

УДК 669.782+546.281 '284' 161

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ ПРОЦЕСС ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛЬЦИЯ И ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ

А.В. ВАСЮКОВ

(Полоцкий государственный университет),

канд. техн. наук, проф. В.П. ВАСИЛЕВИЧ

(ООО «Пластма», Минск),

д-р хим. наук, проф. О.Г. ПОЛЯЧЕНОК

(Могилевский государственный университет продовольствия),

С.М. БУРДИН

(РПУП «Завод «Измеритель», Новополоцк)

Представлены экспериментальные результаты по гидрогенизации металлического кальция и тетрафторида кремния в усовершенствованном реакторе синтеза моносилана при оптимальной температуре. Даны рекомендации по повышению эффективности экологически чистого процесса получения моносилана.

Из известных процессов получения моносилана наиболее перспективным и экологически чистым (исходя из сырьевой базы Республики Беларусь) - это получение гидрида кремния из побочного продукта переработки апатитов Гомельского химического завода - кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 или фторосиликата натрия Na_2SiF_6 .

Наиболее перспективным представляется путь конвертирования SiF_4 в SiH_4 по реакции [1, 2, 3]:



Вопрос получения дешевого отечественного моносилана во многом зависит от стоимости «расходных» материалов, к которым в первую очередь относится гидрид кальция и тетрафторид кремния. В республике собственное производство CaH_2 отсутствует. Целесообразно наладить производство гидрида кальция совместно с производством моносилана. Стоимость гидрида кальция может быть частично компенсирована за счет продажи фторида кальция, образующегося в результате реакции (1). Фторид кальция потребляется в республике в достаточно больших количествах для изготовления сварочных электродов.

Тetraфторид кремния легко получается, почти со стехиометрическим выходом, путем термолитиза фторосиликата натрия.

Все способы получения гидрида кальция основаны на взаимодействии водорода с металлическим кальцием, который в некоторых случаях образуется в самом процессе гидрирования за счет восстановления соединений кальция. Взаимодействие кальция с водородом становится заметным при температуре 170...250 °С. Эти данные относятся к особенно активным и чистым препаратам кальция. Для практического получения гидрида кальция различными авторами рекомендуются температуры от 250 до 700 °С [4].

Кинетика гидрирования состоит из следующих стадий [4]:

- индукционный период, во время которого на поверхности образуются центры кристаллизации гидрида кальция;

- распространение реакции от поверхности на некоторую глубину;

- диффузия водорода через слой образовавшегося гидрида кальция.

Ниже изложены результаты гидрогенизации тетрафторида кремния в расплаве ионных солей и гидрирования металлического кальция в разработанной нами конструкции реактора синтеза моносилана.

1. Процесс гидрирования кальция

Для выполнения работы по определению возможности гидрирования металлического гранулированного кальция над эвтектическим расплавом солей щелочных и щелочноземельных металлов была применена экспериментальная установка синтеза моносилана (рис. 1), снабженная усовершенствованным реактором [5] синтеза моносилана.

1.1. Подготовка и загрузка навески

Навеска металлического кальция в виде дистиллированных гранул диаметром 0,4...2,0 мм и весом 20 г после соответствующей обработки пересыпалась в предварительно обезжиренную корзину, изготовленную из стали 12Х18Н10Т с размерами ячеек 0,07 мм, и вместе с корзинкой помещалась в реактор синтеза моносилана через загрузочное отверстие в левой части реактора. Эвтектика хлоридов лития, калия и бария при этом находится в правой части реактора в виде застывшей гомогенной смеси солей.

Температура измерялась термопарой ТХА, защищенной керамическим чехлом и выводом сигнала на цифровой вольтметр В7-38. Конец термопары находится на уровне барботажа. Во время процесса температура поддерживалась с точностью от - 1 до +2 °С.

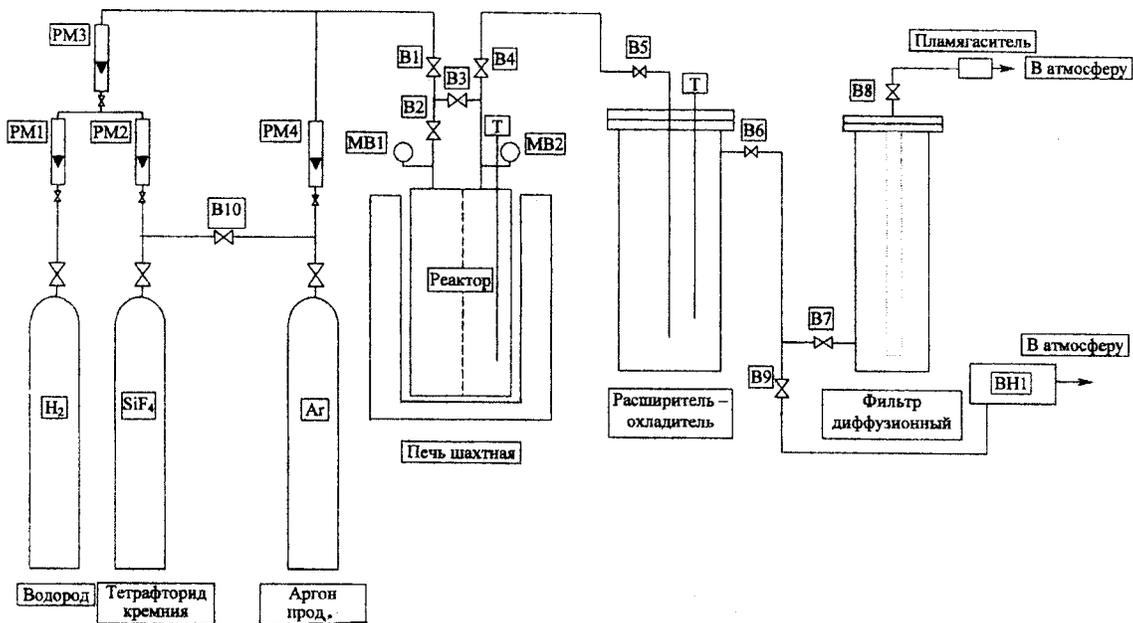


Рис. 1. Установка синтеза моносилана (реакторная часть):
 PM1...PM4 - ротаметры; В1 ...В 10 - вентили; MB1, MB2 - мановакуумметры;
 печь шахтная; ВН1 - насос вакуумный

1.2. Гидрирование металлического кальция в левой части реактора
 (расплав эвтектики находится в правой части реактора)

После вакуумирования установки в реактор производился напуск водорода с точки росы не хуже минус 60 °С до давления 0,15 МПа. Скорость натекания водорода составляла не более 40 л/ч. Температура в реакторе поддерживалась на уровне 490 °С.

Процесс гидрирования металлического кальция наблюдался визуально на мановакуумметре. За начало реакции гидрирования металлического кальция было принято время заполнения реактора водородом до максимального давления 50,7 кПа. Затем фиксировались время, прошедшее с момента напуска водорода в реактор и изменение давления водорода в реакторе за этот промежуток времени.

Результаты гидрирования кальция в водороде при температуре 490 °С представлены на рис. 2. Металлический кальций находился в левой части реактора и не контактировал с расплавом солей эвтектики.

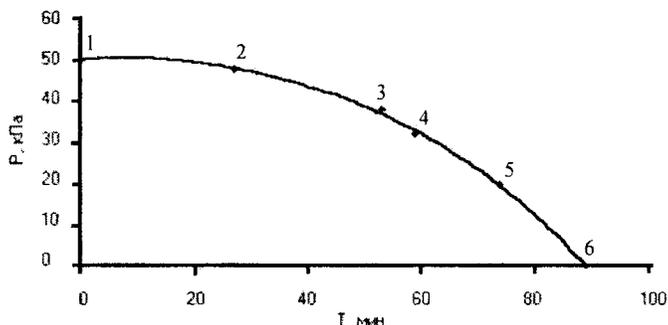


Рис. 2. Гидрирование кальция водородом без контакта с расплавом солей эвтектики

Процесс гидрирования кальция при избыточном начальном давлении водорода 50,7 кПа, при температуре 490 °С длится не более 89 мин (см. рис. 2). Процесс прекращался при уменьшении давления водорода в реакторе до величины атмосферного.

После достижения атмосферного давления водорода в реакторе открывался вентиль В4 и производилось вакуумирование реактора. При этом отключалась печь, температура снижалась до 50 °С, и реак-

тор наполнялся азотом до достижения давления, равного атмосферному. Крышка левой части реактора открывалась, и корзинка с гидридом кальция извлекалась наружу. Визуально наблюдались гранулы гидрида кальция серовато-белого цвета. Реакция шла не до конца, так как при разрушении гранулы гидрида кальция в ее центре наблюдались включения металлического кальция. Часть гидрида кальция, в количестве 5 г, была отобрана для дальнейшего анализа. Отобранные гранулы помещались в пробирку с деионизованной водой. Наблюдалось активное выделение пузырьков водорода, что подтверждалось характерным хлопком и вспышкой при поднесении к пробирке открытого пламени.

На дне пробирки остались непрореагировавшие окатыши металлического кальция в количестве 4,4 г (88 %). Таким образом, из 20 г металлического кальция образовалось 2,52 г гидрида кальция (12 %). Учитывая, что для проведения анализа было отобрано 5 г смеси или около 0,6 г гидрида кальция, осталось еще 1,92 г гидрида кальция, которые затем были засыпаны в левую часть реактора для получения моносилана.

Общий объем реактора равен 8 л, из них 0,888 л занимает эвтектика ($\rho = 2,25$ г/л, $P = 2$ кг); объем реактора, заполненного водородом, равен 7,112 л, так как левая и правая части реактора во время гидрирования кальция соединены друг с другом (см. рис. 1).

Воспользовавшись уравнением Клайперона - Менделеева [6], рассчитаем количество молей водорода, вступившего в реакцию гидрирования с металлическим кальцием.

Расчеты показывают, что при этих условиях гидрирования на образование гидрида кальция было израсходовано 0,12 г водорода.

Таким образом, данная конструкция реактора может быть применена для гидрирования металлического кальция газообразным водородом.

При рассмотрении кривой гидрирования металлического кальция газообразным водородом обращает на себя внимание некоторое замедление скорости реакции в начальный период времени (см. рис. 2).

1.3. Гидрирование металлического кальция на поверхности расплава эвтектики

Во втором эксперименте (рис. 3) гранулы металлического кальция массой 20 г засыпались непосредственно в расплав эвтектики, нагретой до рабочей температуры синтеза моносилана (390 °С).

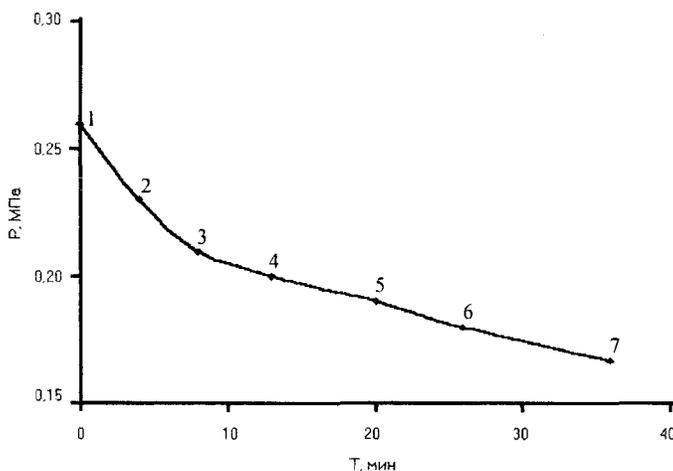


Рис. 3. Гидрирование кальция над расплавом эвтектики

Так как плотность металлического кальция составляет 1540 кг/м³, что ниже плотности расплава эвтектики (2250 кг/м³), то гранулы металлического кальция будут взаимодействовать с водородом на поверхности эвтектики. При этом непрерывно шла продувка реактора газообразным азотом.

После засыпки гранул металлического кальция в правую часть реактора на расплав солей эвтектики крышка реактора закрывалась. Подача азота прекращалась и производилась откачка азота из реактора.

После удаления азота и вакуумирования в реактор медленно производился напуск водорода с точкой росы не хуже минус 60 °С до давления 0,26 МПа. Скорость натекания водорода составляла не более 40 л/ч. Температура в реакторе поддерживалась на уровне 490 °С.

Процесс гидрирования металлического кальция наблюдался визуально по мановакуумметру. За начало реакции гидрирования металлического кальция было принято время заполнения реактора водородом до максимального давления 0,26 МПа. Затем фиксировались время, прошедшее с момента напуска водорода в реактор, и изменение давления водорода в реакторе за этот промежуток времени. После достижения атмосферного давления водорода производилось вакуумирование реактора.

Процесс гидрирования кальция над расплавом эвтектики при начальном давлении водорода 0,26 МПа и при температуре 490 °С длился около 36 мин (см. рис. 3). Процесс прекращался при достижении давления водорода в реакторе 0,167 МПа, поскольку скорость реакции стабилизировалась. Расчеты показывают, что при этих условиях гидрирования на образование гидрида кальция было израсходовано 0,6 г водорода и при этом образовалось 4,41 г гидрида кальция.

Из рис. 3 видно, что при гидрировании кальция над расплавом эвтектики, что скорости гидрирования кальция в левой и правой частях графика отличаются друг от друга.

Можно предположить, что левая часть графика отображает неустановившийся процесс гидрирования гранул металлического кальция, когда происходит растворение образовавшегося гидрида кальция в прилегающем слое расплава эвтектики.

Правая часть графика характеризует достижение стационарного состояния, когда произошло насыщение приповерхностного слоя эвтектики гидридом кальция. При этом ввиду конечной скорости диффузии гидрида в расплаве его концентрация в объеме расплава ещё далека от насыщения.

2. Гидрогенизация тетрафторида кремния гидридом кальция, полученного в усовершенствованном реакторе синтеза моносилана

Реакционная способность полученного гидрида кальция определялась проведением технологического процесса получения моносилана.

После вакуумирования левой и правой частей реактора была выполнена операция передавливания эвтектики из правой части реактора в левую. Это действие преследовало две цели:

- 1) определение управляемости всех систем реактора для обеспечения процесса передавливания эвтектики из правой части реактора в левую и обратно;
- 2) растворение гидрида кальция, находящегося в левой части реактора, который получился в результате эксперимента (п. 1.2).

Процессы натекания азота в правую часть реактора и перетекание эвтектики из правой части в левую контролировались по изменению давления на мановакуумметрах левой и правой частей реактора. Кроме того, начало и окончание перемещения эвтектики сопровождалось характерным шумом.

Передавливание эвтектики из правой части в левую произошло очень быстро, за 2...3 с. Сразу же началось барботирование азота через толщу расплава эвтектики (пока не уравнились давления в левой и правой частях реактора). Барботирование азота хорошо воспринималось на слух и отражалось легким подергиванием индикаторных стрелок мановакуумметров.

Затем под давлением газообразного азота расплав эвтектики вновь был перемещен в правую часть реактора для подготовки к синтезу моносилана.

Согласно расчетам, в расплаве эвтектики в правой части реактора должно находиться 6,33 г растворенного гидрида кальция.

Процесс подготовки установки (см. рис. 1) к синтезу моносилана начинается с полной дегазации всех ее частей, вплоть до вентилей на баллонах с азотом или аргоном, водородом, тетрафторидом кремния. Вакуумирование установки продолжается не менее 30 мин с поочередной проверкой всех узлов установки на герметичность визуально по расположенным в разных узлах установки манометрам.

Убедившись, что все газовые тракты установки герметичны, в реактор синтеза моносилана через расплав эвтектики подается сначала газообразный азот, а затем чистый тетрафторид кремния с расходом 18 л/ч. Подача азота прекращается.

В этот период работы установки контролируется расход тетрафторида кремния и температура в реакторе синтеза. Температура синтеза моносилана не должна превышать 390 °С.

На дожигателе наблюдается возгорание моносилана - пламя ярко-оранжевого с краснотой цвета, с верхней части которого слетают в вытяжную систему хлопья белого цвета двуокиси кремния.

Согласно расчетам, образовавшегося гидрида кальция (с учетом потерь) должно хватить на получение 1,7 л моносилана, т.е. на работу реактора в течение 5 мин 40 с.

Процесс горения моносилана нами наблюдался до полной выработки растворенного в эвтектике гидрида кальция в течение 5 мин. При этом самовозгорание моносилана не наблюдалось. Продукты реакции не образовывались, хотя запах моносилана присутствовал. Пламя появилось лишь после поджога моносилана с помощью дожигателя. В то же время при использовании в качестве продувочного газа аргона моносилан исправно самовоспламенялся. Наблюдаемое явление согласуется с данными, приведенными в [3].

Следует отметить, что закупорка барботажной системы из-за осаждения соли в трубопроводах реактора синтеза моносилана не наблюдалась как при проведении всех экспериментов по гидрированию металлического кальция, так и при гидрогенизации тетрафторида кремния. Реактор оказался легко управляемым и удобным в работе.

Поскольку все технологические операции синтеза моносилана происходили при атмосферном давлении, а в некоторых случаях и при пониженном давлении или в присутствии инертных газов, то

процесс синтеза моносилана на установке с усовершенствованным реактором синтеза можно отнести к разряду экологически чистых процессов.

При растворении гидрида кальция в трехкомпонентной эвтектике и проведения реакции синтеза моносилана наблюдались следующие явления:

В отличие от эвтектики LiCl/KCl, эвтектика состава LiCl/KCl/BaCl₂ оказалась значительно менее вязкой и весьма подвижной. Так, перекачивание эвтектики из одной части реактора в другую проходило весьма стремительно - менее 3 с. При перемешивании трехкомпонентной эвтектики кремниевым стержнем диаметром 5 мм практически не ощущалось ее сопротивление. После извлечения кремниевого стержня из расплава эвтектики на стержне не обнаруживалось видимого осадка солей эвтектики. В то же время расплав эвтектики LiCl/KCl оказывал ощутимое сопротивление кремниевому стержню, а после извлечения кремниевого стержня из расплава эвтектики LiCl/KCl на стержне наблюдался осадок солей эвтектики толщиной 2...3 мм.

Частота барботаж тетрафторида кремния через эвтектику LiCl/KCl/BaCl₂ оказалась в 1,2... 1,3 раза выше, чем через эвтектику LiCl/KCl. Расход тетрафторида кремния и температура эвтектики в обоих случаях были одинаковы и составляли соответственно 18 л/ч и 400 °С.

В результате проведенного эксперимента по получению моносилана в новой конструкции реактора синтеза из гидрида кальция, полученного в этом же реакторе при температуре синтеза моносилана, можно с уверенностью констатировать, что данная конструкция реактора может служить прототипом экологически чистого реактора пилотной установки синтеза моносилана.

3. Анализ полученных результатов

Скорости гидрирования металлического кальция, описанные в разделах 1 и 2 (см. рис. 2, 3), для всех измеренных интервалов точек приведены в таблице.

Изменение скорости гидрирования металлического кальция в зависимости от условий протекания процесса

№ рисунка	Анализируемый интервал точек	$\Delta P = P_K - P_H$, кПа	$\Delta t = t_K - t_H$, мин	$\Delta P/\Delta t$, кПа/мин	Примечание
2	(1...2)	(50...48)	27	0,08	Начало диффузии H ₂ через CaO
2	(2...3)	(48...38)	26	0,38	Разрыхление CaO, диффузия H ₂ к поверхности Ca, начало гидрирования Ca
2	(3...4)	(38...33)	7	0,71	Переходный процесс – разрыхление CaO и гидрирование Ca
2	(4...5)	(33...20)	15	0,87	Переходный процесс – разрыхление CaO и гидрирование Ca
2	(5...6)	(20...0)	15	1,3	Гидрирование Ca, скорость гидрирования максимальная
3	(1...2)	(260...230)	4	7,5	Гидрирование Ca с одновременным растворением CaH ₂ в расплаве солей
3	(2...3)	(230...210)	4	5	Гидрирование Ca с одновременным растворением CaH ₂ в расплаве солей
3	(3...4)	(210...200)	5	2	Гидрирование Ca с одновременным растворением CaH ₂ в расплаве солей
3	(4...5)	(200...190)	6	1,7	Насыщение приповерхностного слоя расплава эвтектики
3	(5...6)	(190...180)	7	1,42	Насыщение приповерхностного слоя расплава эвтектики
3	(6...7)	(180...167)	10	1,3	Скорость гидрирования Ca в условиях насыщения приповерхностного слоя расплава эвтектики CaH ₂

Гидрирование металлического кальция (рис. 2) происходит «классическим путем», описанным в [4] с поправкой на то, что на поверхности кальция имеется плотная пленка оксида кальция.

Поскольку реакция CaO с H₂ энергетически не выгодна ($\Delta S^0 < 0$, а ΔH^0 порядка +220 кДж), то сначала диффузия водорода происходит через окисную пленку кальция, потом разрыхление пленки CaO и далее диффузия водорода идет с постоянной скоростью через нарастающий образующийся вокруг металлического кальция слой CaH₂, как и описывается в [4]. Так как образование гидрида кальция сопровождается уменьшением его объема (-14,3 %), то скорость реакции гидрирования (из-за постоянства коэффициента диффузии водорода через пленку гидрида кальция) будет постоянна во времени и равна **0,00151 моль/мин** или **0,001 г/с**.

Благодаря тому, что пленка окиси кальция растворилась в эвтектике в первые же секунды контакта с ней, а образующийся гидрид кальция тут же растворяется в расплаве солей, реакция гидрирования

металлического кальция протекает на его незащищенной поверхности. В начальные минуты скорость гидрирования достигает **0,0085** моль/мин. По мере насыщения приповерхностного слоя расплава эвтектики гидридом кальция скорость реакции падает, и с момента насыщения процесс гидрирования становится стационарным, а его скорость - постоянной и равной **0,00148** моль/мин или **0,000985** г/с.

На этой стадии кинетика гидрирования определяется факторами, изложенными в [4].

Можно приблизительно оценить растворимость гидроксида кальция в расплаве при достижении стационарного состояния в первые 10 минут (рис. 3, точки 1 - 3).

Перепад давления водорода в этом интервале 50 кПа, что составляет 0,057 моля, которые пошли на образование 2,394 г CaH_2 и были растворены в 2000 г расплава эвтектики. Тогда общая концентрация CaH_2 в расплаве составит 0,12 %, т.е. она ещё очень далека от насыщения.

Таким образом, установившаяся скорость гидрирования металлического кальция во всех случаях одинакова и близка к 0,001 г/с.

Выводы

1. Разработана технология экологически чистого процесса гидрогенизации тетрафторида кремния и гранулированного кальция в ионном расплаве солей трехкомпонентной эвтектики с применением усовершенствованной конструкции реактора синтеза моносилана, которая может быть применена при конструировании промышленной установки получения моносилана. Предложенная конструкция реактора синтеза моносилана полностью исключает осаждение соли в трубопроводах барботажной системы реактора.

2. Показано, что описанный способ гидрирования металлического гранулированного кальция может быть осуществлен как на поверхности расплава, так и вне ее (в изолированном отсеке реактора).

3. Использование тройной эвтектики LiCl/KCl/BaCl_2 (температура плавления 320 °С) вместо эвтектики LiCl/KCl (380 °С) снижает энергетические затраты при синтезе моносилана.

4. Установившаяся скорость гидрирования металлического кальция во всех изученных условиях практически одинакова и близка к 0,001 г/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамический анализ некоторых процессов получения «солнечного» кремния из фторсодержащего сырья / О.Г. Поляченко, В.Н. Степаненко, В.П. Василевич и др. // Весці АН Беларусі. Сер. Хімічныя навукі - 2001. - № 2. - С. 101 - 105.
2. Пат. 207748.3 РФ, МКИ С 01 В 33/04. Способ получения моносилана / А.Л. Фадеев, Ю.К. Квараццели, М.С. Жирков и др.; Опубл. 20.04.97 // Бюл. №11.
3. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов / Е.П. Белов, Е.Н. Лебедев, Ю.П. Григораш и др. // Вести. НИИТЭХИМ. Сер. Элементоорганические соединения и их применение. - 1989. - № 12. - С. 41 -43.
4. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. - Л.: Химия, 1985. - С. 89- 95.
5. Васюков А.В., Василевич В.П. Реактор синтеза моносилана // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. - 2004. - № 12. - С. 86 - 89.
6. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1981.-С. 15.