

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA CLORACIÓN DE GaAs

M. V. Rigo; J. A. González y M. del C. Ruiz

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), CONICET-UNSL.

CC 290-5700-San Luis, Argentina

mvrigo@unsl.edu.ar; jgonza@unsl.edu.ar; mruiz@unsl.edu.ar

En este trabajo se presentan los resultados experimentales obtenidos en ensayos preliminares de cloración del GaAs. La reacción global de cloración es la siguiente: $0,333 \text{ GaAs}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 0,333 \text{ GaCl}_{3(g)} + 0,333 \text{ AsCl}_{3(g)}$. Los cálculos de la variación de la energía libre estándar de Gibbs con la temperatura muestran que la cloración directa es favorable a aproximadamente 300 °C. La reacción fue seguida por termogravimetría, midiendo la pérdida de masa del GaAs luego de cada ensayo de cloración. Se ha investigado la influencia de la temperatura en la reacción de cloración. El sólido reactante fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX). Los resultados experimentales de la cloración no isotérmica mostraron que la cloración de GaAs comienza aproximadamente a 100 °C, con una pérdida de masa del 50 % a 600°C. Los reactantes son un sólido y un gas y los productos son todos fluidos, GaCl₃ y AsCl₃ (por encima de 201,3 °C y 130,2 °C respectivamente).

Palabras claves: Cloración, Arseniuro de galio, Desechos electrónicos

Área Temática: Pirometalurgia

INTRODUCCIÓN

El uso intensivo de metales en la industria moderna ha conducido a un progresivo agotamiento de los minerales primarios, lo cual hace necesario emplear recursos alternativos para la obtención de metales, tales como desechos electrónicos, minerales de bajo grado o minerales polimetálicos. La importancia del tratamiento de desechos y reciclado de materiales conteniendo minerales, esta siendo cada vez más reconocida en las industrias de tratamiento de minerales y metalúrgica.

Los avances en el desarrollo de materiales para su aplicación en numerosas áreas, desde la medicina hasta la comunicación, ha hecho necesaria la producción de metales de elevada pureza (Hoffmann, 1991).

El uso de la cloración en los procesos de extracción de metales, usando piro e hidrometalurgia, ha sido el foco de atención en las décadas recientes y se espera un amplio uso de la química del cloro en el futuro. La ventaja de esta metodología incluye altas velocidades de los procesos de cloración, dada la elevada reactividad tanto del Cl_2 , como de otros agentes clorantes, a temperaturas moderadas de trabajo y el bajo costo y variedad y disponibilidad de agentes clorantes. También contribuyen a la versatilidad del proceso de cloración las propiedades físicas y químicas favorables de ciertos metales, para llevarlos al estado de cloruros. La alta solubilidad de muchos cloruros y la variedad en sus estados de oxidación, implica facilidad para ser separados por extracción líquido-líquido o mediante destilación. Otros factores que hacen atractiva la cloración son la selectividad en los procesos de tratamiento y separación y el desarrollo de algunos materiales, resistentes a la corrosión, para la fabricación de los reactores (Jena, 1991).

El galio es considerado como uno de los elementos raros en la corteza terrestre ya que su concentración es de 16 partes por millón (ppm), y ocurre en la naturaleza asociado a minerales de otros elementos más comunes. Este elemento es recuperado de los residuos de las industrias del Al y del Zn (Kramer, 1988; Sun, 1991).

Nishihama ha estudiado la recuperación de Ga e In a partir de residuos del refinado del Zn, por medio de la extracción líquido-líquido, utilizando D2EHPA como solvente, con una efectividad el 98,9 % y 87,9 % para In y Ga, respectivamente (Nishihama, 1999). Nakayama y Egawa investigaron la recuperación de Ga a partir de una solución proveniente del proceso Bayer, conteniendo grandes cantidades de Al, empleando una resina de intercambio iónico rellena con Kelex-100 (Nakayama, 1997). La producción de Ga, In y Cd de elevada pureza por métodos electrónicos fue estudiada por Ohwa et al., haciendo uso de un proceso de refinado de cloruros (Ohwa, 1989).

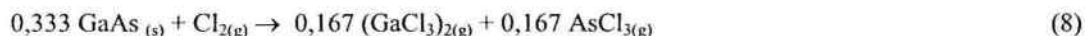
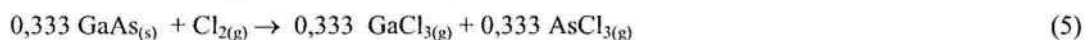
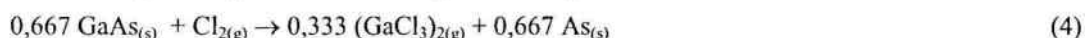
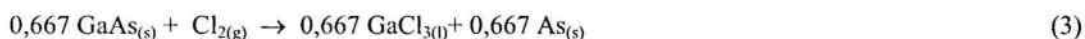
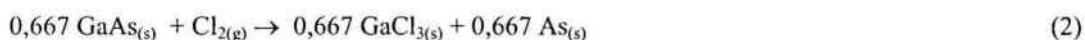
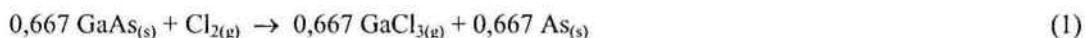
El mayor uso de Ga e In es en la fabricación de semiconductores y en el futuro será necesario contar con procesos de reciclado eficientes para la recuperación de estos metales. Particularmente es importante avanzar en las investigaciones que permitan recuperar Ga e In de dispositivos electrónicos constituidos por compuestos tales como GaAs, InGaAs e InP, entre otros. El uso de la cloración para la recuperación de estos metales está actualmente bajo investigación en Europa, Japón y Estados Unidos (Kubo, 1990).

El presente trabajo muestra los resultados del análisis termodinámico y de los ensayos preliminares de la cloración del GaAs, con vistas a la aplicación de esta metodología en la recuperación de Ga de desechos electrónicos

CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS

La reactividad del GaAs puede ser estimada en una primera aproximación, a partir de los cambios de energía libre que acompañan la cloración de los constituyentes.

La cloración de GaAs según la bibliografía conduce a la formación de diferentes cloruros de los metales o dímeros de ellos. Tomando en cuenta estos datos (Jena, 1991; Kramer, 1988), luego es posible proponer el siguientes conjunto de reacciones:



La Figura 1 permite apreciar que los valores de energía libre estándar de Gibbs, para las reacciones de cloración directa del GaAs, son muy negativos en todo el rango de temperaturas explorado y si bien todas las reacciones propuestas son factibles, la más favorecida es la que conduce a la formación de $\text{GaCl}_{3(g)}$ y $\text{AsCl}_{3(g)}$ (Reacción 5). Un análisis de la composición en el equilibrio de las especies presentes en la reacción de cloración de GaAs, confirma esta observación.

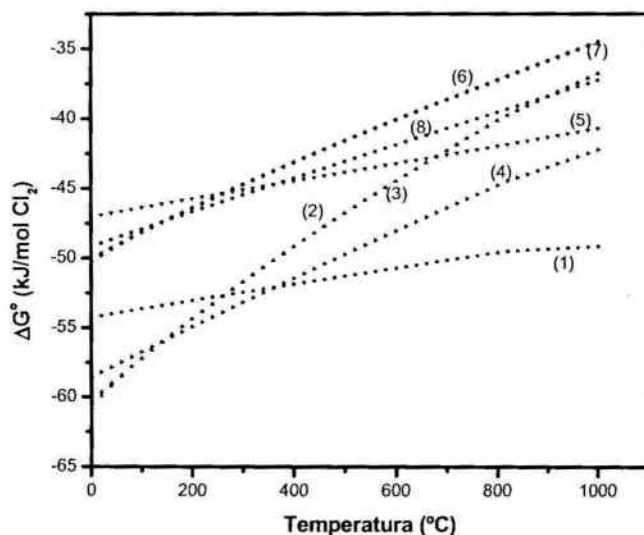


Figura 1 - Cambio de energía libre estándar por mol de Cl_2 en función de la temperatura

Las Figuras 2 y 3 muestran la composición en el equilibrio de las especies que intervienen en el proceso de cloración del GaAs, en exceso de Cl_2 (Figura 2) y en la cantidad estequiométrica de Cl_2 (Figura 3). Estos cálculos fueron realizados usando el software Outokumpu HSC Chemistry for Windows (Roine, 2003). El análisis de las Figuras 2 y 3 muestra que durante la cloración directa del GaAs se forma principalmente la especie clorada $\text{GaCl}_3(g)$ y que la variación de la concentración de $\text{Cl}_{2(g)}$ incide sobre la reacción de cloración y por ende, sobre la distribución de especies en función de la temperatura.

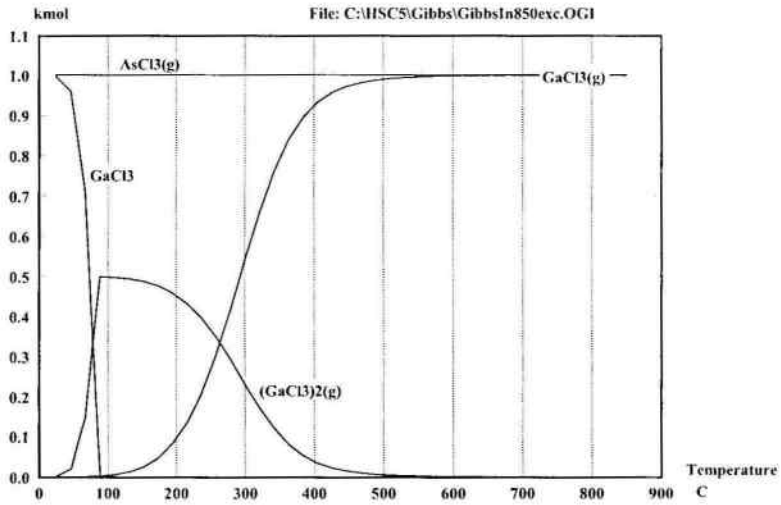


Figura 2 - Composición en el equilibrio en función de la temperatura para la reacción de cloración de GaAs, en exceso de cloro, hasta 850°C

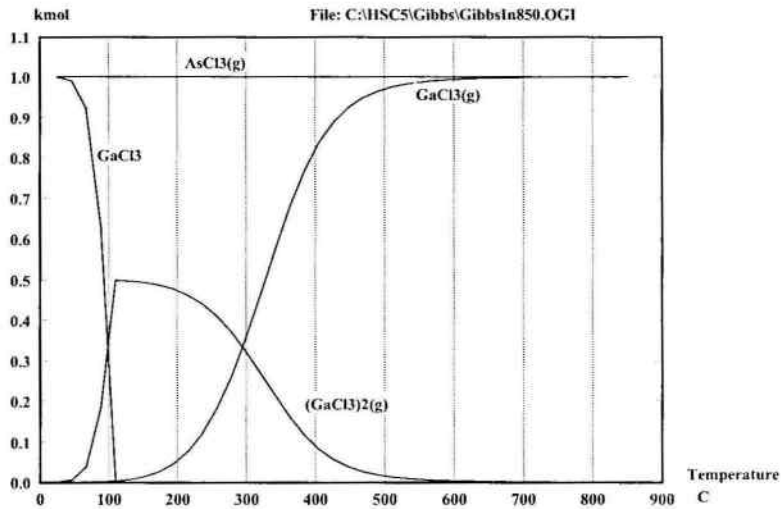


Figura 3 - Composición en el equilibrio en función de la temperatura para la reacción de cloración de GaAs, en cantidad estequiométrica de $\text{Cl}_2(\text{g})$, hasta 850°C

Se observa que, si bien en ambos casos se forma la especie clorada $\text{GaCl}_3(\text{g})$, para concentraciones elevadas de Cl_2 , la totalidad del GaAs se ha convertido a la temperatura de 550°C. Cuando el cálculo de la composición del sistema considerando la cantidad estequiométrica de Cl_2 necesaria para reaccionar con un mol de GaAs, la reacción se inicia a una temperatura cercana a 200°C y la conversión total del arseniuro se logra a temperaturas un poco más elevadas, próximas a 650°C.

EXPERIMENTAL

MATERIALES

Los experimentos de cloración fueron llevados a cabo usando GaAs con un 99,999% de pureza (Alfa Aesar) y gas Cl_2 de 99,9 % de pureza (Indupa, Argentina). Como gas de arrastre se usó N_2 de 99,9 % de pureza (A.G.A., Argentina).

Los análisis de DRX se realizaron en un equipo marca Rigaku, modelo D-Max III C. Las condiciones bajo las cuales se obtuvo el difractograma fueron las siguientes: $2\theta = 5-70^\circ$, velocidad de barrido = $3^\circ/\text{min}$ y paso de adquisición de datos = $0,05^\circ$. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 4, donde se observa que el reactante es un sólido puro y cristalino, exhibiendo buena semejanza con el archivo JCPDS 32-389, el cual corresponde a una estructura cúbica (Card of JCPDS, 1993).

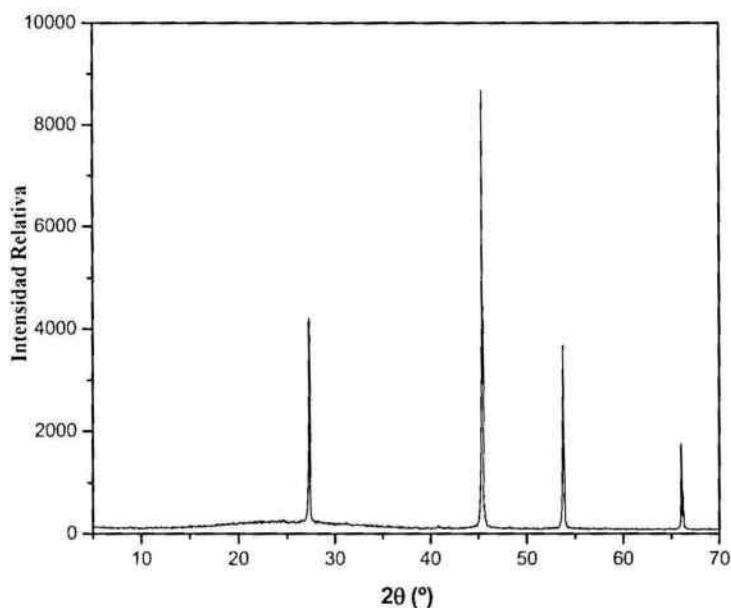


Figura 4 - Difractograma de rayos X del GaAs

Las caracterizaciones mediante FRX se llevaron a cabo en un espectrómetro de fluorescencia marca Philips modelo PW 1400, utilizando un cristal de LiF 200, colimador F y un vacío del orden de 0,3 atm. El espectro, mostrado en la Figura 5, describe un sistema altamente puro cuyas líneas características se detallan en la Tabla 1.

EQUIPO EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO

La reacción de cloración de GaAs fue seguida por termogravimetría. El equipo utilizado para realizar los ensayos de cloración se muestra en la Figura 6. En el ensayo no isotérmico se estudió el efecto de la temperatura, manteniendo constante la presión parcial del cloro en 1 atm y el tiempo de reacción en 20 minutos.

El reactor consiste en un tubo de cuarzo, con la entrada lateral de gases en la parte superior. La trampa con NaOH a la salida del reactor tiene una columna de aproximadamente 10 cm, de modo tal que el mismo opera a aproximadamente la presión atmosférica. Se dispuso un sistema de trampas de burbujeo conectadas en paralelo

y a su vez a un sistema de vacío con el propósito de no presurizar el reactor. El sistema de burbujeadores en paralelo tiene por objeto la retención de los efluentes conteniendo arsénico y gas cloro. El procedimiento experimental para las mediciones no isotérmicas fue el siguiente:

La muestra, de masa conocida, es soportada en un crisol de cuarzo de lecho pasante y colocada en el reactor en corriente de N_2 hasta alcanzar la temperatura de trabajo. La muestra es mantenida a la temperatura en

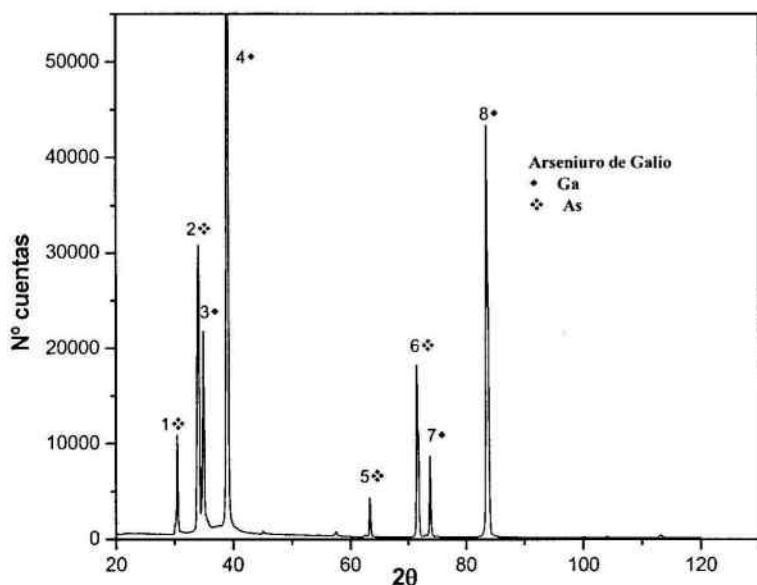


Tabla 1 - Líneas características del espectro del GaAs

Número	2θ	Línea	Orden
1	30,5	$K_{\beta 1}$	1
2	34,1	K_{α}	1
3	35	K_{β}	1
4	39,1	K_{α}	1
5	63,4	$K_{\beta 1}$	2
6	71,6	K_{α}	2
7	73,6	K_{β}	2
8	83,6	K_{α}	2

Figura 5 - Espectro de fluorescencia de rayos X del GaAs

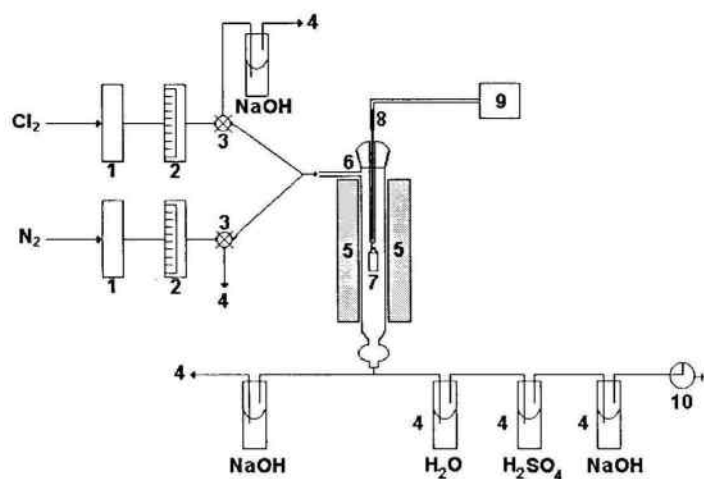


Figura 6 - Representación esquemática del Reactor. 1: desecadores de H_2SO_4 , 2: caudalímetros, 3: llave de tres vías, 4: sistema de trampas, 5: horno eléctrico, 6: reactor tubular en cuarzo con unión cónica en la parte superior, 7: crisol de cuarzo, 8: termocupla, 9: termómetro, 10 sistema de vacío

que se realizará el experimento por un espacio de 30 minutos en corriente de N_2 . En ese lapso se estabilizan las condiciones de flujo de Cl_2 , previo purgado de esa línea enviando el gas a una trampa con NaOH.

Una vez estabilizadas las condiciones de trabajo, se giran las llaves de tres vías, de manera que el N_2 es enviado a venteo, y el Cl_2 puro es introducido al reactor. Finalizado el tiempo fijado para el experimento se procedió a la operación inversa con las llaves de tres vías.

Finalizada la etapa de purga con N_2 , se procedió a extraer la muestra cortando el calentamiento. El residuo en el crisol es así enfriado en corriente de N_2 durante 5 a 10 minutos, evitando que los compuestos volátiles desprendidos durante la cloración salgan al exterior. El crisol es luego pesado, estableciéndose cuales fueron los cambios de masa que sufrió la muestra.

Este procedimiento experimental permitió repetir experimentos, en las mismas condiciones de trabajo, con buena reproducibilidad en los resultados.

Es importante destacar que el caudal de N_2 antes y después de la cloración de la muestra es igual al caudal de Cl_2 . Esto permitió estandarizar las condiciones de trabajo, para que el tiempo que tarda el Cl_2 , una vez hecho el giro de las llaves de tres vías, en llegar a la muestra en el crisol, sea el mismo que después le lleve al N_2 cuando el experimento ha finalizado. De esa manera el Cl_2 estuvo en contacto con la muestra el tiempo registrado en el cronómetro, lo cual es importante cuando se desean registrar variaciones de masa a tiempos cortos.

La muestra utilizada para la obtención de la curva no isotérmica fue la misma para todos los puntos ya que, una vez retirada del reactor, enfriada y pesada, se volvía a colocar en el reactor para luego realizar el próximo experimento. Se debe aclarar que la muestra no sufre alteraciones en el transcurso de estos procesos.

La pérdida de masa sufrida por la muestra en cada ensayo de cloración fue expresada como, pérdida de masa porcentual, $\Delta m \%$, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta m \% = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100$$

donde m_f y m_i son la masa final e inicial de GaAs respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la cloración no isotérmica son mostrados en la Figura 7, donde se incluye la pérdida

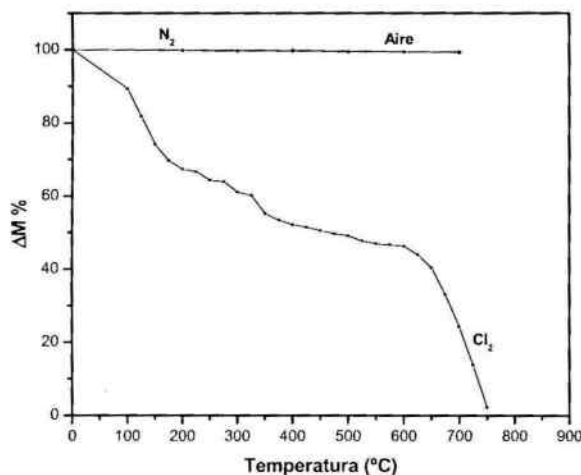


Figura 7 - Cloración no-isotérmica de GaAs en atmósfera de N_2 , aire y Cl_2

de masa de GaAs en $N_{2(g)}$ y en aire. En esta Figura se observa que la pérdida de masa por cloración directa del GaAs comienza aproximadamente a 125 °C, alcanzando el 50 % de pérdida a 600 °C. La pérdida de masa en aire y en atmósfera de N_2 es despreciable en el rango de temperatura analizado.

CONCLUSIONES

La cloración del GaAs con gas Cl_2 comienza a ser apreciable a temperaturas por encima de los 200 °C, alcanzando una pérdida de masa del 50% a temperaturas cercanas a los 600 °C.

El efecto del gas diluyente y de arrastre, N_2 , al igual que el del aire sobre el sólido reactante es despreciable en el rango de temperatura estudiado.

Se continúan los ensayos experimentales y de cloración con el objeto de establecer el rango de temperatura en el cual es posible separar los cloruros de Ga y As, teniendo en cuenta las diferencias entre sus presiones de vapor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, a la Universidad Nacional de San Luis y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnica por el apoyo brindado. Al Dr. E. Perino se agradece la colaboración en los análisis de FRX.

REFERENCIAS

- BARIN, I.; SCHULER, W. - **On the kinetics of Chlorination of titanium dioxide in presence of solid**, Metallurgical Transactions B., 11, 199, 1980.
- CARD of JCPDS-Powder Diffraction Files, 1993.
- HOFFMANN, J.E.- **Advances in the extractive metallurgy of selected of rare and precious metals**, Journal of Metals, 43, 18-23, 1991.
- JENA, P.K; BROCCCHI, E. A. - **Metal extraction through chlorine metallurgy**, Mineral Processing Extractive Metallurgy Review, 16, 18-23, 1991.
- KRAMER, D. A. - **Gallium and gallium arsenide: supply, technology, and uses**, Bureau of Mines, Information Circular 9208, 1-25, 1988.
- KUBO, S.; YUKINOBU, M.; YAMAMOTO, O.; NABESHIMA, G.; OKAJIMA, J. - **Recovery of high purity gallium metal from gallium-arsenide scrap**, in the Second International Symposium-Recycling of Metals and Engineered Materials, edited by J. H. L. Van Linden, D. L. Stward, Jr. And Y. Sahai, The Minerals, Metals & Materials Society, 505-513, 1990.
- NAKAYAMA, M.; EGAWA, H. - **Recovery of gallium (III) from strongly alkaline media using a Kelex-100-loaded ion-exchange resin**, Engineering Chemistry Research, 36, 4365-4368, 1997.
- NISHIHAMA, S.; HIRAI, T.; KOMASAWA, I. - **Separation and recovery of gallium and indium from simulated zinc refinery residue by liquid-liquid extraction**, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 1032-1039, 1999.
- OHWA, H.; YUKINOBU, M.; NABESHIMA, J.; YASUKAWA, M. - **High-purity metals production of Sumitono Metal Mining Co., Ltd (SMM)**, Extraction Metallurgy, 89, 885-898, 1989.
- ROINE, A. -. **Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database.**, Version 5.1, Outokumpu Research, Pori, Finland, 2003.
- SUN, E. Y. L.-. **The recovery of metals from electronic scrap**. Journal of Metals. Review of Extractive Metallurgy, 43, 53-61, 1991.