

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРИХЛОРИДА МЫШЬЯКА ВОДОРОДОМ

© Н.А.Потолоков, А.В.Серов, В.Н.Потолоков, А.В.Журавлев,
В.П.Колганов, Э.Г.Жуков, В.А.Федоров, В.И.Холстов

ОАО «Научно-исследовательский институт материалов электронной техники», Калуга
Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва
Московская сельскохозяйственная академия им. К.А.Тимирязева, КФ, Калуга
Федеральное Агентство по промышленности, Москва

Поступило в Редакцию 3 марта 2006 г.

Выполнена оценка состава равновесной парогазовой смеси реакции восстановления трихлорида мышьяка водородом в интервале температур 700–1100 К при избытке водорода против стехиометрии $\alpha=1.0$ –2.5. Установлены значения температур начала конденсации мышьяка («точки росы»). Определены кинетические параметры химической реакции. Уточнены оптимальные режимы процесса восстановления трихлорида мышьяка водородом, найдены условия конденсации мышьяка с минимальной долей аморфной модификации.

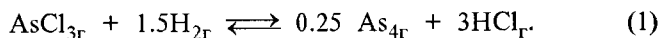
Взаимодействие газообразного трихлорида мышьяка с водородом относится к важнейшим стадиям получения элементного мышьяка высокой чистоты [1–4]. Систематическое исследование реакции восстановления $AsCl_3$ водородом определяется актуальностью разработки физико-химических основ получения высокочистого мышьяка из нетрадиционного сырья – продуктов детоксикации (утилизации) химического оружия (люизита). Целесообразность организации промышленного производства высокочистых мышьяксодержащих соединений на базе люизита обоснована в работах [5–7].

При исследовании термодинамических и кинетических закономерностей реакции восстановления $AsCl_3$ водородом [8–10] установлено, что степень превращения трихлорида мышьяка достаточно высока уже при температурах выше 600 К и небольших избытках водорода против стехиометрии. Ранее проведено моделирование химических равновесий для реальных условий протекания реакции восстановления трихлорида мышьяка водородом [11].

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение процесса восстановления $AsCl_3$ водородом. Значительное внимание уделено рассмотрению кинетики процесса, а также оптимизации условий получения высокочистого мышьяка из нетрадиционного сырья – продуктов детоксикации люизита и отходов цветной металлургии.

Экспериментальная часть

Предварительно была выполнена термодинамическая оценка реакции восстановления трихлорида мышьяка водородом:



Такая форма представления процесса превращения $AsCl_3$ в мышьяк, допустима, так как ранее было показано [5, 7], что при избытке водорода против стехиометрии $\alpha < 5$ и температуре ниже 1100 К основной формой существования мышьяка в паровой фазе является As_4 . Расчет констант равновесия реакции (1)

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right), \quad (2)$$

проведен в интервале 700–1100 К и избытке водорода против стехиометрии ($\alpha=1$ –2.5) двумя известными методами:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \sum [n_i(H_T^0 - H_{298}^T)_i] - T\sum [n_i(S_T^0 - S_{298}^T)_i], \quad (3)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta\Phi_T^{**}, \quad (4)$$

где $\Delta\Phi_T^{**}$ – приведенный термодинамический потенциал.

Отметим, что оба варианта дают весьма близкие значения K_p , которые находятся в пределах от $3.4 \cdot 10^4$ до $6.0 \cdot 10^4 \text{ атм}^{0.75}$ при изменении ΔG_T^0 от 60 до 100 кДж

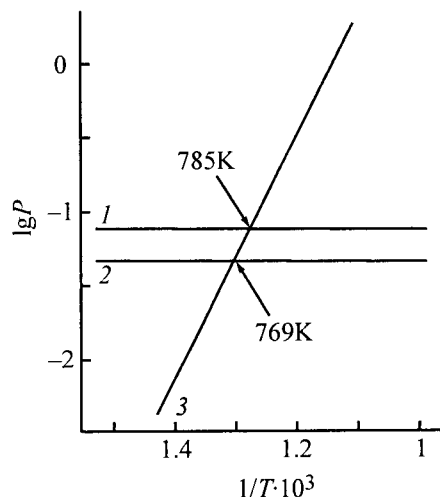


Рис. 1. Зависимость давления мышьяка P (атм) в равновесных условиях от температуры T (К).

α : 1 – 1.0, 2 – 2.5; 3 – давление насыщенного пара мышьяка.

кмоль⁻¹. На основе полученных значений K_p выполнена оценка состава равновесной парогазовой смеси для общего давления в зоне протекания реакции 1 атм. Результаты представлены на рис. 1, из которого следует, что вычисленные значения парциального давления паров мышьяка P_p практически не зависят от температуры процесса и уменьшаются в 1.7 раза при возрастании α с 1 до 2.5. Парциальное давление водорода уменьшается в 1.26 раза при росте температуры от 700 до 1100 К при $\alpha=1$, но при $\alpha>1.5$ остается практически постоянным при изменении температуры. При этом равновесная концентрация $AsCl_3$ при всех значениях α остается незначительной и уменьшается по мере возрастания величины α , подтверждая высокую степень превращения $AsCl_3$ в мышьяк (табл. 1).

На рис. 1 также представлена зависимость давления насыщенных паров над твердым мышьяком [8]:

$$\lg P(\text{атм}) = -8140/T + 9.244. \quad (5)$$

Видно, что прямая пересекает горизонтальные линии P_{As} в точках, соответствующих температурам 785 и 769 К для α , 1 и 2.5. Эти температуры и являются «точкой росы» для данных исходных соотношений реагирующих компонентов и соответствуют условиям начала конденсации мышьяка и нижней температурной границе корректности термодинамических расчетов реакции (1). При более низких температурах протекает реакция



и процесс из гомогенного переходит в гетерогенный. Таким образом, ниже точки росы можно ожидать протекание восстановления $AsCl_3$ водородом одновременно по реакциям (1) и (6). При этом вклад по-

Таблица 1

Степень превращения трихлорида мышьяка η в мышьяк в зависимости от температуры и избытка водорода

| α | η , %, при температуре, К | | | | |
|----------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
| 1 | 97.32 | 97.55 | 97.74 | 97.78 | 97.86 |
| 1.5 | 99.97 | 99.97 | 99.98 | 99.98 | 99.98 |
| 2.0 | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 99.99 |
| 2.5 | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 99.99 | 99.99 |

следней увеличивается по мере снижения температуры и может быть оценен отношением

$$D = (P_p - P)/P_p, \quad (7)$$

где P_p – равновесное давление паров мышьяка для реакции (1). Процесс можно рассматривать как проходящий гомогенно (1) в газовой фазе с последующей стадией конденсации паров мышьяка:



Исследование кинетики процесса восстановления $AsCl_3$ водородом проводили на установке, схематично представленной на рис. 2. Основным элементом установки является кварцевый реактор, состоящий из двух секций. Высокотемпературная зона выполнена в виде системы из трех коаксиально расположенных цилиндров, обеспечивающих заданное время пребывания реакционной смеси ($AsCl_3 + H_2$) при определенной температуре.

В низкотемпературной зоне (НТЗ) реактора секции расположен водоохлаждаемый конденсатор, обеспечивающий осаждение мышьяка в виде компактного крупнокристаллического слитка. Реактор помещен внутрь многозонного резистивного теплового узла, в котором создается требуемая температура протекания реакции и зоны конденсации мышьяка.

Изучены два варианта определения степени превращения трихлорида мышьяка в элементный мышьяк: 1) непосредственный контроль содержания $AsCl_3$ в потоке газообразных продуктов реакции путем отбора и последующего анализа проб, 2) определение количества образовавшегося элементного мышьяка по убыли известного количества исходного $AsCl_3$.

Первый вариант позволяет сократить время проведения эксперимента и при использовании одной загрузки $AsCl_3$ выполнить несколько параллельных определений. Второй вариант выполнения эксперимента более трудоемок, однако дает интегральную

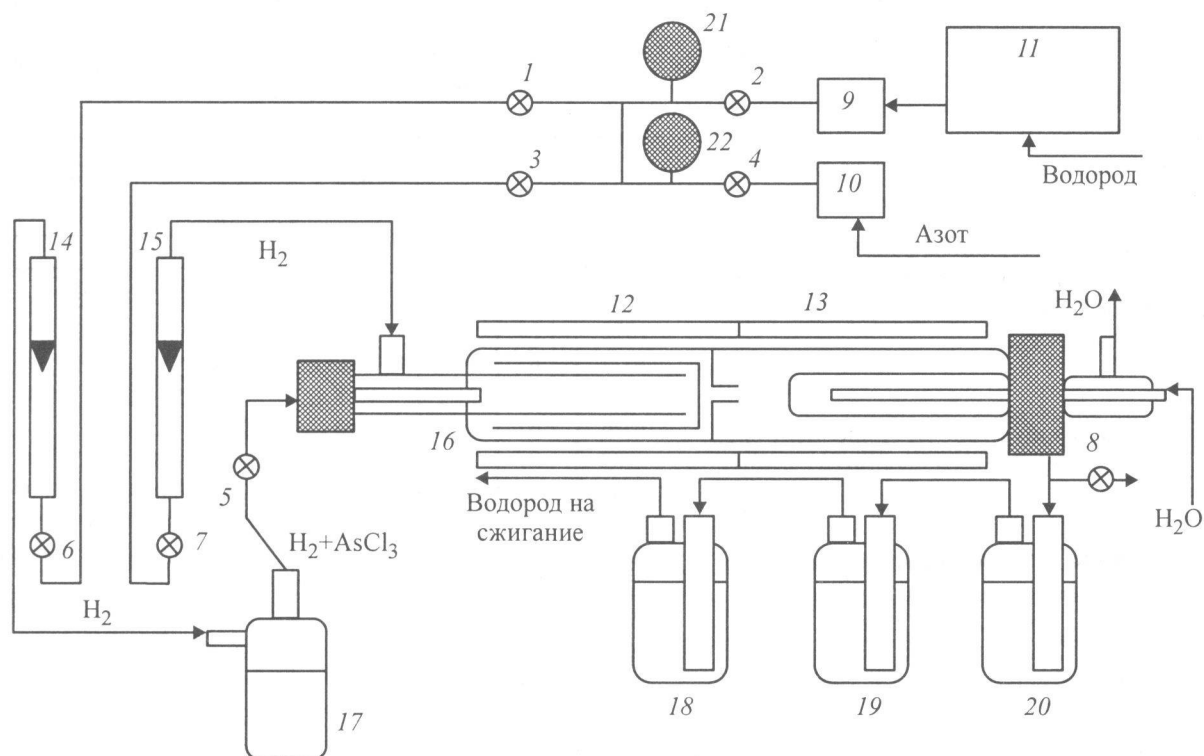


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для изучения кинетики восстановления AsCl_3 водородом. 1–8 – регулировочные краны; 9, 10 – редукторы для регулирования давления; 11 – установка диффузионной очистки водорода; 12, 13 – нагреватели высокотемпературной и низкотемпературной зон; 14, 15 – расходомеры; 16 – реактор восстановления трихлорида мышьяка водородом; 17 – резервуар с AsCl_3 ; 18–20 – емкости для поглощения хлорида водорода и остатков трихлорида мышьяка; 21, 22 – манометры.

характеристику кинетики процесса взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{--AsCl}_3$, в которой влияние флуктуаций условий процесса будет нивелировано. В этом случае, однако, существенным осложнением является постоянное образование высокодисперсной аморфной модификации мышьяка, которая частично уносится потоком газов из конденсатора. Поэтому необходимо учитывать количество элементарного мышьяка, осаждающегося в системе поглощения.

В исследованиях использовали комбинированную методику, согласно которой определяли общее количество непрореагировавшего AsCl_3 за все время эксперимента при достаточно большом объеме исходного вещества – около 200 г. В результате реализуются достоинства второго варианта и снижается случайная погрешность, связанная с трудностями сбора всего образующегося элементарного мышьяка. Для дополнительной проверки правильности полученных данных измеряли общее количество хлора в системе поглощения газообразных продуктов реакции.

В основу описания кинетики реакции восстановления трихлорида мышьяка водородом положен подход, изложенный в работах [8, 12, 13]. Скорость протекания реакции (1) определяется уравнением

$$r = dc/dt = kc^X c_{\text{H}}^Y \quad (9)$$

где r – скорость реакции ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$); k – константа скорости реакции; c , c_{H} – концентрации трихлорида мышьяка и водорода в парогазовой смеси ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$); X , Y – частные порядки реакции по трихлориду мышьяка и водороду.

Константа скорости реакции в серии экспериментов может быть рассчитана по величине остаточной концентрации AsCl_3 при фиксированном времени пребывания реакционной смеси в зоне взаимодействия компонентов. Время пребывания (протекания химического взаимодействия) находили из выражения

$$t_{\text{p}} = V_{\text{a}} T_0 / (Q_1 + Q_2) T_{\text{p}}, \quad (10)$$

где t_{p} – время реакции (с); V_{a} – объем зоны реакции (л); T_0 – абсолютная температура (К); Q_1 , Q_2 – расход парообразного AsCl_3 и газообразного водорода соответственно, приведенный к нормальным условиям ($\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$); T_{p} – температура реакции (К), среднее ее значение в общем случае находили методом графического интегрирования зависимости температуры по длине зоны реакции.

Концентрации компонентов в исходной парогазовой смеси рассчитывали по формулам

$$c_0 = T_0/V_0(1 + 1.5\alpha)T_p, \quad (11)$$

$$c_{H(0)} = 1.5\alpha T_0/V_0(1 + 1.5\alpha)T_p, \quad (12)$$

где α – отношение количества подаваемого водорода (моль) к стехиометрическому количеству; V_0 – объем, который занимает моль идеального газа при нормальных (стандартных) условиях, равный 22.4 л.

Для определения частных порядков реакции и константы скорости реакции необходимо решить кинетическое уравнение (9). Введем безразмерную переменную f , определяемую как

$$f = c/c_0 \quad (13)$$

и по смыслу представляющую собой долю непрореагировавшего $AsCl_3$. Тогда, учитывая, что

$$c_H = 1.5\alpha c, \quad (14)$$

кинетическое уравнение химической реакции может быть записано в виде:

$$df/[f^X(f + \beta)^Y] = -1.5^Y k c_0^{(X+Y-1)} dt, \quad (15)$$

где $\beta = \alpha - 1$, или в интегральном виде с учетом, что при $t_p=0$ $f=1$,

$$\int_f^1 df/[f^X(f + \beta)^Y] = 1.5^Y k c_0^{(X+Y-1)} t_p. \quad (16)$$

Интегрирование левой части уравнения (16) представляет собой определенную проблему, так как вид интеграла зависит от величин X , Y , причем только при равенстве X и Y целым и(или) полуцелым числом интеграл может быть выражен в элементарных функциях. В связи с этим задача решалась таким образом, чтобы при варьировании независимых переменных получить массив экспериментальных данных о величине концентрации непрореагировавшего $AsCl_3$, на основе которых определить частные порядки реакции и температурную зависимость константы скорости реакции.

Интервалы варьирования независимых параметров составляли: температура зоны реакции $T_p=886-1071$ К, время реакции $\tau=5-28$ с, величина избытка водорода против стехиометрического соотношения $\alpha=1.02-4.03$. Выбор интервала изменения указанных переменных величин проведен на основе анализа реальных режимов процесса и данных работ [8, 10].

Типичные результаты экспериментов и данные расчетов представлены в табл. 2. Для определения частных порядков реакции был использован метод нахождения минимума функции, представляющей собой зависимость от X и Y средней относительной ошибки определения константы скорости реакции (а также ее логарифма), вычисляемой по уравнению (16) для каждой серии экспериментов, удовлетворяющей требованию $T_p=const$. Применение подобной процедуры привело к следующим значениям для порядков реакции по трихлориду мышьяка и водороду: $X=1.86$,

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные параметры процесса восстановления трихлорида мышьяка водородом

| T_p , К | α | t , с | $\eta_{\text{эксп}} = 1 - f_{\text{эксп}}$ | $\eta_{\text{расч}} = 1 - f_{\text{расч}}$ | $\Delta = (\eta_{\text{эксп}} - \eta_{\text{расч}}) / \eta_{\text{эксп}}$ |
|-----------|----------|---------|--|--|---|
| | | | % | | |
| 1072 | 1.03 | 16.1 | 88.4 | 90.6 | -2.5 |
| 1072 | 1.29 | 17.5 | 96.9 | 97.8 | -0.9 |
| 1072 | 1.88 | 19.7 | 99.8 | 99.7 | 0.1 |
| 1072 | 2.60 | 21.2 | 99.8 | 99.9 | -0.1 |
| 1026 | 1.67 | 25.0 | 99.3 | 99.4 | -0.1 |
| 932 | 1.97 | 25.4 | 99.0 | 98.9 | 0.1 |
| 886 | 1.91 | 25.2 | 97.9 | 97.7 | 0.2 |
| 980 | 1.98 | 20.0 | 99.5 | 99.3 | 0.2 |
| 980 | 1.79 | 14.6 | 99.0 | 98.7 | 0.3 |
| 980 | 1.96 | 9.9 | 98.8 | 98.5 | 0.3 |
| 980 | 2.36 | 10.4 | 99.0 | 99.1 | -0.1 |
| 980 | 4.03 | 11.4 | 99.4 | 99.6 | -0.2 |
| 980 | 2.01 | 8.0 | 97.2 | 98.3 | -1.1 |
| 1072 | 1.58 | 11.6 | 99.1 | 99.0 | 0.1 |
| 1072 | 1.68 | 10.0 | 99.2 | 99.1 | 0.1 |

$Y=2.78$. Порядок реакции (1) равен 4.6, что указывает на сложный механизм взаимодействия в системе $AsCl_3-H_2$.

С использованием полученных значений X и Y , решая уравнение (16), рассчитали константу скорости реакции для всего массива экспериментальных данных и определили ее зависимость от температуры:

$$\ln k = B - A/T, \quad (17)$$

где $A=15287$, $B=36.509$.

Значение кажущейся энергии активации E составляет около 127 кДж·моль⁻¹. Фактор частоты K_0 , определяемый в теории столкновений из соотношения $\ln K_0=B$, равен $7.17 \cdot 10^{15}$ (моль·л⁻¹)^{-4.6} с⁻¹. Отметим, что значение константы скорости реакции при температуре 800 К превышает $3.6 \cdot 10^7$ и возрастает примерно до $1.7 \cdot 10^9$ (моль·л⁻¹)^{-4.6} с⁻¹ при 1000 К. Степень превращения трихлорида мышьяка в этих условиях выше 99% при времени пребывания смеси в зоне реакции более 15 с и избытке водорода $\alpha > 1.5$.

На основе полученных данных был сделан расчет степени превращения трихлорида мышьяка $\eta(\%)$. Результаты этого расчета дают удовлетворительное приближение к эксперименту (табл. 2). Относительная разность расчетных и экспериментальных данных не превышает 40% при оценке доли непрореагировавшего $AsCl_3$ и 4% при определении степени его превращения. Значения констант скорости реакции восстановления мышьяка $AsCl_3$ водородом были использованы для оптимизации режимов получения

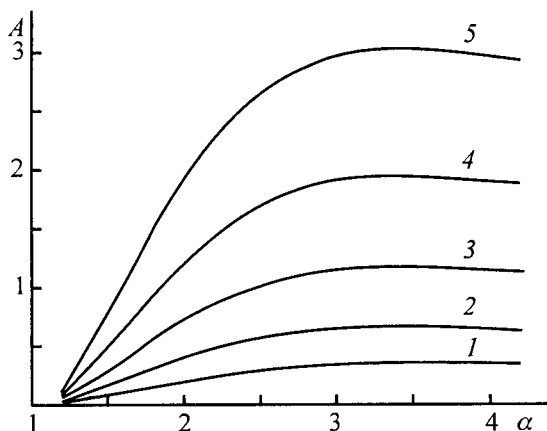


Рис. 3. Зависимость производительности установки восстановления AsCl_3 водородом A ($\text{г}\cdot\text{мин}^{-1}$) от избытка водорода α при различной температуре и степени превращения 99.9%.

Температура (К): 1 – 900, 2 – 950, 3 – 1000, 4 – 1050, 5 – 1100.

мышьяка высокой чистоты на опытно-промышленной установке.

Результаты расчетов в графическом виде представлены на рис. 3. Видно, что максимальная производительность достигается при $\alpha=3.4$ и составляет около $3 \text{ г}\cdot\text{мин}^{-1}$ по мышьяку при заданной степени превращения 99.9% и температуре 1100 К. При выборе температуры процесса следует учитывать возможность загрязнения выделяемого мышьяка аппаратурными примесями. В частности, при температурах выше 1100 К в нем наблюдается повышенное содержание кремния. Снижение температуры ниже 900 К приводит к значительному уменьшению скорости реакции. Увеличение избытка водорода $\alpha>3.4$ снижает производительность. На практике процесс восстановления трихлорида мышьяка водородом проводится при избытке водорода в пределах 1.5–2, так как при $\alpha>2$ существенно возрастает доля мышьяка, получаемого в аморфной модификации, что объясняется более высокими скоростями газовой смеси на выходе реактора и как следствие б'ольшим проскоком паров мышьяка в холодную часть реактора, где мышьяк конденсируется в аморфном виде.

Для определения оптимальной температуры зоны конденсации основным критерием было достижение минимального количества аморфной модификации. Была выполнена серия экспериментов, в которых находили долю образующейся аморфной модификации при варьировании тепловых условий и контроле температуры в зоне максимальной толщины слоя продукта. Результаты представлены на рис. 4, из которого видно, что при температуре выше 700 К наблюдается существенный рост доли аморфного мышьяка (от 7.2 до 22% при $T>730 \text{ К}$). В интервале 700–670 К это изменение незначительно. Таким образом, опти-

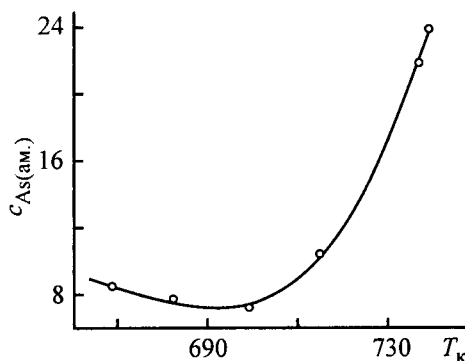


Рис. 4. Зависимость содержания аморфного мышьяка $c_{\text{As(ам.)}}$ (%) от температуры зоны конденсации $T_{\text{к}}$ (К).

Таблица 3

Содержание примесей (П) в образцах высокочистого мышьяка

| Примесь | П·10 ⁶ , мас% | | |
|---------|--------------------------|-----------------|--------------------|
| | кристаллический мышьяк | аморфный мышьяк | предел обнаружения |
| Al | <1.0 | <1.0 | 1.0 |
| Zn | 0.1 | 0.1 | 0.03 |
| Te | 2.0 | 2.0 | 0.6 |
| Si | 0.5–0.1 | 2–0.5 | 0.06 |
| S | 4.0 | 2.0 | 1.0 |
| Fe | 0.7 | 2.0 | 0.1 |
| Mn | <0.5 | <0.5 | 0.01 |
| Mg | <0.1 | <0.1 | 0.01 |
| Cu | <0.1 | <0.1 | 0.07 |
| Na | <0.1 | <0.1 | 0.1 |
| Cr | <0.5 | <0.5 | 0.1 |
| Pb | <5.0 | <5.0 | 1.0 |

мальным температурным интервалом является 670–705 К. Остаточное давление мышьяка в этих условиях ниже $5\cdot 10^{-3}$ атм.

Для уменьшения уноса мышьяка в виде аэрозолей из реактора следует предусматривать систему улавливания. В нашем случае это достигается применением специальной вставки, в которой направление движения газового потока изменяется, а остатки аморфного мышьяка задерживаются системой барботажных абсорберов. Количество мышьяка, уносимого из зоны конденсации, не превышает 1.5%.

Найденные режимы процесса восстановления соединений мышьяка водородом были положены в основу создания опытно-промышленной установки получения высокочистого мышьяка на базе нетрадиционного сырья – продуктов детоксикации химического

(люизита) и отходов промышленности цветных металлов.

В табл. 3 представлены результаты определения содержания примесей в образцах высокочистого мышьяка, полученного на базе люизита. Содержание примесей контролировали химико-спектральным методом с возбуждением спектра в дуге постоянного тока и с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра в индуктивно связанном плазменном разряде. Высокий предел обнаружения примесей (до 10–8 мас%) достигнут с применением экстракционного концентрирования примесей на стадии пробоподготовки.

Следует отметить, что чистота аморфной и кристаллической модификаций мышьяка практически одинакова. Тем не менее для удобства применения в технологии полупроводниковых материалов аморфный мышьяк далее подвергается сублимации, обеспечивающей его перевод в кристаллическую форму. Полученный мышьяк по качеству отвечает квалификации 99.9999 мас% (марка 6N) и не уступает продукту, выпускаемому ведущими зарубежными фирмами США (Johnson Matthey), Японии (Furukawa) на базе традиционного сырья – мышьяковистых руд.

Использование высокочистого мышьяка, полученного из нетрадиционного сырья, обеспечивает в промышленных условиях высокие и воспроизводимые параметры монокристаллов арсенида галлия и эпитаксиальных структур на его основе.

Выводы

1. Проведена оценка состава равновесной парогазовой смеси реакции восстановления AsCl_3 водородом в интервале температур 700–1100 К. Установлено, что степень превращения AsCl_3 изменяется от 97.3 до 97.9% при избытке водорода против стехиометрии $\alpha=1$ и приближается к 100% при увеличении α выше 1.5.

2. Определены порядок химической реакции ($X=1.86$, $Y=2.78$), константа скорости ($\ln k=36.509-15287/T$), кажущаяся энергия активации ($E=127$ кДж·моль⁻¹).

3. Экспериментально определены оптимальные условия процесса восстановления трихлорида мышьяка

дом: температура в зоне реакции 1050–1100 К, температура в зоне конденсации 670–705 К, время пребывания парогазовой смеси в зоне реакции 20–25 с, избыток водорода $\alpha=1.5-2.0$.

4. Показано, что степень превращения AsCl_3 в мышьяк составляет не менее 99.99%, минимальное количество аморфной модификации 7.2%.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН «Поддержка инноваций» и при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований «Ведущие научные школы» НШ-4895.2006.3.

Список литературы

- [1] Рихлидзе В.Г. Мышьяк. М.: Металлургия, 1969. 190 с.
- [2] Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г., Гасанов А.А. и др. // Высокочистые вещества. 1993. № 4. С. 62–64.
- [3] Федоров В.А., Пашилкин А.С., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е. // Высокочистые вещества. 1991. № 5. С. 7–30.
- [4] Федоров В.А. // Современные проблемы общей и неорганической химии. ИОН им. Н.С.Курнакова РАН: Сб. 70-летия ин-та. М.: Наука, 2004. С. 464–472.
- [5] Федоров В.А., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е. и др. // Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). 1994. Т. 38. № 2. С. 25–33.
- [6] Федоров В.А., Ефремов А.А., Жуков Э.Г. и др. // Рос. хим. журнал (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). 1995. Т. 39. № 4. С. 46–57.
- [7] Fedorov V.A. // Russian J. Inorgan. Chem. 2001. V. 46. Suppl. 2. P. 87–112.
- [8] Крапухин В.В., Соколов И.А., Костюченко М.Н. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1967. № 4. С. 95–103.
- [9] Милованова М.В., Крнев В.А. // ЖНХ. 1997. Т. 32. № 6. С. 1699–1700.
- [10] Крнев В.А., Евдокимов В.И. О восстановлении трихлорида мышьяка водородом. 1972. 5 с. Деп. ВИНТИ. 1972. № 4049.
- [11] Потолоков В.Н., Ефремов В.А., Жуков Э.Г. и др. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. С. 20–26.
- [12] Русин А.Д., Агамирова Л.М., Жуков Э.Г. // Вестн. МГУ. Химия. 1982. Т. 23. № 2. С. 104–107.
- [13] Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М. Высш. шк., 1978. 367 с.