

1 Výsledek V002G1: Prototyp: Zařízení pro vakuovou destilaci india

1.1 Surovina pro rafinaci

Rafinace india separovaného z odpadů na čistotu 99,999 až 99,9999 % (In5N – In6N) V průběhu řešení projektu v roce 2011 bylo kombinací elektrolýzy s rozpustnou anodou s následným vakuovým přetavením india vyloučeného na katodě dosaženo čistoty rafinovaného india 99,999 % (5N). Indium této čistoty bylo použito jako výchozí materiál pro rafinaci india na čistotu 99,9999 % (In6N).

1.2 Vakuová destilace

Jako postup byla zvolena a experimentálně ověřena metoda vakuové destilace. Separací efekt destilace spočívá v rozdílných teplotách varu a průběhů křivek tenzí par příměsných prvků a základního kovu – india. V následující tabulce uvádíme teploty tání a teploty varu india a relevantních příměsných prvků.

Prvek	Al	Bi	Tl	Zn	Ga	Cd	Fe	Ni
Teplota tání (°C)	660	271	303	419	29	320	1536	1453
Teplota varu (°C)	2476	1560	1457	907	2403	765	3000	2730
Prvek	Si	Sn	Pb	Cu	Ag	Ti	In	
Teplota tání (°C)	1410	232	327	1083	961	1668	156	
Teplota varu (°C)	2355	2270	1740	2595	2210	3260	2000	

Při procesu destilace budou do kondenzátu spolu s indiem přecházet příměsné prvky s nižší či srovnatelnou teplotou varu, v destilačním zbytku se budou koncentrovat příměsné prvky s vyšší teplotou varu než má indium. Separací efekt je úměrný rozdílu v teplotách varu. Tenze par jednotlivých příměsných prvků nad taveninou india je samozřejmě ovlivněna pevností vazeb atomů daného příměsného prvku vůči atomům india v tavenině, možnou tvorbou intermetalických sloučenin a dalšími faktory.

Destilační proces je patrně efektivní při separaci příměsných prvků jako Al, Ga, Fe, Ni, Si, Sn, Cu, Ag, Ti a dalších. Těkavější prvky jako Bi, Tl, Zn, Cd, Pb budou naopak přecházet kvantitativně do kondenzátu a jejich obsah v In je nutno opětovně snížit následným vakuovým tavením destilovaného In. Kinetika procesu destilace bude závislá na teplotě destilace, velikosti odpařované plochy, stupni vakua v aparatuře, teplotě kondenzačního prostoru, teplotním gradientům v aparatuře. Vyšší teplota destilace urychluje proces, ale umožňuje znečištění destilátu méně těkavými příměsnými prvky.

Důležité je též stanovení vhodného poměru destilátu a destilačního zbytku. Vhodné parametry destilace india bylo nutné stanovit experimentálně. Ze zkušeností s vakuovým tavením india víme, že se začíná zřetelně odpařovat při teplotě nad 1050 °C. Při destilaci kovů obecně platí nutnost dodržení velikosti destilačního zbytku 20 – 30 % vsázky. Horní teplota destilace je omezena materiálem destilační retorty, v našem případě křemene (teplota měknutí cca 1200 °C).

	vsázka In 5N	destilát	destilační zbytek
Ca	0,5	0,5	0,5
Mg	0,5	0,5	0,5
Al	0,5	0,5	0,5
Tl	0,5	0,5	0,5
Zn	0,5	0,5	0,5
Ga	0,5	0,5	0,5
Fe	1	0,5	2
Cd	0,5	0,5	0,5
Ni	1	0,5	2
Sn	1	0,5	2
Pb	0,5	0,5	0,5
Bi	0,5	0,5	0,5
Cu	0,5	0,5	1
Ag	0,5	0,5	1

Tab. 1: Koncentrace příměsných prvků (ppm). Dolní mez rozlišení použité analytické metody je 0,5 ppm.

1.3 Prototyp zařízení

Experimentální laboratorní destilace byly prováděny v grafitové destilační soupravě délky cca 600 mm, vnějšího průměru 45 mm, rozdělené přepážkou na předlohu a kondenzační část. Grafitová souprava je umístěna v křemenné retortě průměru 50 mm, délky 1 m. Křemenná trubice je vložena do horizontální odporové pece průměru 60 mm tak, aby předloha (vsázka) byla ve středu topného pásma pece. Konec křemenné trubice cca 30 cm je mimo topnou zónu pece, je chlazen vodou, čímž se dosáhne vhodného teplotního gradientu v soustavě. Konec křemenné trubice je přes přírubu napojen na vakuový systém (olejová vývěva s vymrazováním kapalným dusíkem). Tímto systémem je dosaženo pracovního vakua cca 10^{-3} Pa. Vsázka india v aparatuře je 1000 – 1150 g.

1.4 Dosažené výsledky

V uvedené aparatuře bylo provedeno celkem 11 destilací. Byl sledován separační efekt, konkrétně rozdíl koncentrací příměsných prvků v destilátu, ve vsázce a v destilačním zbytku v závislosti na parametrech destilace (především teplota destilace, doba destilace, množství destilačního zbytku). Dále byly provedeny analýzy příměsných prvků v destilátu, destilačním zbytku a vsázce po destilaci s již nastavenými optimálními parametry. Parametry destilace: vsázka 1100 g In 5N, teplota destilace 1135 °C, náběh na destilační teplotu 1 hod, doba destilace 18 hod při teplotě 1135 °C. Za těchto podmínek činí destilační zbytek 28 % vsázky a hmotnost destilátu je cca 790 g.

Ve shodě s teoretickými předpoklady se v destilátu snížily koncentrace méně těkavých příměsných prvků (Fe, Ni, Sn, Cu, Ag) pod mez stanovitelnosti použité analytické metody a naopak se zvýšila koncentrace těkavějších prvků (Tl, Zn, Cd, Pb, Bi) oproti jejich koncentraci ve vsázce. Méně těkavé příměsné prvky (Al, Ga, Fe, Ni, Sn, Cu, Ag) se prokazatelně nakoncentrovaly v destilačním zbytku. Dvojnásobným vakuovým přetavením destilátu se koncentrace těkavějších příměsných prvků opětovně snížily hluboce pod 0,5 ppm.

Řešení bylo vytvořeno ve firmě VÚK – Čisté kovy, s.r.o. a na VŠCHT v Praze.