

Исследование методом ДЛС поведения примеси CO_2 в процессе получения высокочистого арсина

*А.П.Котков, Н.Д.Гришинова, Д.М.Полежаев,
О.С.Аношин, А.И.Скосырев,
Я.Я.Понуровский, И.П.Попов*

2010

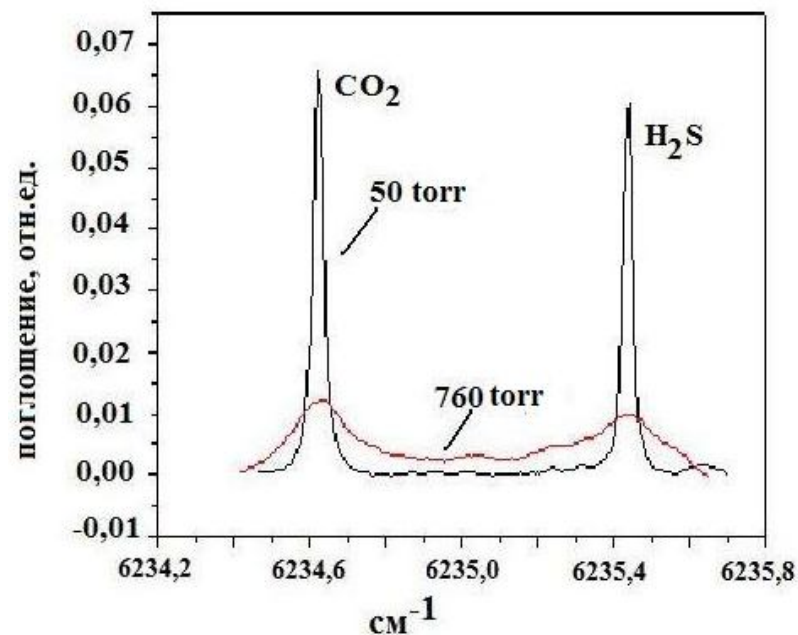
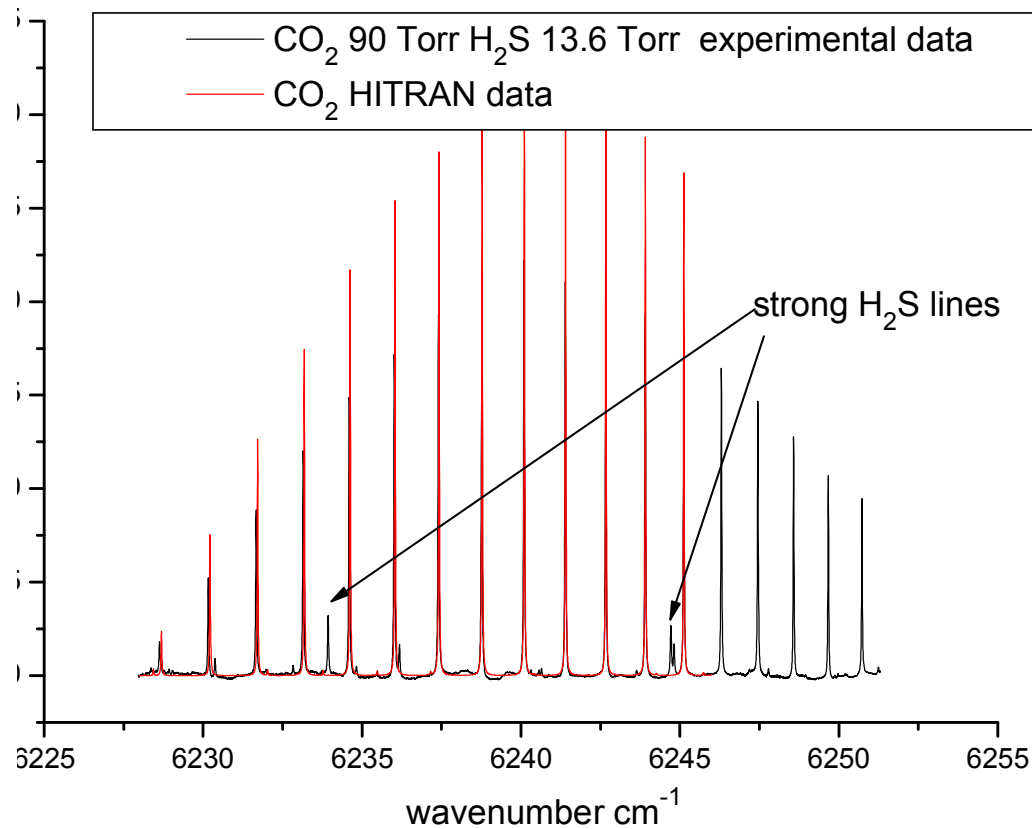


Содержание примесей в арсине после синтеза

	Примесь	C, мол %	Метод определения
Легкие примеси	CO₂	~ 1*10⁻¹	ДЛС; ГХ (ДТП)
	PH ₃	(1 ÷ 3)*10 ⁻³	ГХ (ДТП)
	H ₂ S	(1 ÷ 4)*10 ⁻³	Эпитаксия
	CH ₄	(0,5 ÷ 2)*10 ⁻⁷	ГХ (ДИП)
	C ₂ H ₆	(1 ÷ 4)*10 ⁻⁵	ГХ (ДИП)
	C ₂ H ₄	(5 ÷ 8)*10 ⁻⁵	ГХ (ДИП)
Тяжелые примеси	C ₃ H ₈	(5 ÷ 9)*10 ⁻⁵	ГХ (ДИП)
	C ₃ H ₆	(0,7 ÷ 4)*10 ⁻⁴	ГХ (ДИП)
	C ₄ H ₁₀	(2 ÷ 5)*10 ⁻⁵	ГХ (ДИП)
	H ₂ O	(0,5 ÷ 1)*10 ⁻¹	ДЛС

Цель работы заключалась в изучении поведения CO_2 на стадиях получения высокочистого арсина, синтезированного восстановлением треххлористого мышьяка боргидридом натрия.

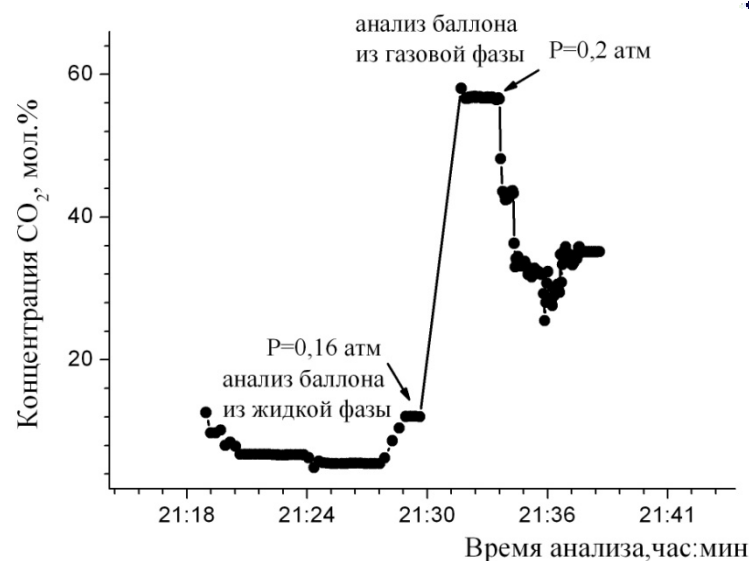
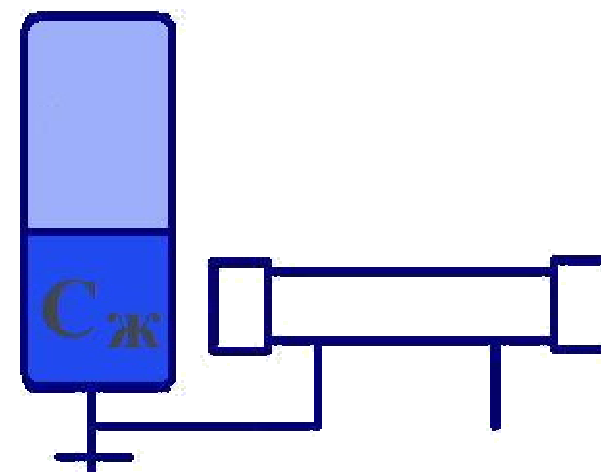
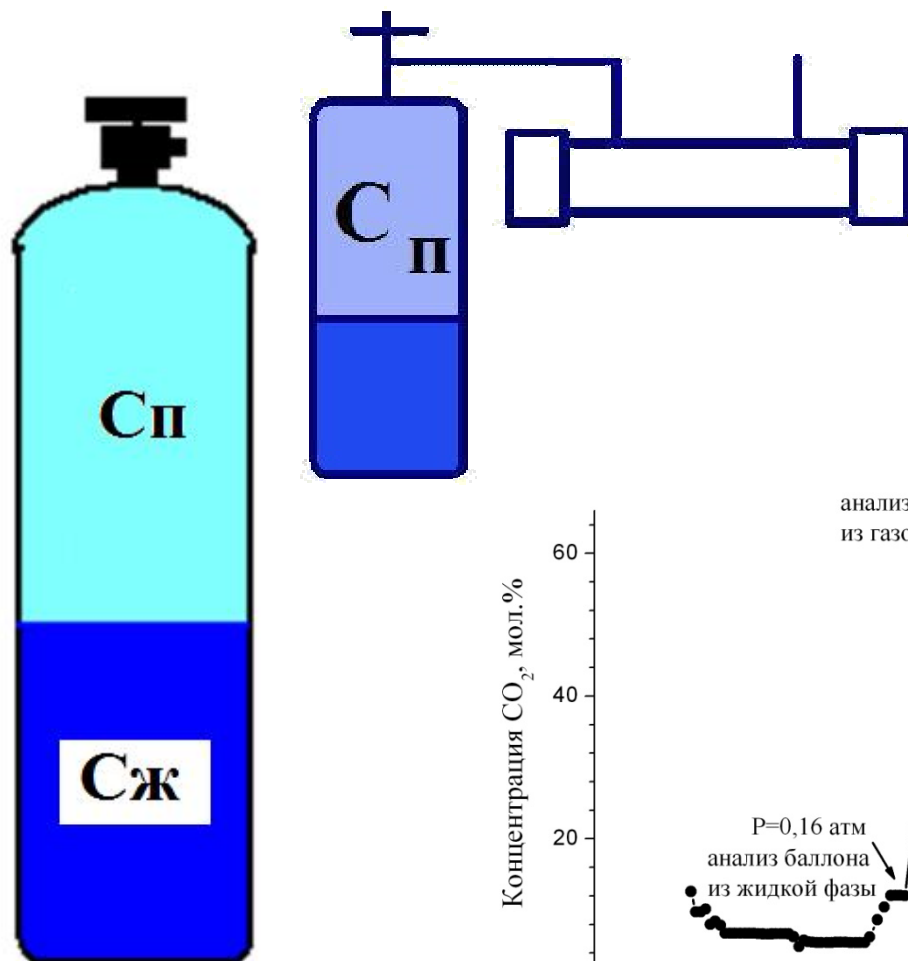
Спектры CO₂ и H₂S в области 6225 – 6255 см⁻¹



Анализ арсина с отбором по паровой и по жидкой фазе.

по паровой фазе

по жидкой фазе



Распределение примеси в баллоне с арсином между паровой и жидкой фазой.

Баллон	Р, атм	Примесь				
		этан	этилен	азот	5:23	CO ₂
071(2) ЛФ доп.	16,2	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	Пар. фаза	1,3
		$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	Ж. Фаза	0,2
228(5) ЛФ осн.	18,4	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	Пар. Фаза	11
		$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Ж. Фаза	1,6
075(1,3) ЛФ доп.	39	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	Пар. Фаза	50,1
		$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Ж. фаза	22

Из статьи М.Ф. Чурбанова, А.Е. Ежелевой и Г.Е. Снопатина « О представительности пробы при анализе образцов гидридов, состоящих из газовой и жидкой фаз»

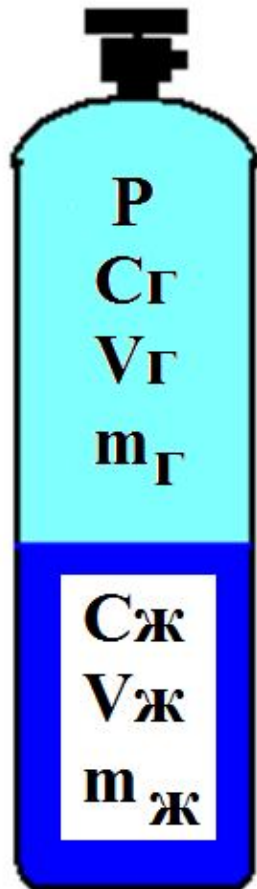


$$\frac{C_0}{C_{\Pi}} = k - (k - 1) \frac{V_{\Pi}}{V_0} \quad (1)$$

$$\frac{C_0}{C_{ж}} = k + \left(k - \frac{1}{k}\right) \frac{V_{ж}}{V_0} \quad (2)$$

V_0 – объем баллона,
 V_{Π} - объем паровой фазы ЛНГ,
 $V_{ж}$ - объем ЛНГ в жидкой фазе,
пересчитанные на НУ.

Методика определения средней концентрации примеси в баллоне



$m_0; V_B$

$$C_0 = \frac{C_{\Gamma} \cdot m_{\Gamma} + C_{\text{Ж}} \cdot m_{\text{Ж}}}{m_0}$$

$$V_{\text{Ж}} = \frac{m_0 - V_B \cdot \frac{M \cdot P}{R \cdot T}}{\rho_{\text{Ж}} - \frac{M \cdot P}{R \cdot T}}$$

$$V_{\Gamma} = V_B - V_{\text{Ж}}$$

Результаты расчета среднего содержания CO_2 в баллонах с ЛФ арсина.

Баллон	Р атм	Масса арсина, г	C_{CO_2} изм., мол%	C_{CO_2} расч., мол%	k
071(2) ЛФ доп. Газ.	16,2	386,5	1,3	0,46	6,7
071(2) ЛФ доп. Жид.			0,2		
228(5) ЛФ осн. Газ.	18,4	2158	11	2,5	6,7
228(5) ЛФ осн. Жид.			1,6		
075(1,3) ЛФ доп. (РЛФ). Газ	39	1228	48	23	2,2
075(1,3) ЛФ доп. (РЛФ). Жид			22		
041(10) ЛФ осн. Газ.	17,9	2158	8,7	2,4	20
041(10) ЛФ осн. Жид.			0,4		

Изменение объема газовой и жидкой фазы при загрузке образцов арсина в баллоны разного объема

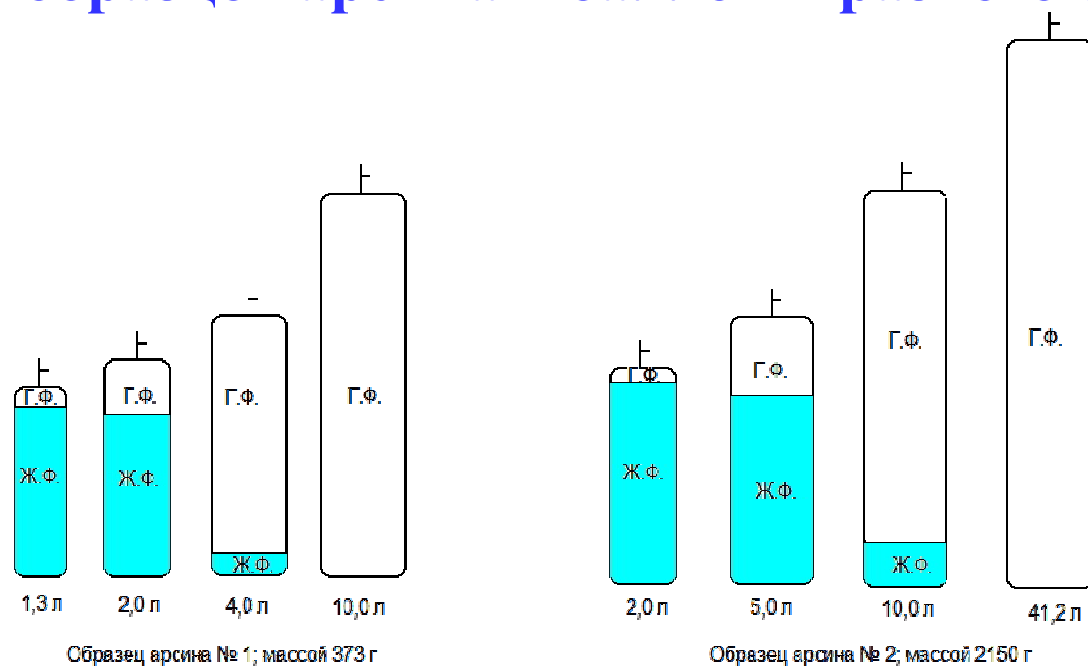
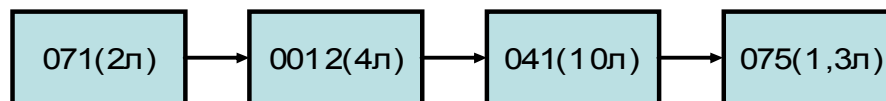
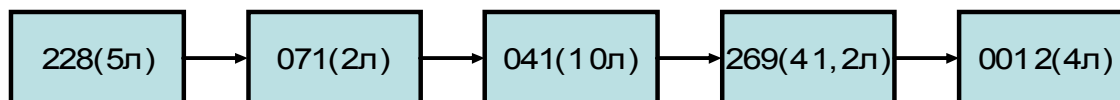


Схема перегрузки баллонов

1 Этап Исходный баллон 071(2) ЛФ доп. m=373 гр.



2 Этап Исходный баллон 228(5) ЛФ осн. m=2148 гр.



Результаты расчета содержания углекислого газа в образцах арсина, находившихся в баллонах разного объема

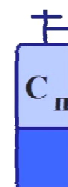
№	Объем баллона, л	Давление в баллоне, атм	Коэфф ициент разделе ния	Измеренная концентрация CO ₂ , % мольн.		Рассчитанный объем, л		Рассчитанная средняя концентрация (с ₀) CO ₂ в баллоне, % мольн.
				в газовой фазе *	в жидкой фазе **	газовой фазы	жидкой фазы	
Образец арсина № 1; массой 373 г								
1	1,3	16	7,50	1,8	0,24			
2	2	16,2	6,74	1,3	0,193			
3	4	14,2	9,00	0,9	0,1			
4	10	9,8		0,58***				
Образец арсина № 2; массой 2150 г								
1	2	18	7,13	15,3	2,2			
2	5	18,4	6,72	10,8	1,6			
3	10	17,9	21,83	8,7	0,4			
4	41,2	15,8		2,6***				

* отбор пробы из баллона, повернутого вентилем вверх,

** отбор пробы из баллона, повернутого вентилем вниз

*** весь арсин в баллоне находится в газовой фазе

по паровой фазе



по жидкой фазе



Результаты расчета содержания углекислого газа в образцах арсина, находившихся в баллонах разного объема

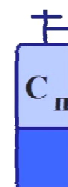
№	Объем баллона, л	Давление в баллоне, атм	Коэффициент разделения	Измеренная концентрация CO ₂ , % мольн.		Рассчитанный объем, л		Рассчитанная средняя концентрация (с ₀) CO ₂ в баллоне, % мольн.
				в газовой фазе *	в жидкой фазе **	газовой фазы	жидкой фазы	
Образец арсина № 1; массой 373 г								
1	1,3	16	7,50	1,8	0,24	1,08	0,22	0,48
2	2	16,2	6,74	1,3	0,193	1,8	0,2	0,46
3	4	14,2	9,00	0,9	0,1	3,86	0,14	0,47
4	10	9,8		0,58***		10	0	0,58
Образец арсина № 2; массой 2150 г								
1	2	18	7,13	15,3	2,2	0,53	1,47	2,3
2	5	18,4	6,72	10,8	1,6	3,63	1,37	2,5
3	10	17,9	21,83	8,7	0,4	8,87	1,13	2,4
4	41,2	15,8		2,6***		41,18	0,02	2, 6

* отбор пробы из баллона, повернутого вентилем вверх,

** отбор пробы из баллона, повернутого вентилем вниз

*** весь арсин в баллоне находится в газовой фазе

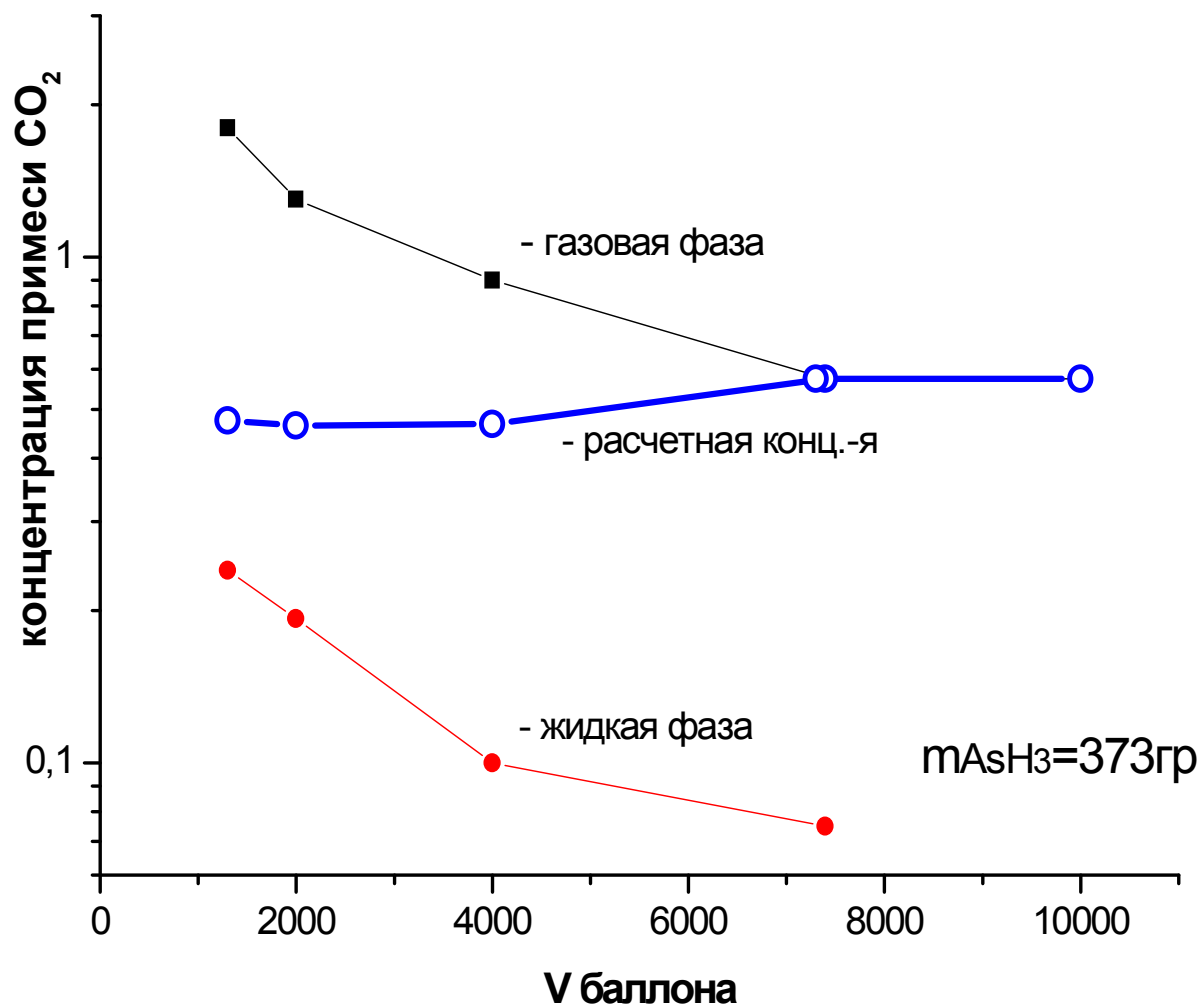
по паровой фазе



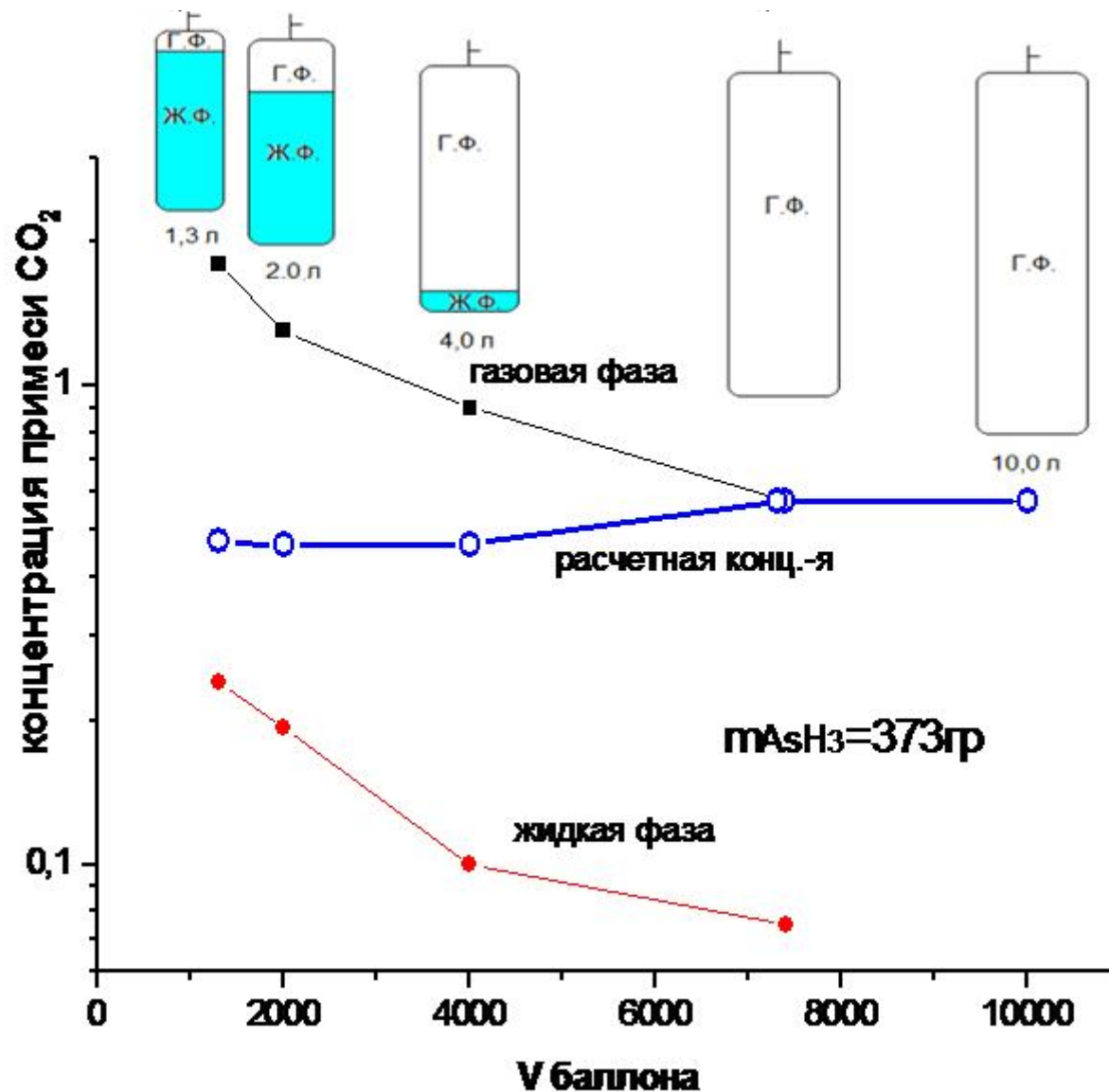
по жидкой фазе



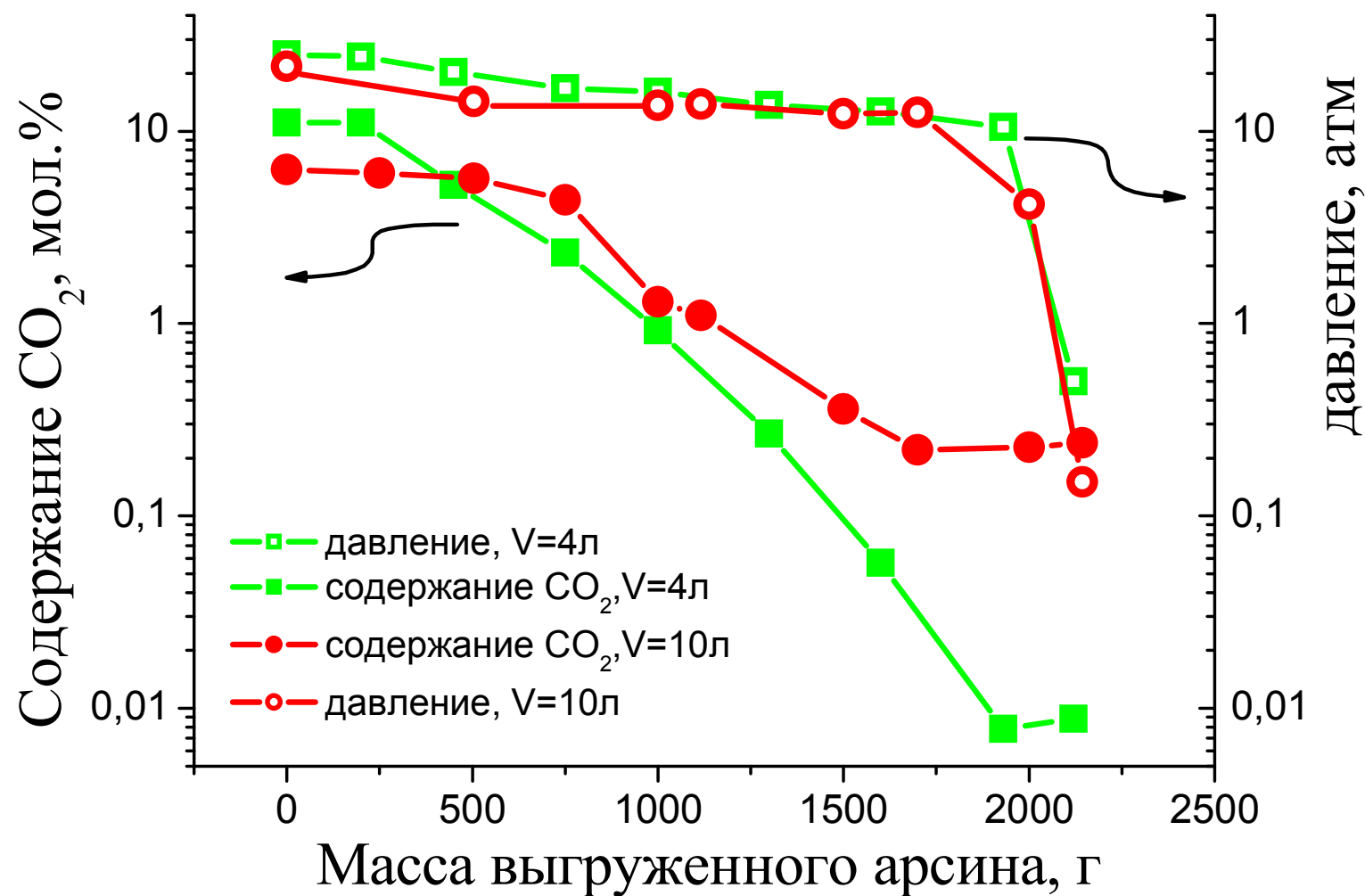
Изменение содержания примеси CO_2 в газовой и жидкой фазах при перегрузке образца арсина в баллоны разных объемов



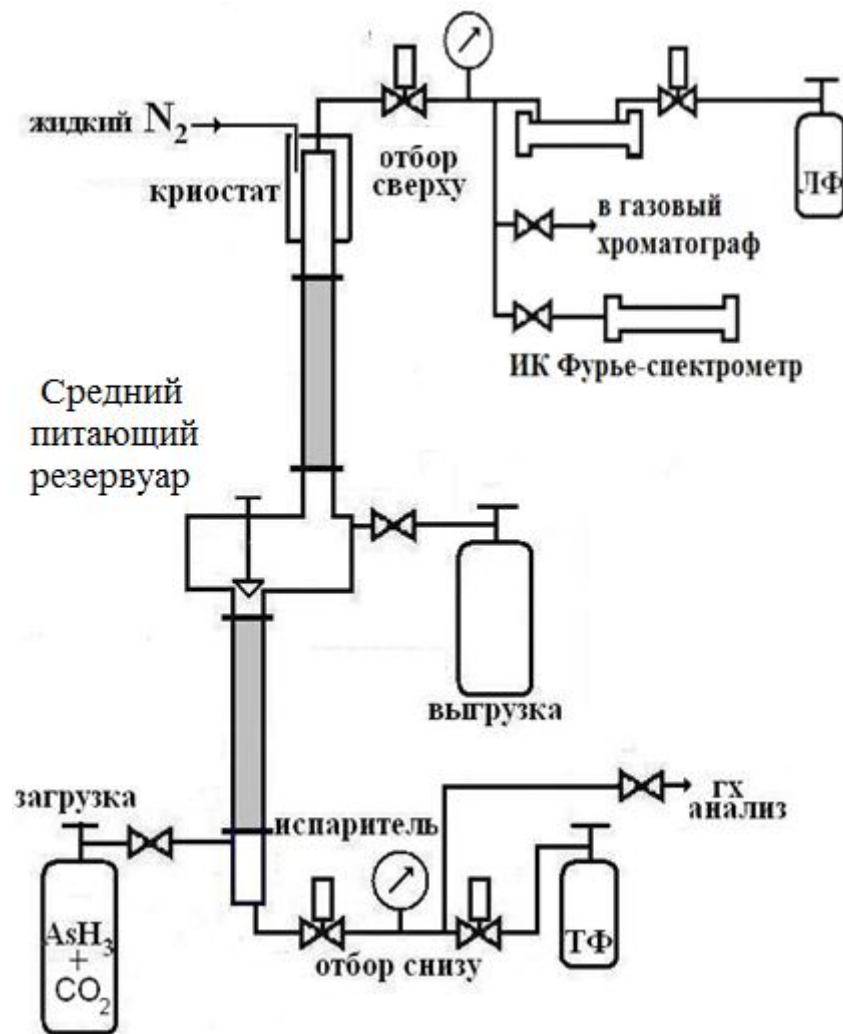
Изменение содержания примеси CO_2 в газовой и жидкой фазах при перегрузке образца арсина в



Изменение содержания CO_2 в паровой фазе арсина в процессе выгрузки образца арсина массой 2140 г из баллонов разного объема по паровой фазе

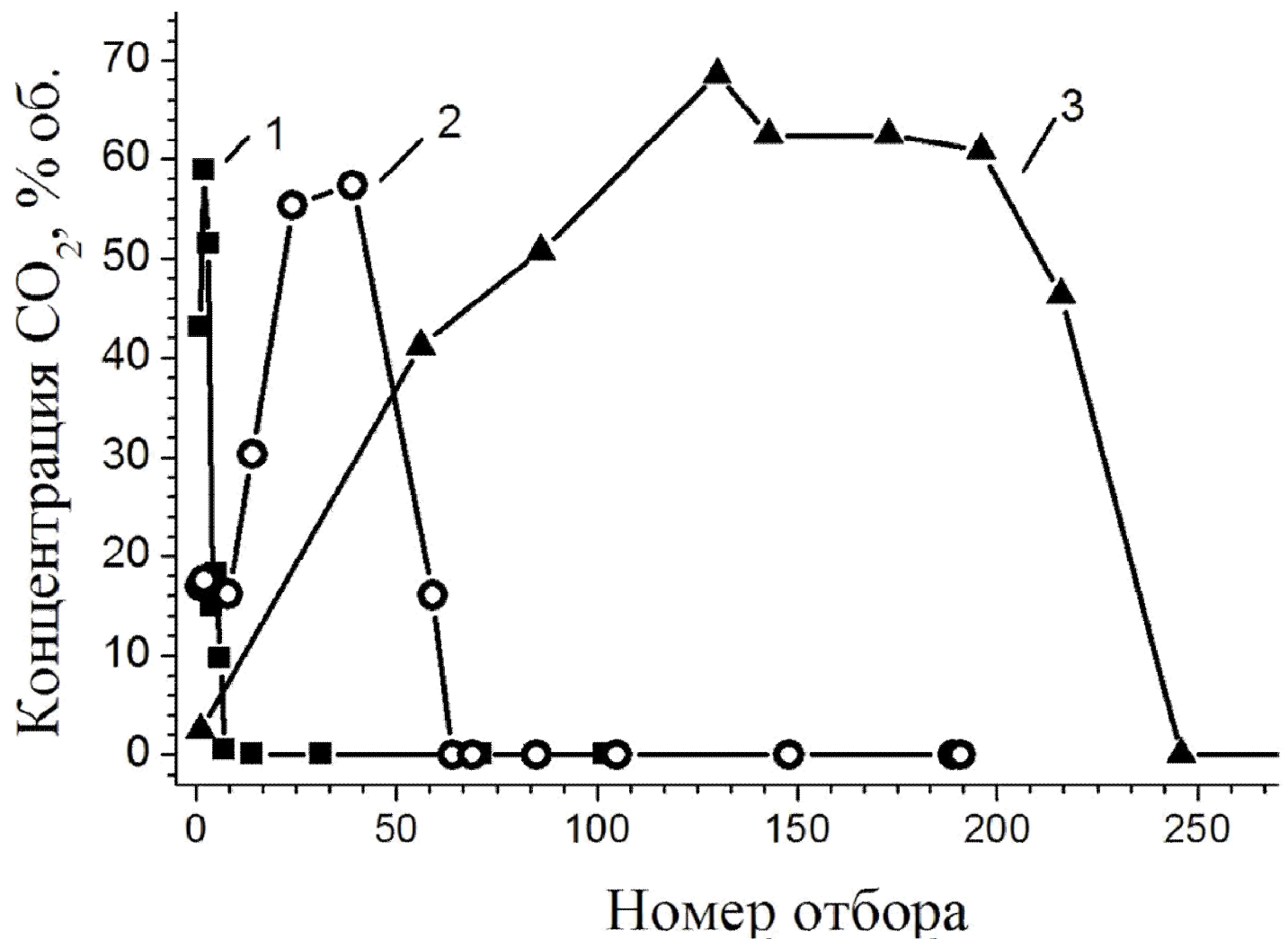


Ректификационная колонна



Изменение содержания CO_2 в отборе легкой фракции при ректификации арсина:

1- AsH_3 после синтеза; 2,3 – ЛФ AsH_3 , обогащенных CO_2 до 1 – 5 %



Зависимость давления насыщенных паров CO_2 и арсина от температуры

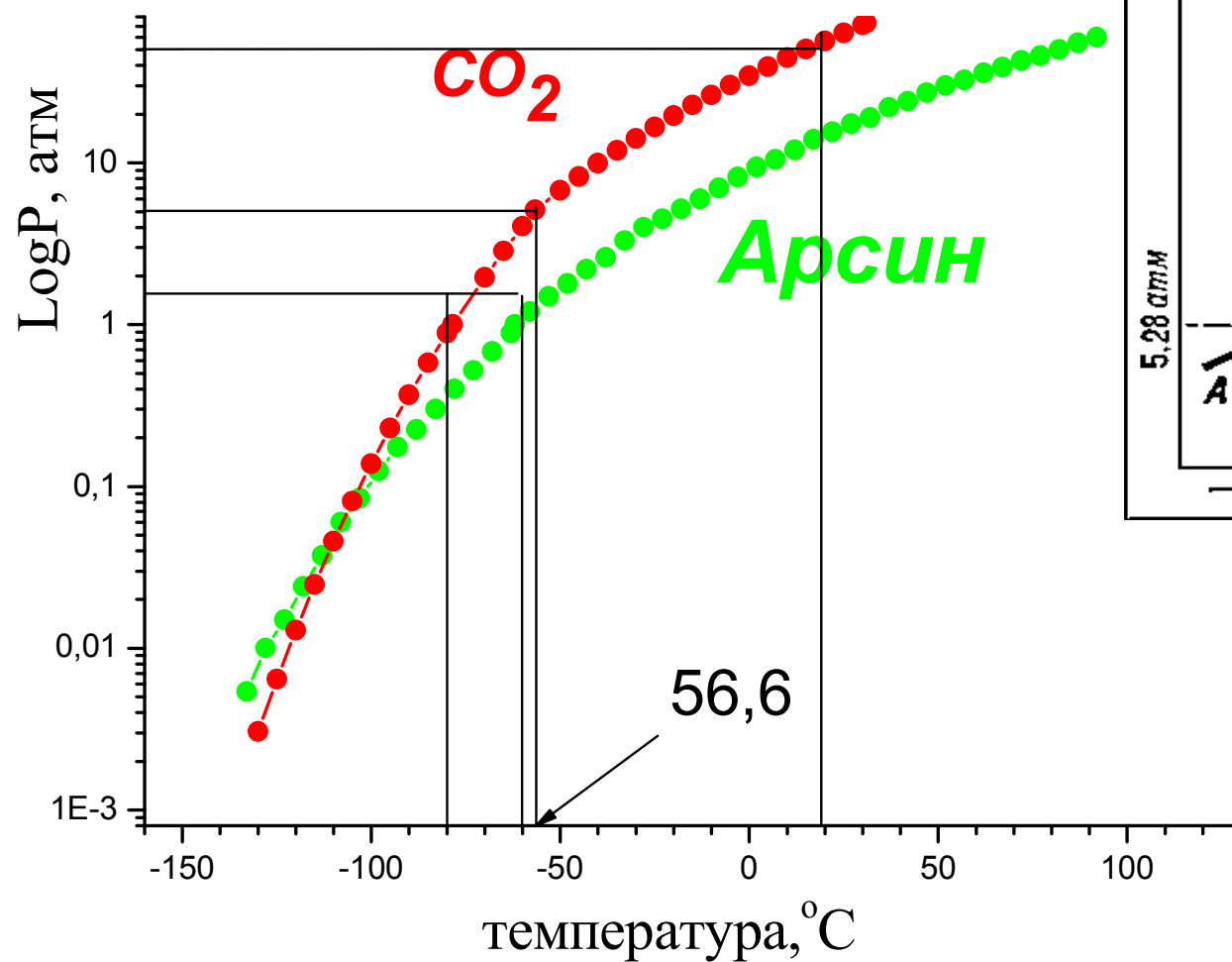
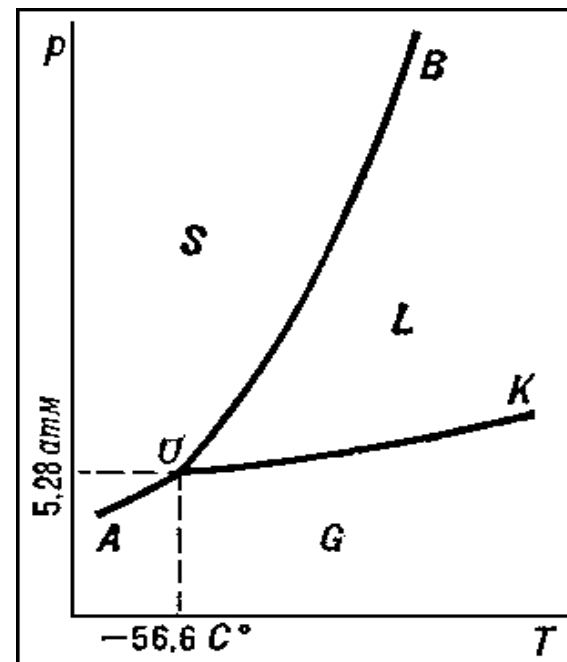
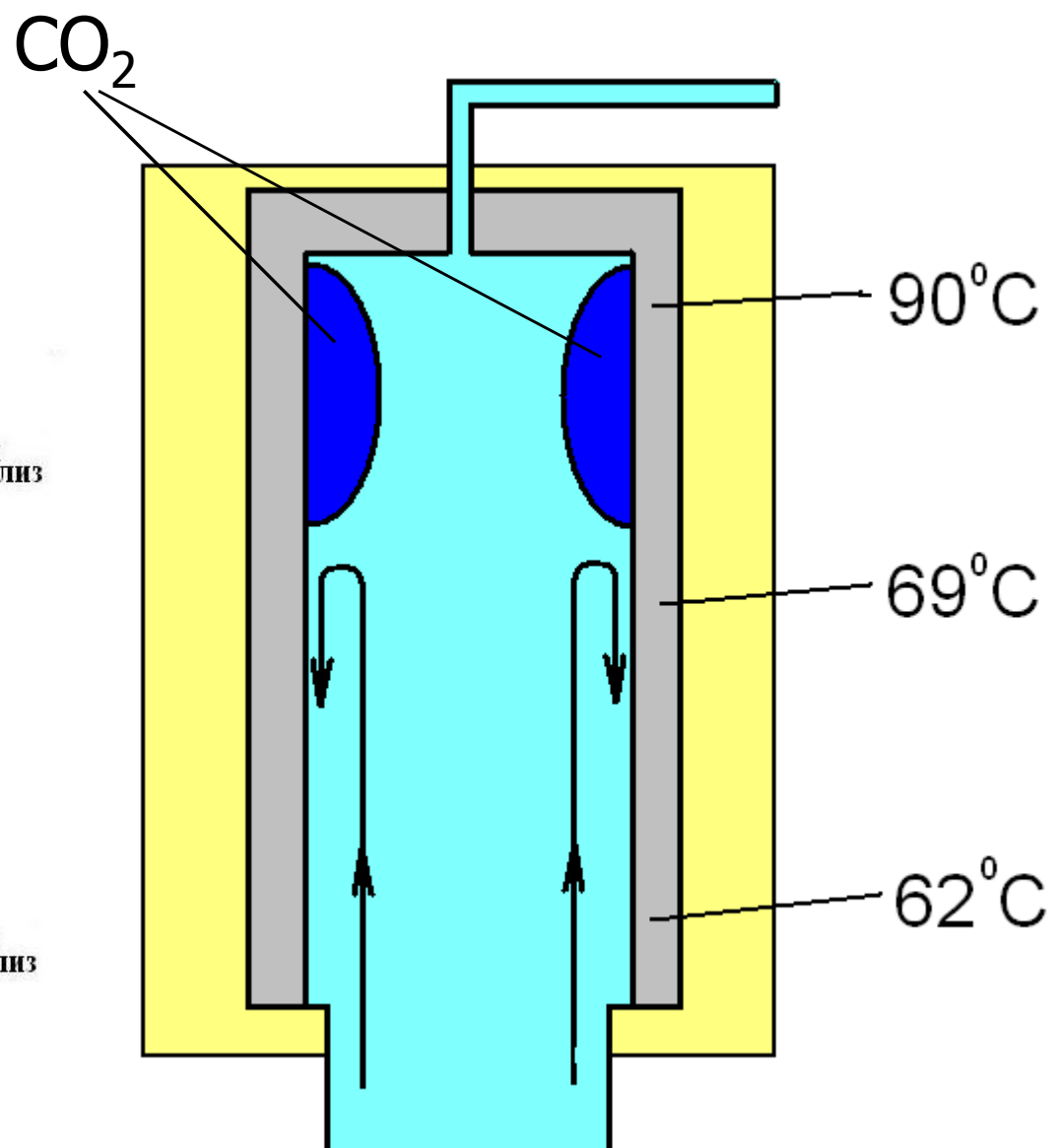
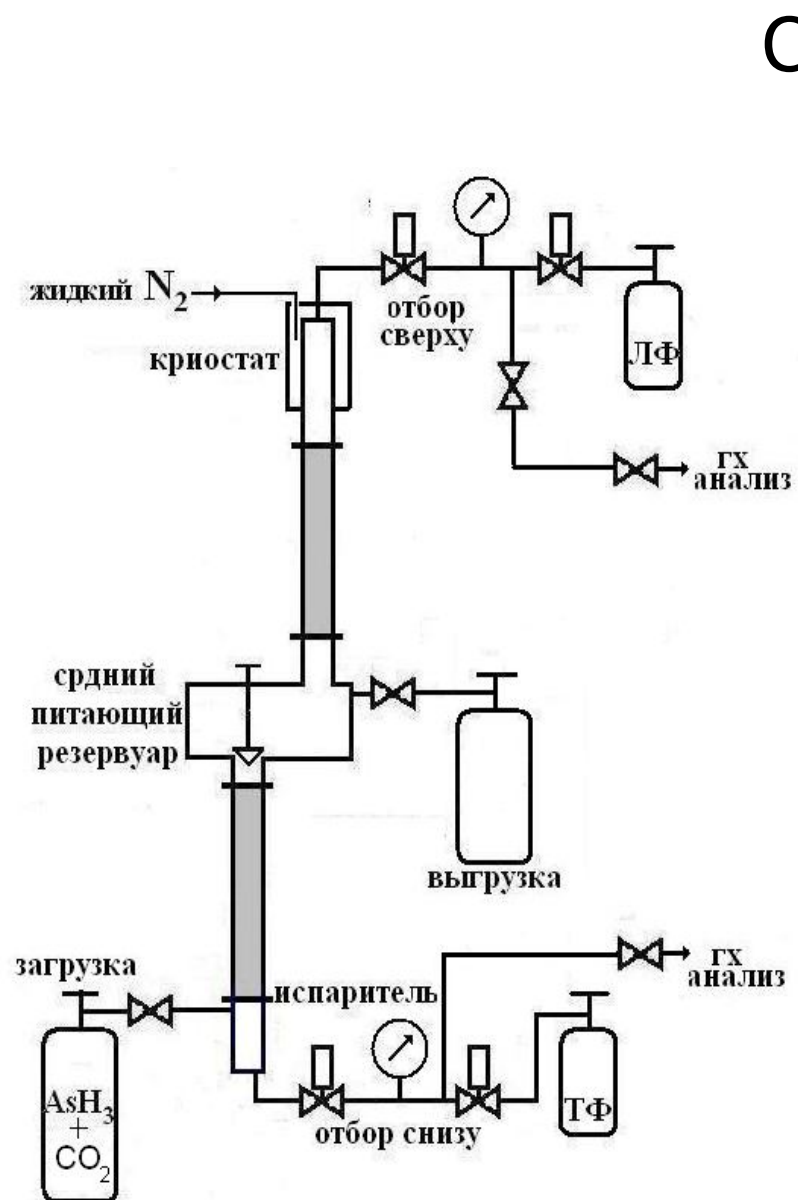
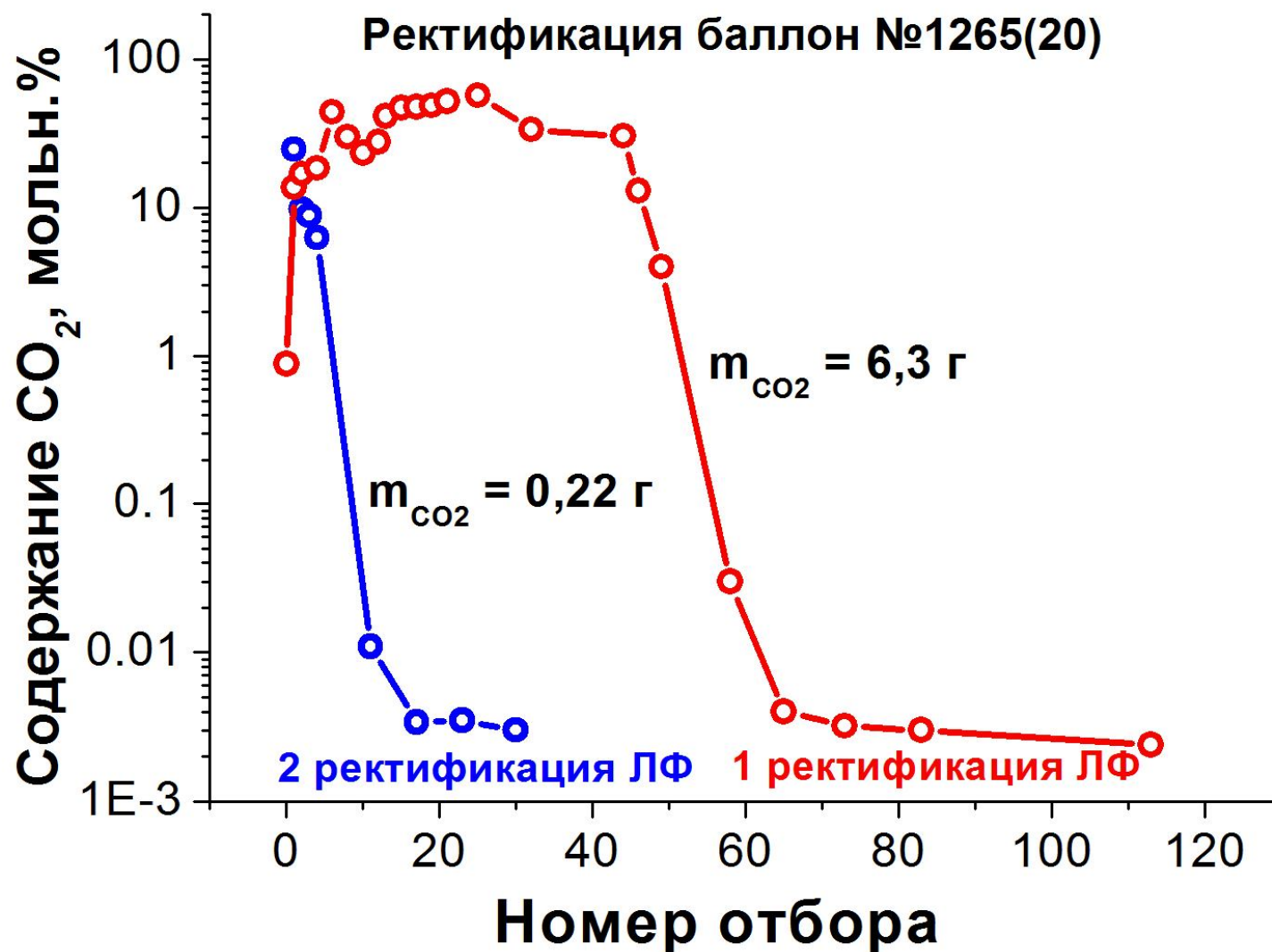


Диаграмма состояния CO_2

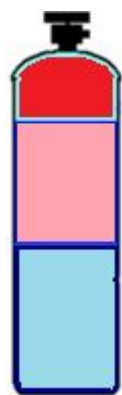




Изменение содержания CO_2 в отборе ЛФ арсина в двух последовательных ректификациях при загрузке AsH_3 из одного баллона

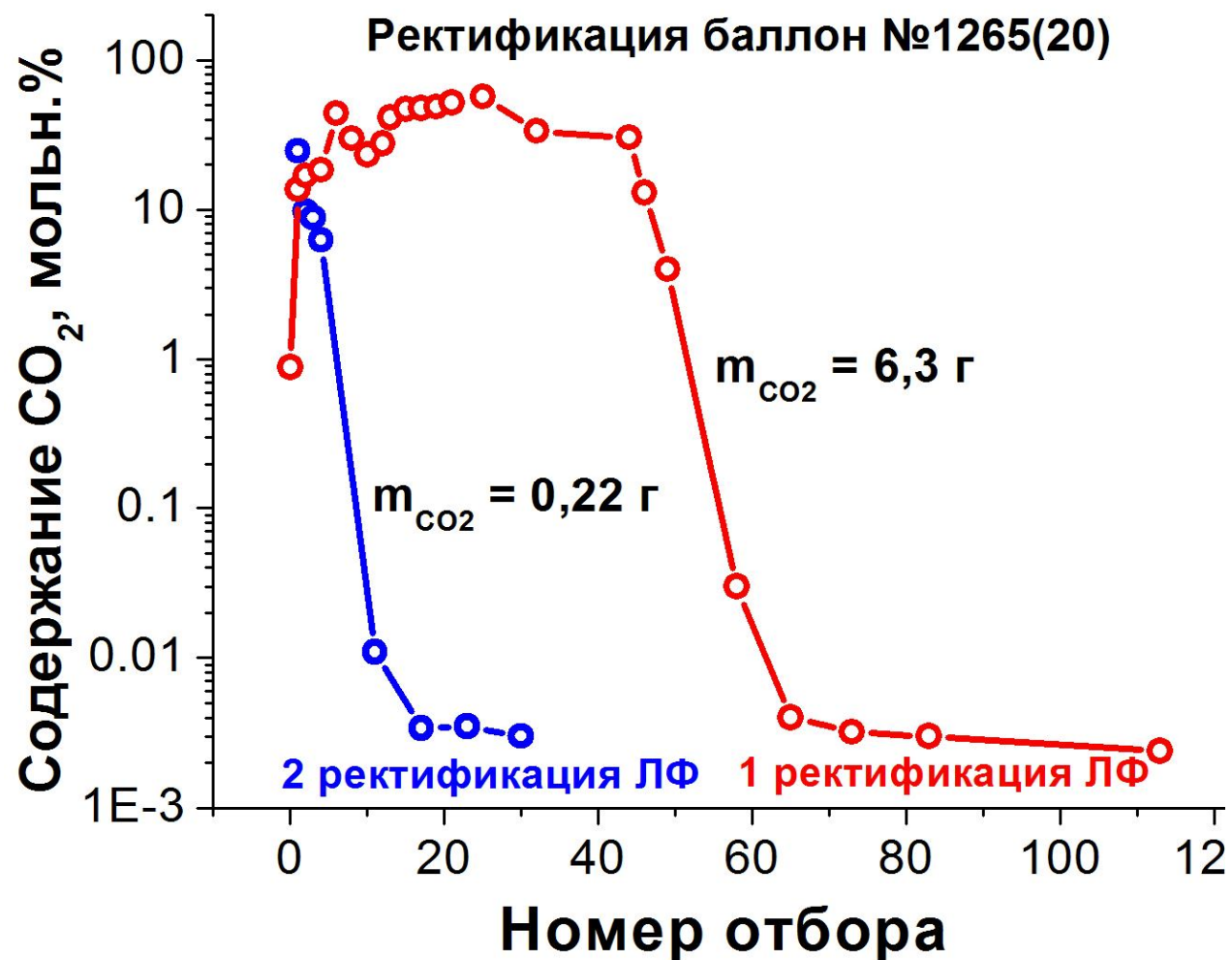


Изменение содержания CO_2 в отборе ЛФ арсина в двух последовательных ректификациях при загрузке AsH_3 из одного баллона

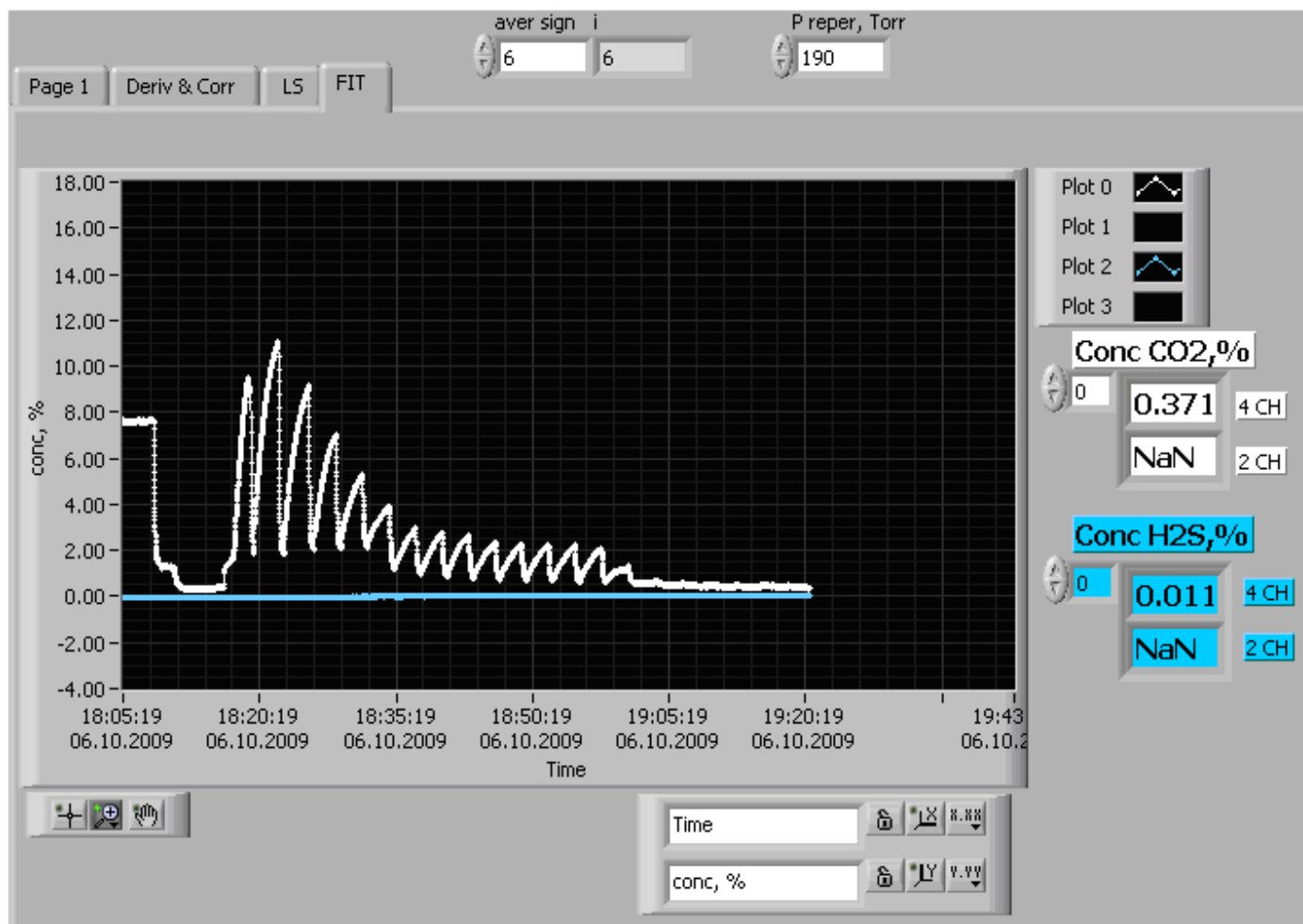


Загрузка в 1-й ректификации

Загрузка во 2-й ректификации



Для проведения эффективной очистки арсина (фосфина) от углекислого газа необходимо непрерывно контролировать в ходе ректификации содержание примеси CO_2 в отборе ЛФ.



С учетом выявленных особенностей выполнена очистка образцов AsH_3 с различным исходным содержанием CO_2 . Независимо от исходного содержания CO_2 в арсине, содержание CO_2 в арсине-ректификате **$< 2 \cdot 10^{-5} \% \text{ об.}\%$** .

Спасибо за внимание

1. Установлено, что углекислый газ является основной летучей примесью в арсине, полученном восстановлением треххлористого мышьяка боргидридом натрия.

2. Установлено, что при хранении арсина в баллонах в виде двухфазной системы – жидкой фазы и находящейся в равновесии с ней паровой фазы, концентрация примеси CO_2 в газовой фазе в 6-7 раз выше, чем в жидкой, что затрудняет измерение среднего содержания примеси в арсине, находящемся в баллоне.

3. Предложена методика расчета средней концентрации примеси в арсине в случае, когда арсин находится в баллоне в двух фазах – жидкой и газообразной.

4. Обосновано предположение о том, что источником поступления примеси CO_2 при получении арсина методом восстановления треххлористого мышьяка боргидридом натрия является раствор щелочи (NaOH).

5. При очистке арсина методом ректификации

- углекислый газ (CO_2) концентрируется в отборе легких фракций, т.е. CO_2 является более летучей, чем арсин, примесью,;
- при очистке арсина с высоким содержанием CO_2 , концентрация углекислого газа в отборе легкой фракции не достигает величины 100 %. Максимальная концентрация CO_2 в отборе ЛФ составляет 60-70 об. % при общем давлении в колонне $\sim 1,2$ абс.атм
- с увеличением содержания углекислого газа в образцах очищаемого арсина время отбора легкой фракции с содержанием примеси CO_2 60-70 об. % возрастает.

6. Предложена модель поведения CO_2 в процессе ректификации образцов арсина с высоким содержанием CO_2 , учитывающая образование твердой фазы CO_2 в конденсаторе ректификационной колонны.

7. Показано, что для проведения эффективной очистки арсина от углекислого газа необходимо непрерывно контролировать в ходе ректификации содержание примеси CO_2 в отборе ЛФ.

С учетом выявленных особенностей выполнена очистка образцов AsH_3 с различным исходным содержанием CO_2 . Независимо от исходного содержания CO_2 в арсине, содержание CO_2 в арсине-ректификате не превышает $2 \cdot 10^{-5}$ % об.