

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗ ФАЗЫ С ИДЕАЛЬНЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

А.И. Кравченко

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

E-mail: alex@krawa.net

Предлагается общий подход к рассмотрению распределения примесей при фазовых превращениях из фазы с идеальным перемешиванием.

Как известно, распределение примесей между находящимися в равновесии фазами используется в технологиях получения высокочистых веществ, а именно – в кристаллизационном и дистилляционном рафинированиях. В первом из них используется равновесие между кристаллом и жидкостью, во втором – между жидкостью и газом. Развита теория этих процессов и накоплен большой объём относящихся к ним экспериментальных данных [1-9]. Параметром, определяющим концентрацию примеси в находящейся в равновесии фазе, является коэффициент межфазового распределения K – как отношение концентраций компонентов в фазах:

$$K = \frac{C'_A / C_A}{C'_B / C_B},$$

где C_A и C'_A – концентрации компонента А в первой и во второй фазах соответственно при фазовом равновесии; C_B и C'_B – то же для компонента В. Или

$$K = \frac{C_2}{1 - C_2} / \frac{C_1}{1 - C_1},$$

где C_1 и C_2 – концентрации примеси в первой и во второй фазах соответственно при фазовом равновесии. Отметим, что K зависит от условий фазового равновесия.

Исторически кристаллизационный и дистилляционный методы разделения веществ развивались независимо один от другого, что нашло отражение в отдельной публикации монографий по этим вопросам или рассмотрении этих вопросов в разных главах таких монографий. При этом в этой литературе уравнения, описывающие тот и другой процессы, имеют непохожий вид, а коэффициенты межфазового распределения для этих процессов имеют специальные названия: коэффициент распределения (distribution efficient k) для кристаллизационного процесса и коэффициент разделения (separation factor α) для дистилляционного процесса.

Недавно было обращено внимание на то, что кристаллизационное и дистилляционное рафинирования могут описываться подобными уравнениями – с подстановкой в уравнения соответствующего коэффициента межфазового распределения: k – при кристаллизации или α – при дистилляции [10-13]. Это подобие было использовано для сравнения эффективности дистилляционного и кристаллизационного рафинирования (в частности, было показано, что в отдельных системах более эффективным может быть тот или другой метод – в зависимости от

выхода процесса) [11, 12]. Основываясь на этом подобии, предложен новый способ рафинирования – способ зонной дистилляции как дистилляционный аналог зонной перекристаллизации [14, 15].

Между тем, предметом рассмотрения может быть распределение примесей и в других фазовых превращениях. Отметим, что сегодня признаётся существование шести агрегатных состояний вещества: кристалл, жидкий кристалл, жидкость, газ, плазма и квантово-механическое состояние – конденсат Бозе-Эйнштейна. Для многих фазовых превращений общим является то, что превращение происходит из фазы с интенсивным перемешиванием, что наводит на мысль о возможности общего подхода к их описанию. Целью работы была разработка общего математического описания распределения примесей между фазами при различных фазовых превращениях.

Рассмотрим в общем виде превращение первой фазы во вторую при условии, что в обеих фазах происходит идеальное перемешивание. Вывод уравнений, описывающих распределение примесей между такими фазами, не будет отличаться от вывода известных уравнений дистилляционного рафинирования [1, 3, 4]. В результате общие уравнения могут быть представлены в виде:

$$\frac{C_2}{C_0} = \frac{1 - (1 - \frac{G_2}{G_0})^K}{\frac{G_2}{G_0}}; \quad (1)$$

$$\frac{C_1}{C_0} = (\frac{G_1}{G_0})^{K-1}, \quad (2)$$

где C_0 – исходное содержание примеси; C_1 и C_2 – содержание примесей в первой и во второй фазах соответственно; G_0 – исходная масса материала, G_1 и G_2 – массы первой и второй фаз соответственно; K – коэффициент межфазового распределения. (Уточним, что уравнения (1) и (2) были выведены в предположении малого содержания примеси).

Если вторая фаза является твёрдым телом и в ней затруднено движение примесей, то уравнение (1) даёт усреднённое значение концентрации примеси в твёрдой фазе [11, 12]. Процессы с переходом вещества в твёрдую фазу обычно проводятся с направленной кристаллизацией вещества и получением кристалла удлинённой формы или твёрдого конденсата удлинённой формы (при направленной кри-

сталлизации жидкости [1-3, 6-9] или при дистилляции с вытягиванием конденсата [10, 13] соответственно). В кристалле или твёрдом конденсате возникает распределение примеси по его длине, описываемое уравнением

$$\frac{C}{C_0} = K \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{K-1}, \quad (3)$$

где C_0 – исходное содержание примеси; x – расстояние от начала кристалла или конденсата; L – его длина; C – концентрация примеси на расстоянии x ; $K=k$ для кристаллизационного процесса [1, 3, 6-9] и $K=\alpha$ для дистилляционного процесса [10, 13].

В качестве примера обобщённого подхода к рассмотрению распределения примесей при фазовых превращениях рассмотрим фазовое равновесие газ – плазма. Возможная схема устройства, в котором газ и плазма поддерживаются в равновесии, показана на рисунке. Газообразное вещество содержится в камере 1 с объёмом V . Часть камеры находится между электродами 2 и 3. При определённых условиях (давление газа и электрическое напряжение на электродах) в объёме v между электродами создаётся плазма, в то время как в остальной части камеры содержится неионизированный газ. Вследствие того, что объём v не отделён герметично от остального объёма камеры, плазма и газ находятся в динамическом равновесии, и между газом и плазмой происходит перераспределение примесей. Считая, что плотность газа и плазмы равны, преобразуем уравнения (1) и (2) к более удобному виду:

$$\frac{C_2}{C_0} = \frac{1 - \left(1 - \frac{v}{V}\right)^K}{\frac{v}{V}};$$

$$\frac{C_1}{C_0} = \left(\frac{V-v}{V}\right)^{K-1},$$

где C_0 – исходное содержание примеси; C_2 – содержание примеси в плазме; C_1 – содержание примеси в неионизированном газе, находящемся в равновесии с плазмой; v/V – объёмная доля плазмы; $(V-v)/V$ – объёмная доля неионизированного газа; K – коэффициент межфазового распределения при фазовом равновесии газ-плазма, зависящий от условий равновесия. Концентрации примесей в газе и в плазме определяются объёмными долями газа и плазмы и величиной коэффициента K . Примеси, для которых $K > 1$, с большей вероятностью переходят в плазму, а примеси, для которых $0 < K < 1$, – в неионизированный газ. Значения коэффициента K для примесей при фазовом равновесии газ-плазма неизвестны. Они могут быть определены экспериментально для заданных условий равновесия. Может быть поставлена задача вычисления этих коэффициентов по известным характеристикам компонентов.

Таким образом, уравнения (1)–(3) позволяют анализировать не только фазовые переходы жидкость–кристалл и жидкость–газ, но и другие фазовые превращения. Так, с помощью уравнений (1)–(3) могут быть рассмотрены фазовые переходы с уча-

стием жидких кристаллов; уравнения (2) и (3), возможно, могут быть полезны при изучении процессов создания покрытий плазменными методами, а уравнения (1) и (2) – переходов, связанных с квантово-механическими фазами (сверхтекучая жидкость, конденсат Бозе-Эйнштейна). Распределение примесей при переходе одной кристаллической фазы в другую не описываются уравнениями (1)–(3) ввиду малой скорости диффузии атомов в кристаллических фазах.

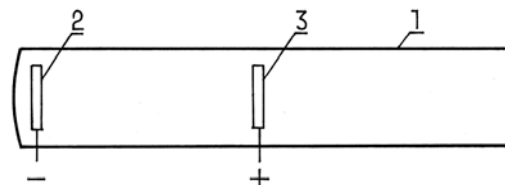


Схема процесса с фазовым превращением газ-плазма: 1 – контейнер; 2 – катод; 3 – анод

Литературные данные о значениях коэффициента межфазового распределения относятся, в первую очередь, к равновесию кристалл–жидкость и, во вторую, – к равновесию жидкость–пар. Так, монография [5] содержит значения коэффициента k для 540 систем простых веществ основа – примесь и значения коэффициента α для 70 систем. (Заметная разница в количестве значений для k и α , видимо, отражает применение кристаллизационного и дистилляционного рафинирования). Распределение примесей в других фазовых превращениях либо не изучено, либо имеются отрывочные сведения. Так, известна очистка некоторых жидких кристаллов (ЖК) зонной плавкой с оценкой коэффициента распределения (при числе известных ЖК в несколько сотен тысяч) [16]. Отметим, что вещество, способное находиться в жидкокристаллическом состоянии, при переходе из жидкой фазы в твёрдую проходит два фазовых превращения (жидкость–жидкий кристалл и жидкий кристалл–кристалл), каждое из которых характеризуется своим коэффициентом межфазового распределения. Фазовый переход жидкий кристалл-пар может использоваться для улучшения дистилляционной очистки ЖК [17].

Итак, возможно общее математическое описание распределения примесей при фазовых превращениях из фазы с идеальным перемешиванием, основанное на применении уравнений дистилляционного рафинирования с подстановкой в них соответствующего коэффициента межфазового распределения. Такое описание может быть полезно для улучшения существующих или разработки новых технологических процессов с высокочистыми веществами.

В заключение уместно привести слова немецкого математика Р. Куранта: «Важность научного достижения не ограничивается получением новых результатов вдобавок к уже имеющимся. Не менее важным для прогресса науки может быть новое понимание, которое вносит порядок, ясность и простоту в уже существующие, но труднодоступные области или даже впервые даёт возможность в совершенстве овладеть наукой как единым целым» [18].

Автор благодарит сотрудников ННЦ ХФТИ Войцено В.С., Чеботарёва В.В. и Голоту В.И. за полезные консультации по физике и технике плазмы, а также Папирова И.И. за поддержку в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. *Введение в теорию глубокой очистки веществ*. М.: «Наука», 1981, 320 с.
2. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и диэлектриков*. М.: «Металлургия», 1988, 574 с.
3. А.И. Беляев. *Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов*. М.: «Металлургия», 1973, 320 с.
4. А.И. Кравченко. Об уравнениях дистилляции при малом содержании примеси // *ВАНТ. Сер. «Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)»*. 1990, в. 1 (9), с. 29-30.
5. Л.А. Нисельсон, А.Г. Ярошевский. *Межфазовые коэффициенты распределения (Равновесия кристалл-жидкость и жидкость-пар)*. М.: «Наука», 1992, 399 с.
6. А.Я. Нашельский, В.И. Мевуис. Расчёт распределения примесей по длине кристаллов, выращенных методами направленной кристаллизации // *Высокочистые вещества*. 1994, №1, с. 5-21.
7. *Кристаллизация из расплавов*: Справочное издание / Под ред. Бартел И., Буриг Э., Хайн К., Кухарж Л. М.: «Металлургия», 1987, 320 с.
8. Р. Лоидз, Р. Паркер. *Рост монокристаллов*. М.: «Мир», 1974, 540 с.
9. В. Пфанн. *Зонная плавка*. М.: «Мир», 1970, 366 с.
10. А.И. Кравченко. Уравнение распределения примеси в твёрдом дистилляте // *Неорганические материалы*. 2007, т. 43, № 8, с. 1021-1022.
11. А.И. Kravchenko. Comparison of refining by distillation and crystallization // *Functional Materials*. 2009, v. 16, № 1, p. 101-104.
12. А.И. Кравченко. Эффективность очистки в дистилляционном и кристаллизационном процессах // *Неорганические материалы*. 2010, т. 46, № 1, с. 99-101.
13. А.И. Кравченко. Дистилляция с вытягиванием дистиллята: новый способ рафинирования веществ // *ВАНТ. Сер. «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, № 1, с. 18-19.
14. Пат. Украины № 47601 от 10.02.10. *Способ дистилляционного рафинирования* / А.И. Кравченко. Бюл. № 3, 2010. В22F 9/00.
15. *Настоящий номер*, с. 25-27.
16. В.А. Молочко, С.В. Крынкина, З.А. Черная, Р.А. Лидин. О применении методов кристаллизации из раствора и расплава для очистки жидких кристаллов // *Высокочистые вещества*. 1987, №5, с.141-144.
17. Патент Украины № 58356 от 11.04.2011. *Способ дистилляционного рафинирования вещества* / А.И. Кравченко. Бюл. №7, 2011, В01D 3/00 и С09К 19/00.
18. К. Рид. *Гильберт*. М.: «Наука», 1977, 320 с.

Статья поступила в редакцию 05.04.2011 г.

ПРО РОЗПОДІЛ ДОМІШОК ПРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЮВАННЯХ ІЗ ФАЗИ З ІДЕАЛЬНИМ ПЕРЕМІШУВАННЯМ

О.І. Кравченко

Пропонується узагальнений підхід до розгляду розподілу домішок при фазових переходах з фази з ідеальним перемішуванням, який заснований на застосуванні рівнянь дистилляційного рафінування при підставленні в них відповідного коефіцієнту міжфазового розподілу.

ON DISTRIBUTION OF IMPURITIES AT PHASE TRANSFORMATIONS FROM PHASE WITH IDEAL MIXING

A.I. Kravchenko

General approach to consideration of distribution of impurities at phase transformations from phase with ideal mixing is offered. It is based on using of equations of distillation refining at substitution of corresponding coefficient of distribution.