

УДК 66.074.4

Хлорсиланы как растворители–абсорбенты при регенерации HCl из парогазовых смесей

Л. А. БОРИСОВА, М. Ф. РЕЗНИЧЕНКО, П. П. СЕМЯННИКОВ, А. М. ОРЛОВ, С. В. СЫСОЕВ, В. А. ТИТОВ

*Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)*

E-mail: phys@che.nsk.su

(Поступила 23.03.2001)

Аннотация

Изучена растворимость HCl в SiCl₄, SiHCl₃ и их смеси с молярной долей SiCl₄ 20 % в интервале температуры 203–293 К и P_{HCl} 0.2–1.8 атм с целью выявления возможности разделения остаточных парогазовых смесей (H₂ + HCl) абсорбцией в хлорсиланах. Рассчитаны константы Генри ($K = f(T)$) и доверительные интервалы их использования. Определена теплота растворения HCl в SiCl₄, SiHCl₃ и их смеси.

ВВЕДЕНИЕ

В производственных процессах, протекающих с образованием остаточных парогазовых смесей (ПГС), содержащих токсичный хлористый водород (HCl), возникает необходимость его утилизации либо регенерации. Обычно при утилизации используется абсорбция HCl в воде [1], что предполагает вывод HCl из рабочего цикла из-за трудности разделения смеси HCl + H₂O и необходимости осушки. Растворители–абсорбенты на основе соединений типа силосанов (Si₂OCl₆, Si₃O₂Cl₈), предложенные в [2], также не нашли практического применения из-за неэкономичности и сложности регенерации HCl.

В [3] предлагается использовать в качестве абсорбента HCl четыреххлористый кремний (SiCl₄), что предполагает и возможность регенерации десорбцией. Однако отсутствие в литературе каких-либо сведений о растворимости HCl в SiCl₄ и других соединениях – хлорсиланах (ХС) (в частности, в SiHCl₃) ограничивает практическое использование этого способа. Исследование растворимости HCl в SiCl₄, SiHCl₃ и их смеси с молярной долей

SiCl₄ 20 % было предпринято нами с целью выяснения возможности использования ХС в качестве абсорбентов – поглотителей HCl – для разделения ПГС (HCl + H₂), а также установления термодинамической модели, удовлетворительно описывающей закономерности изменения растворимости HCl в ХС в зависимости от температуры, парциального давления P_{HCl} и природы растворителя.

Выбор в качестве ПГС смесей водорода и хлористого водорода обусловлен образованием и необходимостью их разделения в ряде производств. Последующая регенерация HCl позволит вернуть в рабочий цикл H₂ и HCl и решить проблемы снижения количества вредных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выборе методики и создании установки для исследования равновесий жидкость–пар в системах ХС–HCl были предусмотрены возможности совмещения работы при низких температурах (до 203 К) как при повышенных давлениях, так и в вакууме, а так-

же отбор жидкой и газовой фаз на анализ. При этом учитывались агрессивность HCl и гидролизуемость ХС. Все опыты по насыщению ХС газом проводились при постоянных значениях $P_{\text{ПГС}}$, P_{HCl} и T .

Метод потока, используемый в работе, позволяет достичь квазиравновесного состояния при пропускании потока газа в режиме барботажа за сравнительно короткий срок и после отбора пробы жидкой фазы определить молярную долю HCl в растворе (x) при известных заданных P_{HCl} и T .

Ввод потока газа в реактор со скоростью 3–15 л/ч осуществлялся через трубку с насадкой в виде тороида с отверстиями, расположенную на дне реактора. Общий объем реактора – 140 см³, объем, занимаемый жидкостью, » 60 см³, объем пробы для анализа жидкости – 0.25 см³, газа – 2.5 см³.

Время установления квазиравновесного состояния t при растворении газообразного HCl в ХС было определено по зависимости $x = f(t)$ с использованием времени выхода величины x на плато насыщения ($x^{\text{нас}}$) и составляло » 2 ч.

В рабочей схеме установки (рис. 1), все узлы которой изготовлены из нержавеющей стали, из источника газа 1 с известным соотношением парциальных давлений P_{H_2} и P_{HCl} смесь этих газов поступает через задающий редуктор 2 и натекатель 3 в систему, где давление $P_{\text{ПГС}}$ дополнительно контролируется измерительным комплексом

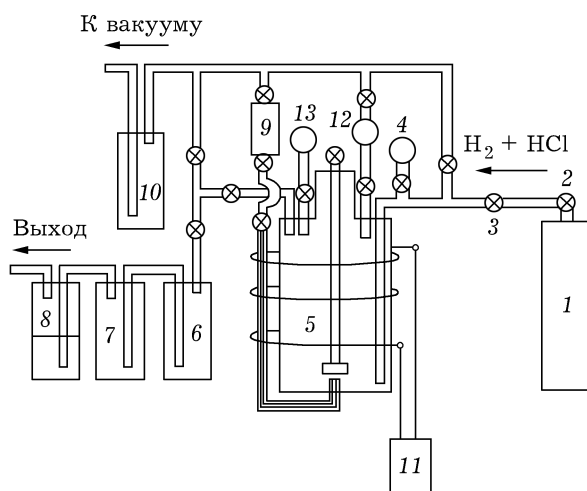


Рис. 1. Схема установки для изучения равновесий хлорсиланы – HCl. Пояснения см. в тексте.

ИКД6ТДф-10 4. После прохождения через жидкую фазу ХС в реакторе 5 газовый поток вымораживается в ловушке с жидким азотом 6, а оставшийся водород со следами невымороженного HCl после прохождения форбаллона 7 и поглотителя HCl 8 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CaO}$ с молярной долей 10–12 %) выбрасывается в воздух.

Проба жидкой фазы через капилляр-пробоотборник подается в газгольдер 9 и анализируется масс-спектральным методом. Погрешность определения молярной доли HCl в смеси ХС + HCl не превышала $\pm 10\%$. Кроме того, в установку входят ловушка с жидким азотом 10, система регулирования температуры 11, пробоотбор газа 12, маностат для измерения давления в реакторе 13.

Термостатирование низких температур (до 208 К) осуществлялось системой регулирования 11 с медьконстантановой термопарой-задатчиком, терморегулятором типа ПИТ-3 в режиме пропорциональности и компенсирующим устройством – аналоговым задатчиком температуры ЭТА-3 (см. рис. 1). Реактор, покрытый теплоизоляционным слоем, помещался в сосуд Дьюара с жидким азотом. На поверхности реактора, кроме задающей, на первом и пятом сантиметре снизу крепились две контрольные медьконстантановые термопары. Погрешность поддержания заданной температуры не превышала ± 1 К, градиент температуры по высоте жидкой зоны – 0.5 К/см.

По данным газохроматографического анализа, используемые в качестве растворителей хлорсиланы имели следующий состав: SiCl_4 – 99.0 % основного вещества + 1 % смеси силоксанов; SiHCl_3 – 98 % основного вещества + 2 % дихлорсилана; квалификация HCl – спектрально чистый.

В табл. 1, 2 и на рис. 2 приведены экспериментальные данные по определению молярной доли HCl в хлорсиланах:

$$x = n_{\text{HCl}} / (n_{\text{HCl}} + n_{\text{ХС}}) \quad (1)$$

в зависимости от парциального давления P_{HCl} в потоке газа при соответствующей температуре насыщения. Анализ данных показал, что растворы SiCl_4 – HCl и SiHCl_3 – HCl подчиняются закону Генри (см. рис. 2, а, б).

ТАБЛИЦА 1

Температурная зависимость растворимости HCl в SiCl₄ и константы Генри (K)

T, K	10 ³ /T, K	P _{HCl} , атм	Молярная доля HCl (x)	K, атм	lnK
293	3.413	0.20	0.016	12.5	2.53
		1.05	0.050	21.0	3.04
				Среднее: 16.75 ± 4.0	Среднее: 2.702
253	3.952	0.20	0.019	10.52	2.35
		0.44	0.040	11.10	2.41
		1.11	0.107	10.40	2.32
		1.30	0.120	10.83	2.38
		1.78	0.167	10.60	2.36
		Среднее: 10.69±0.40	Среднее: 2.36		
233	4.292	0.20	0.022	9.09	2.20
		0.44	0.049	8.98	2.20
		1.11	0.138	8.04	2.08
		1.30	0.155	8.39	2.13
		1.78	0.206	8.63	2.15
		Среднее: 8.63 ± 0.50	Среднее: 2.15		
213	4.695	0.20	0.025	8.00	2.08
		0.44	0.063	6.98	1.94
		1.11	0.174	6.38	1.85
		1.30	0.180	7.22	1.98
		1.78	0.242	7.34	1.99
		Среднее: 7.18 ± 0.80	Среднее: 1.97		

ТАБЛИЦА 2

Температурная зависимость растворимости HCl в SiHCl₃ и константы Генри (K)

T, K	10 ³ /T, K	P _{HCl} , атм	Молярная доля HCl (x)	K, атм	lnK
293	3.413	0.20	0.015	13.33	2.59
		0.67	0.040	16.67	2.81
				Среднее: 15.00±1.7	Среднее: 2.70
253	3.952	0.20	0.030	6.66	1.9
		0.44	0.054	8.15	2.10
		1.11	0.137	8.11	2.09
		1.20	0.160	7.50	2.10
		1.78	0.187	9.42	2.24
		Среднее: 7.97±1.2	Среднее: 2.085		
223	4.484	0.20	0.034	5.88	1.77
		0.44	0.067	6.57	1.88
		1.11	0.173	6.42	1.86
		1.30	0.200	6.50	1.87
		1.78	0.237	7.50	2.02
		Среднее: 6.58 ± 0.65	Среднее: 1.88		
203	4.926	0.20	0.05	4.00	1.39
		0.38	0.085	4.47	1.50
		0.96	0.23	4.18	1.43
		1.30	0.28	4.64	1.53
		1.54	0.32	4.81	1.57
		Среднее: 4.42±0.4	Среднее: 1.48		

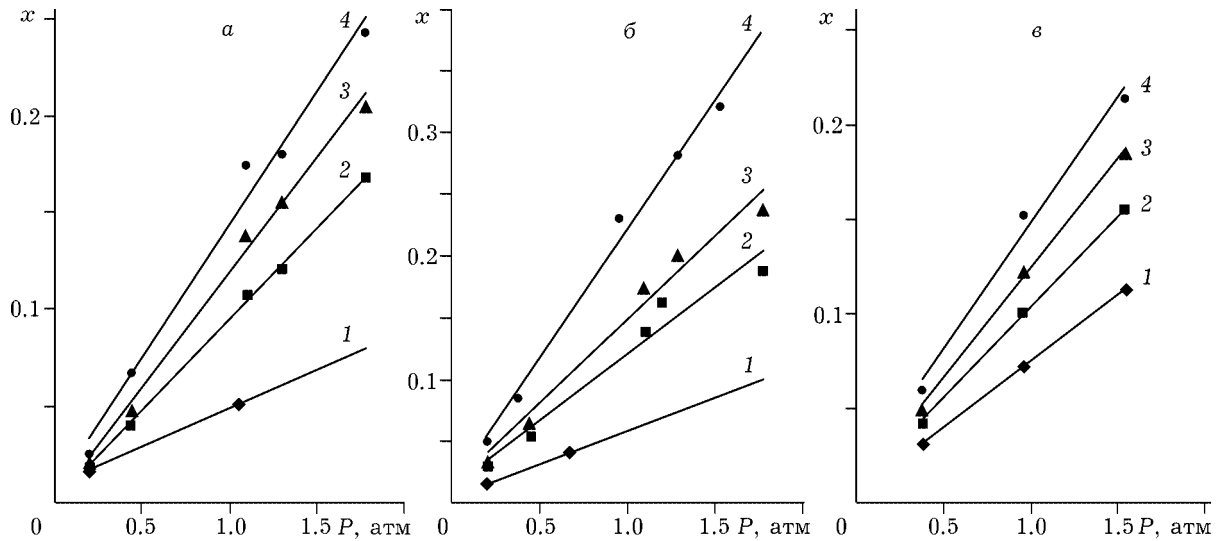


Рис. 2. Зависимость молярной доли HCl (x) в хлорсиланах от парциального давления HCl: а - SiCl_4 , б - SiHCl_3 , в - $\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4$. Температура, К: а - 293 (1), 253 (2), 233 (3), 213 (4); б, в - 293 (1), 253 (2), 223 (3), 203 (4).

Система $\text{SiHCl}_3 - \text{SiCl}_4$, по данным [4, 5], близка к идеальной, что позволяет рассматривать разрез тройной системы $\text{SiHCl}_3 - \text{SiCl}_4$ (молярная доля 20 %) - HCl как квазибинарную систему.

Наши данные (табл. 3, см. также рис. 2, в) показывают, что растворы смеси $\text{SiHCl}_3 - \text{SiCl}_4$ также подчиняются закону Генри.

На основе полученных значений $x = f(T)_{P=\text{const}}$ были рассчитаны константы Генри $K = f(T)$ (см. табл. 1-3) по уравнению

$$K = P_{\text{HCl}}/x \quad (2)$$

Аппроксимированные уравнения зависимости $\ln K = f(T)$, а также значения энтропии и энтальпии, характеризующие процесс

ТАБЛИЦА 3

Температурная зависимость константы Генри (K) и растворимости HCl в смеси $\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4$

T , К	$10^3/T$, К	P_{HCl} , атм	Молярная доля HCl (x)	K , атм	$\ln K$
293	3.413	0.38	0.031	12.25	2.51
		0.96	0.072	13.33	2.59
		1.54	0.112	13.75	2.62
				Среднее: 13.11±0.84	Среднее: 2.57
253	3.952	0.38	0.042	9.05	2.20
		0.96	0.100	9.60	2.26
		1.54	0.155	9.93	2.30
		Среднее: 9.52±0.41	Среднее: 2.25		
223	4.484	0.38	0.050	7.60	2.03
		0.96	0.123	7.80	2.05
		1.54	0.186	8.28	2.11
		Среднее: 7.89±0.30	Среднее: 2.07		
203	4.926	0.38	0.060	6.33	1.85
		0.96	0.152	6.32	1.84
		1.54	0.215	7.16	1.97
		Среднее: 6.60±0.56	Среднее: 1.89		

ТАБЛИЦА 4

Аппроксимация зависимости $\ln K = f(T) \pm s$ и рассчитанные значения энтропии и энтальпии перехода HCl из растворов ХС в газовую фазу (DS_i° и $D\bar{I}_i^\circ$) и теплоты растворения HCl ($D\bar{I}_\delta^\circ$) в ХС (погрешности приведены для 95 % интервала надежности)

Растворитель	$\ln K = f(T) \pm sk_i$ и s^2	DS_i° Дж/ (моль ×К)	DH_i° кДж/ (моль ×К)	$-DH_p^\circ$ кДж/ (моль ×К)
SiCl ₄	$5.125-686.5/T \pm sk_1$, где $s^2 = 0.839-69.38/T + 8760/T^2$	42.6 ± 3.1	5.7 ± 0.7	10.6 ± 3.1
SiHCl ₃	$5.368-799.6/T \pm sk_2$, где $s^2 = 0.0932-46.82/T + 5973/T^2$	44.6 ± 2.5	6.6 ± 0.6	9.7 ± 0.6
SiHCl ₃ + SiCl ₄	$4.141-464.5/T \pm sk_3$, где $s^2 = 0.0169-8.49/T + 1090/T^2$	34 ± 11	3.9 ± 0.2	12.5 ± 0.2

Примечание. k_i – коэффициент Стьюдента: $k_1 = \pm 2.116$, $k_2 = \pm 2.116$, $k_3 = \pm 2.768$.

перехода HCl из растворов ХС в газовую фазу (DS_i° и DH_i°), приведены в табл. 4. Теплоту растворения HCl в растворе ХС можно представить как разность двух величин – теплоты перехода HCl из раствора хлорсилана в газовую фазу и теплоты испарения чистого HCl:

$$DH_p^\circ = DH_n^\circ - DH_i^\circ \quad (3)$$

Используя значение DH_i° (16.32 ± 0.04) кДж/моль, определенное нами из аппроксимированной температурной зависимости давления насыщенного пара HCl на основе данных [6] ($\ln P_{HCl}(P, \text{атм}) = 10.470 - 1971.7/T$), по уравнению (3) мы рассчитали теплоту растворения HCl в ХС (см. табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной результат проведенной работы – получение экспериментальных данных по растворимости HCl в ХС (SiCl₄, SiHCl₃, SiHCl₃ + SiCl₄) в зависимости от температуры насыщения и парциального давления HCl в газовой смеси (H₂ + HCl), достаточных для выбора модели, позволяющей прогнозировать эти зависимости для более широкого интервала исходных параметров T и P_{HCl} . Анализ полученных данных показал, что все изученные растворы систем ХС – HCl подчи-

няются закону Генри. Были рассчитаны константы Генри $K = f(T)$ для разных P_{HCl} , а также доверительный интервал при их использовании.

Не менее важны для использования в расчетах полученные на основе экспериментальных данных значения теплоты растворения HCl в SiCl₄, SiHCl₃ и их смесях. Сравнение этих значений показывает, что при использовании в качестве растворителя SiCl₄ или смеси SiHCl₃ + SiCl₄ выделяется большее количество тепла, нежели при использовании SiHCl₃. Необходимость компенсации этого тепла несколько повышает стоимость абсорбционного процесса разделения смеси газов H₂ + HCl из SiCl₄ и смесей ХС. Оптимальным условием для разделения смесей H₂ + HCl при использовании в качестве абсорбента SiHCl₃ является понижение температуры абсорбции при повышении P_{HCl} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования определена растворимость HCl в SiCl₄, SiHCl₃ и их смесях в широком интервале температуры (293–203 К) и давления (0.2–1.8 атм) и получены исходные данные, необходимые для расчета процессов низкотемпературной конденсации парогазовых смесей хлорсила-

нов, хлористого водорода и водорода. Растворимость HCl растет при понижении температуры и повышении P_{HCl} . Она максимальна в SiHCl_3 (молярная доля $> 30\%$ при $T = 203\text{ K}$ и $P_{\text{HCl}} = 1.8\text{ атм}$) и минимальна в SiCl_4 . При использовании в качестве растворителя для разделения ПГС ($\text{H}_2 + \text{HCl}$) смеси ($\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4$ (молярная доля 20%) эффективность разделения снижается за счет уменьшения растворимости HCl .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 И. В. Гранков, Л. С. Иванов, В. Д. Шепель, Регенерация водорода в производстве полупроводникового кремния, ЦНИИЭ и ИЦМ, Москва, 1988, вып.1.
- 2 Pat. 3490203 Germany, 1970.
- 3 Pat. 4454104 USA, 1984.
- 4 В. Н. Черняев, Л. А. Нисельсон, *Изв. вузов. Цв. металлургия*, 2 (1960) 135.
- 5 В. М. Воротынецев, В. В. Балабанов, Д. А. Шамраков, А. Г. Петрик, *ЖТХ*, 10 (1986) 2369.
- 6 Т. Н. Якименко, Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов, Химия, Москва, 1974.