

**«Технология монокристаллов и  
особо чистых веществ»  
курс лекций**

Малотоннажная химия – это промышленное производство химических веществ в малых объёмах. Обычно – до тысячи тонн в год, по другим классификациям, до 10 тысяч тонн в год. Но самая интересная вещь – это нижний предел объёма производства, который начинается от нескольких килограммов. Абсолютная уникальность заключается в том, что на этих нескольких килограммах можно добиться колоссальной рентабельности. В момент, когда развалился Советский союз, у нас с США был паритет по выпуску малотоннажной продукции.

Номенклатура нашей продукции и американской была примерно 20 тысяч наименований. На сегодняшний день в России этот рынок рухнул до 500 позиций, а в США вырос до 200 тысяч. Области применения практически безграничны – начиная от собственно химии и производства реактивов и заканчивая фармацевтикой, автомобильной и строительной отраслью, где востребованы присадки к маслам, ГСМ, стройматериалам, пластикам, пластификаторы для резины и многое другое.

***Малотоннажная химия имеет несколько характерных отличий от так называемой химии большого объема:***

- при незначительных количествах выпуск характерен большим ассортиментным предложением;
- спектр выпускаемых веществ постоянно обновляется;
- вновь открытые и синтезированные продукты в кратчайшие сроки вводятся в производство;
- значительная мобильность промышленных мощностей и
- высокопрофессиональный инженерно-технический персонал.

# ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

## РАСПОРЯЖЕНИЕ

от 15 декабря 2017 г. № 2834-р

МОСКВА

1. Утвердить прилагаемый план мероприятий ("дорожную карту") по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года (далее - план).

В структуре малотоннажной химической продукции высока доля инновационных продуктов, тогда как жизненный цикл товаров короче. Производство малотоннажной химической продукции наукоемкое, временные и финансовые затраты на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, испытания, внедрение и вывод на рынок новых решений высоки.

Для малотоннажной химической продукции характерны периодические процессы и сравнительно небольшой объем выпуска. Наиболее конкурентоспособные компании работают на мировом рынке по довольно широкой номенклатуре, чтобы эффективно загрузить имеющиеся мощности.

Стоимостные параметры для малотоннажной химической продукции находятся в диапазоне 5 - 10 долларов США за 1 кг продукции, для среднетоннажной химической продукции - 1,5 - 5 долларов США за 1 кг продукции. Объем единичной мощности составляет 1 - 10 и 10 - 150 тыс. тонн в год для малотоннажной химической продукции и среднетоннажной химической продукции соответственно.

. Доля малотоннажной химии в обороте всей химической промышленности России в 2-3 раза ниже, чем в развитых странах. Сейчас серьезные ресурсы брошены на то, чтобы выправить ситуацию.

В 2017 году сюрприз преподнес Китай. Десятки тысяч заводов и фабрик по всей стране были [закрыты](#) из-за нарушений государственного Акта о защите окружающей среды. Всего, по подсчетам специалистов, была приостановлена работа 40% производств. В результате цены на металлургическую продукцию, топливо, текстиль, химическое сырье резко пошли вверх и подстегнули мировую инфляцию. В период с января по ноябрь 2017 года дисциплинарному взысканию подверглись 12 тысяч местных чиновников. Было закрыто порядка 80 тысяч вредных производств. В 2,5 раза больше, чем за весь 2016 год.

Китай устал от постоянного смога в крупных городах. По официальным данным загрязнение стало причиной преждевременной смерти 1,8 миллионов китайцев в 2015 году. И он не одинок в своей решимости бороться за чистоту воздуха и здоровье граждан. В конце прошлого года в центральном промышленном штате Махараштра в Индии было [закрыто](#) 49 производственных объектов, в основном химических и фармацевтических производств по той же самой причине.



МАЛОТОННАЖАЯ ХИМИЯ  
(FINE CHEMICALS)

- ПИГМЕНТЫ
- КАТАЛИЗАТОРЫ
- СЫРЬЕ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ВОЛОКОН
- ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА
- АНТИОКСИДАНТЫ
- СПЕЦИАЛЬНЫЕ ИНЖЕНЕРНЫЕ ПЛАСТИКИ  
(ПОЛИСУЛЬФОНЫ, ПОЛИИМИДЫ И Т.Д.)
- СПЕЦ. МАРКИ КАУЧУКОВ

- ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ НУЖД ОПК
- § МАШИНОСТРОЕНИЕ
- § НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ
- § ПРОИЗВОДСТВО КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛАСТМАСС
- § ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОНИКИ
- § ФАРМАЦЕВТИКА
- § АВТОМОБИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Среднегодовой оборот российского рынка малотоннажной и среднетоннажной химической продукции с 2014 года по 2016 год составил всего около 300 млрд. рублей.

В справке министерства об этом умалчивается, но основной импортер ключевых продуктов МТХ в страну – Китай. В общем объеме производства компаний BASF, Bayer доля «малотоннажки» достигает 50–70 %, а рыночная стоимость продуктов сопоставима с продукцией крупных российских компаний.

## Рекомендуемая литература

1. Г.Г. Девятых, Ю.Е. Еллиев. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М., Наука, 1981.
2. Степин В.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З. и др. Методы получения особо чистых веществ. – Л.: Химия, 1969. – 480 с.
3. Щечков Г.Т. Физико-химия процессов получения неорганических веществ с регулируемыми свойствами. – Барнаул: Изд. АПИ, 1989. – 81 с.
4. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Наука, 1980. – 207 с.
5. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука, 1967. – 152 с.
6. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – Л.: Химия, 1968. – 304 с.
7. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии: учебное пособие. – Л.: Химия, 1985. – 304 с.
8. С. Уэйлес. Фазовые равновесия в химической технологии, ч. I, ч. II, М., Мир, 1989.
9. А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. Л. Химия, 1989.
10. А.И. Русанов, С.А. Левичев, В.Т. Жаров. Поверхностное разделение веществ. Л. Химия, 1981.
11. М. Мульдер. Введение в мембранную технологию. М. 2000.
12. Ю.И. Дытнерский. Баромембранные процессы. Химия, 1986.
13. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М. Мир, 1966.
14. Удалов Ю.П. Технология монокристаллов и особо чистых веществ. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2015 г., -106 с.

Под абсолютно чистым веществом подразумевают такую химически однородную систему, которая состоит или из атомов с одним и тем же атомным номером и массовым числом, или из одинаковых молекул или из различных молекул (например, ассоциированных) при условии, что они составляют общую фазу и находятся друг с другом в незаторможенном равновесии.

Поэтому все вещества можно практически рассматривать как растворы (твердые, жидкие или газообразные) примесей в основном компоненте, хотя с термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны и деление их на растворитель и растворенные вещества носит условный характер.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУПП ЧИСТОТЫ по ГОСТ 13867-68

Все вещества делятся на следующие группы по мере возрастания доли примесей:

- **Осо́бо чи́стый продукт**ы наибольшей достигаемой чистоты или с требованиями к качеству, обусловленными спецификой их применения.
- **Химически чистый** — химические реактивы высокой степени чистоты для научно-исследовательских целей и для особо точных методов анализа и физико-химических измерений, а также для технологических целей.
- **Чистый для анализа** — химические реактивы повышенной степени чистоты, применяемые в аналитической практике, для препаративных и технологических целей
- **Чистый** — химические реактивы, применяемые для препаративных работ, технологических и учебных целей.
- **Очищенный** — продукты, получаемые, например, очисткой технических продуктов, имеющие специальные требования и используемые для технологических и других целей.
- **Технический** — продукты, изготавливаемые в больших количествах и применяемые для технологических целей.
- **Сырой** — продукты (сырцы или отходы), пригодные для дальнейшей переработки

Для научно-обоснованной классификации веществ по чистоте используют категории химической термодинамики. При этом вещества рассматривают как растворы. Технические продукты и чистые вещества (квалификаций «ч.», «ч. д. а.» и «х. ч.») следует отнести к категории реальных растворов, а **особо чистые вещества** — к категории предельно разбавленных растворов.

При такой классификации появляется новый тип веществ — сверхчистые вещества, поведение примесей в которых уже не может быть описано при помощи законов химической термодинамики.

Особо чистые вещества, как предельно разбавленные растворы примесей, характеризуются тем, что межмолекулярное (межионное) взаимодействие сохраняется только между основным компонентом и микропримесями.

Взаимодействие ионов и молекул микропримесей (В) с молекулами растворителя (А), находящимися не только в непосредственном окружении, но и в более удаленных объемах раствора, приводит к известной нейтрализации ионных и молекулярных полей микрокомпонентов. Поэтому реакция:



сильно сдвинута влево, и вероятность образования между микропримесями химических соединений или ассоциатов (В—В) в результате крайне редких соударений сольватированных частиц (А—В) ничтожно мала.

Отсюда следует, что изменение парциальных мольных энтальпий и объемов ( $\Delta V_i$ ) макро- и микрокомпонентов особо чистых веществ не зависит от их концентрации и для растворителя равно нулю:

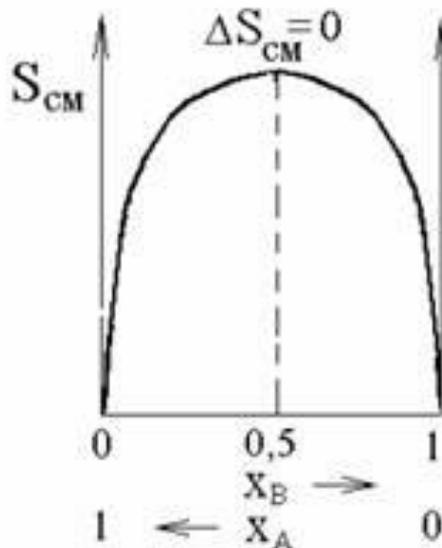
$$\Delta \bar{H}_1 = \bar{H}_1 - H_1^\circ = 0 \quad \text{и} \quad \Delta \bar{V}_1 = \bar{V}_1 - V_1^\circ = 0$$

а для микропримеси — некоторой постоянной величине:

$$\Delta \bar{H}_2 = \bar{H}_2 - H_2^\circ = \text{const}, \quad \Delta \bar{V}_2 = \bar{V}_2 - V_2^\circ = \text{const}$$

Чем меньше концентрация примеси в материале, тем труднее его дальнейшая очистка. Это наглядно поясняется концентрационной зависимостью энтропии смешения -  $S_{см}$ . Под этой величиной понимают разность энтропии неупорядоченного твердого раствора ( $S_{тр}$ ) и чистых компонентов ( $S_A, S_B$ ). то есть  $S_{см} = S_{тр} - (S_A + S_B)$ .

$$S_{см} = k [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln (N - n)]$$



Графический вид  
зависимости  $S_{см}$

Работа по удалению примеси до содержания  $x_2$  определяется по уравнению:

$$A = \frac{d(\Delta U - T\Delta S + P\Delta V)}{dx_2} = RT \frac{1-x_2}{x_2}$$

Если  $x_2 \rightarrow 0$ , то  $A \rightarrow \infty$

Кривая зависимости  $A$  от  $x_2$  выпукла к оси абсцисс и имеет минимум при  $x_2=0.5$ . При уменьшении концентрации примеси до нуля работа возрастает до  $+\infty$ . Это означает, что абсолютно чистые вещества невозможно получить в результате конечных затрат энергии.

Процесс очистки характеризуется неравенством:

$$y > y_0 > x$$

где  $y_0$  мольная доля примеси в исходном веществе.

Очистка всегда является многостадийным процессом, каждую элементарную стадию которого можно охарактеризовать термодинамическим коэффициентом разделения:

$$K = \frac{y(1-x)}{x(1-y)},$$

где  $x$  и  $y$  мольная доля примеси в обеднённой и обогащённой фракции соответственно.

В предельном случае глубокой очистки, когда  $x \ll 1$ ,  $y \ll 1$  соотношение для термодинамического коэффициента разделения может быть представлено выражением:

$$K = y/x.$$

**Итак, термодинамический коэффициент разделения это отношение концентрации примеси в обогащённой этим веществом фазе к концентрации в обеднённой по этому веществу фазе.**

Чистота вещества – химическое качество вещества, характеризуемое его химической однородностью, определяемой примесным составом. Компоненты системы «вещество – примесь» делят по значению массовой доли компонента В условно на три группы: основной компонент, примесь и микропримесь.

**Основной компонент** – вещество, содержание которого в равновесной системе «вещество – примесь» является наибольшим, условно  $x_B = 0,50 - 1,00$ .

**Примесь** – вещество другого химического, или изотопного состава или другой структуры по сравнению с веществом основного компонента. Содержание примеси много меньше содержания основного компонента, условно  $x_{II} \approx 10^{-4} - 0,01$ . К примесям относят также избыток элементов основного компонента против стехиометрического состава. Для нестехиометрических соединений избыток элементов основного компонента против стехиометрического соотношения примесью не является.

**Микропримесь** – это примесь в состоянии предельного разбавления. Микропримесь в газообразном, жидком и твердом растворах окружают лишь частицы основного компонента. В отличие от примеси микропримесь не изменяет свои физико-химические свойства при дальнейшем уменьшении ее концентрации, и поэтому значения ее констант распределения между фазами остаются постоянными.

Степень чистоты вещества (с и м в о л **S**, е д и н и ц а – массовая доля) – отношение суммарного содержания нормируемых примесей к их общему числу:

$$s = \sum x_{\text{п}}/N,$$

где  $x_{\text{п}}$  - содержание каждой примеси в массовых долях;  $N$  - общее число нормируемых примесей.

Степень чистоты вещества – среднеарифметическое содержание условной единицы нормируемой примеси. Например, в нитрате свинца найдено: Fe – 0,001%; Ca – 0,01%; Na – 0,001%; K-0.0001%; Cl – 0,002%; Ag – 0,001%; CO<sub>3</sub> –0,1%; NH<sub>4</sub> – 0,005%; Mn – 0,003%; SO<sub>4</sub> – 0,02%. Сумма  $x_{\text{п}}$  будет равна  $1,41 \cdot 10^{-3}\%$ , а степень чистоты –  $1,41 \cdot 10^{-4}\%$ , причем степень чистоты нитрата свинца определяют в основном примеси катионов Ca<sup>2+</sup> и анионов CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

По степени чистоты вещества делят на три группы: **технические продукты, химические реактивы и особо чистые вещества.**

**К техническим продуктам** относят вещества, в которых содержание примесей может колебаться от 1 до 10 % и выше.

В **группу химических реактивов** включены вещества с содержанием примесей от  $10^{-5}$  до 1 %. Химические реактивы подразделяют по их степени чистоты на три вида:

- **чистые вещества** (марка «**ч**», содержание основного компонента не ниже 98 %, а - отдельных примесей от  $10^{-5}$  до 1 %),
- **чистые для анализа** (марка «**чда**», содержание основного компонента не ниже 99 %, а- отдельных примесей от  $10^{-5}$  до 0,1 %),
- **химически чистые вещества** (марка «**хч**», содержание основного компонента не ниже 99 %, а- отдельных примесей от  $10^{-5}$  до 0,01 %).

Класс «чистых веществ» отвечает такому содержанию примесей, при котором коэффициент активности основного компонента подчиняется зависимости  $\lg \gamma_1 \approx k_0 x_2^n$ , где  $k_0$  и  $n = \text{const}$ , а допустимое содержание каждой примеси не превышает значения  $x_2 \sim 0.01$ . Эта предельная величина выбрана на основе изучения функций  $\gamma_1 = f(x_2)$  и  $\gamma_2 = f(x_2)$  таких систем, как КОН( $x_2$ )—Н<sub>2</sub>О; НСІ( $x_2$ )-Н<sub>2</sub>О; NaCl( $x_2$ )-Н<sub>2</sub>О; резорцин ( $x_2$ )-этанол ( $x_1$ ) и других. В такого рода системах при  $x_2 > 0,01$  функции  $\gamma_1 = f(x_2)$  и  $\gamma_2 = f(x_2)$  проходят через экстремум и при дальнейшем увеличении концентрации примесей пересекают линию  $\gamma_1 = 1.000$ . Аномальный ход изменения коэффициентов активности свидетельствует о значительном загрязнении вещества.

Таким образом, рациональная классификация веществ по чистоте должна включать только три класса:

- чистый,
- химически чистый,
- особо чистый.

Степень чистоты «чистый для анализа» является излишней и не имеет термодинамического смысла.

Перевод вещества из класса «химически чистых» в класс «особо чистых» осуществляется только в том случае, если содержание примесей становится настолько незначительным, что их коэффициенты активности перестают изменяться при дальнейшем уменьшении концентрации микрокомпонентов.

**Особо чистое вещество - вещество с таким содержанием нормируемых микропримесей, когда дальнейшее уменьшение их концентрации либо не изменяет примесно чувствительных свойств, либо изменяет их линейно. Особо чистые вещества представляют собой предельно разбавленные растворы по содержанию различных микропримесей. В особо чистых веществах частицы микропримесей настолько разобщены друг от друга частицами основного компонента, что их энергетическое взаимодействие полностью исключено.**

## **Квалификация чистоты веществ.**

Выбор наиболее рациональной классификации особо чистых веществ по их качеству был предметом длительной дискуссии у нас и за границей.

В зарубежной литературе, особенно немецкой, принято квалифицировать вещества по чистоте:

**- на вещества с содержанием микропримесей порядка ppm**

**(part per million)**

$$1 \text{ ppm} = 0,001 \text{ ‰} = 0,0001 \text{ \%} = 0,000001 = 10^{-6}$$

Например, если указано, что массовая доля вещества в смеси составляет 15 ppm, это означает, что на каждый килограмм смеси приходится 15 мг этого вещества (или 15 грамм на 1 тонну).

Если же речь идёт об объёмных концентрациях (объёмных долях, долях по объёму), то 1 ppm — это кубический сантиметр (он же миллилитр) на кубический метр ( $\text{см}^3/\text{м}^3$ ). Так, концентрация углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) в атмосфере Земли составляет около 380 ppm, и это означает, что в каждом кубометре воздуха 380 мл (около 2 стаканов) занимает углекислый газ.

Часто мг вещества приведённый к  $1 \text{ м}^3$  газа при нормальных условиях тоже называют ppm. Это верно лишь отчасти, так как масса  $1 \text{ м}^3$  воздуха практически равна 1 кг. Но это совсем неверно, если данное определение расширяют на кубометр произвольного газа. Также неверно считать ppm равным мг на литр, что отчасти верно для водных растворов, но даёт большую погрешность при переходе к углеводородам, плотность которых составляет 0,5-1 кг/л.

## -на вещества с содержанием микропримесей порядка **ppb (part per billion)**,

Такое обозначение чистоты вещества вносит некоторую путаницу в точную оценку концентрации: в то время как большинство физиков, имеющих дело с твердыми веществами, понимают под **ppm** только **атомный ppm**, а химики, по традиции — **только весовой ppm**.

**Миллиардная доля** — единица измерения концентрации, и других [относительных величин](#) — единица измерения концентрации, и других относительных величин, миллиардная доля аналогична по смыслу [проценту](#) — единица измерения концентрации, и других относительных величин, миллиардная доля аналогична по смыслу проценту или [промилле](#). Обозначается сокращением млрд<sup>-1</sup> или **ppb** ([англ.](#) *Parts per billion*, читается «пи-пи-би», «частей на миллиард»).

$$1 \text{ ppb} = 0,000001 \text{ ‰} \quad 1 \text{ ppb} = 0,000001 \text{ ‰} = 0,0000001 \text{ \%} = 10^{-9}$$

$$1 \text{ \%} = 10000000 \text{ ppb}$$

$$1 \text{ ‰} = 1000000 \text{ ppb}$$

$$\text{Массовая доля } 1 \text{ ppb} = 1 \text{ мг/т} = 1 \text{ мкг/кг} = 1 \text{ нг/г.}$$

$$\text{Объёмная доля } 1 \text{ ppb} = 1 \text{ м}^3/\text{км}^3 = 1 \text{ мм}^3/\text{м}^3 = 1 \text{ мкм}^3/\text{мм}^3$$

[Международное бюро мер и весов](#) Международное бюро мер и весов не рекомендует использовать обозначение ppb, поскольку слово [billion](#) в разных странах может означать как  $10^9$ , так и  $10^{12}$ . Вместо него

Некоторые фирмы Англии обозначают вещества высокой чистоты символом N и различают по качеству цифровыми индексами. Обозначение степени чистоты знаком 5N8 соответствует содержанию основного вещества 99,9998%; 2N5 — 99,5%; 3N3 — 99,93% и т. д. Если при получении данного особо чистого вещества применялся метод зонной плавки, то к обозначению степени чистоты добавляется буква Z. например, символ 6NZ соответствует чистоте продукта 99,9999%.

Более рациональной является оценка степени чистоты вещества по суммарному содержанию примесей. В частности, предлагалось все чистые вещества обозначать индексом R (Reinheitsgrad) с указанием величины обратного логарифма суммы, содержащихся (в весовых долях) в этих веществах примесей. Например, при суммарном содержании примесей порядка 0.0126 вес.% или 0.000126 весовых долей индекс чистоты вещества будет равен R 3.9 ( $R = -\lg 0.000126 \approx 3.9$ ). Существенный недостаток такой классификации чистоты веществ — отсутствие какого-либо указания на число нормируемых примесей.

Японские промышленные стандарты предусматривают для особо чистых веществ обозначения «Electro Grade», и «экстра чистый» (EP) без какой-либо детализации качества.

В ряде стран широко используются такие градации особо чистых веществ, как «оптически чистый», «люминесцентной чистоты» и другие. Подобные градации чистоты появились в период до 1939 г., когда отсутствовала научно обоснованные требования к чистоте веществ, и способ квалификации чистоты определялся больше характером аналитической службы.

В 1967 г. в СССР был разработан первый вариант систематизации особо чистых веществ, по которому последние подразделялись на три класса А, В и С, включавших суммы микропримесей от  $1 \cdot 10^{-10}$  до 1.0%. Класс А состоял из двух подгрупп, классы В и С — из четырех. Цифра после буквенного обозначения соответствовала отрицательному показателю степени, определяющему суммарное содержание нормируемых в веществе микропримесей. Например, маркировка вещества В-6 указывала и на то, что в данном веществе суммарное содержание микропримесей не превышает  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Недостатки такой систематизации качества особо чистых веществ очевидны: отсутствие четкого перехода от существующей квалификации обычных реактивов, все ступени («ч», «чда», «хч») которой попадали в класс А и даже В, не указывалось общего количества нормируемых микропримесей, разделение особо чистых веществ на три класса не было строго обосновано, а буквенное обозначение не имело никакого конкретного смысла и при наличии второго числового индекса оказывалось бесполезным.

Позднее были сделаны некоторые уточнения и сейчас по молчаливому соглашению принята следующая классификация.

Вещества по степени чистоты делятся на три класса.

Класс А делится на подклассы:

A1 (содержание основного вещества 99,9%)

и A2 (99,99% основного вещества). Цифра после буквы А характеризует число девяток после запятой.

Особочистые вещества по содержанию основного вещества различают:

подклассы В3, В4, В5 и В6.

Наконец, ультрачистые вещества образуют класс С,

делящийся на подклассы С7-С10.

Для различия подклассов веществ особой чистоты введена маркировка. На таре с реактивом каждого подкласса имеется этикетка особого цвета:

Подкласс	Цвет этикетки	Содержание основного компонента, %	Содержание примесей, %
A1	Коричневый	99,9	$10^{-1}$
A2	Серый	99,99	$10^{-2}$
B3	Синий	99,999	$10^{-3}$
B4	Голубой	99,9999	$10^{-4}$
B5	Темно-зеленый	99,99999	$10^{-5}$
B6	Светло-зеленый	99,999999	$10^{-6}$
C7	Красный	99,9999999	$10^{-7}$
C8	Розовый	99,99999999	$10^{-8}$
C9	Оранжевый	99,999999999	$10^{-9}$
C10	Светло-желтый	99,9999999999	$10^{-10}$

Существуют и другие методы классификации веществ особой чистоты. Так, в научно-исследовательском институте химических реактивов и особо чистых веществ (ИРЕА, Москва) было предложено характеризовать чистоту препарата по суммарному содержанию определенного числа микропримесей. Например, для особо чистого SiO<sub>2</sub> нормируется десять примесей (Al, B, Fe, Ca, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb), причем общее содержание их не превышает  $1 \cdot 10^{-5}$  %. Для такого препарата устанавливается индекс "ос. ч. 10-5".

Общее количество нормируемых микропримесей составляется из трёх видов: микропримесей, оказывающих определённое влияние на используемое свойство данного вещества, микропримесей генетического вида и микропримесей элементов с большим кларком. Эти микропримеси могут содержать одни и те же элементы (наиболее часто) и тогда общее количество нормируемых микропримесей будет минимально, порядка 10-15. Однако могут встретиться и такие случаи, когда каждая из микропримесей относится к одному из трёх указанных выше видов. Тогда общее количество нормируемых микропримесей возрастает до 20-30 и более.

Согласно инструкции по классификации высокочистых веществ, каждому особо чистому веществу присвоена соответствующая марка в зависимости от числа лимитируемых в нем примесей и их содержания.

1. 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, второе — 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 сумма их, составляет  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ , обозначается «осч 11—4».

2. 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 сумме содержащихся органических примесей  $1 \cdot 10^{-3} \%$  обозначается «оп—3 осч».
3. Для особо чистых веществ, в которых лимитируются и органические, и неорганические примеси, при установлении марки учитывается содержание тех и других примесей (в соответствии с п. 1 и 2). Например, марка особо чистого вещества, имеющего сумму органических примесей  $2 \cdot 10^{-4} \%$  и сумму восьми неорганических примесей  $3 \cdot 10^{-5} \%$ , обозначается «оп—4 осч 8—5».

Классификации реактивов ([США](#)) в порядке убывания чистоты:

**A.C.S.** — реактивы максимальной чистоты, удовлетворяющие требованиям или превышающие требования по чистоте, установленные [Американским химическим обществом](#) (American Chemical Society, ACS).

**Reagent** (Препарат реактивной чистоты) — реагенты высокой чистоты, как правило, соответствующие по квалификации реактивам «A.C.S.»; пригодны для использования в большинстве лабораторных и аналитических экспериментов.

**U.S.P.** — реактивы, удовлетворяющие требованиям или превышающие требования по чистоте, установленные [Фармакопеей](#) США ([United States Pharmacopeia](#), USP).

**N.F.** — реактивы, удовлетворяющие требованиям или превышающие требования по чистоте, приведённые в Американском национальном формуляре ([National Formulary](#), NF).

**Lab** (Лабораторный) — реактивы относительно высокой чистоты, для которых неизвестно точное содержание примесей. Пригодны для [учебных целей](#), но не могут быть использованы в [пищевой отрасли](#), [медицине](#) и при [производстве лекарств](#).

**Purified** (Очищенный), также обозначается как «Pure» (Чистый) или «Practical grade» (Практический) — реактивы хорошего качества, для которых отсутствуют требования официальных стандартов. Пригодны для учебных целей, но не могут быть использованы в пищевой отрасли, медицине и при производстве лекарств.

**Technical** (Технический) — реактивы хорошего качества, предназначенные для продажи и использования в [промышленности](#). Не могут применяться в пищевой отрасли, медицине и при производстве лекарств.

# Роль уровня чистоты в потребительских свойствах веществ

В основе контроля чистоты веществ по их свойствам лежит закон постоянства свойств (Пруст, 1806 г.): свойства чистого вещества не зависят от его происхождения и предыдущей обработки. Закон этот строго соблюдается только для газов и жидкостей, тогда как у твердых веществ может иметь место изменение некоторых свойств в зависимости от обработки. Поэтому применительно к твердым веществам законом постоянства свойств приходится пользоваться с известной осторожностью.

При установлении констант веществ приходится считаться с двумя основными источниками ошибок. Один из них можно условно назвать химическим, другой — физическим. Первый обусловлен недостаточной предварительной очисткой исследуемого образца, второй — неостаточным совершенством методики самого определения константы.

Ярким примером ошибки по первой причине могут служить результаты установления точки плавления урана. До 1930 г. для этого элемента (неопределенной степени чистоты) разными авторами указывались точки плавления от 1600 до 1850 °С. В 1930 году для урана с чистотой 99,9 % было найдено значение  $1689 \pm 3$  °С. Вопрос казался, таким образом, окончательно разрешенным. Между тем точка плавления урана, тщательно очищенного (в связи с работами по атомной энергии), оказалась равной 1133 °С ( $\pm 2^\circ$ ). Следовательно, наличие лишь 0,1 % примесей вызвало в данном случае ошибку при определении точки плавления более чем на 500 град. Хотя столь резкое влияние примесей обычно не наблюдается, однако возможность существенных неточностей при установлении констант недостаточно очищенных веществ необходимо учитывать всегда.

Еще в начале 20-ого века английский химик Бейкер обнаружил поразительное явление: различные жидкости после очень длительного обезвоживания (в продолжение 8—9 лет) показали резкое повышение температуры кипения. У бензола она повысилась на  $26^{\circ}$ , у четыреххлористого углерода — на  $34^{\circ}$ , у брома — на  $55^{\circ}$ , у этилового спирта — на  $60^{\circ}$ , у ртути — на  $62^{\circ}$ . Коренным образом изменяются и химические свойства обезвоженных веществ: окись углерода не горит больше в кислороде, водород перестает реагировать с хлором, смесь кислорода с водородом, которую за бурную реакцию соединения обычно называют гремучим газом, больше не взрывается. Все эти вещества после удаления следов воды теряют свою химическую активность.

Хром, тантал, молибден, цирконий, титан, вольфрам имели репутацию хрупких металлов, не поддающихся механической обработке. Лишь после того, как содержание примесей удалось снизить до стотысячной доли процента, они предстали в новом качестве — пластичными мягкими металлами. Хром, например, не уступает своей пластичностью ковкому железу. А 10 граммов тугоплавкого вольфрама, нагретого до  $500\text{—}700^{\circ}\text{C}$ , можно вытянуть в тонкую нить длиной четыре километра. Долгое время для хрома не была известна температура плавления — в зависимости от чистоты она изменялась от  $1513^{\circ}$  до  $1920^{\circ}\text{C}$ . Хром высокой чистоты плавится при  $1890^{\circ}\text{C}$ , но и это значение нельзя считать окончательным.

# Требования к материалам в технологии ОСЧ

Значительно возрастают трудности при работе с продуктами особой чистоты, содержащими примеси порядка  $10^{-5}$  % и ниже. Выработка такой продукции требует специально оборудованных помещений с тщательно профильтрованным воздухом, полного отсутствия металлических предметов, использования посуды из пластмасс особых типов.

Причины создания изолированных по газовой среде помещений:

- в воздухе городов содержится:

Содержание, г/м <sup>3</sup>			
CO <sub>2</sub>	0,4-0,6	H <sub>2</sub> S	$1 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub> O	$8 \cdot 10^{-4}$	NH <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>4</sub>	$9 \cdot 10^{-4}$	CH <sub>2</sub> O	$2 \cdot 10^{-5}$
CO	$1 \cdot 10^{-4}$	NO <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{-6}$
SO <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-5}$	Cl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-6}$

- В Петербурге в год выпадает  $290 \text{ т/км}^2$  пыли. Химический состав частиц пыли (средний):

Содержание, г/м <sup>3</sup>			
Fe	$3 \cdot 10^{-6}$	Ti	$2 \cdot 10^{-7}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4 \cdot 10^{-5}$	Sn	$2 \cdot 10^{-8}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1 \cdot 10^{-5}$	As	$1 \cdot 10^{-8}$
Pb	$2 \cdot 10^{-5}$	Si	$1 \cdot 10^{-5}$
F	$2 \cdot 10^{-7}$	Ca	$1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	Al	$2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	Mg	$4 \cdot 10^{-6}$

Применение дистиллированной воды (даже дважды или трижды перегнанной) абсолютно недопустимо - можно применять лишь воду, прошедшую дополнительную очистку с помощью ионитов.

Строжайшие меры принимаются также для устранения возможности попадания каких-либо загрязнений с рук или одежды работающих. Для этой цели, в частности, используется лавсановая спецодежда (не дающая ворсинок), особые туфли и резиновые перчатки.

При работе с реактивами надо всегда помнить, что снижение содержания примесей даже на один порядок приводит к очень резкому возрастанию (в геометрической прогрессии) цены реактива. Поэтому не следует использовать для малоответственных работ препараты высокой чистоты.

При использовании пластмасс в качестве конструкционных материалов надо специально анализировать диффузию примесей из окружающей среды через мельчайшие каналы, возникающие из-за технологических дефектов при производстве пластмасс.

Правильный выбор конструкционного материала для заданной технологической операции без снижения качества обрабатываемого продукта — одна из наиболее сложных проблем. При этом следует иметь в виду, что встречающаяся в некоторых справочниках качественная оценка химической стойкости материалов («устойчив», «вполне стоек») еще не определяет его возможности к применению в технологии получения особо чистых веществ. Термину «вполне стоек» отвечает потеря веса материалом  $0.1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ . Это значит, что в рабочем растворе, находящемся в реакторе емкостью около 100 л и изготовленного из материала с такой химической стойкостью, появляется после 1 часа работы 0.1—0,01% инородной примеси. Напомним, что в особо чистых веществах содержание микропримесей не должно превышать  $10^{-5} \%$ . Отсюда следует, что в технологии получения особо чистых веществ можно использовать только такие материалы, скорость коррозии которых меньше  $1 \cdot 10^{-5} \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ .

Металлы и сплавы имеют ограниченное применение в технологии получения особо чистых веществ ввиду их относительно высокой скорости коррозии во многих жидких и газообразных средах. Скорость коррозии обычно составляет для так называемых нержавеющих сталей 0.05-0.8 г/(м<sup>2</sup>/час) и только в единичных случаях снижается до 0.001 г/(м<sup>2</sup>/час). Например, при 30<sup>0</sup> С скорость коррозии нержавеющей стали марки Х17Н5Г9АВ в 15-98%-ной СН<sub>3</sub>СООН равна 0.0006 г/(м<sup>2</sup>/час).

При 20<sup>0</sup>С скорость коррозии монель-металла и магния в 48—70%-ной плавиковой кислоте меньше 0,002 г/(м<sup>2</sup>/час), но уже при 115<sup>0</sup>С скорость коррозии у монель-металла возрастает а той же среде до 0.43 г/(м<sup>2</sup>/час)..

Благородные металлы (золото, платина, палладий, иридий, родий и другие) считаются перспективными конструкционными материалами для изготовления аппаратов, работающих при высоких температурах (выше 250<sup>0</sup>С) в нейтральных средах, не содержащих свободного кислорода и окислителей.

В отдельных случаях благородные металлы обладают высокой химической стойкостью и в кислых средах. Так, платиновые и палладиевые дистилляционные и ректификационные аппараты широко используются для получения особо чистой плавиковой кислоты. Платина разрушается а сухом хлоре выше 260<sup>0</sup>С (скорость коррозии 0.6 г/(м<sup>2</sup>/час)), во фторе при 480—560<sup>0</sup>С (скорость коррозии 75 г/(м<sup>2</sup>/час), в олеуме при 400<sup>0</sup>С (скорость коррозии 583 г/(м<sup>2</sup>/час), в 96%-ной серной кислоте выше 200<sup>0</sup>С в присутствии кислорода, ННО<sub>3</sub>, мышьяка и других примесей; в фосфорной кислоте выше 100<sup>0</sup>С; в 36%-ной соляной кислоте выше 100<sup>0</sup> С, особенно а присутствии кислорода, шестивалентного хрома, хлорного железа и других примесей. Палладий подвергается коррозия в азотной, фосфорной и соляной кислотах .

Таким образом, ассортимент конструкционных материалов, который можно использовать в технологии получения особо чистых неорганических веществ, крайне ограничен: некоторые благородные металлы, фторуглеродные полимеры, полипропилен, углеграфитовые материалы и кварцевое стекло. Для высокотемпературных процессов выбор материалов еще более сужается. Скорость коррозии всех материалов резко увеличивается с температурой процесса, и поэтому важное значение приобретают низкотемпературные методы получения особо чистых веществ.

Очистка вещества в реальных условиях. В реальных условиях рассмотренный выше процесс очистки вещества сильно осложняется вследствие диффузии микропримесей из материала аппаратуры и окружающей среды (воздуха, различных газов и т. д.).

Рассмотрим наиболее простой случай, когда микропримесь, диффундирующая в рабочий раствор, поступает с одинаковой скоростью во все разделительные элементы колонны в течение всего процесса очистки вещества (например, в результате равномерного растворения стенок колонны или постоянного во времени контакта жидких фаз с воздушной средой). При этом предполагается, что микропримесь идеально распределяется в жидкой фазе, т. е. скорость перехода микропримеси в рабочий раствор [в моль/(л · сек)] определяется реакцией нулевого порядка:  $k = dc/d\tau$ . Большинство известных случаев реакций нулевого порядка представляет собой гетерогенные процессы, происходящие на поверхности, к которым, в частности, относятся отдельные случаи коррозии (деструкции) полимерных материалов. К этой категории процессов загрязнения рабочих растворов, видимо, принадлежит и переход микропримесей из кварцевого тигля в расплав кремния

Скорость, с которой микропримесь переходит в расплав, определяется соотношением

$$dc/d\tau = \frac{vc'}{G} = \text{const}$$

где  $v$  — скорость растворения кварцевого тигля в расплаве;  $c'$  — концентрация данной микропримеси в кварцевом тигле;  $G$  — общий вес расплавленного кремния в тигле [88].

Наличие постоянного источника загрязнений и независимость скорости перехода данной микропримеси из этого источника в рабочий раствор от ее концентрации в последнем дают нам возможность преобразовать уравнение вида  $dc/d\tau = -ac$  в  $dc/d\tau = b - ac$ .<sup>\*</sup> Постоянная величина  $b$  — коэффициент загрязнения — характеризует степень загрязнения очищаемого вещества микропримесью из постороннего источника (материал аппаратуры, воздух, дополнительные реагенты) [76, 78, 79], а  $ac$  — полноту удаления микропримеси в данном процессе очистки вещества.

Величина  $b$  может быть рассчитана из этого уравнения, если определено  $a$  и  $c_n$  для одного значения  $n$ . Анализ приведенного выше уравнения показывает, что функция  $c_n$  не имеет экстремальных точек, а стремится к некоторому предельному значению:  $\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = b/a$ . При  $a \approx 1$ , исходя из соотношения  $-a = 0,5 \ln K$ , получим  $\ln K \approx -2$  или  $K = 0,132$ . Таким образом, начиная с величины термодинамического коэффициента разделения, равной 0,13, предел очистки вещества определяется практически величиной коэффициента загрязнения. Поэтому повышение эффективности методов очистки веществ невозможно без тщательной изоляции рабочих и продукционных растворов от внешних источников загрязнений. Только при создании «химически стерильной» воздушной зоны и использовании конструкционных материалов со скоростью коррозии не выше  $1 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  можно добиться небольшой величины коэффициента загрязнения.

## 1. Методы очистки веществ.

Если не принимать во внимание влияния стенок аппаратов (реакторов), то все методы глубокой очистки вещества можно грубо разделить на два класса:

- Методы очистки, осуществляемые с использованием гомогенных систем, помещённых в поле сил (электрическое, гравитационное, магнитное и пр.). В этом случае очистка идёт за счёт процессов диффузии, электрофореза, газовое или жидкостное центрифугирование, термодиффузии.
- Методы очистки с применением гетерогенных систем (ректификация, экстракция, простая и зонная кристаллизация и т.д.).

В гомогенной системе (основное вещество - микропримеси) удаление микропримесей осуществляется в результате создания градиента концентрации между двумя её областями при воздействии на систему не только температурного, но и электрического, адсорбционного, гравитационного или магнитного поля. В этом случае минимально необходимая работа для полного удаления из 1 моля предельно разбавленного раствора какого-либо микрокомпонента в общем виде равна:

$$A = -T\Delta\bar{S}_2 + \sum \Psi de + \sum \sigma dF + \sum m_2 gh_2 dN_2$$

где  $\Psi$ -разность потенциалов,  $de$ -изменение количества положительных зарядов,  $\sigma$ -поверхностное натяжение, изменяющее величину поверхности  $dF$ , ограничивающую систему,  $h_2$ -высота подъёма  $dN_2$  числа молекул с массой  $m_2$ ,  $g$ -ускорение силы тяжести.

Методы очистки с применением гетерогенных систем нашли более широкое применение, так как появление поверхности раздела фаз облегчает не только процесс дифференциации примеси между различными частями общего объёма системы, но и отделение обогащённой примесями части фазового пространства. Многократное повторение процесса представляет собой сущность современных многоступенчатых колонных процессов очистки. В гетерогенных процессах распределение примеси между фазами происходит в результате перехода части микропримеси через поверхность раздела фаз либо путём простого физического перераспределения, либо путём гетерогенной химической реакции на поверхности раздела.

При равновесии химические потенциалы микропримеси  $\mu_2$  во всех фазах гетерогенной системы равны.

Коэффициент распределения микропримеси  $\alpha$  между двумя фазами при  $P, T = \text{const}$  определяется разностью изменения парциальных молярных энтропий в каждой из фаз:

$$\ln K = \ln \frac{x_2'}{x_2''} = \frac{1}{R} (\Delta \bar{S}_2'' - \Delta \bar{S}_2')$$

Таким образом обеднение данной фазы предельно разбавленного раствора микропримесью будет наблюдаться лишь в том случае, когда изменение парциальной мольной энтропии микропримеси в этой фазе по абсолютной величине больше, чем изменение энтропии микропримеси в сосуществующей фазе.

**То-есть, одна из фаз обязательно должна обладать большей возможностью для хаотического неупорядоченного распределения микропримеси.**

На этом основан закон Хлопина о распределения микрокомпонента между твёрдой и жидкой фазами; открытый в 1924: если два вещества изоморфны и концентрация одного из них в рассматриваемой системе мала, то распределение микрокомпонента между кристаллической фазой и раствором при постоянных температуре и давлении характеризуется постоянной величиной и не зависит от количественного соотношения фаз.

В гомогенных и гетерогенных системах, находящихся во внешнем силовом поле с потенциалом  $E$  распределение микропримеси между отдельными частями или фазами системы при  $P, T = \text{const}$  определяется выражением:

$$\ln K = \ln \frac{x_2'}{x_2''} = \frac{1}{R} (\Delta \bar{S}_2'' - \Delta \bar{S}_2') + \Delta E_2$$

Использование внешнего силового поля приводит к тому, что затрата энергии на процесс очистки предельно разбавленных растворов зависит не от концентрации примеси, а от её физико-химических свойств (массы молекулы, заряда ионов и т.д.).

# Виды примесей, формы их нахождения в твердой фазе.

Способы распределения элементов примеси в основном веществе весьма разнообразны:

- В газах - в виде нейтральной молекулы или аэрозоля, частицы которого стабилизированы адсорбированными молекулами среды и несут определённый заряд.
- В жидких растворах примесь существует в виде простых или комплексных ионов, коллоидных частиц, нейтральных единичных либо агрегатированных молекул.
- В твёрдых растворах состояние примеси ещё более разнообразно: либо во включениях маточного раствора, либо адорбированы на поверхности кристалла, либо находится в узлах и междуузлиях кристаллической решётки.

Наряду с химическими примесями в кристаллах (особенно полупроводников) огромную роль играют «физические» примеси: структурные дефекты кристаллической решётки (атомы в чужих узла и междуузлиях, вакансии, дислокации, границы зёрен и блоков).

Все используемые в настоящее время методы глубокой очистки веществ по природе эффекта, лежащего в их основе, разделяются на три группы: химические, физико-химические и физические методы. В таблице приведен перечень основных методов разделения смесей, а также и механизм разделительного эффекта, на котором основан данный метод.

№	Группа сепарационных методов или индивидуальный метод.	Механизм разделения
1	Химические	Различие в константе равновесия или константе скорости реакции.
2	Сублимационные	Различие в составе равновесных кристаллов и пара.
3	Дистилляционные	Различие в составе жидкости и пара.
4	Кристаллизационные	Различие в составе равновесных кристаллов и расплава (раствора).
5	Экстракционные	Различие в растворимости в 2-х несмешивающихся жидких фазах.

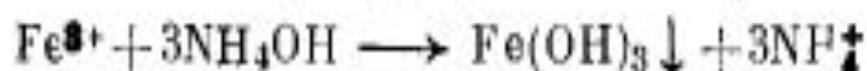
6	Адсорбционные	Различие в способности адсорбироваться на твердой поверхности.
7	Ионообменные	Различие концентрации примеси в растворе и на сорбенте, обладающем ионообменными свойствами.
8	Электрохимические	Различие чисел переноса ионов в электрическом поле. Различие в
9	Диффузионные	Различие в скорости трансмембранного переноса.
10	Термодиффузионные	Разделение в температурном поле.
11	Магнитная сепарация	Различие в поведении осаждения в магнитном поле частиц с различным отношением заряда массе.
12	Центрифугирование	Различие в скорости осаждения в гравитационном поле.
13	Конденсационные	Различие в переходе в более конденсированное состояние.
14	Фильтрация и ультрафильтрация	Различие в физических размерах.

## **Химические методы очистки веществ.**

Следует иметь в виду, что при производстве чистых веществ, как правило, очень легко удастся снизить содержание примесей с 0,1-1% до сотых долей процента. Дальнейшая очистка является значительно более сложной и трудоемкой задачей. Снижение на один порядок содержания той или иной примеси, начиная с  $10^{-3}\%$ , требует применения специальных методов очистки. При разработке таких методов возникает «проблема стенки»: проблема загрязнения конструкционными материалами реактора и трубопроводов.

## Химическое осаждение

Одним из простейших методов разделения веществ, в частности очистки реактивов, является перевод примеси (или основного вещества) в осадок. Это может быть достигнуто, если при действии подходящего реагента удаляемый компонент смеси образует малорастворимое соединение, например, выделение примеси  $Fe^{3+}$  в  $NH_4Cl$  при действии  $NH_4OH$ :



Значительно чаще приходится иметь дело с такими комбинациями ионов, каждый из которых может реагировать с реактивом — осадителем, давая малорастворимые вещества. В этом случае необходимо использовать различие в произведениях растворимости (ПР), создавая условия, в которых электролиты, имеющие наибольшую растворимость (наибольшее значение ПР), остаются в растворе. Так, для отделения примеси  $Ba^{2+}$  в солях  $Sr^{2+}$  достаточно добавить к раствору очищаемой соли небольшое количество  $H_2SO_4$ . Если учесть, что  $ПР_{BaSO_4} = 0,87 \cdot 10^{-10}$ , а  $ПР_{SrSO_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$ , то ясно, что менее растворимый  $BaSO_4$  будет выпадать в первую очередь и только после почти полного его выделения оставшаяся  $H_2SO_4$  осадит некоторое количество  $Sr^{2+}$  в виде  $SrSO_4$ .

Часто для выделения примесей в виде осадков используют твердые фазы. Например, для удаления примеси  $Fe^{3+}$  в  $ZnSO_4$  осаждают щелочью в небольшой части раствора смесь  $Zn(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$ , отмывают осадок водой и вносят его в очищаемый раствор. Растворимости  $Zn(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$  резко отличаются ( $ПР_{Zn(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$ ,  $ПР_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$ ), поэтому более растворимый осадок  $Zn(OH)_2$  будет осаждать из раствора  $Fe^{3+}$  в виде  $Fe(OH)_3$ :

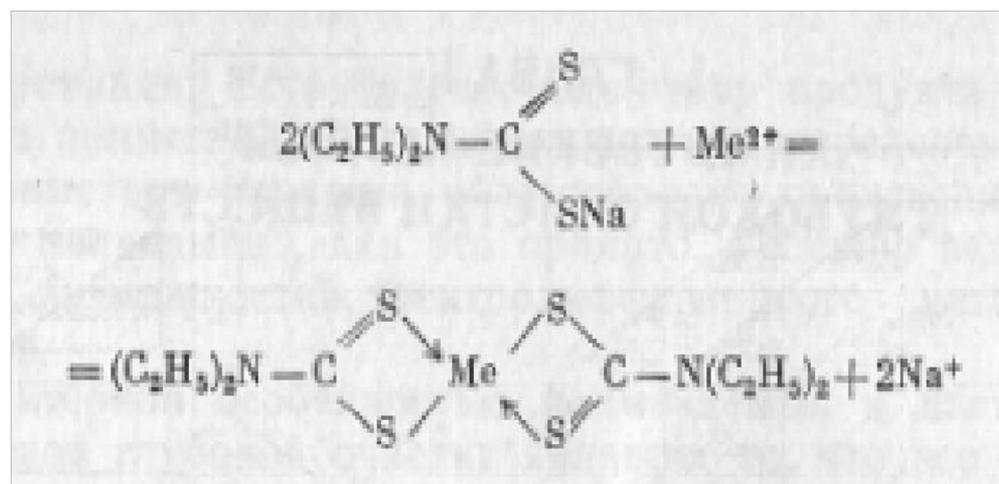


Процесс идет практически до конца, что следует из значения константы равновесия\*:

$$K = \frac{ПР_{Zn(OH)_2}^3}{ПР_{Fe(OH)_3}^2} = \frac{(7,1 \cdot 10^{-18})^3}{(3,2 \cdot 10^{-38})^2} = 3,5 \cdot 10^{22}$$

Большое значение имеют также методы разделения двух веществ, основанные на осаждении одного из них при одновременном связывании второго в устойчивый растворимый комплекс\*\*.

Хорошо зарекомендовали себя методы связывания примесей специально подобранными реагентами в такие химические соединения, которые сравнительно легко тем или иным способом (фильтрование, центрифугирование, отгонка и г. д.) отделяются от основного вещества. Так, действуя на водные растворы хлоридов и сульфатов некоторых щелочных и щелочноземельных элементов диэтилдитиокарбаминатом натрия (метод избирательного комплексообразования), можно перевести содержащиеся в этих солях примеси железа, кобальта, меди и некоторых других переходных металлов в малорастворимые соединения типа хелатов по схеме:



Эти соединения выпадают в осадок и могут быть отфильтрованы. Данным методом удается понизить содержание железа в указанных солях до  $10^{-5}$ , меди—до  $10^{-6}$  % и т. д. Другими весьма эффективными химическими методами глубокой очистки веществ являются методы избирательного окисления или восстановления по отношению к очищаемому веществу или примесям. В качестве окислителя используется кислород, галогены, в особенности хлор (метод избирательного хлорирования). При использовании кислорода обычно стремятся с его помощью химически связать и удалить примеси, находящиеся в очищаемом веществе. Но иногда лучшая очистка достигается переводом в оксид основного элемента с последующим его восстановлением. При использовании же в качестве окислителя галогена почти всегда преследуется цель перевода в галогенид основного элемента. Полученный галогенид подвергается восстановлению водородом или термораспаду. В результате протекания соответствующих химических реакций происходит значительное снижение содержания примесей в очищаемом веществе. Для увеличения степени чистоты получаемого материала промежуточное соединение — галогенид и выделяемый из него элемент подвергают дополнительной очистке.

На практике в качестве промежуточных соединений в рассматриваемом галогенидном методе используют летучие галогениды, под которыми условно подразумевают галогениды, имеющие давление насыщенного пара при 500 К более  $10^3$  Па, и для которых разработаны достаточно эффективные методы очистки.

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

Элементы периодической системы, имеющие летучие галогениды.

Ряд элементов может быть подвергнут глубокой очистке по следующей схеме: перевод в гидрид — очистка гидрида — термическое разложение гидрида на элемент и водород. Применимость этой схемы в основном определяется тем, обладает ли нужными свойствами гидрид данного элемента. Поэтому такой метод очистки следует назвать гидридным методом получения элементов особой чистоты.

Для осуществления этого метода необходимо, чтобы интересующий гидрид можно было переводить в жидкое или газообразное состояние без разложения. В противном случае его очистка становится затруднительной. Ввиду этого твердые солеобразные гидриды для указанной цели не пригодны, так как они за исключением  $\text{LiH}$  разлагаются при температурах ниже температуры их плавления. В то же время гидрид должен иметь не очень высокую температуру разложения, чтобы равновесие реакции  $\text{Э}_n\text{H}_m = n\text{Э} + m/2\text{H}_2$ , (где Э — гидридообразующий элемент) было смещено вправо вследствие низкой упругости пара элемента при температуре разложения.

Для очистки можно использовать гидриды элементов В, С, Si, Ge, Sn, Р, As, Sb, S, Se, Те. Для гидридного метода характерна высокая селективность, что обуславливает большую глубину очистки уже в стадии синтеза гидрида. Но, с другой стороны, гидриды — термически неустойчивые соединения, легко распадающиеся на элемент и водород; в особенности это характерно для гидридов В, Sn, Sb, Те. Тепловой эффект реакций распада может быть достаточно большим. Выделяющаяся теплота повышает температуру системы, что приведет к увеличению скорости реакции термораспада гидрида. Распад всех гидридов, за исключением сероводорода, селеноводорода и теллуридов, протекает с увеличением количества молей газообразных веществ. Отсюда следует, что термораспад гидридов может иметь взрывной характер. Необходимо отметить также высокую токсичность гидридов. Все это создает определенные трудности в использовании гидридного метода получения элементов особой чистоты, вследствие чего в промышленном масштабе он находит ограниченное применение.

В последнее время все большее значение приобретает метод получения высокочистых металлов, диэлектрических и полупроводниковых материалов через металлоорганические соединения (МОС). Этот метод по своей структуре адекватен гидридному поскольку он осуществляется по аналогичной схеме: синтез МОС—очистка МОС — термораспад МОС. Как и в гидридном методе, селективность синтеза МОС позволяет уже при протекании первой стадии процесса достигнуть весьма существенной очистки металла от сопутствующих примесей. Синтезированные металлоорганические соединения, как правило, содержат лишь примеси углеводородов и других МО того же металла, но не содержат заметных количеств примеси других металлов. Более полное удаление последних осуществляется в двух других стадиях. Термораспад МОС протекает при достаточно низких температурах, что является преимуществом рассматриваемого метода по сравнению с галогенидным методом, поскольку при этом снижается вероятность загрязнения получаемого металла материалом аппаратуры.

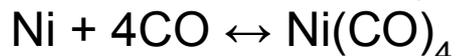
В практике получения высокочистых металлов в виде порошков, пленок и покрытии применяют и так называемый карбонильный метод, в котором в качестве связывающего реагента используется оксид углерода. Образующееся соединение — карбонил подвергается термораспаду. Метод по существу является двухстадийным, так как специальной очистке синтезируемый карбонил обычно не подвергают ввиду его достаточно высокой чистоты, обусловленной специфичностью протекающей химической реакции. Однако получаемый карбонил может быть загрязнен образующимися при протекании реакции примесями карбониллов других металлов, близких по свойствам к очищаемому и содержащихся в нем. В результате получаемое вещество будет загрязняться примесями этих металлов, хотя последующая стадия термораспада карбонила сама по себе является селективной. Термораспад карбониллов в целом протекает при более высоких температурах, чем термораспад гидридов и МОС, и возможность загрязнения материалом аппаратуры здесь больше. Тем не менее карбонильный метод с успехом используется при получении целого ряда чистых металлов, таких, как Fe, Co, Ni, Os, Mn, Re, Cr, Mo, W, там, где другие методы оказываются или неприемлемыми или осуществление которых связано с большими трудностями.

## Очистка с помощью газотранспортных реакций

Этот метод широко используется для получения особо чистых веществ для полупроводниковой техники и радиоэлектроники. Принцип его состоит в том, что очищаемое твердое или жидкое вещество А, взаимодействуя по обратимой реакции с газообразным веществом В, образует газообразный продукт С, переносимый (транспортируемый) в другую часть системы, где вследствие изменения условия происходит его разложение с выделением чистого вещества А:



Классическим примером транспортной реакции является очистка металлического никеля через его карбонил (метод Монда). Порошок никеля обрабатывают при 45—50 °С оксидом углерода:

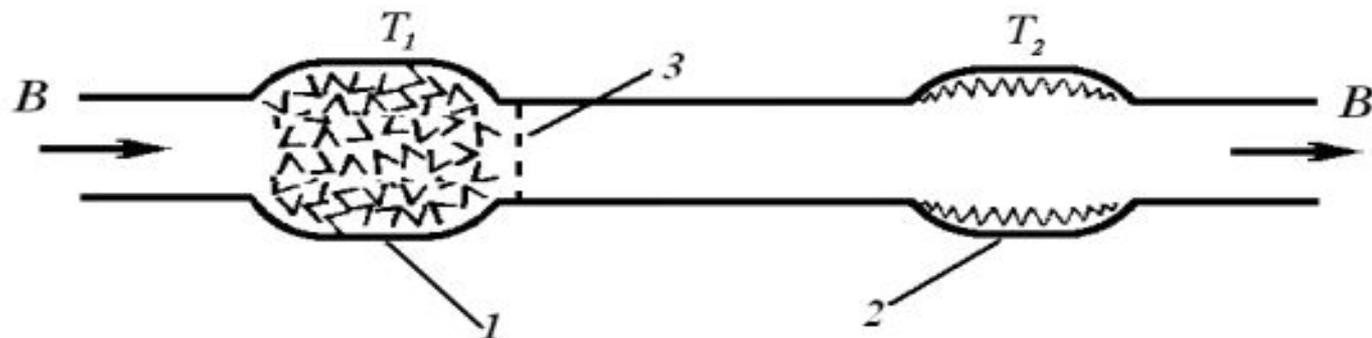


Газообразный  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , поступает в другую часть реакционного аппарата, где при 180—200 °С разлагается, давая чистый никель, а CO снова направляют в процесс.

Метод транспортных реакции применяется для получения различных чистых веществ как простых, так и сложных. В качестве транспортирующего агента часто используют галогены, галогеноводороды, водяной пар, кислород, водород и др. Например, при получении особо чистых

**Si, Co, Fe, Cr, Si, Ti, Hf, Th, V, Sb, Ta и U** применяют иод.

Принципиальная схема установки для осуществления ХТР должна включать в себя следующие части: зону прямой реакции, зону обратной реакции и фильтр, который устанавливается на выходе из первой зоны для предотвращения уноса твердых (жидких) частиц вещества А потоком газа-реагента.



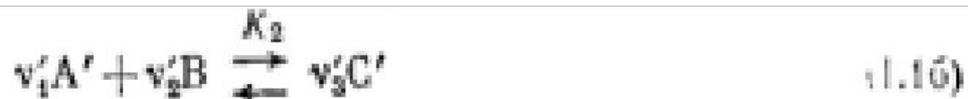
Принципиальная схема установки для химического транспорта вещества методом потока газа-реагента при градиенте температуры. 1 – зона прямой реакции (I), 2 – зона обратной реакции (II), 3 – фильтр. Направление переноса вещества определяется тепловым эффектом реакции. Если реакция вещества А с В – экзотермическая, то, в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сдвигается влево и перенос вещества происходит из холодной зоны в горячую. Если же эта реакция эндотермическая, то исходное вещество необходимо помещать в зону с более высокой температурой, так как перенос вещества будет происходить из горячей зоны в холодную.

# Оценка предельных возможностей метода очистки.

Пусть протекает обратимая реакция:



и параллельная ей реакция:



в которых  $A$  — основное вещество;  $A'$  — примесь;  $B$  — химический реагент;  $C$  и  $C'$  — продукты реакции;  $v_1, v_2, v_1', \dots$  — стехиометрические коэффициенты;  $K_1, K_2$  — константы равновесия.

Как видно из выражений (1.1a) и (1.1б), очищаемое вещество  $A$  будет связываться с веществом  $C$ , а образующееся соединение  $C'$  будет заключать в себе исходную примесь  $A'$ . Поэтому в дальнейшем под содержанием примеси в продуктах подразумевается молярная доля вещества  $C'$  в продуктах реакций (1.1a) и (1.1б).

Дробь, в числителе которой находится относительная концентрация примеси в продуктах реакции, а в знаменателе — относительная концентрация примеси в равновесном с продуктами реакции исходном веществе, называется коэффициентом разделения:

$$\alpha = \frac{x^*}{1-x^*} : \frac{x}{1-x} \quad (1.2)$$

где  $x^*$  — молярная (атомная) доля примеси в продуктах реакции;  $x$  — молярная (атомная) доля примеси в равновесном с продуктами реакции исходном веществе. Коэффициент разделения характеризует эффективность разделения с помощью данной химической реакции. Чем больше  $\alpha$  отличается от единицы, тем выше эффективность разделения. Если  $\alpha = 1$  то разделение отсутствует. Когда концентрация примеси в продуктах реакции ниже, чем в исходном веществе (примесь концентрируется в остающемся веществе), то за величину  $\alpha$  принимают обратное ей значение, для того чтобы коэффициент разделения всегда выражался числом больше единицы. Таким образом, коэффициент разделения для реакций (1.1a) и (1.1б) равен:

$$\alpha = \frac{c_C c_A}{c_{C'} c_{A'}}$$

Для оценки порядка величины коэффициента разделения рассмотрим случай, когда стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций (1.1a) и (1.16) равны единице. Уравнение для коэффициента разделения при этом будет иметь вид:

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} .$$

Константа равновесия химической реакции может быть рассчитана с помощью известного уравнения изотермы химической реакции:

$$\ln K = - \frac{\Delta G_T^0}{RT} ,$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменениями энтальпии и энтропии реакционной системы следующим соотношением:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 .$$

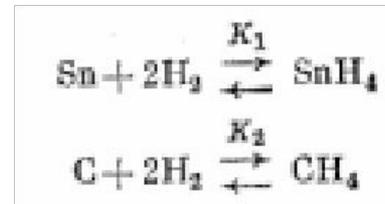
Отсюда:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H_{T(2)}^0 - \Delta H_{T(1)}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{T(2)}^0 - \Delta S_{T(1)}^0}{R}$$

После некоторых упрощений и подстановок получим:

$$\ln \alpha \simeq -\frac{\Delta H_{298(2)}^{\circ} - \Delta H_{298(1)}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{298(2)}^{\circ} - \Delta S_{298(1)}^{\circ}}{R}$$

Рассмотрим эффективность очистки олова от углерода:



После подстановки значений энтальпий и энтропий реагентов в уравнение получим:

$$\begin{array}{ll} \text{при } T = 298 \text{ K} & \alpha \simeq 10^{29}; \\ \text{при } T = 400 \text{ K} & \alpha \simeq 10^{23}; \\ \text{при } T = 1000 \text{ K} & \alpha \simeq 10^{10}. \end{array}$$

что демонстрирует эффективность данного способа очистки.

Из приведенной предельной оценки значения  $\alpha$  следует, что с помощью химических реакций содержание примеси в очищаемом веществе в принципе можно снизить до ничтожно малой величины. Разумеется, в каждом конкретном случае нужно подбирать соответствующие температурные условия, при которых скорость интересующих реакций была бы достаточно высока для достижения в системе равновесия.

## Общая характеристика физико-химических методов очистки

Однократный эффект разделения в физико-химических процессах, как правило, существенно ниже, чем для химических процессов. Это объясняется тем, что силы разнообразных энергетических взаимодействий, являющимися причиной протекания определенных процессов, которые принято относить к физико-химическим, существенно ниже химических. Тем не менее, для физико-химических процессов относительно легко создать систему умножения однократного эффекта разделения без использования дополнительных химических реагентов. Наиболее распространенными физико-химическими методами, которые используются в технологии высокочистых веществ, являются дистилляционные и кристаллизационные методы. Адсорбционные методы – наиболее простые с точки зрения технологического оформления. Термодиффузия имеет высокий потенциал для глубокой очистки веществ.

# Дистилляция и ректификация

Очистка веществ дистилляцией основана на том, что при испарении смеси жидкостей пар получается обычно иного состава — происходит его обогащение легкокипящим компонентом смеси. Поэтому из многих смесей можно удалить легко кипящие примеси или, наоборот, перегнать основное вещество, оставив трудно кипящие примеси в перегонном аппарате. Часто приходится сталкиваться с системами, при перегонке которых все компоненты отгоняются в неизменном соотношении (азеотропные смеси). В этом случае разделения не происходит и очистка перегонкой невозможна. В качестве примеров азеотропных смесей можно привести водные растворы HCl (20,24% HCl) и этилового спирта (95,57% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Для получения чистых веществ (особенно при глубокой очистке) вместо простой дистилляции предпочитают использовать ректификацию, т. е. процесс, при котором происходят автоматическое сочетание процессов дистилляции и конденсации.

При ректификации потоки пара и жидкости, перемещаясь в противоположных направлениях (противотоком), многократно контактируют друг с другом в специальных аппаратах (ректификационных колоннах), причём часть выходящего из аппарата пара (или жидкости) возвращается обратно после конденсации (для пара) или испарения (для жидкости). Такое противоточное движение контактирующих потоков сопровождается процессами теплообмена и массообмена, которые на каждой стадии контакта протекают (в пределе) до состояния равновесия; при этом восходящие потоки пара непрерывно обогащаются более летучими компонентами, а стекающая жидкость — менее летучими. При затрате того же количества тепла, что и при дистилляции, ректификация позволяет достигнуть большего извлечения и обогащения по нужному компоненту или группе компонентов.

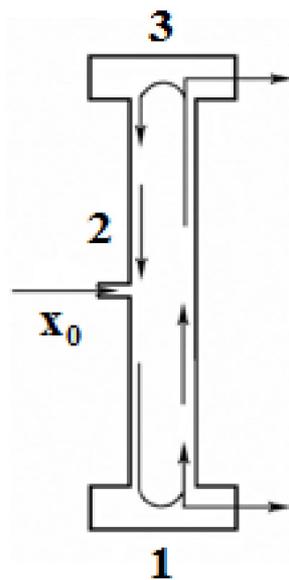
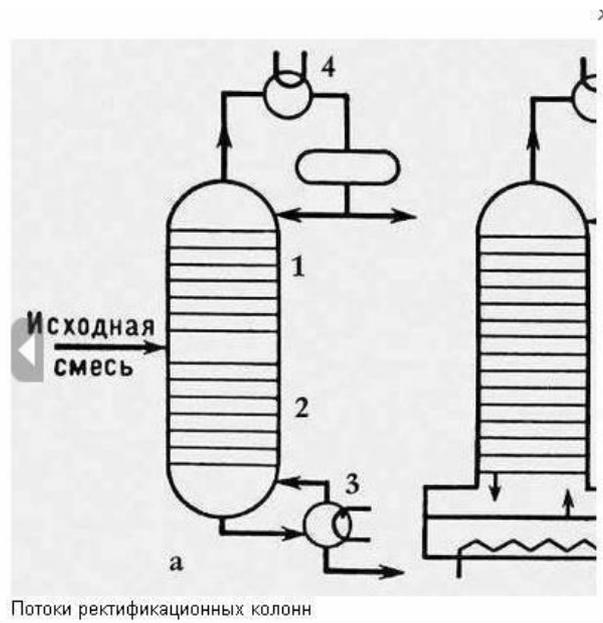
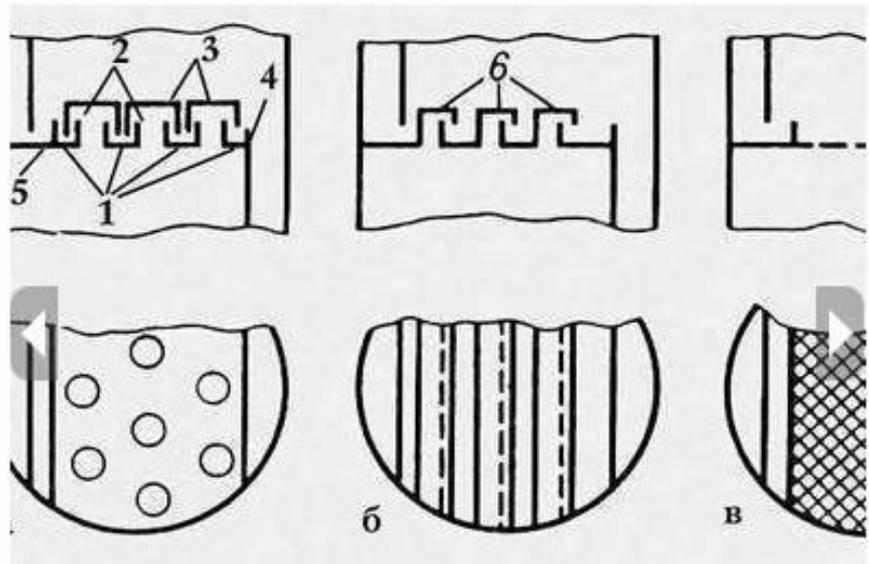
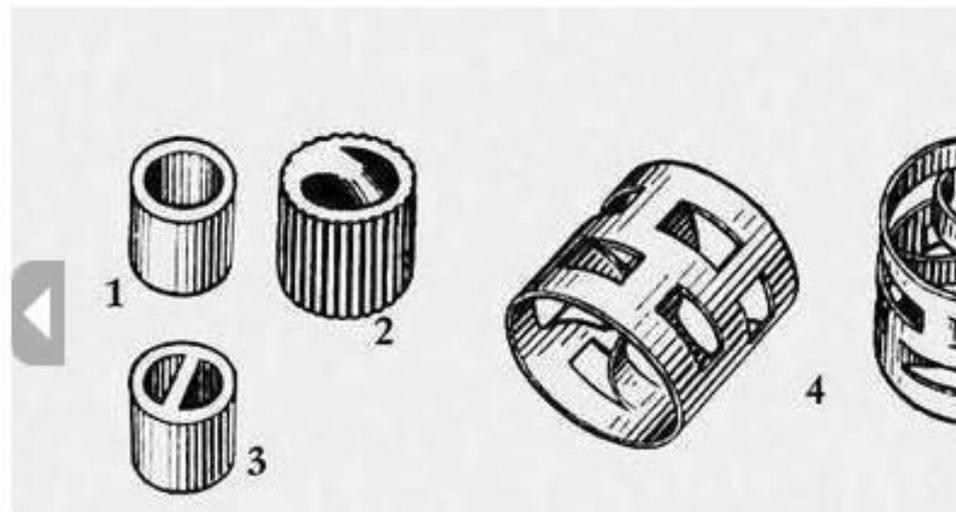


Схема  
ректификационной колонны  
непрерывного действия.  
1- куб (кипятильник); 2 -  
ректифицирующая часть; 3 –  
конденсатор;  $x_0$  – концентрация  
примеси в исходной смеси.

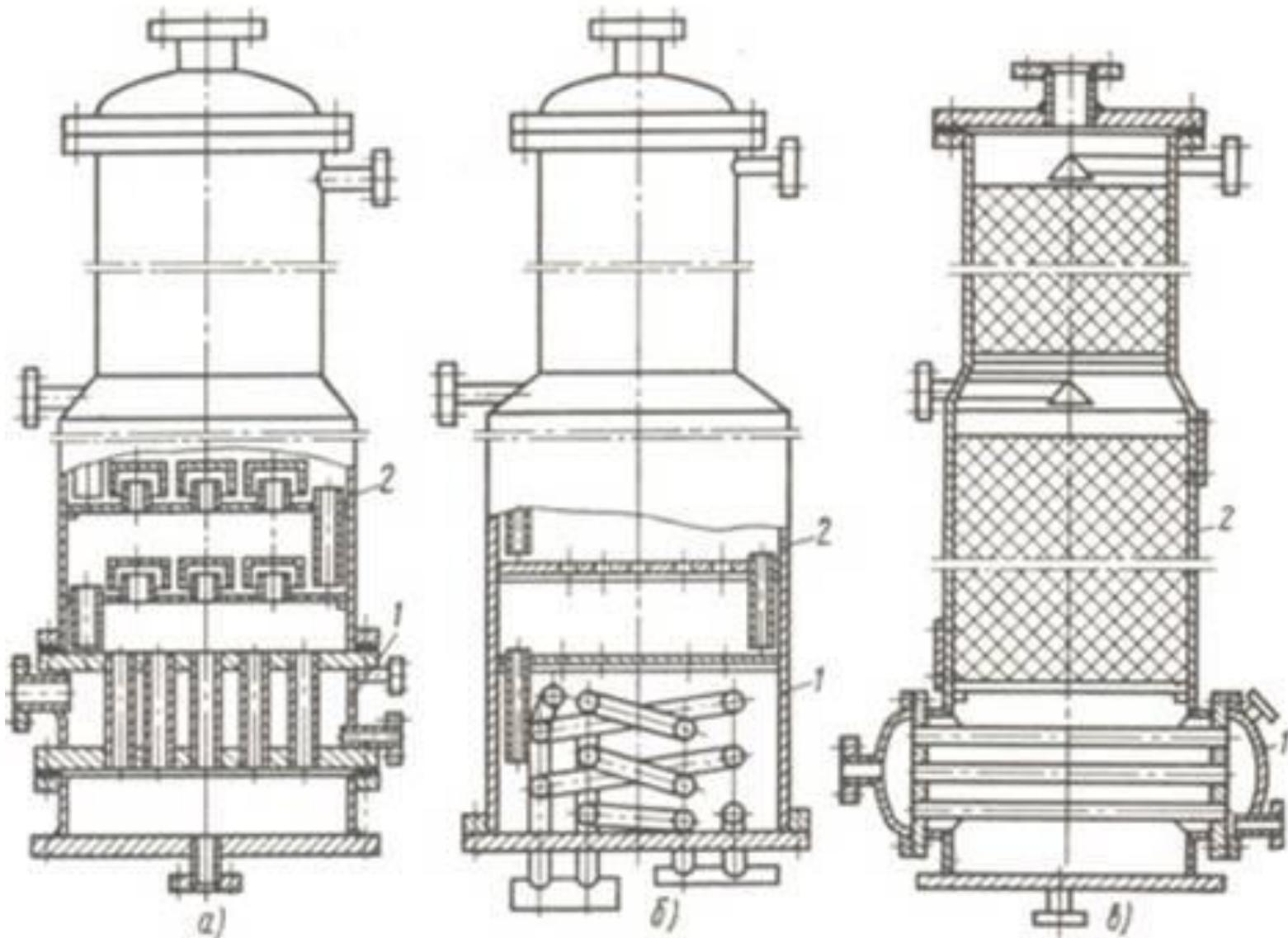
Полная колонна состоит из 2 секций — укрепляющей (1) и исчерпывающей (2). Исходная смесь (обычно при температуре кипения) подаётся в колонну, где смешивается с т. н. извлечённой жидкостью и стекает по контактным устройствам (тарелкам или насадке) исчерпывающей секции противотоком к поднимающемуся потоку пара. Достигнув низа колонны, жидкостный поток, обогащенный тяжелолетучими компонентами, подаётся в куб колонны (3). Здесь жидкость частично испаряется в результате нагрева подходящим теплоносителем, и пар снова поступает в исчерпывающую секцию. Выходящий из этой секции пар (т. н. отгонный) поступает в укрепляющую секцию. Пройдя её, обогащенный легко-летучими компонентами пар поступает в дефлегматор (4), где обычно полностью конденсируется подходящим хладагентом. Полученная жидкость делится на 2 потока: дистиллят и флегму. Дистиллят является продуктовым потоком, а флегма поступает на орошение укрепляющей секции, по контактным устройствам которой стекает. Часть жидкости выводится из куба колонны в виде т. н. кубового остатка (также продуктивный поток).



Тарелки с переливным устройством



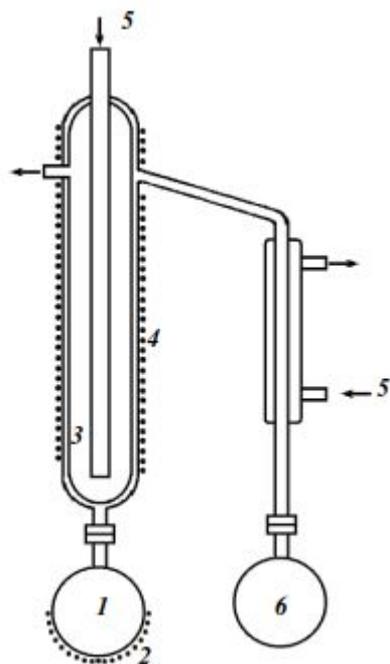
Насадки



Конструкции ректификационных колонн (а-тарельчатые, б-сетчатые, в-насадочные)

Не вдаваясь в теорию ректификации, укажем лишь, что в ректификационной колонне пар встречается с различными фракциями конденсата, при этом часть менее летучего компонента конденсируется из пара в жидкость, а часть более летучего компонента переходит из жидкости в пар. Проходя через множество полок ("тарелок") ректификационной колонны, пар успевает настолько обогатиться более летучим компонентом, что на выходе из колонны практически содержит только этот компонент (или азеотропную смесь). Степень разделения зависит от того, насколько пар обедняется примесью по сравнению с жидкой фазой. Расчет показывает, что в современных лабораторных ректификационных колоннах высотой 1—2 м можно осуществить очистку в  $10^5$  раз (и более), если даже содержание примеси в равновесном паре только на 10% меньше, чем в жидкости. Этим объясняется широкое использование дистилляции и ректификации в производстве чистых веществ. Ректификация используется для очистки не только жидких препаратов. Общеизвестно применение ректификации для разделения сжиженных газов (кислород, азот, инертные газы и т. д.). В последние годы с помощью ректификации стали очищать многие твердые вещества, сравнительно легко испаряющиеся. Удалось успешно очистить хлористый алюминий (от Fe), серу (от Se),  $\text{SiCl}_4$ , Zn, Cd,  $\text{SbCl}_3$ . Содержание примесей понижается до  $10^{-4}$  и даже до  $10^{-7}\%$ . Таким образом, ректификация может быть отнесена к чрезвычайно эффективным методам глубокой очистки. Особенно эффективно протекают процессы ректификационной очистки при низких температурах; при повышении температуры резко возрастает загрязнение очищаемого вещества материалом аппаратуры.

Дистилляционными методами очень трудно отделить частицы субмикронного размера. Эффективный метод очистки жидкостей от взвешенных частиц основан на использовании явления термофореза. Это явление обусловлено термофоретическими силами, действующими со стороны газообразной среды на находящееся в ней неравномерно нагретые тела в частности и взвешенные частицы. Термофоретические силы возникают вследствие того, что газовые молекулы у более нагретой стороны частицы сильнее бомбардируют ее, чем у менее нагретой стороны, и потому сообщают частице импульс в направлении убывания температуры.



**Принципиальная схема  
термодистилляционной колонны.**

- 1 - куб с исходной жидкостью;
- 2 – нагреватель;
- 3 – сосуд для создания температурного поля;
- 4 – электрический нагреватель;
- 5– охлаждающий агент;
- 6 – приемник дистиллята.

## Экстракция

Экстракционный метод разделения веществ применяют уже в течение многих десятилетий, особенно в аналитической химии, но только в последнее время он приобрел очень важное значение для получения чистых и сверхчистых веществ. Метод основан на извлечении одного из компонентов раствора с помощью несмешивающегося с раствором органического растворителя. Экстрагируемый компонент распределяется между раствором и слоем органического растворителя в отношении, зависящем от коэффициента распределения:

Достоинства экстракционного метода следующие:

- а) экстракцию можно проводить на чрезвычайно разбавленных растворах (при достаточно большом коэффициенте распределения);
- б) при экстрагировании не происходит соосаждения и экстрагируемое вещество может быть количественно выделено в чистом виде,
- в) метод позволяет разделять такие вещества, которые не удастся разделить иными методами, например, при очистке соли уранила от примесей Fe, В, Мо и др.

В большинстве случаев экстракции подвергаются соединения катионов с органическими реагентами (дитизоном, оксином и др.). В качестве органических растворителей часто используют диэтиловый эфир, хлороформ, амины и сложные эфиры, в частности трибутилфосфат.

## Ионный обмен и адсорбция

Ионный обмен также относится к числу эффективных методов разделения, используемых, в частности, для глубокой очистки некоторых веществ. Разделение проводят с помощью ионообменных смол, представляющих высокомолекулярные соединения с реакционноспособными  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  группами (катиониты или аниониты). При пропускании раствора электролита через такую смолу происходит обмен ионов металла или кислотного остатка, соответственно, на  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Это позволяет, например, переводить соль в кислоту, что используется, в частности, для получения чистой йодной кислоты  $\text{HIO}_4$  из раствора периодата натрия  $\text{NaIO}_4$ .

Интересно, что наряду с обычными ионообменными смолами можно применять окисленный уголь, получаемый при обработке угля азотной кислотой или другими окислителями. В отличие от активного угля, являющегося анионитом, окисленный уголь имеет свойства катионита. Он проявляет определенную избирательную способность: так, из раствора, содержащего  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$ , сорбирует почти исключительно (на 98%)  $\text{Ca}^{2+}$ . Это позволяет с успехом использовать его для очистки многих солей. Из раствора  $\text{NaCl}$  можно полностью удалить  $\text{Mg}^{2+}$ ; растворы солей  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  хорошо очищаются от  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и т. д. С помощью 10 г окисленного угля можно очистить от микропримесей до 20 л 10—30%-ного раствора соли. Это очень перспективный прием.