

О. В. МАЗНИЦКАЯ, д. т. н. А. П. ОКСАНИЧ, к. т. н. В. И. ОРЕЛ

Украина, Кременчугский ун-т экономики, информационных технологий
и управления
E-mail: pvr@ient.net, spartak@vicard.net

Дата поступления в редакцию
26.11 2007 — 10.04 2008 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

РЕКТИФИКАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТРИХЛОРИДА МЫШЬЯКА ОТ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА

Изучено поведение $AsCl_3$ в солянокислых растворах. Предложен метод очистки и конструкция колонны для непрерывного процесса ректификации.

В производстве полупроводниковых материалов нашел широкое применение особо чистый металлический мышьяк, получаемый из трихлорида мышьяка $AsCl_3$, который является исходным материалом в процессах наращивания эпитаксиальных структур арсенида галлия, используется для легирования кремния. Для выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ используют элементарный мышьяк, который получают методом восстановления водородом из $AsCl_3$. Поэтому качество полупроводниковых материалов в значительной степени зависит от чистоты трихлорида мышьяка [1]. Микропримеси, содержащиеся в нем (сера, сурьма, кислород и др.), значительно влияют на электрофизические свойства арсенида галлия [2]. В связи с этим большое практическое значение имеет глубокая очистка трихлорида мышьяка физико-химическими методами и, в частности, его ректификация.

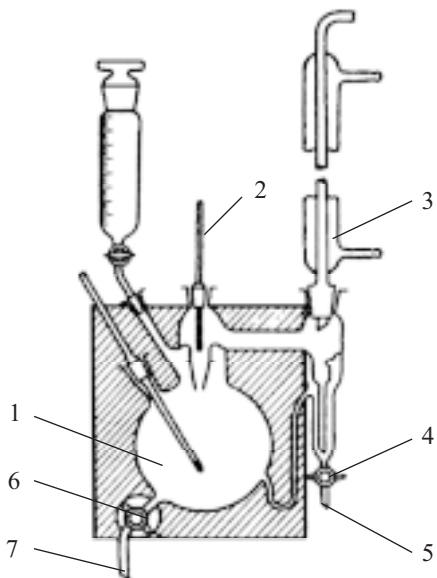


Рис. 1. Усовершенствованный прибор Отмера:
1 — колба; 2 — термометр; 3 — холодильник; 4, 6 — краны; 5 — патрубок для отбора конденсата состава y ; 7 — патрубок для отбора кубовой жидкости состава x

Особенности получения $AsCl_3$ в промышленности обуславливают его загрязнение кислородсодержащими продуктами гидролиза ($As(OH)Cl_2$, $As(OH)_2Cl$), существенно влияющими на его последующую очистку [3].

Целью данной работы является изучение поведения трихлорида мышьяка в солянокислых растворах для последующей выработки технологических приемов, позволяющих освободиться от основных хлоридов мышьяка на ранних этапах его очистки.

Исследование проводилось на приборе Отмера, общий вид которого показан на рис. 1 [4]. Такие приборы для исследования фазового равновесия позволяют изучать системы с ограниченной растворимостью. Предварительно прибор был проверен на стандартной смеси n -гептан-бензол.

Результаты исследований представлены в таблице.

Зависимость коэффициента относительной летучести α от концентрации $AsCl_3$ для исходной молярной концентрации эквивалента соляной кислоты $c_{эк} = 5,95$ н

Концентрация $AsCl_3$ в кубовой жидкости состава x , %% вес.	Концентрация $AsCl_3$ в конденсате состава y , %% вес.	$\alpha = \frac{y(1-x)}{x(1-y)}$	Примечание
3,8	10,4	2,73	
7,6	19,1	2,51	
11,2	26,2	2,34	
15,4	34,1	2,2	
17,6	34,5	—	Расплаивание
18,7	34,8	—	Расплаивание

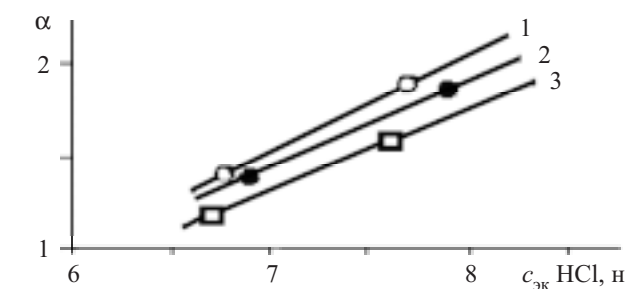


Рис. 2. Зависимость коэффициента относительной летучести трихлорида мышьяка из солянокислых растворов от концентрации кислоты для различных значений исходной концентрации As^{+3} :

1 — 0,5 г/л; 2 — 0,3 г/л; 3 — 0,1 г/л

В таблице четко прослеживается уменьшение величины коэффициента относительной летучести трихлорида мышьяка из солянокислых растворов с ростом концентрации $AsCl_3$ в азеотропной соляной кислоте (где жидкая и газовая фаза находятся в равновесии). Поэтому для поддержания величины α необходим механизм, который постоянно обеспечивал бы избыток газообразного хлористого водорода в системе. К такому выводу подводит также анализ зависимости коэффициента относительной летучести $AsCl_3$ от концентрации хлористого водорода (рис. 2).

Для реализации такого механизма на этапе предварительной ректификации была предложена конструкция колонны для непрерывного процесса ректификации (рис. 3). В кубовое пространство такой колонны с помощью устройства 5 непрерывно подается газообразный хлористый водород, который, пройдя по всей высоте колонны, попадает на ее выход 1. Вопрос последующей утилизации HCl в данной работе не рассматривается.

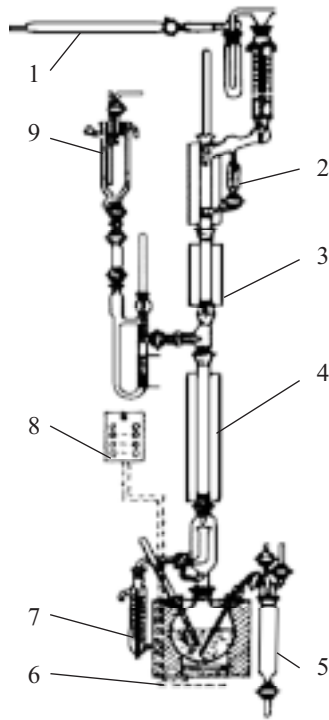


Рис. 3. Схема ректификационной колонны, работающей в непрерывном режиме:

1 — выход колонны; 2 — отбор легких фракций; 3, 4 — укрепляющая и исчерпывающая части колонны; 5 — подача газообразного HCl ; 6 — нагреватель куба; 7 — отбор кубовых фракций; 8 — пульт управления; 9 — подача исходной смеси

Введение дополнительного газа в паровой поток колонны требует пересчета ее динамических характеристик. На рис. 4 показана схема материальных потоков колонны.

Материальный баланс ректификационной колонны.

Общий материальный баланс:

$$F = W + D; \quad (1)$$

материальный баланс колонны по $AsCl_3$:

$$F x_f = W x_w + D, \quad (2)$$

где x_f — концентрация $AsCl_3$ в начальной смеси;

x_w — концентрация $AsCl_3$ в нижней части колонны.

Решая совместно уравнения (1) и (2), получим общее уравнение баланса:

$$F = D \frac{1 - x_w}{x_w - x_f}. \quad (3)$$

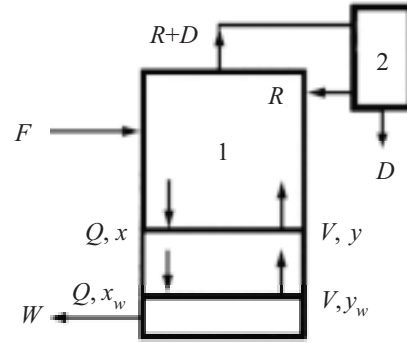


Рис. 4. Схема материальных потоков в колонном реакторе: 1 — колонна; 2 — дефлегматор; F — начальная смесь; D — дистиллят; W — отбор кубового продукта; R — количество флегмы; Q — количество жидкой фазы в сечении колонны; V — количество газовой фазы в сечении колонны; x, y — соответственно составы жидкой и газовой фаз в сечении колонны; x_w, y_w — соответственно составы жидкой и газовой фаз в сечении отбора кубового продукта

Уравнение рабочей линии.

Для сечения над местом отбора кубового продукта (рис. 4) можно записать уравнение баланса:

$$Q(x - x_w) = V(y - x_w). \quad (4)$$

Решая уравнение (4) относительно y получим

$$y = \frac{Q}{V} x - \frac{Q - V}{V} x_w, \quad (5)$$

где $Q = R + F$, $V = R + D$.

Тогда уравнение рабочей линии будет иметь вид:

$$y = \frac{R + F}{R + D} x - \frac{F - D}{R + D} x_w. \quad (6)$$

Поскольку хлористый водород, подаваемый в колонну, не принимает участия в ее материальном балансе, уравнение рабочей кривой не изменяется, но при расчете проходного сечения колонны необходимо учитывать дополнительное количество газа, подаваемого в куб. (Конструктивный расчет ректификационной установки выходит за пределы данного исследования.)

Таким образом, предложенная схема дополнительной подачи хлористого водорода в куб реактора позволяет сместить равновесие системы « $AsCl_3$ – водный раствор HCl – продукты гидролиза» в сторону образования трихлорида мышьяка.

Показано, что при таком ведении процесса ректификации сохраняется уравнение материального баланса и уравнение рабочей линии колонны.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Reid G. Y., Robinson L. B. Gallium arsenide // Proceedings of the second International symposium.— Dallas, Texas, 1968.
2. Нисельсон Л. А., Ярошевский А. Г., Гасанов А. А. и др. Глубокая очистка мышьяка // Высокочистые вещества.— 1993.— № 4.— С. 62—74.
3. Мазницкая О. В., Новохатько О. В., Орел В. И., Оксанич А. П. Загрязнение примесями кислорода мышьяка при его получении из $AsCl_3$ // Новые технологии. Научный вестник КУЕИТУ.— 2006.— № 2 (12).— С. 33—35.
4. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке.— М.: Химия, 1980.