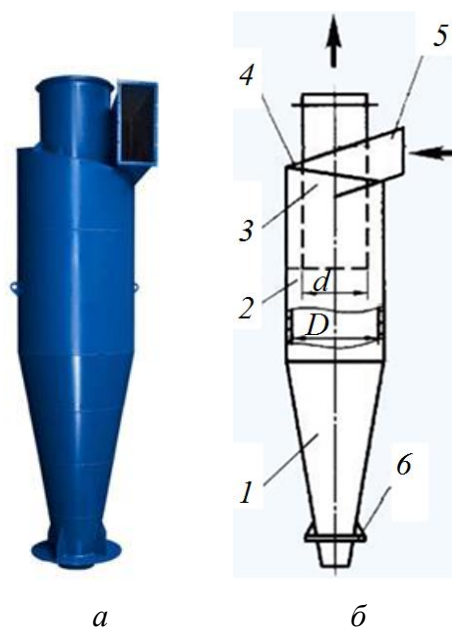


Рис. 3.55. Циклон: а – внешний вид; б – структурная схема. Цифрами обозначены: 1 – коническая часть корпуса; 2 – цилиндрическая часть корпуса; 3 – труба вывода; 4 – винтовая крышка; 5 – входной патрубок; 6 – отверстие для сбора пыли

Корпус циклона состоит из двух частей – нижней конической и верхней цилиндрической. В верхней части корпуса коаксиально его внешней стенке расположена труба вывода очищенного воздуха. Под нижней частью корпуса находится бункер для сбора пыли (на схеме не показан).

Запыленный газ вводится через штуцер тангенциального ввода в верхнюю часть корпуса, в пространство между внешней стенкой и трубой. Скорость потока газа составляет 20...30 м/с. Благодаря тангенциальному вводу газ приобретает вращательное движение вокруг трубы. Твердые частицы пыли отбрасываются на внутреннюю поверхность внешней стенки аппарата (фактор разделения составляет значение в несколько сотен единиц). Поток газа движется по спирали вниз, оставляя пыль на стенках, а затем вверх, по внутренней спирали, выходя через трубу вывода. Пыль концентрируется на стенках и сыпается через нижнее отверстие в бункер сбора пыли.

Циклоны повсеместно используются для очистки от пыли газовоздушных промышленных выбросов (основной вид пылеулавливающего оборудования). Они имеют следующие преимущества: просты и надежны, не имеют движущихся частей, позволяют работать с абразивными частицами, в том числе при высоких давлениях, сохраняя высокую эффективность. Эксплуатационные затраты на циклоны существенно меньше таковых для установок фильтрации газовых потоков. Как правило, циклоны используют для грубой и средней очистки воздуха. Основной недостаток циклонов – низкая фракционная эффективность для мелких частиц пыли размером не более 5...10 мкм, в то время как для частиц крупнее 10 мкм ее значение может достигать 80 % и более.

Циклоны широко используются в металлургических и других «горячих производствах» для очистки нагретых и агрессивных газов. Циклоны из обычной стали применяются при температурах газовой смеси не более 400 °С, из специальных марок стали – до 750 °С, а с жаростойкими внутренними покрытиями – до 1000 °С.

Эффективность очистки запыленного воздуха в циклонах определяется фактором разделения k (аналогия с центрифугами). Фактор разделения может быть увеличен или при уменьшении радиуса вращения, или при увеличении скорости потока. Уменьшение радиуса естественным образом приводит к снижению производительности циклона. В свою очередь, рост скорости потока приводит к его турбулизации и к перемешиванию уже очищенного газа с запыленным. Поэтому эффективность работы циклона при увеличении скорости растет, но только до определенного предела, после чего начинает уменьшаться (оптимальная скорость потока составляет 20...29 м/с).

В промышленности существует разделение циклонов на высокоэффективные и высокопроизводительные. Первые обладают высокой эффективностью, но требуют больших капитальных и эксплуатационных затрат и имеют высокое гидравлическое сопротивление, вторые плохо улавливают мелкие фракции пыли. При больших расходах газа, чтобы не потерять в эффективности очистки, обычно используют несколько параллельно включенных небольших (диаметром 100...300 мм) циклонов (так называемый *батарейный циклон* – рис. 3.56). Циклоны имеют общие входы и выходы газа, оборудованные системой газораспределения, а также единый бункер сбора пыли. Помимо рассмотренных выше, существует огромное количество конструкций циклонов, различающихся масштабами и геометрией потоков. В частности, кроме противоточной конструкции, представленной на рис. 3.55, известна прямоточная конфигурация циклона, характеризующаяся меньшим гидравлическим сопротивлением, но и меньшей эффективностью.

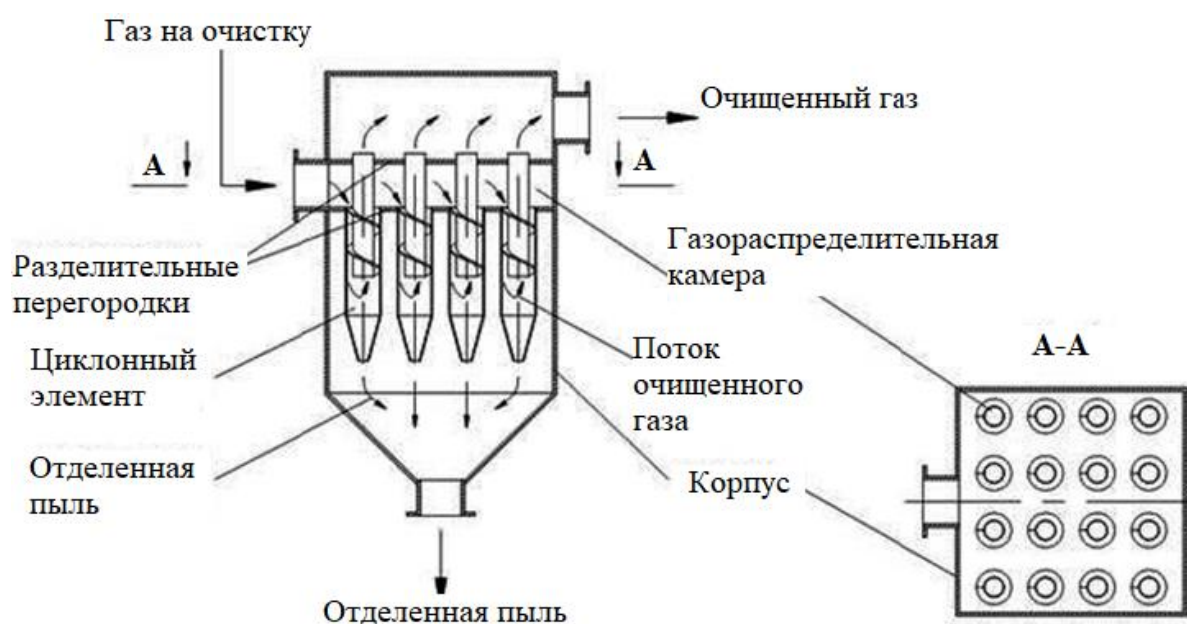


Рис. 3.56. Схема батарейного циклона

Гидроциклоны имеют схожий принцип действия, но сепарация частиц твердой фазы происходит во вращающемся потоке жидкости. Гидроциклоны широко используются в металлургических производствах, нефтяной и угольной промышленности, в пищевой и целлюлозно-бумажной отраслях, а также в системах промышленной водоподготовки. Они позволяют осуществить процессы разделения по фракциям, обогащения и обезвоживания руд и других продуктов. Фактор разделения в гидроциклонах составляет 500...2000, а в высоконапорных аппаратах – до 5000.

3.10. Электромагнитная масс-сепарация

Электромагнитный вакуумный метод разделения основан на зависимости траектории движения иона во внешних электрическом и магнитном полях от отношения заряда иона к его массе (q/M). Так как для частиц с разным значением q/M траектории движения в приложенных полях будут различными, можно собирать пучки разделяемых ионов и накапливать их, разместив ловушки в соответствующих местах вакуумной камеры. Фактически, такие установки, именуемые *калютронами*, являются гигантскими *масс-спектрометрами*.

Принципиальная схема масс-сепаратора представлена на рис. 3.57. Источник ионов, область их разделения и приемники помещены в вакуумную камеру, в которой поддерживается давление не хуже 10^{-5} Торр.

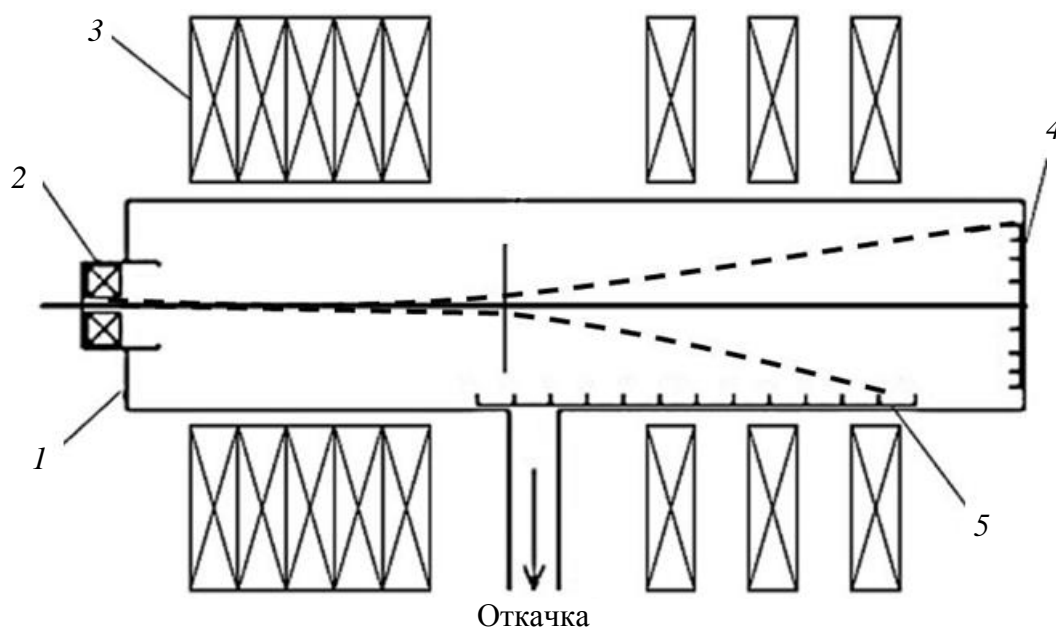


Рис. 3.57. Схема масс-сепаратора:

1 – вакуумная камера; 2 – источник ионов (плазмы); 3 – ускоритель;
4 – торцевой приемник ионов; 5 – продольный приемник ионов

Ионный источник – ключевой узел сепаратора – состоит непосредственно из источника ионов и устройства для их экстракции. Атомы веществ, которые требуется разделить, либо напускаются в ионный источник (в виде газа), либо помещаются в тигель ионного источника (жидкость или твердотельный источник), из которого испаряются. Полученный пар или газ необходимо ионизовать, причем полученные ионы должны быть по возможности одной зарядности (обычно одно- или двухзарядные). Максимальное количество образующихся ионов необходимо ускорить электрическим полем и сформировать ионный пучок с определенными углами горизонтальной и вертикальной расходимости. Ускоряющее напряжение обычно лежит в диапазоне от 25 до 45 кВ, давление в газоразрядном узле $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Торр.

Работу ионного источника обеспечивают многочисленные вспомогательные устройства – система подачи газов, испарения вещества и т. д. В зависимости от природы эмиттера ионов различают следующие типы ионных источников:

- с поверхностной термической ионизацией (эмиттером ионов служит поверхность нагретого материала);
- плазменные (отбор ионов с поверхности плазмы, образуемой в процессе газового разряда);
- с полевой ионизацией (под действием сильного электрического поля с напряженностью порядка 10^8 В/см).

Как правило, в сепараторах используются плазменные источники ионов, обеспечивающие наибольшую плотность ионного пучка и – соответственно – производительность.

Сформированный ионный пучок попадает в область магнитного поля электромагнита, причем вектор напряженности магнитного поля нормален к направлению ионного пучка. Используемый магнит обеспечивает в большом пространственном промежутке поле заданной напряженности, стабильности и конфигурации. Под действием магнитного поля траектории движения ионов искривляются и разделяются в зависимости от значения отношения M/q .

Разделенные ионные пучки принимаются каждый в свой отдельный объем (приемник или приемный карман ионов), вход которого должен располагаться в фокусе соответствующего пучка. От приемных карманов необходимо отводить выделяющееся тепло, кроме того, карман необходимо удерживать в фокусе в течение всего процесса накопления. Приемник обычно выполняется в виде коробки или кармана, которая(ый) может перемещаться для совмещения входа с фокусом ионного пучка. Для многих элементов оказываются необходимы высокотемпературные источники ионов вследствие низкого давления паров. В этом случае часто предпочитают использовать относительно легколетучие химические соединения, в частности, хлориды, для которых требуемые температуры источников не превышают 700°C .

После накопления нужного количества изотопов карман снимают и подвергают химическому травлению – для изъятия накопленных обогащенных продуктов. В дальнейшем полученный продукт подвергают финишной очистке от примесей конструкционных материалов.

Электромагнитная масс-сепарация – исторически первый метод разделения изотопов. Он позволяет получить изотопы любого элемента, характе-

ризуется очень высокой чувствительностью и высокой степенью обогащения в одном цикле разделения, однако крайне невысокой производительностью, которая сводит на нет все достоинства метода. К недостаткам метода также следует отнести излишне большое энергопотребление, сложность оборудования и технического обслуживания.

Тем не менее, для наработки оружейного урана (с массовой долей U^{235} 80 %, суточная производительность 204 г) в 1945 г. американцами использовался именно этот метод. Калютрон, применявшийся для разделения изотопов в Ок-Ридже, США, имел магнит, расстояние между полюсами которого составляло 1,2...2,4 м, а магнитное поле 1 Тл (рис. 3.58), пространственное разделение пучков составляет 7,6 мм). Радиус ионного пучка – от 0,6 до 4,8 м. С помощью этого калютрона были разделены изотопы 45 элементов, в том числе Li, Fe, K и т. д.

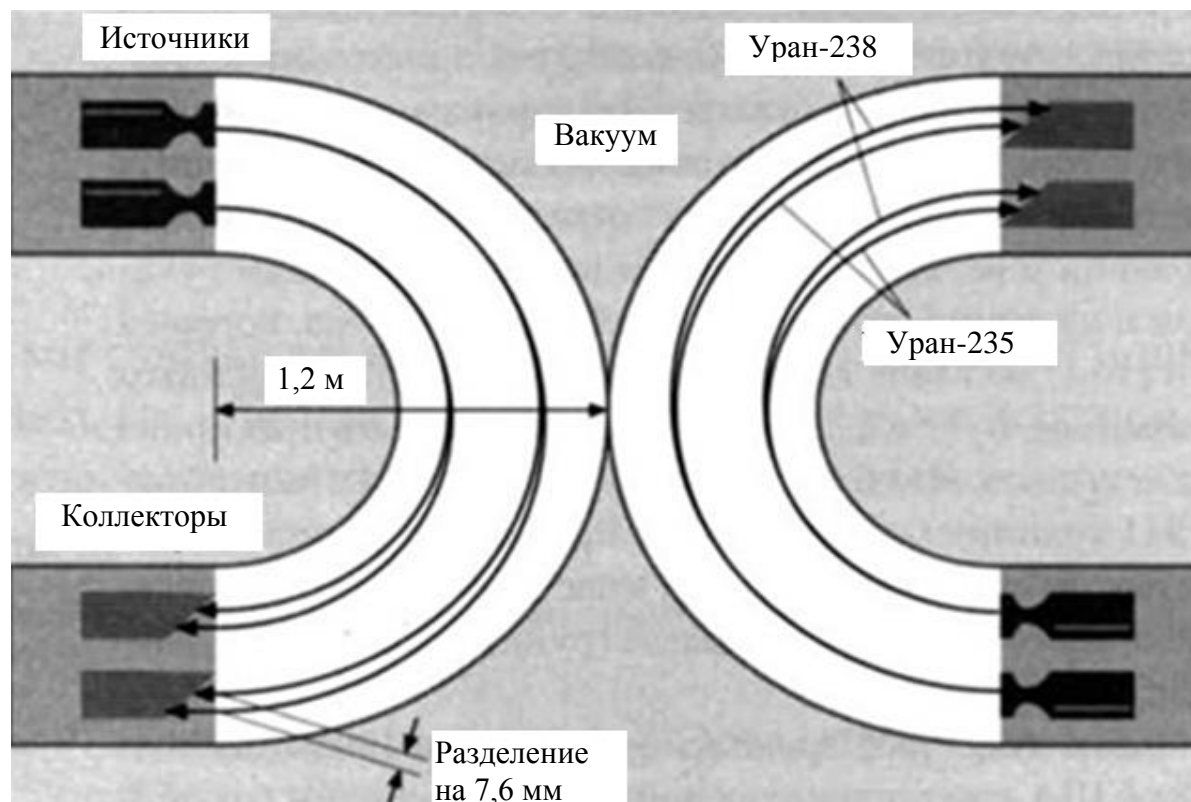


Рис. 3.58. Схема разделения изотопов урана в калютроне

Сегодня небольшие калютроны используются для наработки малых количеств изотопов различных химических элементов для ядерной физики, медицины и т. д.

Траектория движения частицы в скрещенных электрическом и магнитном полях. Под скрещенными полями подразумеваем наложенные электрическое и магнитное поля, векторы напряженностей которых нормальны друг другу.

Сила, с которой электромагнитное поле действует на движущуюся точечную заряженную частицу, – сила Лоренца:

$$m\mathbf{a} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (3.15)$$

где m – масса частицы; \mathbf{a} – вектор ускорения; q – заряд частицы; \mathbf{E} – вектор напряженности электрического поля; \mathbf{v} – вектор скорости движения частицы; \mathbf{B} – вектор магнитной индукции.

Рассмотрим движение заряженной частицы в однородных постоянных электрическом и магнитном полях. Установим систему координат таким образом, чтобы вектор напряженности электрического поля, как и начальная скорость частицы \mathbf{v}_0 были направлены вдоль оси y , а вектор магнитной индукции – вдоль оси z , т. е:

$$\mathbf{v}_0 = (0, v_0, 0), \quad \mathbf{B} = (0, 0, B), \quad \mathbf{E} = (0, E, 0).$$

В начальный момент времени частица находится в начале координат (рис. 3.59). Переходя от векторного выражения (3.15) к трем скалярным уравнениям:

$$\begin{aligned} ma_x &= qv_y B; \\ ma_y &= qE - qv_x B; \\ ma_z &= 0, \end{aligned}$$

где a_x, a_y, a_z – составляющие ускорения вдоль координатных осей; v_x, v_y – то же для скорости движения частицы. Третье уравнение описывает движение частицы относительно оси z с постоянной скоростью v_z .

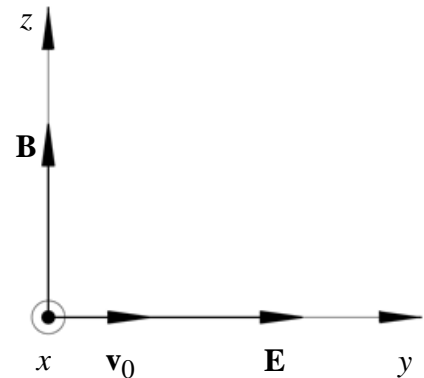


Рис. 3.59. Используемая система координат

Из первых двух уравнений можно выразить проекции ускорения частицы на оси x и y :

$$a_x = \omega v_y, \quad (3.16)$$

$$a_y = \eta E - \omega v_x, \quad (3.17)$$

где $\omega = \frac{qB}{m}$ – так называемая циклотронная частота; $\eta = \frac{q}{m}$.

Интегрируя выражение (3.16), с учетом начальных условий имеем:

$$\frac{dx}{dt} = \omega y. \quad (3.18)$$

Далее, подставляя (3.18) в выражение (3.17), получаем дифференциальное уравнение второго порядка относительно координаты y :

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \omega^2 y = \eta E,$$

решение которого можно записать в виде

$$y = A \cos(\omega t + \varphi_0) + \frac{\eta E}{\omega^2}, \quad (3.19)$$

где A – амплитуда колебаний; φ_0 – начальная фаза.

Дифференцируя (3.19), получаем выражение для проекции скорости на ось y :

$$\frac{dy}{dt} = -A\omega \sin(\omega t + \varphi_0). \quad (3.20)$$

В начальный момент времени $y = 0$ и $\frac{dy}{dt} = v_0$, после несложных преобразований, суммируя (3.19) и (3.20), получаем:

$$A^2 (\cos^2 \varphi_0 + \sin^2 \varphi_0) = \frac{\eta^2 E^2}{\omega^4} + \frac{v_0^2}{\omega^2}.$$

Окончательно для амплитуды:

$$A = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{E^2}{B^2} + v_0^2} \quad (3.21)$$

и начальной фазы:

$$\varphi_0 = \arctg\left(\frac{Bv_0}{E}\right). \quad (3.22)$$

Теперь найдем выражения для координаты x и скорости $\frac{dx}{dt}$. Подставляя (3.19) в (3.18), получаем:

$$\frac{dx}{dt} = \omega A \cos(\omega t + \varphi_0) + \frac{\eta E}{\omega}, \quad (3.23)$$

интегрируем:

$$x = A \sin(\omega t + \varphi_0) + \frac{\eta E t}{\omega} + C,$$

где C – константа интегрирования, которая может быть найдена из начальных условий ($t = 0$) с учетом (3.20):

$$C = -A \sin \varphi_0 = \frac{v_0}{\omega}.$$

Окончательно для координаты x :

$$x = A \sin(\omega t + \varphi_0) + \frac{Et}{B} + \frac{v_0}{\omega}. \quad (3.24)$$

Получено полное решение задачи движения заряженной частицы для рассмотренной конфигурации полей и начальных условий (выражения (3.24), (3.19), (3.23), (3.20) с учетом (3.21) и (3.22)). Частица не имеет составляющих скорости в направлении оси z и в процессе движения не покидает плоскости xOy . Используя выражения (3.19) и (3.24), после несложных преобразований получаем:

$$A^2 \left[\cos^2(\omega t + \varphi_0) + \sin^2(\omega t + \varphi_0) \right] = \left(x - \frac{Et}{B} - \frac{v_0}{\omega} \right)^2 + \left(y - \frac{\eta E}{\omega^2} \right)^2. \quad (3.25)$$

Выражение (3.25) – стандартное уравнение окружности радиусом A с координатами центра

$$\left(\frac{Et}{B} + \frac{v_0}{\omega}, \frac{\eta E}{\omega^2} \right). \quad (3.26)$$

Вначале рассмотрим случай, когда электрическое поле отсутствует, т. е. $E = 0$. В этом случае частица под действием магнитного поля движется по окружности с *ларморовским радиусом* $A = \frac{v_0}{\omega}$ и частотой ω , причем центр окружности имеет координаты $\left(\frac{v_0}{\omega}, 0 \right)$, т. е. смещен по оси x на расстояние A .

При приложении электрического поля ситуация усложняется. Из (3.25) и (3.26) очевидно, что траектория движения представляет собой окружность, центр которой движется («дрейфует») вдоль оси x со скоростью $u = \frac{E}{B}$.

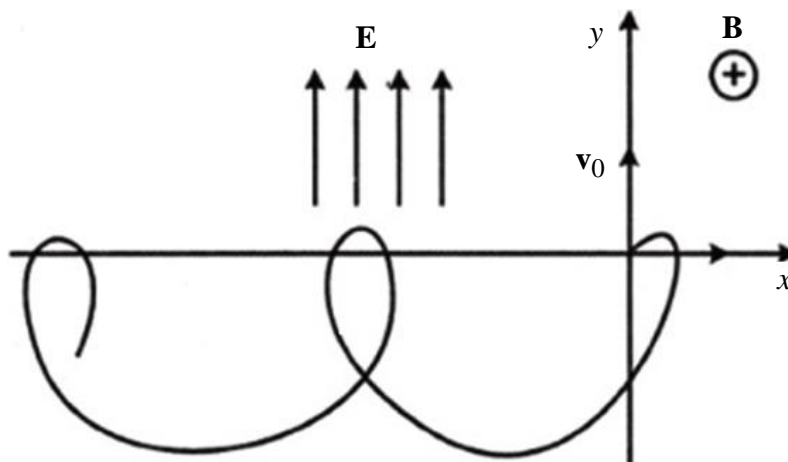


Рис. 3.60. Примерная траектория движения частицы в скрещенных электрическом и магнитном полях

Этот дрейф часто называют электрическим дрейфом, так как он вызван электрическим полем (рис. 3.60).

Скорость электрического дрейфа зависит только от отношения напряженностей электрического и магнитного полей. Она не зависит от заряда и энергии частиц и, в частности, одинакова для релятивистских и нерелятивистских частиц, электронов и ядер. Но это не означает, что электрический дрейф испытывают и нейтральные частицы. Ларморовский радиус нейтральной частицы бесконечен.

3.11. Магнитная сепарация

Магнитная сепарация – метод разделения компонентов механической смеси, основанный на различии их магнитных свойств (магнитной восприимчивости, остаточной индукции, коэрцитивной силы). Осуществляется в магнитных сепараторах, в которых в магнитном поле постоянных магнитов или электромагнитов происходит разделение исходной смеси на магнитную и немагнитную фракции.

Магнитная сепарация широко используется для обогащения руд черных металлов или удаления магнитных примесей из фосфоритовых руд, кварцевого песка, для регенерации магнитных суспензий, для разделения материалов в металлургии, химической, пищевой промышленности, в медицине и при переработке вторичного сырья.

Важно! В магнитных сепараторах применяются только неоднородные магнитные поля, которые позволяют получить направленную магнитную силу притяжения, воздействующую на минеральные зерна:

$$F_M = \mu_0 \chi m H \operatorname{grad} H,$$

где μ_0 – магнитная постоянная; χ – магнитная восприимчивость; m – масса зерна материала; H – напряженность магнитного поля; grad – градиент.

В однородном магнитном поле частицы будут подвергаться только воздействию вращающего момента, ориентирующего их вдоль силовых линий поля. Перемещения частиц к полюсам магнитной системы происходить не будет.

На минеральную частицу, движущуюся в магнитном сепараторе, действуют магнитная сила (F_M) и сила тяжести (F_G), а также, в ряде случаев, центробежная сила ($F_{цб}$) и Стоксова сила сопротивления вязкой жидкости (F_C) – в случае мокрой сепарации. Результат взаимодействия этих сил, который зависит от способа подачи сырья и конструктивных особенностей сепаратора, предопределяет траекторию движения частицы и позволяет произвести разделение.

Зерна материала, для которых магнитная сила превышает равнодействующую механических сил (сильномагнитные минералы или компоненты), при прохождении через магнитное поле будут притягиваться к полюсам магнитной системы и поступят в магнитный продукт. Соответственно, для слабомагнитных или немагнитных материалов или компонентов смеси механические силы преобладают над магнитной силой, такие зерна при разделении поступают в немагнитный продукт.

Разделение руды обычно осуществляют в режиме извлечения магнитных минералов (нижнее питание) или в режиме их удерживания (верхнее питание) (рис. 3.61). Средой для разделения минералов служит воздух или вода. Соответственно с этим процесс называется мокрой или сухой магнитной сепарацией.

В режиме извлечения (рис. 3.61, а) руда подается под ленту, барабан или валок и перемещается по рабочей зоне сепаратора по прямолинейной или криволинейной траектории. Прохождение потока под магнитной системой позволяет как правило обеспечить наибольшую селективность обогащения.

В режиме удерживания руда подается в верхнюю часть барабана и перемещение ее через рабочую зону сепаратора происходит по криволинейной траектории (рис. 3.61, б).

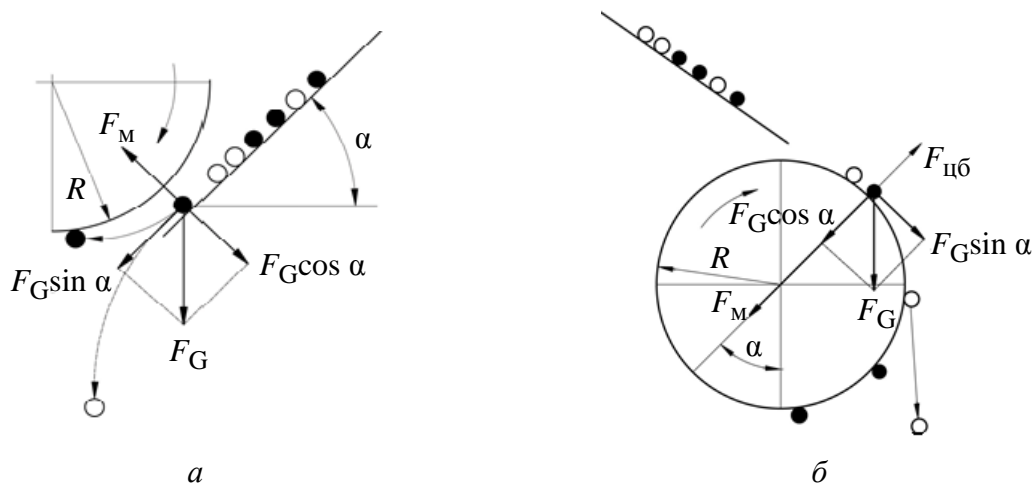


Рис. 3.61. Режимы питания магнитных сепараторов и схемы сил, действующих на частицы: а – нижняя подача питания (режим извлечения); б – верхняя подача питания (режим удерживания).

Магнитные частицы обозначены черными кружками, немагнитные – белыми

Основными механическими силами, определяющими значение используемой магнитной силы при сепарации в режиме удерживания, являются центробежная сила и сила тяжести зерна, причем при значениях угла α от 0 до 90° последняя уменьшает необходимую магнитную силу. В зависимости от направления перемещения рабочего органа (барабана или валка), исходно-

го питания и магнитной фракции друг относительно друга различают следующие режимы сепарации (рис. 3.62):

1) прямоточный, при котором направления движения рабочего органа, исходного питания и продуктов разделения совпадают;

2) противоточный, при котором рабочий орган вместе с магнитной фракцией движутся в направлении, противоположном направлению движения исходной руды;

3) полупротивоточный, при котором исходное питание подводится снизу. В этих условиях направление потока питания и магнитной силы совпадает, что обеспечивает эффективную сепарацию всех магнитных частиц.

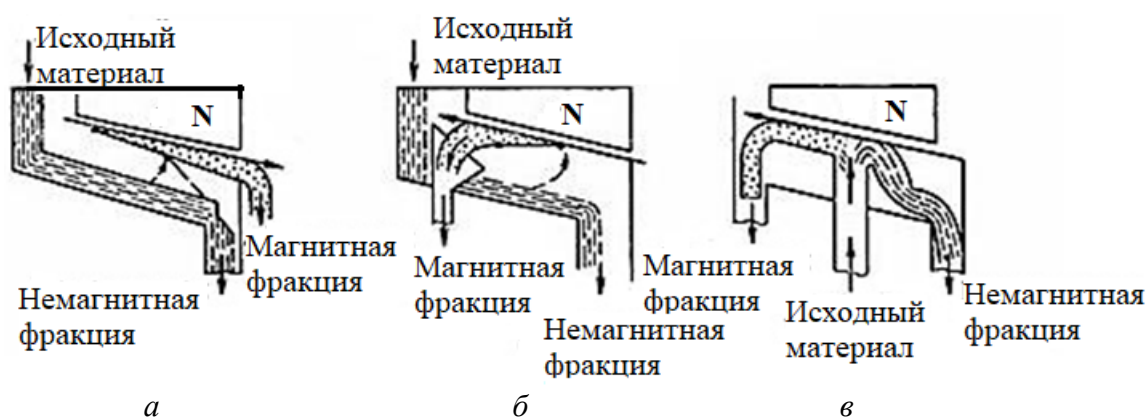


Рис. 3.62. Режимы магнитной сепарации: а – прямоточный; б – противоточный; в – полупротивоточный. Буквой N обозначен полюс магнита

Прямоточный режим позволяет уменьшить износ рабочих поверхностей и энергоемкость процесса, но не обеспечивает полного извлечения магнитных зерен, поскольку слабомагнитные зерна, притягиваемые магнитом с меньшей скоростью, должны притягиваться к уже образовавшемуся на нем слою сильномагнитных зерен и в связи с этим возрастает вероятность их отрыва и попадания в немагнитный продукт.

Противоточный режим обеспечивает более благоприятные условия для извлечения магнитных зерен, так как слабомагнитные зерна могут притягиваться к поверхности магнита, свободной от сильномагнитных зерен.

При полупротивоточном режиме направление движения исходного питания совпадает с направлением магнитных сил, действующих на магнитные частицы, вследствие чего облегчается их извлечение.

Серийно выпускаются сепараторы двух типов: электромагнитные и с постоянными магнитами. Несмотря на конструктивные различия магнитных систем и других узлов, все сепараторы делятся на две группы:

1) сепараторы со слабым магнитным полем (напряженность магнитного поля от 70 до 120 кА/м и сила поля от $3 \cdot 10^5$ до $6 \cdot 10^5$ кА²/м³), предназначенные для выделения из руд сильномагнитных минералов;

2) сепараторы с сильным магнитным полем (напряженность магнитного поля от 800 до 1600 кА/м и сила поля от $3 \cdot 10^7$ до $1210 \cdot 10^7$ кА²/м³), предназначенные для выделения из руд слабомагнитных минералов.

По конструктивному исполнению основного рабочего органа и виду среды, в которой происходит разделение, сепараторы делятся на барабанные для мокрой сепарации, барабанные для сухой сепарации, валковые для мокрой сепарации, валковые для сухой сепарации, дисковые для сухой сепарации (рис. 3.63).



а



б

Рис. 3.63. Сепараторы: *а* – барабанный; *б* – ленточный

К факторам, влияющим на процесс обогащения руд в магнитном сепараторе, относятся напряженность магнитного поля, геометрия рабочей зоны (длина, ширина, высота), частота вращения барабанов или валков, магнитные свойства руды (в том числе контрастность магнитных свойств составляющих ее компонентов), а также ее гранулометрический состав. Повышение напряженности магнитного поля позволяет извлекать минералы с более низкой магнитной восприимчивостью, но чрезмерное увеличение может привести к засорению магнитной фракции. При каскадном включении сепараторов с целью доводки магнитного концентрата напряженность магнитного поля каждого последующего сепаратора ниже, чем у предыдущего.

Непременным условием успешного обогащения является достаточная контрастность магнитных свойств разделяемых минералов, т. е. достаточно большое различие в магнитных восприимчивостях разделяемых фракций χ_1 и χ_2 . На практике отношение χ_1/χ_2 составляет 3...5. Это отношение называется коэффициентом селективности магнитного обогащения.

Для извлечения сильномагнитных минералов на магнитных сепараторах применяются относительно слабые магнитные поля напряженностью до 120...150 кА/м. Для извлечения слабомагнитных минералов применяются сильные магнитные поля напряженностью 800...1500 кА/м и выше. Немагнитные минералы не извлекаются даже в полях высокой напряженности.

3.12. Термодиффузия

Термодиффузия – явление, заключающееся в появлении в газовой смеси вследствие разности температур градиента концентрации компонентов (эффект Соре).

Диффузионный поток компонента в двухкомпонентной смеси при наличии температурного градиента может быть записан в виде

$$j_i = -D_{12} \text{grad } C_i - \frac{D_T \text{grad } T}{T},$$

где j_i – диффузионный поток i -го компонента смеси ($i = 1, 2$); D_{12} – коэффициент взаимной диффузии компонентов смеси; C_i – концентрация компонента; T – температура; D_T – коэффициент термодиффузии.

Таким образом, перепад температур в газе или жидкости вызывает диффузию, приводящую к частичному разделению компонентов смеси. В конечном результате система переходит в равновесное положение, когда эффекты разделения и перемешивания уравниваются. Эффект разделения вызывается разностью температур (второй член в правой части уравнения), эффект перемешивания – возникающей при этом разностью концентраций (первый член в правой части уравнения). В состоянии равновесия $j_i = 0$ и

$$\text{grad } C_i = -\frac{D_T}{D_{12}T} \text{grad } T. \quad (3.27)$$

Эффект термодиффузии оценивается значением термодиффузионного отношения:

$$K_T = -\frac{D_T}{D_{12}}$$

и величиной разделения:

$$\Delta = C_1 - C_2,$$

где C_1 – концентрация более легкого компонента в области с температурой T_1 ; C_2 – концентрация в области с температурой T_2 . Как правило, в холодной

области возрастает концентрация более тяжелого компонента, в горячей – более легкого.

Из (3.27), принимая во внимание малость значения Δ :

$$\Delta = K_T \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

Обычно эффект термодиффузии невелик. Для его увеличения используются так называемые противоточные термодиффузионные колонны, состоящие из двух коаксиально расположенных цилиндров, в тонкий зазор между которыми помещается разделяемая газовая смесь. Внешний цилиндр охлаждают, внутренний нагревают, например, помещая внутри него раскаленную проволоку (рис. 3.64).

Молекулы одного компонента смеси перемещаются преимущественно к стенкам холодного цилиндра и за счет естественной конвекции вдоль стенок внешнего цилиндра опускаются вниз (холодный газ). Молекулы второго (легкого) компонента диффундируют к горячей стенке и вдоль нее поднимаются вверх (горячий газ).

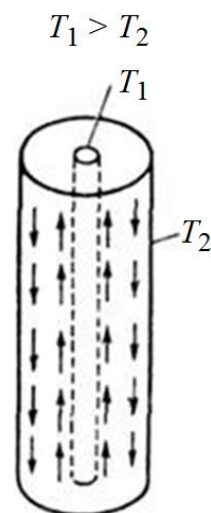


Рис. 3.64. Термодиффузионная колонна

Термодиффузионный эффект обеспечивает накопление тяжелого компонента внизу колонны, легкого – вверху. Эффективность разделения или обогащения зависит от высоты колонны: при достаточной ее высоте разделение будет почти полным. Для жидкой фазы коэффициент термодиффузии мал, но разделение также возможно.

Термодиффузионный метод разделения достаточно прост, не использует сложного оборудования, однако требует больших энергозатрат для поддержания температурного профиля. К недостаткам метода также относятся длительность установления равновесия и малая производительность.

Методом термодиффузии разделяют изотопы. В частности, этим методом получены изотопы He^3 , C^{13} , N^{15} , O^{18} , Ne^{20} и многие др. с массовой долей более 99 %. Термодиффузия в жидком UF_6 была применена военными США в 1945 г. для предварительного обогащения урана с последующим финишным разделением его на калютроне. Термодиффузионная установка состояла более чем из 2000 колонн высотой 15 м каждая. Метод термодиффузии широко используется для разделения и анализа нефтяных фракций. В настоящее время применяется в лабораторной практике для разделения и анализа раз-

личных жидких и газообразных смесей. Для глубокой очистки веществ в ряде случаев используют комбинированный способ, именуемый *термодистилляцией* и заключающийся в комбинации процессов термодиффузии и ректификации в единой термодистилляционной колонне. На движущиеся противотоком пар и жидкость накладывается дополнительный температурный профиль, подобный используемому в термодиффузионной колонне, что позволяет значительно повысить коэффициент разделения.

4. НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

4.1. Очистка воды

4.1.1. Жесткая и мягкая вода

Природная вода из различных источников на нашей планете не одинакова по своему химическому составу. Вода, даже питьевая – это всегда раствор, который образовался при взаимодействии воды как растворителя с горными породами, а также продуктами жизнедеятельности человека, животных и растений. Она включает в себя растворенные газы и различные химические соединения – органические и неорганические.

Природная вода с большим содержанием солей называется *жесткой*, с малым содержанием – *мягкой*. Термин «жесткая» по отношению к воде исторически сложился из-за свойств тканей после их стирки с использованием мыла на основе жирных кислот: ткань, постиранная в жесткой воде, более жесткая на ощупь. Этот феномен объясняется, с одной стороны, сорбцией тканью кальциевых и магниевых солей жирных кислот, образующихся в процессе стирки. С другой стороны, волокна ткани обладают ионообменными свойствами и, как следствие, свойством сорбировать многовалентные катионы на молекулярном уровне. Различают *временную (карбонатную) жесткость*, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, и *постоянную (некарбонатную) жесткость*, вызванную присутствием других солей, не выделяющихся при кипячении воды: в основном, *сульфатов и хлоридов* Ca и Mg (CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2).

Жесткая вода при умывании сушит кожу, в ней плохо образуется пена при использовании мыла. Применение жесткой воды вызывает появление осадка (накипи) на стенках котлов, в трубах и т. п. В то же время, слишком мягкая или умягченная вода способствует интенсивной коррозии металлических водопроводных труб и оборудования.

Потребление жесткой или мягкой воды обычно не опасно для здоровья. Вкус природной питьевой воды, например воды родников, обусловлен именно присутствием солей жесткости.

Для численного выражения жесткости воды указывают концентрацию в ней катионов кальция и магния. Рекомендованная единица СИ для измерения концентрации – моль на кубический метр (моль/м^3), однако на практике для измерения жесткости используются градусы жесткости и миллиграмм-эквиваленты на литр (мг-экв/л).

В СССР до 1952 г. использовали градусы жесткости, совпадавшие с немецкими. В России для измерения жесткости иногда использовалась нормальная концентрация ионов кальция и магния, выраженная в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв/л); 1 мг-экв/л соответствует содержанию в литре воды 20,04 мг Ca^{2+} или 12,16 мг Mg^{2+} (относительная атомная масса, деленная на валентность).

С 1 января 2014 г. в России введен межгосударственный стандарт ГОСТ 31865–2012 «Вода. Единица жесткости». По новому ГОСТу жесткость выражается в градусах жесткости ($^{\circ}\text{Ж}$); 1°Ж соответствует концентрации щелочно-земельного элемента, численно равной $1/2$ его миллимоля на литр ($1^{\circ}\text{Ж} = 1 \text{ мг-экв/л}$).

В разных странах использовались (иногда используются до сих пор) внесистемные единицы – градусы жесткости.

Таблица 4.1

Единицы жесткости воды в разных странах

Страна	Обозначение	Определение	Единица измерения	
			$^{\circ}\text{Ж}$	ммоль/л
Германия	$^{\circ}\text{dH}$ (deutsche Härte), $^{\circ}\text{dGH}$ (degrees of general hardness), $^{\circ}\text{dKH}$ (для карбонатной жесткости)	1 часть оксида кальция (CaO) или 0,719 частей оксида магния (MgO) на 100 000 частей воды	0,3566	0,1783
Англия	e	1 гран CaCO_3 на 1 английский галлон воды	0,2848	0,1424
Франция	TH	1 часть CaCO_3 на 100 000 частей воды	0,1998	0,0999
США	ppm	1 часть CaCO_3 на 1 000 000 частей воды	0,0200	0,0100

По значению общей жесткости различают воду мягкую (до 2°Ж), средней жесткости ($2 \dots 10^{\circ}\text{Ж}$) и жесткую (более 10°Ж).

Жесткость природных вод варьируется в широких пределах и в течение года непостоянна. Жесткость воды поверхностных источников максимальна в конце зимы, минимальна – в период паводка (например, жесткость волжской воды в марте – $4,3^{\circ}\text{Ж}$, в мае – $0,5^{\circ}\text{Ж}$). В подземных водах жесткость обычно выше (до $8 \dots 10$, реже до $15 \dots 20^{\circ}\text{Ж}$) и меньше изменяется в течение года.

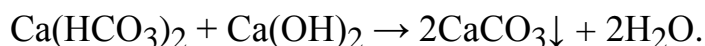
4.1.2. Методы устранения жесткости воды

• **Термоумягчение.** Метод основан на кипячении воды, в результате термически нестойкие гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются с образованием накипи

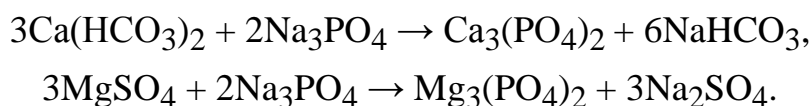


Кипячение устраняет только временную (карбонатную) жесткость. Этот метод находит широкое применение в быту.

• **Реагентное умягчение.** Метод основан на добавлении в воду кальцинированной соды Na_2CO_3 или гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом соли кальция и магния переходят в нерастворимые соединения и, как следствие, выпадают в осадок. Например, добавление гашеной извести приводит к переводу солей кальция в нерастворимый карбонат:



Лучшим реагентом для устранения общей жесткости воды является ортофосфат натрия Na_3PO_4 , входящий в состав большинства препаратов бытового и промышленного назначения:



Ортофосфаты кальция и магния очень плохо растворимы в воде, поэтому легко отделяются механическим фильтрованием. Этот метод оправдан при относительно больших расходах воды, поскольку связан с решением ряда специфических проблем: фильтрования осадка, точной дозировки реагента.

• **Катионирование.** Метод основан на использовании ионообменной гранулированной загрузки (чаще всего ионообменные смолы). Такая загрузка при контакте с водой поглощает катионы солей жесткости (кальций и магний, железо и марганец), а взамен, в зависимости от ионной формы, отдает ионы натрия или водорода. Эти методы соответственно называются Na-катионирование и H-катионирование. При правильно подобранной ионообменной загрузке жесткость воды снижается при одноступенчатом натрий-катионировании до $0,05 \dots 0,1^\circ\text{Ж}$, при двухступенчатом – до $0,01^\circ\text{Ж}$.

В промышленности с помощью ионообменных фильтров заменяют ионы кальция и магния на ионы натрия и калия, получая мягкую воду.

• **Обратный осмос и нанофильтрация.** Метод основан на прохождении воды через полупроницаемые мембраны. Вместе с солями жесткости удаляется и большинство других солей. Эффективность очистки может достигать 99,9 %.

В качестве недостатков данного метода следует отметить:

- необходимость предварительной подготовки воды, подаваемой на обратноосмотическую мембрану;
- относительно высокую стоимость 1 л получаемой воды (дорогое оборудование, дорогие мембраны);
- низкую минерализацию получаемой воды. Вода становится практически дистиллированной.

• **Электродиализ.** Метод основан на удалении из воды солей под действием электрического поля. Ионы растворенных веществ удаляются за счет специальных мембран. Как и при использовании технологии обратного осмоса, происходит удаление и других солей помимо ионов жесткости.

4.1.3. Водоочистка и водоподготовка

Вода природных объектов для использования в быту и промышленности должна пройти стадии *водоочистки* и *водоподготовки*. Под водоочисткой понимают удаление из воды растворенных или взвешенных примесей, а также бактерий, вирусов, растительных и животных организмов. Водоподготовка – доведение воды до соответствия требованиям конечного потребителя.

Другой, наиболее сложной проблемой является *очистка сточных вод*, т. е. любых вод (в том числе атмосферных осадков), отводимых с территорий промышленных предприятий или населенных пунктов посредством системы канализации или самотеком, после использования в процессе бытовой или производственной деятельности человека. Среди сточных вод необходимо в первую очередь выделить *бытовые сточные воды*, поступающие от сантехнических приборов и загрязненные физиологическими выделениями и хозяйственными отходами, а также *производственные сточные воды*, являющиеся продуктом проведения технологических процессов, использующих воду.

Бытовые сточные воды – наиболее загрязненные, в них содержится большое количество органических соединений, фекалии, моча, бактерии, вирусы, дрожжевые и плесневые грибки, яйца гельминтов и т. д. Производственные сточные воды делят на загрязненные и условно чистые. К последним относят воду, которая была использована для охлаждения промышленных машин и механизмов. В целом, состав производственных сточных вод может быть самым непредсказуемым, в зависимости от используемой промышленной технологии. Сточные воды, вызванные ливнями и таянием снега, считаются малозагрязненными.

В нашей стране требования по очистке и сбросу очищенных сточных вод в водные объекты регламентируются ФЗ от 10.01.2002 N7 «Об охране окружающей среды», Водным кодексом РФ от 03.06.2006 N74-ФЗ и Санитарными нормами и правилами 2.1.5.980-00 «Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов».



Рис. 4.1. Примерная последовательность стадий водоочистки и водоподготовки для различных областей человеческой деятельности

При создании аппаратуры для водоочистки и водоподготовки исходными данными являются: состав воды природного объекта и требования заказчика к очищенной воде. На рис. 4.1 представлена примерная схема последовательности стадий очистки и подготовки воды природного источника для различных сфер промышленного и бытового назначения, для защиты трубопроводов и т. д.

Стадии включают как удаление загрязнений – механических, органических, неорганических, микробиологических, так и коррекции химического состава различного вида (умягчение, дехлорирование, стабилизационная подготовка водного раствора для защиты трубопроводов и т. д.).

Большинство стадий водоочистки и водоподготовки можно осуществить несколькими различными методами очистки. Методов обработки водных источников или сточных вод существует огромное множество, их обычно классифицируют по основному фактору воздействия на воду – на механические, химические, физико-химические, физические и биохимические методы, представленные в табл. 4.2. Здесь для удобства даны ссылки на предыдущие разделы пособия, где рассмотрены соответствующие методы очистки и разделения.

Таблица 4.1

Методы обработки вод природных источников и сточных вод

Механические	Седиментация (отстаивание)
	Гидроциклонирование (3.9)
	Центрифугирование (3.9)
	Фильтрование (3.6)
Химические	Оксидирование (хлор, озон и т. д.)
	Восстановление
	Нейтрализация
	Осаждение
	Комплексообразование
Физико-химические	Флокуляция и коагуляция
	Флотация
	Ионный обмен, сорбция (3.1)
	Экстракция (3.2)
	Дистилляция, выпаривание, вымораживание (3.3)
	Электролиз (3.4)
	Мембранный электролиз, электродиализ (3.5.3)
	Обратный осмос, нано-, ультра- и микрофильтрация (3.5.2)
Физические	Магнитная обработка (3.11)
	Ультразвуковая обработка
	Вибрационная обработка
	Электромагнитное облучение
Биохимические	Поля фильтрации
	Биологические пруды
	Биофильтры

В то же время выбор конкретной технологии обработки воды определяется исходным набором веществ, содержащихся в исходной воде, и их дисперсностью. Различают следующие группы методов:

1. Группа методов, преимущественно воздействующих на взвеси (*седиментация, центробежная сепарация, фильтрация* и т. д.).

Седиментация (от лат. *sedimentum* – оседание) – оседание или всплывание частиц дисперсной фазы (твердых крупинок, капелек жидкости, пузырьков газа) в жидкой или газообразной дисперсионной среде в гравитационном поле или поле центробежных сил.

Фильтрация (от лат. *filtratio* – процеживание) – естественное отделение от воды взвешенных в ней частиц при прохождении сквозь пористую среду (рис. 4.2).

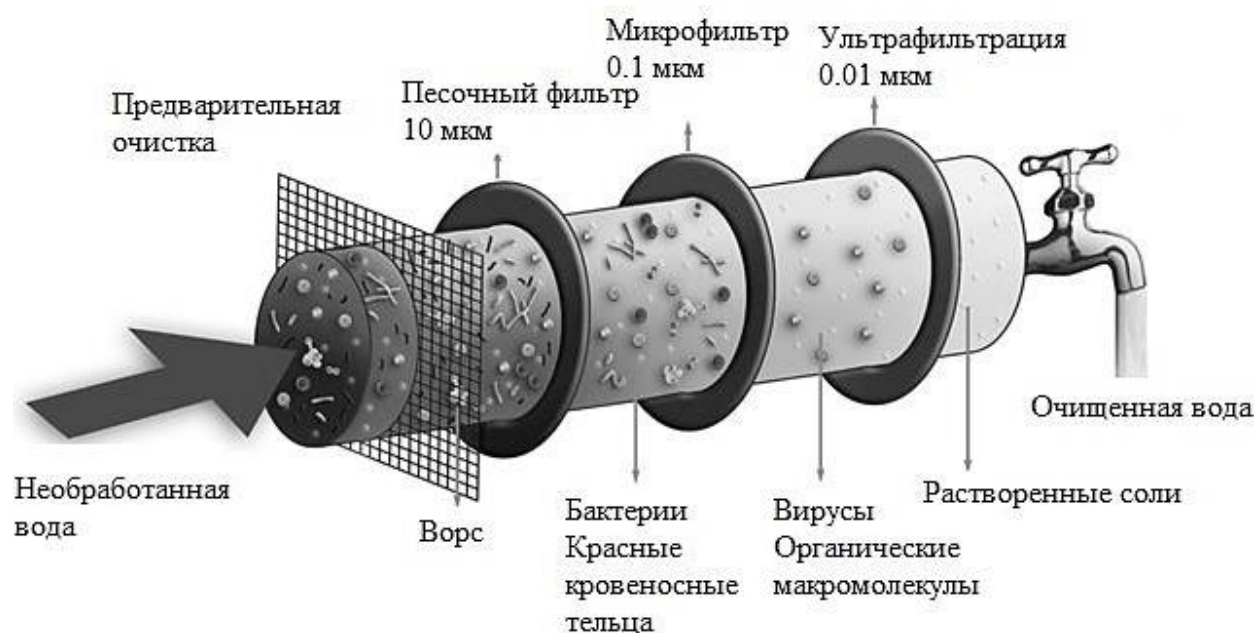


Рис. 4.2. Очистка воды с использованием фильтров

2. Группа методов, преимущественно воздействующих на коллоидные примеси (*коагулирование, флокуляция, адсорбция, оксидирование хлором или озоном, ультрафиолетовое облучение воды, ультразвуковая обработка и т. д.*).

Коагулирование воды – процесс осветления и обесцвечивания воды с применением химических реактивов-коагулянтов, которые при взаимодействии с гидрозолями и растворимыми примесями воды образуют осадок.

Флокуляция (от лат. *flocculi* – клочья, хлопья) – вид *коагуляции*, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в воде, образуют рыхлые хлопьевидные скопления, т. е. флоккулы. Флокуляция происходит под влиянием специально добавляемых веществ – *флокулянтов*. Наиболее распространенными флокулянтами являются реагенты на основе полиакриламида.

3. Группа методов воздействия на растворенные газы и органику (*аэрация, вакуумная отгонка, адсорбция, ионный обмен, экстракция, ректификация, флотация, оксидирование*).

Флотация (от фр. *flotter* – плавать) – метод очистки воды, основанный на прилипании взвешенных в ней примесей к пузырькам воздуха и всплывании их на поверхность (рис. 4.3).

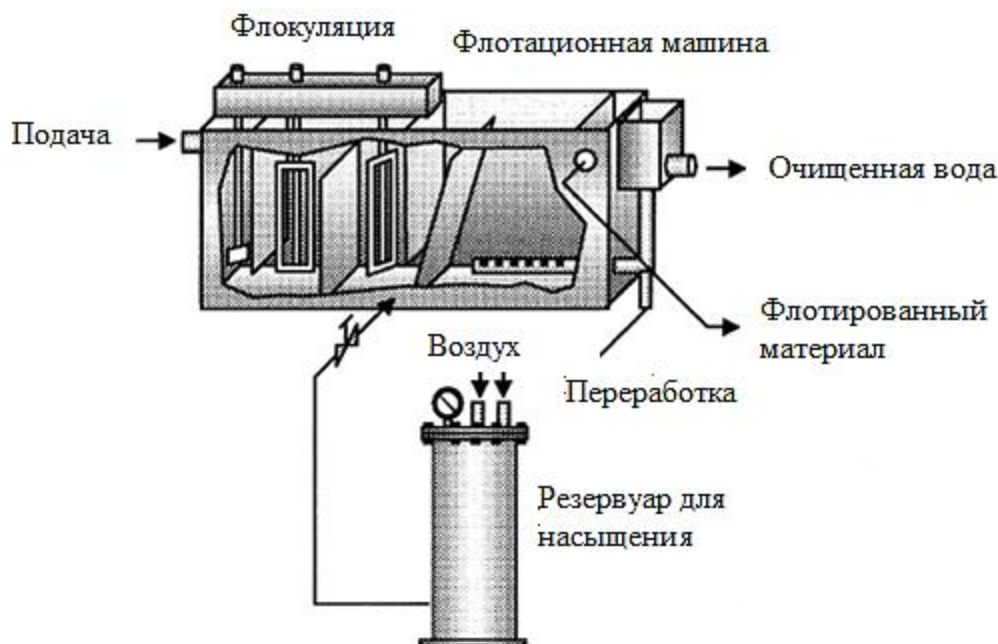


Рис. 4.3. Пример схемы современной флотационной установки фирмы НПЦ «Промводоочистка»

Аэрация (от греч. *аэро* – воздух) – насыщение воды кислородом воздуха. Аэрация воды производится в очистных водопроводных сооружениях с целью повышения качества воды посредством ее обезжелезивания и удаления из нее свободной углекислоты и сероводорода.

4. Группа методов, воздействующих на ионы растворенных в воде веществ (ионный обмен, электродиализ, кристаллизация). Данные методы были подробно рассмотрены в предыдущих разделах пособия.

5. Общее воздействие на воду (дистилляция, магнитная обработка, выпаривание, вымораживание).

6. Воздействие на водную систему в целом (закачка в подземные горизонты, захоронение и т. д.).

Обычно для промышленной очистки воды от примесей, находящихся во взвешенном состоянии, используют отстаивание или фильтрование через слои песка. В лаборатории для фильтрования применяют бумагу, ткани, уголь и т. д. Для большей скорости процесса очистки в воду добавляют химикаты (квасцы, железный купорос, известь), приводящие к коагуляции – объединению мелких диспергированных частиц в крупные агрегаты. Для уничтожения бактерий и болезнетворных организмов воду обрабатывают

хлором (Cl_2) или гипохлоритом кальция ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$). Такая вода называется хлорированной. При $\text{pH} = 7$ для разрушения микроорганизмов, присутствующих в воде, концентрация хлора в воде должна быть около 0,6 мг/л. Для тех же целей воду можно также фторировать (F_2), озонировать (O_3), подвергать воздействию УФ-облучения.

Показатели, необходимые для аттестации качества воды, определяются характером использования воды различными потребителями. Рассмотрим, например, основные показатели, используемые при анализе природных вод, применяемых в теплоэнергетике как исходное сырье, и специфические показатели качества сточных вод электростанций на органическом и ядерном топливе:

1. Минеральные примеси различных природных вод по качественному составу примерно постоянны и отличаются лишь концентрациями, установление которых и входит в задачу анализа природных вод. Важнейшие показатели качества воды, определяющие ее применимость для паротурбинных установок и метод ее обработки, – это концентрация грубодисперсных примесей (взвешенные вещества), концентрация ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2++} , Mg^+ , Fe^{2+} , NH_4^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , pH воды, удельная проводимость, технологические показатели (например, сухой и прокаленный остаток, щелочность, жесткость, кремнесодержание, окисляемость), концентрация растворенных газов O_2 и CO_2 .

2. Содержание грубодисперсных (взвешенных) веществ выражают в миллиграммах на килограмм (мг/кг) и определяют фильтрованием 1 л пробы воды через бумажный фильтр, который затем высушивают при температуре 105...110 °С до постоянной массы. Этот способ точен, но весьма трудоемок, в связи с чем для оперативного контроля наличия взвешенных веществ используют либо различные *нефелометрические* методы, либо приемы, заключающиеся в косвенном определении взвешенных веществ по прозрачности и мутности воды.

3. Прозрачность воды определяют с помощью методов шрифта и креста. Для первого способа применяют градуированный на сантиметры стеклянный цилиндр высотой 30 см, под дно которого подложен определенный шрифт. Столб воды в сантиметрах, через который еще можно прочесть текст, и определяет прозрачность воды. Прозрачность по кресту определяют по той же методике, используя трубку длиной 350 см, диаметром 3,0 см, на дно которой помещают бумажный круг с крестом, имеющим ширину линий в 1 мм. Мут-

ность воды, пропорциональную содержанию в воде взвешенных частиц, определяют, сравнивая анализируемую пробу с эталоном мутности.

4. Водородный показатель (рН) воды характеризует реакцию воды (кислая, щелочная, нейтральная) и учитывается при всех видах ее обработки.

О степени чистоты воды, прошедшей стадии глубокой очистки (неоднократная перегонка, ионный обмен и т. д.) также судят по ее электропроводности. Расчетное значение электропроводности составляет $3 \cdot 10^{-8}$ См/см, для получения веществ ОСЧ и ВЭЧ используют воду с проводимостью не хуже $2 \cdot 10^{-7}$ См/см.

4.1.4. Дистиллированная и деионизованная вода

Питьевая вода впервые была дистиллирована из морской воды приблизительно в 200 г. н. э., процесс дистилляции был четко описан Александром Афродисийским. Аристотель в своем трактате «Метеорология» также говорил о процессе дистилляции воды.

Дистиллированная вода – вода, очищенная от растворенных в ней минеральных солей, органических веществ и других примесей посредством дистилляции. Подробно физико-химические процессы, лежащие в основе процесса дистилляции, рассмотрены в 3.3.2 «Дистилляция». Согласно ГОСТ 6709–72 массовая концентрация остатка после выпаривания дистиллированной воды должна составлять не более 5 мг/дм³, рН – иметь значение в диапазоне 5,4...6,6, удельная электрическая проводимость при 20 °С – не более $5 \cdot 10^{-4}$ См/м (соответствует удельному электрическому сопротивлению 2 кОм·м).

В дистиллированной воде растворены газы атмосферы: кислород, азот, аргон, углекислый газ и др. Из-за растворенной углекислоты дистиллированная вода имеет слабокислую реакцию. Для получения нейтральной воды ее кипятят до полного удаления углекислого газа (в течение 30 мин) и хранят в герметичной таре.

Будучи очень чистой, в отсутствие посторонних механических включений дистиллированная вода может быть перегрета выше точки кипения или переохлаждена ниже точки замерзания без осуществления фазового перехода. Фазовый переход интенсивно происходит при введении механических примесей или взбалтывании.

Основные области применения дистиллированной воды – химические лаборатории, электронная промышленность, медицина, где ее используют для приготовления растворов, проведения анализов и ополаскивания химической посуды после мытья.

Дистиллированная вода сама по себе пригодна для питья. Всемирная организация здравоохранения в 2011 г. отметила, что не имеется достаточного количества данных для установления нижних (и верхних) пределов жесткости воды. Поскольку питьевая вода может оказаться важным источником кальция и магния для некоторых категорий населения (если другие источники этих минералов ограничены), то при использовании деминерализованной воды в источниках водоснабжения рекомендовано добавлять соли кальция и магния до уровней, наблюдаемых в природной воде в данной местности.

Дистиллированную воду применяют для корректировки плотности электролитов, безопасной эксплуатации аккумуляторов, промывки систем жидкостного охлаждения, разбавления концентратов различных жидкостей и для прочих бытовых нужд. Например, для добавления в паровые утюги (исключают появление накипи), для корректировки температуры замерзания незамерзающей стеклоомывающей жидкости и при цветной фотопечати.

Вода, соответствующая требованиям к дистиллированной воде, может быть получена, кроме дистилляции, также методами ионного обмена, обратного осмоса, комбинацией этих способов или некоторыми др.

Бидистиллированная вода – дважды очищенная методом дистилляции вода (см. 3.3.3 «Ректификация»). Ее получают перегонкой дистиллированной воды в бидистилляторе. По свойствам близка к химически чистой воде. Из-за высокой степени очистки при хранении и применении нужно предпринимать особые методы предосторожности для исключения возможности загрязнения бидистиллированной воды. Обычно бидистиллированную воду используют при работе с веществами особой чистоты.

Деионизированная вода – это деионизованная вода, деминерализованная вода, вода, очищенная от ионов примесей. Деионизованная вода в природе не встречается. Основной показатель, по которому можно определить, что это именно деионизованная вода, – удельное сопротивление.

Единые требования к физико-химическим параметрам деионизированной воды не установлены. Для удельного электрического сопротивления деионизированной воды указываются значения от 10 МОм·см до 18 МОм·см (эта цифра соответствует воде класса А в ОСТ 11.029.003–80 «Вода для электронной промышленности», класса Type I в ASTM D1193 – 06 Standard Specification for Reagent Water).

Деионизированная вода не обязательно является чистой после прохождения обычной процедуры деионизации, так как в воде могут сохраняться

неионные примеси. В частности, мыльная вода также может считаться деионизированной. В целом, обычно подразумевается, что деионизированная вода не содержит значительного количества примесей.

Применение деионизированной воды в некоторых отраслях промышленности не прихоть, а производственная необходимость. Деионизованная вода обладает уникальными свойствами. Это настолько агрессивное соединение, что сразу после получения она начинает экстремально впитывать и растворять в себе буквально все, насыщаясь ионами:

- из воздуха – ионами газов;
- из любой тары – ионами материалов тары;
- из трубопроводов – ионами покрытия.

Таким образом, деионизованная вода является идеальным моющим средством. Ультрочистая деионизированная вода используется на предприятиях электронной промышленности в производстве печатных плат, ИМС, микропроцессоров, транзисторов, ЖК-дисплеев, солнечных батарей и т. д. После каждой технологической операции такая вода позволяет качественно отмыть изделие, т. е. удалить все использовавшиеся ранее вещества – флюсы, клеи, остатки покрытий, примеси и т. д.

Высокая химическая и биологическая активность деионизированной воды также обеспечивает ее широкое применение в косметологии и медицине, поскольку такая вода является чистейшим и экологически безопасным растворителем растительных экстрактов.

Особо чистая вода растворяет любые загрязнения без помощи моющих средств, не оставляя на поверхности разводов и пятен. Например, создание и склейка бронированных слоев стекол для военной техники также невозможны без очищения поверхностей. Бытовые приборы – утюг, отпариватель, чайник и увлажнитель – при длительной эксплуатации покрываются в теплопередающих местах накипью. Самый простой способ – использовать для бытовых целей в этих приборах очищенную воду. Для полноценной очистки достаточно несколько раз использовать деионизованную воду, активность которой обеспечит растворение и удаление отложений накипи.

Пластиковые и металлические поверхности под покраску должны быть идеально чистыми для того, чтобы краска держалась. Именно отсутствие *деминерализаторов* на технологических линиях отечественных автомобилей «Жигули», а не пресловутая оцинковка (которая также невозможна без отмывки деталей), и было причиной отслоения краски с поверхности автомобилей со временем.

Деионизацию осуществляют с помощью ионообменных смол (см. 3.1.2 «Ионный обмен»). Используют смолы двух типов: катионитные R-H (R-органический радикал) и анионитные R-ОН. Ионы металлов связываются на катионите. Отрицательные ионы кислотных остатков осаждаются на анионите. Образовавшиеся ионы H и OH объединяются в молекулу воды.

Специалисты компании ООО «Смолы», например, получают деионизированную воду с помощью ионообменных смол: катионита КУ-2-8чС и анионита АВ-17-8чС (40...50 % катионита, остальное – анионит).

Возможно предварительное использование процесса обратного осмоса. При очистке воды использование процессов обратного осмоса и ионного обмена является экономически менее затратным, чем дистилляция.

Можно ли пить деионизированную воду? Можно. Еще не дойдя до гортани, вода теряет свои свойства и в лучшем случае становится дистиллированной. К желудку она подходит уже вполне обычной минералкой, напивавшись химическими и биологическими соединениями организма.

Можно ли напиться деионизированной водой? Нет. Такая вода не имеет вкуса, в ней нет ни растворенного кислорода, ни минеральных солей, ей невозможно напиться.

4.1.5. Очистка воды на примере ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга»

Технологический процесс водоочистки в ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» включает в себя следующие основные операции:

- аммонирование воды (используется сульфат аммония);
- обеззараживание воды (используется гипохлорит натрия);
- коагуляцию загрязняющих веществ (используется сульфат алюминия);
- флокуляцию (используется катионный флокулянт);
- фильтрацию через песчаную загрузку на контактных осветлителях (одноступенчатая схема очистки);
- отстаивание и фильтрацию через песчаную загрузку на *скорых фильтрах* (двухступенчатая схема очистки);
- обеззараживание УФ-излучением.

С 2007 г. в Водоканале Санкт-Петербурга действует уникальная двухступенчатая технология комплексного обеззараживания питьевой воды на водопроводных станциях. Она включает в себя использование высокоэффективного и одновременно безопасного реагента – гипохлорита натрия (химический метод) и ультрафиолетовую обработку воды (физический метод). Эта комбинация позволяет полностью гарантировать эпидемиологическую без-

опасность водоснабжения Санкт-Петербурга, а также полное соответствие микробиологических показателей качества воды действующим нормативам.

Петербург стал первым мегаполисом в мире, в котором вся питьевая вода проходит обработку ультрафиолетом и который полностью отказался от использования жидкого хлора для обеззараживания воды.

Церемония вывоза последнего баллона с хлором состоялась 26 июня 2009 г. на Северной водопроводной станции Санкт-Петербурга. На смену хлору (использование которого представляло серьезную опасность с точки зрения хранения и транспортировки) пришел безопасный реагент гипохлорит натрия. В Петербурге работают 2 завода по производству низкоконтрированного гипохлорита натрия – на Южной водопроводной станции (с 2006 г.) и на Северной водопроводной станции (с 2008 г.).

Еще одна технология, вот уже более нескольких лет используемая Водоканалом, – это система дозированного внесения в воду порошкообразного активированного угля (ПАУ – коагулянт и сорбент), обеспечивающая удаление органических веществ и нефтепродуктов (так называемых *одорантов*, формирующих неприятный запах и вкус воды).

С 2011 г. на Южной водопроводной станции Санкт-Петербурга работает новый блок К-6 (рис. 4.4, 4.5), где использованы самые современные технологии водоподготовки, позволяющие справиться с любыми изменениями состояния воды в Неве.

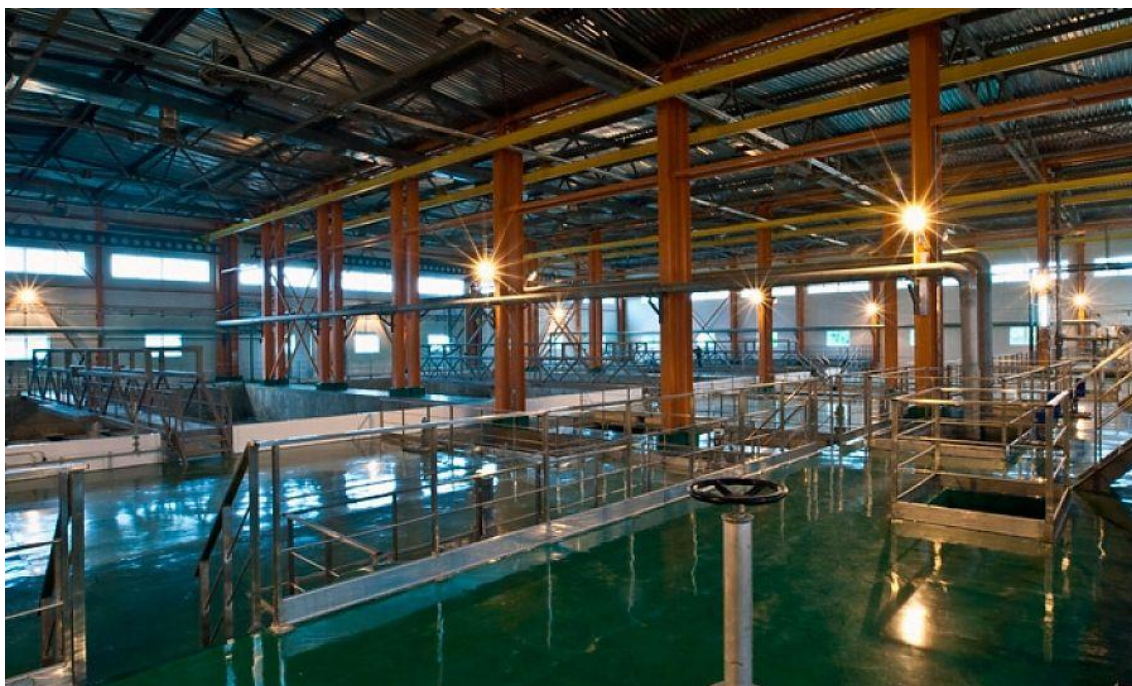


Рис. 4.4. Новый блок водоподготовки К-6 на Южной водопроводной станции Санкт-Петербурга



Рис. 4.5. Озонаторная на блоке К-6 Южной водопроводной станции Санкт-Петербурга

Основные этапы производства питьевой воды на К-6:

- предварительное озонирование воды (озон получают из воздуха на территории станции);
- осветление воды: коагуляция, флокуляция и отстаивание в *полочном отстойнике*;
- фильтрация через скорые гравитационные фильтры с двухслойной загрузкой (песок и активированный уголь);
- первая ступень обеззараживания: гипохлорит натрия в сочетании с сульфатом аммония (гипохлорит натрия успешно борется с бактериями);
- вторая ступень обеззараживания: обработка ультрафиолетом (что позволяет уничтожить вирусы).

Преимущества нового блока:

- гарантированно высокое качество питьевой воды вне зависимости от состояния воды в Неве;
- снижение экологической нагрузки на Неву (вода, которой промывают фильтры, не сбрасывается в реку, а очищается и снова используется);
- обработка (обезвоживание) осадка, образующегося в процессе очистки воды.

Гордость Водоканала Санкт-Петербурга – уникальная система биомониторинга качества воды. В качестве животных-биоиндикаторов качества воды используются раки (невские и австралийские), рыбы и африканские улитки.

Метод, разработанный в Научно-исследовательском центре экологической безопасности РАН, предусматривает измерение кардиоритма аборигенных речных раков и анализ поведения рыб. Если в воде, которую берут из Невы, окажутся токсичные вещества, у раков участится сердцебиение, а у рыб резко изменится поведение. Сейчас система биомониторинга используется на всех водопроводных станциях Санкт-Петербурга.

Речные раки контролируют состояние воды в Неве, а также качество очищенной сточной воды перед сбросом в водный объект. Раки «работают» в Водоканале Санкт-Петербурга с декабря 2005 г. В системе водоснабжения их рабочие места располагаются на всех городских водозаборах.

В системе водоотведения – на Юго-Западных очистных сооружениях – раки дежурят перед выпуском очищенных сточных вод в Финский залив. В зимнее время года «несут службу» аборигенные невские речные раки, а летом – австралийские как более теплолюбивые (рис. 4.6). Следить за составом дымовых газов, выходящих с завода по сжиганию осадка на Юго-Западных очистных сооружениях, помогают африканские улитки (рис. 4.7). Все животные-биоиндикаторы не подменяют собой методы приборного и лабораторного контроля, а дополняют их.

Качество воды. В петербургском Водоканале качество воды контролируется на всех этапах – от момента забора воды из водоисточника до водомерного узла на входе в дом.



Рис. 4.6. Австралийский краснопалый рак

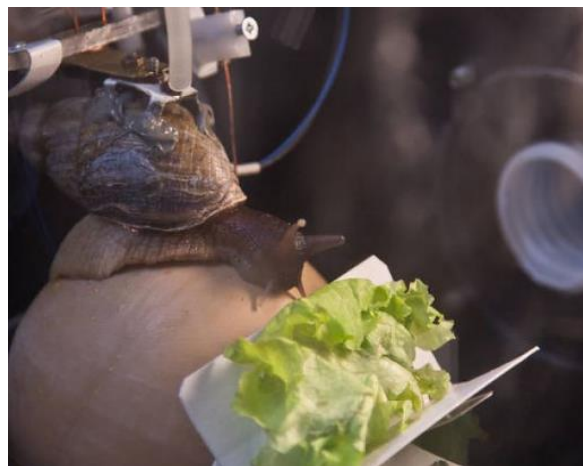


Рис. 4.7. Африканская улитка

Контроль качества воды в ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» осуществляется в соответствии с утвержденной программой, разработанной согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению без-

опасности систем горячего водоснабжения», согласованной с Управлением Роспотребнадзора по Санкт-Петербургу и утвержденной председателем Комитета по энергетике и инженерному обеспечению. В программу вошли 432 точки, контроль качества воды в которых ведется по 111 показателям.

Контроль качества воды осуществляется по группам показателей:

- обобщенным,
- органолептическим,
- химическим (органическим и неорганическим),
- микробиологическим,
- паразитологическим (цисты лямблий),
- вирусологическим (наличие антигена вируса гепатита А, антигенов ротавирусов),
- гидробиологическим (фито- и зоопланктон),
- по показателям радиационной безопасности.

Уровни контроля качества воды:

- оперативный технологический контроль с использованием автоматических анализаторов online и систем автоматического непрерывного мониторинга;
- лабораторный контроль;
- контроль со стороны независимой организации – ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии в Санкт-Петербурге»;
- контроль со стороны Роспотребнадзора.

Результаты контроля показывают, что питьевая вода в Санкт-Петербурге безвредна по химическому составу и безопасна в эпидемиологическом и радиационном отношении.

4.2. Очистка кремния

4.2.1. Технология получения монокристаллического кремния

Полупроводниковый кремний является материалом «номер один» для современной микро- и нанoeлектроники. Среди всех полупроводниковых материалов кремний в течение длительного времени занимает лидирующее положение и является базовым сырьевым материалом изделий микро- и нанoeлектроники, структур наноиндустрии, приборов микромеханики и др. В настоящее время в мире окончательно сформировалась новая отрасль потребления кремния – солнечная энергетика, поскольку этот материал имеет оптимальные свойства для промышленного изготовления солнечных батарей наземного и космического применения.

Процесс производства начинается с поликристаллического кремния, из которого затем выращиваются высокочистые бездислокационные монокристаллы, а затем изготавливаются пластины и структуры, необходимые в производстве приборов. Производство монокристаллического кремния по различным оценкам достигает сотен тысяч тонн в год. По объемам выпуска лидируют Hemlock Semiconductor (США), Tokuyami (Япония), Wacker Silicon (Германия), Mitsubishi Materials Polysilicon (Япония) и MEMC (США).

Технология получения высокочистого монокристаллического кремния схематично представлена на рис. 4.8.

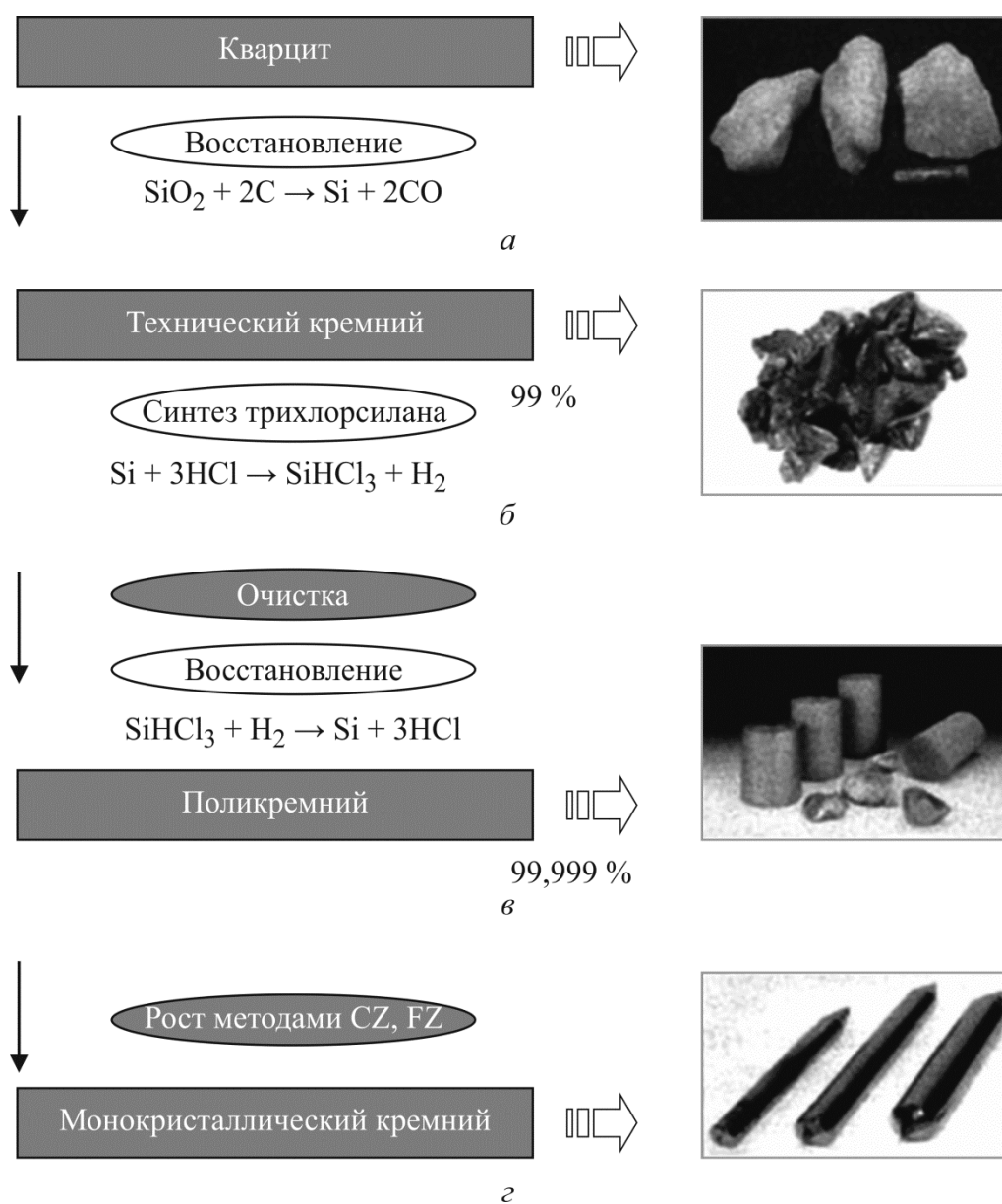


Рис. 4.8. Общая схема получения высокочистого монокристаллического кремния: а – кремнезем SiO_2 ; б – технический кремний; в – стержни поликристаллического кремния; г – слитки монокристаллического кремния

Она включает в себя следующие этапы:

- 1) получение технического кремния из кремнезема;
- 2) получение и очистка легколетучих соединений кремния;
- 3) получение поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты;
- 4) получение высококачественных бездислокационных монокристаллов кремния.

4.2.2. Получение технического кремния

Технический кремний получают при восстановлении диоксида кремния углеродом по суммарной реакции: $\text{SiO}_{2\text{T}} + 2\text{C}_{\text{T}} = \text{Si}_{\text{Ж}} + 2\text{CO}_{\text{Г}}$.

Процесс проводят в электродуговых печах с графитовыми электродами при температурах около 1750 °С. На рис. 4.9 представлена схема дуговой печи с погружаемым электродом: 1 – погружаемый электрод; 2 – зона загрузки кварцита, угля, кокса, древесной щепы; 3 – зона образования SiO при 1600 °С: $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiO} + \text{CO}$; 4 – зона формирования SiC при 1780 °С: $\text{SiO} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$; 5 – зона образования жидкого кремния: $\text{SiC} + \text{SiO}_2 = \text{Si} + \text{SiO} + \text{CO}$; 6, 7 – зоны стекания и слива жидкого кремния; 8 – область удаления газообразных CO, SiO, H₂O; 9 – электродуговая печь. Рис. 4.10 иллюстрирует процесс получения технического кремния в дуговой печи.

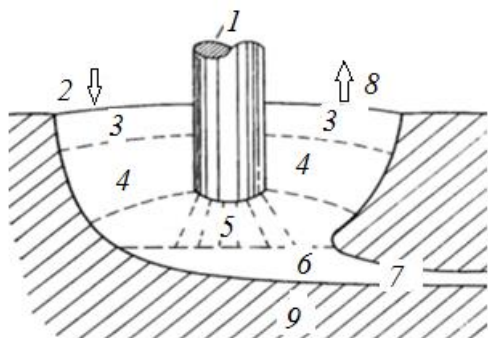


Рис. 4.9. Схема дуговой печи с погружаемым электродом для получения технического кремния



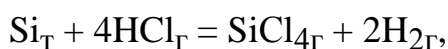
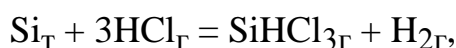
Рис. 4.10. Процесс получения технического кремния в дуговой печи

Шихта состоит из чистого кварцита (98 % SiO₂) и углеродных восстановителей (каменный или древесный уголь, нефтекокс, древесная щепа). Наиболее чистая марка получаемого таким образом технического кремния (Кр00) содержит не менее 99 % основного компонента и ряд примесей (Fe – не более 0,4 %, Al – не более 0,3 %, Ca – не более 0,3 %, а также B, P, Cr, Cu, Mg, V, Mn и др.).

4.2.3. Получение и очистка легколетучих соединений кремния

Кремний в жидком виде проявляет высокую реакционную способность, что делает практически невозможным его очистку в жидкой или твердой фазе. Наиболее простым и экономичным способом глубокой очистки технического кремния является синтез и очистка легколетучих соединений кремния с дальнейшим восстановлением кремния из его очищенных соединений. Получение сверхчистого кремния основано на получении следующих летучих соединений кремния: трихлорсилана SiHCl_3 (ТХС), моносилана SiH_4 (МС) и тетрахлорида кремния SiCl_4 . Температуры кипения указанных соединений составляют 31,7, $-111,9$ и $57,2$ °С соответственно. Невысокие температуры кипения позволяют использовать для их очистки целый набор относительно недорогих процессов, связанных с перегонкой через газовую фазу (*сублимация, дистилляция, ректификация*).

Большую часть кремния высокой чистоты (до 80 %) получают при использовании ТХС. Смесь хлорсиланов обычно синтезируют, используя реакцию взаимодействия технического кремния с хлористым водородом:



при температуре около 300 °С, в присутствии катализаторов (Cu, Fe, Al).

Для синтеза используют реактор «кипящего слоя», в который сверху подают порошок технического кремния, а снизу – поток хлористого водорода. Газообразный хлористый водород получают, сжигая водород в струе хлора. Полученный таким образом HCl тщательно осушается и очищается от кислорода, так как небольшие примеси воды (до 1 %) и кислорода практически блокируют синтез ТХС (выход < 50 %).

Образующаяся при синтезе смесь силанов содержит хлориды примесей, присутствовавших в техническом кремнии, а также сам непрореагировавший кремний, водород и хлористый водород. ТХС должен быть выделен из смеси и тщательно очищен.

Охлаждение смеси до 40 °С. На этой стадии происходит очистка парогазовой смеси от твердофазных частиц AlCl_3 , FeCl_3 и непрореагировавшего Si.

Конденсация смеси при -70 °С. При охлаждении смеси до $t = -70$ °С происходит конденсация ТХС и SiCl_4 и их отделение от газообразных H_2 ($t_{\text{кип}} = -253$ °С) и HCl ($t_{\text{кип}} = -85$ °С).

Ректификация смеси. В процессе ректификации происходит разделение смеси ТХС и SiCl_4 . Удаляемый SiCl_4 используют для технических нужд (синтез *силиконов* и кварцевого стекла). Полученный в результате ТХС содержит большое количество примесей, имеющих различную физико-химическую природу, осуществить его полную и глубокую очистку, используя только ректификацию, невозможно. Кроме того, ТХС должен быть очищен от примесей, которые трудно удаляются кристаллизационными методами (Р, В, С).

Очистка от бора. Используют ряд методов, среди которых необходимо отметить пропускание ТХС через стружку из Al ($t = 120\text{ }^\circ\text{C}$), поглощающую практически весь В. Побочно образующийся хлорид алюминия возгоняют при $220\ldots 250\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_{\text{субл}} = 180\text{ }^\circ\text{C}$), а затем отделяют фракционной конденсацией. Добавка меди к алюминию позволяет одновременно производить очистку от примесей мышьяка и сурьмы. Очистку от примесей, включая бор, также осуществляют адсорбцией при протекании ТХС через емкости, заполненные адсорбентами (алюмогель, TiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и др. гели), с последующей ректификацией ТХС.

Очистка от фосфора. Для очистки от фосфора ТХС насыщают хлором, что приводит к образованию пентахлорида PCl_5 . При добавлении хлорида алюминия образуется нелетучее комплексное соединение $\text{PCl}_5 \cdot \text{AlCl}_3$, которое легко удаляется при последующей ректификации.

Контроль чистоты. Осуществляют методами ИК-спектроскопии, хроматографии, а также по значению проводимости тестовых образцов кремния, получаемых из ТХС. Осаждением из газовой фазы получают поликристаллический образец кремния, методом бестигельной зонной плавки выращивают контрольный монокристалл, на котором проводят измерения. Для получения кристалла *n*-типа монокристалл подвергают однократному проходу расплавленной зоны в аргоне, кристалла *p*-типа – многократному проходу расплавленной зоны в вакууме.

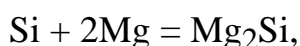
Остаточные массовые доли примесей в ТХС (в процентах) не более: В – $3 \cdot 10^{-8}$, Р – 10^{-7} , As – $5 \cdot 10^{-10}$ и т. д. Удельное сопротивление кремния *n*-типа – не менее $5 \cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ (удельное сопротивление по донорам), *p*-типа – не менее $8 \cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ (удельное сопротивление по бору).

Альтернативные методики очистки кремния. Существуют и другие методы очистки, разработанные различными фирмами и лабораториями:

– с использованием МС и тетрахлорида кремния («Union Carbide Corporation», США)



– с использованием силицида магния и МС («Comatsu Ltd», Япония)



– с применением алкоголятов и МС (ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»)



– через фторидные соединения («Ethyl Corporation», США)



– с использованием реакций диспропорционирования (лабораторные испытания)

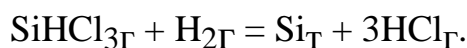


Однако на сегодня технологии очистки с использованием трихлорсилана остаются доминирующими в мире.

4.2.4. Получение поликристаллического полупроводникового кремния

Поликристаллический полупроводниковый кремний (ППК) представляет собой стратегическое сырье полупроводниковой промышленности. В настоящее время в России монокристаллический кремний вырабатывается из высокочистого зарубежного сырья, поэтому вопрос развития производства поликристаллического кремния остается актуальным. ППК «электронного» качества с массовой долей примесей 10^{-7} – 10^{-8} % используется в современной микроэлектронике, промышленной и силовой электронике.

Для получения ППК используется метод восстановления кремния из ТХС, так называемый Сименс-процесс: взаимодействие ТХС с водородом на поверхности резистивно нагретых ($t = 650 \dots 1300$ °С) высокочистых кремниевых стержней-основ по суммарной реакции:



Стержни-основы имеют диаметр 4...30 мм и длину до 2 м (рис. 4.11). Ранее стержни-основы получали методом плавки с пьедестала поликремния электронного качества в атмосфере (так называемые кислородные прутки). С развитием технологий проволоочной и ленточной резки стержни-основы могут быть получены продольным разрезанием слитков монокремния и стержней поликремния на прутки квадратного сечения (5×5 , 7×7 , 10×10 мм).

По мере осаждения на поверхность стержней элементарного кремния силу тока увеличивают для сохранения оптимальных температурных условий про-

цесса, соответствующих максимальной степени превращения ТХС в кремний. Конечный диаметр стержней составляет 150...250 мм. Схема расположения стержней ППК в реакторе представлена на рис. 4.12. Для повышения чистоты синтезируемого кремния используют только высокочистый водород и реакционную арматуру из кварцевого стекла и высококачественных коррозионно-стойких сортов стали. Все образующиеся в ходе реакций газообразные продукты после очистки и разделения могут быть использованы повторно.

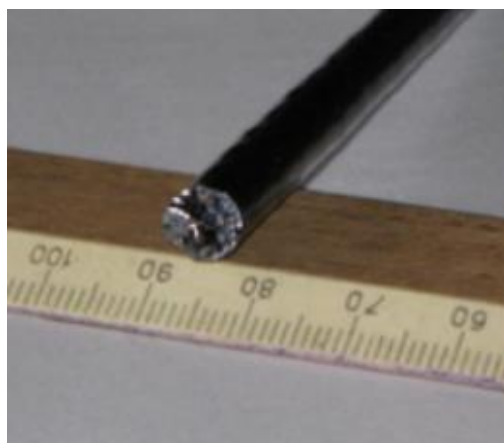


Рис. 4.11. Вид исходного прутка для восстановления кремния из ТХС



Рис. 4.12. Схема расположения стержней ППК в реакторе водородного восстановления ТХС

При использовании МС в качестве промежуточного соединения кремния поликристаллический кремний также получают на нагретых кремниевых стержнях при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ согласно реакции:



Такой кремний обладает более высокой степенью чистоты, чем кремний, получаемый восстановлением ТХС, из-за высокой химической активности хлорсодержащих соединений.

Большая часть ППК получается в форме цилиндрических стержней серого цвета с шершавой дендритной поверхностью («попкорн»). На рис. 4.13 показан вид стержней ППК после водородного восстановления ТХС и начальный этап их дальнейшей обработки.

Чистота и, соответственно, удельное электрическое сопротивление стержня-основы оказывают определяющее влияние на чистоту итогового поликристаллического стержня. Это связано с тем, что процесс водородного восстановления силанов проводится при температурах $900\text{...}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение длительного времени, что приводит к диффузии примесей из стержня-основы в осаждаемый на затравку материал. С другой стороны, уменьшение содержания примесей и, соответственно, повышение удельного электрического сопро-

тивления затравки препятствует как резистивному, так и высокочастотному разогреву затравочных кристаллов на стартовой фазе процесса. Как результат, необходимо применение дорогостоящего оборудования, обеспечивающего высокие напряжения на старте процесса (или высокую напряженность электромагнитного поля при использовании высокочастотного разогрева).



а



б

Рис. 4.13. Вид стержней поликристаллического кремния после водородного восстановления (*а*) и процесс подготовки стержней для дальнейшей переработки (*б*)

Для получения кремния более высокой степени очистки поликристаллические стержни подвергаются кристаллизационной очистке методом зонной плавки в вакууме. В процессе зонной плавки происходит очистка от нелетучих акцепторов (за счет коэффициента распределения, отличного от единицы) и от летучих доноров (за счет их испарения из расплава).

Полученные поликристаллические стержни перед использованием в процессе выращивания монокристаллов методом Чохральского раскалывают на удобные для загрузки в тигель куски (*chunk*) (рис. 4.14), которые для транспортировки или хранения пакуются в мерные (5...10 кг) чистые пакеты из толстого полиэтилена.

Для выращивания монокристаллов методом бестигельной зонной плавки полученные поликристаллические стержни обрабатывают до необходимого диаметра шлифовкой. В процессе выращивания монокристаллов методом Чохральского или БЗП происходит дополнительный процесс очистки ППК кристаллизационными методами (см. 3.8). Полученные методом Чохральского монокристаллы кремния перед операцией резки на пластины-подложки представлены на рис. 4.15.



Рис. 4.14. Куски поликристаллического кремния перед загрузкой в тигель при выращивании монокристалла методом Чохральского



Рис. 4.15. Заготовки монокристаллического кремния перед операцией резки на пластины-подложки

Несмотря на распространенность и отлаженность технологических операций Сименс-процесс является очень энергозатратной технологией. Использование в качестве сырья ТХС связано с существенными экологическими издержками производства. Класс опасности ТХС по классификации ООН – 4.3. В связи с этим существуют ограничения по расположению таких предприятий и удаленности от населенных пунктов.

Недостатки Сименс-процесса сделали актуальными разработки альтернативных технологий получения полупроводникового поликремния. К ним относится процесс производства поликремния в реакторах кипящего слоя (Fluidized Bed Reactor, FBR), наращивающий свою долю на рынке. Его основными преимуществами являются экономия времени и энергии, снижение себестоимости и увеличение конкурентной способности произведенного поликристаллического кремния. Активно развиваются в данном секторе рынка поликристаллического кремния такие компании, как MEMC USA (США), REC (Норвегия), Wacker Chemie (Германия) и др.

Альтернативой распространенным «хлорным методам» получения поликремния является технология прямой очистки технического (металлургического) кремния с получением улучшенного металлургического кремния (Metallurgical Grade). На сегодняшний день более 20 компаний работают в этом направлении. Среди них Elkem Solar (Норвегия), Dow Corning (США), Timminco (Канада) и др. Альтернативные технологии занимают достаточно малую часть рынка, однако согласно прогнозам доля произведенного по этим технологиям ППК будет расти быстрыми темпами.

4.2.5. Геттерирование

Путь от высококачественного монокристалла к полированным подложкам начинается с этапа резки монокристалла на пластины, которые в дальнейшем проходят более шести операций механической обработки, две операции травления и несколько операций полирования. На рис 4.16 представлены монокристаллические подложки различных диаметров.

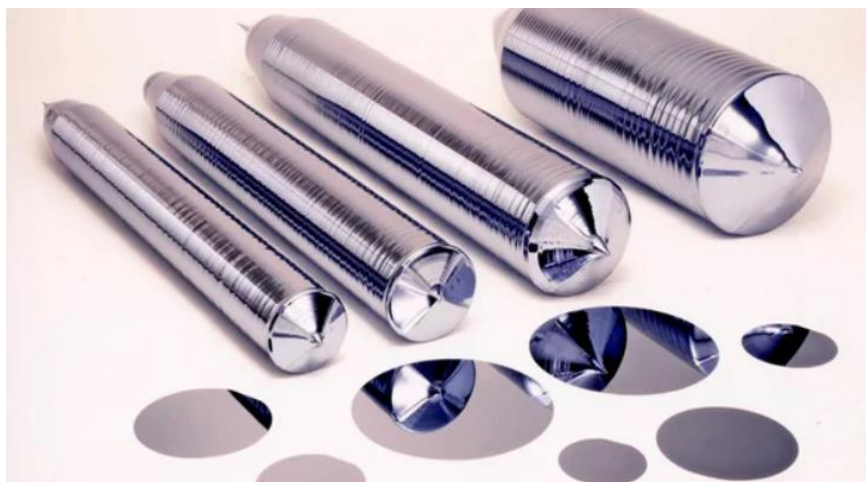


Рис. 4.16. Полированные подложки различных диаметров

Геттерирование – это процесс очистки полупроводниковых пластин от нежелательных примесей и дефектов кристаллической структуры в активных областях формирования полупроводниковых приборов и интегральных схем, реализуемый до технологических процессов изготовления приборов.

Современные элементы интегральных схем очень чувствительны к наличию преципитатов металлических примесей (особенно металлов переходных групп), которые, располагаясь в узлах кристаллической решетки, действуют как генерационно-рекомбинационные центры для носителей заряда. Преципитаты указанных примесей находятся в решетке в виде силицидов, которые являются электропроводными.

Один из методов удаления нежелательных примесей состоит во введении интенсивных дефектов на обратную нерабочую поверхность подложки. Для этой цели используют сфокусированные лазерные пучки, создающие матрицу микрообработанных участков, в которых после термообработки создаются области с образованием дислокаций. Дислокации представляют собой места стоков дефектов кристаллической структуры и примесных атомов. Например, диффузионная длина атома железа в результате термообработки при температуре 1000 °С в течение 30 мин составляет 3000 мкм, а толщина кремниевой пластины от 300 до 500 мкм. Примеси и дефекты, захваченные

дислокациями на нерабочей стороне подложки, становятся безопасными. Такой процесс называется *внутренним геттерированием*.

Другой способ внутреннего геттерирования основан на удалении дефектов кристаллической структуры, образующихся при преципитации кислорода. Он состоит в операции высокотемпературной обработки подложек при 1050 °С в атмосфере азота, обеспечивающей диффузию и испарение кислорода из приповерхностных областей подложки. В результате снижения концентрации кислорода в приповерхностных областях не происходит преципитации, так как устраняются условия для пересыщения твердого раствора.

Глубина области, свободной от кислорода, зависит от времени и температуры обработки и представляет собой зону, очищенную от дефектов для формирования активных областей элементов интегральных схем.

4.3. Разделение лантаноидов

Лантаноиды – семейство из 14 химических элементов с порядковыми номерами 58–71, расположенных в VI периоде Периодической системы Менделеева за лантаном и сходных с ним по свойствам. Поскольку по мере увеличения заряда ядра структура двух внешних электронных оболочек не меняется, все лантаноиды имеют сходные химические свойства. Ввиду большого сходства их свойств выделение отдельных элементов является очень трудоемкой задачей.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – это группа из 17 элементов, куда помимо лантаноидов (церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций) обычно относят также лантан, скандий и иттрий. Лантаноиды условно разделяют на 2 подгруппы: цериевую, включающую элементы от церия до европия, и иттриевую, включающую элементы от гадолиния до лютеция. Все лантаноиды и лантан – металлы серебристо-белого цвета (рис. 4.17), пластичны и легко поддаются ковке и прокатке.

«Иттриевые земли» были открыты Ю. Гадолином еще в 1794 г. в минерале, найденном в Швеции (близ Иттербю). В 1803 г. М. Клапрот и одновременно Я. Берцелиус выделили новую, «цериевую землю». На протяжении последующих лет были открыты и выделены из иттриевых и цериевых земель все лантаноиды, кроме радиоактивного элемента № 61 (прометия), практически отсутствующего в природе.



Рис. 4.17. Металлический самарий

Несмотря на то, что Россия занимает второе место в мире по запасам редкоземельных металлов, в настоящее время индивидуальные редкоземельные металлы и их смеси для нужд Российского металлургического комплекса приобретаются в основном у зарубежных производителей, крупнейшим из которых является Китай, обладатель 80 % ресурсов в данной отрасли. Сегодня большая часть сырья для выделения лантаноидов добывается в шахте Баян-Обо (Китай, округ Внутренняя Монголия). Это место считается одним из наиболее загрязненных в мире.

В России более 70 % запасов редкоземельных металлов приходится на Северо-Западный округ и сосредоточено в апатит-нефелиновых рудах Хибин (43,5 %), лопаритовых рудах Ловозерских месторождений (23,8 %) и лейкоксенновых песчаниках Ярегского месторождения (3,5 %). Однако запасы редкоземельных металлов в лейкоксенновых нефтеносных песчаниках Ярегского месторождения (Республика Коми) не могут считаться активными, поскольку для них отсутствует эффективная промышленная технология извлечения лантаноидов из лейкоксенового продукта. Также из активных следует исключить часть запасов лопаритовых руд Ловозерского месторождения, отработка которых в современных условиях является экономически неэффективной.

4.3.1. Применение редкоземельных металлов

В настоящее время лантан и лантаноиды нашли широчайшее использование в промышленности и технике. Без них сегодня невозможна работа смартфонов и компьютеров (рис. 4.18), гибридных электромобилей и ветрогенераторов, лантаноиды востребованы в металлургии, атомной энергетике, в авиастроении и космической технике, для производства магнитов и сверхпроводников.

Особенно остро стоит проблема разделения лантаноидов ввиду тенденции их индивидуализации. Наиболее устойчивый спрос прогнозируется на иттрий и индивидуальные лантаноиды гадолиний, самарий, европий, тербий. Рассмотрим основные сферы применения редкоземельных элементов.

Лантан (La) – химический элемент с атомным номером 57. Используется в производстве бензина, высококачественного оптического стекла, сталей, керамики, аккумуляторных батарей. Является компонентом многих оптических материалов. В настоящее время в промышленных масштабах получают лантан чистотой более 99 %. Название происходит от древнегреческого $\lambdaανθάνω$ – «скрываюсь», «таюсь».

Иттрий (Y) – редкоземельный элемент с атомным номером 39. Используется в производстве сплавов и керамик, устойчивых по отношению к жестким условиям эксплуатации и агрессивным химическим средам. Применяется при изготовлении люминофоров для телевидения, кристаллов для микроволновой электроники (спутниковой связи, сотовых телефонов и др.). Наряду еще с тремя химическими элементами (эрбий, иттербий, тербий) получил название в честь села Иттербю (Стокгольмский архипелаг), где был найден минерал иттербит.

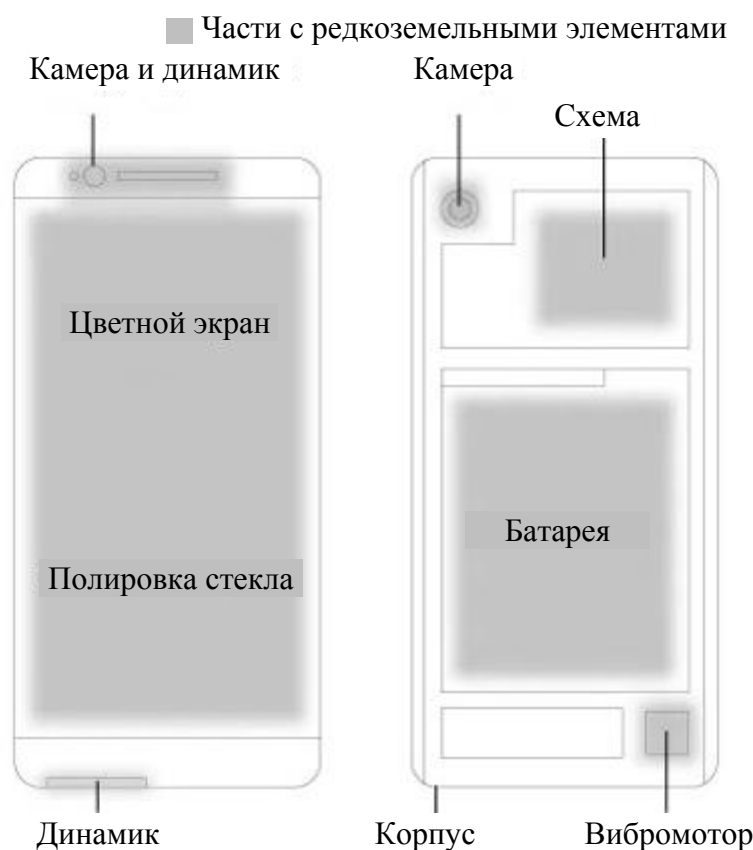


Рис. 4.18. Присутствие редкоземельных элементов в компонентах мобильного телефона

Скандий (Sc) – редкоземельный элемент с атомным номером 21. Применяется для изготовления рентгеновских трубок, в производстве катализаторов и зубного фарфора. Является компонентом специализированных лазерных материалов.

Церий (Ce) – химический элемент с атомным номером 58. Применяется для полировки стекла и кремниевых пластин для микроэлектроники, в системах выпуска выхлопных газов автомобилей, а также в производстве сверхпрозрачного стекла, зубной керамики, желтых люминофоров и др. Назван в честь самой большой из малых планет Цереры.

Празеодим (Pr) – химический элемент с атомным номером 59. Празеодим широко применяется в керамике, придавая ей ярко-желтый оттенок, а также для изготовления защитных очков для сварки и стеклоплавильной отрасли, сцинтилляторов медицинского назначения. Название произошло от слияния греческих слов $\pi\rho\acute{o}\varsigma$ («светло-зеленый») и $\delta\acute{\iota}\delta\upsilon\mu\omicron\varsigma$ («близнец») и объясняется цветом его солей.

Неодим (Nd) – химический элемент с атомным номером 60. Используется при изготовлении постоянных магнитов (рис. 4.19), в автомобильной промышленности, сотовых телефонах, сенсорных панелях и др., а также для изготовления конденсаторов, промышленных и медицинских лазеров. Также применяется для изготовления солнцезащитных очков и защитных очков для сварки и стеклоплавильной отрасли.



Рис. 4.19. Неодимовые магниты разной формы и диаметра (изготавливаются из сплава неодима, бора и железа)

Название «неодим» представляет собой слияние двух греческих слов νέος («новый») и δίδυμος («близнец»), что связано с историей открытия элемента (неодим был открыт в 1885 г. австрийским химиком Карлом Ауэром фон Вельсбахом, который разделил дидим – смесь двух редкоземельных металлов, трудно разделяемую из-за чрезвычайной близости их химических свойств, – на неодим и празеодим).

Прометий (Pm) – химический элемент с атомным номером 61. Используется для изготовления люминесцентных материалов, в системах наведения ракет, а также для производства радиоизотопных источников тока, где он применяется в виде оксида. Название произошло от имени мифического героя Прометея.

Самарий (Sm) – химический элемент с атомным номером 62. Используется для получения высокотемпературных постоянных магнитов, фильтрующих стекол, в системах защиты от нейтронов в ядерных реакторах. Элемент был выделен из минерала самарскита.

Европий (Eu) – химический элемент с атомным номером 63. Основными направлениями применения являются красные люминофоры для цветных телевизоров, красные и синие люминофоры для флуоресцентных ламп, фотостимулированные рентгеновские пленки. Люминесцентные свойства европия также используют в медицине.

Гадолиний (Gd) – химический элемент с атомным номером 64. Является компонентом многих люминофоров и сцинтилляторов, используется в производстве холодильных установок для сверхнизких температур, в микроволновых средствах связи. Также используется как контрастное вещество для магниторезонансного изображения.

Тербий (Tb) – химический элемент с атомным номером 65. Используется в магнитооптических накопителях, устройствах точного позиционирования, гидроакустических преобразователях. Является популярным люминофором для рентгеновских детекторов.

Диспрозий (Dy) – химический элемент с атомным номером 66. Находит применение в компактных конденсаторах высокой емкости, дозиметрах, катализаторах, газоразрядных лампах. Название элемента происходит от древнегреческого слова «труднодоступный».

Гольмий (Ho) – химический элемент с атомным номером 67. Основная сфера применения – концентраторы магнитных потоков, добавки к материалам для микроволновых технологий, хирургические лазеры, катализаторы.

Название элементу дал шведский химик П. Т. Клеве по названию города Стокгольма (старинное латинское название Holmia).

Эрбий (Er) – химический элемент с атомным номером 68. Используется в производстве волоконных усилителей для телекоммуникации, в медицинских лазерах, детекторах инфракрасного излучения.

Тулий (Tm) – химический элемент с атомным номером 69. Используется в производстве дозиметров, портативных источников рентгеновского излучения. Назван в честь расположенного на севере Европы острова Туле.

Иттербий (Yb) – химический элемент с атомным номером 70. Используется в высокомошных лазерах, механических датчиках нормального напряжения.

Лютеций (Lu) – химический элемент с атомным номером 71. Является компонентом сцинтилляционных материалов высокой плотности. Название элемента его первооткрыватель Жорж Урбен произвел от латинского названия Парижа – Lutetia Parisorum.

4.3.2. Методы разделения редкоземельных элементов

В существующих технологиях переработки редкоземельного сырья для выделения смеси лантаноидов (иначе ее называют мишметалл – «природный сплав» лантана и лантаноидов) и их разделения применяются как «классические» способы, основанные на реакциях осаждения, так и современные методы, использующие ионный обмен и экстракцию.

Общими тенденциями в существующих технологиях разделения лантаноидов являются:

- выделение суммы лантаноидов, как правило, в виде гидроксидов;
- первоначальное выделение церия, лантана и иттрия, присутствующих в гидрометаллургических растворах в больших количествах, чем другие редкоземельные элементы;

- разделение суммы лантаноидов на цериевую и иттриевую группы;
- разделение элементов внутри групп.

К «классическим» способам разделения лантаноидов относятся методы:

- *дробная кристаллизация и дробное осаждение;*
- *избирательное окислирование и восстановление;*
- *термическое разложение солей.*

Дробная кристаллизация – способ разделения и очистки веществ, основанный на преимущественном переходе одного из компонентов в твердую фазу при кристаллизации из раствора или расплава. Дробная кристаллизация являет-

ся многостадийным процессом. На первой стадии исходный раствор делят на две фракции: концентрат (твердая фаза, обогащенная одним из компонентов) и хвосты (раствор, обедненный этим компонентом). Для этого производится частичная кристаллизация компонентов раствора посредством охлаждения, добавления веществ, понижающих растворимость, или же изотермическим испарением. На второй стадии дробной кристаллизации каждую из фракций, полученных в результате первой стадии, делят вновь на две фракции и т. д.

Избирательное оксидирование – регулируемое оксидирование отдельных компонентов жидкого расплава продувкой воздухом или кислородом при выплавке.

Избирательное восстановление – регулируемое восстановление отдельных оксидов металла из их смеси.

Термическое разложение – разложение соединений на основные составляющие при высоких температурах. Многие соли устойчивы при нагревании, однако соли аммония, некоторые соли малоактивных металлов, слабых кислот и кислот, в которых элементы проявляют высшие или низшие степени окисления, при нагревании разлагаются.

Проследим путь от исходного сырья до выделенного редкоземельного элемента на примере выделения лантана и лантаноидов из монацита.

Монацитом называется минерал, фосфат редкоземельных элементов, главным образом цериевой группы (Ce, La, Nd), а также тория (Th). В начале XX в. монацитовые пески были распространены по берегам рек, озер и морей на всех континентах. Тем не менее, 92 % мировой добычи редкоземельного сырья, и прежде всего монацита, приходилось на долю Бразилии. Немецкие суда, доставлявшие грузы в Бразилию, собираясь в обратный путь, заполняли трюмы песком с пляжей Атлантического побережья этой страны. Капитаны заявляли, что песок – это балласт, необходимый для большей устойчивости судна. В действительности же они забирали ценное минеральное сырье, богатое монацитом.

Хотя песок и называют монацитовым, содержание монацита в нем составляет доли процента. К примеру, в известных монацитовых россыпях Айдахо (США) тонна песка содержит лишь 330 г. монацита. Кроме монацита песок (основная составляющая – кварц SiO_2) обычно содержит ильменит (FeTiO_3), циркон (ZrSiO_4), рутил (TiO_2) и другие минералы, поэтому прежде всего из монацитового песка необходимо получить монацитовый концентрат.

Для отделения монацита и других тяжелых минералов от песка (плотность которого меньше плотности монацита в два с лишним раза) используют методы так называемого *гравитационного обогащения* (в частности, ме-

тод разделения в гидроциклонах, рассмотренный ранее, *разделение в тяжелых суспензиях* и др.).

Далее полученный коллективный концентрат высушивают и подвергают *электростатической сепарации*. Электростатической сепарацией обычно разделяют материалы с различной электропроводностью: при контакте частиц концентрата с поверхностью металлического электрода всем частицам сообщается заряд, значение которого зависит от электропроводности частиц. В целом агрегаты разделения этим способом по конструктивному оформлению схожи с аппаратами магнитной сепарации, представленными ранее (см. 3.11). С помощью метода электростатической сепарации ильменит и рутил отделяют от неэлектропроводящих циркона и монацита.

Смесь монацита и циркона разделяют методом магнитной сепарации. Слабомагнитный монацит намагничивается в магнитном поле и отделяется от немагнитного циркона.

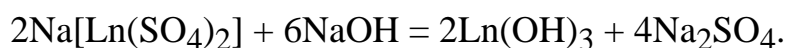
Полученный монацитовый концентрат имеет чистоту до 92...96 %. Отметим, что при обработке монацитового песка попутно получают также ильменитовый, рутиловый, цирконовый и другие ценные концентраты.

Для «вскрытия» монацитового концентрата чаще всего используют сернокислый метод: концентрат обрабатывают концентрированной серной кислотой, нагретой до 230...250 °С, в стальных аппаратах периодического действия. Все операции с концентратом, содержащим радиоактивный торий, проводят в герметичной аппаратуре, при тщательном контроле состава воздуха на содержание радиоактивного газа радона (продукт распада тория-232).

В результате сульфатизации получают спек, который выщелачивают водой. Температура воды не превышает 14 °С, так как с увеличением температуры растворимость сульфатов РЗЭ падает. Процесс ведут в освинцованных или эмалированных реакторах. При относительно небольшом количестве воды в раствор переходят все сульфаты РЗЭ, а большая часть сульфата тория остается в осадке. Кроме того, в осадке остаются кремнезем (SiO_2) и остатки циркона, рутила и ильменита. Для связывания радия-228 и актиния-228 (продукты распада тория-232) и перевода их в осадок в раствор добавляют хлористый барий BaCl_2 .

Для дальнейшей переработки и разделения сульфатных растворов РЗЭ используют различные методы, чаще всего РЗЭ выделяют в виде двойных сульфатов со щелочными металлами $(\text{Na}, \text{K})[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]$. Различие в растворимости двойных сульфатов позволяет разделить РЗЭ на цериевую и иттриевую группы, выделяя цериевые элементы в осадок.

Осадок двойных сульфатов разлагают щелочью:



Полученные гидроксиды прокаливанием можно перевести в оксиды, добавлением щавелевой кислоты – в оксалаты. Также возможно хлорирование или фторирование полученного сырья с целью получения хлоридов (фторидов) РЗЭ.

Для разделения РЗЭ применяют осадительные методы, селективное оксидирование и восстановление. Осадительные методы (выделение гидроксидов, оксалатов, хлоридов и т. д.) используют главным образом для очистки концентрата РЗЭ. Для отделения церия, празеодима и тербия используют селективное оксидирование, для отделения европия, самария и иттербия – селективное восстановление.

Во всех промышленных вариантах методов переработки монацита рекомендуется в первую очередь отделить торий (а в некоторых случаях и уран) для того, чтобы уменьшить опасность радиоактивного заражения и не допустить «размазывания» тория по фракциям. Наиболее просто торий выделяется из оксалатов, вследствие большей растворимости оксалатов РЗЭ по сравнению с оксалатом тория, который остается в осадке. При значительном содержании урана в сырье также рекомендуется отделять РЗЭ через оксалаты.

Среди РЗЭ в первую очередь отделяют церий: церий способен проявлять валентность 4^+ и в виде гидрооксида $\text{Ce}(\text{OH})_4$ уходить в осадок, тогда как трехвалентные гидрооксиды остальных лантаноидов остаются в растворе.

После церия отделяют лантан – методом фракционного осаждения гидроксидов, а также используя жидкостную экстракцию и ионообменную хроматографию.

В настоящее время экстракционные методы стали основными в схемах разделения редкоземельных элементов. В промышленной практике для разделения РЗЭ преимущественно используют фосфорорганические экстрагенты (например, ТБФ – трибутилфосфат) и карбоновые кислоты. Разделение основано на закономерном изменении значений коэффициентов распределения в ряду лантаноидов.

На практике при экстракции лантаноидов трибутилфосфат используют как в чистом виде, так и в смеси с инертными разбавителями. Из нитратных сред редкоземельные металлы извлекаются трибутилфосфатом как из нейтральных, так и из кислых растворов. Эффективность трибутилфосфата в хлоридных и сульфатных средах невысока. В таких средах обычно используют органические аммониевые основания и их соли.

Элементарные РЗЭ получают металлотермическим восстановлением хлоридов (фторидов) всех лантаноидов, кроме самария, европия и иттербия, для которых полное восстановление невозможно, так как для этих трех элементов оно протекает только до низших хлоридов.

Для восстановления галогенидов обычно используют кальций, а в ряде случаев – литий, магний, натрий и др. Обычно восстановление галогенидов проводят при температуре выше точки плавления для получения металлических слитков.

Легкоплавкие лантаноиды (церий, празеодим, неодим) и лантан (температуры плавления от 915 до 1294 °С) восстанавливают в стальных герметичных стаканах, футерованных магнезией (MgO), как с использованием хлоридов, так и фторидов.

При более высоких рабочих температурах (например, для гадолиния с температурой плавления 1586 °С) тигли из оксида магния уже непригодны, и восстановление ведут в сварных танталовых тиглях, используя высокочастотный нагрев. После каждого эксперимента стенки танталового тигля механически очищают от синтезированного материала.

Восстановление ряда тугоплавких лантаноидов (Tb, Dy, Ho, Er, Tu), а также Y проводят только из фторидов, поскольку высокие давления паров хлоридов при температурах 1500...1600 °С затрудняют осуществление хлоридного процесса. Кроме того, фториды менее гигроскопичны, что дает дополнительное преимущество. Восстановление фторидов осуществляют также в танталовых тиглях, в атмосфере высокочистого аргона. Массовая доля тантала в полученных легких лантаноидах составляет 0,02...0,03 %, в тяжелых 0,1...0,5 %. Кроме того, типовые массовые доли примесей составляют: Са – 0,01, N – 0,005, O – 0,1, F – 0,005 %.

Для получения самария, европия и иттербия используют реакцию взаимодействия их оксидов с углеродом (карботермическое восстановление).

Окончательно все металлы рафинируют методом вакуумной переплавки. Для рафинирования металлов иттриевой группы и иттрия дополнительно применяют метод высокотемпературной дистилляции в танталовом тигле с использованием танталового же конденсатора. Плавка ведется в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па. Для наиболее тугоплавких РЗЭ – иттрия, тербия и лютеция – температура в тигле поддерживается на уровне 2000...2200 °С, в конденсаторе – 1300...1400 °С.

4.4. Разделение изотопов

Изотопами называют разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие различную массу ядра. Легко понять, что все изотопы одного и того же элемента имеют одинаковый заряд ядра при различном количестве нейтронов. Изотоп обозначают символом химического элемента с надстрочным индексом, численно равным массе атомного ядра (в атомных единицах массы), например: ^{13}C , ^{235}U и т. д.

Различают изотопы стабильные и радиоактивные, ядра которых нестабильны и испытывают радиоактивный распад. Любой элемент Периодической системы элементов имеет хотя бы один радиоактивный изотоп. Радиоактивные изотопы широко применяются в науке и технике, причем их значимость не ограничивается только изотопами урана (^{235}U – атомное оружие и топливо для атомных электростанций). Изотопы используются для выявления дефектной структуры изделий из металлов и сплавов (так называемая гамма-дефектоскопия на основе ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{182}Ta , ^{192}Ir и других изотопов) и степени износа деталей машин. Метод меченых атомов с применением радиоактивных изотопов широко используется в научных исследованиях – в химии, физике, биологии и медицине. Гамма-излучение применяют в сельском хозяйстве для облучения семян с целью повышения урожайности или для возникновения мутаций (при выведении новых сортов). Более половины получаемых в промышленности изотопов используются в медицинской практике, в первую очередь в диагностическом оборудовании для позитронно-эмиссионной томографии (^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F , ^{68}Ga , ^{82}Rb и др.), а также для различных видов радиотерапии (^{131}I , ^{90}Y , ^{103}Pd , ^{125}I , ^{131}Cs и т. д.), причем номенклатура используемых изотопов постоянно расширяется.

Разделение изотопов – чрезвычайно трудоемкая и энергозатратная задача, поскольку по своим физико-химическим свойствам изотопы чрезвычайно близки. Тем не менее, существует различие разделяемых изотопов по массе атомов, и скорости некоторых процессов будут различны для разных изотопов. В большинстве случаев за один элементарный акт разделения (в разделительном элементе) отбор обогащается целевым продуктом крайне незначительно, поэтому при каскадном соединении разделительных элементов стадии разделения обычно многократно повторяют.

Существует относительно небольшое количество способов разделения изотопов. Некоторые способы давно и успешно используются в промышленности

(газовая диффузия, центрифугирование), остальные отработаны сравнительно недавно или – наоборот – вследствие своей нерентабельности ушли в прошлое.

Выделяют две группы методов разделения. К первой группе относятся так называемые *абсолютные методы*, позволяющие выделить чистый изотоп в результате однократного разделения, – электромагнитный и лазерный методы. Вторую группу составляют остальные методы, в которых коэффициент обогащения конечен.

Электромагнитная масс-сепарация. Метод основан на зависимости траектории движения иона во внешних полях от отношения заряда к массе иона. Он рассмотрен в 3.10, может быть использован для разделения изотопов. Несмотря на очень высокий коэффициент разделения и возможность выделения одновременно всех изотопов данного элемента, метод обладает большими эксплуатационными затратами, низкой производительностью и периодичностью в эксплуатации калютрона вследствие остановок для очистки. В настоящее время метод используется для получения небольших количеств чистых изотопов в лабораторных условиях.

Лазерное разделение. Метод основан на селективном возбуждении (ионизации) молекул с определенным изотопом монохроматическим лазерным излучением. Далее возбужденные молекулы могут селективно вступать в химические реакции, извлекаться из разделяемой смеси электромагнитной масс-сепарацией или другим способом. В настоящее время промышленная версия метода отсутствует, он используется только в лабораторных условиях, поскольку существуют сложности с сохранением селективности при извлечении возбужденных молекул. Потенциально является одним из самых дешевых методов разделения изотопов по уровню капитальных вложений.

Газовая диффузия. Течение газа через пористые перегородки в режиме кнудсеновской диффузии (т. е. когда длина свободного пробега компонентов газа превышает характеристический размер пор) приводит к появлению различия в скоростях движения для различных по массе компонентов газовой смеси. Метод предполагает создание разделительных элементов с пористыми мембранами, соединенных в каскады из сотен или тысяч ступеней. Степень разделения может быть относительно велика для легких элементов, а для тяжелых, в частности для изотопов урана, – катастрофически мала. Использование метода для разделения изотопов урана подробно рассмотрено в 3.5.1.

В лабораторной практике применяется модификация диффузионного метода, использующая диффузию газовой смеси в паре (или газе), который по-

том может быть легко отделен от газовой смеси, например его конденсацией (метод противопоточной массдиффузии). Разделение осуществляется в сосуде, где создаются 2 встречных потока – газовой смеси и пара, отделенных друг от друга пористой диафрагмой. Вследствие диффузии компонентов газовой смеси сквозь диафрагму вспомогательный пар обогащается более легким изотопом. На выходе из разделительного элемента пар конденсируется. В качестве паровой фазы обычно используют пары легколетучих жидкостей (ртуть, кислород). Разделяют изотопы Ne, Ar, C, Kr в небольших количествах.

Газовое центрифугирование. Промышленная технология разработана в начале 60-х гг. XX в. Разделение осуществляется за счет разницы центробежных сил, действующих на компоненты газа с разной молекулярной массой. Важным является тот факт, что коэффициент разделения зависит от абсолютной разницы масс компонентов, а не от их отношения, как в методе газовой диффузии. Производительность метода возрастает при применении очень больших скоростей вращения центрифуг. Использование метода для разделения изотопов урана подробно рассмотрено в 3.9. Типичный коэффициент разделения элемента 1,01...1,2. Газовое центрифугирование – основной промышленный метод разделения изотопов в СССР и в России, он имеет пониженное по сравнению с методом газовой диффузии энергопотребление.

Аэродинамическая сепарация. Разделение изотопов урана осуществляется в устройстве без движущихся частей, аналогичном рассмотренному в 3.9 циклону, за счет обтекания потоком газа ($\text{UF}_6^+ \text{H}_2$) стенки форсунки специальной формы. Радиус форсунки составляет сотни микрометров, а ее суммарная длина – тысячи метров. Тем не менее, эффект разделения в таком разделительном элементе в несколько раз выше, чем в методе газовой диффузии.

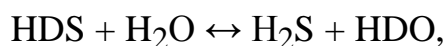
Изотопный обмен. При протекании реакций изотопного обмена вещества сохраняют свой элементный состав: происходит только перераспределение изотопов между реагирующими веществами, а концентрации реагирующих компонентов остаются неизменными.

Реакции изотопного обмена весьма многообразны. Встречаются все механизмы, присущие химическим реакциям, а также специфические механизмы, присущие только реакциям изотопного обмена. Реакции могут протекать как в гомогенных условиях (в смеси газов, между веществами в растворителе и т. д.), так и на границе раздела фаз (газы на поверхности твердого катализатора, реакция между твердым и жидкостью). Для лучшего разделения обогащенного и обедненного (по изотопу) потоков обычно применяют реакции,

протекающие в условиях существования двух фаз (газ – жидкость, жидкость – твердое, две несмешивающиеся жидкости). Кроме того, для увеличения степени разделения создают температурный градиент между фазами.

В разделительных колонках, применяемых для изотопного обмена, используется принцип противотока. Операции обмена повторяют, пока не будет достигнута необходимая степень разделения.

Например, для накопления тяжелого водорода (дейтерия) используются реакции изотопного обмена:



где D – дейтерий ^2H ; H – протий ^1H , а для концентрирования изотопа ^6Li методом ионного обмена:



Здесь Z – неподвижный ион, закрепленный на цеолите.

Метод наиболее эффективен для легких элементов. Он позволяет осуществить отбор дейтерия, является самой энергосберегающей технологией производства тяжелой воды D_2O . Метод используется для получения изотопов Li, N, S, O, C. Эффективность разделения изотопов тяжелых элементов, включая уран, этим методом низка, на практике не используется.

Дистилляция (ректификация). Метод использует различие в равновесном составе жидкости и пара. Молекулы, содержащие более легкий изотоп, концентрируются в паре. Метод наиболее эффективен опять-таки для легких элементов, когда различие в равновесном фазовом составе для молекул, содержащих различные изотопы, значительно. Осуществляется обычно в противоточных колоннах, используется для разделения изотопов водорода (получения тяжелой воды), а также изотопов легких элементов – ^{10}B , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O .

Электролиз. Размеры одноименных ионов для различных изотопов практически одинаковы, и степень сольватации в заданном растворителе также одинакова. Подвижность иона определяется только его массой, и при электролизе в приэлектродных пространствах происходит накопление ионов соответствующего знака, содержащих более легкий изотоп. Продукты электролиза характеризуются изотопным составом, отличающимся от состава исходного вещества. При электролизе водных растворов с целью концентрирования дейтерия водород, выделяющийся на катоде, оказывается обогащен протием ^1H , а в электролизере растет концентрация дейтерия. Это эффектив-

ный, но чрезвычайно энергоемкий промышленный метод получения дейтерия (степень разделения в электролизере лежит в диапазоне от 6 до 8, затраты электроэнергии 125 000 кВт·ч на 1 кг D₂O), осуществляемый в каскаде электролизеров; является лабораторным методом получения изотопов легких элементов (Li, K) из их хлоридов.

Термодиффузия. Метод, рассмотренный в 3.12, сегодня используется для разделения многих изотопов. В частности, получены изотопы ¹⁸O, ¹⁵N, ¹³C, ²⁰Ne, ²²Ne, ³⁵Cl, ⁸⁴Kr с массовой долей не хуже 99,5 %. Этот метод требует больших затрат для создания и поддержания температурного профиля, поэтому в промышленной практике не используется.

Кроме рассмотренных основных методов разделения изотопов существуют и другие, которые применяются достаточно редко. При выборе метода разделения изотопов всегда следует учитывать физико-химические свойства разделяемых веществ, желаемую степень разделения, количество целевого продукта и возможные энергозатраты.

Для разделения изотопов легких элементов чаще всего используют методы дистилляции, электролиза и изотопного обмена. Для тяжелых элементов применяют методы центрифугирования и газовой диффузии, а также электромагнитного разделения. Сегодня наибольшую практическую значимость имеют промышленные варианты методов газовой диффузии и центрифугирования (в первую очередь для разделения изотопов урана), а также дистилляции (ректификации) и электролиза (для производства тяжелой воды). Остальные методы используются в лабораторной практике. Тем не менее все существующие методы разделения не лишены существенных недостатков. Например, как диффузионный метод, так и центрифугирование используют газовую смесь для разделения, но не все элементы образуют приемлемые газообразные соединения. Чрезвычайно перспективным представляется лазерный метод, совмещающий малую энергоемкость с чрезвычайно высокой селективностью.

4.5. Конструкционные материалы, используемые в аппаратах разделения и очистки

Выбор материалов для создания конструктивных частей аппаратов разделения и очистки чрезвычайно важен, так как во многом обуславливает качество продукта на отборе. Выбор необходимо начинать с уточнения рабочих условий эксплуатации агрегатов – температуры, давления, качественного и количественного химического состава рабочей среды.

Один из главных факторов, определяющих выбор материала, – его коррозионная стойкость, показателем которой является скорость коррозии. Скорость коррозии может быть выражена в различных единицах измерения. Чаще всего ее оценивают через потери массы изделия на единицу поверхности за единицу времени (в граммах в час на квадратный метр) или уменьшением толщины корродирующего образца (в миллиметрах в год). Скорость коррозии неоднозначно зависит от температуры, так как при увеличении температуры растут коэффициенты диффузии, но может наблюдаться уменьшение растворимости кислорода в электролите (если процесс идет с поглощением кислорода воздуха).

При выборе материала необходимо учитывать не только коррозионную стойкость, но также термостойкость, прочностные характеристики, возможность пайки или сварки для создания сборочных единиц, а также доступность и стоимость.

Для веществ марок ОСЧ или ВЭЧ содержание отдельных примесей обычно не превышает 10^{-5} %. Соответственно, на используемые конструкционные материалы также накладываются ограничения: скорость коррозии не должна превышать примерно $10^{-4} \dots 10^{-5}$ г/(м²·ч).

При выборе конструкционного материала предпочтение должно отдаваться по возможности металлу (металлам), соединения которого подвергаются обработке в данном аппарате. В этом случае требования по скорости коррозии могут быть снижены на 2–3 порядка.

Стали. Если существующие *нелегированные или легированные стали* удовлетворяют требованиям по коррозионной стойкости для данного агрегата, они должны быть использованы в первую очередь, так как обладают большой прочностью, часто дешевы и имеют очень широкий диапазон рабочих температур (углеродистые – до 480 °С, нержавеющие – до 650 °С). В то же время и чистые металлы, и сплавы обычно обладают высокими скоростями коррозии во многих жидких и газообразных средах, что ограничивает их применение в технологии получения высокочистых веществ. Так, скорости коррозии общеизвестной аустенитной (немагнитной) нержавеющей стали 1Х18Н9Т составляют $6 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч) для 0,1 Н раствора HNO₃ (350 °С, 200 атм), $6 \cdot 10^{-4}$ г/(м²·ч) для 0,001 Н раствора NaOH (350 °С, 200 атм) и $1,3 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч) для раствора метилового спирта при комнатной температуре. Для углеродных сталей значения скоростей коррозии на несколько порядков выше. Тем не менее сталь 1Х18Н9Т используется очень широко, так как она легко сваривается и характеризуется высокой жаропрочностью, хотя и не принимает закалку (рис. 4.20, а).



а



б



в

Рис. 4.20. Изделия из металлов: реакторы для химической промышленности из нержавеющей стали (*а*), лабораторная посуда из платины (*б*), цирконий и изделия из циркония (*в*)

Кроме сталей для создания рассматриваемого класса аппаратов используются и **чугуны**. В кислых средах обычно применяют высококремнистые чугуны, в щелочных – легированные (с Ni, Cr и Mo).

Алюминий – легкий металл и распространенный конструкционный материал, основа легких коррозионно-стойких сплавов – с магнием (дюрали) и с медью (алюминиевые бронзы). Он дешев и доступен, обладает высокой электро- и теплопроводностью, а также коррозионной стойкостью в атмосфере и водных средах. На воздухе алюминий покрывается тончайшей пленкой оксида, которая препятствует химическому взаимодействию алюминия с окружающими его реагентами. В связи с этим алюминий устойчив к концен-

трированным азотной и серной кислотам, причем наибольшей коррозионной стойкостью обладает поверхность алюминия, отполированная или подвергнутая пассивации обработкой сильными окислителями.

Галогениды способны разрушать защитную пленку алюминия, поэтому в горячих растворах хлоридов наблюдается местная коррозия алюминия.

Алюминий – один из основных материалов для изготовления кислородных установок. Алюминиевые сплавы используют для изготовления разделительных колонн и теплообменных аппаратов сложной конструкции с развитой поверхностью.

Алюминий целесообразно использовать при температурах от криогенных до 250 °С, при более высоких температурах коррозионная стойкость защитного слоя падает и алюминий обычно заменяют на нержавеющую сталь.

Медь обладает высокой теплопроводностью и используется в химическом машиностроении в качестве конструкционного материала для изготовления химической и теплообменной аппаратуры (выпарные агрегаты, теплообменники, испарители, змеевики). Медь устойчива к атмосферной коррозии, воздействию пресной воды. Скорость коррозии в морской воде составляет 0,05 мм/год.

Чаще всего применяют медь марки М1, однако, если изделию из меди предстоит работать в среде водорода, используют бескислородную медь – марки МБ или полученную дополнительной плавкой в вакууме чистых сортов меди.

Медь, в отличие от большинства многокомпонентных сплавов, представляет собой однородный металл высокой чистоты, благодаря чему достигается высокая коррозионная стойкость и надежность сварных медных соединений. Восстановить изношенные сварные швы при ремонте легко с помощью аргонно-дуговой сварки с присадочной проволокой.

Механические свойства меди сильно зависят от ее примесного состава. Такие примеси, как кислород, висмут, свинец и сера, отрицательно влияют на прочностные свойства меди.

Медь позволяет осуществить паяные конструкции и обладает самой высокой среди металлов теплопроводностью. Тем не менее, обычно сфера ее использования ограничивается коррозионными средами, когда непригоден алюминий.

Никель наиболее чистых марок применяется для изготовления сложных паяных или сварных узлов. Никель хорошо воспринимает многие виды механической обработки, причем даже в холодном виде, может быть спаян со сталью,

медью и алюминием. Он характеризуется высокой коррозионной стойкостью, в том числе в воде и щелочах (растворах и расплавах). Никель легко растворяется разбавленной азотной и концентрированной серной кислотами.

Для повышения коррозионной стойкости материалов на основе никеля в растворах минеральных кислот используют сплавы никель–молибден с содержанием молибдена до 20 % и выше. Из полученных сплавов изготавливают насосы, клапаны и арматуру, работающие в агрессивных средах.

Свинец. Применение свинца в качестве конструкционного материала ограничено его низкими прочностными характеристиками. Металл склонен к пластической деформации при комнатной температуре, причем температура плавления металла также невелика – всего 327 °С. Тем не менее, свинец стойек в атмосфере (на его поверхности часто образуется защитная пленка сульфата свинца) и практически не растворим в кислотах и щелочах. Благодаря коррозионной стойкости свинец используется в качестве футеровочного материала, для создания химических реакционных сосудов, камер и кислотопроводов. Его используют при производстве серной, фосфорной и плавиковой кислот, а также при получении нитроглицерина.

Группа благородных металлов (серебро, золото, платина, палладий, рутений, иридий, родий, осмий) обладает рекордно высокими значениями коррозионной стойкости среди металлов, они (за исключением серебра) практически не корродируют в большинстве природных сред. Главным недостатком этой группы металлов является их высокая стоимость, ограничивающая использование.

Благородные металлы используются для создания реакционных аппаратов, функционирующих при высоких температурах (свыше 250 °С) в нейтральных средах, не содержащих сильных окислителей (хлор, кислород, фтор и т. д.). В ряде случаев они могут быть использованы и в кислых средах, при невысоких значениях скоростей коррозии.

Для получения ОСЧ плавиковой кислоты используют дистилляторы и ректификационные колонны из платины и палладия. Платина чаще всего применяется для создания коррозионно-стойкой аппаратуры, посуды и приборов (тигли, чашки, электроды и т. д. – рис. 4.20, б).

Из сплавов платины с родием и палладием изготавливают катализаторы для различных областей химического производства. В частности, сплав платины и 10 % родия используют для создания катализаторных сеток при производстве азотной кислоты (стадия оксидирования аммиака в оксиды азота), которое сегодня исчисляется десятками миллионов тонн продукта в год.

Титан и его сплавы проявляют высокую коррозионную стойкость в морской воде и промышленной атмосфере (скорость коррозии не превышает 10^{-4} мм/год). Стойкость титановых деталей обусловлена защитными свойствами оксидных пленок, образующихся на его поверхности. В окислительных средах, таких, как щелочные растворы и системы, содержащие хлор, титан обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем многие тугоплавкие металлы.

Сооружения, изготовленные из титана, как правило не требуют дополнительной защиты от коррозии (например, окраски), что удешевляет их эксплуатацию. При высокой температуре прочность титана значительно превышает прочность алюминия и даже нержавеющей сталей.

Для дальнейшего увеличения коррозионной стойкости титана его легируют рутением, палладием, хромом и молибденом. Такие сплавы обладают отличными коррозионными характеристиками и устойчивы в серной и соляной кислотах всех концентраций.

Тантал – не только самый коррозионно-стойкий, но и самый дорогой из тугоплавких металлов. Тантал часто легируют другими металлами (например, ниобием) для получения сплавов с уменьшенной стоимостью, но почти такой же, как у чистого тантала, коррозионной стойкостью.

Тантал устойчив в уксусной кислоте до $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, в царской водке – до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость коррозии тантала в 60 %-й HNO_3 менее 10^{-5} г/(м²·ч), а в соляной кислоте при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – менее 10^{-4} г/(м²·ч). Тантал по своей химической стойкости приближается к платине и разрушается только в плавиковой кислоте *на холоде*, а при нагреве – в ортофосфорной и серной кислотах. Устойчивость тантала также обусловлена возникновением и существованием плотных защитных пленок на его поверхности.

Из тантала изготавливают детали аппаратов, применяемых при производстве кислот или в кислых средах. В танталовых тиглях плавят многие металлы, например редкоземельные, из тантала изготавливают высокостабильные нагреватели для вакуумных печей.

Цирконий – конструкционный материал для атомных реакторов. Он прочен, коррозионно-стоек и обладает малым сечением захвата нейтронов. Гафний сопутствует цирконию, но активно поглощает нейтроны, поэтому важной технической задачей является очистка циркония от гафния.

Высокоочищенный цирконий стоек в соляной кислоте при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в серной – до 80 %-й (скорость коррозии 0,004 мм/год). Например, скорость коррозии циркония в 37 %-й соляной кислоте при $35\ldots 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $1\cdot 10^{-4}\ldots 6\cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч).

Цирконий превосходит тантал по коррозионной стойкости в расплавах щелочей, кроме того, проявляет удовлетворительную коррозионную стойкость в расплавах калия и натрия до 600 °С. Тщательная очистка циркония от таких вредных примесей, как углерод, титан и алюминий, позволила еще больше увеличить его коррозионную стойкость. Сплавы циркония с оловом, железом, хромом и никелем характеризуются высокой коррозионной стойкостью при отличных механических свойствах.

Цирконий имеет высокую стоимость, что ограничивает его потребление. Он идет на изготовление реакторов, насосов и арматуры для работы в средах, содержащих соляную кислоту, пары хлористого водорода или хлор, или в щелочных средах, в том числе при повышенных температурах (см. рис. 4.20, в).

Отметим, что при использовании деталей с защитными **покрытиями из благородных или тугоплавких металлов** часто бывает сложно создать полностью беспористое покрытие. Диффузия через поры материала основы будет приводить к загрязнению рабочей среды аппарата.

Керамика. Особая чистая керамика может быть использована в качестве конструкционного материала для аппаратов разделения и очистки, так как она как правило характеризуется хорошей коррозионной стойкостью, высокими рабочими температурами и устойчивостью к истиранию. Чаще всего для создания конструктивных элементов установок используют *фарфор* – т. е. влаго- и газонепроницаемую керамику.

По составу материалы для создания керамики подразделяются на 3 большие группы – оксидную керамику (на основе оксидов алюминия, циркония, магния, титана и т. д.), безоксидную (на основе нитридов и карбидов кремния, церия, титана, бора и т. д.) и металлокерамику (керметы).

Замена металлических деталей аппаратов разделения и очистки на керамические (обычно из оксидной или безоксидной керамики) связана в первую очередь с ограничениями по допустимой скорости коррозии. Из керамики изготавливают насосы, реакторы, фильтры и т. д. Типовые изделия из технической керамики представлены на рис. 4.21, а.

Стекло. Среди всех известных стекол наибольшее распространение в качестве конструкционного материала получило *высокочистое прозрачное кварцевое стекло*. Оно обладает высокой термо-, химической и радиационной стойкостью, оптической прозрачностью, газонепроницаемостью и электроизоляционными характеристиками. Непрозрачное кварцевое стекло является более пористым и менее химически стойким, чем прозрачное.



Рис. 4.21. Керамика и стекло: *а* – техническая керамика для машиностроения; *б* – изделия из прозрачного кварцевого стекла

Кварцевое стекло – исключительно хрупкий материал. Для создания изделий сложной формы из этого стекла используют соединение узлов при помощи уплотнений и сварки специальной водородно-кислородной горелкой.

Изделия из кварцевого стекла могут функционировать длительное время при температуре до 1000 °С, кратковременно – до 1400 °С. Вследствие крайне низкого температурного коэффициента линейного расширения кварцевые изделия, нагретые до 800 °С, не повреждаются при моментальном опускании в воду.

Кварцевое стекло устойчиво ко всем кислотам (кроме плавиковой и фосфорной) любых концентраций и в аппаратах может с успехом заменять дорогостоящие металлические изделия, в том числе из серебра и платины.

Переход примесей из кварцевого стекла в рабочие растворы (расплавы) определяется скоростью растворения стекла. В неэлектролитах или кислых средах такое растворение незначительно, например, скорость коррозии в H_2SO_4 не превышает 0,0025 г/(м²·ч) для 96 %-й кислоты при 200 °С, а для CH_3COOH – даже 0,0004 г/(м²·ч) для 70 %-й при 100 °С. В то же время растворение стенок кварцевого тигля в щелочах значительно: в NaOH при 100 °С скорость коррозии составляет 1,66 г/(м²·ч), в KOH – 0,68 г/(м²·ч), а в расплаве кремния арматура из кварцевого стекла служит очень недолго (скорость коррозии 30 г/(м²·ч)).

При температурах 1200...1400 °С стенки арматуры из кварцевого стекла оказываются проницаемыми для различных газов – хлористого водорода, кислорода, углекислого газа и т. д. (скорость диффузии обратно пропорциональна молярной массе газа), что снижает возможности кварцевых реакторов и колонн при повышенных температурах.

Кварцевое стекло находит широчайшее применение в агрегатах разделения и очистки. Благодаря высокой коррозионной стойкости кварцевого стекла, особенно в кислых средах, из него изготавливают химическую термостойкую посуду, химические реакторы, тигли, лодочки, насадки для ректификационных процессов, а также крупногабаритное производственное оборудование, колонны и трубы (рис. 4.21, б). Дистилляторы и бидистилляторы из кварцевого стекла гарантируют более высокую степень очистки воды, чем в соответствующих агрегатах из нержавеющей стали. Благодаря оптической прозрачности, химической стойкости и малости температурного коэффициента линейного расширения кварцевое стекло используется для создания смотровых окон во всевозможных химических реакторах. Из кварцевого стекла изготавливают фильтрующие ткани, химическая стойкость которых довольно сильно изменяется в зависимости от используемой среды.

Эмали. В ряде случаев экономически целесообразным оказывается использование узлов и агрегатов из дешевой конструкционной стали, поверхность которой защищена от коррозии посредством эмалей. Эмали, как и большинство стекол, являются продуктами сложного состава (SiO_2 , Na_2O , CaO , K_2O , Al_2O_3 и т. д.). Технология нанесения эмали обеспечивает хорошую адгезию к материалу основы, которая должна сохраняться в процессе эксплуатации. При этом тонкий эмалевый слой легко отмывается от загрязнений, прочен и выдерживает нагрев до 200...300 °С.

Эмали характеризуются относительно невысокой коррозионной стойкостью, особенно в кислотах (скорость коррозии 0,15...2,6 г/(м²·ч)), что ограничивает их широкое использование в аппаратах разделения и очистки. Кроме того, в результате локальных перегревов участки эмали растрескиваются, что приводит к еще большему падению коррозионной стойкости агрегатов.

Полимерные материалы нашли широкое применение в технологии получения чистых и особо чистых материалов, так как обладают высокой коррозионной стойкостью, низкой газопропускаемостью и невысокой стоимостью. К достоинствам также относят большие возможности для механической обработки и – часто – хорошую растворимость в органических растворителях. Основной недостаток полимерных материалов – низкая термостойкость и такая же теплопроводность.

Среди полимеров необходимо в первую очередь выделить политетрафторэтилен, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, а также полиамиды.

Политетрафторэтилен (он же фторопласт-4 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)) отличается наиболее высокой коррозионной стойкостью и температурой плавления 327°C . Так как этот материал обладает экстремальной химической инертностью (значительно выше, чем у благородных или тугоплавких металлов), он не растворим ни в одном из известных растворителей. При сильном нагревании он не переходит в текучее состояние, а сохраняет форму изделия вплоть до термодеструкции. Вследствие этого методы переработки пластмасс к нему неприменимы. Изделия из фторопласта создаются методом спекания прессованных на холоде цилиндрических заготовок с последующей механической обработкой.

К числу отрицательных качеств фторопласта-4 также относятся невысокая твердость, недостаточная стойкость к истиранию и хладотекучесть даже при комнатной температуре. Вызывает сложности монтаж сборочных единиц из фторопласта-4 вследствие невозможности сварки или пайки.

Максимальная рабочая температура эксплуатации изделий из фторопласта-4 составляет примерно 260°C , а в некоторых случаях кратковременно достигает 320°C .

Из фторопластов изготавливают сосуды и трубопроводы для высокоагрессивных газов и жидкостей, в качестве футеровки используют в колоннах, экстракторах и других технологических емкостях, из него делают детали запорной и регулирующей аппаратуры, элементы уплотнения.

Полиэтилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) – один из самых распространенных полимерных материалов (рис. 4.22, а). Полиэтилен устойчив к действию соляной, плавиковой и фосфорной кислот любых концентраций. Концентрированные уксусная, серная и азотная кислоты, бром и хлор разрушают полиэтилен. Полиэтилен негигроскопичен, имеет низкую газопроницаемость. Он эластичен и может быть подвергнут сварке при монтаже сборочных единиц.

Температура плавления (размягчения) полиэтилена составляет $100\dots 125^\circ\text{C}$, что ограничивает его применимость для кипящих водных растворов. В отсутствие кислорода не склонен к термической деструкции до 290°C .

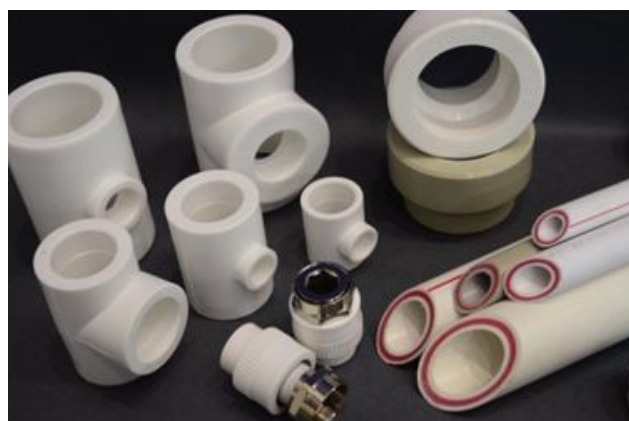
Под действием солнечного света происходит фотохимическое окисление полиэтилена, он охрупчивается и твердеет.

В технологических аппаратах разделения и очистки обычно используют полиэтилен высокого давления, так как полиэтилен низкого давления содержит металлические загрязнения, попадающие в материал на этапе синтеза из катализаторов.

Полипропилен ($-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$) аналогичен полиэтилену, но имеет более высокую температуру плавления (примерно $170\text{ }^{\circ}\text{C}$) и, соответственно, более высокие температуры эксплуатации (до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$). По коррозионной стойкости и термостабильности он уступает только фторопластам. Реакторы и трубопроводы из полипропилена можно использовать для горячих растворов многих реагентов (рис. 4.22, б).



а



б



в



г

Рис. 4.22. Изделия из полимеров и стеклоглерида: а – номенклатура изделий из полиэтилена; б – фитинги для трубопроводов из полипропилена; в – детали из капролона; г – посуда из стеклоглерида

Поливинилхлорид ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$) – термопластичный полимер винилхлорида. В отсутствие добавок – пластификаторов – он очень тверд и обладает высокой коррозионной стойкостью. Максимальные рабочие температуры эксплуатации изделий из поливинилхлорида составляют $70\ldots 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, при более высокой температуре происходит термодеструкция с выделением хлористого водорода. Для повышения стойкости материала к нагреву, к действию

солнечного света в состав полимера добавляют всевозможные стабилизаторы (органические и неорганические добавки), а для повышения эластичности материала – пластификаторы. При использовании арматуры из промышленного поливинилхлорида всегда существует возможность загрязнения растворов большим набором примесей (Pb, Zn, P, Si и т. д.).

Поливинилхлорид обладает более низкой коррозионной устойчивостью, чем полиэтилен. Длительный контакт с водой при температуре 60 °С приводит к набуханию полимера, хотя он и стоек в холодной морской воде. В среде хлоридов кремния и германия поливинилхлорид неустойчив.

Чаще всего поливинилхлорид используется в качестве оплетки для кабелей, а также труб для различных стоков. Активно применяются металлические трубы, футерованные поливинилхлоридом: пластмассовый слой повышает коррозионную стойкость изделия, металлическая основа принимает на себя нагрузку от давления жидкости внутри трубы и расширяет температурный диапазон использования поливинилхлорида.

Полиметилметакрилат ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$) в быту и промышленности часто именуют органическим стеклом, или плексигласом. Этот термопластичный полимер устойчив к действию воды и разбавленных кислот, в концентрированных кислотах подвергается гидролизу, в полярных растворителях набухает. Разрушается под действием муравьиной и уксусной кислот. Среди рассмотренных полимеров обладает наименьшей коррозионной устойчивостью. Температура плавления полимера составляет 160 °С. При температуре выше 100 °С листы из этого полимера могут быть легко деформированы, при охлаждении нужная форма сохраняется.

Полиметилметакрилат пропускает до 100 % солнечного света и свыше 70 % УФ-излучения. Он находит применение в качестве изоляционного материала, особенно в тех случаях, когда диэлектрические свойства должны сочетаться с высокой прозрачностью, например в осветительной технике.

Полиметилметакрилат имеет ограниченное применение в качестве конструкционного материала в методах разделения и очистки, так как содержит металлические микропримеси (никель, медь, железо), которые могут переходить в раствор и, кроме того, вызывать появление микротрещин при нагреве изделий из этого полимера.

Капролон. Рассматривая конструкционные материалы, необходимо упомянуть обширное семейство *полиамидов* – пластических масс на основе линейных полимеров, содержащих в основной цепи амидные группы $-\text{CONH}-$.

Как правило, эти пластмассы сочетают механическую прочность, легкость, антифрикционные и электроизоляционные свойства с достаточно высокой коррозионной стойкостью. Из полиамидов изготавливают многие ответственные детали агрегатов различных областей техники (втулки, ролики, ползуны, вкладыши подшипников и т. д. – рис. 4.22, в), в том числе функционирующих в тяжелых условиях и химически агрессивных средах.

В России наиболее распространен капролон, или полиамид-6 ($-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$), – конструкционный термопластичный полимер белого или кремового цвета, нетоксичный и без специфического запаха. Для модификации свойств капролона используют большое количество модифицирующих добавок, которые определяют возможности материала в той или иной области применения. Соответственно, в зависимости от особенностей технологии получения (литьевой или экструзионный способ) и допирования различают большое количество разновидностей капролона, например полиамид-6 (первичный – неармированный и ненаполненный), полиамид-6 МГ (модифицированный графитом) и т. д.

Плотность капролона составляет всего $1,14...1,15 \text{ г/см}^3$. Капролон обладает способностью к самосмазыванию, в отличие от фторопласта не имеет хладотекучести. Некоторые разновидности капролона выдерживают длительное воздействие прямых солнечных лучей без видимых изменений.

Полиамид-6 плавится при $220...260 \text{ }^\circ\text{C}$, его максимальная рабочая температура составляет $85...120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Капролон стоек к воздействию спиртов, эфиров, щелочей и разбавленных кислот, но растворяется в концентрированных кислотах, а также в уксусной и муравьиной кислотах любых концентраций. Высокая гигроскопичность капролона вызывает необходимость применения гидрофобных добавок (стеариновая кислота).

Графит – чрезвычайно коррозионно-стойкий материал, инертный к большинству химически активных сред вплоть до температур свыше $2500 \text{ }^\circ\text{C}$. По химической стойкости графит не уступает благородным металлам. Окисление графита на воздухе начинается примерно с $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Графиты устойчивы в плавиковой, соляной, серной и фосфорной кислотах до $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Например, скорость коррозии в 40 %-й плавиковой кислоте составляет всего $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ при $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Разрушение графитов происходит в азотной кислоте, водных растворах галогенов или хлорате калия.

Природный графит обычно содержит большое количество включений (оксиды, соли) и не может быть использован в аппаратах разделения и очистки без специальной обработки. Другим существенным недостатком графитов является их крайне высокая пористость (до 50 % от объема), которую обычно стремятся уменьшить посредством дополнительной пропитки.

Графиты широко применяются в химическом производстве особо чистых веществ (ректификационные колонны, насосы, трубы, теплообменники и т. д.). С этой целью обычно используют искусственные очищенные графиты или графитопласты (например, АТМ-1) – пластмассы на основе искусственных смол с наполнителем из графита. Аппараты из графита обладают высокой теплопроводностью (в 4 раза выше, чем у легированной стали), очень дешевы и просты в механической обработке. К недостаткам следует отнести низкую прочность изделий и ограниченность методов сочленения деталей при создании сборочных единиц (склеивание искусственными смолами).

Кроме того, существуют модифицированные углеграфитовые материалы с незначительной пористостью, созданные без применения дополнительных пропиток, – так называемые стеклоуглерод, пироуглерод, рекристаллизованный графит и т. д. Например, *стеклоуглерод* – продукт термической переработки фенолформальдегидной смолы, газонепроницаемый твердый материал, сочетающий свойства графита (высокая электропроводность) и стекла (твердость и газонепроницаемость).

Стеклоуглерод обладает высокой коррозионной стойкостью, используется для создания тиглей, лабораторной посуды и электродов, заменяя собой дорогостоящие изделия из платины, титана или вольфрама (см. рис. 4.22, з).

Ограниченный объем пособия не позволяет рассмотреть здесь все применяемые конструкционные материалы, используемые в аппаратах разделения и очистки. Тем не менее, даже краткий обзор основных материалов позволяет сформулировать 2 важных вывода:

- Номенклатура материалов, удовлетворяющих коррозионным требованиям для рассмотренного класса технологических процессов, чрезвычайно ограничена.

- Высокотемпературные процессы накладывают значительные ограничения на термостойкость используемых конструкционных материалов и еще больше сокращают их ассортимент. В результате технологический приоритет должен остаться за низкотемпературными процессами разделения и очистки.

СЛОВАРЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ

Абсорбция – процесс объемного поглощения вещества на границе раздела двух фаз (твердой и жидкой, твердой и газообразной).

Адсорбат – вещество, которое поглощается адсорбентом.

Адсорбент – вещество, на поверхности которого происходит поглощение.

Адсорбционная система – система, состоящая из адсорбента и адсорбата.

Адсорбция – процесс поверхностного поглощения вещества на границе раздела двух фаз (твердой и жидкой, твердой и газообразной).

Азеотропная смесь, или азеотроп – жидкая смесь, состав которой не меняется при кипении.

Алюмогель – аморфный оксид алюминия, микропористое вещество, применяемое в качестве адсорбента.

Амальгамная электрохимия – электрохимия с использованием ртутных электродов.

Анионит – ионит, обменивающийся с раствором анионами.

Возгонка – переход вещества из твердого состояния в газообразное (испарение твердого тела).

Восстановление – процесс присоединения электронов к атому (или иону) вещества, при этом степень его окисления понижается.

Временная (карбонатная) жесткость – жесткость, обусловленная наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Высаливатель – вещество, способствующее более полному переходу экстрагируемого вещества в экстрагент.

Выщелачивание – экстракция растворенного вещества из твердой фазы в жидкую, процесс извлечения отдельных составляющих твердого материала с помощью растворителя.

Гидроциклон – аппарат для разделения суспензий, принцип действия аналогичен циклону.

Давление насыщенного пара – давление пара, находящегося в термодинамическом равновесии с жидкостью или твердым телом того же состава.

Деминерализатор – прибор для умягчения воды или для ее полной очистки.

Десорбция – процесс, обратный адсорбции.

Десублимация – процесс перехода вещества из газообразного состояния в твердое, минуя жидкое (процесс, обратный сублимации).

Детектор – устройство для регистрации, например, компонентов смеси на выходе из хроматографической колонки.

Дезэмульгатор – химикат, используемый для разрушения эмульсий.

Диализ – мембранный процесс очистки жидких субстанций за счет различной скорости диффузии сквозь мембрану веществ с различной молярной массой и различным химическим сродством к материалу мембраны.

Дистилляция – (от лат. distillatio стекание каплями) перегонка, разделение многокомпонентных жидких смесей на отличающиеся по составу фракции, основанное на различии в составах жидкости и образующегося из нее пара.

Жесткая вода – вода с большим содержанием солей.

Жидкостная экстракция – экстракция растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую жидкую фазу.

Золь – высокодисперсная коллоидная система с жидкой (лиоэль) или газообразной (аэроэль) дисперсионной средой.

Ионообменные мембраны – (ионоселективные, ионопроводящие, ионитовые мембраны) пленки или пластины, изготовленные из ионообменных полимеров или композиций на их основе.

Испарение – процесс перехода жидкости или твердого тела в газообразное состояние.

Кальтрон – масс-спектрометр, первоначально разработанный для разделения и наработки некоторых количеств изотопов урана.

Катионит – ионит, обменивающийся с раствором катионами.

Кипение (парообразование) – процесс перехода вещества из жидкого в газообразное состояние (испарение жидкости).

Коагуляция – объединение частиц дисперсной фазы в агрегаты при их столкновениях в процессе броуновского движения, перемешивании или направленном перемещении в силовом (например, электрическом) поле.

Коионы – все ионы системы, имеющие тот же знак заряда, что и фиксированные ионы каркаса.

Коллоидный раствор – тонкодисперсная система с линейными размерами частиц дисперсной фазы в пределах от 1 до 100 нм.

Колонна, или колонка – реактор, устройство для хроматографии, используемое как для работы ручным методом, так и в составе хроматографа, содержит хроматографический сорбент.

Конденсация – (от позднелат. condensatio уплотнение, сгущение) переход вещества из газообразного состояния в жидкое или твердое.

Концентрат (для разделения газов) – поток или объем жидкости, не прошедший через мембрану в мембранном процессе.

Кристаллизация – процесс перехода вещества из газообразного, жидкого или аморфного состояния в твердое кристаллическое.

Лиозоль – жидкая дисперсионная среда высокодисперсной коллоидной системы.

Лиофильная сушка – способ сушки вещества, при котором оно вначале замораживается, а затем помещается в вакуумную камеру.

Люминофор – вещество, способное люминесцировать, т. е. светиться за счет ранее накопленной энергии.

Мембранная дистилляция – процесс разделения, основанный на проницаемости пористой лиофобной мембраны для паровой фазы и одновременно непроницаемости этой мембраны для жидкой фазы.

Микрофльтрация – баромембранный процесс, используемый для разделения коллоидных растворов и отделения взвешенных частиц размером 0,1...1,0 мкм.

Молярная концентрация – количество молей растворенного вещества на килограмм растворителя.

Мягкая вода – вода с малым содержанием солей.

Нанофльтрация – баромембранный процесс, использующий мембраны с размером пор от 0,001 до 0,01 мкм (чуть больше, чем в методе обратного осмоса).

Насадка (в ректификации) – мелкие элементы, используемые для заполнения внутреннего пространства ректификационных колонн, альтернатива ректификационным тарелкам.

Насыщенный пар – пар, находящийся в термодинамическом равновесии с жидкостью или твердым телом того же химического состава.

Нейтрализация – химическая реакция между кислотой и основанием, приводящая к потере характерных свойств обоих соединений (с образованием соли и воды).

Нефелометрические методы – методы исследования и анализа вещества по интенсивности светового потока, рассеиваемого взвешенными частицами данного вещества.

Обжиг – высокотемпературная термическая обработка материалов или изделий.

Обратный осмос – один из баромембранных методов, при котором за счет разницы давлений и использования полупроницаемой мембраны достигается полное отделение растворителя (обычно воды) от растворенных веществ.

Оксидирование – химический процесс, заключающийся в потере атомом (или ионом) одного или более электронов (увеличение степени оксидирования).

Осаждение – процесс выделения одного или нескольких веществ в виде малорастворимого соединения.

Отбор – поток вещества на выходе аппарата очистки, обедненный микропримесью.

Отвал – поток вещества на выходе аппарата очистки, обогащенный микропримесью.

Парциальное давление – давление отдельно взятого компонента в газовой смеси.

Пена – грубодисперсная система с газообразной дисперсной фазой в жидкой дисперсионной среде.

Перегонка или дистилляция – испарение жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров.

Пермеат – поток вещества, прошедший через полупроницаемую мембрану в процессе мембранного разделения.

Пирозоль – расплав, содержащий коллоидно-дисперсную фазу.

Плавление – процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое, происходящий с поглощением теплоты.

Полиамфолит – иониты, содержащие как анионообменные, так и катионообменные группы.

Постоянная (некарбонатная) жесткость – жесткость, вызванная присутствием солей металлов, не выпадающих в осадок при кипячении воды.

Противоионы – ионы двойного электрического адсорбционного слоя, имеющие заряд, противоположный заряду фиксированных ионов матрицы.

Рафинат – остаток исходного раствора с низким содержанием экстрагента и экстрагируемого вещества.

Рафинирование – очистка от примесей, обычно глубокая.

Рекристаллизация – процесс роста структурно более совершенных кристаллических зерен поликристалла за счет менее совершенных зерен той же фазы.

Ректификация – процесс разделения бинарных или многокомпонентных смесей за счет противоточного массо- и теплообмена между паром и жидкостью.

РЗМ – редкоземельные металлы.

Седиментация – оседание частиц дисперсной фазы в жидкости или газе под действием гравитационного поля или центробежных сил.

Сепаратор – аппарат для разделения механических смесей твердых или жидких тел, отделения от них примесей, удаления твердых или жидких частиц из газа.

Силикагель – высушенный гель диоксида кремния, имеющий высокоразвитую капиллярную структуру, хороший сорбент.

Сольватация – электростатическое взаимодействие между частицами растворенного вещества и растворителя.

Стандартный водородный потенциал – потенциал электрода, используемого в качестве электрода сравнения при различных электрохимических измерениях и в гальванических элементах.

Стандартный электродный потенциал – значение электродного потенциала, измеренное в стандартных условиях относительно выбранного электрода сравнения (водородного электрода).

Сублимация – то же, что и возгонка.

Сульфаты – соли серной кислоты H_2SO_4 .

Суспензия – грубодисперсная система из твердой дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде.

Тарелка – горизонтальная перегородка в ректификационной колонне, на которой находится слой стекающей по колонне жидкости и через которую барботируют поднимающиеся снизу газы.

Термодистилляция – испарение жидкости и ее конденсация на охлаждаемых поверхностях.

Термодиффузия – диффузия, обусловленная наличием в среде градиента температуры.

Ультрафильтрация – баромембранный процесс разделения растворов с использованием мембран, имеющих размер пор в диапазоне от 0,01 до 0,1 мкм.

Ультрацентрифугирование – метод разделения в поле центробежных сил жидких дисперсных систем с помощью ультрацентрифуг.

Упругость паров – давление, при котором устанавливается равновесие между жидкостью (твердым телом) и паром.

Физическая адсорбция – адсорбция, при которой молекулы адсорбата не вступают в химическое взаимодействие с адсорбентом, она обусловлена силами Ван-дер-Ваальса.

Фильтрат – жидкость, пропущенная через фильтр.

Флегма – часть дистиллята, возвращаемая на верхнюю тарелку ректификационной колонны.

Флегмовое число – параметр работы ректификационной колонны, определяющий эффективность процесса разделения в концентрационной секции колонны.

Флокуляция – объединение коллоидных частиц в рыхлые хлопьевидные агрегаты, разновидность коагуляции.

Флотация – процесс разделения мелких твердых частиц (главным образом, минералов), основанный на различной смачиваемости этих частиц водой.

Фугат – жидкость, удаленная в слив в процессе центробежного осаждения.

Футеровка – облицовка огнеупорными, химически стойкими, а также теплоизоляционными материалами, которыми покрывается внутренняя поверхность металлургических печей или электролизеров.

Химическая адсорбция, или хемосорбция – адсорбция, при которой молекулы адсорбата вступают в химическую реакцию с адсорбентом.

Хлориды – химическое соединение хлора с другими элементами.

Хроматограмма – зависимость сигнала детектора хроматографической колонки от времени.

Хроматограф – прибор для осуществления хроматографии.

Хроматография – 1) наука о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся друг относительно друга фаз; 2) процесс многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися друг относительно друга фазами, приводящий к появлению концентрационных зон индивидуальных компонентов; 3) метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различиях в скоростях их перемещения в системе из двух несмешивающихся и движущихся друг относительно друга фаз.

Цементация – процесс извлечения металлов из растворов химическим восстановлением более электроотрицательными металлами.

Центрифуга – установка для механического разделения неоднородных систем, состоящих из двух или более фаз (суспензий, эмульсий, аэрозолей), на составные части действием центробежной силы.

Цеолит – группа природных или синтетических алюмосиликатов, характерной особенностью которых является их пористое внутреннее строение.

Циклон – устройство для удаления твердых частиц из потока газа за счет тангенциальной скорости потока газа.

Шлам – порошковый продукт, получаемый как осадок в электролизере.

Экстрагент – селективный растворитель, используемый для экстракции.

Экстрагируемое вещество – вещество, извлекаемое в процессе жидкостной экстракции из первичного раствора.

Экстракт – раствор экстрагируемого вещества в экстрагенте.

Экстрактор – прибор, аппарат для осуществления процесса экстракции.

Экстракция – процесс избирательного извлечения вещества в жидкую фазу.

Электродиализ – метод разделения растворов электролитов посредством переноса ионов через мембраны под действием приложенного к ячейке электрического поля.

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Электролизер – аппарат для осуществления электролиза.

Электролит – вещество, расплав или раствор которого может проводить электрический ток вследствие диссоциации на ионы.

Электролитическая ячейка – сосуд с электролитом, в который погружены два электрода.

Элюат – подвижная фаза, содержащая разделенные компоненты, на выходе из хроматографической колонки.

Элюент – растворитель или смесь растворителей (подвижная фаза) для прокачки анализируемой смеси через хроматографическую колонку.

Эмульсия – грубодисперсная система, состоящая из жидкой дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Федоров П. И., Федоров П. П. Основы технологии особо чистых веществ. М.: Изд-во МИТХТ, 1982. 96 с.

Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. М.: Metallurgia, 1969. 504 с.

Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: учеб. для вузов. 3-е изд. СПб.: Лань, 2003. 423 с.

Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Metallurgia, 1982. 312 с.

Технология материалов микроэлектроники: от минерального сырья к монокристаллу: учеб. пособие / Д. Д. Авров, О. А. Александрова, А. О. Лебедев и др. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 146 с.

Технология СБИС: в 2 т. Т. 1 / К. Пирс, А. Адамс, Л. Каци и др.; под ред. Зи С.; пер. с англ. М.: Мир: Редакция литературы по новой технике, 1986. 404 с.

Александрова О. А., Мошников В. А. Новые углеродные материалы: практикум. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2008. 92 с.

Новые наноструктурированные материалы: лаб. практикум / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с.

Шемля М., Перье Ж. Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. 168 с.

Карамзин В. В., Карамзин В. И. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых: в 2 т. Т. 1. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 659 с.

Копылов А. С., Лавыгин В. М., Очков В. Ф. Водоподготовка в энергетике: учеб. пособие для вузов. М.: Издательский дом МЭИ, 2006. 309 с.

Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блюм и др. Л.: Химия, 1969. 480 с.

Смыслов А. А. Недра России: в 2 т. Т. 1. Полезные ископаемые / под ред. Н. В. Межеловского, А. А. Смылова; Горный ин-т. Межрегион. центр по геол. картографии. СПб.; М., 2001. 547 с.

Наумов А. В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С. 22–31.

Беляев А. И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М.: Metallurgia, 1973. 224 с.

<https://studfiles.net/preview/5866800/page:10/>

<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2499.html> – далее в раздел

<http://helpiks.org/2-17090.html> http://dic.academic.ru/dic.nsf/dic_microbiology/3116/

<http://chem21.info/page/092071234164224033221059111087131105253053112207/>

http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5079

http://www.mediana-filter.ru/water_kinds_ionit.html

www.sebek23.ru Установка для получения деминерализованной воды

http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5079
http://www.mediana-filter.ru/water_kinds_ionit.html
<https://pandia.ru/text/80/229/19379.php>
https://www.chem-astu.ru/chair/study/PCMA/r3_1.htm
<http://www.unn.ru/books/>
https://neftegaz.ru/tech_library/view/4321-Zhidkostnaya-ekstraktsiya
<https://pandia.ru/text/78/416/3733.php>
https://www.ftorpolymer.ru/docs/Membrannye_protssesy_razdelenia_Polimernye_membra
[ny.pdf](#)
<https://www.chem21.info>
www.helpiks.org
http://perviydoc.ru/v15019/орлов_а.а._газофазные_методы_разделения._часть_1?page=3
<http://wiki-org.ru>
<https://fis.wikireading.ru/3282>
<http://portal.tpu.ru/SHARED/s/SELOV/academic/Tab4/Tab/JTZ2.pdf>
http://profbeckman.narod.ru/RH0.files/7_2.pdf
<https://www.chem21.info>
www.xumuk.ru
www.chem21.info
www.dic.academic.ru
http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/vpu_book/ch1.htm
<http://www.znaytovar.ru/new2939.html>
<http://www.semireche.ru/>
 Установки флотации сточных вод. URL: <http://pw-saransk.ru/flot.html>
www.chem21.info
http://www.vodokanal.spb.ru/vodosnabzhenie/tehnologii_ochistki/
<https://www.monazite.ru/recycle/redmet/lantan>
[https://msd.com.ua/metallurgiya-redkix-metallov/metody-razdeleniya-redkozemelnyx-](https://msd.com.ua/metallurgiya-redkix-metallov/metody-razdeleniya-redkozemelnyx-elementov/)
[elementov/](#)
<http://himsnab-spb.ru/article/ps/lanthanides/>
<http://rareearth.ru/ru/pub/20130522/00008.html>
<https://inosmi.ru/economic/20190314/244736745.html>
<https://tdm96.ru/>
<https://catalogmineralov.ru/mineral/samarskite.html>
<https://www.chem21.info/info/1595298/>

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ.....	5
1.1. Понятие «чистое вещество».....	5
1.2. Классификация чистых веществ и реактивов	7
1.3. Многообразие примесей.....	10
1.3.1. Состав атмосферы	11
1.3.2. Классификация природных вод	12
1.3.3. Примеси в газах, жидкостях и твердых веществах.....	13
2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ	16
2.1. Классификация.....	16
2.2. Выбор технологической схемы очистки	18
2.3. Понятие о разделительном элементе	19
2.4. Понятие о каскаде	22
3. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ	26
3.1. Сорбционные процессы	26
3.1.1. Адсорбция	26
3.1.2. Ионный обмен.....	30
3.1.3. Хроматография	35
3.2. Жидкостная экстракция.....	39
3.3. Процессы, основанные на различии в температурах кипения или сублимации	44
3.3.1. Разделение сублимацией или испарением.....	44
3.3.2. Дистилляция.....	45
3.3.3. Ректификация.....	55
3.4. Электрохимические методы разделения и очистки	64
3.5. Мембранные процессы разделения.....	73
3.5.1. Диффузионно-мембранные процессы.....	75
3.5.2. Баромембранные процессы	83
3.5.3. Электромембранные процессы	87
3.5.4. Термомембранные процессы.....	91
3.5.5. Мембраны для мембранных технологий	91
3.6. Фильтрование	94

3.7. Химические превращения в методах разделения и очистки	97
3.7.1. Химические транспортные реакции	99
3.8. Кристаллизационные методы	105
3.9. Центрифугирование и циклонный процесс	116
3.10. Электромагнитная масс-сепарация	126
3.11. Магнитная сепарация	132
3.12. Термодиффузия	136
4. НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ	139
4.1. Очистка воды	139
4.1.1. Жесткая и мягкая вода	139
4.1.2. Методы устранения жесткости воды	141
4.1.3. Водоочистка и водоподготовка	142
4.1.4. Дистиллированная и деионизованная вода	148
4.1.5. Очистка воды на примере ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга»	151
4.2. Очистка кремния	155
4.2.1. Технология получения монокристаллического кремния	155
4.2.2. Получение технического кремния	157
4.2.3. Получение и очистка легколетучих соединений кремния	158
4.2.4. Получение поликристаллического полупроводникового кремния	160
4.2.5. Геттерирование	164
4.3. Разделение лантаноидов	165
4.3.1. Применение редкоземельных металлов	166
4.3.2. Методы разделения редкоземельных элементов	170
4.4. Разделение изотопов	175
4.5. Конструкционные материалы, используемые в аппаратах разделения и очистки	179
СЛОВАРЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ	193
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	200

Авров Дмитрий Дмитриевич,
Александрова Ольга Анатольевна,
Лебедев Андрей Олегович,
Мараева Евгения Владимировна

**Технология материалов микроэлектроники:
методы разделения и очистки**

Учебное пособие

Редактор Э. К. Долгатов

Подписано в печать 11.03.2020. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 12,75.
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 72 экз. Заказ .

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5