

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Иванова Светлана Николаевна

**РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ
ХИМИЧЕСКИМ ОБМЕНОМ МЕЖДУ
ТЕТРАФТОРИДОМ КРЕМНИЯ И ЕГО
КОМПЛЕКСНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ
С ТРИМЕТИЛФОСФАТОМ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук
Хорошилов Алексей Владимирович,
Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева,
доцент кафедры технологии изотопов и
водородной энергетики

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Волощук Альберт Михайлович,
заведующий лабораторией кинетики и
динамики адсорбции,
Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН)

доктор химических наук, профессор
Гринберг Евгений Ефимович,
зам. директора, главный химик,
Научно-исследовательский институт
химических реактивов и особо чистых
химических веществ (ИРЕА)

Ведущая организация: Научно-исследовательский физико-химический
институт имени Л.Я. Карпова

Защита состоится «.....» февраля 2013 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д212.204.11 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «.....» января 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д.212.204.11



Мурашова Н.М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы: производство и применение изотопнообогащенного кремния открывает для науки и техники новые перспективы, главным образом, в области микроэлектроники (обнаружение повышенной теплопроводности у кристалла кремния, обогащенного ^{28}Si) и фундаментальной физики (создание нового эталона массы и уточнение постоянной Авогадро в рамках одноименного проекта). Производство опытных партий изотопов кремния в настоящее время осуществляется относительно дорогостоящим центробежным методом, что определяет необходимость поиска более экономичных способов обогащения. Несомненный интерес представляет метод химического изотопного обмена в системе «тетрафторид кремния – его комплексное соединение с органическим растворителем» (или $\text{SiF}_4 - \text{SiF}_4 \cdot n\text{D}$) с термическим способом обращения потоков, в котором в качестве комплексообразователя используются алифатические спирты. Из представителей этого класса органических соединений предпочтительнее применять пентанол-1, причем литературные данные относятся только к комнатной температуре. При осуществлении процесса разделения с использованием алифатических спиртов неизбежны трудности, обусловленные протеканием реакции дегидратации спиртов, приводящей к увеличению содержания воды и последующему гидролизу тетрафторида кремния. Потеря SiF_4 , особенно в нижнем узле обращения потоков, где реакция гидролиза протекает наиболее интенсивно, может помешать получению высококонцентрированного продукта, обогащенного ^{28}Si , поэтому весьма актуален поиск новых комплексообразователей, более устойчивых к протеканию побочных процессов.

Работа посвящена исследованию новой химобменной системы: газообразный тетрафторид кремния – жидкое комплексное соединение тетрафторида кремния с триметилфосфатом ($\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$).

Цель работы: установление основных термодинамических и кинетических закономерностей процесса разделения изотопов кремния методом химического обмена между газообразным SiF_4 и его комплексным соединением с триметилфосфатом.

Задачи исследования:

- определение основной характеристики фазового равновесия – мольного отношения r (моль SiF_4 /моль D) в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ и физико-химических свойств комплексного соединения SiF_4 с ТМФ;

- исследование изотопного равновесия – измерение однократного коэффициента разделения α пары изотопов $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$;
- определение условий обращения потоков в исследуемой системе с целью достижения высокой концентрации ^{28}Si ;
- умножение однократного эффекта разделения изотопов кремния и изучение эффективности процесса разделения в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$.

В качестве системы сравнения принята аналогичная система на основе пентанола-1 ($\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$). В рамках настоящей работы для этой системы получены недостающие характеристики.

Научная новизна: впервые предложена и исследована новая химобменная система для разделения изотопов кремния: $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$, обладающая (по отношению к системе сравнения $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$) при близких значениях коэффициента разделения α_{28-30} более высокими значениями мольного отношения (температура < 313 К), меньшей вязкостью жидкой фазы и более низким содержанием Si в комплексообразователе при термической диссоциации комплексного соединения.

Практическая ценность: получены значения физико-химических свойств новой химобменной системы $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$, необходимые для расчетов процесса разделения изотопов кремния методом химобмена и проектирования опытной установки для концентрирования ^{28}Si . Определен температурный режим работы нижнего узла обращения потоков, позволяющий минимизировать потери продукта и обеспечить достижение высокой ($\approx 99,5$ %) концентрации ^{28}Si . Расчетным способом показана перспективность использования химобменной системы $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ для получения ^{28}Si .

Апробация работы: результаты работы представлены на XXI, XXII и XXIII Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ–2007, МКХТ–2008, МКХТ–2009), XIV Всероссийской научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» (2009 г.), X и XI Международных студенческих конференциях «Полярное сияние» (2007 г. и 2008 г.), XLV Всероссийской научной конференции по проблемам математики, физики, химии и методики преподавания (2009 г.).

Публикации: по теме работы опубликовано 9 научных работ, в том числе 2 статьи в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК.

Объем работы: диссертация состоит из введения, 5 глав и списка

использованной литературы, содержит 55 рисунков и 64 таблицы. Общий объем работы 210 с.

Содержание работы

Глава 1 содержит обзор литературы по теме диссертации, в том числе данные о свойствах ^{28}Si и областях его применения, в том числе относящихся к созданию эталона массы в рамках проекта «Авогадро» и производству микросхем, обладающих улучшенными характеристиками по сравнению с микросхемами на основе кремния природного изотопного состава. В обзоре рассмотрены методы разделения изотопов кремния как используемые в промышленности (центробежный), так и исследуемые в настоящее время (лазерный метод и метод химобмена), а также метод ректификации. Наиболее подробно изложен метод химобмена: представлены данные о строении и свойствах комплексных соединений SiF_4 с алифатическими спиртами (ROH), а также фазовом и изотопном равновесии в системах $\text{SiF}_4 - \text{SiF}_4 \cdot n\text{ROH}$. Приведены результаты разделения изотопов кремния в указанных системах, согласно которым пентанол-1 признан наиболее перспективным комплексообразователем из исследованного ряда спиртов: метанол – гексанол (иных комплексообразователей в литературе не выявлено). Тем не менее, как показывает анализ, пентанол-1 как комплексообразователь не лишен недостатков, в числе которых высокие значения остаточной концентрации кремния в пентаноле-1 – $(5 \cdot 10^2 \div 4 \cdot 10^3)$ мкг/мл. По результатам литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 2 посвящена изучению фазового равновесия (мольное отношение) и определению физико-химических свойств (плотность, вязкость) комплексных соединений SiF_4 с ТМФ. Особое внимание уделено предварительной подготовке органических растворителей (как перед образованием комплексных соединений, так и при разделении изотопов кремния), состоящей главным образом в тщательном удалении воды для предотвращения гидролиза SiF_4 . Этапы подготовки реактивов включали в себя: анализ растворителей на содержание воды методом К. Фишера; осушку растворителей методом вакуумной ректификации с очисткой от менее и более летучих примесей и повторное определение концентрации воды в комплексообразователе (остаточное содержание воды составляло сотые доли массового процента). Во избежание побочных процессов, обусловленных наличием примесей в SiF_4 , во всех экспериментах использован особо чистый тетрафторид кремния (99,99 масс. %).

Синтез комплексных соединений для экспериментальных исследований, включая изучение фазового равновесия, выполнен по двум методикам – пропусканием потока SiF_4 через комплексообразователь (методика 1, проточная) и взаимодействием SiF_4 с комплексообразователем через зеркало поверхности раздела фаз при небольшом избыточном ($\approx 0,013$ МПа) давлении (методика 2, статическая). Последняя использована при синтезе комплекса $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ при температуре 273 К, в остальных случаях – методика 1, для которой в интервале (273 ÷ 313) К определено оптимальное значение потока газа, позволяющее минимизировать влияние уноса паров комплексообразователя на основную характеристику фазового равновесия – мольное отношение.

Результаты определения мольного отношения в исследованных системах представлены в табл. 1.

Таблица 1. Мольное отношение ($r \pm \Delta r$, моль SiF_4 /моль D) в системах $\text{SiF}_{4(\text{г})}$ – $\text{SiF}_4 \cdot n\text{D}_{(\text{ж})}$ в интервале температуры (273 – 313) К

Комплексо- образователь D	Мольное отношение $r \pm \Delta r$, моль SiF_4 /моль D				
	$T=273$ К	$T=283$ К	$T=293$ К	$T=303$ К	$T=313$ К
Пентанол-1	$0,294 \pm 0,007$	$0,268 \pm 0,003$	$0,236 \pm 0,007$	$0,207 \pm 0,007$	$0,171 \pm 0,001$
	$r = - (3,1 \pm 0,3) \cdot 10^3 \cdot T + (1,1 \pm 0,1)^*$				
Пентанол-2	–	$0,30 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$
	$r = - (3 \pm 1) \cdot 10^3 \cdot T + (1,3 \pm 0,4)^*$				
ТМФ	$0,52 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,02$
	$r = - (9 \pm 2) \cdot 10^3 \cdot T + (3,0 \pm 0,6)^*$				
ТЭФ	–	$0,629 \pm 0,006$	$0,553 \pm 0,005$	$0,469 \pm 0,005$	$0,386 \pm 0,004$
	$r = - (8 \pm 1) \cdot 10^3 \cdot T + (2,9 \pm 0,4)^*$				

Примечание к таблице: * – аппроксимация уравнением $r = (a \pm \Delta a)T + (b \pm \Delta b)$

Образование комплексного соединения SiF_4 с ТМФ, как следует из табл. 1, характеризуется бóльшим значением мольного отношения по сравнению с комплексом SiF_4 с пентанолом-1 при температуре менее 303 К. Необходимо указать, что образование комплексных соединений тетрафторида кремния с пентанолом-2 и триэтилфосфатом (более высокие значения r) сопровождается изменением цвета жидкой фазы, что говорит о более интенсивном протекании (по сравнению с пентанолом-1 и ТМФ) побочных реакций. Поэтому и определение физико-химических свойств, и исследование их температурной зависимости

выполнено для комплексных соединений тетрафторида кремния с пентанолом-1 и ТМФ, как для наиболее перспективных. Плотность комплексов измерена пикнометрическим методом, а плотность комплексообразователей – с помощью ареометра и цифрового высокоточного денситометра. Вязкость определена по стандартной методике с использованием капиллярного вискозиметра. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1–2. Из рис. 1 следует, что зависимость плотности от температуры как исходных комплексообразователей, так и соответствующих им комплексных соединений тетрафторида кремния, линейна, но для последних указанная зависимость имеет более резкий характер.

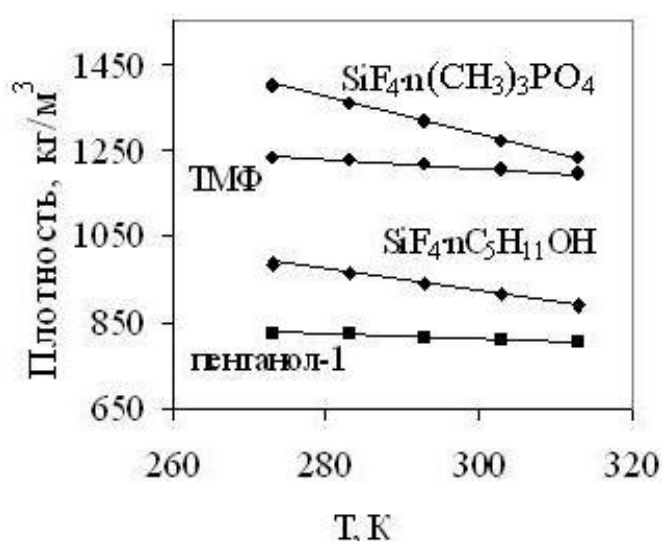


Рис. 1. Зависимость плотности комплексов тетрафторида кремния и соответствующих комплексообразователей от температуры

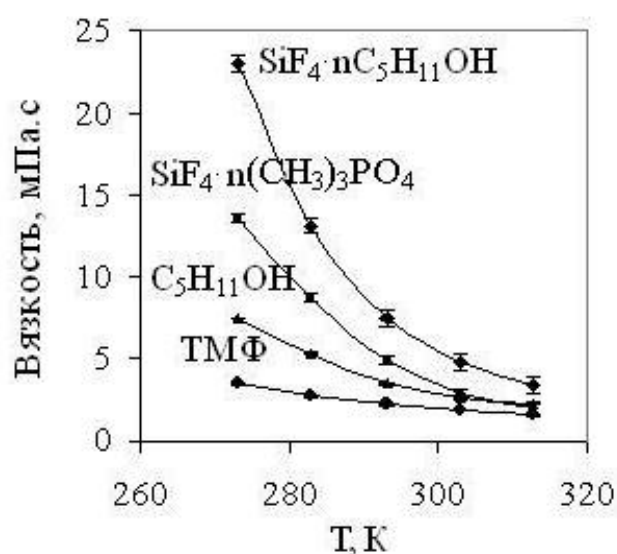


Рис. 2. Зависимость вязкости комплексов тетрафторида кремния и соответствующих комплексообразователей от температуры

В исследованном интервале температуры плотность исходного ТМФ и комплекса SiF₄·n(CH₃)₃PO₄ заметно превышает плотность C₅H₁₁OH и SiF₄·nC₅H₁₁OH соответственно. Это делает двухфазную систему SiF_{4(r)} – SiF₄·n(CH₃)₃PO_{4(ж)} более привлекательной с точки зрения пропускной способности контактных устройств при разделении изотопов кремния. Зависимость вязкости от температуры (рис. 2) носит экспоненциальный характер. В отличие от плотности, вязкость комплексов тетрафторида кремния с ТМФ и пентанолом-1 существенно превышает вязкость соответствующих комплексообразователей, в особенности при относительно низкой температуре, при этом вязкость SiF₄·n(CH₃)₃PO₄ меньше

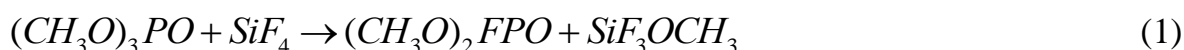
по сравнению с вязкостью комплекса $\text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, что должно обеспечить двухфазной системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ преимущества с точки зрения массообмена в процессе разделения изотопов кремния.

Расчет энтальпии образования комплекса $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ выполнен по данным температурной зависимости константы равновесия реакции образования комплекса по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln K_p - f(1/T)$ в результате интегрирования уравнения изобары Вант-Гоффа. При этом значения K_p найдены из условия, что n находится в интервале $(1 \div 2)$. Как показывают результаты расчета, энтальпия образования ($\Delta H_{\text{обр}}$) комплексного соединения $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ изменяется в этом случае в интервале $-(33 \div 90)$ кДж/моль, в то время как для аналогичного комплекса $\text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ по результатам более ранних исследований $\Delta H_{\text{обр}} = -(30 \div 45)$ кДж/моль.

Помимо указанных выше свойств экспериментально найдены значения температуры плавления ($t_{\text{пл}}$) синтезированных комплексных соединений с целью определения нижней границы существования газо-жидкостных систем, для чего выполнено измерение температуры в ходе медленного нагревания твердых комплексов, полученных охлаждением жидкой фазы жидким азотом или смесью жидкого азота с петролейным эфиром. Измеренные значения составили: $t_{\text{пл}} (\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 = -(40 \pm 5)^\circ\text{C}$ (справочное значение -46°C); $t_{\text{пл}} \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 = -(80 - 85)^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} = -(70 \pm 5)^\circ\text{C}$ (справочное значение -78°C); $t_{\text{пл}} \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} = -(50 - 56)^\circ\text{C}$, причем, $t_{\text{пл}}$ комплексного соединения на основе ТМФ меньше температуры кристаллизации исходного комплексообразователя, в то время как для комплекса на основе пентанола-1 наблюдается обратная зависимость, что, вероятно, обусловлено особенностью строения исследуемых комплексных соединений.

Дополнительно в ходе синтеза последних изучена возможность протекания побочных химических реакций, особенно в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{RON}_{(\text{ж})}$, где RON – пентанол-1, и выявлено образование как соединения с двойной связью $\text{C} = \text{C}$ (что, скорее всего, обусловлено дегидратацией пентанола-1 и образованием пентена-1), так и дипентилового эфира и пентанола-2. При этом, исходя из химических свойств, есть основания полагать, что дополнительно изученный как комплексообразователь пентанол-2 более подвержен реакции дегидратации.

При исследовании побочных процессов в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ выдвинуто предположение о возможном протекании реакций:



так как $(CH_3O)_2FPO$ обнаружен методом ЯМР – спектроскопии, а метанол – хроматомасс-спектрометрическим методом.

Глава 3 посвящена исследованию изотопного равновесия в системах $SiF_{4(g)} - SiF_4 \cdot n(CH_3)_3PO_{4(ж)}$ и $SiF_{4(g)} - SiF_4 \cdot nC_5H_{11}OH_{(ж)}$ – определению коэффициента разделения α_{28-30} пары изотопов кремния $^{28}Si/^{30}Si$.

Определение коэффициента разделения выполнено методом однократного уравнивания в термостатируемой ячейке объемом 110 мл, снабженной системой вакуумирования и отбора проб газа на изотопный анализ (соотношение объемов газовой и жидкой фаз выбрано, исходя из условия пренебрежимо малого изменения изотопного состава кремния в жидкой фазе). Измерения α_{28-30} проведены при 4-х значениях температуры в интервале (273 – 303) К в ходе двух-четырёх опытов при каждом значении T . Изотопный анализ выполнен на масс-спектрометре МИ–1201 по ионным пикам $^iSiF_3^+$, где $i = 28, 29, 30$ (при отработке методики анализа установлено, что в масс-спектре $^iSiF_3^+$ отсутствуют сигналы, соответствующие молекулам и фрагментам комплексобразователя). Расчет α_{28-30} проводился по данным о средних значениях исходной $x_{0(i)cp}$ и равновесной $x_{(i)cp}$ концентраций изотопов Si: $\alpha_{28-30} = (x_{0(28)cp} / x_{0(30)cp}) : (x_{(28)cp} / x_{(30)cp})$. Результаты определения α_{28-30} в исследованных системах (более легкий ^{28}Si концентрируется в жидкой фазе) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Средние значения коэффициента разделения изотопов $^{28}Si/^{30}Si$ (α_{28-30}) в интервале температуры (273 – 303) К для химобменных систем $SiF_{4(g)} - SiF_4 \cdot nD_{(ж)}$, где D – ТМФ или пентанол-1

Система	Коэффициент разделения изотопов кремния α_{28-30}			
	$T = 273$ К	$T = 283$ К	$T = 293$ К	$T = 303$ К
$SiF_{4(g)} - SiF_4 \cdot nC_5H_{11}OH_{(ж)}$	1,013±0,005	1,012±0,006	1,011±0,005	1,009±0,005
$SiF_{4(g)} - SiF_4 \cdot n(CH_3)_3PO_{4(ж)}$	1,017±0,006	1,014±0,006	1,012±0,005	1,010±0,006

Как видно из табл. 2, при изменении температуры от 273 К до 303 К значения α_{28-30} в системах на основе ТМФ и пентанола-1 изменяются от 1,017 до 1,010 и от 1,013 до 1,009 соответственно при относительной ошибке определения $\approx \pm 0,5\%$, причем влияние температуры на α_{28-30} для обоих

комплексообразователей выражено относительно слабо с несколько более резким влиянием в системе $\text{SiF}_{4(\text{r})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$.

На основе уравнения изохоры Вант-Гоффа и уравнения связи константы равновесия реакции изотопного обмена с изменением свободной энергии определены термодинамические характеристики реакции изотопного обмена, представленные в табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения зависимости $\ln \alpha_{28/30} = A + B/T$ и термодинамические характеристики реакции изотопного обмена кремния

Система	$A \cdot 10^3$	B	$\Delta H_{T(\text{cp.})}$, Дж/моль	$\Delta G_{T(\text{cp.})}$, Дж/моль	$\Delta S_{T(\text{cp.})}$, Дж/(моль·К)
$\text{SiF}_{4(\text{r})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$	-30 ± 10	11 ± 3	-88 ± 3	-27 ± 100	$-0,2 \pm 0,3$
$\text{SiF}_{4(\text{r})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$	-52 ± 6	19 ± 2	-146 ± 2	-31 ± 100	$-0,1 \pm 0,3$

Из табл. 3 следует, что для обеих химобменных систем реакция изотопного обмена идет с выделением энергии и тепловой эффект реакции изотопного обмена сравнительно мал, также как и изменение энтропии и энергии Гиббса.

Глава 4 посвящена изучению процесса обращения потоков в системе $\text{SiF}_{4(\text{r})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$.

Так как изотоп ^{28}Si концентрируется в жидкой фазе, исследован процесс термической диссоциации комплексного соединения $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ с использованием специально созданного модельного насадочного десорбера, аналогичного аппарату обращения потоков установки разделения изотопов кремния. В серии предварительных экспериментов изучена диссоциация комплекса при десорбции SiF_4 в поток сухого азота при комнатной температуре и термическая диссоциация при нагревании комплексного соединения с кипячением комплексообразователя. В результате исследований показано, что при относительно слабом градиенте температуры по высоте насадочного слоя десорбера (линейное изменение от $\approx 20^\circ\text{C}$ до $\approx 65^\circ\text{C}$) при удельном потоке комплекса $(0,17 \div 0,30)$ мл/(см²·мин) остаточная концентрация кремния в ТМФ C_{Si} находится в интервале $(434 \div 1004)$ мг/л ТМФ. Для предотвращения процесса поглощения тетрафторида кремния остывающим комплексообразователем в следующей серии экспериментов выполнен ввод сухого азота в пространство над жидкой фазой в кубе десорбера. Результаты исследований при постоянном потоке орошения $L_{\text{уд}}$ и различном градиенте температуры $(\Delta T/\Delta H)$ по высоте насадочного

слоя отражены в табл. 4.

Таблица 4. Значения остаточной концентрации кремния в ТМФ при термической диссоциации комплексного соединения $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$

Условия эксперимента	C_{Si} , мг/л	Примечание
Отдувка сухим азотом	2000	в течение 24 ч
Кипячение	1700	в течение 0,5 ч
Кипячение с последующей фильтрацией	400	в течение 0,5 ч
$\Delta T/\Delta H \approx 0,9^*$ град/см (вогнутый профиль температуры по высоте десорбера)	121 ^{**}	—
$\Delta T/\Delta H \approx 3,6^*$ град/см (линейный профиль температуры по высоте десорбера)	33 ^{**}	—
$\Delta T/\Delta H \approx 2,9^*$ град/см (температурный профиль сложной формы)	39 ^{**}	—
$\Delta T/\Delta H \approx 4,8^*$ град/см (выпуклый профиль температуры по высоте десорбера)	20 ^{**}	—

Примечание к таблице: * – градиент температуры для верхней трети насадочного слоя; ** – остаточная концентрация Si с учетом разбавления в кубе десорбера

В результате изучения термической диссоциации комплексного соединения $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ (табл. 4) показано, что главным фактором, определяющим значение остаточной концентрации кремния в условиях противотока газовой и жидкой фаз, является градиент температуры по высоте насадочного слоя десорбера. Наиболее резкое изменение температуры ($\Delta T/\Delta H \approx 4,8$) в верхней трети насадочного слоя приводит к существенному снижению C_{Si} при прочих равных условиях. Экспериментальное значение остаточной концентрации кремния в ТМФ C_{Si} , равное 20 мкг/мл, позволяет обеспечить требуемую полноту обращения потоков при концентрировании ^{28}Si до 99,5 ат. %.

Глава 5 посвящена умножению однократного эффекта разделения изотопов кремния в двухфазной системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ и изучению ее кинетических характеристик.

Умножение однократного коэффициента разделения изотопов кремния при химическом изотопном обмене в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ исследовано с использованием установки, состоящей из трех основных элементов: 1 – колонны изотопного обмена (диаметр $d = 11$ мм, высота $H = 148$ см, насадка СПН

1,2×1,2×0,2 мм); 2 – насадочного абсорбера ($d = 28$ мм, $H = 42$ см, СПН 3×3×0,2 мм); 3 – насадочного десорбера ($d = 50$ мм, $H = 30$ см, насадка из 2-х – 3-х витковых кварцевых спиралей). Эксперименты выполнены при трех значениях температуры 283 К, 293 К и 303 К в безотборном режиме работы установки (отбор проб SiF₄ на изотопный анализ не превышал 1 % от циркулирующего потока газа) с измерением концентрации изотопов кремния по концам колонны изотопного обмена на масс-спектрометре МИ-1201 и определением соответствующих значений степени разделения $K_{28/30}$: $K_{28/30} = (y_{28}^{низ} / y_{30}^{низ}) : (y_{28}^{верх} / y_{30}^{верх})$. Непрерывное время работы установки в режиме разделения изотопов τ варьировалось от 5,5 ч до 22 ч. Стационарные значения степени разделения $K_{m(28/30)}$ определены с использованием двух методик: методики 1 – Николаева-Филлипова, основанной на линейаризации кинетической кривой в координатах $1/\tau - 1/\ln K_{28/30}$; методики 2 – расчетом по уравнению Бабкова-Жаворонкова. Результаты расчетов по обоим методикам приводят к близким результатам в пределах ошибки определения $K_{28/30}$ ($\approx \pm 2$ отн. %). Число теоретических ступеней разделения N найдено по формуле Фенске: $N = \ln K_{m(28/30)} / \ln \alpha_{28/30}$, значения высоты, эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС), как $ВЭТС = H_{насад.части} / N$, а коэффициент массопередачи при малых значениях $\alpha_{28/30}$ и соотношении потоков $\lambda = G/L$ как $K_{ов} = G_{y0} / ВЭП \approx G_{y0} / ВЭТС$.

Альтернативное определение однократного коэффициента разделения

В дополнение к прямым измерениям коэффициента разделения изотопов кремния проведен расчет значений α_{28-30} по результатам испытаний колонны изотопного обмена (табл. 5). Для расчета значений α_{28-30} применено три метода: метод Розена (метод 1); метод, предложенный С.И. Бабковым и Н.М. Жаворонковым (метод 2); модифицированный метод Розена (метод 3).

Из данных табл. 5 следует, что все методы определения α_{28-30} приводят к весьма близким значениям, что подтверждает надежность измеренных значений этой характеристики реакции изотопного обмена кремния $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ в системе SiF_{4(г)} – SiF₄·n(CH₃)₃PO_{4(ж)}.

Влияние потока SiF₄ на эффективность разделения изотопов кремния

При температуре 283 К изучено влияние нагрузки по газу на эффективность разделения изотопов кремния (табл. 6).

Анализ зависимости ВЭТС от удельного потока газа (табл. 6) показывает,

Таблица 5. Сравнение значений коэффициента разделения α_{28-30} в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_{4 \cdot n}(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$, найденных методом однократного уравнивания, и по результатам испытаний колонны изотопного обмена

T, К	Определение α_{28-30} методом однократного уравнивания	Определение α_{28-30} по результатам испытаний колонны изотопного обмена		
		Метод 1	Метод 2	Метод 3
283	$1,014 \pm 0,006$	$1,016 \pm 0,009$	$1,017 \pm 0,008$	$1,016 \pm 0,006$
293	$1,012 \pm 0,005$	$1,012 \pm 0,002$	$1,012 \pm 0,009$	$1,008 \pm 0,004$
303	$1,010 \pm 0,006$	$1,013 \pm 0,010$	$1,011 \pm 0,008$	$1,011 \pm 0,007$

Таблица 6. Условия и результаты процесса разделения изотопов кремния в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_{4 \cdot n}(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ при различном потоке SiF_4

G_{yd} , $\frac{\text{ММОЛЬ SiF}_4}{\text{СМ}^2 \cdot \text{МИН}}$	$K_{m(28/30)}$	α_{28-30}^*	N^{**}	ВЭТС ^{**} , см	$K_{\text{оув}}^{**}$, $\frac{\text{МОЛЬ}}{(\text{СМ}^3 \cdot \text{МИН})}$
$3,4 \pm 0,1$	$1,7_7 \pm 0,3_9$	$1,014 \pm 0,005$	$41 \pm (4 \div 15)$	$3,6 \pm (0,4 \div 1,3)$	$0,9_2 \pm (0,1_0 \div 0,3_5)$
$5,9 \pm 0,1$	$1,46 \pm 0,04$	$1,015 \pm 0,005$	$27 \pm (2 \div 10)$	$5,4 \pm (0,4 \div 2,0)$	$1,09 \pm (0,08 \div 0,3_9)$

Примечание к таблице: * – расчет с использованием значений α_{28-30} , полученных методом однократного уравнивания; ** – величина ошибки, рассчитанная без учета и с учетом погрешности определения α_{28-30} .

что диффузионная составляющая, определенная исходя из аддитивности сопротивлений массообмену, составляет примерно 2 см (аналогичная величина для системы на основе пентанола-1 при 293 К также близка к 2 см), что говорит о близком вкладе диффузии и реакции химического изотопного обмена в массоперенос при разделении изотопов кремния в исследуемой системе.

Влияние температуры

При постоянном потоке SiF_4 $G_{\text{yd}} = (3,3 \pm 0,1)$ ммоль $\text{SiF}_4/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ изучено влияние температуры на эффективность разделения изотопов кремния (табл. 7). Представленные в табл. 7 результаты показывают, что воздействие температуры на эффективность разделения изотопов кремния и кинетические характеристики в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_{4 \cdot n}(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ практически не выражено, что обусловлено как слабым влиянием температуры на однократный коэффициент разделения (табл. 2), так и близким вкладом процессов диффузии и реакции изотопного обмена в общее значение ВЭТС.

Таблица 7. Условия и результаты разделения изотопов кремния в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ при различной температуре

$T, \text{ К}$	$K_{m(28/30)}$	α_{28-30}^*	N^{**}	ВЭТС ^{**} , см	$K_{\text{оув}}^{**}$, моль/(см ³ ·мин)
283	$1,6_9 \pm 0,4_3$	$1,015 \pm 0,005$	$38 \pm (18 \div 23)$	$3,9 \pm (1,9 \div 2,4)$	$0,84 \pm (0,4_2 \div 0,5_2)$
	$1,7_7 \pm 0,3_9$	$1,014 \pm 0,005$	$41 \pm (4 \div 15)$	$3,6 \pm 0,4 \div 1,3$	$0,9_2 \pm (0,1_0 \div 0,3_5)$
293	$1,6_3 \pm 0,1_3$	$1,012 \pm 0,005$	$41 \pm (7 \div 18)$	$3,6 \pm (0,6 \div 1,6)$	$0,9_1 \pm (0,1_6 \div 0,4_2)$
303	$1,54 \pm 0,03$	$1,010 \pm 0,005$	$43 \pm (2 \div 22)$	$3,4 \pm (0,2 \div 1,7)$	$0,97 \pm (0,05 \div 0,5_0)$

*Примечание к таблице: * , ** – см. примечание к табл. 6*

Стоит отметить, что значение ВЭТС при комнатной температуре и аналогичном потоке газа в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ несколько больше и составляет 5,1 см.

Полнота нижнего обращения потоков

Непосредственно в условиях действующей установки по разделению изотопов кремния выполнено определение содержания воды и остаточной концентрации кремния в пробах ТМФ, выходящего из куба десорбера. На основании полученных результатов показано, что в начальный период работы установки имеет место увеличение концентрации H_2O , после чего с течением времени содержание воды убывает. Причины накопления H_2O – ее ввод с комплексообразователем, смывание с внутренних поверхностей установки в пусковой период, испарение воды в кубе и ее конденсация в насадочной части десорбера с расширением во времени зоны циркуляции H_2O , а убывание воды обусловлено ее участием в реакции гидролиза SiF_4 . Последняя должна приводить к увеличению остаточной концентрации кремния в ТМФ, о чем косвенно свидетельствуют данные табл. 8. При этом наблюдается увеличение C_{Si} по сравнению с исходным значением и последующая стабилизация остаточной концентрации кремния в ходе экспериментов. Как следует из табл. 8, во всех представленных опытах получены близкие значения остаточной концентрации кремния, соответствующие по порядку величины данным табл. 4.

Влияние условий подготовки комплексообразователя

При разделении изотопов кремния в системах $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{D}_{(\text{ж})}$ методом химобмена целесообразно осуществить циркуляцию комплексообразователя

между узлами обращения потоков. В ходе настоящей работы показано, что прямой возврат ТМФ из куба десорбера в абсорбер установки вызывает снижение степени разделения, что определяет необходимость регенерации комплексообразователя. В ходе работы исследованы как щелочная регенерация ТМФ с последующей очисткой вакуумной ректификацией, так и регенерация комплексообразователя ректификацией под вакуумом.

Таблица 8. Остаточная концентрация кремния в пробах ТМФ, выходящего из куба десорбера установки по разделению изотопов кремния в системе $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$

Условия эксперимента	Время от начала пуска установки, мин	Время от начала напуска SiF_4 , мин	Время от начала разделения изотопов кремния, мин	Средняя остаточная концентрация кремния C_{Si} , мг/л ТМФ
$T = 283 \text{ К};$ $G_{\text{уд}} = 3,4 \pm 0,1$ $\frac{\text{ммоль SiF}_4}{\text{см}^2 \cdot \text{мин}}$	0	–	–	$1,0 \pm 0,2$
	170	–	–	$1,0 \pm 0,2$
	430	232	–	19 ± 3
	610	412	160	24 ± 4
	705	507	255	26 ± 8
	805	607	355	54 ± 4
$T = 283 \text{ К};$ $G_{\text{уд}} = 3,4 \pm 0,1$ $\frac{\text{ммоль SiF}_4}{\text{см}^2 \cdot \text{мин}}$	0	–	–	$1,0 \pm 0,2$
	170	–20	–	$1,0 \pm 0,2$
	483	293	13	$1,0 \pm 0,2$
	725	535	255	37 ± 6
	965	775	495	50 ± 7
	1260	1070	790	55 ± 8
$T = 303 \text{ К};$ $G_{\text{уд}} = 3,4 \pm 0,1$ $\frac{\text{ммоль SiF}_4}{\text{см}^2 \cdot \text{мин}}$	0	–	–	$1,0 \pm 0,2$
	480	260	100	$1,0 \pm 0,2$
	980	760	600	80 ± 12
	1370	1150	990	25 ± 4

Опыты по разделению изотопов кремния, выполненные в одинаковых условиях, показали, что применение исходного ТМФ и его смеси с регенерированным триметилфосфатом приводит к близким значениям $K_{\text{м}28/30}$, однако щелочная регенерация требует большего времени и ведет к существенным дополнительным потерям ТМФ.

Наилучшие результаты с точки зрения эффективности разделения изотопов кремния (наибольшее значение $K_{m28/30} = 1,93$) получены при $T = 293$ К и $G_{y0} = 3,4 \pm 0,1$ ммоль $\text{SiF}_4/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ в случае использования регенерированного вакуумной ректификацией ТМФ совместно с особыми условиями начального этапа разделения изотопов кремния. Увеличение степени обогащения ($K_{m28/30} - 1$) при этом составило более 40 отн. %

Сравнение химобменных систем $\text{SiF}_{4(r)} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(j)}$ и $\text{SiF}_{4(r)} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(ж)}$

Из полученных экспериментальных данных по разделению изотопов кремния следует, что в сопоставимых условиях использование системы $\text{SiF}_{4(r)} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(j)}$ ведет к более высоким значениям степени разделения по сравнению с аналогичной системой на основе пентанола-1 и, кроме того, применение ТМФ как комплексообразователя характеризуется уменьшением остаточной концентрации кремния C_{Si} и, соответственно, большей полнотой обращения потоков. Преимущества новой химобменной системы $\text{SiF}_{4(r)} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(j)}$ подтверждают сравнительные расчеты, выполненные для разделения изотопов кремния с использованием в качестве комплексообразователя пентанола-1 и ТМФ.

Выводы

1. Для разделения изотопов кремния в системе SiF_4 – комплекс SiF_4 с органическим растворителем предложена новая химобменная система на основе комплексообразователя – триметилфосфата, обладающая преимуществами перед аналогичными системами на основе алифатических спиртов, в частности – пентанола-1 (более высокие значения мольного отношения и плотности, более низкие значения вязкости, повышенное значение степени разделения изотопов кремния).
2. Показано, что значение мольного отношения в интервале температуры (273 – 313) К для $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ изменяется от 0,52 до 0,16 моль SiF_4 /моль ТМФ, при этом полученные значения при температуре ниже 313 К превышают аналогичные значения для $\text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ до 1,8 раза. Плотность $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ изменяется от 1231 до 1192 кг/м³ и превышает плотность ТМФ в 1,03 – 1,14 раза при переходе от температуры 313 К к 273 К. При этом плотность $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ выше плотности $\text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ в среднем в 1,4 раза. В изученном интервале температуры

(273 – 313) К вязкость комплекса SiF_4 с ТМФ экспоненциально уменьшается от 13,6 до 1,9 мПа·с, причем вязкость $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ меньше вязкости $\text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ в среднем в 1,6 раза.

3. Установлено по результатам сравнительных измерений однократного коэффициента разделения изотопов кремния $\alpha_{28/30}$ в системах $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ и $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$, что зависимость α_{28-30} от температуры для обеих систем выражена слабо: при изменении температуры в интервале (273 – 303) К α_{28-30} изменяется от 1,017 до 1,011 или от 1,013 до 1,010 в первой и второй системах соответственно.

4. Определены значения термодинамических параметров реакции изотопного обмена кремния. Для системы $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ $\Delta H_{T(\text{ср.})} = -146 \pm 2$ Дж/моль, $\Delta G_{T(\text{ср.})} = -31 \pm 100$ Дж/моль, $\Delta S_{T(\text{ср.})} = -0,1 \pm 0,3$ Дж/(моль·К); для системы $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ $\Delta H_{T(\text{ср.})} = -88 \pm 3$ Дж/моль, $\Delta G_{T(\text{ср.})} = -27 \pm 100$ Дж/моль, $\Delta S_{T(\text{ср.})} = -0,2 \pm 0,3$ Дж/(моль·К).

5. Установлено, что при умножении однократного изотопного эффекта в противоточной насадочной колонне для системы $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ характерны более высокие значения степени разделения изотопов кремния по сравнению с системой $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ при прочих равных условиях, а также практически невыраженное влияние температуры на кинетику обмена.

6. Показано, что термическая диссоциация комплексного соединения $\text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ характеризуется большей полнотой по сравнению с аналогичной системой на основе пентанола-1: остаточная концентрация Si в ТМФ составляет $\approx (20 - 50)$ мг/л против примерно $(200 - 500)$ мг/л. При этом определены условия подготовки триметилфосфата для его многократного использования при разделении изотопов кремния.

7. Обнаружен эффект существенного увеличения эффективности разделения изотопов кремния при изменении условий начального этапа такого процесса: рост степени обогащения более чем на 40 отн. %.

8. Показано на основании сравнительного анализа двухфазных систем $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_3\text{PO}_{4(\text{ж})}$ и $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$, что использование ТМФ как комплексообразователя при концентрировании изотопа ^{28}Si обладает преимуществами по сравнению с аналогичной системой на основе пентанола-1.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Лизунов А.В., Фёдорова С.Н. Разделение изотопов кремния методом химического обмена между тетрафторидом кремния и его комплексными соединениями с алифатическими спиртами // Химическая технология. – 2009. – Т. 10. – № 4. – С. 197 – 202.
2. Фёдорова С.Н., Золотарев М.А., Хорошилов А.В. Полнота обращения потоков при химическом изотопном обмене в системе « SiF_4 – комплексное соединение $\text{SiF}_4 \cdot m(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ // Перспективные материалы. – 2010. – № 8. – С. 315 – 320.
3. Фёдорова С.Н., Пономарёва А.Г., Сучкова Е.В., Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Физико-химические свойства алифатических спиртов и их комплексных соединений с тетрафторидом кремния // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. Том XXI, № 8. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2007. – С. 30 – 34.
4. Фёдорова С.Н., Степанов А.В., Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Характеристики установок концентрирования изотопа ^{28}Si физико-химическими методами // Сб. тез. докл. X - ой Междунар. молодежной науч. конф. «Полярное сияние 2007. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право» (29 янв. – 3 февр. 2007 г., С.-Пб.). – М.: МИФИ. – 2007. – С. 401 – 403.
5. Фёдорова С.Н., Пономарёва А.Г., Неволлина Н. Ю., Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Влияние температуры на процесс абсорбции тетрафторида кремния пентанолом-1 // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. Том XXII, № 9. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2008. – С. 7 – 10.
6. Фёдорова С.Н., Пономарева А. Г., Неволлина Н. Ю., Хорошилов А.В. Особенности определения сорбционной емкости пентанола по тетрафториду кремния для процесса разделения изотопов кремния // Сб. тез. докл. XI-й Междунар. молодежной науч. конф. «Полярное сияние 2008. Ядерное будущее: технологии, безопасность и экология» (29 янв. – 1 февр. 2008 г., С.-Пб.). – М.: МИФИ. – 2008. – С. 224 – 226.
7. Федорова С.Н., Неволлина Н.Ю., Золотарев М.А., Хорошилов А.В. Влияние температуры на коэффициент разделения изотопов кремния в системе «тетрафторид кремния – его комплексное соединение с органическим растворителем» // Сборник тезисов и докладов XLV Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии. – Москва. – РУДН. – 2009. – с. 197 – 198.
8. Фёдорова С.Н., Золотарев М.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов кремния методом химического изотопного обмена в системе « SiF_4 – $\text{SiF}_4 \cdot m\text{TМФ}$ » и влияние температуры на процесс разделения // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. Том XXIII, № 8(101). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2009. – С. 80 – 84.
9. Хорошилов А.В., Федорова С.Н., Степанов А.В., Павлов В.И., Семенов Н.А. Микроконцентрации кремния в триметилфосфате и граница обогащения ^{28}Si при химическом изотопном обмене // Микроэлементы в медицине. – 2010. – Т. 11. – Вып. 3 – 4. – С. 95 – 98.