

На правах рукописи

Виницкий



СМИРНОВ КОНСТАНТИН ЮРЬЕВИЧ

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ОКСИДА ДИАЗОТА

Специальность 02.00.04. – Физическая химия
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

- 9 ДЕК 2010

Нижний Новгород – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего и профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Воротынцева Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Плохов Сергей Владимирович

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Родченков Владимир Ильич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Защита состоится «24» декабря 2010 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р. Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева.

Автореферат размещен на сайте НГТУ им. Р. Е. Алексеева www.nntu.sci-nnov.ru

Автореферат разослан *18* ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оксид диазота (закись азота) широко используется в микро- и нанoeлектронике как реагент для получения слоев легированного и нелегированного диоксида кремния, а также слоев нитрида кремния. К свойствам этих пленок предъявляются такие требования, как надежная электрическая изоляция, высокая стойкость к действию внешних агрессивных сред, минимальная пористость. Чтобы отвечать данным характеристикам оксид диазота должен обладать высокой степенью чистоты (99,999 % и выше). Использование в качестве окислителя оксида диазота позволяет практически исключить гомогенное окисление, которое засоряет реакционную камеру и ухудшает качество образующейся пленки. Кроме того слои оксида, осажденные с помощью реакции окисления гидридов кремния кислородом, при пониженном давлении имеют ряд недостатков: недостаточная конформность, неоднородность плотности слоев, покрывающих ступеньку топологического рельефа, что приводит к дефектам типа "ям" травления. От всех этих недостатков свободны процессы получения слоев оксида из моносилана, дихлорсилана и дихлорсилана с использованием в качестве окислителя оксида диазота, так как он является более мягким окислителем, чем кислород.

В настоящее время существующие промышленные способы получения оксида диазота не обеспечивают требуемую чистоту, поэтому необходимо проводить дополнительную очистку от лимитирующих примесей, которыми в оксиде диазота являются вода и постоянные газы (азот, кислород, диоксид углерода). Для удаления вышеперечисленных примесей из оксида диазота необходимо использовать гибридные методы очистки, состоящие из нескольких различных по способу реализации стадий очистки. Из физико-химических методов для очистки оксида диазота широкое применение находят дистилляционные, а также сорбционные методы очистки. Однако, способ глубокой очистки криогенных жидкостей, к которым относится и оксид диазота, дистилляционными методами при повышенных давлениях разработан недостаточно.

Весьма перспективным способом глубокой очистки оксида диазота от низкокипящих примесей и постоянных газов является метод мембранного газоразделения. Данный метод может быть использован как отдельно, так и в составе гибридных схем очистки. Использование данного метода очистки позволяет повысить экологическую и производственную безопасность, а также понизить себестоимость и повысить качество оксида диазота. Для глубокой очистки оксида диазота от воды и высококипящих примесей целесообразно использовать метод низкотемпературной фильтрации (криофильтрации). Этот метод основан на переводе примесного компонента из молекулярного состояния в гетерогенное с последующим удалением образовавшихся гетерогенных частиц из газовой фазы методом фильтрации. Поэтому для получения высокочистого оксида диазота изучение процесса дистилляции оксида диазота при повышенных давлениях, мембранного

газоразделения и низкотемпературной фильтрации является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы. Разработка процесса глубокой очистки оксида азота дистилляционным методом при повышенном давлении, методом мембранного газоразделения и методом низкотемпературной фильтрации, а также разработка технологической гибридной схемы глубокой очистки оксида азота от лимитируемых примесей. Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

- Экспериментально определить коэффициенты разделения жидкость – пар в системе оксид азота – примесь при статических и динамических условиях при различных давлениях.
- Разработать методику газохроматографического анализа оксида азота для определения лимитируемых примесей.
- Определить влияние параметров процесса дистилляции (скорости перегонки, давления и температуры) на эффективность глубокой очистки оксида азота.
- Экспериментально определить проницаемость оксида азота, кислорода, азота и других газов через полимерные мембраны рассчитать идеальные коэффициенты разделения (селективность) для систем оксид азота – примесь в процессе мембранного газоразделения.
- Экспериментально определить зависимость коэффициента разделения оксида азота, кислорода и азота на мембране от времени контакта и давления.
- Провести расчет и экспериментальное определение эффективности мембранного газоразделения оксида азота в мембранном модуле.
- Рассчитать и экспериментально определить эффективность процесса криофильтрации оксида азота.
- Разработать гибридную технологическую схему глубокой очистки оксида азота.

Научная новизна работы. Впервые экспериментально и теоретически получены коэффициенты разделения жидкость – пар в системе, образованной оксидом азота с микропримесями азота и кислорода. Эксперименты проводили при статических и динамических условиях.

Экспериментально определена эффективность процесса низкотемпературной фильтрации при очистке оксида азота от примеси воды. Проведен расчет процесса.

Экспериментально и теоретически изучена дистилляция оксида азота при повышенном давлении. Определена зависимость эффективности очистки оксида азота от примесей азота и кислорода от скорости, давления и температуры перегонки.

Экспериментально получены значения проницаемости оксида азота для композиционной непористой полимерной мембраны «Лестосил» на основе лестничного сополимера поли(диметилсилоксана) и поли(дифенилсилоксана). Рассчитаны идеальные селективности для оксида азота – азот и оксид азота – кислород. Показано, что метод мембранного

газоразделения может быть достаточно эффективен при глубокой очистке оксида диазота от примесей кислорода и азота.

Практическая значимость работы. Разработан способ глубокой очистки оксида диазота дистилляцией при повышенном давлении. Разработан способ мембранного газоразделения для очистки оксида диазота от примесей азота и кислорода. Разработана технология глубокой очистки оксида диазота от примеси воды методом низкотемпературной фильтрации. Разработан метод газохроматографического определения примесей в оксиде диазота. Разработана гибридная технология глубокой очистки оксида диазота и получен оксид диазота высокой степени чистоты для микроэлектроники.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- 1) Динамическое равновесие жидкость - пар в системе на основе оксида диазота – примесь азота и кислорода.
- 2) Физико-химические основы мембранного газоразделения оксида диазота.
- 3) Технологические закономерности криофильтрации оксида диазота.
- 4) Технологические принципы глубокой очистки оксида диазота гибридным методом.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на конференциях: Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки» IV - VII. НГТУ. Нижний Новгород. 2005 - 2008 г., Всероссийская научная конференция «Мембраны – 2007». Москва. 2007 г., Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2008». Москва. 2008 г., XIII конференция «Нижегородская сессия молодых ученых (физика, химия, медицина, биология) 2008.», Симпозиум «Новые высококачественные материалы» Нижний Новгород, 2008 г. Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований 06-8-01159-а, 07-08-00503-а, 08-08-00097-а; государственных контрактов на выполнение поисковых НИР в рамках Федеральной Целевой Программы «Научные и педагогические кадры инновационной России» № П2265, П2537, и П677 и государственных контрактов с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.» № 6186/8688 и № 7404р/10160.

Публикации. По материалам диссертации работы опубликовано 14 работ, из которых 4 статьи в российских и зарубежных изданиях и 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 132 листах машинописного текста и включает 28 рисунков и 17 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 120 отечественных и иностранных наименований работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Динамическое равновесие жидкость - пар в системе оксид диазота - примесь

Среди физико-химических методов очистки веществ широко используются дистилляционные методы. Для оценки эффективности используемого метода очистки необходимо определить величину коэффициента разделения, которая необходима для разработки процесса разделения.

Для определения коэффициента разделения был выбран динамический метод. В основе динамических методов лежит равновесная перегонка исходной жидкой смеси с очень малой скоростью. Однако, поскольку процесс испарения при этом происходит с конечной скоростью, значение коэффициента разделения, определенное по результатам такой перегонки, может получаться несколько заниженным по сравнению с равновесным значением. Таким образом, динамические методы позволяют определять величину так называемого эффективного коэффициента разделения $\alpha_{эф}$. Для определения эффективного коэффициента разделения была изготовлена экспериментальная установка из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, рассчитанная на работу при повышенном давлении с уплотнением из фторопласта, включающая в себя: систему контроля и поддержания температуры; перегонный куб, систему аналитического контроля; контрольно-измерительную систему. При проведении опытов экспериментально определялось изменение концентрации примесей кислорода и азота в процессе перегонки.

Определение концентрации примесей кислорода и азота в потоке отгоняемого оксида диазота проводили на газовом хроматографе "ТВТ". Для определения содержания постоянных газов в оксиде диазота была разработана двумерная газовая хроматографическая система с гелиевым разрядно-ионизационным детектором (ГРД) и детектором по теплопроводности (ДТП). Пределы обнаружения, достигаемые в данных системах, представлены в таблице 1.

Таблица 1 Пределы обнаружения методики газохроматографического анализа оксида диазота.

Примесь	Вода	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	CO
Предел обнаружения, ppm	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5

Для определения содержания воды в оксиде диазота перед входом в хроматограф установлен сорбционно-емкостный датчик влажности с минимальной определяемой концентрацией воды $0,5 \cdot 10^{-4}$ об. %.

Определение эффективного коэффициента разделения для системы оксид диазота - примесь проводили в интервале значений давления от 10^5 до $9,5 \cdot 10^5$ Па и соответствующим им интервалам величин температуры кипения оксида диазота от 184,6 до 234 К, соответственно. Основные параметры проведенных экспериментов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры эксперимента при проведении опытов по перегонке оксида диазота.

№, п/п	Температура опыта, К	Давление опыта, Па	Отогнанная масса, кг	Скорость испарения, моль/с	Время перегонки, с
1	184,6	10^5	0,036	0,09	4380
2	202	$2,5 \cdot 10^5$	0,152	0,47	3600
3	213	$4,2 \cdot 10^5$	0,168	0,53	3600
4	219	$5,4 \cdot 10^5$	0,90	0,11	3600
5	234	$9,5 \cdot 10^5$	0,111	0,35	3600

Эффективные коэффициенты разделения определялись по величине тангенса угла наклона прямых, полученных путем линейной аппроксимации экспериментальных значений в логарифмических координатах по уравнению $\ln(C) = A \ln(M) - B$. В таблице 3 представлены коэффициенты A и B для смеси оксид диазота – азот и оксид диазота – кислород. Эффективные коэффициенты разделения определялись для интервала концентрации примесей азота и кислорода от 10^{-4} до 10^{-3} об.%. Также в таблице 3 представлены значения эффективного коэффициента разделения этих смесей.

Таблица 3 коэффициенты A и B уравнения $\ln(C) = A \ln(M) - B$.

№, п/п	Давление опыта, Па	Кислород		Азот		$\alpha_{эфф}$ N ₂ O/O ₂	$\alpha_{эфф}$ N ₂ O/N ₂
		A	B	A	B		
1	10^5	60,9	476,3	70,3	550,4	59,9±7,8	69,3±9,0
2	$2,5 \cdot 10^5$	34,8	251,2	34,2	245,6	33,8±4,4	33,2±4,3
3	$4,2 \cdot 10^5$	13,8	97,8	17,1	121,0	12,8±1,6	16,1±2,1
4	$5,4 \cdot 10^5$	8,3	60,3	13,6	98,8	7,3±1,0	12,6±1,6
5	$9,5 \cdot 10^5$	9,2	61,9	10,2	68,2	8,2±1,0	9,2±1,2

Для расчета коэффициентов активности использовались теория Гильдебранда и обобщенная теория свободного объема (ОТСО).

Расчет предельного коэффициента активности проводили по формуле Гильдебранда:

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{V_2}{RT} \cdot (\delta_2 - \delta_1)^2, \quad (1)$$

где V_2 – мольный объем примесного компонента системы, моль/м³; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль К; T – температура, К; $\delta_{1(2)}$ – параметр растворимости компонента раствора, определяемый по уравнению:

$$\delta_{1(2)} \approx \sqrt{\frac{\Delta H_{1(2)} - RT}{V_{1(2)}}}, \quad (2)$$

где $H_{1(2)}$ – энтальпия испарения основного вещества или примесного компонента, Дж/моль; $V_{1(2)}$ – мольный объем основного вещества или примесного компонента, м³/моль, соответственно.

Формула для расчета коэффициента активности, по теории ОТСО, имеет вид:

$$RT \ln \gamma_2 = \left[H_1 + H_2 - \sqrt{H_1 \cdot H_2} \cdot \chi \left(\sqrt{\frac{V_1}{V_2}} + \sqrt{\frac{V_2}{V_1}} \right) \right] + \left(\frac{1}{2} \ln \frac{H_1 \cdot \chi}{H_2} + \sqrt{\frac{H_2 V_2 \cdot \chi}{H_1 V_1}} - 1 + \frac{1}{2} \ln \frac{V_2}{V_1} \right) RT \quad (3)$$

где χ – доля дисперсионной энергии.

Доля дисперсионной энергии вычисляется следующим образом:

$$\chi = \frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_i + \varepsilon_o}, \quad (4)$$

где ε_α , ε_o , ε_i – составляющие полной энергии взаимодействия (дисперсионная, ориентационная, индукционная), определяемые по уравнениям (5), (6), (7) соответственно:

$$\varepsilon_\alpha = 3 \cdot \alpha_{o.s.} \cdot \alpha_{np} \quad (5)$$

$$\varepsilon_i = 0.24 \cdot \alpha_{o.s.} \cdot (\mu_{o.s.}^2 + \mu_{np}^2) \quad (6)$$

$$\varepsilon_o = \frac{1200}{T} \mu_{o.s.}^2 \cdot \mu_{np}^2 \quad (7)$$

$\alpha_{o.s.}$, α_{np} – поляризуемость основного вещества и примеси, Å³, соответственно, $\mu_{o.s.}$, μ_{np} – дипольный момент основного вещества и примеси, Дебаи, соответственно.

В случае выполнения закона Рауля, величину коэффициента разделения можно определить как отношение давления паров примесного P₂ компонента и основного P₁.

Используя идеальный коэффициент разделения, а также коэффициенты активности, рассчитанные по формулам (1) и (3), можно рассчитать эффективный коэффициент разделения по формуле $\alpha_{эфф} = \alpha_{ид} \cdot \gamma_2$.

На рисунке 1 представлены зависимости эффективного коэффициента разделения смеси оксид азота – примесь от давления, при котором проводилась перегонка, а также представлена зависимость рассчитанного коэффициента разделения с учетом неидеальности смеси и идеального коэффициента разделения. На рисунке 1(а) также представлены точки, полученные на основе экспериментальных данных, которые достаточно хорошо согласуются с нашими расчетными данными.

Характер зависимости эффективного коэффициента разделения от давления, представленной на рисунке 1, достаточно хорошо совпадает с теоретически рассчитанной зависимостью, что свидетельствует о сопоставимости результатов эксперимента и теории регулярных растворов, предложенной Гильденбрантом. Однако эффективный коэффициент разделения смеси оксид азота – кислород превышает теоретическое значение, рассчитанное по уравнению (1). Это связано с тем, что кислород имеет большее сродство к оксиду азота, чем азот, для которого подобный эффект проявляется в меньшей степени в рассматриваемом диапазоне давлений, хотя идеальный коэффициент имеет величину большую для смеси оксид азота – азот. Из рисунка 1 видно, что наибольший рост величины коэффициента разделения реализуется при понижении давления. На кривой

зависимости эффективного коэффициента разделения наблюдается переходная область при величине давления $4 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5$ Па. При значениях давления больше указанного наблюдается лишь малое изменение эффективного коэффициента. Эти данные положены в основу разработки процесса очистки оксида диазота.

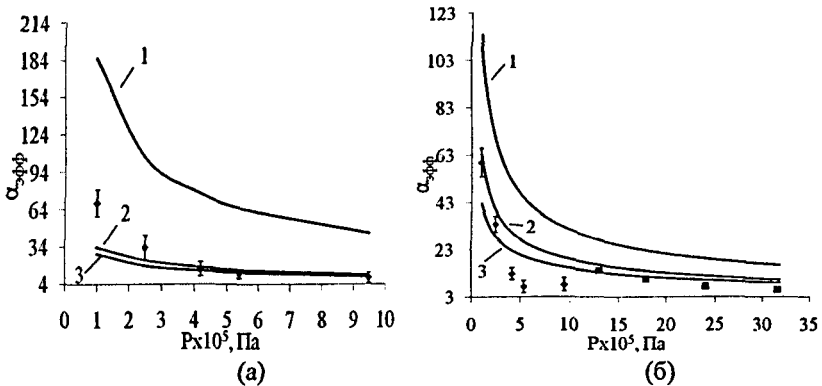


Рисунок 1 - Зависимость эффективного коэффициента разделения смеси оксид диазота - кислород (а) и смеси оксид диазота - азот (б) от давления: 1 - идеальный коэффициент разделения; 2 - расчет по Гильдебранду; \blacklozenge - экспериментальные данные; \blacksquare - экспериментальные данные [Bracken A.B., Broughton G.B., Hill D.W. Equilibria for mixtures of oxygen with nitrous oxide and carbon dioxide and their relevance to the storage of N_2O/O_2 cylinders for use in analgesia // J. Phys. D: Appl. Phys. 1970. V. 3 P. 1747 - 1083.]; 3 - расчет по ОТСО.

Мембранное газоразделение оксида диазота

Одним из перспективных методов глубокой очистки веществ является метод мембранного газоразделения, характеризующийся малой материалоемкостью, энергоемкостью, возможностью проведения процесса при комнатной температуре, легкостью изменения масштабов производства, возможностью непрерывного разделения, а также высоким уровнем промышленной и экологической безопасности. Метод мембранного газоразделения используется для глубокой очистки веществ, как индивидуально, так и в составе гибридных схем, объединяющих несколько методов очистки.

Для оценки эффективности используемого метода очистки необходимо знание величины коэффициента разделения (селективности). На основании значения селективности делается выбор схем и режимов процессов разделения или очистки. Для метода мембранного газоразделения используется величина селективности или идеального коэффициента разделения, которая рассчитывается как отношение проницаемостей основного вещества и примеси:

$$\alpha_{ij}^{уд} = \frac{Q_i}{Q_j}, \quad (8)$$

где Q_i , Q_j – проницаемости основного вещества и примесного компонента, соответственно.

Для определения величины проницаемости газов был выбран манометрический метод в интервале значений давления от атмосферного до 0,133 Па, который широко применяется для определения газопроницаемости полимеров. Этот метод был впервые предложен Баррером и в настоящее время получил широкое распространение. Принцип определения проницаемости заключается в том, что в замкнутой ячейке, состоящей из двух металлических камер, разделенных испытываемой мембраной из полимерного материала, с одной стороны создается давление исследуемого газа, а с другой стороны – вакуум. По изменению давления во времени в вакуумированной камере можно судить о скорости прохождения газа через мембрану. Для предохранения мембраны от разрушения между камерами ячейки со стороны полости низкого давления устанавливается перфорированная пластина, поддерживающая мембрану в фиксированном положении.

Нижний предел для определения коэффициентов проницаемости манометрическим форвакуумным методом достигает 10^{-10} см³·см/(см²·с·атм.) Достоинством метода является простота аппаратного оформления, быстрота определения и достаточно высокая степень точности по отношению к сухим и влажным газам. К недостаткам этого метода относится наличие перепада давления, вызывающего деформацию мембраны, которое устраняется поддерживающей пластиной.

Для измерения величины проницаемости исследуемых газов через полимерные мембраны была изготовлена экспериментальная установка из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и уплотнениями из фторопласта. Установка представляет собой замкнутый объем и включает в себя систему напуска исследуемых газов в полость высокого давления (ПВД) мембранного модуля; мембранный модуль с установленной в нем мембраной; газовую систему низкого давления, соединяющую полость низкого давления (ПНД), с входным патрубком вакуумного насоса НВР-5ДМ.

Опыты по определению проницаемости проводились для следующих газов: оксид диазота, азот, кислород, гелий, аргон. Опыты проводились при значениях давления в ПВД равных $1 \cdot 10^5$ Па, $2 \cdot 10^5$ Па, $3 \cdot 10^5$ Па, $4 \cdot 10^5$ Па для мембраны типа «Лестосил». Расчет проницаемости проводился по формуле:

$$Q = \left[\frac{VP_2 T_0}{V_m P_0 T} \right] \frac{1}{(P_1 - P_2) S \tau}, \quad (9)$$

где P_2 – давление в ПНД, Па; P_1 – давление в ПВД, Па; V – объем ПНД, м³; V_m – молярный объем (0,0224), м³·моль⁻¹; P_0 – атмосферное давление (101325), Па; T – температура, К; T_0 – нормальная температура (273,15), Па; S – площадь мембраны, м²; τ – время, за которое происходит натекание газа в ПНД, с.

По экспериментальным данным были рассчитаны величины проницаемости для мембраны «Лестосил» (таблица 4).

Из таблицы 4 видно, что наибольшую величину проницаемости имеет оксид азота, а минимальную азот, следовательно, при расчете фактора разделения в случае идеального вытеснения или полного перемешивания оксид азота будет проникать в ПНД, и глубокая очистка газовой смеси будет происходить от оксида азота.

Таблица 4 Проницаемость газов через мембрану «Лестосил»

Газ	$Q \cdot 10^{10}$, моль·м ⁻² ·с ⁻¹ Па ⁻¹						
	Давление в ПВД P ₁ , Па						
	10 ⁵	2·10 ⁵	3·10 ⁵	4·10 ⁵	3·10 ⁵	2·10 ⁵	10 ⁵
N ₂ O	6061±39	6002±67	6014±92	6063±38	5964±84	5987±68	5970±22
N ₂	505±13	486±16	489±9	483±7	507±14	487±15	495±9
He	964±26	870±29	879±50	929±17	952±20	883±15	903±29
Ar	924±24	937±15	915±22	935±8	841±8	828±8	831±4
O ₂	1110±12	1070±14	983±10	971±13	1034±17	979±12	1023±12

Эксперименты по измерению проницаемости проводились при различных давлениях с целью выявления зависимости величины проницаемости от давления в полости высокого давления. Эксперименты проводились при значении давления в ПВД в интервале от $1 \cdot 10^5$ Па до $4 \cdot 10^5$ Па, с шагом $1 \cdot 10^5$ Па, как с повышением давления, так и затем с его понижением. По полученным результатам можно сделать вывод о том, что зависимости величины проницаемости от давления в ПВД не наблюдается, так как ее значения лежат в пределах величины относительной погрешности. Так же было установлено, что изменение величины проницаемости с течением времени для исследуемых газов не происходит. Для этого проводились измерения величины проницаемости в течении определенного времени (в среднем 30 минут). На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что исследуемые газы не оказывают пластифицирующего действия на материал мембраны.

По полученным данным величин проницаемости были рассчитаны идеальные коэффициенты разделения (селективности) для системы оксида азота – исследуемый газ по формуле (8). Идеальный коэффициент разделения рассчитывался в условиях независимости друг от друга потоков разделяемой системы и при условии, что давление в ПНД равно нулю. В таблице 5 представлены значения селективности для мембраны типа «Лестосил» рассчитанные по полученным экспериментальным данным.

Ввиду того, что оксид азота имеет величину проницаемости большую, чем примесь (азот, кислород), наибольшая степень очистки будет реализовываться при больших потерях продукта, и для одного мембранного модуля ограничится селективностью. В связи с этим, для увеличения фактора разделения потоки ретентата или пермеата должны быть подвергнуты разделению в следующей ступени. Комбинация таких ступеней называется каскадом. Однокомпрессорные многоступенчатые мембранные аппараты (ОММА) можно рассматривать как простой одноходовой каскад, в котором

имеется лишь одна точка компримирования. Газовая смесь, прошедшая через мембрану первого элемента без дополнительного компримирования, при промежуточном давлении подается на вход в следующий мембранный элемент и т.д. Давление в мембранных элементах постепенно понижается, а концентрация легкопроникающего компонента повышается. При каскадном режиме работы, использующем большое число блоков, где пермеат первой стадии становится сырьем на второй стадии и т. д., можно получить продукт очень высокой чистоты. Тип схемы зависит от того, что является целевым продуктом – пермеат или ретентат.

Таблица 5 Значения селективности мембраны типа «Лестосил»

N ₂ /газ	Идеальный коэффициент разделения (селективность) Расчет по экспериментальным данным						
	Давление в ПВД P ₁ , Па						
	10 ⁵	2·10 ⁵	3·10 ⁵	4·10 ⁵	3·10 ⁵	2·10 ⁵	10 ⁵
N ₂	12,0±0,8	12,3±1,0	12,3±1,0	12,6±2	11,8±1,0	12,3±0,8	12,1±1,0
He	6,3±1,0	6,9±1,0	6,8±1,0	6,5±0,9	6,3±0,9	6,8±1,0	6,6±1,0
Ar	6,6±1,0	6,4±1,0	6,6±1,4	6,5±0,8	7,1±0,8	7,2±0,9	7,2±1,0
O ₂	5,5±0,5	5,6±0,8	6,1±1,0	6,2±0,7	5,8±0,9	6,1±0,8	5,8±0,8

Также одной из схем реализации мембранного газоразделения является мембранный модуль с питающим резервуаром, при котором используется периодический процесс с рециклом пермеата. Разделение на мембранном модуле проводится в процессе очистки многократно, что позволяет провести очистку оксида азота от примесей постоянных газов до высокой степени чистоты.

Использование ОММА и мембранного модуля с питающим резервуаром может эффективно использоваться для глубокой очистки оксида азота от постоянных газов, позволяя проводить процесс при комнатной температуре с небольшими потерями продукта. Экспериментальные данные подтвердили этот вывод.

Глубокая очистка оксида азота низкотемпературной фильтрацией

Наиболее трудноудаляемой лимитирующей примесью в оксиде азота является вода. Вода хорошо поглощается цеолитами, но данный метод обладает некоторыми недостатками: необходимость регенерации адсорбентов и возможное загрязнение очищенного газа мельчайшими частицами адсорбентов, что влечет за собой дополнительную стадию очистки от взвесей. Традиционно используемые методы получения высокочистых веществ, такие как ректификация и кристаллизация, в ряде случаев не позволяют получить вещества нужной степени чистоты, так как в процессе концентрирования ограниченно растворимых примесей и воды могут образовываться взвешенные частицы, очистка от которых данными методами недостаточно эффективна. Для глубокой очистки газов от воды широкое распространение получила осушка вымораживанием. Однако, аэрозоль,

образующийся при низких температурах, может выноситься потоком очищенного газа из холодной зоны, что приводит к возрастанию в нем концентрации воды. Поэтому, для глубокой очистки оксида азота от воды и высококипящих примесей целесообразно на финишной стадии очистки использовать метод низкотемпературной фильтрации (криофильтрации).

Данный метод основан на переводе примесного компонента из молекулярного состояния в гетерогенное состояние с последующим удалением образовавшихся гетерогенных частиц из газовой фазы методом фильтрации. Для этого очищаемый газ пропускают через охлаждаемую зону, где поддерживаются условия, при которых происходит конденсация примесного компонента, но сам газ не конденсируется. Для удаления из газового потока образовавшихся таким образом частиц, его пропускают через высокоэффективный фильтр. Величина потока газа через охлаждаемую зону устанавливается такой, чтобы давление паров примесного компонента перед стадией фильтрации успело достичь своего равновесного значения. При условии эффективного захвата аэрозольных частиц концентрация примеси в газовой фазе после фильтра будет равна отношению давления насыщенного пара примесного компонента при данной температуре к давлению очищаемого газа.

В качестве фильтрующего материала для низкотемпературной фильтрации наиболее пригодны материалы ФП (фильтры Петрянова) из перхлорвинила (ФПП), обладающие высокими фильтрующими свойствами, а также высокой стойкостью к химически агрессивным веществам. В области низких температур материалы ФПП могут эксплуатироваться вплоть до температуры жидкого гелия (4,2 К). При прохождении через такой фильтр газ одновременно очищается от твердых взвесей и масляного тумана. Кроме того, при низкой температуре фильтрации уменьшается загрязнение очищаемого газа материалом фильтра.

Известно, что эффективность криофильтрации существенно зависит от параметров проведения процесса – давления, температуры и скорости газового потока (скорости фильтрации). Поэтому при определении параметров низкотемпературной фильтрации рассматривался процесс с учетом одновременного протекания двух стадий: конденсационного роста примесных частиц и их удаление с использованием тонковолокнистых фильтров ФПП.

Для процесса низкотемпературной фильтрации газов стадия конденсационного роста примесных частиц является лимитирующей. В условиях проведения глубокой очистки газов, при низких температурах, примесный компонент находится в состоянии высокого начального пересыщения. В этом случае происходит преимущественно объемная конденсация данного компонента в зоне охлаждения, и дальнейший конденсационный рост образовавшихся частиц. Постепенно, с увеличением доли примесного компонента перешедшего в твердую фазу, пересыщение в системе падает и частицы, достигшие критического радиуса, растут, а остальные – растворяются. Для определения критического радиуса использовали модель Лифшица – Слезова. Основными ограничениями при

использовании данной модели являются гетерогенное зародышеобразование и низкая концентрация растворенного вещества. Данные условия выполняются при глубоком охлаждении очищаемого газа и концентрациях примесного компонента, не превышающих равновесного значения при данной температуре и давлении. В этом случае критический радиус частиц, совпадающий в данной модели со средним, будет выражаться следующим уравнением:

$$r^3 = \frac{4}{9} \cdot \frac{\sigma \cdot D \cdot V \cdot C(T) \cdot t}{\kappa \cdot T} \quad (10)$$

где $D = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^m \frac{P_0}{P}$, $C(T) = P' / P$, $t = V_\phi / (L \cdot S_\phi)$; σ – коэффициент поверхностного натяжения вещества примесного компонента, Н/м; D – коэффициент диффузии молекул примеси в газе, м²/с; P – давление очищаемого газа, Па; P' – равновесное давление примесного компонента, Па; T – температура проведения процесса, К; t – время пребывания газа при температуре T , с; V – объем атома или молекулы растворенного вещества, м³; S_ϕ – площадь поверхности фильтра, м²; L – линейная скорость газового потока, м/с; k – постоянная Больцмана, Дж/К.

После преобразований из уравнения (10), получим зависимость радиуса образовавшихся твердых частиц от условий фильтрации:

$$r^3 = c \cdot \frac{T^{m-1} \cdot P'(T)}{P^2 \cdot L} \quad (11)$$

$$c = \frac{4}{9} \frac{\sigma \cdot V \cdot D_0 \cdot P_0 \cdot V_\phi}{k \cdot T_0^m \cdot S_\phi}$$

где

Эффективность фильтрации, определяемая как доля частиц задержанных фильтром, можно рассчитать следующим образом:

$$E = 1 - \exp\left\{-2 \cdot \frac{h \eta_\Sigma \beta}{\pi a}\right\} \quad (12)$$

где h – толщина фильтра, м; η_Σ – суммарный коэффициент захвата; β – плотность упаковки фильтра; a – средний гидродинамический радиус волокон фильтра, м.

При определении параметров процесса криофильтрации необходимо учитывать следующие условия:

- температура фильтрации должна обеспечивать такое давление примесного компонента, при котором наблюдается эффективное удаление образовавшихся частиц, и создается возможность получения очищаемого газа с требуемой концентрацией примеси.

- давление в криофильтре должно быть ниже давления насыщенных паров очищаемого вещества при температуре фильтрации, чтобы предотвратить его конденсацию.

- скорость фильтрации должна обеспечивать эффективное удаление образующихся частиц примеси.

В качестве примера определим параметры процесса глубокой очистки оксида азота от примеси воды через фильтр ФПП-25-30.

При использовании оксида азота в технологических процессах микроэлектроники содержание воды в ней должно быть на уровне 10^{-4} об. %. Для достижения такого значения концентрации воды, температура процесса криофильтрации не должна превышать 203 К (при этой температуре давление насыщенных паров воды составит $2,5 \cdot 10^{-1}$ Па, а оксида азота $2,6 \cdot 10^5$ Па, тогда равновесная концентрация воды будет равна 10^{-4} об. %). Поэтому расчет эффективности фильтрации проведем для температур в интервале 193 – 203 К и давления $0,5 - 1 \cdot 10^5$ Па.

На рисунке 2 представлены зависимости среднего радиуса образующихся частиц льда в оксиде азота от параметров процесса. Из приведенных рисунков видно, что размер частиц льда в оксиде азота, образующихся при рассматриваемых условиях, изменяется от 0,05 мкм до 0,37 мкм.

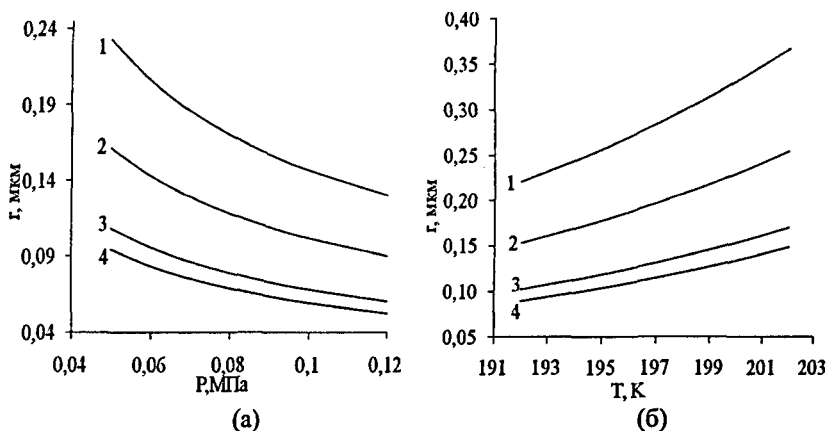


Рисунок 2 – Зависимость радиуса образовавшихся частиц льда от давления (а) и температуры (б) процесса криофильтрации при различных скоростях газового потока: 1 – 0,01 м/с; 2 – 0,03 м/с; 3 – 0,1 м/с; 4 – 0,15 м/с

Из рисунка 2 видно, что радиус частиц уменьшается с увеличением давления и растет с увеличением температуры. Если изменять температуру и давление в установке криофильтрации независимо, то можно найти такой размер частиц, при котором можно получить максимальный эффект очистки с использованием «глубинных» фильтров Петрянова, в которых реализуются несколько механизмов очистки при различном размере частиц, скорости газа и свойств частиц, газовой среды и материала фильтра.

Результаты решения уравнения (12) представлены на рисунке 3 в виде графиков зависимостей эффективности фильтрации E оксида азота от давления и температуры при различных скоростях газового потока.

Из рисунков 3 видно, что эффективность фильтрации в общем случае будет возрастать с уменьшением скорости газового потока. С ростом давления уменьшается размер частиц (рисунок 2(а)), это приводит к росту диффузионного коэффициента захвата и уменьшению в три и более раз коэффициента захвата зацеплением. Поэтому зависимость эффективности фильтрации от давления имеет минимум. С увеличением скорости фильтрации уменьшается размер частиц льда, что приводит к возрастанию вклада диффузионного механизма в суммарный коэффициент захвата. В связи с этим экстремальный характер зависимости становится более выраженным. С ростом температуры возрастает размер частиц (рисунок 2(б)) и роль диффузионного захвата убывает. Вместе с этим коэффициент захвата зацеплением возрастает более, чем в два раза, поэтому суммарный коэффициент захвата с ростом температуры также возрастет (рисунок 3(б)).

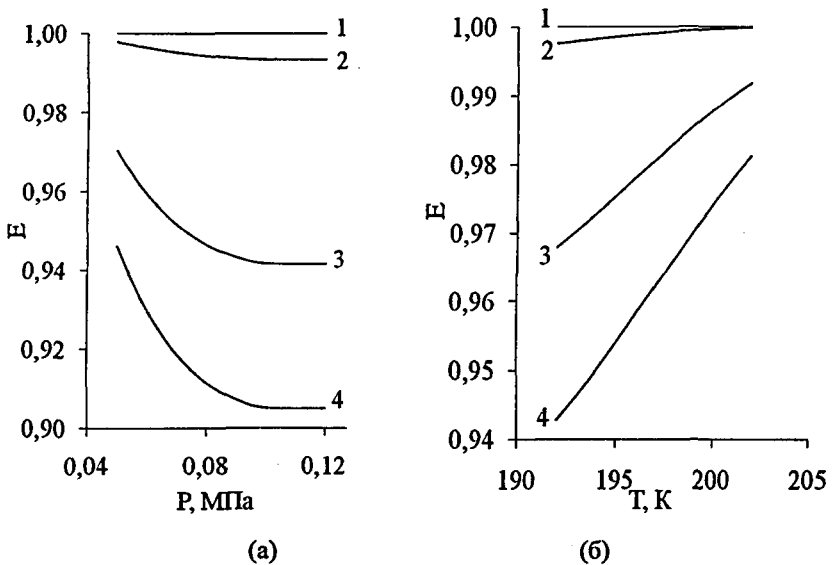


Рисунок 3 - Зависимость эффективности фильтрации от давления (а) и температуры (б) при различных скоростях газового потока. 1 - 0,01 м/с; 2 - 0,03 м/с; 3 - 0,1 м/с; 4 - 0,15 м/с.

Из вышеприведенного видно, что условиями наиболее эффективного проведения процесса очистки оксида азота от воды методом низкотемпературной фильтрации являются следующие: температура 193 К, давление $0,5 \cdot 10^5$ Па и скорость подачи газа 0,01 - 0,03 м/с. При этом концентрация воды в очищенной закисе азота составит $5 \cdot 10^{-5}\%$. Увеличение температуры до 202 К и выше приводит к увеличению концентрации, что связано с повышением давления насыщенных паров воды. Изменение одного из параметров требует изменения и всех остальных параметров процесса.

Таким образом, предложенная методика расчета параметров процесса низкотемпературной фильтрации позволяет определить наиболее эффективный режим проведения процесса, исходя из физико-химических свойств веществ и требуемой чистоты продукта.

Технология получения высокочистого оксида диазота

Предлагаемая технологическая схема получения высокочистого оксида диазота представлена на рисунке 4. Она включает в себя три основных стадии: низкотемпературную фильтрацию, мембранное газоразделение, а также стадию простой перегонки. На предварительной стадии проводится очистка оксида диазота от примеси диоксида углерода сорбционным методом. Для этого очищаемый оксид диазота из баллона пропускают через колонну наполненную гидроксидом натрия. Затем, оксид диазот направляется в криофильтр для удаления воды высококипящих примесей («масляный туман»).

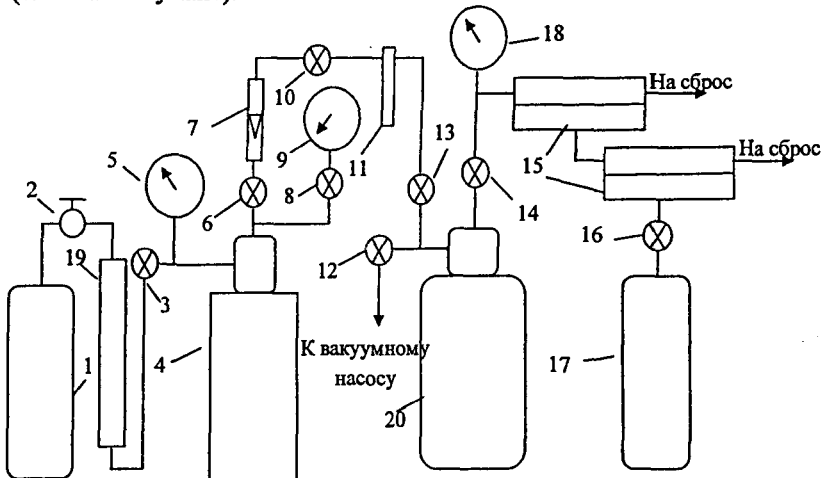


Рисунок 4 – Технологическая схема гибридной очистки оксида диазота:

1- баллон с техническим оксидом диазота; 2 – редуктор; 3 – вентиль тонкой регулировки; 5, 18 – моновакуумметр; 6, 8, 10, 12, 13, 14, 16 – вентили; 7 – ротаметр; 9 – вакуумметр; 15 – мембранный элемент; 17 – приемный накопитель; 19 – адсорбер; 20 – перегонный куб.

Условия проведения процесса очистки оксида диазота от воды на стадии низкотемпературной фильтрации являются следующими: температура 193 К, давление $0,5 \cdot 10^5$ Па и скорость подачи газа 0,01 – 0,03 м/с. После криофильтра оксид диазота поступает в перегонный куб, в котором после накопления достаточного количества оксида диазота происходит предварительная очистка от примесей постоянных газов (кислорода и азота) при следующих параметрах: давление $3,5 \cdot 10^5$ Па, температура 209 К. Затем происходит отогрев оксида диазота до комнатной температуры, далее оксид диазота при давлении насыщенных паров поступает в мембранный модуль,

где происходит окончательное отделение от оксида азота примесей кислорода и азота. В результате, данная схема глубокой очистки позволяет получать оксид азота высокой чистоты. Содержание примесей в полученном оксиде азоте: вода – 0,5 ppm; CO₂ – 0,3 ppm; O₂ – 0,7 ppm; N₂ – 1,5 ppm; CO < 0,2 ppm.

Выводы:

1. Экспериментально определены эффективные коэффициенты разделения для смесей оксид азота – кислород и оксид азота – азот при повышенном давлении. Определено влияние параметров процесса дистилляции на эффективность глубокой очистки оксида азота. Показано, что наибольшая эффективность достигается при пониженном давлении (менее $5 \cdot 10^5$ Па.). Рассчитаны коэффициенты активности системы оксид азота – примесь на основании теории Гильдебранта и обобщенной теории свободного объема, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

2. Экспериментально определены значения проницаемости для оксида азота, кислорода, азота, гелия, аргона через композиционную мембрану на основе полидиметилсилоксана «Лестосил». Установлено, что оксид азота имеет проницаемость на порядок выше по сравнению с другими газами (азот, кислород, гелий, аргон). Идеальные коэффициенты для систем оксид азота – азот и оксид азота – кислород составляют 10 и 5, соответственно.

3. Определено влияние давления на проницаемость исследуемых газов, а также зависимость проницаемости оксида азота от времени работы мембраны. Установлено, что значение проницаемости не изменяется со временем и не зависит от давления. Проведен расчет и экспериментально получены данные по эффективности разделения системы оксид азота – примесь на однокомпрессорном многоступенчатом мембранном аппарате.

4. Экспериментально определены значения эффективности криофильтрации оксида азота при различных условиях проведения процесса. Определены условия наиболее эффективного проведения процесса очистки оксида азота от воды методом низкотемпературной фильтрации: температура 193 К, давление $0,5 \cdot 10^5$ Па и скорость подачи газа 0,01 – 0,03 м/с. Концентрация примеси воды в очищенном этим методом оксиде азота не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ % об.

5. Разработана гибридная технология получения высокочистого оксида азота, включающая низкотемпературную фильтрацию, перегонку, а также мембранное газоразделение. Получен оксид азота высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,999 % об.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Смирнов К.Ю. Глубокая очистка N_2O методом мембранного газоразделения // Неорганические материалы. 2009. т. 45. №11, С. 1349-1352.
2. Воротынцев В.М., Воротынцев И.В. Смирнов К.Ю. Глубокая очистка оксида диазота дистилляционным методом // Теоретические основы химической технологии. 2010, том 44, № 3, с. 265-269
3. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.V., Vorotyntsev I.V. Smirnov K.Y. Germane high purification by membrane gas separation // Desalination. 2006. Vol. 200. № 1 – 3. P. 232-233
4. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Vorotyntsev I.V., Smirnov K.Y., Shablikin D.N., Gamajunova T.V. Intensification of separation effects of nanoporous polymeric membranes in the gas separation processes // Review of faculty of engineering. 2008. P. 112-118
5. Воротынцев И.В., Смирнов К.Ю. Проницаемость закиси азота через полимерные газоразделительные мембраны // Тезисы докладов V Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». НГТУ. Нижний Новгород. 19 мая 2006 года. С. 243.
6. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В. Смирнов К.Ю. Применение метода мембранного газоразделения для глубокой очистки закиси азота // Тезисы Всероссийской научной конференции «Мембраны – 2007». Москва. 1 – 4 октября 2007 г. С. 217
7. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Vorotyntsev I.V., Smirnov K.Y., Shablikin D.N., Gamajunova T.V. Intensification of separation effects of nanoporous polymeric membranes in the gas separation processes // Book of abstract of Permea 2007. Membrane science and technology conference of Visegrad countries. Siofok. Hungry. 2-6 of September 2007. P. 106
8. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Смирнов К. Ю., Шаблыкин Д.В. Интенсификация разделительных эффектов нанопористых полимерных мембран в процессах газоразделения // Тезисы докладов Международной научной конференции «Мембранные и сорбционные процессы и технологии». Украина. Киев. 5 – 7 марта 2007 г. С. 91
9. Воротынцев И.В., Смирнов К.Ю. Определение реального коэффициента разделения для системы закись азота – примесь методом релеевской дистилляции // Тезисы докладов VI Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». НГТУ. Нижний Новгород. апрель 2006 года. С. 219-220
10. Смирнов К.Ю. Глубокая очистка закиси азота дистилляционным методом // Тезисы докладов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2008». Москва. 7 – 11 апреля 2008 г. С. 57.
11. Смирнов К.Ю. Физико-химические основы мембранного газоразделения для глубокой очистки закиси азота // Тезисы докладов XIII конференция «Нижегородская сессия молодых ученых (физика, химия, медицина, биология) 14-18 апреля 2008 г. С. 79.

20

12. Воротынцев И.В., Смирнов К.Ю. Глубокая очистка закиси азота от постоянных газов на мембранном модуле с питающим резервуаром // Тезисы докладов VII Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». НГТУ. Нижний Новгород. 16 мая 2008 года. С. 380

13. Воротынцев В.М., Мочалов Г.М., Суворов С.С., Смирнов К.Ю. Газохроматографический анализ высокочистого оксида диазота // Тезисы докладов симпозиума «Новые высокочистые материалы» Н. Новгород, 1-2 декабря 2008. С. 124.

14. Смирнов К.Ю. Глубокая очистка оксида диазота от постоянных газов дистилляционным методом // Тезисы докладов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2009». Москва. 4 апреля 2009 г. С. 59.

Подписано в печать 03.11.10. Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 677.

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева.
Типография НГТУ. 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.