НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 11, с. 1237–1242

УДК 544.659

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ – ПРОДУКТОВ ДЕТОКСИКАЦИИ ЛЮИЗИТА

© 2020 г. Т. К. Менщикова[1, *], А. И. Варгунин[1], М. Н. Бреховских[1], В. А. Федоров[1], О. Е. Мыслицкий[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: fedorov@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 16.05.2020 г.
После доработки 07.07.2020 г.
Принята к публикации 10.07.2020 г.

Изложены результаты исследований физико-химических свойств мышьяксодержащих веществ – продуктов детоксикации (уничтожения) люизита. Основное внимание уделено изучению свойств арсенита натрия гидролизного, который является перспективным альтернативным промышленным источником производства высокочистого мышьяка и его соединений. Приведены данные по макро- и микросоставу сырья, зависимости плотности и давления насыщенного пара раствора H_3AsO_4 от температуры. Экспериментальные данные можно использовать при переработке нетрадиционного сырья в особо чистые мышьяксодержащие соединения.

Ключевые слова: мышьяк, соединения мышьяка, очистка, примеси, технология, арсенит натрия гидролизный

DOI: 10.31857/S0002337X20110093

ВВЕДЕНИЕ

Высокочистый мышьяк и его соединения ($AsCl_3$, As_2O_3, AsH_3) являются основными компонентами для изготовления и производства широкого круга современных материалов и изделий на их основе для микро-, наноэлектроники, оптики, гелиоэнергетики, лазерной техники, волоконной оптики [1]. В РФ отсутствует производство высокочистого мышьяка, поэтому поиск новой альтернативной сырьевой базы приобретает важное практическое значение.

В последние 10–15 лет принципиально показано, что такими источниками могут быть:

– продукты детоксикации люизита в виде арсенита натрия гидролизного (**АНГ**), которых накоплено более 12 тыс. тонн;

– отходы производства цветной металлургии;

– отходы от любых полупроводниковых материалов $A^{III}B^{V}$.

АНГ получают путем щелочного гидролиза люизита, упаривания образующихся реакционных масс и дальнейшего их разложения и извлечения мышьяка в элементном виде или AsH_3. Промежуточные вещества ($AsCl_3$, AsH_3) затем подвергают глубокой очистке, восстановлению или термическому разложению с получением элементного мышьяка особой чистоты квалификаций 6N и 7N. Технология характеризуется большим количеством образующихся токсичных As-содержащих отходов.

Значительные достижения достигнуты в утилизации отходов цветной металлургии в ценные продукты различной реактивной квалификации [2]. Так, основные компоненты АНГ разделяют химическими способами, выделяют мышьяк в виде As_2O_3, который подвергают комбинированной очистке с получением продукта “ос. ч.” или элементного мышьяка [3, 4]. Показано, что для разработки технологии и организации промышленного выпуска As-содержащих веществ на новой сырьевой базе (АНГ) [5] требуется проведение дополнительных физико-химических, технологических, экологических исследований, включая изучение гетерогенных равновесий в системах основное вещество–примесь, а также аппаратурные решения, выбор рациональных технологических схем [6]. Это позволит оценить и сопоставить реально достигнутый уровень процессов их очистки и корректно сравнить эффективность различных методов.

Целью работы являются изучение физико-химических свойств основных As-содержащих со-

Таблица 1. Содержание примесей в исходном АНГ и мышьяке “ос. ч.”, полученном по различным схемам

Примесь	Содержание, мас. %		
	АНГ (10^4)	As (10^6)	
		хлоридный	гидридный
Al	2.0	1.0	<1.0
Ca	4.0	1.0	1.0
Cu	7.0	0.5	0.1
Cr	6.0	1.0	0.1
Fe	2.0	1.0	1.0
Mg	3.2	5.0	1.0
Mn	50.0	0.1	<0.1
Ni	4.0	0.1	<0.1
Pb	6×10	0.1	0.1
S	$>2 \times 10^2$	3.0	1.0
Sb	1.5×10^1	1.0	1.0
Se	15.0	1.0	1.0
Bi	8.0	0.1	0.1
Si	2.0	5.0	1.0
Zn	5.0	1.0	0.1
Sn	60	1.0	1.0
Te	$>2 \times 10^2$	5.0	1.0

единений – продуктов детоксикации люизита (АНГ), а также определение зависимостей плотности и давления насыщенного пара H_3AsO_4 в широком интервале температур, которые могли бы быть использованы в процессах получения особо чистых продуктов – AsH_3 и элементного мышьяка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы “сухие” продукты детоксикации люизита после его щелочного гидролиза и последующей сушки. Мышьяк элементный и арсин были выделены из АНГ электрохимическим способом путем растворения его в воде, электролиза в растворе с образованием H_3AsO_4 и NaOH с выходом AsH_3 по веществу до 90 мас. % [7]. Технический As_2O_3 был выделен из АНГ путем комбинации химических процессов и финишной очистки сублимационно-десублимационным методом до уровня 99.9–99.99 мас. %. Одновременно этот продукт является исходным сырьем для получения более чистого материала с применением вакуум-термической очистки в сочетании с процессами сорбции [4].

Плотность As-содержащих растворов изучали пикнометрическим методом [8], зависимость давления насыщенного пара – динамическим методом [9] с использованием двух вакуумметров: V.D. Heijden и образцового ГОСТ-6121-60, температуру измеряли термометром wvt ГОСТ 165-590-71.

Качество мышьяксодержащих веществ контролировали с помощью химико-спектрального, газохроматографического, масс-спектрометрического и хромато-масс-спектрометрического методов анализа [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С применением различных методов проведено физико-химическое исследование исходного сырья (АНГ), подлежащего переработке в продукцию квалификации “ос. ч.”.

Макро- и микросостав АНГ. Подтверждено, что АНГ [6] – сложная система, основными компонентами которой являются (мас. %):

– арсениты и арсенаты натрия 25–40%;

– хлорид натрия 40–50%;

– нерастворимые в воде вещества органической и неорганической природы 0.5–10%;

– примеси элементов ≥0.1%;

– углеводороды (CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, C_4H_6).

Значительные количества АНГ (более 12 тыс. тонн), высокое содержание в нем мышьяка и необходимость утилизации позволяют считать его уникальным альтернативным сырьем для производства мышьяксодержащих материалов [1].

В табл. 1 в качестве типичного примера приведено содержание примесей элементов в водном растворе исходного АНГ. Как и следовало ожидать, в нем присутствует значительное количество примесей, особенно Ca, Cr, Ni, Pb, халькогенов, Zn, концентрация которых сопоставима с качеством технического мышьяка и его оксида(III), выделяемых из отходов производства цветных металлов.

Для выяснения возможности переработки АНГ в особо чистые мышьяксодержащие вещества были проведены серии экспериментов по технологическим схемам, пригодным для глубокой очистки As

Таблица 2. Удельная плотность H_3AsO_4 при различных температурах

$t°$, C	ρ, г/мл							
	10.10*	19.95*	31.64*	39.99*	49.23*	61.88*	62.21*	74.50*
20	1.067	1.1510	1.2501	1.3367	1.4380	1.6348	1.6311	1.8499
30	1.064	1.1447	1.2451	1.3304	1.4373	1.6229	1.6257	1.8416
40	1.0589	1.1413	1.2421	1.3268	1.4310	1.6155	1.6165	1.8313
50	1.0555	1.1363	1.2356	1.3206	1.4252	1.6076	1.6099	1.8240
60	1.0497	1.1311	1.2285	1.3109	1.4173	1.5989	1.5985	1.8134
70	1.0425	1.1246	1.2208	1.3054	1.4092	1.5908	1.5880	1.8056
80	1.0351	1.1187	1.2147	1.2970	1.3982	1.5791	1.5793	1.7894

* Концентрация H_3AsO_4, мас. %.

из природных источников по хлоридному и гидридному методам.

Хлоридная схема включает в себя извлечение элементного высокодисперсного мышьяка или As_2O_3, последующий синтез $AsCl_3$, его очистку комбинированным методом и восстановление водородом “ос. ч.” [1]. Процесс отработан для продуктов квалификации 6N.

Гидридная схема характеризуется электрохимическим синтезом арсина, его глубокой очисткой ректификацией и термическим разложением [7]. При этом AsH_3 “ос. ч.” является ключевым продуктом в технологии As и в процессах выращивания структур MOCVD-методом. Сравнение этих схем свидетельствует о том, что наиболее перспективным является гидридный метод, однако для его промышленного применения необходимо решить ряд аппаратурных и экологических проблем.

Для электрохимического синтеза арсина исходный АНГ предварительно растворяли в H_2O и насыщали хлороводородной кислотой, затем отгоняли воду с хлороводородом совместно с As_2O_3. В процессе электролиза в реакторе происходит накопление H_3AsO_4, а хлор и натрий удаляются из раствора. Степень извлечения мышьяка из АНГ в форме H_3AsO_4 составляет до 90%. Синтезировали образцы технического арсина с выходом по мышьяку до 90%, по току – 12% [10]. По результатам физико-химических исследований системы H_3AsO_4–H_2O эти показатели можно повысить.

Как следует из данных табл. 1, As из очищенного ректификацией AsH_3 по своему качеству превосходит продукт, полученный по хлоридной схеме, и отвечает квалификации 6N (суммарное содержание контролируемых примесей менее $3 \times \times 10^{-5}$ мас. %). Он обеспечивает выращивание высококачественных эпитаксиальных структур MOCVD-методом.

Для оптимизации электрохимического синтеза AsH_3 важно знать физико-химические свойства системы H_3PO_4–H_2O, в частности, удельную плотность и давление насыщенного пара в широком интервале температур (20–80°C).

Удельная плотность. Определена плотность H_3AsO_4, синтезированной из элементного мышьяка “ос. ч.” и H_2O (ГОСТ 177-88) по методике [8]. Пикнометр откалиброван на дистиллированной H_2O, отклонение составляло ±0.002 г/мл, построены зависимости ρ (удельная плотность) от температуры для каждой изученной концентрации. Результаты 3–5 параллельных экспериментов приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Эти данные можно рассматривать как справочные.

На рис. 1 показана зависимость удельной плотности от температуры для различных концентраций.

Давление насыщенного пара H_3AsO_4. Эксперименты по изучению давления насыщенного пара

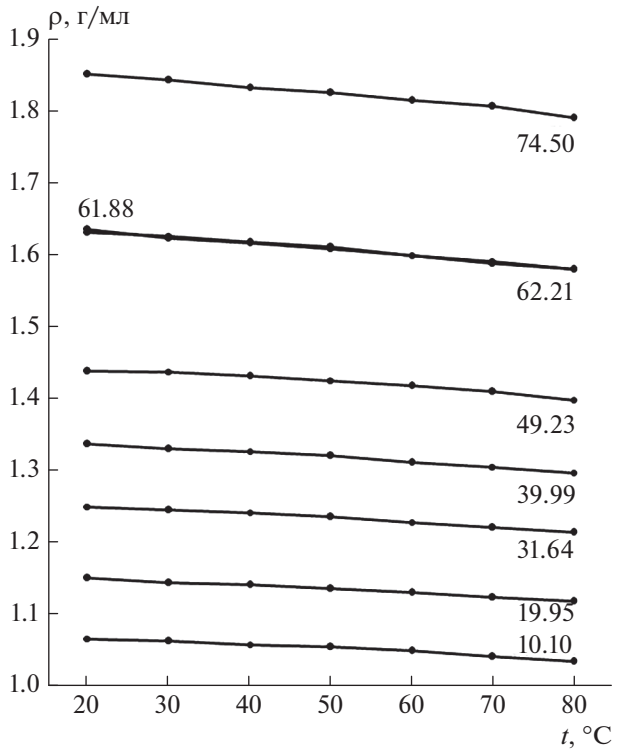

Рис. 1. Температурные зависимости удельной плотности H_3AsO_4 для различных концентраций (мас. %).

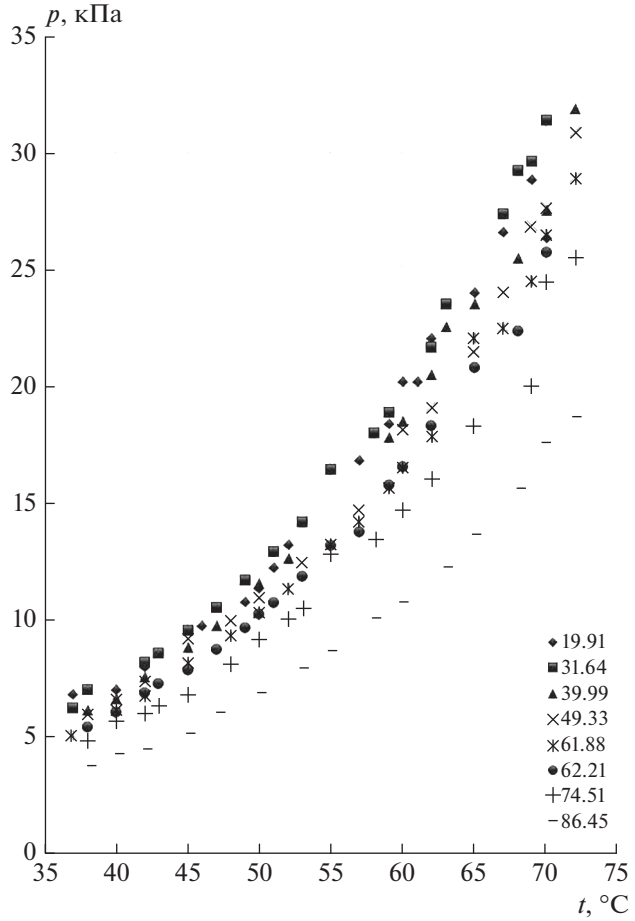

Рис. 2. Температурные зависимости давления насыщенного пара H_3AsO_4 в интервале 35–75°C.

Таблица 3. Теплоты испарения для изученных концентраций растворов мышьяковой кислоты

C, мас. %	ΔH, Дж/моль
19.95	41570
31.64	41570
39.99	41570
49.33	42780
61.88	42510
62.21	43750
74.51	42790
86.45	42020

H_3AsO_4 выполнены динамическим методом [7] в широком интервале температур (20–85 K) и концентраций растворов кислоты. В качестве примеров на рис. 2 приведена зависимость p (кПа)–t(°C) для интервала 35–75°C. Согласно уравнению Клаузиуса–Клайперона, зависимость $p = f(T)$, выражается уравнением

$$dp/dT = \Delta H/T\,(V_п - V_ж) = \Delta H/\Delta V, \qquad (1)$$

где ΔH – теплота испарения жидкости, Дж/моль; $V_п$ – объем пара, $V_ж$ – объем жидкости. Так как $V_п \gg V_ж$, то для 1 моля $pV = RT$ и

$$dp/dT = -\Delta H/RT^2 + B, \qquad (2)$$

где B – константа.

На рис. 3 показаны линейные зависимости $\ln p$ от $10^{-4}/T$ для изученных концентраций растворов мышьяковой кислоты. По тангенсу наклона прямых линий определены теплоты испарения H_3AsO_4 для различных концентраций (табл. 3).

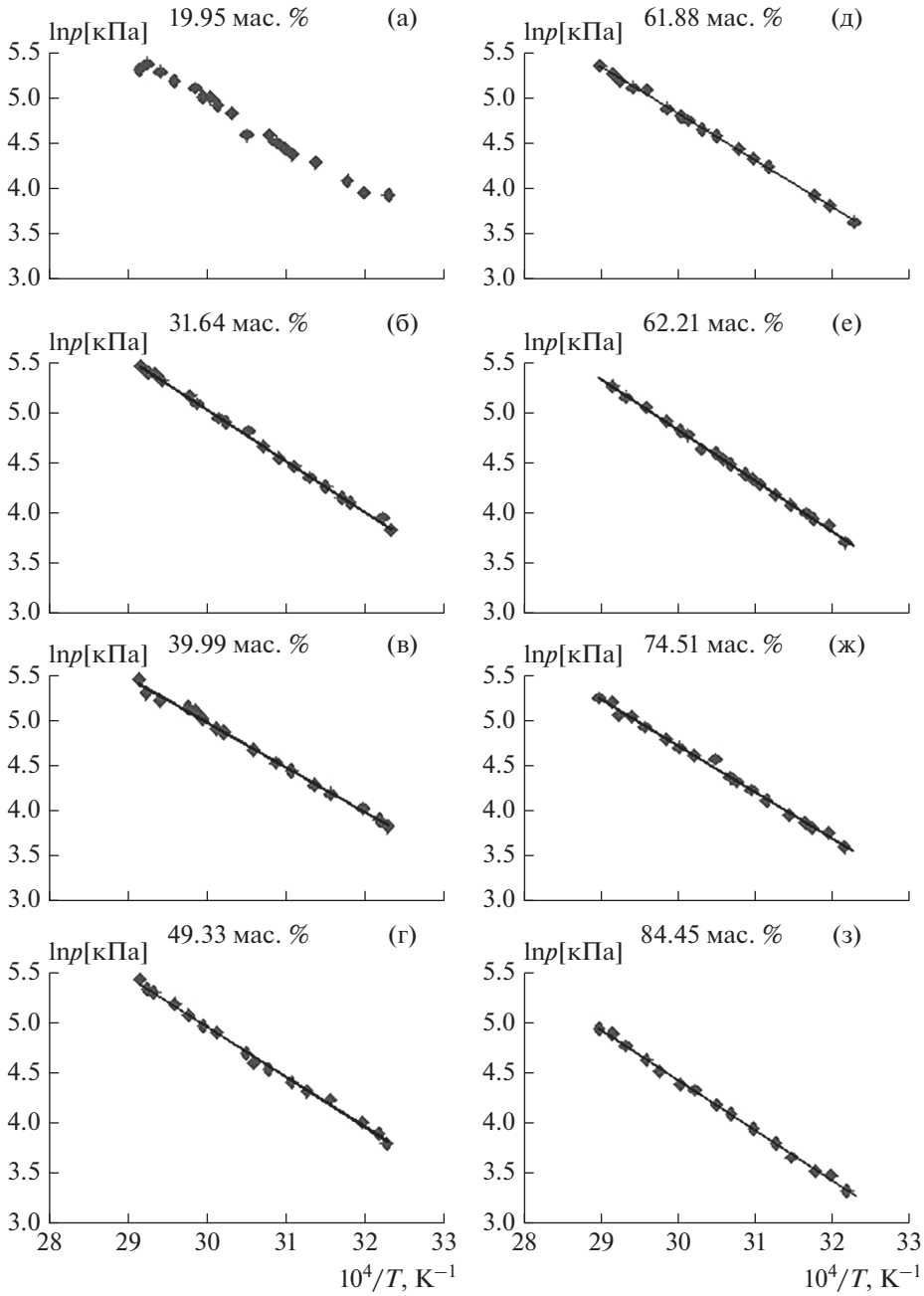

Рис. 3. Температурные зависимости ln$p$ для изученных концентраций растворов мышьяковой кислоты.

Средняя теплота испарения равна 42200.0 Дж/моль. Из экспериментальных данных определен коэффициент B уравнения

$$\ln p = -\Delta H/RT + B. \quad (3)$$

Полученные результаты по изучению физико-химических свойств продуктов детоксикации люизита – АНГ – позволили оптимизировать процесс электрохимического синтеза арсина с выходом по мышьяку 95%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-химические свойства мышьяксодержащих соединений – основных продуктов детоксикации люизита, в частности АНГ.

Подтверждено, что АНГ представляет собой сложную многокомпонентную смесь. Определен элементный макро- и микросостав АНГ.

Показана перспектива получения наиболее чистого арсина с минимальным содержанием микропримесей 99.9999 и 99.99999 мас. % по

сравнению с другими методами переработки люизита.

Определены плотность растворов и давление насыщенного пара H_3AsO_4 в широком интервале концентраций кислоты. Полученные результаты позволили оптимизировать процесс электрохимического синтеза АНГ с выходом по мышьяку до 95%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН № 15 “Новые материалы с повышенными прочностными и функциональными свойствами” (подпрограмма 15.3 “Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов”).

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федоров В.А., Чурбанов М.Ф.* Получение высокочистого мышьяка. Высокочистые вещества. Коллектив авторов. М.: Научный мир, 2018. С. 566–592.
2. *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.* Мышьяк. Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2004. С. 363.
3. *Демахин А.Г., Мащенко С.В., Федоров В.А.* Оптимизация экономических и экологических задач при переработке сырья, полученного из реакционных люизита, в оксид мышьяка марки “технический” // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 117–123.
4. *Демахин А.Г., Акчурин С.В., Федоров В.А.* Применение арсенита натрия гидролизного для получения чистой мышьяксодержащей продукции // Изв. Сарат. ун-та. Нов. Сер. Химия, Биохимия, Экология. 2019. Т.29. Вып. 3. С. 11–17.
5. *Умяров Г.А., Кузнецов Б.А., Кротович И.Н., Холстов В.И., Соловьев В.А.* Методы уничтожения и утилизации запасов люизита и иприта // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1993. Т. XXXVII. № 3. С. 25–28.
6. *Федоров В.А., Ефремов А.А., Жуков Э.Г., Кузнецов Б.А., Потепалов В.П., Казанский Л.Н., Тарасевич Ю.В., Холстов В.И.* Получение мышьяка особой чистоты из продуктов детоксикации люизита // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1995. Т. 39. № 4. С. 46–55.
7. *Федоров В.А., Потолоков Н.А., Менщикова Т.К., Бреховских М.Н.* Гидридный метод получения высокочистого мышьяка // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1092–1098. https://doi.org/10.1134/S0002337X18100068
8. *Московская Т.Э.* Определение плотности методом пикнометрии: Методические рекомендации. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 2003. С. 1–7.
9. *Фролов В.И., Винокуров В.А., Носов В.П.* Определение температурной зависимости давления насыщенных паров и теплоты испарения индивидуальных жидкостей: Методические указания к лабораторному практикуму по курсу “Физическая химия”. Раздел “Фазовое равновесие”. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2014. 27 с.
10. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.