

Physico-Chemical Processes of Interaction of the Alkaline Earth Metal Alloy with Gaseous Media

**S.E. Sarkisov, V.V. Ryabchenkov, V.A. Yusim, R.K. Kalimullin,
V.P. Mikhailov, Ju.V. Shirokovskaya**

National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, 123182, Russia

nrcki@nrcki.ru

Abstract

The sorption method of inert gases deep purification from unwanted chemically active impurities is offered on an example of chemical reactions between components that make up air and Ca-Mg alkaline-earth alloy process investigation.

Keywords: alkaline earth metal alloys, chemical compounds, adsorption, gas cleaning

УДК 6.62.62-9.62-93.62-95.62-96

Физико-химические процессы взаимодействия сплава щелочноземельных металлов с газовыми средами

**С.Э. Саркисов, В.В. Рябченков, В.А. Юсим, Р.К. Калимуллин,
В.П. Михайлов, Ю.В. Широковская**

*НИЦ Курчатовский институт, Россия, Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1
nrcki@nrcki.ru*

Аннотация

Предложен способ высокой очистки инертных газов от нежелательных химически активных газообразных примесей на примере изучения процесса химического взаимодействия щелочноземельного Ca-Mg сплава с компонентами воздушной среды.

Ключевые слова: сплавы щелочноземельных металлов, химические соединения, адсорбция, газоочистка

1. Введение

Настоящая работа связана с проводимыми нами исследованиями в области получения сверхчистых инертных газов, в частности, гелия, аргона и ксенона. Газообразные примеси такие, как кислород, азот, водород, являются элементами, широко распространенными в окружающей среде следствием чего их трудно удалить из очищаемого вещества и, наоборот, легко загрязнить уже чистый материал. Поэтому эти примеси чаще всего ограничивают чистоту вещества в целом. Предел обнаружения для газообразующих и распространенных элементов находится на уровне 10^{-6} масс.% [1]. Сверхчистые инертные газы играют существенную роль в технологии получения высокочистых перспективных материалов для микроэлектроники, квантовой электроники, медицины и многого другого, где специфические свойства высокочистых веществ приносят новые возможности в области практического применения. В основе глубокой очистки лежат методы разделения, которые используют какой-либо раздельный эффект, обусловленный различием свойств примеси и очищаемого вещества. Все используемые в настоящее время методы глубокой очистки веществ по природе эффекта, лежащего в их основе, разделяются на три группы: химические, физико-химические и физические методы [1].

В настоящей работе, впервые, в качестве альтернативы общепринятым геттерным и криогенным технологиям [2], задача очистки многокомпонентной газовой среды от ее отдельных составляющих, решена сочетанием химических и физико-химических (адсорбционно-диффузионных) методов сепарации с физическими методами их определения. Адсорбентом являлся мелко измельченный порошок реакционного сплава из щелочноземельных металлов, которые сорбируют газы путем роста химических соединений на поверхности частицы металла. Задача состояла в исследовании химической активности материала реакционного сплава по взаимодействию с компонентами воздуха (адсорбат), в первую очередь в отношении кислорода, азота, влаги и образующихся побочных продуктов протекающих химических реакций с участием основных компонентов. Важную роль в процессах адсорбционной газоочистки играет способ контактирования газовой смеси с адсорбентом или иначе – режим работы адсорбента. Обычно, в качестве адсорбентов используются пористые (геттерные) ма-

териалы с развитой внутренней поверхностью, характеризующейся параметром – удельная поверхность ($S_{уд}$, m^2/g). В данной работе использовался фильтрующий режим газоочистки, а развитая внутренняя удельная поверхность адсорбента, повышающая сорбционную емкость реакционных металлов, создавалась слоем частиц микронного размера химически активного сорбционного сплава.

2. Получение реакционного сплава

Изготовление химически активного сплава состава Ca-10 % Mg осуществляли в высокотемпературной трубчатой вакуумной печи при температурном режиме, в соответствии с фазовой диаграммой Ca-Mg, исследованию которой посвящено большое число экспериментальных работ, подробный обзор которых можно найти в справочной литературе [3]. Слитки сплава получали в тонкостенных тиглях из нержавеющей стали (рис. 1).



Рис. 1. Слитки Ca-10 % Mg сплава в тиглях в атмосфере аргона

Тигель с шихтой помещали в печь, откачивали объем до 10^{-3} мм.рт.ст., после $200^{\circ}C$ напускали аргон высокой чистоты (не менее 99.998 %) до давления выше 500 мм.рт.ст., доводили шихту до плавления, выдерживали $10 \div 15$ минут и затем охлаждали до комнатной температуры при включенной откачке. В вакуумном перчаточном боксе, заполненном аргоном, сплав дробили фрезой до мелкодисперсного состояния и полученный порошок с размером частиц $2 \div 5$ микрон засыпали в газопроницаемый контейнер (картридж) цилиндрической формы с диаметром 70 мм и толщиной 40 мм. Контейнер с металлическим Ca-Mg порошком помещался в лабораторную экспериментальную установку (рис. 2), в которой производился сорбционно-химический процесс взаимодействия с компонентами атмосферной воздушной среды.

Установка соединялась с квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer HiCube 80Есо, данные с которого записывались количественно в цифровом виде и графически отображались на мониторе ноутбука Самсунг в виде спектров динамического развития в реальном времени, протекающих в сорбционной установке химических процессов.

3. Адсорбция газов на поверхности металлов

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбционное равновесие, т.е. равновесное распределение вещества между пограничным слоем и граничащими фазами, является динамическим и быстро устанавливается. Частицы, которые находятся на поверхности твердого тела, обладают избыточной энергией и за счет это-

го молекулы окружающей среды притягиваются к металлу и концентрируются на его поверхности. Этот процесс протекает всегда самопроизвольно и с положительным тепловым эффектом [4, 5].

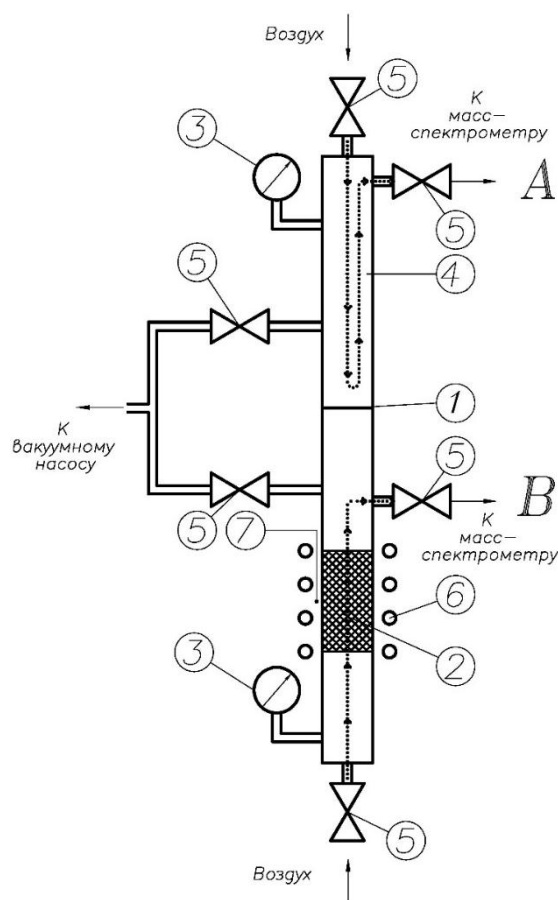


Рис. 2. Блок-схема сорбционной установки: 1 – перегородка, 2 – контейнер с адсорбентом из щелочноземельных металлов, 3 – манометры, 4 – корпус установки, 5 – вакуумные вентили, 6 – электрическая печь, 7 – термопара

Количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице поверхности, зависит от температуры среды и концентрации адсорбата в газовой или жидкой фазе. Количественной характеристикой адсорбционной системы является изотерма адсорбции. Она показывает зависимость между количеством поглощенного вещества a и его давлением p (или концентрацией y для жидкости) в объеме фазы при постоянной температуре в условиях адсорбционного процесса

$$a = f(p)_T = f(y)_T \quad (1)$$

Наиболее простой случай количественного описания адсорбционных процессов – адсорбция газов. Экспериментально полученные изотермы и изобары адсорбции – основной источник информации для понимания и расчета адсорбционных процессов. Скорость адсорбции $v_{ад}$ прямо пропорциональна давлению газа P и величине свободной поверхности металла

$$v_{ад} = K_{ад} P (1 - \theta), \quad (2)$$

где θ – доля поверхности, покрытая адсорбируемыми молекулами; $K_{ад}$ – константа, характеризующая скорость процесса адсорбции.

Скорость обратного процесса – десорбции будет прямо пропорциональна поверхности, занятой реагирующими молекулами

$$v_{\text{дес}} = K_{\text{дес}} \theta \quad (3)$$

При установлении равновесия в адсорбционном процессе скорость адсорбции равна скорости десорбции

$$v_{\text{ад}} = v_{\text{дес}} \quad (4)$$

или

$$K_{\text{ад}} P (1 - \theta) = K_{\text{дес}} \theta \quad (5)$$

Здесь величина $(1 - \theta)$ означает долю свободных активных центров адсорбции.

Из уравнения (5) относительно θ получим

$$\theta = \frac{K_{\text{ад}} P}{K_{\text{дес}} + K_{\text{ад}} P} \quad (6)$$

или можно записать, как

$$\theta = \frac{aP}{1 + aP}, \quad (7)$$

где a – адсорбционный коэффициент.

Уравнение (7) носит название изотермы Ленгмюра. Её графическое выражение дано на рис. 3.

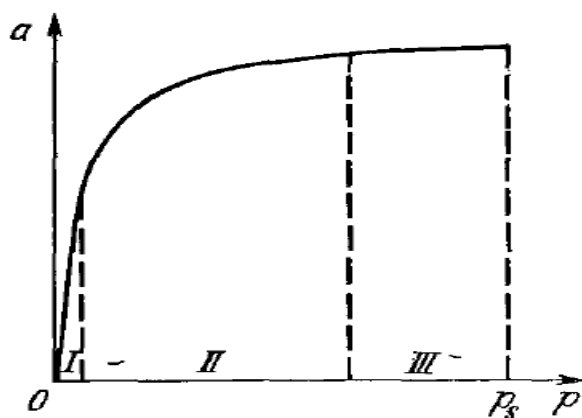


Рис. 3. Общий вид изотермы Ленгмюра

При $\theta = 1$ получается горизонтальный участок (III), отвечающий образованию заполненного монослоя. Это означает, что все активные центры на поверхности металла полностью заполнены адсорбированным веществом и дальнейшее увеличение его парциального давления в газовой фазе не влияет на количество вещества, адсорбированного на поверхности твердого тела.

При низком давлении газа

$$\theta = aP \quad (8)$$

То есть, если $1 + aP \sim 1$, то при этих условиях степень заполнения поверхности мала и пропорциональна давлению. Выражение (8) отражает закон распределения и носит название изотермы Генри. В соответствии с законом Генри число молекул, соударяющихся с поверхностью в единицу времени, пропорционально давлению газа, а вероятность молекулы найти незанятую площадку пропорциональна числу молекул.

Для удаления микропримеси должен быть использован адсорбент, обладающей высокой селективностью именно к микропримеси. Поскольку в исходных чистых веществах, которые поступают на глубокую очистку, соотношение концентраций основного вещества и микропримеси отвечает величине $\sim 10^5$ то, даже если селективность адсорбента по микропримеси равна 10^3 , отношение степеней заполнения поверхности микро- и макрокомпонентами находится в диапазоне $0.1 \div 0.001$ [6]. Другими словами, очень незначительная доля активной поверхности адсорбента используется при адсорбции микропримесей [7, 8].

В большинстве случаев поверхность твердого металла адсорбента энергетически неоднородна. Она представляет собой серию элементарных площадок, обладающих различной теплотой адсорбции. Экспериментальные данные более точно описываются уравнением

$$\theta = f^{-1} \ln a_0 P, \quad (9)$$

где f – коэффициент, отражающий функцию распределения; a_0 – адсорбционный коэффициент при наибольшей теплоте адсорбции. Выражение (9) получило название логарифмической изотермы адсорбции. Экспериментально она впервые была описана в работах А.Н. Фрумкина и А.И. Шлыгина [9]. Адсорбция может быть мономолекулярной и полимолекулярной. В последнем случае на поверхности адсорбента образуется несколько слоев. Первый мономолекулярный слой обусловлен силами взаимодействия между поверхностью твердого тела и адсорбатом. Второй и последующие слои удерживаются ван-дер-ваальсовскими силами. Слои адсорбата распределяются по поверхности неравномерно. На некоторых участках их может быть два или три слоя. На рис. 4 представлена изотерма адсорбции кислорода [10]. Участки ab и bc отвечают мономолекулярной адсорбции, участок cd — полимолекулярной.

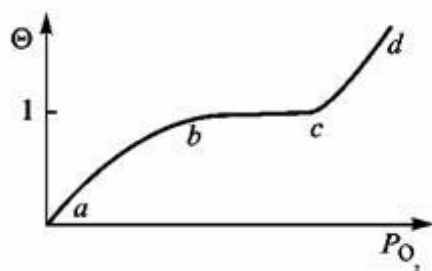


Рис. 4. Изотерма адсорбции кислорода

На рис. 5 показаны два типа сорбционного поведения металлов (кривые 1 и 2), которые используются в геттерных технологиях [11, 12].

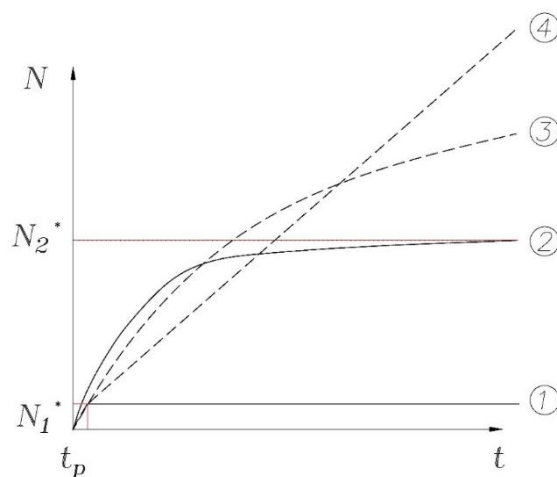


Рис. 5. Сорбционное поведение металлов согласно кинетическому закону $N(t)$

Здесь N – количество газа, сорбированного единицей площади поверхности металла к моменту времени t . Кривая 1 описывает сорбционный закон для переходных металлов вроде Ti, V, Zr, Ni и др. при комнатной температуре. Адсорбция прекращается при $t = t_p$, когда поверхность насыщается атомами газа. Этому пассивированному состоянию отвечает предельное значение N_1^* . Кривая 2 описывает случай абсорбции, когда газы растворяются в объеме геттерного материала. Величина N при абсорбции асимптотически приближается к значению N_2^* , которое ограничено максимальной растворимостью газа в металлах данного класса.

Поведение процессов сорбции (пунктирные линии), описываемых зависимостями, которые следуют параболическому закону N_3 (кривая 3) или линейному N_4 (кривая 4) должны быть характерны для случаев, когда в соответствии с кинетическим законом $N(t)$, идет непрерывный процесс и до конца, т.е. когда идут химические реакции газовых компонент с реакционными металлами до тех пор, пока весь металл не будет израсходован в результате реакции $Me + X = MeX$, где Me – металл, X – сорбируемый газ, MeX – продукт реакции. К таким реакционным сорбентам относятся щелочные и щелочноземельные металлы и их сплавы. В итоге можно записать соотношение предельных значений N^*

$$N_4^* = N_3^* > N_2^* \gg N_1^* \quad (10)$$

4. Результаты и их обсуждение

Изучалось химическое взаимодействие частиц щелочноземельного сплава с газовыми компонентами воздуха (основной состав по массе: N_2 – 75.5 %; O_2 – 23.15 %; H_2O – влага). Исследования проводились в двухкамерном химическом реакторе (сорбционной установке), показанном на рис. 2. Камеры, разделенные перегородкой (1), предварительно откачивались до давления 10^{-4} мм.рт.ст. и затем в них подавались исследуемые образцы воздушной среды в равных объемах до установления по манометрам (3) постоянного давления 600 мм.рт.ст. Из каждой камеры пробы воздуха по каналам А и В, подавались в рабочую камеру масс-спектрометра (РК М-С) для измерений. Сначала в масс-спектрометр из верхней камеры по каналу А напускался объем пробы исходного, не прошедшего взаимодействия с щелочноземельным сорбентом воздуха, а затем из нижней камеры по каналу В, напускалась проба воздуха, прошедшего через сорбент (2).

На рис. 6–8 представлены спектрограммы динамики развития во времени, проходящего процесса химического взаимодействия частиц активного щелочноземельного сплава с газообразными компонентами (сорбции газообразных примесей) в исследуемых пробах воздуха в рабочем объеме вакуумной камеры масс-спектрометра.

Обзорная спектрограмма детектируемых газообразных компонентов и динамики их развития во времени при давлении в рабочей камере масс-спектрометра в диапазоне $10^{-7} \div 10^{-8}$ мм.рт.ст. при комнатной температуре показана на рис. 6. Интенсивности пиков соответствуют чувствительности масс-спектрометра к основным и побочным компонентам. Для усиления слабоинтенсивных пиков газообразных компонентов на рис. 7 и 8 при комнатной температуре и $T = 330^\circ C$ показаны спектрограммы, снятые в режиме повышенной чувствительности масс-спектрометра при увеличении вакуума РК М-С до 10^{-9} и 10^{-10} мм.рт.ст., соответственно. На рис. 7. показано поведение сорбции молекулярного азота при комнатной и повышенной до $330^\circ C$ температуре. Нагрев был включен на 12-й минуте опыта.

В Таблице 1 приведены результаты по сорбционной динамике основных и побочных газовых компонент, рассчитанные по спектрограммам рис. 6–8. Основными газовыми компонентами исследованных образцов воздушных проб являются N_2 (молекулярный азот), N (атомарный азот), O_2 (молекулярный кислород) и H_2O (влага). Побочными газовыми компонентами – продуктами химических реакций металлов сплава и их соединений с основными газовыми компонентами, являются H_2 (водород) и NH_3 (аммиак).

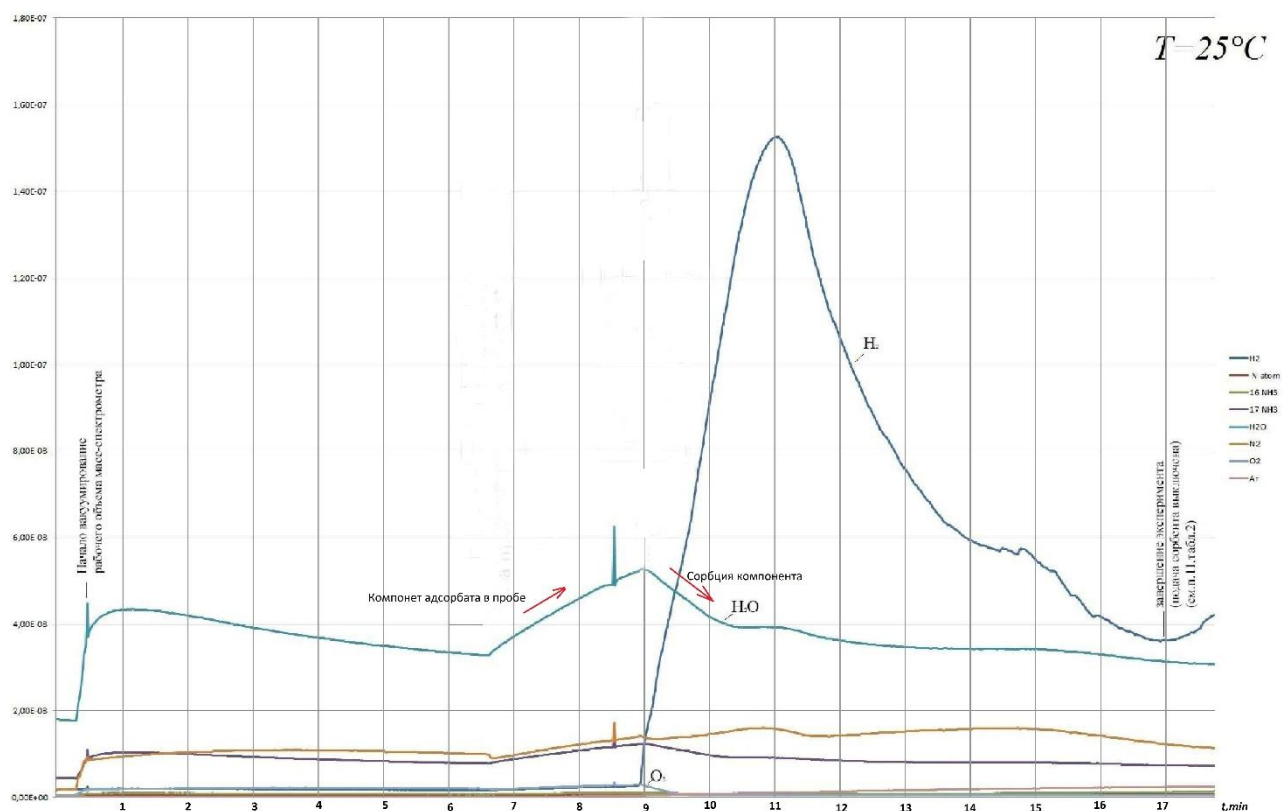


Рис. 6. Обзорный спектр сорбции основных и побочных компонентов адсорбата

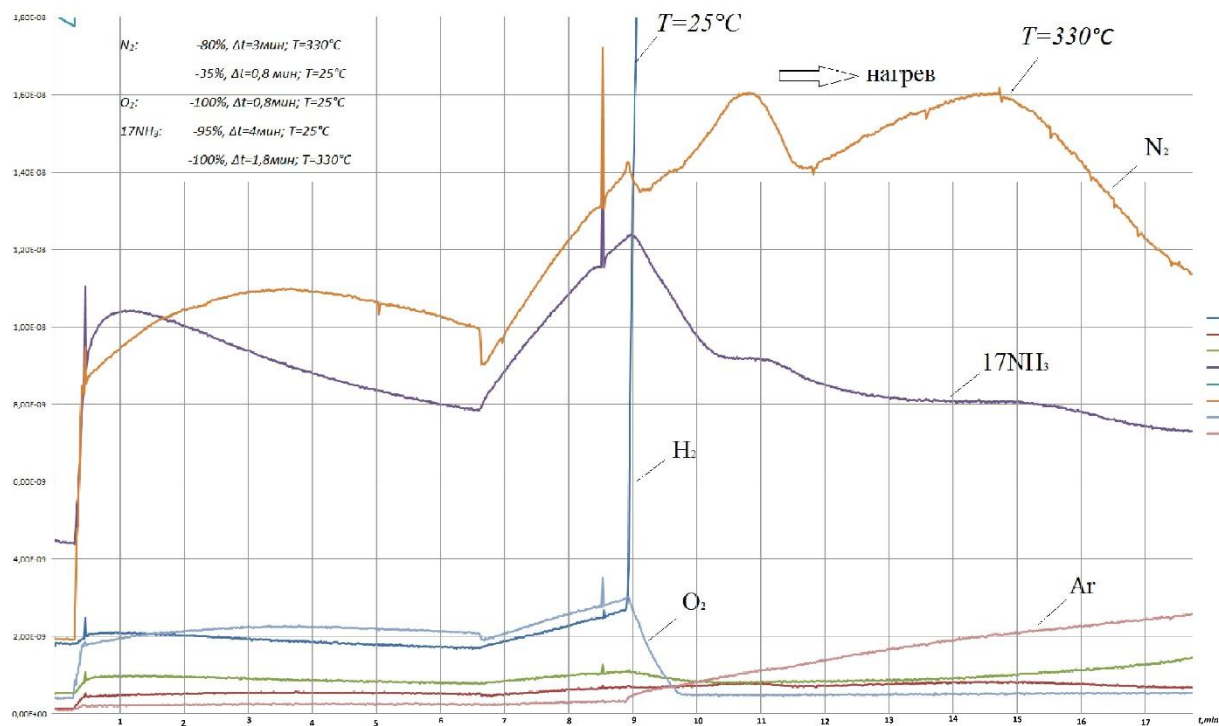


Рис. 7. Спектры сорбции O_2 , N_2 и $17NH_3$ в пробах адсорбата

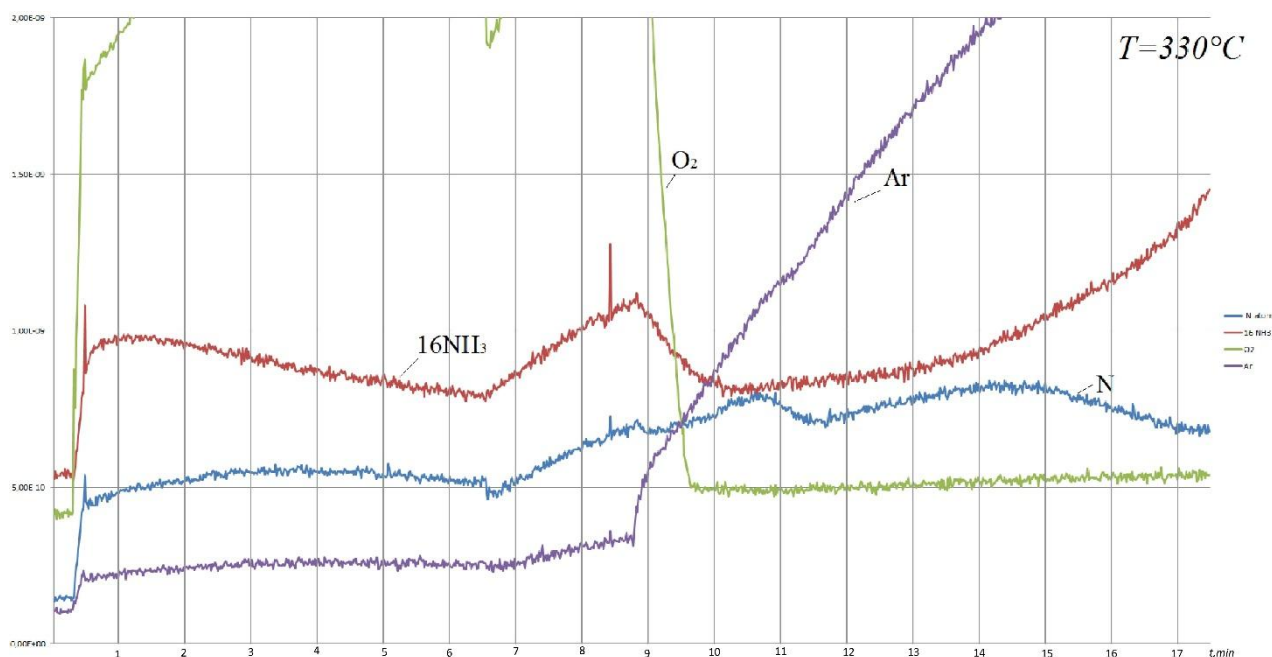


Рис.8. Детальные температурные спектры сорбции аммиака-16 и атомарного азота

Таблица 1

Сорбционная активность Ca-10%Mg сплава

Газообразный компонент	Время достижения максимума компонентом адсорбата в РК М-С, Δt мин	Величина сорбции компонента адсорбата, %	Время сорбции компонента адсорбата, Δt мин	Температура проведения опыта T °C	Примечание
Кислород (O_2)	2.2	100	0.8	25	Рис.6, 7
Азот (N_2)	2.0	35; 80	0.8; 3.0	25; 330	Рис.7
Азот (N)	3.8	40; 100	1.0; 2.3	25; 330	Рис.8
Влага (H_2O)	2.5	40; 100	1.4; 6.0	25	Рис.6
Водород (H_2)	2.2	40; 85	2.8; 6.5	25	Рис.6
Аммиак (16)	2.4	100	1.3	330	Рис.8
Аммиак (17)	2.4	95; 100	4.0; 1.8	25; 330	Рис.7

Примечание: Наличие аргона (Ar) зафиксированного на спектрограммах связано с его использованием при изготовлении Ca-Mg сплава, в результате чего объем сплава насыщается аргоном. С повышением температуры частиц в колонке сорбционного аппарата абсорбированный аргон начинает выделяться (см. рис. 7, 8.). Наличие группы $16NH_3$ может быть связано с аминогруппой NH_2 (молекулярная масса 16) при замене одного атома водорода на OH-группу с образованием гидроксилamina NH_2OH , который при повышенной температуре разлагается с образованием аммиака, азота и воды: $NH_2OH \rightarrow NH_3 + N_2 + H_2O$. В колонках таблицы, следует сопоставлять друг с другом параметры, выделенные конкретным цветом (например, величина сорбции компонента адсорбата Азот (N_2) 80% - красный цвет, время сорбции 3.0 минуты, температура сорбции 330°C).

Результаты, приведенные в табл. 1 показывают, что при создании определенных температурных условий величина сорбции основных и побочных газообразных компонентов может достигать 80 ÷ 100%. Для выбора наиболее эффективных сорбентов необходимо синте-

зировать новые виды сплавов, сочетающие элементы щелочных и щелочноземельных металлов. Основу реакционных газосорбентов рассматриваемой технологии химической очистки инертных газов могут составлять двойные, тройные и более многокомпонентные сплавы на основе Ca, Mg, Ba с добавками Al, Li и Sr. Концентрация основных реакционных металлов в этих сплавах должна быть не менее 50 %. Именно при указанном условии и тонком измельчении реакционного сплава химическая сорбция газов должна протекать по механизму поверхностных реакций и будет идти до конца. Химические реакции, протекающие при сорбции газообразных компонент и обуславливающие общую кинетику протекающих процессов, приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Химические реакции процесса газоочистки

№	Реакции кальция	№	Реакции магния
1	$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow (\text{обр. H}_2)$	7	$\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow (\text{обр. H}_2)$
2	$\text{Ca} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CaH}_2 (\text{сорбция H}_2)$	8	$\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_2 (\text{сорбция H}_2)$
3	$3\text{Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 (\text{сорбция N}_2)$	9	$3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 (\text{сорбция N}_2)$
4	$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 (\text{обр. NH}_3)$	10	$\text{Mg}_3\text{N}_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{обр. NH}_3)$
5	$6\text{Ca} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 + 3\text{CaH}_2 (\text{сорбция NH}_3)$	11	$3\text{Mg} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow (\text{сорбция NH}_3 \text{ с обр. H}_2)$
6	$2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO} (\text{сорбция O}_2)$	12	$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO} (\text{сорбция O}_2, \text{ легко})$

Примечание: Жирным шрифтом выделены, образующиеся побочные продукты химических реакций с основными газовыми компонентами и их химические реакции (сорбция) с щелочноземельными металлами. Исключив H_2O путем предварительного вымораживания в азотной ловушке перед напуском воздуха (газа) в химический реактор можно избавиться от нежелательных побочных продуктов реакций – H_2 и NH_3 (реакции: 1, 4, 7, 10, 11).

5. Заключение

Результаты показывают, что процесс проведения химических реакций в фильтрующем режиме (или режиме кипящего слоя) с использованием щелочноземельных металлов в качестве сорбционных материалов, является эффективным методом высокой очистки любых газов, в том числе инертных от нежелательных газообразных примесей. Этот метод является альтернативным по отношению к традиционным методам очистки газов, таким как геттерная очистка (где необходимо наличие химического сродства между сорбентом и сорбатом), а также криогенному способу. К преимуществам настоящего метода относятся:

- отсутствие источников загрязнения, которые появляются в геттерных технологиях, использующих высокотемпературный (до 2000°C) нагрев очищающего материала. Как известно, повышение температуры стимулирует реакции с образованием летучего побочного продукта, а также увеличивает диффузную подвижность газовых частиц через стенку колонны;
- сверхвысокая реакционность измельченных твердых тел при комнатной температуре. Порошки, получаемые механическим разрушением активных сплавов обеспечивают ускоренное протекание реакций и диффузионных процессов;
- высокая сорбционная емкость реакционных щелочных и щелочноземельных металлов на порядки величины больше, чем у переходных металлов, используемых в геттерных технологиях. Это случай, когда реакционные металлы в отличие от геттерных материа-

лов сорбируют газы непрерывно и до конца, пока весь металл не будет израсходован в результате химической реакции с адсорбатом;

- использование для газоочистки реакционных порошков, стоимость которых в десятки раз ниже, чем у геттерных металлов Zr, V, Ti и др. – намного выгоднее экономически.

Известно, что геттерные и криогенные газоочистительные системы коммерчески выгодны при условии, что входящий в систему газ имеет чистоту не ниже 4.5 N, т.е. содержит 99.995 % основного вещества [13]. Полученные результаты эффективной сорбции компонент, составляющих воздух (т.е., когда их относительная концентрация очень высокая), позволяют предположить, что он тем более должен быть рентабельным в случае, когда исходным продуктом будет служить, например, инертный газ даже технической чистоты 90 ÷ 99 %, т.е. когда концентрация примесей азота, кислорода, влаги и др. на порядки ниже, чем в составе воздуха. Представленный новый метод газоочистки в этом отношении является прорывным событием в области геттерной очистки.

Благодарности и ссылки на гранты

Авторы выражают благодарность директору ИФХЭ РАН профессору А.К.Буряку и сотрудникам института за поддержку и помощь в спектральных измерениях. Работа выполнена при финансовой поддержки грантов РФФИ № 18-08-00291, № 17-08-00963.

Литература

1. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: «Высш. школа», 1969, 416 с.
2. Головкин Г.А. Криогенное производство инертных газов. Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1983. 416 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем ред. Лякишева Н.П. Машиностроение, 1996–2000 гг.
4. Девятых Г.Г., Елиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. 320 с.
5. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З., Курдюмов Г.М., Оглоблина И.П. Методы получения особо чистых веществ. М.: Химия, 1969. 480 с.
6. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
7. Молоканов Ю.К., Кораблина Т.П., Клейновская М.А., Щелкунова М.А. Разделение смесей кремний органических соединений. М.: Химия, 1974. 296 с.
8. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1974. 216 с.
9. Фрумкин А.Н., Шлыгин А.И. О платиновом электроде. Докл. АН СССР, 1934, т.2, №3, с.173.
10. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. М.: «Высш. школа», 1998, 78 с.
11. Hseuh H.C., Lanni C. J.Vac.Sci.Technol. A. 1983, v.1(2), pp. 1283–1287.
12. Giorgi T.A. Appl. Phys. Suppl. 1974, v.2, pp.1–53.
13. SAES Getters Inc. Megatorr brochure. 2003.

Статья поступила в редакцию 26 октября 2018 г.