

УДК 669.782+546.281'284'161

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО РЕАКТОРА СИНТЕЗА МОНОСИЛАНА ДЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛЬЦИЯ И ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П.Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

А.В. ВАСЮКОВ, В.П. ВАСИЛЕВИЧ, О.Г. ПОЛЯЧЕНОК, С.М. БУРДИН

*Полоцкий государственный университет
Блохина, 29, Новополоцк, 211440, Беларусь*

*ООО "Пластма"
Коммунистическая, 17, 220002, Минск, Беларусь*

*Могилевский государственный университет продовольствия
пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев, Беларусь*

*РПУП "Завод "Измеритель"
Молодежная, 166, 211440, Новополоцк, Беларусь*

Поступила в редакцию 19 февраля 2005

Изложены экспериментальные результаты по гидрогенизации металлического кальция и в усовершенствованном реакторе синтеза моносилана при температуре 390°C. Предложены объяснения полученных результатов.

Ключевые слова: гидрогенизация, реактор, синтез моносилана, металлический кальций, тетрафторид кремния.

Введение

Из всех известных процессов получения моносилана наиболее перспективным для Республики Беларусь является возможность получения гидрида кремния из побочного продукта переработки апатитов Гомельского химического завода — кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 или фторосиликата натрия Na_2SiF_6 .

Как следует из энергетики рассмотренных процессов [1], наиболее перспективным представляется путь, предлагаемый в работах [2, 3], — конвертирование SiF_4 в SiH_4 по реакции $\text{SiF}_4 + 2\text{CaH}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + 2\text{CaF}_2$.

Эта реакция термодинамически возможна практически при любых температурах: $G^0_T = -452000 + 24 \times T$, Дж.

Вопрос получения дешевого отечественного моносилана во многом зависит от стоимости "расходных" материалов, к которым в первую очередь относятся гидрид кальция и тетрафторид кремния. В РБ собственное производство CaH_2 отсутствует. Транспортировка его из-за границы сопряжена со значительными трудностями, так как он активно взаимодействует с кислородом и влагой воздуха с образованием водорода. Целесообразно наладить производство

гидрида кальция совместно с производством моносилана. Стоимость гидрида кальция может быть частично компенсирована за счет продажи CaF_2 , образующегося в результате реакции и потребляемого в РБ в достаточно больших количествах для изготовления сварочных электродов.

Что касается тетрафторида кремния, то он легко получается почти со стехиометрическим выходом путем термоллиза 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°C. Эти данные относятся к особенно активным и чистым препаратам кальция. Для практического получения гидрида кальция различными авторами рекомендуются температуры от 250 до 700°C [4].

Кинетика гидрирования состоит из следующих стадий [4]:

1. Индукционный период, во время которого на поверхности образуются центры кристаллизации гидрида кальция.
2. Распространение реакции от поверхности на некоторую глубину.
3. Диффузия водорода через слой образовавшегося гидрида кальция.

Продолжительность индукционного периода уменьшается при повышении температуры, а также от некоторых добавок (например, натрия). Распространение реакции по поверхности идет с большой скоростью и зависит от величины удельной поверхности и температуры.

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

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). Установка изготавливалась в рамках программы "NATO — сотрудничество во имя мира", проект № SfP-973936, и была снабжена усовершенствованным реактором [5] синтеза моносилана.

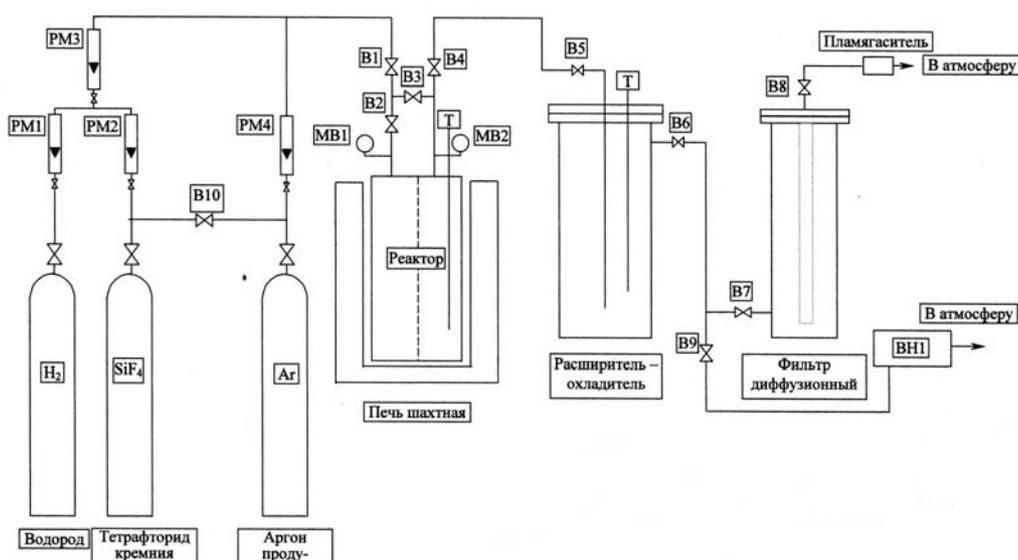


Рис. 1. Схема установки синтеза моносилана. Реакторная часть. РМ1–РМ3 — ротаметры РМ–ГС/0,016–0,048; РМ4 — ротаметр РМ–ГС/0,2; В1–В10 — вентиль шаровой 1"; МВ1, МВ2 — мановакууметры МВПЗА–У У2 – 1÷5, кл. 1,5; печь шахтная МИМП – ШП; ВН1 — насос вакуумный 2НВП – 5ДМ; материал — 12Х18Н10Т

Подготовительные операции

Навеска металлического кальция в виде дистиллированных гранул диаметром 0,4–2,0 мм взвешивалась с точностью 1 г на весах ВЛКТ–160.

Масса навески бралась 20 г. Навеска металлического кальция промывалась в спирте этиловом (ГОСТ 18300–72 технический высший сорт) и сушилась на бязевой салфетке при температуре 70°C в течение 30 мин. Таким способом удалялись возможные пылевидные частицы кальция и окиси кальция, а также жировые загрязнения. На поверхности кальция всегда есть тонкая, достаточно плотная пленка оксида. Специальная обработка гранул металлического кальция для удаления пленки оксида кальция не проводилась исходя из того, что она сразу же образуется вновь. Кальций поставлялся в герметичной полиэтиленовой таре массой 0,5 кг. Тара по условиям поставки заполнена азотом, крышка залита парафином. Навеска кальция после обработки помещалась в полиэтиленовый пакет, заполнялась газообразным азотом с точкой росы не хуже — 60°C, и пакет герметично заваривался. Таким образом, были подготовлены 2 навески кальция металлического гранулированного по 20 г каждая и 2 навески кальция металлического гранулированного по 10 г каждая.

Полиэтиленовый пакет с навеской гидроксида кальция вскрывался с помощью ножниц, и содержимое пакета пересыпалось в корзинку, изготовленную из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с размерами ячеек 0,07 мм, и вместе с корзинкой кальций помещался в реактор синтеза моносилана через загрузочное отверстие в левой части реактора. Корзинка предварительно обезжиривалась в бензине, промывалась в спирте и высушивалась при температуре 70°C в термошкафу. Эвтектика хлоридов лития, калия и бария при этом находится в правой части реактора в виде застывшей гомогенной смеси солей. Реактор предварительно нагревался до 150°C. Предварительный прогрев реактора гарантирует отсутствие следов влаги, которая могла бы конденсироваться из окружающей среды. Крышка реактора герметично закрывалась.

С целью максимально полного удаления следов кислорода и влаги из реактора откачивался воздух с помощью вакуумного насоса типа 2НВР-5ДМ. Для этого вентили В1 и В7 закрываются, а вентили В2, В3, В4 (см. рис. 1) открываются, обеспечивая связь с вакуумным насосом установки синтеза моносилана через открытые вентили В5, В6, В9 (см. схему установки синтеза моносилана). Контроль глубины вакуума проводился с помощью мановакуумметров МВПЗА–У У2. Температура измерялась термопарой ТХА, защищенной керамическим чехлом и с выводом сигнала на цифровой вольтметр В7–38. Термопара помещена в трубку из нержавеющей стали, герметично вваренной в реактор, параллельно барботажной трубке и трубке датчика уровня. Конец термопары находится на уровне барботажа. Во время процесса температура поддерживалась с точностью "–1"–"+2" град.

После достижения давления около 1–10 кПа в реактор производился напуск азота с точкой росы не хуже минус 60°C до атмосферного давления, при этом сначала вентиль В4 закрывается, и лишь потом открывается вентиль В1, тем самым обеспечивая натекание азота в левый и правый отсеки реактора.

Параллельно с процессом вакуумирования реактора и напуском в реактор азота была поднята температура в реакторе до 200°C. Так как азот значительно дешевле аргона, то использование его экономически более выгодно. Затем процесс вакуумирования и напуска азота (процесс "промывки" реактора инертным газом) повторялся еще один раз. Это делалось для более полного удаления следов кислорода и влаги.

Поскольку температура в реакторе не превышала 200°C, а процесс "промывки" азотом внутреннего объема реактора длился несколько минут, то возможность образования нитрида кальция была сведена к минимуму.

После операции "промывки" реактора азотом закрывался вентиль В1 и открывался вентиль В4, производилось вакуумирование реактора в течение 30 мин. Вентиль В4 закрывался. Одновременно с вакуумированием реактора производился подъем температуры до 490°C. Реактор подготовлен к процессу гидрирования гранул металлического кальция.

Гидрирование металлического кальция в левой части реактора (Расплав эвтектики находится в правой части реактора)

После удаления азота и вакуумирования реактора открывался вентиль В1, вентиль В4 оставался в положении "закрыто" и в реактор медленно производился напуск водорода с точкой росы не хуже минус 60°C до давления 0,15 МПа. Скорость натекания водорода составляла не более 40 л/ч. Температура в реакторе поддерживалась на уровне 490°C.

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°C представлены на рис. 2. Металлический кальций находился в левой части реактора и не контактировал с расплавом солей эвтектики.

Как видно из рис. 2, процесс гидрирования кальция при избыточном начальном давлении водорода 50,7 кПа, при температуре 490°C длится не более 89 мин. За точку окончания процесса принималось снижение давления водорода в реакторе до атмосферного. В условиях эксперимента не ставилась задача наблюдать процесс гидрирования кальция до его полного превращения в CaH_2 .

После достижения атмосферного давления водорода в реакторе открывался вентиль В4 и производилось вакуумирование реактора. При этом отключалась печь и температура снижалась до 50°C. Вентиль В4 закрывался, открывался вентиль В1, и реактор наполнялся азотом до атмосферного давления. Крышка левой части реактора открывалась, и корзинка с гидридом кальция извлекалась на воздух. Визуально наблюдались гранулы серовато-белого цвета гидрида кальция. Реакция шла не до конца, так как при разрушении гранулы гидрида кальция в центре гранулы наблюдались включения металлического кальция. Часть гидрида кальция, в количестве 5 г, была отобрана для дальнейшего анализа. Вентиль В1 закрывался, открывался вентиль В4 и производилось вакуумирование реактора.

Отобранные гранулы бросали 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 не прореагировавшие окатыши металлического кальция в количестве 4,4 г, т.е. 88%. Таким образом, из 20 г металлического кальция образовалось 2,52 г гидрида кальция, т.е. 12%. Учитывая, что для проведения анализа было отобрано 5 г смеси или около 0,6 г гидрида кальция, у нас осталось 2,52–0,6=1,92 г гидрида кальция, которые были засыпаны в левую часть реактора при получении моносилана (см. п. 1.5.).

Общий объем реактора, согласно КД, равен 8 л, 0,888 л занимает эвтектика ($\rho=2,25$ г/л, $P=2$ кг), итого объем реактора, заполненного водородом, равен 7,112 л, так как левая и правая части реактора во время гидрирования кальция соединены друг с другом, вентили В3 и В2 открыты (рис. 1).

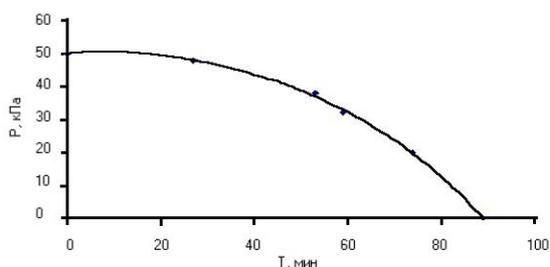


Рис. 2. Гидрирование кальция водородом без контакта с расплавом солей эвтектики

Воспользовавшись уравнением Менделеева, рассчитаем количество молей водорода, вступившего в реакцию гидрирования с металлическим кальцием:

$$\Delta n = \Delta P \cdot V / RT = 0,5 \text{ атм} \cdot 7,112 \text{ л} / (0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К} \cdot 763 \text{ К}) = 0,06 \text{ моля},$$

где Δn — число молей водорода, вступившего в реакцию гидрирования; ΔP — изменение давления водорода в реакторе до и после реакции гидрирования; V — объем свободного пространства реактора, в котором находится водород; R — универсальная газовая постоянная; T — температура проведения процесса гидрирования в градусах Кельвина.

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 (рис. 2).

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 моносила (390°C). 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 засыпке гранул металлического кальция в правую часть реактора краны В1, В2 и В3 были открыты. Вентиль В4 находился в положении "закрыто". 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 (вентиль В1 переводился в положение "закрыто"). Вентиль В4 открывался, соединяя реактор с вакуумным насосом установки синтеза моносила. В течение 30 мин производилась откачка азота из реактора. Далее вентиль В4 закрывался.

После удаления азота и вакуумирования реактора открывался вентиль В1, вентиль В4 оставался в положении "закрыто" и в реактор медленно производился напуск водорода с точкой росы не хуже минус 60°C до давления 0,26 МПа. При достижении заданного давления вентиль В1 закрывался. Скорость натекания водорода составляла не более 40 л/ч. Температура в реакторе поддерживалась на уровне 490°C.

Процесс гидрирования металлического кальция наблюдался визуально на мановакуумметре. 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 в реакторе открывался вентиль В4 и производилось вакуумирование реактора.

Как видно из рис. 3, процесс гидрирования кальция над расплавом эвтектики при начальном давлении водорода 0,26 МПа и при температуре 490°C длился около 36 мин. За точку окончания процесса принималось снижение давления водорода в реакторе до 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.

При рассмотрении графика гидрирования кальция над расплавом эвтектики (рис. 3) видно, 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 при-

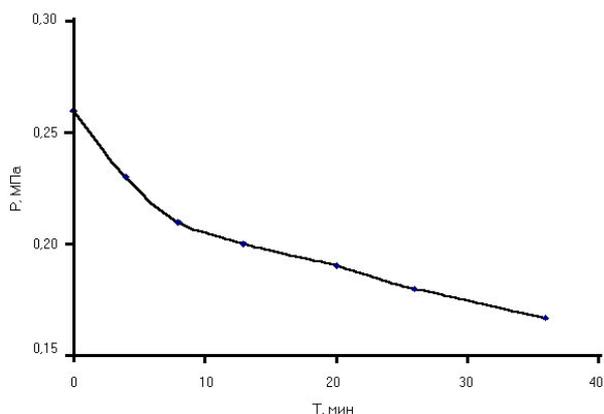


Рис. 3. Гидрирование кальция над расплавом эвтектики

поверхностного слоя эвтектики гидридом кальция. При этом ввиду конечной скорости диффузии гидроксида в расплаве его концентрация в объеме расплава еще далека от насыщения.

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

Для определения реакционной способности полученного гидроксида кальция и испытания новой конструкции реактора синтеза моносилана был проведен технологический процесс получения моносилана.

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

определение управляемости всех систем реактора для обеспечения процесса перекачки эвтектики из правой части реактора в левую часть и обратно;

растворение гидроксида кальция, находящегося в левой части реактора, который получился в результате I эксперимента.

Для этого вентиль В2 и В4 закрывался, открывался вентиль В1 и В3 и осторожно подавался газообразный азот с расходом не более 40 л/ч. 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. Перекачка 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 вентиль В3 был закрыт, а вентиль В4 и В2 открыты, вентиль В1 оставался в открытом положении. При таком положении вентилях расплав эвтектики под давлением газообразного азота вновь был перемещен в правую часть реактора для подготовки реактора к синтезу моносилана.

Согласно расчетам, в расплаве эвтектики в правой части реактора должно находиться $1,92 + 4,41 = 6,33$ г растворенного гидроксида кальция.

Процесс подготовки установки (см. схему установки синтеза моносилана) к синтезу моносилана начинается с полной дегазации всех ее частей, вплоть до вентилях 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, закрываются вентили В9, и газовый поток направляется через вентили В7, В8 и пламегаситель в систему вентиляции. Открывается вентиль на баллоне с азотом (или аргоном) и через редуктор подается на ротаметр РМ4 азот (или аргон) с общим расходом не более 40 л/ч. Давление на редукторе не должно превышать одной атмосферы. Наблюдается барботирование инертного газа через эвтектику и заполнение инертным газом газовых трактов установки. Необходимо убедиться, что на выходе из дожигающего устойчиво выходит поток инертного газа.

Открывается вентиль В10, и продувается азотом газопровод через ротаметры РМ2 и РМ3.

Открывается вентиль на баллоне с тетрафторидом кремния, на ротаметре РМ2 устанавливается расход тетрафторида кремния на уровне 18 л/ч.

Вентиль В10 закрывается, закрывается вентиль и редуктор на баллоне с инертным газом, подающим газ на ротаметр РМ4.

В реактор синтеза моносилана через расплав эвтектики подается чистый тетрафторид кремния с расходом 18 л/ч.

В этот период работы установки синтеза моносилана контролируется расход тетрафторида кремния и температура в реакторе синтеза. Температура синтеза моносилана не должна превышать 390°C. На дожигающем наблюдается возгорание моносилана, пламя яркого оранже-

вого с краснотой цвета, с верхней части которого слетают в вытяжную систему хлопья чистого белого цвета двуокиси кремния. Из одной грамм-молекулы тетрафторида кремния образуется одна грамм-молекула моносилана. Согласно расчетам, образовавшегося гидрида кальция, с учетом потерь, должно было хватить на получение 0,075 грамм-молей моносилана, или 1,6886 л, 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 самовозгорания 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].

После прекращения горения моносилана вентиль на баллоне с тетрафторидом кремния перекрывался, одновременно с этим открывались редукторы на баллоне с инертным газом и через ротаметры РМ4 и РМ2 через газовый тракт продувался азот или аргон с целью вытеснения из газового тракта остатков тетрафторида кремния и моносилана. Продувка длилась не менее 30 мин. Затем производилось вакуумирование задействованного в процессе газового тракта и его "промывка" азотом. Все вентили на установке синтеза моносилана переводились в положение "закрыто". Все узлы установки были заполнены азотом.

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

При растворении гидрида кальция в трехкомпонентной эвтектике и проведении 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 передавливание 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, и после извлечения кремниевого стержня из расплава эвтектики LiCl/KCl на стержне наблюдался осадок солей эвтектики толщиной 2–3 мм.

Частота барботажки 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 реактора на пилотной установке синтеза моносилана.

Процесс гидрирования металлического кальция на поверхности расплава эвтектики в присутствии в расплаве солей ионов натрия

В работе [4] описывается процесс гидрирования металлического кальция в присутствии в качестве катализатора металлического натрия от 0,078 до 0,9% от массы кальция.

Указывается, что можно добавлять к кальцию хлорид натрия, взаимодействующий с кальцием с образованием свободного металла:



Нами был проделан эксперимент (рис.4) по определению возможности каталитического ускорения процесса гидрирования кальция при добавлении в расплав эвтектики 4% хлористого натрия.

Описание эксперимента гидрирования металлического кальция на поверхности расплава эвтектики в присутствии в расплаве солей ионов натрия

В расплав эвтектики при непрерывном перемешивании путем пропускания сквозь ее толщу газообразного азота малыми порциями было засыпано 90 г хлористого натрия квалификации ЧДА. Процесс перемешивания длился 0,5 ч. Затем на поверхность эвтектики насыпалась навеска гранул металлического кальция.

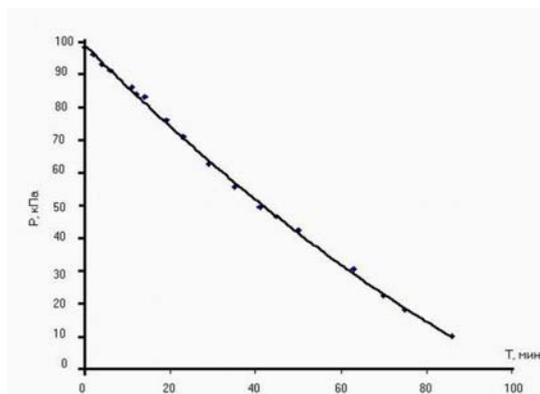


Рис. 4. Гидрирование кальция над расплавом эвтектики с добавлением хлористого натрия

хуже минус 60°C до давления 98 кПа. При достижении заданного давления вентиль В1 закрывался. Скорость натекания водорода составляла не более 40 л/ч. Температура в реакторе поддерживалась на уровне 490°C.

Процесс гидрирования металлического кальция наблюдался визуально на мановакуумметре. За начало реакции гидрирования металлического кальция было принято время заполнения реактора водородом до максимального давления 98 кПа. Затем фиксировались время, прошедшее с момента напуска водорода в реактор, и изменение давления водорода в реакторе за этот промежуток времени. За точку окончания процесса принималось снижение давления водорода в реакторе до 10 кПа, поскольку процесс шел уже 86 мин практически с одной и той же скоростью.

Давление водорода в реакторе сбрасывалось до атмосферного открыванием вентиля В4, и производилось вакуумирование реактора. При этом отключалась печь, и температура снижалась до 50°C. Вентиль В4 закрывался, открывался вентиль В1, и реактор наполнялся азотом до атмосферного давления. Затем вентиль В1 закрывался и процесс считался прекращенным.

На рис. 4. отображена кривая гидрирования кальция на поверхности расплава эвтектики при температуре 490°C, что соответствует нормальным условиям синтеза моносилана. Избыточное начальное давление водорода в реакторе составило 98 кПа. За точку окончания процесса принималось снижение давления водорода в реакторе до 10 кПа. Процесс гидрирования длился, как и в случае гидрирования кальция в водороде в левой части реактора, без присутствия эвтектики, 86 мин. При этих условиях гидрирования на образование гидрида кальция было израсходовано 0,218 г водорода.

Рассматривая график гидрирования кальция над расплавом эвтектики с добавлением катализатора хлористого натрия (рис. 4), можно сделать вывод, что скорость гидрирования кальция в условиях, изложенных в статье на всем протяжении процесса, остается практически постоянной.

При засыпке хлористого натрия и навески гранул металлического кальция в правую часть реактора краны В1, В2 и В3 были открыты. Вентиль В4 находился в положении "закрыто". 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 (вентиль В1 переводился в положение "закрыто"). Вентиль В4 открывался, соединяя реактор с вакуумным насосом установки синтеза моносилана. В течение 30 мин производилась откачка азота из реактора. Далее вентиль В4 закрывался.

После удаления азота и вакуумирования реактора открывался вентиль В1, вентиль В4 оставался в положении "закрыто" и в реактор медленно производился напуск водорода с точкой росы не

Анализ полученных результатов

В таблице приведены вычисленные значения скоростей гидрирования металлического кальция (рис. 2–4) для всех измеренных интервалов точек.

**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	а)
2	(2–3)	(48–38)	26	0,38	б)
2	(3–4)	(38–33)	7	0,71	в)
2	(4–5)	(33–20)	15	0,87	в)
2	(5–6)	(20–0)	15	1,3	г)
3	(1–2)	(260–230)	4	7,5	д)
3	(2–3)	(230–210)	4	5	д)
3	(3–4)	(210–200)	5	2	д)
3	(4–5)	(200–190)	6	1,7	е)
3	(5–6)	(190–180)	7	1,42	е)
3	(6–7)	(180–167)	10	1,3	ж)
4	(1–12)	(98,3–49,6)	41	1,2	з)
4	(12–18)	(49,6–10)	45	0,91	з)

Поскольку реакция CaO с H_2 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 CaH_2 , как и описывается [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 равной:

$$\Delta n = \Delta P \cdot V / RT = 0,2 \text{ атм} \cdot 7,112 \text{ л} / (0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К} \cdot 763 \text{ К}) = 0,0227 \text{ моль } \text{H}_2,$$

или скорость гидрирования Ca $0,0227 \text{ моль} / 15 \text{ мин} = 0,00151 \text{ моль} / \text{мин}$, или $0,001 \text{ г} / \text{с}$.

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 $0,0085 \text{ моль} / \text{мин}$. 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 $0,00148 \text{ моль} / \text{мин}$. На этой стадии кинетика гидрирования определяется факторами, изложенными в [4]:

$$\Delta n = \Delta P \cdot V / RT = 0,13 \text{ атм} \cdot 7,112 \text{ л} / (0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К} \cdot 763 \text{ К}) = 0,0148 \text{ моль } \text{H}_2,$$

или скорость гидрирования Ca $0,0148 \text{ моль} / 10 \text{ мин} = 0,00148 \text{ моль} / \text{мин}$, или $0,000985 \text{ г} / \text{с}$.

Анализируя левую часть графика (точки 1–3), можно приближенно оценить растворимость гидрида кальция в расплаве при достижении стационарного состояния.

Перепад давления водорода в этом интервале составляет $\Delta P = 270 - 220 \text{ кПа} = 50 \text{ кПа}$. Отсюда

$$\Delta n = \Delta P \cdot V / RT = 0,5 \text{ атм} \cdot 7,112 \text{ л} / (0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К} \cdot 763 \text{ К}) = 0,057 \text{ моль } \text{H}_2,$$

которые пошли на образование $0,057 \text{ моль}$ или $2,394 \text{ г}$ CaH_2 и были растворены в расплаве 2000 г эвтектики. Тогда общая концентрация CaH_2 в расплаве составит:

$$(2,394 / 2000) \times 100\% = 0,12\%, \text{ т.е. она еще очень далека от насыщения.}$$

$$\Delta n = \Delta P \cdot V / RT = 0,012 \text{ атм} \cdot 7,112 \text{ л} / (0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К} \cdot 763 \text{ К}) = 0,00136 \text{ моль} / \text{мин } \text{H}_2,$$

или скорость гидрирования $\text{Ca} = 0,00136 \text{ моль} / \text{мин}$, или $0,000909 \text{ г} / \text{с}$.

Таким образом, установившаяся скорость гидрирования металлического кальция во всех трех случаях равна и близка к $0,001 \text{ г} / \text{с}$.

Выводы

1. Разработана технология 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°C) вместо эвтектики LiCl/KCl (380°C) 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.

PRACTICAL USING OF IMPROVED REACTOR MONOSILANCE SYNTHESIS FOR METALLIC CALCIUM AND TETRAFLUORIDE SILICON HYDROGENATION

A.V. VASIUKOV, V.P. VASILEVICH, O.G. POLIACHENOK, S.M. BURDIN

Abstract

Experimental results of metallic calcium and tetrafluoride silicon hydrogenation in improved reactor monosilance synthesis at temperature 390°C are given.

Литература

1. Поляченко О.Г., Степаненко В.Н., Василевич В.П. 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. // Бюл. № 11, 20.04.97.
3. Белов Е.П., Лебедев Е.Н., Григораш Ю.П. и др. // Вестн. НИИТЭХИМ. Сер. Элементоорганические соединения и их применение. 1989. № 12. С. 41–43.
4. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич. Л., 1969. С. 89–95.
5. Васюков А.В., Василевич В.П. // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. В, прикладные науки. 2004. № 12. С. 86–89.