

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 25/06

B01J 7/00 A01M 13/00

A01N 59/26



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96107633.X

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163408C

[22] 申请日 1996. 6. 6 [21] 申请号 96107633. X

[30] 优先权

[32] 1995. 6. 7 [33] GB [31] 9511495. 5

[71] 专利权人 迪格什智利有限公司

地址 智利圣地亚哥

[72] 发明人 弗朗西斯卡斯·H·费加

克里斯托弗·赖克马特

审查员 周 荃

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

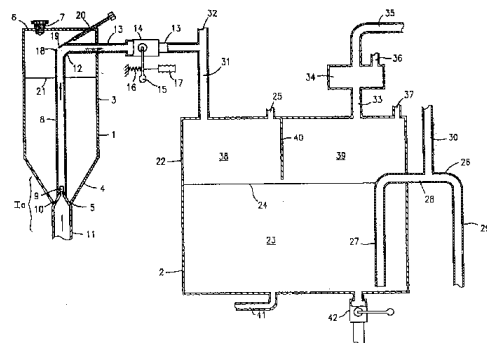
代理人 范明娥

权利要求书 7 页 说明书 31 页 附图 5 页

[54] 发明名称 生产含磷化氢气体的方法和装置

[57] 摘要

本发明公开了一种生产磷化氢和稀释气体混合物的方法和装置。将一种可水解的金属磷化物，优选磷化镁，在对磷化氢呈惰性的气氛下，以由松散金属磷化物组成的自由流动形式释放到液体水中。产生的磷化氢和惰性载气如 CO₂ 的混合物例如是在用于熏蒸前在气体混合室中用空气稀释至浓度低于燃烧极限以下。采用氢气作为载气时，磷化氢混合物适用于半导体掺杂。



ISSN 1008-4274

1. 产生磷化氢和稀释气体的混合物的方法, 其中, 将选自磷化镁、磷化铝和磷化钙的可水解的金属磷化物在发生区中与液体水
5 接触, 由此金属磷化物水解以释放磷化氢, 磷化氢从发生区中排出, 在由发生区排出的磷化氢具有可燃组合物的情况下, 在其产生到达其使用场所的时间内用稀释气体稀释成在使用条件下的不可燃的组合物, 其中金属磷化物以自由流动的颗粒形式被释放到液体水中, 它们是由松散的金属磷化物颗粒组成, 其粒度大小约为 0.1mm
10 - 2.5mm, 基本上无金属磷化物粉末、无水解阻滞剂和基本上无以涂层或疏水添加剂形式的疏水物质, 在发生区中稀释已经开始的情况下, 则在含有对磷化氢呈惰性的构成至少部分稀释气体的载气的气氛中进行。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中进入水中的金属磷化物在小于
15 3 分钟的时间内水解。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中稀释在发生区中已经开始, 对磷化氢呈惰性的载气对金属磷化物也是呈惰性的, 金属磷化物在进入水中前被保持在所述载气的气氛中。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中金属磷化物基本上无引起自
20 燃的杂质, 该杂质包括在方法的水解中释放出可自燃的磷的同系物、磷的衍生物、有机磷、二磷或多磷的杂质。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中监测并保持水的温度在预定的温度范围内。

6. 根据权利要求1-5中之一的方法, 其中进入水中的金属磷化物在1分钟以内水解。

7. 根据权利要求1的方法, 其中金属磷化物粉末的组合物由其包装容器卸出后被吸入到载气中, 并以这样吸入的形式输送进入
5 反应区中, 并从那里进入水中。

8. 根据权利要求1的方法, 其中水是用载气搅拌。

9. 根据权利要求1的方法, 其中将从发生区中排出的磷化氢气体或磷化氢和对磷化氢呈惰性的载气的混合物与空气混合, 其磷化氢与空气的比率要低于与环境 and 用于混合的供料导管的上游隔
10 离的混合区中的磷化氢的燃烧极限。

10. 根据权利要求9的方法, 其中监测混合区的温度。

11. 根据权利要求9的方法, 其中排出来自发生区的水并引入到充气区, 鼓入空气通过充气空间中的水, 并由那儿输入到混合区并在那儿与磷化氢载气混合, 在有可燃性组合物的磷化氢的情况
15 下, 磷化氢气体和对磷化氢呈惰性的载气的混合物混合以形成不燃烧的混合物。

12. 根据权利要求9的方法, 其中空气从进行熏蒸的密闭的熏蒸区中排出并将得到的非易燃的混合物输入到熏蒸区。

13. 根据权利要求2-5或7-12中之一的方法, 其中载气是
20 CO₂。

14. 根据权利要求2的方法, 其中将磷化氢和稀释气体的混合物输入到装有要用磷化氢熏蒸的物品的熏蒸区中。

15. 根据权利要求14的方法, 其中在包含混合物的熏蒸区中的气体进行再循环。

16. 根据权利要求 2 的方法, 其中磷化氢和载气的混合物被用于半导体掺杂。
17. 根据权利要求 16 的方法, 其中载气是氦气。
18. 根据权利要求 2 的方法, 其中, 金属磷化物是通过入口而
5 进入发生室的液体水中, 磷化氢是通过出气口从发生室排出, 金属磷化物是通过供料装置以控制速率经入口而供料。
19. 根据权利要求 2 的方法, 其中, 载气是通过入口导入发生室, 所述的入口连接到载气。
20. 根据权利要求 18 的方法, 其中, 供料装置是在一种对金
10 属磷化物和磷化氢气体呈惰性的气氛下操作的。
21. 根据权利要求 18 的方法, 其中, 粒状金属磷化物是由用作载气和推进剂气体的稀释气体通过包括在供料装置中的气动传送装置而气动地输送。
22. 根据权利要求 21 的方法, 其中, 粒状金属磷化物由包括
15 在气动传送装置内的接受器, 通过引入的载气经导向文丘里装置而输送并经粉末顺流导管而进入发生室的液体水中。
23. 根据权利要求 22 的方法, 其中, 由供料装置输送的粒状金属磷化物的速率在粉末顺流导管中调节。
24. 根据权利要求 10 的方法, 其中, 供给到混合室的气体根
20 据混合区内过高温度而自动中止。
25. 适于进行权利要求 1-24 中之一方法的磷化氢发生器, 它包括装有液体水的磷化氢发生室, 用于可水解的金属磷化物组合物输入发生室内水中的入口, 适于排放来自发生室的磷化氢的气体出口和适于按控制速度通过入口将金属磷化物进料的供料装置, 其中

供料装置适于进料由松散金属磷化物颗粒组成的以自由流动颗粒形式存在的所述金属磷化物。

26. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器，包括连接到提供对磷化氢呈惰性的气体的入口，用于将所述气体的气氛输入到磷化氢发生室中。

27. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器，其中供料装置是在对金属磷化物组合物和磷化氢气体呈惰性的气氛中操作的，磷化氢发生室含有对磷化氢呈惰性的气氛。

28. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器，包括连接到或适于连接到对磷化氢呈惰性的气源上的进气口，并引入到发生器空间的水中，搅拌水并成为通过气体排出口排出气体和磷化氢的混合物的气体成份。

29. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器，其中磷化氢发生室包括向下到达液体水的隔板，将包括有金属磷化物组合物的所述入口的液体水上的气体区间与包括所述气体出口的气体区间的剩余部分分开。

30. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器，其中适于排放磷化氢和对磷化氢呈惰性的气体的混合物的出口，其下游连接到气体混合室上，气体混合室有连接到气源上的空气入口，而混合室有排放出口，适于将混合室中产生的空气、磷化氢和对磷化氢呈惰性的气体的不可燃混合物输入到气体混合物供气导管中。

31. 根据权利要求 30 的磷化氢发生器，其中磷化氢发生室具有连接到供水的进水口和排放到磷化氢汽提容器中的出水口，汽提容器配有从所述气源提供空气的充气装置，和将空气输入到混合室

中的出气口。

32. 根据权利要求 30 的磷化氢发生器，包括连接到气体混合室并向其中提供空气的气体推进装置。

33. 根据权利要求 32 的磷化氢发生器，其中气体推进装置是
5 连结到从要熏蒸的区间排出的空气并从气体混合室进料入到该区间的排放通道。

34. 根据权利要求 30 的磷化氢发生器，其中混合室装有温度监测装置。

35. 根据权利要求 34 的磷化氢发生器，其中连接到混合室的
10 温度监测装置是用来在混合室中超过预定温度的情况下自动中止向混合室提供磷化氢气体。

36. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器，包括适于排出气体中液体水的排水装置，气体是从发生器内的水中排出的，并回收由此排出的水。

37. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器，其中供料装置包括用于
15 粒状组合物的气动传送装置，粒状组合物是由作为载气和推进气体的无水分稀释气体操作的。

38. 根据权利要求 37 的磷化氢发生器，其中气动传送装置包括
20 用于颗粒金属磷化物组合物的接受器，在其底部区域有用于将载气输入文丘里装置中的气体输入口，通入到用于将金属磷化物组合物输入水中的入口处的粉末顺流导管。

39. 根据权利要求 38 的磷化氢发生器，其中顺流导管包括粉末
供料速率调节装置。

40. 根据权利要求 37 的磷化氢发生器，其中所述供料装置包

括:

- a)用于装提供自由流动的粒状金属磷化物的气密性供料容器;
- b)供料容器内有上升管,其底端在靠近供料容器的底部处是开口的,并面向文丘里喷嘴,该文丘里喷嘴连接到或适于连接到对金属磷化物呈惰性的推进气体上;
- 5 c)远离上升管入口端的弯管,作为供料容器外的导管;
- d)在供料容器内的弯管的开始处并通过其外边缘处有一开口,并与上升管轴向地成一直线。

41. 根据权利要求 40 的磷化氢发生器,其中开口的大小是可调节的。

42. 根据权利要求 40 的磷化氢发生器,其中弯管或导管装有停止阀,它随着推进气体的供给中断而自动关闭。

43. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器,其中供料装置包括适合于连接其到密封的预先包装好的包含提供粒状金属磷化物的容器的粉末入口以及连结时用于打开该容器的开启工具装置。

44. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器,包括用于洗涤剂进入发生室中的进料装置。

45. 如权利要求 25 所述的磷化氢发生器,包括:

a)磷化氢水解室,其中金属磷化物在对磷化氢呈惰性的气氛中水解,以使混合物中的磷化氢浓度在与空气接触时是可燃的;

b)与 a)下游连接的气体混合室,它与 a)分开并且也与环境隔离,它有一个连接到空气源的空气入口和连接到或适于连接到导管的出口,该导管用于使混合室中所产生的气体混合物输送到熏蒸区;和

c)适于调节气体混合室 b)中磷化氢对空气和任选的一种气体或多种气体的比率的调节装置,将比率调节到在混合室中产生的这种气体的混合物是不可燃的比值。

46. 根据权利要求 45 的磷化氢发生器,包括随着操作出现故障而自动中止将磷化氢提供到气体混合室中的装置。

47. 根据权利要求 46 的磷化氢发生器,其中所述的用于自动中止的装置装有对气体混合室中过高的温度有反应的温度监测装置。

48. 根据权利要求 46 的磷化氢发生器,其中所述的用于自动中止的装置装有在将空气输送到气体混合室中和/或将对磷化氢呈惰性的气体输送到水解室中和/或在将金属磷化物喂入到水解室中的装置中和/或将水输入到水解室中的操作有故障时有反应的装置。

49. 根据权利要求 45 的磷化氢发生器,其中水解室供有液体水,而供料装置适于将固体金属磷化物有控制地供料到液体水中。

50. 根据权利要求 45 的磷化氢发生器,其中空气源包括连接排来自熏蒸区的空气的空气推进装置。

51. 根据权利要求 50 的磷化氢发生器,其中空气源包括连接排来自熏蒸区的空气和来自水解室中的水进入充气区的空气推进装置,充气装置包括供给空气的充气装置,空气在通经充气区中的水后被输送到气体混合室中。

52. 根据权利要求 25 的磷化氢发生器,其中,松散的金属磷化物颗粒基本上没有金属磷化物粉末、没有水解阻滞剂和基本上没有呈涂层或疏水添加剂形式的疏水物质。

生产含磷化氢气体的方法和装置

本发明涉及产生磷化氢和稀释气体或气体混合物的方法，其中使可水解的选自磷化镁、磷化铝和磷化钙的金属磷化物在发生区与液体水接触，从而金属磷化物水解以释放磷化氢，从发生区中收集磷化氢，并且在使用时，在其产生到达到其使用位置的时间内用稀释剂气体稀释成在使用条件下不可燃的组合物。本发明也提供了适合于进行该方法的新型发生器。

磷化氢气体是大量用于害虫控制，尤其是熏蒸农业散装物品如谷类物和谷类物产品的高毒性和可燃烧气体。磷化氢气体的产生也遇到因特定问题所产生的某些特性，这类方法不适用于由水解时产生其它气体的情况，例如在英国专利申请472970 (Haworth), 776070 (Union Carbide)和291997 (Haworth)中公开的众所周知的水解碳化钙时产生的乙炔气体。

在磷化氢气体产生的情况下，现有技术中可水解的含杂质的工业级金属磷化物，该杂质在水解时释放出可自燃的磷同系物、磷衍生物、有机磷，二磷或多磷的杂质。本申请在下文所提出的不同于现有技术中所建立的十分不利的条件。

传统的含可水解金属磷化物，尤其是磷化铝、磷化镁和磷化钙的组合物已用于该目的，它以袋装或其它分装器或作为模制体（丸和片）而使用。

在这两种情况下，传统的组合物已经组合进各种添加剂，此使 a) 当这种组合物与水蒸汽或液态水接触时，降低金属磷化物的反应性，和 b) 降低其自燃倾向。(Rauscher 等人，US - PS - 3132067, Friemel 等人 3372088, Friemel 等人 4421742 和 4725418, Kapp US 4347241)。尽管这些做法是有利的，但是，这些现有技术产品还留有危险物质，如果不熟练地处理这些产品和忽视了必须遵守的保护措施，则存在着燃烧和爆炸的危险。安全程度也将取决于制造者的经验和质量控制。散装物品熏蒸中使用这些产品的常规方式是将组合物加到贮藏装置（如粮仓、船舱）中。在呈丸或片状的情况下，通常将它们加到散装物品本身中。这种做法是不可取的，这是因为分解的丸或片的残余物污染了散装商品。

如果将现有技术的组合物分装到袋、袋装套、袋装链或类似的分装器中，目的在于将组合物分成小的单个部分，以降低气体的大量局部聚集产生的危险和产生热，同时防止组合物直接与物品接触。但这些装置在熏蒸完成后必须由进行熏蒸的贮藏或类似装置中进行回收。这常常是困难的和麻烦的。用过的装置必须清除掉，这在目前也带来问题。

所有这些和其它现有技术中使用的熏蒸装置和其传统方法的缺点是一旦将装置放入到储仓或其它储存处中和一旦熏蒸开始，通常很难影响或控制熏蒸的以下过程。尤其是，如果组合物偶然放入谷物贮库内的潮湿部位时，这将不能及时地被注意到，也不能排除所产生的危险状况。这类熏蒸一旦开始，通常将不能停止，也不能减速或加速。

为了在一定程度上克服这些缺点，已经开发了一种新方法，该

方法是将片和丸或上述分装袋、袋装套、袋装链或类似的分装器分布在散装物品的表面上，然后向粮仓、贮藏仓或船舱中提供再循环气体；参见专利文献US 4200657 (Cook)，4651463和4756117 (Friemel)和4853241和4729298 (Dornemann)。

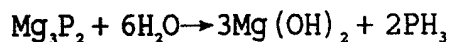
在这种情况下，污染（即使有）更被集中在某一区域，用过的分装器更易于回收，尽管方法正在进行时仍是达不到。通常要对上述的气候和湿度进行限制。要使整个储仓达到预定浓度的磷化氢的时间仍将取决于金属磷化物在所进行的环境下所分解的速度。如果所提供的运行太慢或中止如由于电力故障，那么不需要的磷化氢的浓度会聚积。

已经意识到，如果能将产生的磷化氢气体输送到熏蒸区的外面场所，则在这之后再将该气体按控制的方式输送到物品或贮仓中是很有利的。但是，由于偏见和磷化氢气体和释放磷化氢的组合物本身固有的真正危险性，在这方面很难有真正的进展。

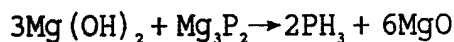
因此，US 4889708中公开了使用由一种或其它未公开的工业方法生产的瓶装 PH_3 。一旦该气体释放到空气中并将空气和该气体的混合物用作熏蒸剂时，为了防止自燃，必需用惰性载气如 CO_2 或 N_2 高度稀释瓶中的 PH_3 。按照US 4889708，瓶装气体中 PH_3 的浓度为1.8~3%（重量）。以高度稀释的磷化氢气体的贮藏和运输带来了不可忽视的相当大的问题，此外它是非常昂贵的。它也还隐藏着重大的危险，如在现场，在输送或贮藏中发生意外，或泄漏的瓶的情况下如由于损坏或不适当的密封阀，即使不易于燃烧，也产生高毒性的气团，由于它比空气重而聚积在低层空间或地窖中或在类似的场所。

US 5098664公开了近来试图克服在现有技术中对在外部发生器

装置中产生磷化氢气体存在的偏见，该专利中，通过通入控制量的分散在湿空气中的水蒸汽，将空气作载气，使比较大量浓缩的批量金属磷化物进行水解。这一方法仍存在着某些潜在的缺点。该专利指出在操作出现故障时，通过将惰性流（液体或气体）代替发生器中的湿空气而中止水解。按欧洲专利申请9114856.8（Degesch GmbH；在本专利申请优先权日之后公开的），同样改进了再循环的方法，其中固体金属磷化物组合物的水解是在水解室中含待熏蒸物品的区外进行的，通过水解室通入了循环的气流。此外，在需要中止气体产生的情况下，将惰性气体代替湿空气输入到水解室中。在上述两种情况下，在已有部分与金属磷化物反应的湿度完全用尽之前，还可能有相当延迟，以不再产生磷化氢气体。可按下列反应解释磷化氢延长延迟释放。当将磷化镁接触湿度时，下列反应起主要作用：



但是，如果中止湿度，已经形成的氢氧化镁继续与尚未水解的磷化镁发生下列反应：



后一个反应由于反应剂固态性质变得缓慢并且在延长的期间内继续进行。上述现象也适用于其它金属磷化物如磷化铝。

完全控制上述发生器和方法的各个方面虽然是可行的，但是是复杂和昂贵的。

近来许多类似的申请公开于PCT申请WO 91/19671中。某些实施方案再次包括了金属磷化物与水蒸气反应，这些实施方案同样遇到了上述问题。在大部分实施方案中，磷化氢被释放到空气中，不能

排除所形成的磷化氢和空气的可燃性混合物的危险。

在某些其它实施方案中，现有技术的片状物（如上所述）定期地依次地以控制的速度掉入发生区内的水池中。以压制体形式，即片状的组合物是专门复合组合以降低其反应性。正如现有技术提及的，这些片状物当掉入水中时，甚至在加热水时会用较长时间以进行分解。该现有技术方法和装置的缺点是气体的产生相当缓慢，只有通过增加将片状物进入水中的速度才能加速气体产生。反过来说，浸入水池中的金属磷化物的量在任何时刻要比较大，因而如果由于操作故障需要停止气体产生时，在气体产生停止前，将要很长时间，并且在该过程中，产生大量的磷化氢气体，这些气体必须以某些方式或其它方式进行处理。在大部分实施方案中，磷化氢被释放到空气中，不能排除所形成的磷化氢和空气的可燃性混合物的危险。另外，由这类现有技术组合物在落入水中而释放的气体或多或少地有自燃的倾向。

此外，在该方法中使用的现有技术的组合物释放石蜡或其它疏水物质和其它添加剂进入到水池中。尤其疏水污染物漂浮在水面上，通过形成乳状液和阻挡金属磷化物颗粒而影响该方法的平稳进行，并通常污染了装置中的水和装置本身，带来清除和清洗问题。这些问题由PCT申请WO 9325075中提出，该申请将金属磷化物和不溶于水的油脂状物质的可挤出浆料挤压到发生器的水中。

另外，对上文提出的这类方法和装置存在着一种需要，应避免上述的缺陷或基本上减少这些缺陷。尤其是对方法和装置存在着这样的要求，即可按对环境无害的方式安全地生产含磷化氢的气体，而且基本上不存在清除潜在的有害金属磷化物残余物和/或含油或

油脂污染物的问题。这类方法和装置在操作出故障的情况下（如电力故障）易于控制，而且在某些实施方案中的操作与任何外部电力供应无关或基本无关。

也需要一种适合于实现该方法的金属磷化物组合物，这种组合物将提供一种没有或没有明显自燃倾向的磷化氢气体。

上述现有技术组合物存在的缺点是水解时释放的磷化氢气体或多或少地有自燃倾向。到目前为止，该问题的关键是不可避免地存在着金属磷化物的污染物，它们在水解时释放出可自燃的磷的同系物、磷的衍生物、有机磷、二磷或多磷。由于考虑到不可避免地存在这些污染物，所以不可避免地要掺入按上述现有技术提及的添加剂。另外，上述形式的压制体或如袋的分装器会大大地减缓水解反应，以避免产生热、形成可燃性或爆炸性气体的聚积和集中。

美国专利说明书4331642 和4412979 (Horn等人)和 Degesch GmbH的UK专利申请2097775提出了一种方法，其中通过将镁和黄磷在300~600°C的温度下反应所形成没有这种污染物的磷化镁。尽管有这些要求，但是正如德国专利2002655中描述的，需考虑将这种磷化镁与大量的添加剂和树脂粘合剂结合成所谓的“板”的形式。

过去这种材料在任何进一步处理之前或在用于制备控制害虫的组合物的贮存前，在用疏水物质，优选硬石蜡，用量为1~4%，优选2~3.5%，浸渍和涂层而形成如所述的“板”之后，总是立即呈粘液状。由于上述原因，非粘液状的纯金属磷化物如高反应性的磷化镁过去从来没有制成而供给用户。

尽管在现有技术中这些板在工业上已非常成功并起着重要的作

用，但是，它们必须象其它常规金属磷化物制剂那样，很小心地处理，尤其是因为至今未知原因的与液态水接触所存在的自燃的危险性。

本发明提供了如引言中所提出的方法，其中将金属磷化物以自由流动的颗粒形式释放到液体水中，它们由松散的金屬磷化物颗粒组成，基本上无金属磷化物粉末、无水解阻滞剂和基本上无以涂层或疏水添加剂形式的疏水物质，在发生区中已开始稀释的情况下，在包含对磷化氢呈惰性的载气的气氛中，形成至少部分稀释气体。

优选地，稀释在发生区中已经开始，并且对磷化氢呈惰性的载气对金属磷化物也呈惰性，金属磷化物在进入水中之前已被保持在所述载气的气氛中。

作为另一个优选的安全特征，金属磷化物基本上没在会引起自燃的杂质，包括在该方法的水解中释放出的可自燃的磷的同系物、磷的衍生物、有机磷、二磷或多磷的杂质。

本发明必须克服几种现有技术中基于真实或设想问题中所存在的严重偏见。本发明可提供许多安全特征，它们中的每一个单独大大地改进了现有技术，优选地以组合形式使用。

本方法中所使用的金属磷化物组合物本身是新的，并构成我们同一申请日的共同待审的申请题为“生产含磷化氢气体的组合物”，其申请号为.....。

因而，目前已令人惊奇地发现，可提供一种用于由水解制备磷化氢的金属磷化物组合物，它包含选自磷化铝、磷化钙和磷化镁和其混合物的金属磷化物的固体颗粒，无水解时释放出自燃的磷的同系物、磷的衍生物、有机磷、二磷或多磷的杂质，以自由流动的粉

末形式存在，基本上无金属磷化物粉尘，基本上无水解阻滞剂和基本上无以涂层或添加剂形式存在的疏水物质，将它们接触液态水时，令人惊奇地可安全地制备磷化氢气体。

由于在优选的方法中所使用新型金属磷化物组合物的性质，所形成的磷化氢无自燃污染物，发现所形成气体混合物没有自燃倾向，甚至当释放到空气中的量超过已知的空气和磷化氢混合物的燃烧极限的磷化氢浓度时也没有自燃倾向。此外，由于在优选的方法中，选用了对于磷化氢来说呈惰性的载气，优选地是不可燃的，因此，该气体混合物是相当安全的。

因此，按照本发明的一个方面，提供一种如开始一段所提的方法，其中金属磷化物以自由流动的颗粒形式被释放到液体水中，它们是由松散的金属磷化物颗粒组成的，基本上无金属磷化物粉末，无水解阻滞剂和基本上无以涂层或疏水添加剂形式存在的疏水物质，并且在包含对磷化氢呈惰性的载气的气氛下，形成至少部分的稀释气体。优选地，对磷化氢呈惰性的载气对金属磷化物也呈惰性，并且金属磷化物在进入水中之前被保持在所述载气的气氛中。此外，金属磷化物最好基本上没有会引起自燃的杂质，包括在该方法的水解中释放出的可自燃的磷的同系物、磷的衍生物、有机磷、二磷和多磷的杂质。

一个有利的特性是释放到水中的颗粒状金属磷化物由于其小的颗粒尺寸，高的反应性和没有反应阻滞添加剂，尤其是没有疏水涂层，因此沉入水中，完全浸入并几乎立即水解，在任何情况下，至少在3分钟以内，优选地在1分钟以内就进行水解。实际上，采用磷化镁时，水解通常在几秒钟内完成。

如果颗粒比较大或具有比较中等程度的反应性，正如在磷化铝的情况下，那么最好通过例如用5% HCl酸化水加速水解，或通过碱而进行。正如上述PCT申请WO 91/19671所公开的，加热水也是优选的。事实上，为阻止不希望的温度上升，有时可采用冷却和/或循环水。原因是在高温，水蒸发更快，有时引起所产生的气体混合物中有不希望的水含量。在本发明的方法中，监测并保持水的温度在预定的温度范围内。在这种情况下，水的温度优选地保持在60°C以下。更优选的水的温度调节到3-40°C。

另一方面，如果气体中的湿度不是有害的，那么为加速水解可利用加热和/或形成的反应热。事实上，由于水解是在惰性气氛中进行的，发现使水温上升到沸腾温度附近，优选约75°C以下是相当安全的。

优选地，水中也混入了载气。

方法最好是用上述密封在气密分装器容器中的金属磷化物进行。在这种情况下，优选地，金属磷化物粉末的组合物由其包装容器卸出后被吸入到载气中，并以这样吸入的形式输送进入反应区中，并从那里进入水中。例如将分装器容器内的内含物在30分钟至30小时的时间内输入水中。

该方法最好是在按下面所述发明中专门设计的发生器装置中进行。

本发明一个突出的优点是，载气的性质以及磷化氢与载气的比例可在较宽的范围内选择，以适合于所需的目的。实际上，合适的磷化氢气体的上限是约75% v/v。

特别是当气体混合物用于熏蒸目的时并根据熏蒸工艺的条件，则金属磷化物组合物例如要以这样的速度加入到水中，以适应于载气进入的速度和取出混合物的速度而以便使产生混合物的体积比例

为磷化氢：载气为约40:60~3:95。所述的比率优选地为30:60~5:93，更优选地为17:82~10:90，如13:87。对于某些目的，比率最好不高于8:92，这是因为这类混合物在普通的空气气氛中将不会燃烧。

在熏蒸这类应用中，载气最好是不可燃的。

优选的对磷化氢气体呈惰性的载气选自： CO_2 、氩气、氮气、氦气、氙、二溴甲烷、氟利昂和聚四氟乙烯(halon)气体和两种或两种以上这些气体的混合物。用于熏蒸目的，氮气或 CO_2 是优选的，特别优选是 CO_2 ，这是因为 CO_2 明显地提高了作为熏蒸剂的 PH_3 的熏蒸效率。此外，在弱酸的存在下，本发明方法中 CO_2 的另一个优点是加速了金属磷化物的水解。

在要求混合气体比空气重时，可任选使用比空气重的载气。在燃烧性不是妨碍物时，这类载气可包括比空气重的烃气体，例如丙烷和丁烷和它们的异构体。对于特定的目的，可使用比空气轻的气体，例如氦、甲烷或氩气，由于后两种情况需要特别预防火和爆炸的危险，因而氦通常是优选的。

按本发明生产的磷化氢是很纯的，以致它们可用于半导体的掺杂。在这种情况下优选的载气是氩气。

在某些条件中，需要限制磷化氢的浓度，以使其不超过2.4% v/v，我们发现可将磷化氢的浓度限制到在认为比实际期望的更严重的条件下磷化氢在空气中也不能燃烧的程度。

按照本方法的一个优选的实施方案，可达到大量节省惰性气体，并可进一步减小高浓度磷化氢操作的危险，因为从发生区中排出的磷化氢气体和对磷化氢呈惰性的载气的混合物是与空气混合的，其

混合比是要使磷化氢与空气的比率低于在与外界隔离的混合区中和混合物供料口的上游处磷化氢的燃烧极限。

作为另一个安全特征，混合区最好是温度监测的，以便可中止磷化氢气体进入混合区。优选地是在超过预定温度极限时可自动中止。

在一个优选的方法中，排来自发生区的水并引入到充气区，鼓入空气通过充气空间中的水，并由那儿输入到混合区并在那儿与磷化氢载气混合，在有可燃性组合物的磷化氢的情况下，磷化氢气体和对磷化氢呈惰性的载气的混合物混合以形成不燃烧的混合物。

空气最好是从进入熏蒸的密闭熏蒸区排出，并且不可燃的混合物被输入到熏蒸区中。将磷化氢和稀释气体的混合物输入到装有要用磷化氢熏蒸的物品的熏蒸区中。

在达到的这些实施方案中，本发明人必须克服现有技术中由易燃性引起的偏见，这种易燃性是由磷化氢气体的高浓度造成的。但是，令人惊奇的是，当在实际中不能真正发生的极限条件下实施这些技术方案时，甚至当发生区中 CO_2 中产生的磷化氢的浓度高达 300000 ppm 时，将这种磷化氢混合物输入到混合室中，然后减少进入混合室中的空气，以致大大超过磷化氢的燃烧极限(通常通过多个安全特征而防止的情况，这将在下文进一步描述)，然后在供料口人工点燃气体混合物，通向熏蒸区，当热监测装置切断供给的磷化氢时，到达混合室的火焰被迅速熄灭。在更极端的试验中同样也包括温度监测装置延长中断，混合室中的火焰继续燃烧也不造成任何危害，这是因为由塑料制成的供料口被熔化掉，从而隔断了混合室与熏蒸区之间的联系。

气体混合物可输入到装有待用磷化氢熏蒸的物品熏蒸区中，在

其中磷化氢被该区中的气氛稀释到合适的浓度。在一个优选的熏蒸法中，在包含混合物的熏蒸区中的气体进行再循环。尤其是物品是散装物品，气体的再循环是通过散装物品进行的。

散装物品最好是堆积的颗粒状农业或林业物品。

更优选地，散装物品是选自谷物、豆类 (beans)、豌豆 (peas)、小扁豆、油类种子、大豆、坚果、咖啡豆、茶叶、任何上述经粉碎的、粒化的、球状或片状的农业物品的粉磨产品、颗粒状或球状的动物饲料、颗粒状的木材、动物粉或鱼粉、骨粉、颗粒状的树皮、棉花、皮棉、干果实、脱水蔬菜、风味品、西米、含淀粉的产品和蜜饯。

混合气体也可用于由澳大利亚的CSIRO开发的所谓的SIROFLOW法。(RG Winks, "The Effect of Phosphine on Resistant Insects", GASGA Seminar on Fumigation Technology, Tropical Development and Research Institute, Storage Department, Slough 18-21 March, 1986 and RG Winks "Flow-Trough Phosphine Fumigation - A New Technique", Stored Grain Protection Conference, 1983 Section 5.1; WO 91/00017 (CSIRO))。

已经发现，本发明对区间熏蒸法如贮藏室是非常有用的，但特别适用于谷物加工工场和加工厂，如制造谷粉产品，如面条和其它各种面食。在这种情况下，磷化氢和载气的混合物中最好包含惰性气体，例如，用于与液态水进行水解的 CO_2 ，用空气稀释以使磷化氢的浓度不超过2.4% v/v，最好是浓度约为18000 ppm (每百万的份数)，而磷化氢和载气的混合物是由发生器输送到区间中并通过管道分布，优选地包括输入到各个部分的适当数量和支管，在那里

用于不同程度的待熏蒸区间。

为了实现本发明的方法，提供了一种磷化氢发生器，它包括一个装有液态水的磷化氢发生室，任选的和优选的连接或适合于连接到提供对磷化氢呈惰性的气体的入口，用于将所述气体的气氛输入磷化氢发生室，用于将可水解的金属磷化物组合物输入发生室中的水中的入口，适合于排放磷化氢的气体出口，当使用时，来自发生室的磷化氢和惰性气体的混合物输到那里和适合于通过入口以控制速率进料金属磷化物的供料装置，其特征在于供料装置适合于进料呈自由流动状的由松散金属磷化物颗粒组成的所述金属磷化物。该发生器是设计用于本发明的自由流动金属磷化物组合物的。下文将作更详细的描述。

供料装置最好在对金属磷化物组合物和磷化氢气体呈惰性的气氛中运行，磷化氢发生室具有对磷化氢呈惰性的气氛。磷化氢发生器包含连接到或适于连接到对磷化氢呈惰性的气源上的进气口，并引入到发生器空间的水中，搅拌水并成为通过气体排出口排放的气体和磷化氢混合物中的气体成分。

有利的是磷化氢发生室包含向下到达液体水上的隔板，将包括有金属磷化物组合物的所述入口的液体水上的气体区间部分与剩余的包括所述的气体出口的所述气体区间分开。

在一个特定的实施方案中，适合于排放磷化氢气体和惰性气体的混合物的出口其下游连接到气体混合室上，气体混合室有连接到气源上的空气入口，而混合室有排放出口，适合于将在混合室中产生的空气、磷化氢和对磷化氢呈惰性的气体的不可燃混合物输入到气体混合物供气导管中。

磷化氢发生室最好有连接供水的进水口和排放到磷化氢汽提容器中的出水口，汽提容器配有从所述空气源所提供空气的充气装置，和将空气输入到混合室中的出气口。该实施方案优选包含用于气体混合室的提供空气的气体推进装置。气体推进装置最好连接到从要熏蒸的区间排放空气和从气体混合室进料入该区间的排放通道。

作为一种有效的安全特征，混合室装有温度监测装置，优选地该装置被连接用来在混合室中超出预定温度的情况下，自动中断向混合室提供磷化氢气体。

在一个优选的实施方案中，供料装置包括用于粒状组合物的气动传送装置，粒状组合物是由作为载气和推进气体作用的无水分稀释气体操作的。

优选的装置包括排水装置，适于排出从发生器中所含水中析出的气体中的液态水并回收由此排出的水。

为了将自由流动的颗粒金属磷化物组合物输入到水中，一个特别有利的实施方案提供了一个供料装置，它包含有用于用起载气和推进剂气体作用的无水稀释气体操作的粒状组合物的气动传送装置。更具体的气动传送装置包括用于粒状组合物的接受器，在其底部区域有用于将载气输入到文丘里装置中的气体输入口，通入到用于将金属磷化物组合物输入到水中的入口处的粉末顺流导管。顺流导管最好装有粉末供料速率调节装置。

在优选的实施方案中，所述供料装置包括：

a) 用于提供自由流动的粒状金属磷化物的气密供料容器；

b) 供料容器内部有上升管，其底端在靠近供料容器的底部处是开口的，面向文丘里喷嘴，该文丘里喷嘴连接到或适于连接到对金属磷化物呈惰性的推进气体上；

c) 远离上升管入口端的弯管，主要作为供料容器外的导管；

d) 在供料容器内的弯管的开始处和通过外边缘处有一开口，并与上升管轴向地成一直线。

开口的大小可以固定。但是，为了调节颗粒材料的供料速度，开口的大小是可调节的。

弯管或导管最好装有停止阀，根据推进气体的供给中断而自动关闭。这是一个重要的安全特征。

为了减少在将金属磷化物输送到装置中期间内它与大气的接触，供料装置具有粉末入口，它适于具有连接其到密封的预先包装好的容器，该容器含有提供粒状金属磷化物和用于打开该容器的开启工具装置。

在熏蒸结束时或在一定量的金属磷化物组合物已经水解后，水解室和使用的充气室需要清洗，以除去难溶的残余物如金属镁和碳酸镁。为此，装置可包含用于洗涤剂进入发生室的进料装置。洗涤剂可以是盐酸。为了输入洗涤剂和将装置进行预定的洗涤和漂洗程序，装置最好是有可完全自动排放废水和淤渣的装置。

按照本发明的另一个方面，优选的装置也可被定义为磷化氢发生器，用于生产磷化氢和含空气的稀释气体的混合物，该装置包括：

a) 磷化氢水解室，其中金属磷化物在对磷化氢呈惰性的气氛中水解，以使混合物中的磷化氢浓度在与空气接触时是可燃的；

b) 与a)下游连接的气体混合室，它与a)分开并且也与环境隔离，它有一个连接到空气源的空气入口和连接到或适于连接到导管的出口，该导管用于使混合室中产生的气体混合物输送到熏蒸区；和

c) 适于调节在混合室b)中的磷化氢对空气和任选的一种或多种

气体的比率的调节装置，将比率调节到在混合室中产生的这种气体的混合物是不可燃的比值。

根据本发明的磷化氢发生器，其中水解室供有液体水，而供料装置适于将固体金属磷化物有控制地供料到液体水中。

根据本发明的磷化氢发生器，其中空气源包括连接排出来自熏蒸区的空气的空气推进装置。

根据本发明的磷化氢发生器，其中空气源包括连接排出来自熏蒸区的空气和来自水解室中的水进入充气区的空气推进装置，充气装置包括供给空气的充气装置，空气在通经充气区中的水后被输送到气体混合室中。

在本发明方法中，供给到混合室的气体根据混合区内过高温度而自动中止。所述的自动中止装置最好装有对气体混合室中过高的温度有反应的温度监测装置。另外或另一种所述装置装有根据在将空气输送到气体混合室中和/或将对磷化氢呈惰性的气体输送到水解室中和/或在将金属磷化物进料入到水解室中的装置中和/或将水输入到水解室中的操作故障有反应而自动中止的装置。

最好是能结合上述的磷化氢发生器所有的各种特征。

已经发现上述装置比现有技术有优点。因为金属磷化物具有自由流动的特性。所以能将金属磷化物准确地按要求的速度和水解和释放磷化氢几乎同时进行的形式进料。供料装置与湿度完全隔离，在金属磷化物进入磷化氢发生室之前被保持在完全惰性、无水分的环境中。在推进气体被故意或因其它原因被中止的片刻，中止金属磷化物组合物的进料，供料装置中的金属磷化物与发生区隔离。由于在任一时刻水中有少量的金属磷化物存在并极快地水解，磷化氢

的产生几乎立即中止。仍然有形成的比较少量的磷化氢它以与惰性载气的安全混合物的形式存在，这是因为它们量小可以被排放掉，或更好地可被输送到任何将要使用的地方如熏蒸区。在这种情况下，该磷化氢不会因中止而损失掉。

本发明产生磷化氢的方法和装置的成功技术的关键在于发明合适的用于水解生产磷化氢的金属磷化物组合物，该组合物包含选自磷化镁、磷化铝和磷化钙和其混合物的固体颗粒状的金属磷化物。正如本文引言中所解释的，许多这类组合物是已知的并以各种形式

使用。本发明与现有技术的区别在于本发明提供的准备用于如权利要求中任一项或多项所要求的水解方法或装置的组合物是以自由流动的粒状金属磷化物材料的形式存在，它们是由所述金属磷化物的松散的颗粒组成的，基本上无金属磷化物粉末、无水解阻滞剂和基本上无以涂层或疏水添加剂形式存在的疏水物质。

尤其是本发明的组合物基本上没有会引起自燃的杂质，包括水解中释放出可自燃的磷的同系物、磷的衍生物、有机磷、二磷或多磷的杂质。

优选的颗粒包含90%以上，最好不低于95%（重量）的纯金属磷化物。

组合物可包含增强自由流动特性的物质，但不应是疏水的，至少不是任何材料。优选地，增强自由流动特性的物质是石墨粉，其用量为0.1%（重量）以上，最多达0.5%（重量）。

优选的金属磷化物主要是磷化镁，尤其是由镁和黄磷在350~550°C下成批反应所制备的。要注意，在整个反应槽中，更具体地在其制备时，没有超过450~550°C的处所。令人惊奇地发现，如果在制备方法中仔细地观察这些条件则基本上不同于US 4331462和4412979和UK专利申请2097775中所述，并可避免在现有技术的制造金属磷化物组合物中通常使用的添加剂的污染，尤其是通常的疏水物质带来的污染，从而获得基本上没有在水解中产生自燃危险的无污染物的金属磷化物。特别是在镁的情况下，将主要反应结束时的反应混合物在530~550°C，优选基本上在550°C（即，刚好低于磷化物的熔点）下进行回火处理20分钟至3小时，优选约1小时，以使任何未反应的磷完全地反应掉。当按UK专利申请2097775所述的步

骤而不进行上述的回火处理时，则在最终产品中同样仍然存在着痕量的未反应的磷。

本文指出现有技术的金属磷化物（如按上述参考文献制备的）总是按常规的方法制备，在离开反应器和仍是热的时候立即用疏水物质，一般约3.5%熔融石蜡浸渍，以降低金属磷化物的反应性并使之可安全处理，或这样才是可靠的。

基于现有技术知识，无法解释为什么按本发明和在没有现有技术的疏水涂层物质时制备的金属磷化物组合物对于本发明的目的来说比现有技术用石蜡浸渍的产品更为安全。

但是，按照新的见解相当意外地发现，可以认为水解中产生可自燃磷化合物的污染物是由在浸入期间通过热金属磷化物和疏水物质间的某些未知反应而形成的。

优选的组合物是由90%（重量）以上的颗粒组成，其颗粒大小为0.1~2.5 mm，优选的细长颗粒的长度为约0.8~1.4 mm，厚为0.1~0.3，优选0.2 mm，尤其是在制备中要控制，以使由磷化镁制成的颗粒是由颗粒大小基本相同的镁颗粒在磷化镁生产过程中直接形成的磷化镁颗粒所组成。这种做法的优点是无需粉磨，不存在所包括的成本、磨损和撕裂问题，也不产生不希望的粉尘。

组合物最好被密封在气密的分装容器中，气密的容器中最好含有对金属磷化物呈惰性的载气。特别是容器要设计成具有用以连接磷化氢发生器的连接位置，所述的连接位置包括当打开时在已连接后有释放组合物到发生器中的部位。该容器的内部最好在朝向所述部位的方向按漏斗状逐渐变细。

事实上，与所述现有技术的金属磷化物组合物相反，尤其是与

害虫控制组合物相反，本发明金属磷化物不含有常用的添加剂。这有助于避免将湿度引入到容器中，从而引起在贮藏期间不希望的磷化氢的释放。因此，本发明的组合物具有极好的贮藏特性。

由于金属磷化物组合物的性质，污染和废物处理是不成问题的。金属氢氧化物的残余物留下，它通过与 CO_2 反应转变成对环境无害的碳酸盐淤渣，可经常被排放掉。

下面通过实施例，部分地参照附图进一步描述本发明。

在附图中：

图1表示本发明磷化氢发生器的纵向截面图；

图1a表示图1部位Ia中气动供料装置一个实施方案的较低部分放大比例的详图；

图2表示装有本发明金属磷化物组合物的气密分装器容器的纵向截面图；

图3是装到图1装置修饰过的入口的图2容器的详图，它表示了用于穿入密封容器的穿入机构；

图4表示类似于图1另一个实施方案的本发明磷化氢发生器，它没有供料装置的简图；

图5表示图4装置的物料流动路线和控制装置的示意流程图；和

图6表示本发明方法的整个程序的图示时间安排图。

应与本发明的上述一般描述结合起来阅读下面的描述。

现在参照图1，可认为装置基本上由两部分组成，左侧用1表示，提供了一种用于按控制速度进入自由流动颗粒材料，即本实例中自由流动的金属磷化物材料的装置。右侧表示气体发生器，用2表示。

现在首先涉及进料金属磷化物的装置，它包括气密的供料容器

3, 其底部4是漏斗形的, 结尾于顶端5处, 它包括颗粒材料床。供料器的顶部6包括进料入口7, 它以气密状态可密封的。

在供料器内部, 从靠近顶端5开始, 靠近容器中心线垂直上升地提供有一个上升管8, 在靠近尖端5的底端在其通过开孔9进入供料容器的入口区是打开的, 面对垂直向上直接进入上升管8的文丘里喷嘴10, 构成穿过顶端5的推进气体供料管11的尾部, 并通到提供推进气体(未示出), 例如二氧化碳瓶。在使用中, 入口区埋入颗粒材料床中。

在供料容器顶部6之下不远处, 上升管8有弯头12, 使导管13穿过供料容器侧壁而到后者的外面。导管13通过阀或闸门打开或关闭, 在本实例中, 是一个具有操纵杆15的球阀14。杆15通过例如弹簧16而偏向于密封位置。压力图示地驱动装置, 用17表示, 通过未示出的连接连接到载气(CO₂)的供料管11上, 只要在导管11中产生载气压, 阀14逆着偏移的弹簧16打开。但是, 一旦由于气瓶用空而切断或卡住压力时, 弹簧16将自动使阀14回到密封位置, 由此密封与导管13连接的供料装置1。

应清楚, 阀14、15、16、17可用电磁阀代替。

在弯头12的向上侧, 在弯头的开始处, 在其外周边, 与上升管8轴向平行处有一个向上的开孔18。开孔18的大小可以是固定的, 但最好是由调节闸门19可调的, 由穿过供料器顶部6的调节螺杆20进行操作。开孔18进入供料容器的气体区, 即颗粒材料床的上部。

参见图1a, 作为图1中开孔9的另一方案, 在上升管8的末端, 在其本身和顶端5之间有一开口9'。文丘里喷嘴10通过螺纹螺旋插入底部套管5'而构成, 在套管5'上连接气体供料管11上。气体供料

管11由侧向进入到管状部件11'的气体软管连接器螺纹接头11'表示。管状部件11"被焊接在与底部套管5'轴向平行的一端。正对滑动密封201的末端有一个穿过它的针阀针202,其尖端203,如图中所示,在密封位置,穿过并封闭喷嘴10。这起到三个作用:清除喷嘴的任何阻塞物,防止固体颗粒进入喷嘴和管状部件11"处并且即使气压通过螺纹接头11'进入,也以基本上气密的方式密封喷嘴10。针202的远端是枢轴地连接到操纵杆205上,以204图示表示,枢轴地支承在枢接处206并具有一个操纵柄207。此外,以箭头208的方向移动操纵杆使针尖从喷嘴10处移开并打开针阀。

手工杆可任意由气动或电磁操纵机构代替,这种操纵机构可任意地设计为自动操纵。

作为粉末供料装置,装置1如下运行:

将适量的自由流动的颗粒材料、粉末或颗粒通过入口7装到供料器3中。入口在输入粉末如至水平21后,以密封关系适当地密封。然后打开载气供入口,使气压进入进气导管11,装置17使阀14打开。现在气体,如箭头所示,从进气导管11通过喷嘴10并进入上升管8。喷嘴10的文丘里作用使颗粒材料通过将被夹带到上升管中的开孔9吸进上升管8中并被向上带上。如果开孔18完全密封,那么所有夹带的颗粒材料将通过弯头被带进导管13中。但是,取决于通过滑动闸门19打开开孔的程度,部分颗粒材料将借助于上升管的轴向动量而抛经开孔18处,并从那儿将掉回到供料器3中。通过调节闸门19以调节通过导管13的颗粒材料和回到供料容器中的颗粒材料的比率达到精确固定通过导管13的颗粒材料的所需进料速率,而无须改变气体的进气速率。

只要向载气施加压力，进气导管11或自动中断或由提供的气体放空中断，压差将使装置17中止其推向球阀14的杆15，弹簧16的偏移将自动引起球阀14的密闭。这种作用的结果使供料容器3中的物料完全由外部密封。例如如果颗粒材料是金属磷化物粉末或颗粒如磷化镁，那么湿气将不能从外面进入容器13中，使磷化镁完全防止大气水解。

如果装置配有喷嘴10和针202，如图1a所示，那么当供料装置1未进行运行时，针阀一般保持密闭。针阀一般在向供气导管11施加气压前被打开。如果载气对颗粒材料呈惰性并且颗粒材料被保持在惰性气氛中，则针阀在输入颗粒材料之前打开以使用通过供气导管11进入的惰性气体冲洗供料器3。

现在来看图1的右面，气体发生器2包括密闭容器22，其中提供的水23应保持在水平面24处，通过供水龙头25加入水到水平面24，水平面24由水溢流装置26确定，溢流装置26包括从靠近容器22底部到弯管28处的排水管27，弯管28水平向外地穿过容器22的侧壁，它与确定水平面24的水平在一个水平面上并向下朝向排水管29。为了防止装置起虹吸作用，使容器的排水向下到排水管29的底端，在弯管28上提供一个向上开口的出口管30。

在容器22的左面，一个垂直的粉末供料管31连接到导管13上，通过容器22的顶部进入，以使供料装置的粉末进入容器22中。

在该管向上延伸的方向提供了一个清洁开口32，一般由未示的装置密闭。正如附图所示，在容器22顶部的右侧，气体输出管33从容器22的顶部通过滴液分离器34进入输出导管35，通过该输出管，在发生器中产生的气体混合物供到任何需要气体熏蒸的地方如粮仓。

液滴分离器34上的短接管36用于提取供分析的气体试样。

容器22顶部右侧上的另一个短接管37连接压力监测装置（未示出）。

容器22顶部的水面24上的气体区38、39被一个垂直挡板40隔成两个室，挡板40从容器的顶部延伸到水面上，并实际上将用于由导管31、13提供的金属磷化物粉末的入口与通过导管33的用于所产生气体的出口区分隔开。在室38（即所述的输入金属磷化物的区域）下面的容器22的底部，有用于载气，优选CO₂的入口管41，通过该管将气体鼓入并通过水23，以搅拌水。在容器22底部的最低点具有控制水的阀和淤渣排出管42。

装置的作用如下。在磷化氢气体开始产生前，将CO₂通过导管41鼓入，以置换装置中的任何空气。一旦开始从供料装置1通过导管13，引向室38中进料颗粒金属磷化物材料，优选地是极纯的磷化镁，那么磷化镁颗粒掉入水23中，几乎立刻水解。通过连续地通过导管41输入CO₂而进行搅拌，CO₂通过导管31与磷化镁粉末一起进入容器22中。在容器中产生的磷化氢和通过导管31、41供入的CO₂的混合物要调节到使室39中聚积的磷化氢与CO₂达到所需的比率，并通过输出装置33、34、35排出。由于金属磷化物的水解是强放热的，所以通过注水口25连续地输入冷水，以使水23的温度保持在预定值以下，即45℃以下，置换的热水的溢流和由磷化镁水解产生的淤渣将从溢流管27、28、29排出。

水和最初由氢氧化镁构成的淤渣因与通过水鼓入的CO₂反应，大部分或全部转变成碳酸镁，所以不存在对环境有影响或清除问题。另外，由于磷化氢在水中的低溶性，因此磷化氢随通过体系27、28、

29在26处溢流的水而造成的损失很少。

如果水缺乏，那么可将溢流的水和淤渣排放到澄清池中，在那儿将淤渣大部分沉淀后，将水通过冷却系统而返回到供水龙头25处。

参见图2，图中表示了封装在气密分装容器中载气CO₂的气氛51中的本发明金属磷化物组合物50，气密分装容器是金属铝瓶52，瓶的大小基本上足以装入标准量的自由流动的磷化镁组合物50。例如，可提供分别装有1 kg、2 kg和5 kg金属磷化物组合物的不同大小的瓶。瓶嘴用气密的铝箔53密封。铝箔通过旋到瓶的螺纹颈55上的螺纹盖54而保护的。

可以看出，瓶52的侧壁朝向颈部55处呈圆锥形，当将瓶倒过来时，呈漏斗的形状。

参见图3，瓶52的螺纹颈55与示于图1的装置的供料容器3顶部6上的入口7的内螺纹和尺寸配套。在图3中，示出了在铝箔53仍原封不动时将瓶52紧紧旋入到入口7中。供料容器的内部安装有密封穿孔装置，它可切开铝箔53。该装置包括套管56，在套管56中可滑动地装有圆柱57，在圆柱57的远端，向上并面对铝箔53装有带锐利刀口59的穿孔58，它类似于办公纸穿孔的穿孔刀。在它回到停止位置时，肩60停在套管56的上部边缘，通过套管56下边缘和靠近圆柱57底端的法兰盘62之间的弹簧61将其移动到该位置。在法兰盘62和第二个法兰盘63之间的稍向下处，圆柱57通过杆臂65的叉形端64的齿尖啮合，杆臂65无旋性地以枢轴和密封关系安装在通过供料容器3侧壁的水平长柄66上，长柄66配有套管67。在供料容器3的外部，终端于手柄69的第二个杆臂68无旋性地安装在长柄66上。杆68、69按箭头70方向运行，使杆臂65按箭头71方向摆动，由此使圆柱57与

其穿孔刀58逆着弹簧61向上移动,致使锐利的刃口59尽可能地靠近颈55的内边缘穿过铝箔53而穿出一个整齐的孔。接着圆柱从穿进无密封的瓶52嘴中抽出,然后,自由流动的粉末50流进供料容器3中。按该方法,瓶52中的物料被转入到供料容器3中,而大气的任何湿气都无机进入而与金属磷化物粉末50接触,而供料容器3在这之前已用CO₂冲洗。尺寸和设计应如此选择,以使穿出的圆片不会影响装置的操作,例如堵塞孔9。该装置易于使用。一旦瓶52中的物料用完,如果需要更多的金属磷化物,那么可旋开瓶52,而旋上另一个瓶,在此时供料器中具有稍正的二氧化碳压力,以使水分不能从大气中进入。然后,再次穿孔铝箔。

如果极纯的磷化氢气体要用于半导体掺杂,则可用氩气作为载气代替CO₂。

参看图4(为了避免附图太拥挤,删去与图1相同的供料装置),使用图1中所用的参照数以表明基本上相同的部件。全部这些将不再描述。

主要的区别在于来自于水解室22的水平面24上的气体区39的气体出口管33和包含排水装置34(任何适用于该目的的部件)的滴液分离室是邻接并通过导管35'与气体混合室100连通。混合室100同样具有排水部件34'。在排水装置34部件中收集的水通过延伸到水平面24相当下面的排水管101而输回到水浴23中。

在混合室100中收集的任何水被排放到空腔26'中,空腔26'从混合室延伸到靠近水解室22的底部并与溢流挡板102一起将水池23与充气室104中的水103分开。溢流挡板102延伸到水平面24上,将空腔26'分成进水腔27'和排水腔29',它们通过溢流和通气室30'

(28')而在溢流挡板102上面连通。

在充气室104的底部,有一个空气分布器和鼓泡装置105。它连接到空气导管106所形成的充气源,吹气机107和连接到熏蒸区(109')的吸气管108。充气室中水103上的空气区110通过排放导管111而排放到卸出室112中,卸出室112装有液滴分离器部件34"并通过空气通道113与气体混合室100连通。混合室装有气体混合物出口35", 出口35"通过供料导管114与熏蒸室(109)(未示出)连接。

在溢流挡板102的侧对面的充气容器104和有关的壁27'和29'通过类似的结构而邻接。它们是由从空气室110的顶部向下延伸到靠近充气室底部116的壁115,溢流挡板117和通入到出口室119和出口导管120的溢流通路118所构成。出口室119的顶部构成具有排气导管122的空气区121。

水解室22的底部向连接到排放泵123上的排放口42倾斜。同样地,充气室104的底部向连接到排放泵125上的排放口124倾斜。出口导管120与排放泵126连接。

应该清楚,单个泵与合适的一套阀配合可代替三个分开的泵123、125和126。但是,这些泵的组合有助于特别容易的自动化预先设计的运行。128表示用于洗涤液体(HCl)的供料罐,洗涤液体是在产生循环(或在10 kg 磷化镁已用完后)的末端输入的。其内含物通过软管129被排放到发生器室22中,有助于洗涤水洗出碳酸镁的固体沉淀。130是压力平衡软管。

应该清楚,吹气机107也可用于再循环磷化氢和空气和/或其它稀释气体(如CO₂)的混合物,该混合物是按上述现有技术已知的方法通进熏蒸区(如粮仓或船仓)中所装有的堆积的散装物品(如

粒状农业或林业物品)。

最后，必须在混合室中安装一个有重要安全特性的热控开关127，用来切断从供料装置1向水解室中提供金属磷化物，并且由此在几秒钟内，在混合室指示着火或着火危险的过高温度(100°C以上)的情况下阻止进一步产生磷化氢。

现在参见图5，图5图解地表示图4的装置，其在小室内的控制装置，由示意图200图解表示。该装置连接在CO₂瓶210的入口侧上。同样，供水管25连接在新鲜外源，未示出。要熏蒸的区由方块示意图109表示。废水出口120通入装置外的排放或收集容器中。小室有一个电模型控制盘300，它配有四个控制按钮，一个起动按钮301，一个暂停式按钮302，一个再起动按钮303和洗涤型按钮304，每个由指示灯310连接，以指示已指定的特定运行方式。一般开/关开关以311图示地表示。此外，图示了人工和可见流控制盘400，在其上安装有按图1a的控制杆207，并且它包括人工流调节阀401、405和409，各个分别与可见流指示器402、406和410相联。下面解释它们的作用。

CO₂瓶210由气体软管211连接到管线212上，其一个臂通入到CO₂输入导管41中，通入到在发生室23底部的气体鼓泡装置中。该导管包括人工控制阀401和盘400上的可见流指示器402，一个电流监测器403和一个电控调节阀404。

管线212的另一分支通入气动供料装置1的气体推进剂导管11中。导管11包括人工调节阀405和盘400的可见流指示器406，一个电流监测器407和一个电控调节阀408。

将水输入到发生室23中的新鲜水入口25包括人工流量控制阀

409和在盘400上的可见流速指示器410和一个电流监测器411和一个电控调节流速阀412。此外，任选地还包括一个新鲜水温度测温计414，它仅提供信息，不起控制作用。

同样地，发生器容器顶部38上的壁温度计413同水温度计415一样完全只是提供发生室23水池内的信息。另一方面，发生室中的水位监测器416连接到装置的自动电控装置，以便在水位24偏离标准的情况下自动进行校正。

通过吹气器107从熏蒸区109通过导管108引入的通入到发生器的充气室103中的空气导管106中的空气的流速由气体流速监测器417自动地电监测。另一个电动气体流速监测418装配在导管33中，导管33从发生器气体区39进入混合室100前的排水室中。

除了上述的几个人工控制装置外，装置被设计成完全自动操作的，并操作员只需按盘300上的适当的按钮。首先按起动按钮301，使水、CO₂和空气的供料和水泵126都打开。如果电监测装置指示所有的四个关键参数都正常，那么作为预备期使装置运行7分钟，直到已达到正确的水位24为止。如果在这方面任何操作出现故障，那么装置自动合到“暂停”状态，并且发出警报。如果任何操作都正常，那么用于CO₂和磷化镁的电控阀在约30秒内打开。再经过1分钟后，用于导管11中的CO₂和金属磷化物供料装置1的供料控制阀运行，金属磷化物以所要求的控制速度通过上升管8、导管13和阀14进入发生器23的气体室38中，并落入水中，由此开始产生磷化氢气体。

该工艺将通过按“暂停”按钮302而中止，如果需要再起动，则按“再起动”按钮303。

在预编程序配料阶段结束后，CO₂阀和用于CO₂和金属磷化物的

电控阀都自动关闭，开始清洗阶段。对于清洗阶段，在预编程序步骤中的容器128接受适当体积的盐酸，盐酸进入发生器区24，在那儿它与来自泵123的洗涤水混合，并进入充气室103中，在那儿它又由泵125转向出口室119、121，最后在那儿由泵16抽出并通过导管120而排放。

可通过按“洗涤”按钮304而也起动清洗程序。

图6的示意图中示出了整个程序。在该示意图中，水平影线横向行代表监测，交叉横向行代表供料阶段。

纵向行代表如下：

A: 起阶段

B: 进料金属磷化物

C: 清洗

D: 最后冲洗

纵行(t)的小标题代表用于各个产物阶段的按分钟计算的时间(其中X是可变的)。

在图示左侧横行的标题具有下列意义：

I: 通过导管41进入的CO₂

II: 通过导管11进入的CO₂

III: 通导管25进入的新鲜水

IV: 通过导管106的空气循环

V: 进入的盐酸(HCl)

VI: 泵126

VII: 泵123和125

VIII: 水位24的保持

IX: 在127处的温度监测 (最大100°C)

在数次试验后, 可推断出装置可方便并安全地操作使CO₂和金属磷化物(MeP)的流速调节到磷化氢与CO₂的比率为59:41 v/v。事实上, 当比率高达75:25 v/v时也没有问题。在混合室100中, 用空气稀释到浓度为18000 ppm PH₃。用如实施例描述所产生的纯度为95% w/w的磷化镁进行试验。

如果水池的温度优选为至少60°C, 并且如果加入5% HCl, 则可使用磷化铝。

方法中所用金属磷化物的实施例

在方法和发生器中所用的磷化镁是按US 4331642和4412979的方法在450~550°C的温度下制备的, 要注意在反应器的任何位置都要使温度不超过550°C。用作起始原料的极纯镁粉的颗粒大小为0.1~2 mm, 在反应器中形成的磷化镁是具有相同颗粒大小的颗粒。该颗粒在从反应器中排出后在550°C下再保持1小时, 使残余痕量的未转化的磷完全进行转化。与现有技术的方法相反, 本发明所获得的颗粒不用石蜡或任何其它疏水物质浸渍。在这种极纯的磷化镁粉末中除了添加0.3%用以改进自由流动特性的石墨粉外不加入任何添加剂。

对如此制备的磷化镁进行试验, 表明当将该粉末进行水解时, 在磷化氢气体中没有会引起自燃的磷化合物的常规污染物。

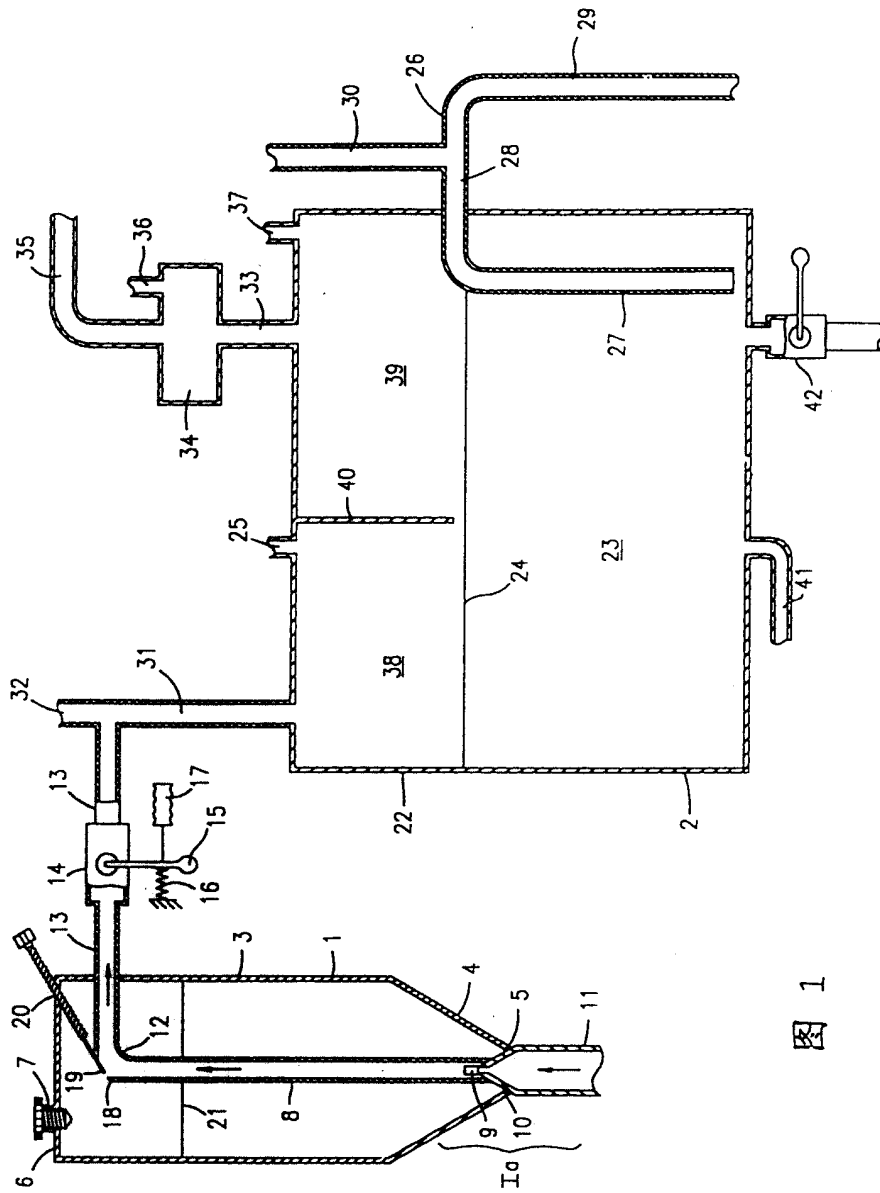


图 1

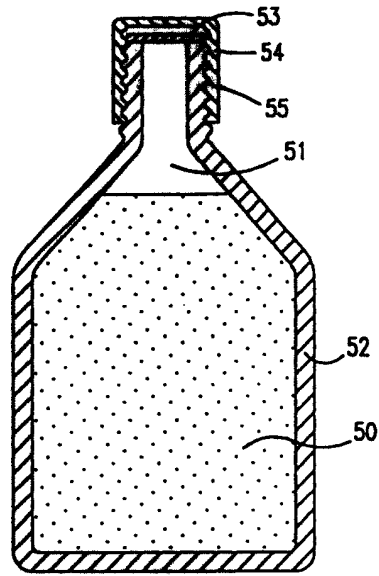


图 2

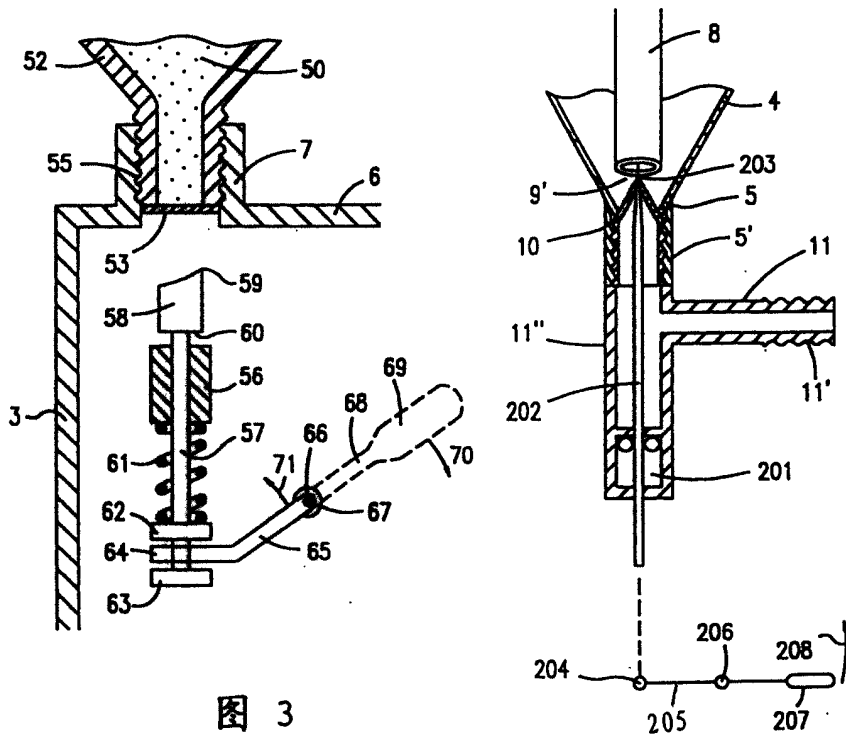


图 3

图 1 a

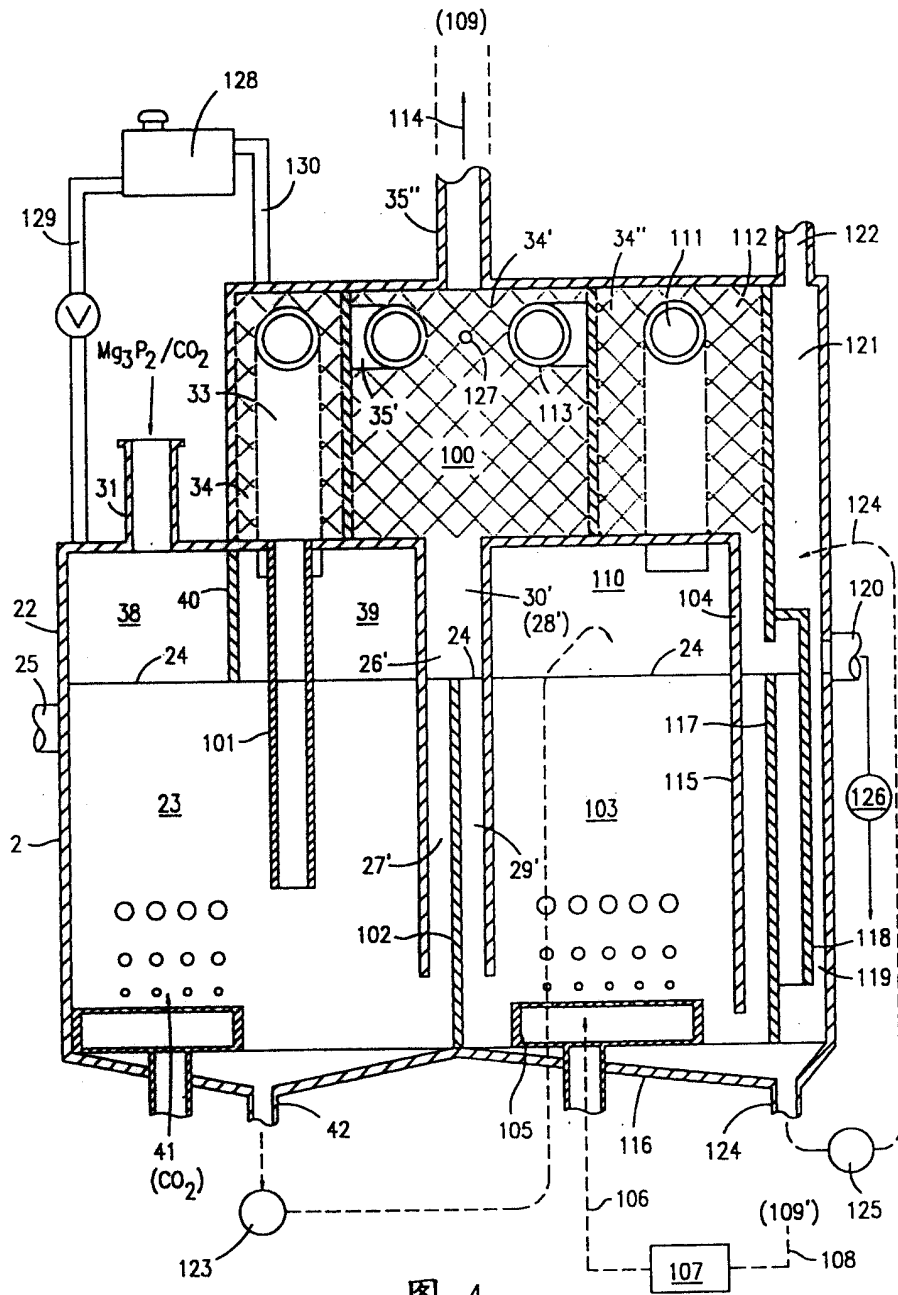


图 4

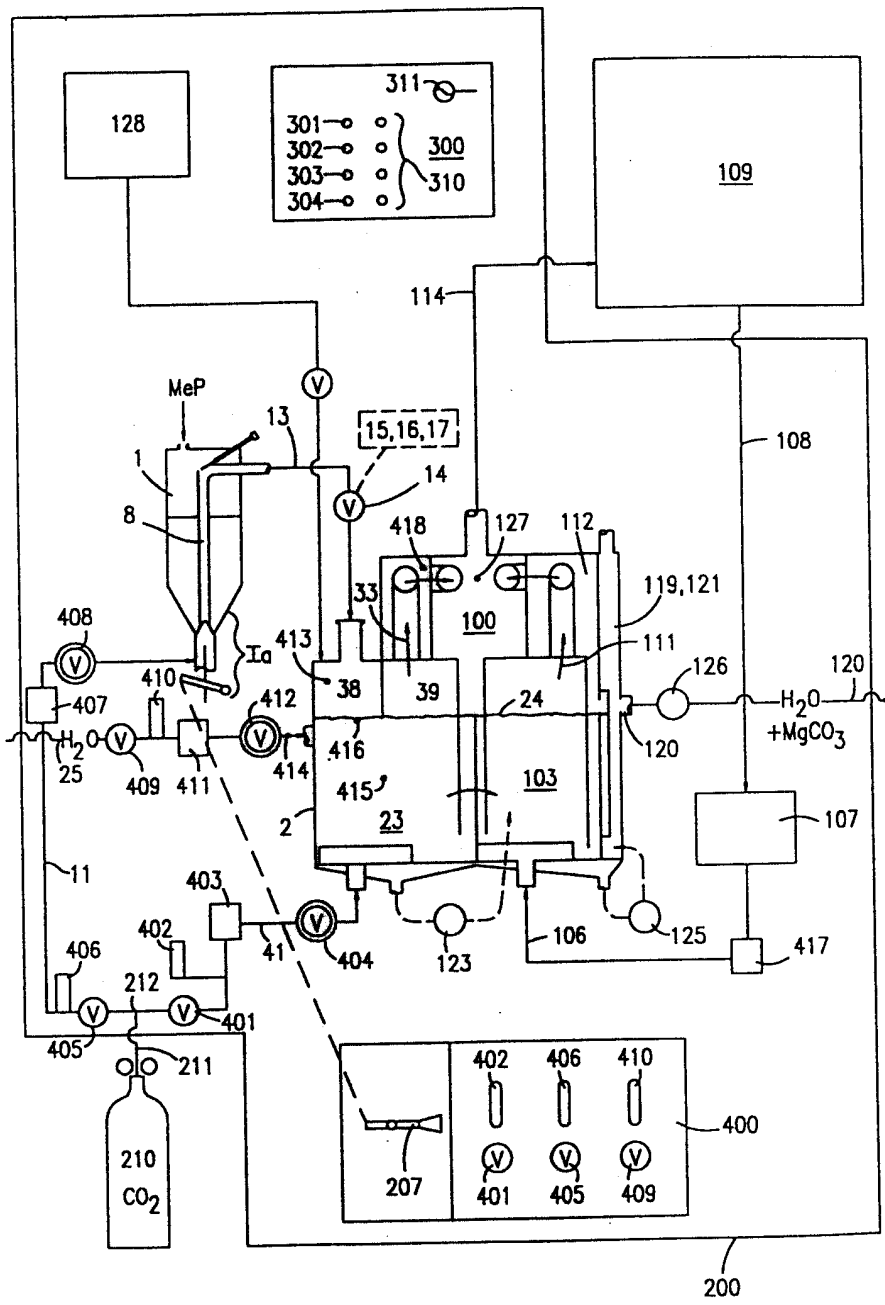


图 5

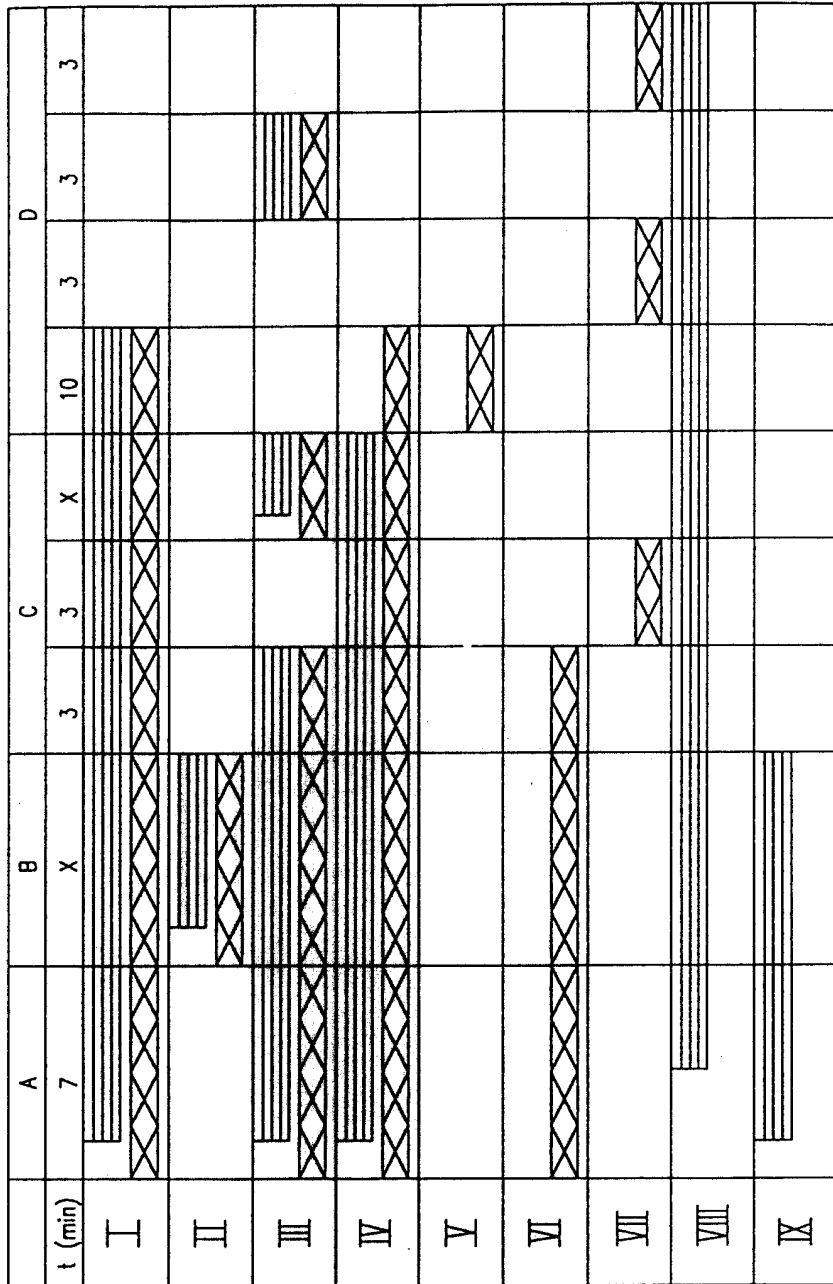


图 6