

## Разработка перспективных схем зонной дистилляции

А. И. Кравченко

Рассмотрены возможные схемы устройств для многократной зонной дистилляции (с перезагрузкой между повторяемыми процессами или без перезагрузки). Показана принципиальная возможность совмещения зонной дистилляции с дефлегмацией или с ректификацией. Сделан вывод о перспективности реализации зонной дистилляции в устройстве со свободно вращающимся кольцевым контейнером, обеспечивающим автоматическое согласование скорости движения жидкой зоны со скоростью испарения.

**Ключевые слова:** очистка, рафинирование, зонная дистилляция, дефлегмация, ректификация.

### Введение

Известно, что прогресс отдельных областей техники (прежде всего электроники) требует повышения чистоты используемых материалов. Одним из основных методов получения высокочистых веществ является дистилляция [1]. Несмотря на свою долгую историю, этот метод небогат принципиальными изобретениями, относящимися к его технике. До недавнего времени в их перечень входили, помимо простой перегонки, фракционная дистилляция, дистилляция с дробной конденсацией пара (то есть с реиспарением пара при конденсации), включая дистилляцию с конденсацией пара в твёрдую фазу в температур-

ном градиенте, а также ректификация — дистилляционный метод с противотоком пара и жидкости [1, 2]. Заслуживает внимания недавнее появление двух новых способов дистилляционного рафинирования с конденсацией пара в твёрдую фазу — дистилляции с направленным затвердеванием конденсата и зонной дистилляции [3 – 5]. В этих методах, также как при дистилляции с конденсацией в температурном градиенте, разделение компонентов смеси веществ происходит не только на этапе испарения, но и при конденсации. В результате в конденсате возникает распределение концентрации компонентов.

Особой новизной отличается метод зонной дистилляции — дистилляционный процесс с конден-

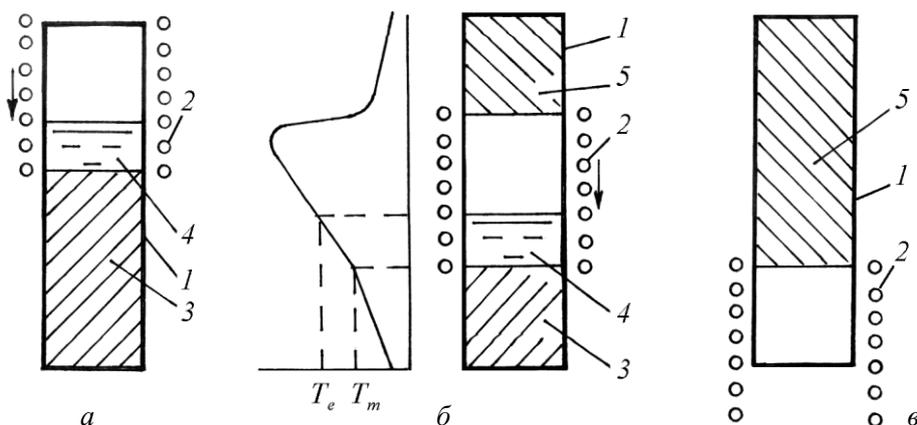


Рис. 1. Схема зонной дистилляции: а — в начале процесса, б — в ходе процесса, в — в конце процесса: 1 — контейнер; 2 — зонный нагреватель; 3 — рафинируемое вещество; 4 — жидкая зона в рафинируемом веществе; 5 — конденсат. Стрелкой показано направление движения нагревателя относительно контейнера; также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

сацией пара в твёрдую фазу при частичном расплавлении исходного вещества в контейнере вытянутой формы (рис. 1). При движении зонного нагревателя, длина которого больше длины жидкой зоны, вдоль контейнера сверху вниз в контейнере формируется твёрдый конденсат с неравномерным распределением примесей, и наиболее чистая часть конденсата может быть выделена в качестве продукта. Процесс может быть повторён многократно, для чего конденсат, полученный в предыдущем процессе, должен быть перемещён (без переворота) в нижнюю часть контейнера на место рафинируемого вещества. Неравномерность распределения примесей в конденсате (то есть эффективность очистки) растёт с увеличением числа повторений процесса. В стабилизированном режиме скорость движения жидкой зоны  $v$  должна быть связана со скоростью испарения  $w$  и плотностью основного компонента  $\rho$  соотношением:

$$v = \frac{w}{\rho}$$

Зонная дистилляция — дистилляционный аналог зонной перекристаллизации, а теоретическим обоснованием зонной дистилляции является подобие уравнений дистилляционного и кристаллизационного рафинирования [5]. Распределение примесей в конденсате описывается известными уравнениями зонной перекристаллизации с различным числом про-

ходов зоны — при замене коэффициента распределения  $k$  при кристаллизации на коэффициент разделения  $\beta$  при дистилляции ( $\beta$  — отношение концентраций примеси в паре и в жидкости). Так, при одном проходе зоны уравнение зонной дистилляции имеет вид:

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

где  $C$  — концентрация примеси в конденсате на расстоянии  $x$  от начала конденсата,  $C_0$  — исходная концентрация примеси в рафинируемом материале,  $\lambda$  — длина жидкой зоны [5].

Цель работы — рассмотрение возможных направлений разработки аппаратного оформления зонной дистилляции с выявлением наиболее перспективного.

#### Методы зонной дистилляции

##### Устройство с перезагрузкой при многократной дистилляции

Для повышения надёжности и упрощения эксплуатации устройства с перезагрузкой контейнера между повторяемыми процессами была разработана конструкция, контейнер которой составлен из двух

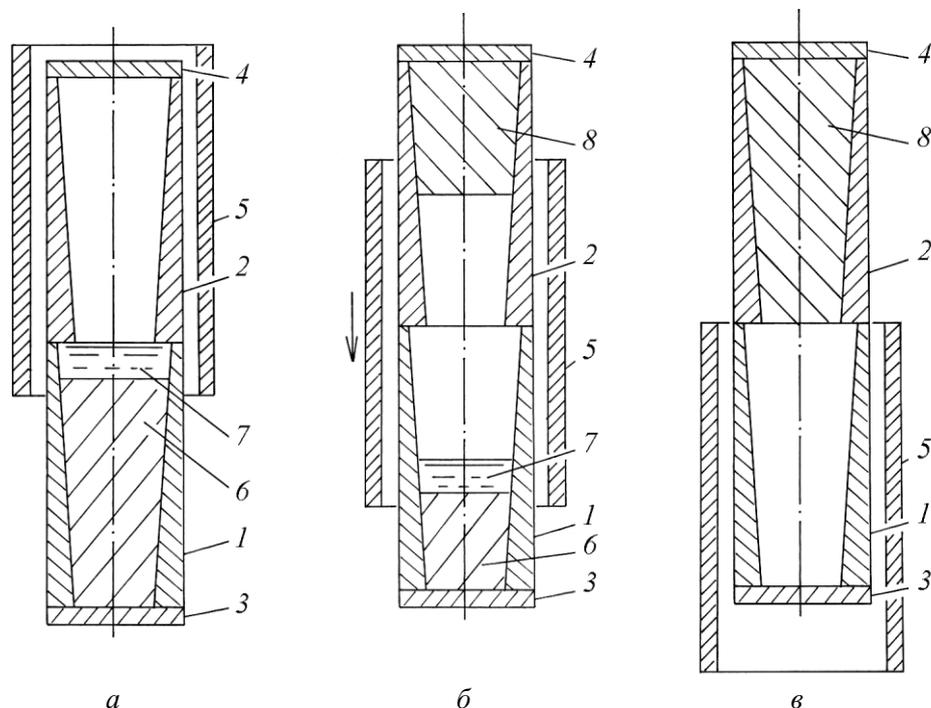


Рис. 2. Схема устройства для зонной дистилляции периодического действия: а — в начале процесса, б — в ходе процесса, в — в конце процесса. 1 и 2 — секции корпуса; 3 — дно; 4 — крышка; 5 — перемещаемый нагреватель; 6 — рафинируемое вещество; 7 — жидкая зона; 8 — конденсат (стрелкой показано направление движения нагревателя относительно контейнера).

одинаковых частей (рис. 2) [6]. Это позволяет менять местами верхнюю и нижнюю части контейнера после того, как весь материал переходит из нижней части контейнера в верхнюю часть, без извлечения материала из контейнера.

### Устройство с кольцевым вращающимся контейнером

Перезагрузка устройства между повторяемыми процессами исключается в устройстве с кольцевым вращающимся контейнером (рис. 3) [7]. При вращении контейнера жидкая зона движется по рафи-

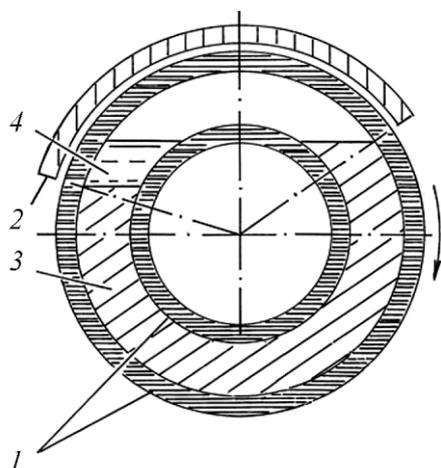


Рис. 3. Схема устройства для зонной дистилляции без перезагрузки между повторяемыми процессами: 1 – корпус; 2 – нагреватель; 3 – рафинируемое вещество; 4 – жидкая зона.

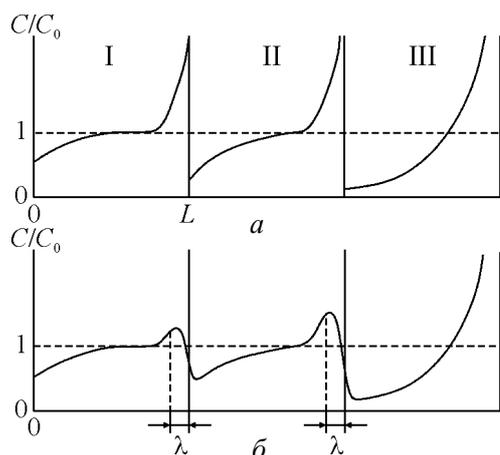


Рис. 4. Изменение распределения концентрации малолетучей ( $\beta < 1$ ) примеси по длине конденсата от процесса к процессу зонной дистилляции при их повторении: а – в устройстве с перезагрузкой; б – в устройстве без перезагрузки. (I, II, III – номера процессов при их повторении,  $\lambda$  – длина жидкой зоны,  $L$  – длина конденсата после полного испарения загрузки).

нируемому материалу, а на выходящем из зоны нагрева материале конденсируется пар. В результате после одного оборота контейнера в рафинируемом материале возникает распределение примесей, характерное для процесса зонной дистилляции при одном проходе жидкой зоны, а после нескольких оборотов — характерное для нескольких проходов жидкой зоны (по числу оборотов). При свободной установке кольцевого контейнера на оси исчезает необходимость в специальном приводе. Вследствие испарения рафинируемого вещества и перехода его из левой части контейнера в правую равновесие контейнера нарушается под действием гравитации, на кольцевом контейнере появляется крутящий момент, и контейнер проворачивается. В этом случае устройство является тепловым двигателем с автоматическим согласованием скорости вращения контейнера (то есть скорости движения жидкой зоны) со скоростью испарения при флуктуациях температуры — дистилляционный двигатель [8].

Основываясь на знании распределения примесей в кристалле после многократной зонной перекристаллизации [9, рис. 3.7], был рассмотрен вопрос о распределении примесей в конденсате, получаемом зонной дистилляцией в устройстве без перезагрузки между повторяемыми процессами (рис. 3). Можно ожидать, что в таком конденсате будет возникать специфическое распределение концентрации примесей, связанное с тем, что в начале каждого следующего процесса в жидкой зоне будут смешиваться материалы с разной концентрацией примесей, например, обеднённый и обогащённый малолетучей примесью при  $\beta < 1$  (рис. 4). Это явление должно быть менее заметно в процессах с меньшей длиной жидкой зоны.

### Устройство с подвижной вставкой внутри контейнера

В связи с интересом к комбинированным процессам рафинирования была рассмотрена принципиальная возможность совмещения зонной дистилляции с другими методами рафинирования. Для проведения зонной дистилляции в условиях реиспарения было разработано устройство с подвижной вставкой внутри контейнера (рис. 5 [10]). Вставка опирается на рафинируемый материал. По мере испарения рафинируемого материала вставка движется вниз под действием собственного веса, постоянно находясь между расплавом и конденсатом. В зависимости от температурного профиля вдоль контейнера устройство со свободной вставкой можно использовать либо для проведения зонной дистил-

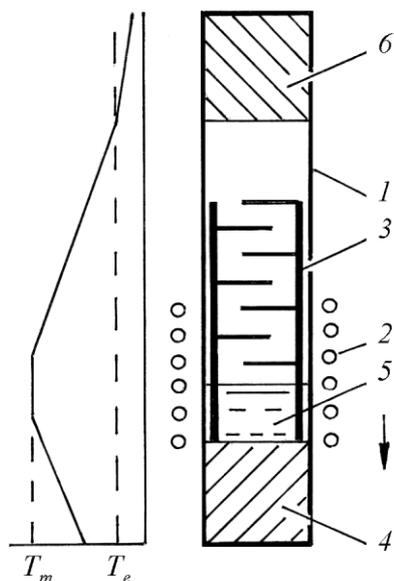


Рис. 5. Схема устройства для зонной дистилляции с дефлегмацией: 1 — контейнер; 2 — зонный нагреватель; 3 — подвижный дефлегматор; 4 — рафинируемое вещество; 5 — расплав; 6 — конденсат. Показано распределение температуры по высоте контейнера:  $T_m$  — температура плавления,  $T_c$  — температура конденсации основного компонента.

ляции с дефлегмацией (то есть с частичным удалением из пара малолетучих компонентов), либо для проведения зонной ректификации — процесса зонной дистилляции с противотоком жидкой и паровой фаз. Для проведения дистилляции с дефлегмацией температура вставки должна быть достаточно высокой для того, чтобы на вставке не происходила конденсация основного компонента. Для проведения ректификации температура верхней части вставки должна быть такой, чтобы пар основы частично конденсировался в жидкость в верхней части вставки, создавая флегму [11]. В первом случае вставка выполняет роль дефлегматора, а во втором — роль ректифицирующей части ректификатора. (Вставка может иметь внутри более сложную конструкцию — тарельчатого, насадочного или плёночного типа).

### Заключение

Зонная дистилляция как новый метод дистилляционного рафинирования может осуществляться в аппаратуре различных типов (как с перезагрузкой, так и без перезагрузки между многократно повторяемыми процессами, в том числе с совмещением с реиспарением или с ректификацией). Перспективной

реализацией метода можно считать устройство со свободно вращающимся кольцевым контейнером, обеспечивающее автоматическое согласование скорости движения жидкой зоны со скоростью испарения.

### Литература

1. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. М.: Высшая школа, 1990, 192 с.
2. Иванов В.Е., Папилов И.И., Тихинский Г.Ф., Амоненко В.М. Чистые и сверхчистые металлы (получение методом дистилляции в вакууме). М.: Metallurgiya, 1969, 263 с.
3. Кравченко А.И. Дистилляция с вытягиванием дистиллята: новый метод рафинирования веществ. Вопросы атомной науки и техники, 2008, № 1, Серия: “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники” (17), с. 18 – 19. [<http://vant.kipt.kharkov.ua>]
4. Кравченко А.И. Способ дистилляционного рафинирования. Патент Украины № 47601 (C22B9/00). Бюл., 2010, № 3.
5. Кравченко А.И. Зонная дистилляция: новый способ рафинирования. Вопросы атомной науки и техники, 2011, № 6. Серия: “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники” (19), с. 25 – 27. [<http://vant.kipt.kharkov.ua>]
6. Кравченко А.И. Устройство для зонной дистилляции. Патент Украины № 70149 (C22B 9/00). Бюл., 2012, № 10.
7. Кравченко А.И. Устройство для зонной дистилляции. Патент Украины № 78267 (C22B 9/00). Бюл., 2013, № 5.
8. Кравченко А.И. Роторный тепловой двигатель с внешним нагревом. Патент Украины № 78272 (F01C 1/00). Бюл., 2013, № 5.
9. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970, 366 с. (рис. 3.7).
10. Кравченко А.И. Устройство для зонной дистилляции. Патент Украины № 87476 (C22B 9/00). Бюл., 2014, № 3.
11. Кравченко А.И. Способ зонной ректификации. Патент Украины № 89250 (C22B 9/00). Бюл., 2014, № 7.

### References

1. Devyatykh G.G., Yelleyev Yu.E. *Glubokaya ochistka veshchestv* [Deep cleaning of substances]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990, 192 p.
2. Ivanov V.E., Papirov I.I., Tikhinsky G.F., Amonenko V.M. *Chistye i sverkhchistye metally (polucheniye metodom distillyatsii v vakuume)* [Pure and super-pure metals (obtaining by vacuum distillation)]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969, 263 p.
3. Kravchenko A.I. *Distillyatsiya s vytyagivaniyem distillyata: novy metod rafinirovaniya veshchestv* [Distillation with distillate pulling: new method of substances refining]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*.

- Ser. Materialovedenie i novye materialy — Problems of atomic science and technology. Ser. Vacuum, pure materials, superconductors*, 2008, vol. 17, no. 1, pp. 18 – 19. [http://vant.kipt.kharkov.ua].
4. Kravchenko A.I. *Sposob distillyatsionnogo rafinirovaniya* [The way of distillation refining]. Patent of Ukraine 47601 C22B9/00, Bull., 2010, no. 3.
  5. Kravchenko A.I. Zone distillation: justification. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Materialovedenie i novye materialy — Problems of atomic science and technology. Ser. Vacuum, pure materials, superconductors*, 2014, vol. 20, no. 1, pp. 64 – 65. [http://vant.kipt.kharkov.ua].
  6. Kravchenko A.I. *Ustroystvo dlya zonnoy distilyatsii* [Device for zone distillation]. Patent of Ukraine 70149, C22B 9/00, Bull., 2012, no. 10.
  7. Kravchenko A.I. *Ustroystvo dlya zonnoy distilyatsii* [Device for zone distillation]. Patent of Ukraine 78267, C22B 9/00, Bull., 2013, no. 5.
  8. Kravchenko A.I. *Ustroystvo dlya zonnoy distilyatsii* [Device for zone distillation]. Patent of Ukraine 78272, F01C 1/00, Bull., 2013, no. 5.
  9. Pfann W.G. *Zone Melting*, NY: Wiley; London: Chapman & Hall, 1958, 236 p.
  10. Kravchenko A.I. *Ustroystvo dlya zonnoy distilyatsii* [Device for zone distillation]. Patent of Ukraine 87476, C22B 9/00, Bull., 2014, no. 3.
  11. Kravchenko A.I. *Sposob zonnoy rektifikatsii* [The way of zone rectification]. Patent of Ukraine 89250, C22B 9/00, Bull., 2014, no. 7.

*Статья поступила в редакцию 12.03.2014 г.*

**Кравченко Александр Иванович** — Харьковский физико-технический институт (г. Харьков, Украина), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области получения высокочистых веществ дистилляционным и кристаллизационным методами, изобретатель зонной дистилляции. E-mail: alex@krawa.net.

---

## Design of advanced processes of zone distillation

**A. I. Kravchenko**

Possible design of devices for repeated zone distillation (with reboot between repeated processes or without reboot) are considered. A principle capacity of combination of zone distillation with dephlegmation or rectification are showed. Conclusion on availability of realization of zone distillation in device with free rotation of annular container is made. Such device supports automatic adapting of liquid zone speed with evaporation rate.

**Key words:** purification, refining, zone distillation, dephlegmation, rectification.

---

**Kravchenko Aleksandr** — Kharkov Institute of Physics and Technology (Kharkov, Ukraine), PhD, senior research worker. E-mail: alex@krawa.net.