

УДК 546.28,669.782

## РЕАКТОР СИНТЕЗА МОНОСИЛАНА

А.В. ВАСЮКОВ

(Полоцкий государственный университет),

В.П. ВАСИЛЕВИЧ

(ООО «Пластма», г. Минск)

*Предложена конструкция химического реактора, позволяющая производить гидрогенизацию металлосилового кальция и тетрафторида кремния в ионном расплаве солей при температуре синтеза моносилана. Конструкторское решение реактора и расположение барботажной системы исключают осаждение соли в трубопроводах, их закупорку и аварийную остановку всей системы.*

Последние десятилетия характеризуются повсеместным нарастанием экологических проблем и повышением интереса к нетрадиционным способам получения электрической энергии. Это в особенной степени относится к Республике Беларусь, сравнительно бедной энергетическими ресурсами. В качестве одного из перспективных направлений решения этой проблемы рассматривается возможность развития солнечной наземной энергетики с использованием кремния высокой чистоты. Методы получения поликристаллического кремния, используемые полупроводниковой промышленностью в настоящее время, не в состоянии обеспечить приемлемую цену кремния из-за высокой энергоемкости процессов (расход электрической энергии составляет 250 - 270 кВт ч на 1 кг кремния), вследствие чего одной из основных проблем развития индустрии солнечных электростанций является разработка новых технологий производства дешевого поли кристаллического кремния. В этой связи представляет интерес технология получения поликристаллического кремния из отходов переработки апатита, разработанная коллективом белорусских ученых и апробированная на РПУП «Завод «Измеритель» в г. Новополоцке.

Наиболее перспективный способ получения промышленного полупроводникового кремния из побочного продукта переработки апатитов Гомельского химического завода [1] - путь, предлагаемый в работах [2, 3], - конвертировать  $\text{SiF}_4$  в  $\text{SiFL}$ ), например, по реакции:



а чистый кремний получать термическим разложением моносилана. Процесс получения моносилана является ключевым процессом в технологическом цикле производства поликристаллического кремния. При этом важное место в аппаратной части установки занимает реактор синтеза моносилана.

Основным аппаратом устройства для проведения химических реакций в расплаве солей является реактор. Известен способ получения силана, в котором реактор выполнен в виде отдельной изолированной от кислорода и влаги камеры полой трубы, открытой с двух концов и расположенной в нижней части камеры, служащей для циркуляции жидкости в нижней части этой камеры таким образом, чтобы жидкость проходила внутри трубы сверху вниз и снизу вверх вне этой трубы [4]. Существенным недостатком является конструкция барботажной системы реактора, которая не исключает попадание расплава солей в холодную зону барботажной трубы, вызывая ее закупорку и остановку всей системы. Кроме этого, указанное устройство не содержит системы очистки отработанной соли от твердых побочных продуктов реакции. Наиболее близкой по предъявляемым требованиям к реактору синтеза моносилана является установка для проведения химических реакций в расплаве солей. В ней реализован процесс беспламенного окисления твердых промышленных отходов [5]. Установка состоит из реактора, нагревателя, системы рецикла расплава солей и т.д. Недостатком установки являются конструкция барботажной системы реактора, которая не исключает осаждение соли в трубопроводах, их закупорку и аварийную остановку всей системы, необходимость рецикла всей массы соли от твердых побочных продуктов, что приводит к неоправданным экономическим затратам. Установка не поддается автоматизации из-за отсутствия контроля за ходом реакции.

Поэтому весьма важным представляется поиск конструктивных особенностей реактора установки, который позволял бы с высокой эффективностью проводить химические реакции для получения целевого продукта высокого качества, повышение надежности работы установки за счет исключения ее аварийных остановок, снижение экономических затрат за счет сокращения трудоемкости и автоматизации происходящих процессов.

Указанная задача достигается тем, что предложена установка для проведения химических реакций в расплаве солей. Установка состоит из реактора, нагревателя, средств для ввода и дозирования газообразных реагентов, средств для дозированной загрузки солей и твердых реагентов, устройства удаления отработанного расплава соли с твердыми продуктами для последующего рецикла солей, средств для вывода и очистки газообразных продуктов реакции [6]. Реактор выполнен в виде герметичного цилиндра,

разделенного вертикальной перегородкой на две равные части, сообщающиеся между собой расположенной в зоне нагрева барботажной трубой, которая проходит через вертикальную перегородку выше уровня расплава солей. Срез трубы в одной части реактора находится вблизи дна реактора, а в другой она обрезана на уровне барботажа, который задается перфорированной перегородкой. Реактор содержит датчик уровня расплава солей (рис. 1,2).

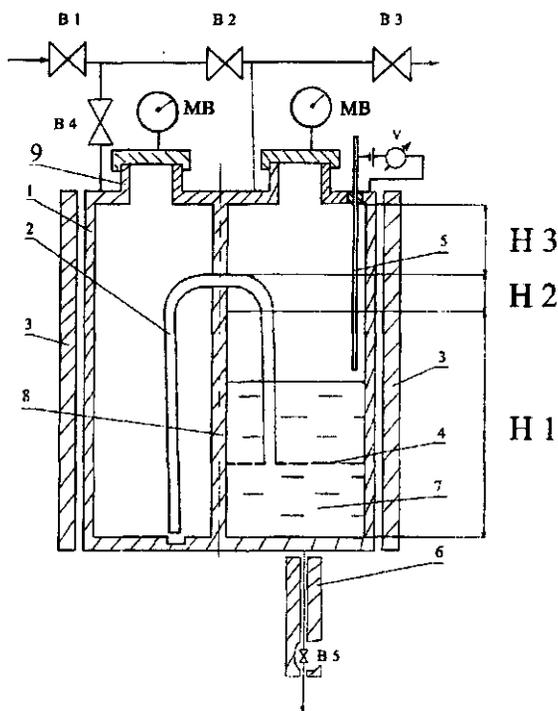


Рис. 1. Схема реактора получения гидрида кальция и синтеза моносилана в расплаве солей:  
 B1 - B4 - газораспределительные вентили; B5 - вентиль для слива фторида кальция и эвтектики;  
 MB - мановакуумметры; 1 - корпус реактора; 2 - барботажная трубка; 3 - внутренняя стенка шахтной печи;  
 4 - перфорированная перегородка; 5 - датчик уровня расплава солей; 6 - нагреватель сливной трубки и вентилей B5;  
 7-расплав солей эвтектики; 8-герметичная перегородка, делящая реактор на 2 независимых отсека; 9-засыпные отве

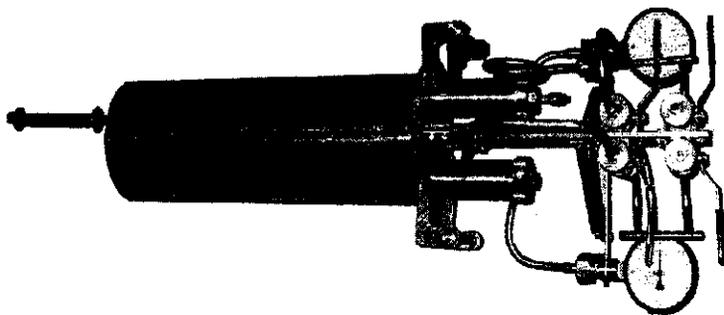
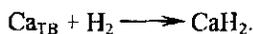


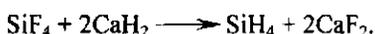
Рис. 2. Внешний вид реактора получения гидрида кальция и синтеза моносилана в расплаве солей

Реактор предназначен для проведения следующих химических реакций.

Гидрирования кальция:



Синтеза моносилана:



Кроме того, конструкция реактора позволяет перемешивать и перемещать расплавы солей из одной части реактора в другую его часть.

**Описание реактора.** Реактор 1 получения гидрида кальция и синтеза моносилана в расплаве солей (далее реактор синтеза) состоит из 2-х секций, разделенных герметичной перегородкой 8, каждая из которых имеет свое функциональное назначение. Засыпка солей эвтектики, а также металлического

кальция или гидрида кальция производится через 2 независимых засыпных отверстий 9, выполненных в виде цилиндров в верхней части левой и правой секции реактора. Засыпные отверстия закрываются герметичными крышками с уплотнением из фторопласта. Температура крышек засыпных отверстий не превышает 100 °С.

Левая секция, так же как и правая, предназначена для приготовления эвтектики путем расплавления засыпаемого в нее эвтектического состава солей. Синтез моносилана проводится в правой секции реактора. При необходимости удаления из правой реакционной камеры образовавшегося фторида кальция после его отстоя эвтектика 7 из правой секции передавливается в левую часть реактора, а фторид кремния через сливную трубку 6 удаляется из правой секции в емкость с деионизованной водой. Кроме того, левая секция служит своеобразным улавливателем расплава эвтектики при синтезе моносилана, если давление в правой секции превысит давление в левой части реактора, что бывает довольно часто при синтезе моносилана в случае прекращения подачи тетрафторида кремния или продувочного газа (азота, аргона и др.).

Левая секция предназначена также для гидрирования металлического кальция и растворения, полученного гидрида кальция в расплаве эвтектики, для чего расплавленная эвтектика через барботажную трубку передавливается из правой секции реактора в левую. Правая секция предназначена для синтеза моносилана, сбора и отстоя образующегося в ходе реакции фторида кальция и удаления его из реакционной камеры путем выдавливания через сливную трубку B5 в емкость с деионизованной водой. Для того чтобы фторид кальция при его удалении из реактора находился в расплаве солей эвтектики, предусмотрен подогрев сливной трубки и вентиля B5 нагревателем 6, который устанавливается отдельно, после монтажа реактора в установку синтеза моносилана.

Подача тетрафторида кремния в правую секцию реактора, так же как и газов-разбавителей, осуществляется посредством барботажной трубки 2 диаметром 10 мм. В правой секции реактора барботажная трубка соединена с перфорированной перегородкой 4 для дробления подаваемого газа, что способствует увеличению реакционной поверхности тетрафторида кремния и лучшему перемешиванию расплава эвтектики. Уровень перехода барботажной трубки 2 через герметичную перегородку 8 выбран таким образом, чтобы уровень расплава солей эвтектики находился ниже перехода на высоту  $H_2$ . Кроме того, уровень перехода барботажной трубки должен гарантированно располагаться в температурной зоне синтеза моносилана, что обеспечивается расположением барботажной трубки относительно верхней части реактора синтеза  $H_3$ . Все уровни реактора определялись при его конструировании снятием температурного профиля шахтной печи марки МИМП-ШП.

Верхний уровень расплава солей эвтектики с накапливающимся фторидом кальция контролируется датчиком уровня расплава солей 5, выполненного в виде металлического стержня, замыкающего электрическую цепь *V*. В случае подъема расплава солей эвтектики на высоту  $H_1$ ; замыкается электрическая цепь и включается звуковая и световая сигнализация (на рис. 1 показан вольтметр *V*).

В правой секции реактора находится расплавленный эвтектический расплав соли 7:  $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{BaCl}_2$  с общей массой 2 кг, который занимает объем 1 дм<sup>3</sup>. Температура эвтектики около 360 °С. Расплавленную соль посредством перепада давления азота можно переместить через барботажную трубу из одной половины реактора в другую.

**Приготовление трех композиционной эвтектики из хлоридов лития, калия и бария.** Поверхность кристаллизации системы состоит из 4-х полей (рис. 3):  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{KCl}$ ; соединения  $2\text{KCl} \cdot \text{BaCl}_2$ ;  $\text{BaCl}_2$ .

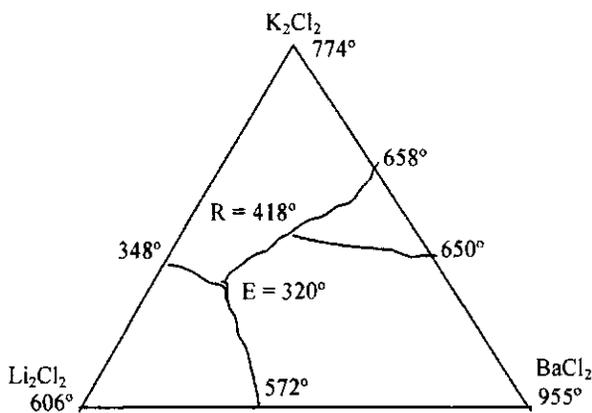


Рис. 3. Поверхность кристаллизации трех композиционной эвтектики из хлоридов лития, калия и бария

Поле соединения в триангуляции системы не участвует, так как выклинивается в точке  $R = 418^\circ$  и 40 % экв.  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ , 20 % экв.  $\text{BaCl}_2$ , 40 %  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ .

Линия совместной кристаллизации компонентов сходится в тройной эвтектической точке, отвечающей: 51 % экв.  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ ; 12 % экв.  $\text{BaCl}_2$ ; 37 % экв.  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ;  $T_{\text{пл}} = 320^\circ$  (53,65 % моль.  $\text{LiCl}$ ; 5,43 % моль.  $\text{BaCl}_2$ ; 40,92 % моль.  $\text{KCl}$ ).

Максимально возможный объем расплава для данной конструкции реактора, содержащий в своем составе эвтектику, фторид кальция и гидрид кальция, не должен превышать 2 литров. Это диктуется габаритными размерами реактора (см. рис. 1). Уровень эвтектики не может превышать верхний уровень переходной трубки, связывающей между собой левый и правый отсеки реактора.

Учитывая, что объем фторида кальция носит переменный характер и постоянно увеличивается в ходе синтеза моносилана, объем эвтектики лучше брать 1,0 – 1,5 л, что составит 2,0 – 3,0 кг эвтектики. Останемся на 2 кг эвтектики:  $KCl - 0,9$  кг ( $\rho_{нас.} = 1,044$  г/см<sup>3</sup>;  $V_{нас.} = 0,862$  л);  $LiCl - 0,7$  кг ( $\rho_{нас.} = 1,084$  г/см<sup>3</sup>;  $V_{нас.} = 0,646$  л);  $BaCl_2 - 0,4$  кг ( $\rho_{нас.} = 2,050$  г/см<sup>3</sup>;  $V_{нас.} = 0,195$  л).

Насыпной объем для 2 кг эвтектики составит  $V_{нас.} = 1,703$  л. Объем расплава 2 кг эвтектики составит  $V = 1$  л; плотность – 2 кг/дм<sup>3</sup>.

Для приготовления эвтектики применялись хлориды калия, лития и бария не хуже химически чистых. Все соли имели мелкокристаллическую структуру. Размеры кристаллов не превышали 0,4 мм. Взвешивание хлоридов калия, лития и бария производилось с точностью 1 г на весах ВЛКТ-160. Учитываемая большая гигроскопичность хлорида лития, подготовка его навески производилась в герметичном боксе в атмосфере азота с точкой росы минус 60 °С. Для более равномерного распределения солей производилось их перемешивание в заполненном сухим азотом и заваренном полиэтиленовом пакете.

Расплавление эвтектики. Для удаления возможных следов влаги засыпка эвтектики проводилась в предварительно продутый аргоном с точкой росы минус 60 °С и нагретый до 100 °С реактор. Нагрев реактора с эвтектикой производился с помощью муфельной шахтной печи МИМП-ШП путем задания на процессоре скорости подъема температуры 15 °С в минуту. Температура поддерживалась в интервале 350 – 400 °С. Крышка реактора не устанавливалась, так как в начальный период происходит интенсивное удаление адсорбированной и кристаллогидратной воды. Обезвоживание смеси солей длилось в течение 25 – 35 минут. После прекращения пароотделения и начала плавления исходной смеси температура в реакторе была поднята до 500 °С. Начало процесса плавления солей определялось кварцевым щупом. При этом крышка реактора была установлена и уплотнена с помощью фторопластовой прокладки. Вентиль трубопровода В4, соединяющий левую и правую часть реактора, был установлен в положение «открыто». Одновременно, для более глубокого удаления влаги и растворенных газов, в течение 30 минут производилось вакуумирование пространства над эвтектикой посредством вакуумного насоса 2НВР-5ДМ. Далее вакуумный насос был отключен, и реактор (левая и правая части) был заполнен осушенным аргоном под давлением +1 атм. Нагрев реактора был прекращен, печь отключена. Давление в 1 атм. было выбрано произвольно, чтобы обеспечить нахождение эвтектики в инертной, обезвоженной атмосфере.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамический анализ некоторых процессов получения «солнечного» кремния из фторсодержащего сырья / О.Г. Поляченко, В.Н. Степаненко, В.П. Василевич и др. // Весті АН Беларусі. Сер. хімічных навук. - 2001. - № 2. - С. 101 - 105.
2. Пат. 2077483 РФ, МКИ С 01 В 33/04. Способ получения моносилана / А.Л. Фадеев, Ю.К. Кварацхели, 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. // Вестн. НИИТЭХИМ. Сер. Элементоорганические соединения и их применение. - 1989. - № 12.-С. 41 -43.
4. Пат. № 4041136 США, МКИ С 01 В 33/04. Способ получения силана, 1977 г.
5. Volten Salt Oxidation (MSO) Lawrence National Laboratory, USA, (<http://gov.enevtech>) // Установка для окисления промышленных отходов в расплаве соли: Рекламный проспект, 1998.
6. Решение о выдаче патента на полезную модель МПК7 В 01J С 01В 33/04. Установка для проведения химических реакций в расплаве солей / В.П. Василевич, А.В. Васюков, Е.В. Глушко, А.П. Пушко. - № и20040097; Заявл. 09.03.04; Опубл. 19.05.04 / Национальный Центр интеллектуальной собственности.