

МИРОВОЙ И РОССИЙСКИЙ РЫНОК МЫШЬЯКА

© 2016 г. А.А. Гасанов, А.В. Наумов

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности АО «Гиредмет», г. Москва

Статья поступила в редакцию 26.10.15 г., доработана 27.11.15 г., подписана в печать 01.12.15 г.

Представлен обзор современного состояния мирового и российского рынков мышьяка и его соединений, показаны перспективы отечественного рынка. Рассмотрена динамика мирового производства As и цен на него за последние годы. Оценена потребность в мышьяке и его соединениях в средне- и долгосрочной перспективе, проанализированы тенденции развития рынков. Дан обзор производителей этого металла и As-соединений. Особое внимание уделено рынку особо чистого мышьяка как исходного компонента для развивающегося рынка арсенида галлия, поэтому приведен краткий анализ современного состояния рынка GaAs и приборов на его основе. Рассмотрены современные методы глубокой очистки мышьяка, а также ситуация с выбросами мышьяка на отечественных предприятиях при обжиге и плавке сырья цветных металлов. Обсуждается проблема уничтожения запасов люизита, иприта и их смесей в России. Проанализированы предложения по использованию образовавшихся реакционных масс как нетрадиционного источника мышьяка.

Ключевые слова: мышьяк, соединения мышьяка, рынок, сырьевые резервы, выбросы мышьяка, особочистый мышьяк, арсенид галлия.

Гасанов А.А. — канд. хим. наук, ст. науч. сотр., рук-ль отделения особо чистых веществ, редких и редкоземельных металлов АО «Гиредмет» (119017, г. Москва, Большой Толмачевский пер., д. 5, стр. 1). Тел.: (499) 788-99-64. E-mail: AAGasanov@giredmet.ru.

Наумов А.В. — ст. науч. сотр., аналитик-исследователь АО «Гиредмет». E-mail: naumov_arkadii@mail.ru.

Для цитирования: Гасанов А.А., Наумов А.В. Мировой и российский рынок мышьяка // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 24–34. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-24-34.

Gasanov A.A., Naumov A.V.

World and Russian arsenic markets

The paper reviews the current state of world and Russian markets of arsenic and its compounds, and shows prospects of the domestic market. The paper considers dynamics of world production of As and its prices over the last years. It assesses the need for arsenic and its compounds in the medium and long term, and analyzes trends of market development. The paper reviews manufacturers of this metal and As-compounds. Particular attention is paid to the market of high purity arsenic as a primary component for the growing market of gallium arsenide, for which purpose the paper provides a brief analysis of the current state of GaAs and GaAs-based devices market. It considers modern methods of deep arsenic purification, as well as the situation with arsenic emissions during roasting and smelting of non-ferrous metal raw materials in domestic enterprises. The paper discusses a problem of destruction of lewisite, mustard gas, and their mixture stockpiles in Russia. It analyzes proposals on the use of resulting reaction masses as an unconventional source of arsenic.

Keywords: arsenic, arsenic compounds, market, raw materials reserves, arsenic emissions, high purity arsenic, gallium arsenide.

Gasanov A.A. — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher, head of the Department of high-purity substances, rare and rare metals, Federal State Research and Design Institute of Rare Metals Industry JSC «Giredmet» (119017, Russia, Moscow, B. Tolmachevskii per., 5/1). E-mail: AAGasanov@giredmet.ru.

Naumov A.V. — senior researcher, analyst-researcher, JSC «Giredmet». E-mail: naumov_arkadii@mail.ru.

Citation: Gasanov A.A., Naumov A.V. Mirovoi i rossiiskii rynek mysh'yaka. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 24–34. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-24-34.

Введение

Мышьяк — рассеянный элемент, его содержание в земной коре составляет $1,7 \cdot 10^{-4}$ мас.% (в 50 раз больше, чем селена), может встречаться в самородном состоянии. Он активно взаимодействует с серой, селеном, теллуром и большим числом других

элементов, что существенно затрудняет его получение и очистку. С алюминием, галлием и индием мышьяк образует арсениды, имеющие большое практическое значение как полупроводниковые материалы.

Известно около 200 мышьяксо­дер­жащих ми­нералов. Ми­нерал про­мыш­лен­ного зна­че­ния — ар­се­но­пи­рит, или мышья­ко­вый кол­че­дан (FeAsS или $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$), так­же до­бы­ва­ют мышья­ко­ви­стый кол­че­дан — лел­лин­гит (FeAs_2). Вос­тре­бо­ва­ны в про­мыш­лен­но­сти так­же ау­ри­пи­г­мент (As_2S_3) и ре­аль­гар (As_4S_4). Боль­шие за­па­сы мышья­ка со­средо­то­че­ны в мес­то­ро­ж­де­ни­ях ме­д­ных и цин­ко­во-свин­цо­вых руд раз­лич­ных ре­ги­о­нов, а так­же в мес­то­ро­ж­де­ни­ях сере­бра, нике­ля и зо­ло­та. Кро­ме то­го, мышьяк встре­ча­ет­ся в уг­лях и г­ли­нах. Не­по­сред­ст­вен­ное по­лу­че­ние мышья­ка из руд пе­ре­чис­лен­ных ме­тал­лов э­ко­но­ми­че­ски не­це­лесо­об­раз­но. По­это­му его из­вле­че­ние ор­га­ни­зу­ет­ся как по­пут­ное про­из­вод­ство при раз­ра­бот­ке пре­иму­ще­ст­вен­но ме­д­ных или свин­цо­вых мес­то­ро­ж­де­ний [1].

Мышьяк и его со­еди­не­ния на­хо­дят при­ме­не­ние в сель­ском хо­зяй­стве, про­мыш­лен­но­сти и тех­ни­ке, од­на­ко токсич­ность мышьяк­со­дер­жа­щих ма­те­ри­алов и ужесточение эко­ло­гиче­ских тре­бо­ва­ний за­труд­ня­ют их ис­поль­зо­ва­ние. На­про­тив, по­треб­ле­ние вы­со­ко­чи­стых мышья­ко­вых про­дук­тов (GaAs) раз­ви­ва­ет­ся весь­ма ди­на­ми­чно [2].

Мировые запасы мышьяка и источники его получения

Ми­ро­вые за­па­сы мышья­ка оце­ни­ва­ют­ся по ме­д­ным и свин­цо­вым мес­то­ро­ж­де­ни­ям при­мер­но в 11 млн т, а из­вле­ка­е­мые ре­зер­вы — в 1 млн т [3]. Мышьяк по­лу­ча­ют как по­пут­ный про­дукт при пе­ре­ра­бот­ке кон­цен­тра­тов ме­ди, свин­ца, ко­баль­та, обо­ж­жен­но­го ар­се­но­пи­рита, ре­аль­гара и ау­ри­пи­г­мен­та, а так­же при по­лу­че­нии фос­фа­тов. В Ки­тае, на се­вере Пе­ру и Фи­липпи­нах ре­сур­сы это­го ме­тал­ла за­клю­че­ны в ре­аль­гаре и ау­ри­пи­г­мен­те, в Чи­ли — в ме­дно-зо­ло­тых ру­дах, в Ка­на­де — в зо­ло­то­но­сных ру­дах.

По­сколь­ку нет де­фи­цита при­род­ных ре­сур­сов мышья­ка, ре­ге­не­ра­ция его из скра­па не про­из­во­дит­ся. Све­де­ния о по­лу­че­нии это­го эле­мен­та из вто­рич­но­го сы­рья от­сут­ст­вуют, хо­тя есть упо­ми­на­ния о ре­ге­не­ра­ции «ма­лых ко­личеств» (без точ­ных цифр) чи­сто­го мышья­ка при ре­цик­лин­ге ар­се­ни­да га­ллия (GaAs) в США [3].

Динамика производства мышьяка

В по­след­ние де­ся­ти­ле­тия ми­ро­вое про­из­вод­ство мышья­ка ко­ле­ба­лось в зна­чи­тель­ных пре­де­

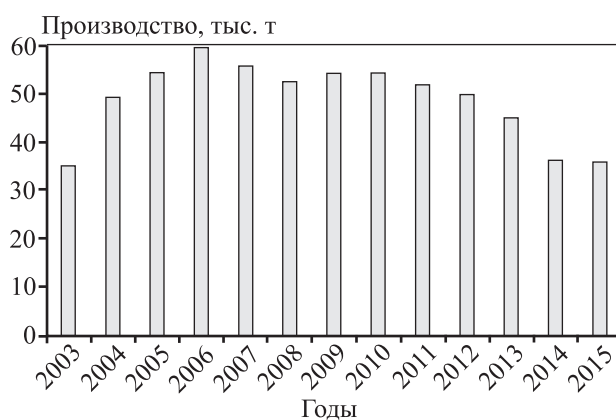


Рис. 1. Динамика мирового производства мышьяка (в пересчете на триоксид) в 2003–2015 гг. [4]

лах: от 62–64 тыс. т в 1970 г. до 47 тыс. т в 1990 г. (в пересчете на триоксид мышьяка) Спад был обусловлен сокращением объемов переработки ме­д­ных сульфидных руд вследствие ужесточения за­ко­но­да­тель­ства об ох­ра­не при­ро­ды в про­мыш­лен­но раз­ви­тых ста­нах. Так, аме­ри­кан­ская «Asarco» была вы­нуж­де­на за­крыть в 1985 г. ме­де­пла­ви­ль­ный за­вод в Facota Wasll, ко­то­рый был ос­нов­ным по­став­щи­ком мышья­ко­вых ма­те­ри­алов в США, и с 1986 г. пе­рей­ти на пе­ре­ра­бот­ку им­порт­ных руд, в ос­нов­ном фи­липпинских. В 1991 г. пре­кра­ти­ли про­из­вод­ство ис­ход­но­го три­окси­да мышья­ка чи­сто­той бо­лее 99 % в Шве­ции и Фин­лян­дии из-за со­об­ра­жений эко­ло­гиче­ской безо­пас­но­сти.

В на­ча­ле 2000-х го­дов про­из­вод­ство мышья­ка пе­ре­ме­сти­лось в Чи­ли, Ки­тай, Ма­ро­кко, Фи­липпины. Под­сте­ги­ва­е­мое уве­личив­шимся спро­сом, оно на­ча­ло ра­сти (рис. 1), дос­тиг­нув в 2006 г. 60 тыс. т, а да­лее, на фоне на­сы­ще­ния спро­са, вновь ста­ло сни­жать­ся и упа­ло до 36 тыс. т в 2014 г.

Способы производства мышьяка и основные страны-производители

При по­лу­че­нии мышья­ка и его со­еди­не­ний ис­поль­зуют­ся тра­ди­ци­он­ные тех­но­ло­гиче­ские схе­мы [1]. При об­жиге и пла­вке ме­д­ных кон­цен­тра­тов мышьяк воз­го­ня­ет­ся и оса­ж­да­ет­ся на спе­ци­аль­ных пы­ле­вых филь­трах. По­лу­чен­ные пы­ли под­вер­га­ют­ся гид­ро­ме­тал­лур­гиче­скому вы­ще­ла­чи­ва­нию с по­следую­щей кри­стал­ли­за­цией мышья­ко­ви­сто­го ан­гид­ри­да As_2O_3 , из ко­то­ро­го про­из­во­дят ме­талл и дру­гие со­еди­не­ния мышья­ка.

Дру­гим ви­дом сы­рья слу­жат ано­дные шла­мы, по­лу­ча­е­мые в про­цессе элек­тро­ли­ти­че­ского ра­фи­ни­ро­ва­ния свин­ца. По­сле окис­ли­тель­ной пла­вки

и восстановления шламов образуется лигатура свинец—мышьяк—сурьма. Многостадийной вакуумной перегонкой затем получают металлический мышьяк.

До 1990 г. ведущими мировыми производителями исходных мышьяксодержащих материалов (триоксида и металла технической чистоты) в течение многих лет были Франция, Швеция и СССР. Меньшие объемы производства имели Бельгия, Мексика, Филиппины, Чили, Канада и другие страны. В настоящее время главными мировыми производителями мышьяка являются Китай, Марокко, Чили (рис. 2). На долю Китая приходится более половины всего произведенного в мире мышьяка — используются реальгарно-аурипиг-

ментные руды. При этом вопросы захоронения образующихся As-содержащих отходов решаются путем возвращения их в места добычи в форме труднорастворимых соединений, не представляющих экологической угрозы [5, 6].

На территории стран СНГ месторождения мышьяка находятся в таких типах руд, как: реальгар-аурипигментовые (на Кавказе, в Якутии и Средней Азии), арсенопиритовые (на Кавказе), золотомышьяковые (на Урале, Чукотке, в Западной и Восточной Сибири), полиметаллическо-мышьяковые (в Казахстане, Забайкалье, Средней Азии). Содержание мышьяка в ряде месторождений России приведено в табл. 1.

Основными предприятиями, выпускавшими

Таблица 1
Содержание мышьяка в ряде месторождений России [7]

Месторождение	Тип руды	Степень освоения	Регион, область	Предприятие, город	As, %
Нежданинское	Au	Подготавливаемое к освоению	Якутия	ОАО «Южно-Верхоянская горнодобывающая компания», г. Якутск	1,72
Кючус	Au	Резервное	Якутия		1,7
Майское	Au	Разрабатываемое	Чукотский АО	ОАО «Полиметалл», г. Санкт-Петербург	0,64–0,97
Олимпиадинское	Au	Разрабатываемое	Красноярский кр.	ЗАО «Золотодобывающая компания «Полос», п. Северо-Енисейский	0,3
Джусинское	Cu	Разрабатываемое	Оренбургская обл.	Русская медная компания, г. Екатеринбург	0,25
Узельгинское	Cu–Zn	Разрабатываемое	Челябинская обл.	ОАО «Учалинский ГОК» (УГМК)	0,21–0,39
Котсельваара-Каммикиви	Cu–Ni	Разрабатываемое	Мурманская обл.	Кольская ГМК, г. Мончегорск (ОАО «Норильский никель»)	0,18
Приорское	Cu–Zn	Разрабатываемое	Оренбургская обл.	Русская медная компания, г. Екатеринбург	0,18
Покровское	Au	Разрабатываемое	Амурская обл.	ГК «Петропавловск»	0,1
Подольское	Cu	Резервное	Башкирия		0,11–0,23
Молодежное	Cu–Zn	Разрабатываемое	Челябинская обл.	ОАО «Учалинский ГОК» (УГМК)	0,1–0,3
Учалинское	Cu–Zn	Разрабатываемое	Башкирия	ОАО «Учалинский ГОК» (УГМК)	0,1–0,2
Гайское	Cu–Zn	Разрабатываемое	Оренбургская обл.	ОАО «Гайский ГОК» (УГМК)	0,1–0,15
Бургочанское	Sn	Резервное	Якутия		0,08
Заполярье	Cu–Ni	Разрабатываемое	Мурманская обл.	Кольская ГМК, г. Мончегорск (ОАО «Норильский никель»)	0,066
Красногорское	Pb–Zn	Резервное	Приморский кр.		0,06
Ново-Шемурское	Cu–Zn	Разрабатываемое	Свердловская обл.	ОАО «Святогор», г. Красноуральск (УГМК)	0,035–0,05
Семилетка	Cu–Ni	Разрабатываемое	Мурманская обл.	Кольская ГМК, г. Мончегорск (ОАО «Норильский никель»)	0,01

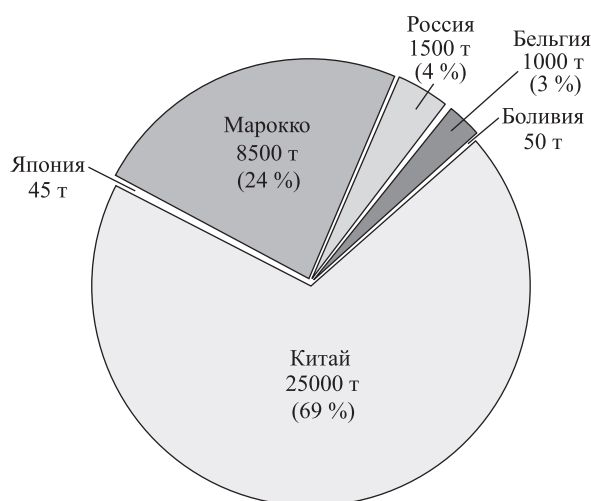


Рис. 2. Производство мышьяка в 2015 г. (в пересчете на триоксид) [3, 5]

В скобках указана доля в мировом производстве

мышьяковую продукцию в СССР, являлись Кочкарский обжиговой завод предприятия «Южуралзолото», Рачинский и Цанский горно-химические заводы производственного объединения «Грузгорнохимпром». Первый из них производил технический оксид мышьяка 2-го сорта с содержанием основного вещества не менее 92 % (ГОСТ 1973-77), а два последних — рафинированные продукты 2-го и 1-го сорта соответственно с содержанием основного вещества не менее 99,5 %. Общий объем выпуска доходил до 800 т/год, закрывая, в основном, потребности стекольной отрасли страны.

Рачинский горно-металлургический завод в Грузии (на основе Лухумского месторождения) был основным производителем высокочистого мышьяка, трихлорида мышьяка для микроэлектроники, ряда соединений для медицинских и других целей. Путем термического обжига сульфидные соединения переводили в триоксид мышьяка, затем гидрохлорировали концентрированной соляной кислотой до трихлорида мышьяка. Последний, после глубокой очистки, восстанавливали водородом высокой чистоты до металла, который отвечал требованиям к исходным материалам для электронной техники того времени. Разработка месторождения была связана со значительными техническими трудностями и экономически была весьма невыгодна. Поэтому в последние годы своего существования Рачинский завод закупал в качестве сырья технический мышьяк производства «Южуралзолото» (г. Пласт, Челябинская обл.).

В современной России наследником Кочкарского обжиговой завода (после банкротства объединения «Южуралзолото» в 1998 г.) является ООО «Обжиговой завод» (г. Пласт) — единственное предприятие по производству технического мышьяка (триоксид As_2O_3 , «белый мышьяк»). Изготавливаются лигатуры «медь—мышьяк» и «свинец—мышьяк». Сырьем являются концентраты Среднеуральского металлургического завода, Новосибирского оловянного комбината, Нежданинского ГОК (Якутия). В настоящее время завод находится на реконструкции.

Также в России в АО «Уралэлектромедь» производится антисептик для защиты древесины марки БС (доля $As_2O_3 \sim 20$ мас.%).

Цены

Рынок соединений мышьяка можно разделить на 3 класса в зависимости от чистоты продукции:

1. Продукты технического качества — такие, как технический оксид мышьяка (III), мышьяковая кислота, сульфид мышьяка (III), — применяются в качестве пестицидов, дефолиантов, компонентов для обработки древесины и создания необрастающих красок для морских судов. Этот класс соединений мышьяка характеризуется ценой в пределах 2—3 долл. США/кг, малыми объемами рынка в России. Основным потребителем в данном сегменте являются фермерские хозяйства по всему миру. За последние годы спрос на соединения мышьяка резко упал.

2. Продукты «средней» чистоты — оксид мышьяка (III) класса 4N (99,99 мас.% основного вещества). Его стоимость ориентировочно составляет 40—50 долл./кг. Основными потребителями рафинированного оксида мышьяка являются производители оптического волокна. В России они представлены заводом ЗАО «Оптиковолокнонные системы» (г. Саранск). Первоначальная мощность завода — 2,4 млн км телекоммуникационного волокна в год — позволяет обеспечить около 50 % потребности кабельных заводов страны. Этот рынок является растущим: во всем мире требуется ~320 млн км оптоволокна, спрос на которое с каждым годом увеличивается. Можно ожидать рост рынка рафинированного оксида мышьяка, пропорциональный увеличению производства оптического волокна (~10÷15 %/год), и поддержание действующих цен на него на стабильном уровне.

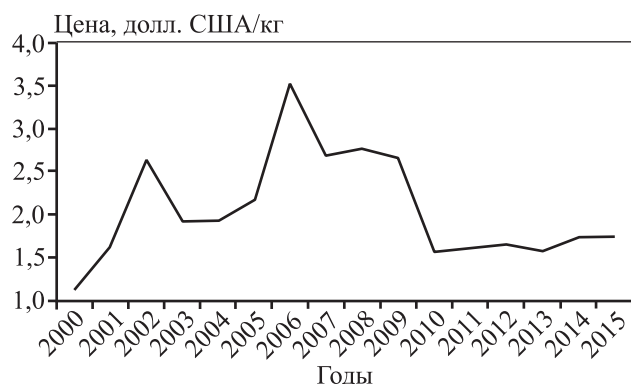


Рис. 3. Динамика цен на технический мышьяк (99 %) в США [4, 5]

3. Продукты высокой чистоты для нужд полупроводниковой промышленности — элементный мышьяк чистоты 6N и 7N и получаемый из него полупроводниковый арсенид галлия. Подробнее этот сектор рынка будет рассмотрен ниже. Особо чистый мышьяк 6N может стоить ~330 долл./кг, а цена мышьяка $\geq 7N$, используемого для эпитаксии, может достигать 2000 долл./кг для кристаллов большого диаметра (30 мм). Однако доля потребления такого мышьяка крайне незначительна [4, 5].

Динамика цен на технический мышьяк в США в 2000—2015 гг. приведена на рис. 3.

Области потребления мышьяка и его соединений

До середины XX в. мышьяк и его соединения использовались в основном в производстве стекла. Затем доминирующей сферой потребления становится сельское хозяйство. С середины 1970-х годов повышается спрос на предохранители древесины, и начиная с 1985 г. и по настоящее время эта область применения мышьяковистых соединений занимает первое место. В долгосрочной перспективе на уровень спроса на мышьяк (главным образом в форме триоксида) будет оказывать давление ужесточение экологического контроля.

Защита древесины. Соединения мышьяка используют для предотвращения гниения в таких сферах применения, как строительные материалы, коммунальные сооружения, судоходство. В состав предохранителей древесины входят мышьяковистая кислота и двузамещенный арсенат натрия. Наиболее популярные до недавнего времени медно-хромо-мышьяковые консерванты марки ССА, содержащие мышьяк в менее токсичной пента-

лентной форме, взаимодействуют с деревом с образованием прочного долговременного покрытия. После пропитки и просушивания лесоматериалы, обработанные ССА, не токсичны, однако при сгорании или воздействии агрессивных сред они могут выделять вредные соединения мышьяка. Поэтому в настоящее время для обработки древесины все больше применяются альтернативные материалы, расширяется также использование упрочненных и пластифицированных древесных продуктов. В США с 2003 г. прекращено применение ССА для обработки древесины, предназначенной для настила полов и наружной облицовки жилых зданий, в результате к концу 2014 г. импорт триоксида мышьяка в страну, в основном из Китая, снизился до 5,3 тыс. т. Лесоматериалы, используемые для строительства нежилых зданий в США, еще разрешается обрабатывать с помощью ССА [8, 9]. В 2006 г. на территории Европейского союза была принята Директива о биоцидах, которая ввела ограничения на применение антисептиков на основе мышьяка. В настоящее время антисептики группы ССА запрещены к использованию в странах Евросоюза, а также Канаде, Австралии, Японии и ряде других стран. Динамика потребления мышьяка в США за последние 40 лет показана на рис. 4. Видно, как резко сократилось в этой стране потребление мышьяка в 2000-х годах, при том что в предыдущем десятилетии оно составляло более половины от всего мирового — США были основным драйвером роста спроса [7, 8].

В России производителем антисептика для защиты древесины марки БС (ТУ 2157-107-00194429-2003, доля As_2O_3 ~20 мас.%) является АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.),

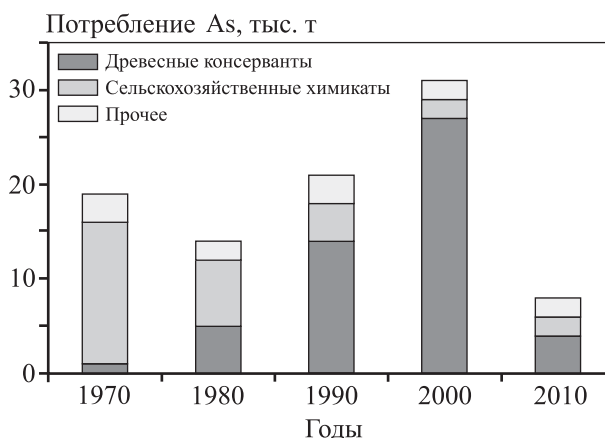


Рис. 4. Изменение структуры применения мышьяка в США 1970—2010 гг. [8]

входящее в холдинг УГМК. Антисептик производят из медно-мышьяковистых кеков, объем производства составляет 50—60 т/год.

Сельское хозяйство. Издавна соединения мышьяка применялись в этой области для защиты растений от вредных насекомых (инсектициды), заболеваний (фунгициды) и сорняков (гербициды). К сельскохозяйственным препаратам относятся триоксид мышьяка, двузамещенный арсенит натрия (Na_2HAsO_3), двузамещенный арсенит кальция (Ca_2HAsO_3) и др. [9]. В связи с развитием производства органических пестицидов и ужесточением требований охраны окружающей среды, начиная с конца 1970-х годов использование мышьяковистых препаратов в сельском хозяйстве сократилось с 45000 до 300 т/год.

Производство стекла. Традиционно соединения мышьяка использовались в производстве прессованного стекла, а также стеклокерамики. Добавка триоксида мышьяка позволяет устранить образование воздушных пузырьков в стекле при его изготовлении. Кроме того, триоксид мышьяка служит обесцвечивающим реагентом. Сульфид мышьяка применялся для получения стекла красного цвета. Однако ужесточение экологических требований привело к сокращению потребления соединений мышьяка. В производстве стекла вероятный спрос с 2000 г. составляет 300—600 т/год.

Другие области применения. Соединения мышьяка потребляются также в производстве удобрений, пиротехнических изделий. Металлический мышьяк используется как компонент антифрикционных сплавов для подшипников, для упрочнения свинцовых сеток в свинцово-кислых аккумуляторных батареях и ряде других сфер.

Высокочистый мышьяк ($\geq 99,9999\%$) применяется в электронной промышленности в производстве GaAs-полупроводников, которые используются в телекоммуникациях, солнечных элементах и др. Он является составной частью целого ряда соединений, применяемых в полупроводниковой технике (GaAs, InAs, GaInAs, GaAlAs, GaAsInSb), нелинейной оптике (Ag_3AsS_3 , Tl_3AsSe), волоконной оптике, акустооптике, ИК-оптике, голографии (As_2Se_3 , As_2S_3 , CdAs_2 , HgAs_4S_7) и др. Мировую потребность в высокочистом мышьяке 6N для производства арсенида галлия можно оценить (исходя из известной потребности в галлии) в 200—300 т/год [2, 8], а в высокочистом мышьяке $\geq 7\text{N}$ для производства соединений, используемых для эпитаксии, — в 80—100 т/год [2].

Далее рассмотрен отдельно рынок приборов на основе GaAs, по состоянию которого можно делать выводы о перспективах развития рынка особо чистого мышьяка.

Арсенид галлия как основной потребитель высокочистого мышьяка

В середине 60-х годов XX в. начались исследования свойств GaAs, которые завершились разработкой интегральных схем (ИС) высокого быстродействия, используемых в «интеллектуальных» системах управления огнем и суперкомпьютерах. Следующим толчком стало появление светодиодов (СД) для различных применений, далее последовали ИС для систем обработки и передачи данных по волоконно-оптическим линиям связи, увеличилось число коммерческих космических спутников связи, для которых требовалось бортовое питание на основе солнечных батарей из GaAs. Одним из наиболее быстро растущих сегментов рынка полупроводников стал рынок микроэлектроники сверхвысоких частот (СВЧ) — чипов GaAs для мобильной телефонии. В последнее десятилетие рынок мобильной связи демонстрирует стремительный рост. Количество пользователей сотовых сетей и беспроводного Интернета увеличивается по экспоненциальному закону. Кроме того, множится разнообразие предоставляемых услуг, расширяются зоны покрытия сетей, повышаются скорости передачи данных. В настоящее время количество абонентов сетей 3G и 4G уже исчисляется сотнями миллионов.

Основные типы приборов на основе GaAs (см. табл. 2) имеют необычайно широкий спектр применений [10, 11].

Количество приборов в мире на основе арсенида галлия с каждым годом непрерывно растет (рис. 5) [10, 11].

Более 95 % объема монокристаллов GaAs составляют два типа материалов — полуизолирующий GaAs с удельным электрическим сопротивлением $>10^7$ Ом·см, используемый при производстве высокочастотных ИС, и сильно легированный кремнием (10^{17} — 10^{18} см⁻²) GaAs, применяемый при изготовлении светодиодов и лазеров. Фактически это два независимых рынка, ведущих себя по-разному. В последнее время доля легированного GaAs повышается (рис. 6).

Из вышеизложенного следует, что прогноз развития рынка GaAs достаточно благоприятен, а зна-



Рис. 5. Динамика и прогноз развития мирового рынка приборов на основе GaAs [10]

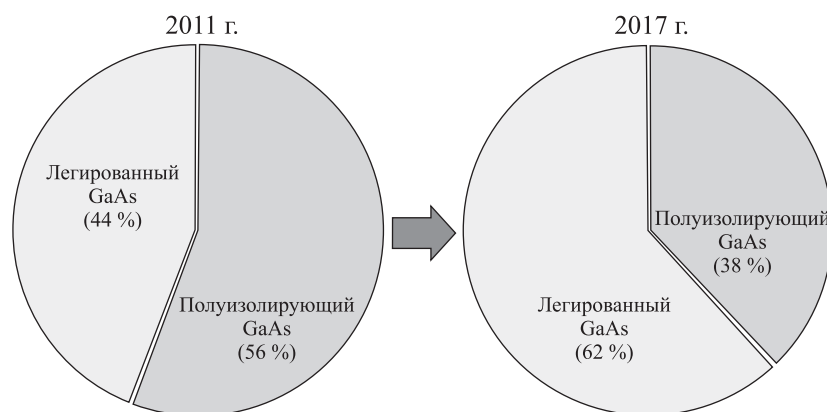


Рис. 6. Рынки полуизолирующего GaAs и легированного GaAs в 2011 и 2017 гг. [11]

чит, и перспективы роста потребности в особо чистом мышьяке существуют. Однако необходимо подчеркнуть, что, несмотря на высокие финансовые показатели рынка арсенида галлия (рынок подложек GaAs к 2017 г., как ожидается, составит 3,6 млн кв. дюймов, или 650 млн долл.), в физических показателях мировой рынок особо чистого мышьяка останется достаточно малым по мировым меркам. Как уже отмечалось, косвенно, но достаточно точно его можно оценить по объему потребляемого галлия в 200—300 т/год. Для России эта цифра составит, видимо, до 5 т/год, даже при полном замещении импорта и выполнении программ развития отечественной СВЧ-микроволновой электроники.

Следует отметить, что в настоящее время в России практически нет производства как полуизолирующего GaAs для СВЧ-применений, так и легированного GaAs для оптоэлектронных назначений (лабораторные производства существуют в АО «Гиредмет» (Москва) и в Зеленограде). Потреб-

Таблица 2

Основные типы приборов на основе GaAs

Приборы	Структура	Назначение
Светодиоды от ИК-до УФ-области	Эпитаксиальные слои GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на GaAs	СД стандартной яркости – для индикаторов, цифровых дисплеев и ИК-излучателей СД повышенной яркости – для подсветок, иллюминации, сигнальных устройств, указателей, автомобильных огней
Лазерные диоды	Основа – GaAlAs и InGaAsP	Для устройств записи и считывания CD и DVD-дисков, в телекоммуникационных приборах, волоконно-оптических линиях связи, медицине, принтерах, для накачки твердотельных лазеров
Солнечные батареи	Эпитаксиальные слои легированного GaInAs или AlGaInP на Ge-подложке	Для бортовых источников питания космических аппаратов ввиду существенно более высокого КПД и радиационной стойкости, для наземных батарей такого же типа
Аналоговые и цифровые интегральные схемы	Эпитаксиальные слои GaInP, GaInAs, AlGaInP и др. на GaAs	Высокоскоростные логические блоки, коммуникационные блоки для телекоммуникационных систем, усилители мощности для мобильных телефонов

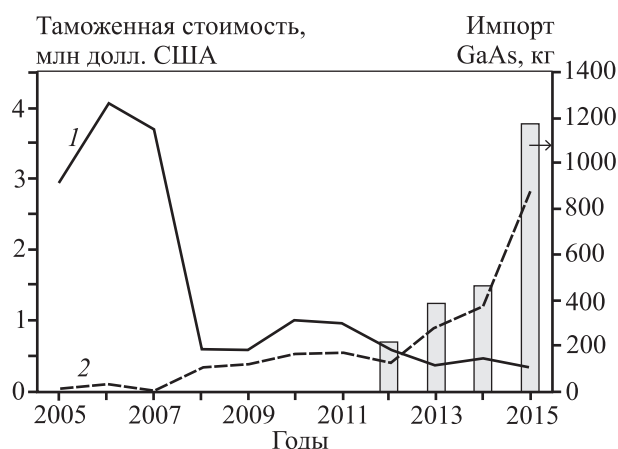


Рис. 7. Динамика экспорта (1) и импорта (2) кристаллов и пластин GaAs в России

По данным Федеральной таможенной службы РФ

ности покрываются за счет импорта. Поэтому сегодня общее состояние промышленного выращивания монокристаллов GaAs в нашей стране оценивается многими как близкое к «точке невозврата». Это необходимо учитывать при анализе любых планов развития производства особо чистого мышьяка. Сказанное иллюстрирует рис. 7, на котором показана динамика экспорта и импорта кристаллов и пластин GaAs в России. Видно, что экспорт GaAs из РФ уменьшается с 2006 г., а импорт GaAs в РФ растет. При этом абсолютные цифры поставок превысили 1000 кг/год.

Основные методы глубокой очистки мышьяка

Самые большие трудности в получении вышеперечисленных соединений нужного качества приходится, как правило, на мышьяк. Можно сказать, что его глубокая очистка в значительной мере определяет качество получаемых электронных материалов [12–16]. Требования к чистоте мышьяка зависят от его применения и для разных случаев могут существенно различаться. Так, в производстве полуизолирующего нелегированного арсенида галлия особо жесткие ограничения накладываются на содержания Zn, элементов IV группы, Si, S. Особенно это касается серы. Она сопутствует мышьяку генетически, начиная от руды, и являясь мелким донором, резко ухудшает электрофизические параметры GaAs. В то же время требования к концентрациям Al, In, Sn, O не столь критичны. С другой стороны, в мышьяке, используемом для получения оптических материалов на основе

As_2Se_3 , примеси элементов VI группы не являются вредными. Наиболее распространенные методы получения мышьяка высокой чистоты основаны на предварительной очистке таких соединений, как As_2O_3 , AsH_3 , $AsCl_3$, с последующим превращением их в элементарный мышьяк.

Очистка As_2O_3 производится химическими методами с последующим восстановлением до элементарного мышьяка активированным углем (например, марки БАУА, ТУ 6-16-2588-82). В настоящее время эти способы почти не применяются.

«Гидридная» схема включает в себя синтез арсина, его очистку, восстановление (или разложение) до элементарного мышьяка, дополнительную очистку восстановленного мышьяка. Для очистки арсина используются следующие методы: сорбция, химико-термическая обработка, фильтрация, медленная дистилляция, ректификация. Недостатки гидридной технологии обусловлены высокой токсичностью и взрыво-пожароопасностью AsH_3 .

Получение высокочистого мышьяка по хлоридной технологии в настоящее время наиболее распространено. Исходный $AsCl_3$ синтезируют хлорированием технического мышьяка хлором или растворением As_2O_3 в соляной кислоте. Оптимальная схема очистки $AsCl_3$ включает в себя: термообработку паров (при 900–950 °С) для очистки от большинства примесей органических веществ, сорбцию примесей на угле БАУА и двухстадийную эффективную ректификацию. Восстановление мышьяка из трихлорида осуществляется водородом. Процесс проходит с высокой скоростью и высоким выходом (~95 %) при $t = 850\div 900$ °С и умеренном избытке водорода. Конденсат мышьяка затем дополнительно пересублимируют в вакууме. Хлоридная технология широко применяется в промышленном масштабе.

Для очистки мышьяка используется и сублимационный метод. Его осуществляют в вакууме или в токе водорода. Предложены различные варианты процесса, например многократная сублимация в многосекционной ампуле. Однако сублимационный способ не обеспечивает необходимой глубины очистки. Применение многократной сублимации также не приносит желаемых результатов. Даже в 70-е годы XX в. качество мышьяка производства Рачинского ГХЗ не удовлетворяло требованиям предприятий, использовавших его для изготовления полупроводниковых изделий класса $A_{III}B_V$. Поэтому такие организации, как НИИМВ (г. Зеленоград), ВНИИМЭТ (г. Калуга) и др., создавали

собственные участки для финишной очистки исходных соединений мышьяка.

С ростом требований к арсениду галлия и твердым растворам на его основе было необходимо дальнейшее повышение качества металла, которое не могло быть обеспечено традиционными технологиями. Стали востребованы такие, например, процессы очистки, как направленная кристаллизация мышьяка под высоким давлением. Хотя этот метод был предложен сравнительно давно, лишь в самое последнее время началось его практическое освоение [15]. Так, в институте «Гиредмет» (г. Москва) была разработана технология обработки, состоящая из «сублимационной» и «кристаллизационной» частей. Сублимационный процесс включает использование активных добавок (коллекторов примесей) и фильтрацию паров и позволяет из мышьяка технической чистоты получать продукт чистотой 6–7 N. Чистота же мышьяка, получаемого по кристаллизационной технологии и названного разработчиками «Super Ars», превосходит чистоту продуктов многих зарубежных марок. К преимуществам описанной технологии очистки относится также то, что мышьяк получают в виде моно- или крупнокристаллических слитков. Такой материал обладает высокой устойчивостью к воздействию внешней среды (в частности, скорость его окисления на несколько порядков ниже по сравнению с обычными формами мышьяка — сублимационными друзами), а также повышенной безопасностью в хранении и работе с ним. Мышьяк в такой форме особенно удобен для применения его в качестве источника в молекулярно-лучевой эпитаксии [15–17].

Производителями высокочистого мышьяка являются компании «Fujikawa» (Япония) — 50 % мирового рынка, «PPM Pure Materials GmbH» (Германия), «China Rare Metal Materials Co.» и «Siepuan Western Minmetals Co.» (Китай), «Espil Metals» (США), АО «Гиредмет» (Россия).

Особенности ситуации с мышьяком в России

После подписания Россией Международной конвенции по уничтожению запасов имеющегося химического оружия (1993 г.) были начаты работы по созданию соответствующих объектов по уничтожению, в частности, мышьяксодержащего химического оружия в местах его хранения. Составной частью одного из таких объектов является

завод по уничтожению запасов люизита, иприта и их смесей в пос. Горный (Саратовская обл.). Было разработано несколько методов переработки этих материалов в различные виды товарной продукции — триоксид и трихлорид мышьяка, элементарный мышьяк. Несмотря на очевидные преимущества методов прямого перевода мышьяка из люизита в элементарные формы путем газофазного гидрогенолиза или аммонолиза [12–14], была принята технология детоксикации путем щелочного гидролиза. Предприятие «Горный» 3 года (2002–2005 гг.) работало на уничтожение запасов химического оружия — люизит был переработан в форму натриевых солей мышьяковой и мышьяковистой кислот. Затем в течение 10 лет на заводе перерабатывались реакционные массы, обеззараживались и утилизировались отходы. Однако до настоящего времени не решен главный вопрос — переработка 12,5 тыс. т реакционных масс после детоксикации люизита, в которых содержится арсенит натрия гидролизный (смесь солей арсенита и хлорида натрия). С учетом специфики объекта, а также отсутствия в России промышленного выпуска особо чистых соединений мышьяка наиболее разумным представляется перепрофилирование завода в специализированное предприятие по получению продукции на основе мышьяка. Так, в конце 2014 г. Саратовский НИТЦ «Экохим» сумел получить на заводе «Горный» рафинированный оксид мышьяка. В течение ряда лет рассматриваются различные предложения по переработке находящегося в этих отходах люизита с целью выделения мышьяка в качестве особо чистого продукта или компонента соединения, имеющего товарную ценность. Эти предложения, как правило, экономически и технологически недостаточно обоснованы.

В то же время в отходах руд цветных металлов концентрируется большое количество мышьяка, который по мере окисления и перехода в растворимые формы является источником больших экологических проблем для ряда регионов, в частности Челябинского, Иркутского и др. В отечественном медном и медно-цинковом сырье содержание мышьяка составляет до 0,3 %. Из-за больших объемов переработки количество мышьяка, поступающего на медеплавильные заводы России, значительно. По оценкам [7], оно ежегодно составляет около 1500–2000 т. Помимо мышьяка в выбросах, опасность для человека представляет техногенный мышьяк в виде его соединений в хвостохранилищах обогатительных фабрик и отходах металлур-

гического производства. В частности, Новосибирский оловянный комбинат складировывает (~ 6 тыс. м³) мышьяковистый кек от переработки оловянных концентратов, причем обустройство полигона не соответствует современным требованиям.

Заключение

Наряду с необходимостью организации постоянного мониторинга в России окружающей среды на содержание мышьяка в атмосфере, воде и почвах, одной из главных проблем являются разработка и реализация эффективных технологий газоочистки. Необходимо также внедрение комплексных технологий переработки сырья с переводом мышьяка в малотоксичные продукты и их последующим безопасным захоронением.

Что касается использования реакционных масс отходов переработки люизита и других опасных веществ с целью выделения мышьяка в качестве особо чистого продукта или компонента соединения, имеющего товарную ценность, то очевидно, что проблема сырьевых источников для получения высокочистого мышьяка и его соединений в практически любых требуемых количествах в России не является актуальной, а требует лишь технико-экономического обоснования с точки зрения возможности полноты выделения и минимизации количества отходов высокого класса опасности. Центр тяжести проблемы отходов переработки люизита в ближайшей перспективе, как нам представляется, должен быть перенесен на вопросы безопасного хранения.

На данный момент российский рынок специальных материалов (As, GaAs и др.) имеет незначительный объем и в ближайшей перспективе не достигнет уровня, необходимого для появления конкурентоспособного локального производителя, даже при условии выполнения программ импортозамещения. В то же время существует понимание, что для создания материалов современной электронной компонентной базы требуется развивать производство особо чистых соединений [18].

Мировой же рынок особо чистого мышьяка характеризуется превышением предложения над спросом, а его основные игроки имеют возможность широкого ценового маневра. В средне- и долгосрочной перспективах для мышьяка не просматривается появление новых областей массового применения, которые существенно повлияли бы на спрос. Солнечная энергетика, космическая и

наземная, на базе многокаскадных солнечных элементов на основе GaAs, безусловно, будет развиваться [19]. Однако даже самые оптимистичные прогнозы развития этого сегмента солнечной энергетики не позволяют надеяться на существенный рост потребления мышьяка в физическом исчислении.

Авторы выражают признательность проф. Е.Е. Гринбергу и И.М. Петрову за помощь в написании настоящей статьи и плодотворные дискуссии.

Литература

1. *Зырин Н.Г.* Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. М.: Изд-во МГУ, 1985.
2. *Наумов А.В.* О современном состоянии мирового рынка галлия // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 2. С. 59—64.
3. US Geological Survey Publications. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/> (дата обращения: 21.09.2015).
4. Metal Pages. URL: <http://www.metal-pages.com> (дата обращения: 21.09.2015).
5. Historical statistics for mineral commodities in the United States // US Geological Survey. Open File Report OF-01-006, vers. 6.4. 2003.
6. Bulletin bureau mines US department of commerce. URL: <http://www.commerce.gov/> (дата обращения: 21.09.2015).
7. *Петров И.М., Вольфсон И.Ф., Петрова А.И.* Выбросы мышьяка металлургическими заводами России и их влияние на состояние окружающей среды // Эколог. вестн. России. 2014. No. 12. С. 44-49.
8. *Bedinger G.M.* Arsenic-2013 // U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/> (дата обращения: 21.09.2015).
9. *Crowson P.C.F.* Minerals handbook 2000-01: Statistics and analyses of the world's minerals industry. Edenbridge, Kent, UK: Mining Journal Books Ltd, 2001.
10. GaAs wafer market to exceed \$650 m by 2017 // Semiconductor today. 2012. Vol. 7. No. 3. P. 100—101.
11. GaAs epi production to grow from 29,000 to 31,600 ksi over 2012—2017. URL: <http://www.strategyanalytics.com> (дата обращения: 21.09.2015).
12. *Гринберг Е.Е., Диогидзе О.Ш., Левин Ю.И., Рябцева М.В., Басистов Е.А.* Некоторые аспекты сублимационной очистки мышьяка // Georg. Eng. News. 2002. No. 3. С. 124—130.
13. *Федоров В.А., Пашилкин А.С., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е.* Физико-химические основы получения высокочи-

- стого мышьяка из сульфидных руд // Высокочистые вещества. 1991. No. 5. С. 7—30.
14. Федоров В.А., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е., Жуков Э.Г., Баранов Ю.И., Кузнецов Б.А., Потепалов В.П., Холстов В.И. Проблемы получения мышьяка и его соединений особой чистоты на основе люизита // Росс. хим. журн. 1994. Т. 38. No. 2. С. 25—29.
 15. Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г., Гасанов А.А., Третьякова К.В. Глубокая очистка мышьяка // Высокочистые вещества. 1993. No. 4. С. 62—74.
 16. Jolly W.L. The preparation of the volatile hydrides of groups IY-A and Y-A by means of aqueous hydroborate // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. No. 2. P. 335—357.
 17. Фролов И.А., Кулаков С.И., Якуш Г.М. Восстановление хлоридов элементов тетрагидроборатом натрия // Журн. прикл. химии. 1957. Т. 50. No. 11. С. 2561—2562.
 18. Ради российской электроники разовьют производство мышьяка. URL: <http://www.business-vector.info/?p=28933#respond> (дата обращения: 21.09.2015).
 19. Об одном из способов борьбы с всемирным потеплением. URL: <http://www.energoser18.ru/ru/resource/66-solar-energy/254-on-one-of-the-ways-to-fight-global-warming.html> (дата обращения: 21.09.2015).
 8. Bedinger G.M. Arsenic-2013. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/> (accessed: 21.09.2015).
 9. Crowson P.C.F. Minerals handbook 2000-01: Statistics and analyses of the world's minerals industry. Edenbridge, Kent, UK: Mining Journal Books Ltd, 2001
 10. GaAs wafer market to exceed \$650 m by 2017. *Semiconductor today*. 2012. Vol. 7. No. 3. P. 100—101.
 11. GaAs epi production to grow from 29,000 to 31,600 ksi over 2012—2017. URL: <http://www.strategyanalytics.com> (accessed: 21.09.2015).
 12. Grinberg E.E., Diogidze O.Sh., Levin Ju.I., Ryabtseva M.V., Basistov E.A. Nekotorye aspekty sublimatsionnoi ochistki mysh'yaka [Some aspects of sublimation purification of As]. *Georg. Eng. News*. 2002. No. 3. P. 124-130.
 13. Fedorov V.A., Pashinkin A.S., Efremov A.A., Grinberg E.E. Fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya vysokochistogo mysh'yaka iz sul'fidnykh rud [Physical and chemical bases of receiving high-pure arsenic from sulphidic ores]. *Vysokochistye veshchestva*. 1991. No. 5. P. 7—30.
 14. Fedorov V.A., Efremov A.A., Grinberg E.E., Zhukov E.G., Baranov Ju.I., Kuznetsov B.A., Potepalov V.P., Holstov V.I. Problemy polucheniya mysh'yaka i ego soedinenii osobo chistoty na osnove lyuizita [Problems of producing of arsenic and its compounds of high purity on the basis of a lewisite] *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 1994. Vol. 38. No. 2. P. 25—29.
 15. Nisel'son L.A., Yaroshevskii A.G., Gasanov A.A., Tret'yakova K.V. Glubokaya ochistka mysh'yaka [Deep purification of arsenic]. *Vysokochistye veshchestva*. 1993. No. 4. P. 62—74.
 16. Jolly W.L. The preparation of the volatile hydrides of groups IY-A and Y-A by means of aqueous hydroborate. *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83. No. 2. P. 335—357.
 17. Frolov I.A., Kulakov S.I., Yakush G.M. Vosstanovlenie khloridov elementov tetragidrobortom natriya [Reduction of chlorides of elements by sodium tetragidrobortat]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1957. Vol. 50. No. 11. P. 2561—2562.
 18. Radi rossiiskoi elektroniki razov'yut proizvodstvo mysh'yaka [For the sake of the Russian electronics will develop production of arsenic]. URL: <http://www.business-vector.info/?p=28933#respond> (accessed: 21.09.2015).
 19. Ob odnom iz sposobov bor'by s vseмирnym potepleniem [About one of ways of fight against the world warming]. URL: <http://www.energoser18.ru/ru/resource/66-solar-energy/254-on-one-of-the-ways-to-fight-global-warming.html> (accessed: 21.09.2015).

References

1. Zyrin N.G. Khimiya tyazhelykh metallov, mysh'yaka i molibdena v pochvakh [Chemistry of heavy metals, arsenic and molybdenum in soils]. Moscow: Izd-vo MGU, 1985.
2. Naumov A.V. O sovremennom sostoyanii mirovogo rynka galliya [Modern status of the world gallium market]. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2014. No. 2. P. 59—64.
3. US Geological Survey Publications. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/> (accessed: 21.09.2015).
4. Metal Pages. URL: <http://www.metal-pages.com> (accessed: 21.09.2015).
5. Historical statistics for mineral commodities in the United States. US Geological Survey. Open File Report OF-01-006, vers. 6.4. 2003.
6. Bulletin bureau mines US department of commerce. URL: <http://www.commerce.gov/> (accessed: 21.09.2015).
7. Petrov I.M., Vol'fson I.F., Petrova A.I. Vybrosty mysh'yaka metallurgicheskimi zavodami Rossii i ikh vliyanie na sostoyanie okruzhayushchei sredy [Arsenic emissions by non-ferrous works of Russia and their influence on a state of environment]. *Ekologicheskii vestnik Rossii*. 2014. No. 12. P. 44-49.