

УДК 661.644.2

Мазницкая О.В., Оксанич А.П., Орел В.И.

ОСОБЕННОСТИ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ $AsCl_3$

Мышьяк особой чистоты широко применяют в полупроводниковой и квантовой электронике, где он является составной частью полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$, таких как GaAs, InAs, AlAs и VAs. Повышенный интерес к таким соединениям вызван большой перспективностью их использования. Применение соединений типа $A^{III}B^V$, в том числе арсенидов, обеспечивает более широкий выбор полупроводниковых параметров по сравнению с элементарными полупроводниками.

Мышьяк также применяют для приготовления тройных и более сложных гетеровалентных фаз, таких как Cu_3AsS_4 , Cu_3AsSe_4 , GaAs-ZnSe, InAs-CdTe, InAs-HgTe и других. Особо чистый мышьяк используют в полупроводниковом производстве в качестве легирующей добавки.

Качество полупроводниковых материалов в значительной степени зависит от чистоты трихлорида мышьяка [1]. Микропримеси, содержащиеся в нем, значительно влияют на электрофизические свойства арсенида галлия [2,3]. В связи с этим большое практическое значение имеет глубокая очистка $AsCl_3$ с использованием физико-химических методов и, в частности, его ректификация с целью получения продукта особой чистоты.

Особенности технологии получения $AsCl_3$, утвердившиеся в промышленности, обуславливают его загрязнение продуктами гидролиза ($As(OH)Cl_2$, $As(OH)_2Cl$), которые существенно влияют на его последующую очистку [4].

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

Исследование поведения $AsCl_3$ в соляной кислоте проводилось на приборе Отмера [5]. Приборы такого типа позволяют изучать системы с ограниченной растворимостью.

В таблице 1 представлены результаты исследований.

Таблица 1 – Зависимость коэффициента относительной летучести α от концентрации $AsCl_3$ для исходной молярной концентрации эквивалента $C_{ЭК}$ соляной кислоты 5,95 н

| Концентрация $AsCl_3$ в кубе, %% вес. | Концентрация $AsCl_3$ в дистилляте, %% 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 | — | расслаивание |
| 18,7 | 34,8 | — | расслаивание |

В таблице четко прослеживается уменьшение величины коэффициента относительной летучести в зависимости от концентрации $AsCl_3$ в азеотропной соляной кислоте. Поэтому для поддержания величины α необходим механизм, который бы постоянно поддерживал избыток газообразного хлористого водорода в системе. К такому выводу подталкивает также анализ зависимости коэффициента относительной летучести $AsCl_3$ от концентрации хлористого водорода (рис. 1).

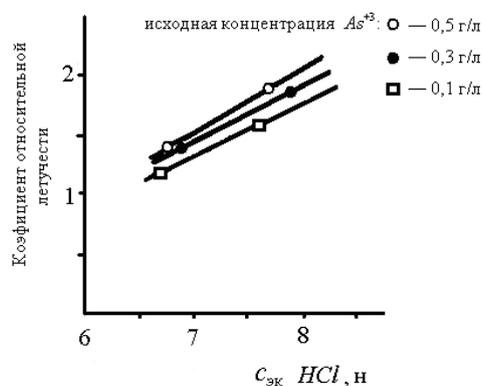


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента относительной летучести трихлорида мышьяка из солянокислых растворов от концентрации кислоты

Для реализации такого механизма на этапе предварительной ректификации была предложена конструкция ректификационной колонны для непрерывного процесса ректификации (рис. 2). В соответствии с такой конструкцией, в кубовое пространство с помощью устройства 5 непрерывно подается газообразный хлористый водород, который после прохождения по всей высоте колонны, выходит через выход колонны 1. Вопрос последующей утилизации HCl в данной работе не рассматривается.

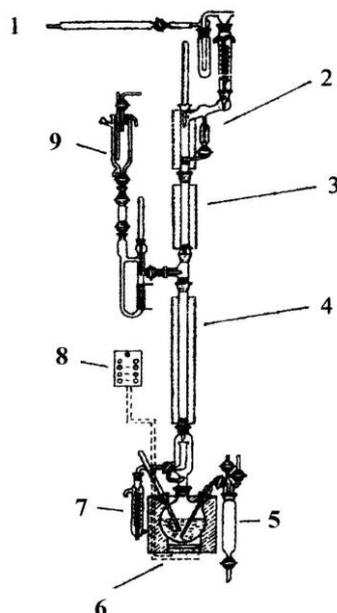


Рисунок 2 – Схема ректификационной колонны, работающей в непрерывном режиме с подачей газообразного HCl в куб колонны:

- 1 – выход колонны; 2 – отбор легких фракций; 3 – закрепляющая часть колонны;
- 4 – исчерпывающая часть 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 рисунке 3 показана схема потоков колонны.

Материальный баланс ректификационной колонны:
общий материальный баланс

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

материальный баланс колонны за $AsCl_3$

$$Fx_f = Wx_w + D, \quad (2)$$

где x_f – концентрация $AsCl_3$ в начальной смеси; x_w – концентрация $AsCl_3$ в нижней части колонны.

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

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

Уравнение рабочей линии:

для сечения над отбором кубового продукта (рис. 3) 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 подаваемый в колонну хлористый водород не принимает участия в материальном балансе колонны, уравнение рабочей кривой не изменяется, но при расчете проходного сечения колонны необходимо учитывать дополнительное количество газа, подаваемого в куб.

Выводы

1. Исследована зависимость коэффициента относительной летучести α от концентрации трихлорида мышьяка в солянокислом растворе. Найдено, что он изменяется от 2,73 до 2,2 при изменении концентрации $AsCl_3$ в кубе от 3,8 до 15,4 %.

2. Сопоставлено поведение коэффициента относительной летучести α с концентрациями HCl и $AsCl_3$.

3. Предложена схема дополнительной подачи хлористого водорода, что позволяет сместить равновесие системы $AsCl_3$ – водный раствор HCl – продукты гидролиза в сторону образования трихлорида мышьяка.

4. Показано сохранение уравнения баланса и уравнения рабочей кривой колонны при таком ведении процесса ректификации.

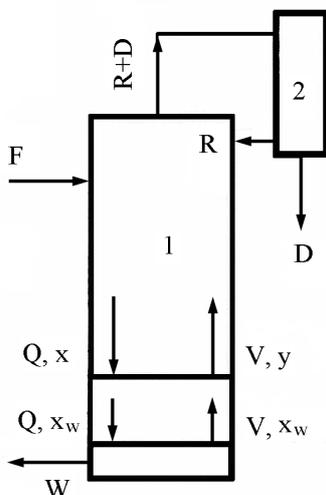


Рисунок 3 – Схема материальных потоков в колонном реакторе:
 1 – колонна; 2 – дефлегматор; F – начальная смесь; D – дистиллят; W – отбор кубового продукта; R – количество флегмы; Q – количество жидкой фазы в сечении колонны; V – количество газовой фазы в сечении колонны; x, y – составы жидкой и газовой фаз, соответственно, в сечении колонны; x_w – состав в сечении отбора кубового продукта

Литература

1. Reid G.Y., Robinson L.B. Gallium arsenide. Proceedings of the second International symposium. Dallas, Texas, 1968, p. 59.
2. Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г., Гасанов А.А. и др. Глубокая очистка мышьяка // Высокочистые вещества. – 1993. – № 4. – с. 62–74.
3. Каретников Г.С., Ефремов В.А., Ефремов А.А. Труды по химии и химической технологии // Горький ГГУ им. Н.М. Лобачевского. – 1973. – №4 (35). – С. 97.
4. Мазницкая О.В., Новохатько О.В., Орел В.И., Оксанич А.П. Загрязнение примесями кислорода мышьяка при его получении из $AsCl_3$ // Нові технології №2(12) – 2006. – Науковий вісник КУЕІТУ. – с. 33–35.
5. Э. Крель. Руководство по лабораторной перегонке. –М.: Химия, 1980. – 350 с.

УДК 661.644.2

Мазницкая О.В., Оксанич А.П., Орел В.И.

ОСОБЛИВОСТИ РЕКТИФИКАЦИОННОГО ОЧИЩЕНИЯ $AsCl_3$

У статті розглянуто особливості процесу ректифікаційного очищення арсен(III) трихлориду від домішок продуктів його гідролізу в атмосфері хлористого водню. Досліджена залежність коефіцієнта відносної леткості α арсен(III) трихлориду від його концентрації у солянокислому розчині. Зіставлена поведінка коефіцієнта відносної леткості з концентраціями HCl і $AsCl_3$. Показане збереження рівняння балансу та рівняння робочої кривої колони при такому веденні процесу ректифікації.