

УДК 66.071.6+54.058

**ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАФТОРИДА УГЛЕРОДА
МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ**© 2010 г. **В.М. Воротынцева, П.Н. Дроздов, И.В. Воротынцева, А.Е. Аникин**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

vlad@vorotyn.nnov.ru

Поступила в редакцию 03.09.2010

Изучен процесс глубокой очистки тетрафторида углерода методом мембранного газоразделения на плоских мембранах. В качестве мембран использованы мембраны на основе сополимера полидиметилсилоксана и полидифенилсилоксана, а также на основе поли[1-(триметилсилил)-1-пропина]. Измерены проницаемости индивидуальных газов: CF_4 , CHF_3 , CF_3Cl , CF_2ClH , CF_2Cl_2 , CF_2ClBr , $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$, HF , SF_6 , C_2H_4 , He , Ar , N_2 , CO_2 и H_2O и их смесей. Рассчитаны величины идеальной и реальной селективности. Объяснено различие этих величин.

Ключевые слова: тетрафторид углерода, мембрана, газоразделение, полидиметилсилоксан, поли[1-(триметилсилил)-1-пропин], глубокая очистка.

Введение

Метод разделения газов с помощью непористых полимерных мембран является сравнительно новым способом разделения и очистки газов [1–3]. К достоинствам метода относится непрерывность процесса, его низкая энерго- и материалоемкость, относительная простота применяемых массообменных аппаратов. Процессы разделения и очистки проводятся при комнатной температуре без фазовых превращений, не создают вредных выбросов и не требуют реагентов. По сравнению с традиционными методами глубокой очистки газов, мембранный метод может оказаться более экономичным и эффективным для очистки ряда веществ. Так, по сравнению с адсорбцией и химическими методами очистки, мембранный метод является непрерывным и не требует применения каких-либо абсорбентов или реагентов с последующей их регенерацией или утилизацией. По сравнению с методом низкотемпературной ректификации, мембранное разделение проводится при комнатной температуре и без фазовых превращений. Вследствие этого перспективно применение метода мембранного газоразделения для глубокой очистки газов с низкими температурами кипения, а также взрывопожароопасных и токсичных веществ, которые создают потенциально опасные жидкофазные объемы веществ.

Цель настоящей работы – исследование возможностей метода мембранного газоразделения для глубокой очистки тетрафторида углерода, используемого для сухого (плазменного) трав-

ления в технологии сверхбольших интегральных схем (СБИС), а также в процессе выделения CF_4 из реакционных газов, выходящих из реактора плазменного травления с целью его повторного использования [4–6]. Важным практическим применением метода мембранного газоразделения является выделение CF_4 и других фтороуглеродов из реакционных газов, образующихся при использовании электролизного метода получения алюминия [7].

Температура кипения CF_4 составляет минус 128°C , поэтому существующие дистилляционные методы характеризуются высокими энергетическими и материальными затратами. В связи с этим, разработка менее энергоемких мембранных способов глубокой очистки тетрафторида углерода является перспективной задачей.

Экспериментальная часть

Известно, что более эффективным режимом глубокой очистки газов от примесей с помощью мембранного метода является очистка от легкопроникающих примесей. Поэтому более перспективно применение мембран, в которых CF_4 обладает меньшей проницаемостью, чем примесные компоненты. К таким мембранам можно отнести мембраны из поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП) (производства Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва) и композиционные мембраны на основе лестничного сополимера полидиметилсилоксана и полидифенилсилоксана типа «Лестосил» (производства ЗАО НТЦ «Влади-

пор», г. Владимир). Для исследований были использованы сплошные полимерные пленки из ПТМСР толщиной 40 мкм, а также мембраны типа «Лестосил» с толщиной диффузионного слоя около 5 мкм. Рабочий диаметр мембраны составлял 35 мм.

В зависимости от метода синтеза тетрафторида углерода, а также технологии плазменного травления, в нем содержатся различные виды примесей. В работе изучали проницаемость ряда фреонов, азота, кислорода, диоксида углерода, этилена и паров воды. Определение транспортных свойств полимеров проводили манометрическим методом при постоянном объеме. Достоинством метода является простота аппаратного оформления, малое время определения и достаточно высокая степень точности по отношению к сухим и влажным газам. К недостаткам можно отнести наличие перепада давления, вызывающего деформацию пленки и изменение ее свойств при проведении испытаний в случае использования больших значений давления в полости высокого давления мембранного модуля. Однако в реальных условиях реализации процесса для уменьшения деформации используются подложки и создаются условия, близкие к условиям работы модуля при проведении процесса разделения. В этом случае появляется возможность определить транспортные характеристики мембраны в случае разделения газов в реальных условиях.

Предварительно перед проведением опытов мембрану продували инертным газом для удаления следов растворителя и откачивали под вакуумом. Откачивание под вакуумом также проводили и перед очередным экспериментальным определением проницаемости мембраны для данного газа, а также при смене исследуемого газа.

Измерение проницаемости газовых компонентов проводили при следующих условиях: давление над мембраной в полости высокого давления – 110 кПа, под мембраной в полости низкого давления – 3 кПа, температура – $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Предварительно перед проведением эксперимента проверяли отсутствие дефектов в мембране и правильность сборки мембранного модуля. Для этого определяли проницаемость и селективность мембраны для таких газов, как CO_2 , Ar, N_2 , O_2 , и проводили сравнение с известными, приведенными в литературе значениями проницаемости и селективности. Образец мембраны («Лестосил») считался подходящим для проведения измерений в том случае, когда отличие указанных величин от литера-

турных данных не превышало 3–5%. Поскольку структура ПТМСР является пористой, перед входом в мембранную ячейку устанавливали фильтровальный элемент с тканью Петрянова для предотвращения закупоривания пор мембраны взвешенными частицами, находящимися в исследуемой газовой смеси.

Максимальная относительная ошибка при определении проницаемости газов в параллельных (5–7) экспериментах не превышала 5%, а при определении коэффициента проницаемости – 15%. Ошибку в значение коэффициента проницаемости вносит измерение толщины мембраны.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные значения коэффициента проницаемости исследуемых газов (в порядке увеличения критической температуры) через ПТМСР приведены в табл. 1. Видно, что значения коэффициента проницаемости для исследуемых газов, в пределах рассматриваемых групп, в основном увеличиваются с ростом критической температуры, следовательно в первую очередь вклад в величину проницаемости вносит параметр растворимости.

Наибольшее значение коэффициента проницаемости через ПТМСР пленку имеют пары воды.

Из представленных данных следует, что значения коэффициентов проницаемости газовых компонентов через ПТМСР существенно превышают соответствующие величины для других полимерных мембранных материалов. Так, проницаемость полидиметилсилоксана (одного из наиболее проницаемых полимеров [1]) меньше чем ПТМСР в 5–10 раз.

Более селективной является мембрана на основе полидиметилсилоксана типа «Лестосил». Данные по проницаемости мембраны типа «Лестосил» приведены в табл. 2. Мембрана типа «Лестосил» является композиционной, с тонким сплошным (диффузионным) слоем на пористом дренаже – фильтре. Толщину сплошного слоя определить затруднительно. Поэтому, в отличие от табл. 1, здесь приведены данные, которые характеризуют не полимер, а характеризуют мембрану, изготовленную из этого полимера.

Для предотвращения повреждения мембраны при измерении проницаемости HF была использована его газовая смесь с CF_4 . Искомая величина была определена с помощью коэффициента разделения (селективности) для смеси HF– CF_4 .

Таблица 1

Экспериментальные значения коэффициента проницаемости газов через ПТМСП,
($P \cdot 10^5$, см³(н.у.)·см/ (см² с атм.))

Газ	He	N ₂	Ar	CF ₄	CHF ₃	CF ₃ Cl	SF ₆	CF ₂ Cl ₂	CF ₂ ClBr	C ₂ H ₄	H ₂ O (пар)
$P \cdot 10^5$	7.2	6.8	9.6	4.8	15.2	7.2	5.2	12	17.9	60	960
$t_{кр}$, °C	-267	-147	-122	-46	26	29	46	112	154	10	374

Таблица 2

Экспериментальные значения проницаемости газов через мембрану типа «Лестосил»,
($Q \cdot 10^2$, см³(н.у.) / (см² с атм.))

Газ	O ₂	N ₂	CO ₂	CF ₄	HF	CHF ₃	CF ₃ Cl	CF ₂ ClH	CF ₂ Cl ₂	CClF ₂ -CF ₃	H ₂ O (пар)
$Q \cdot 10^2$	0.8	0.4	4.0	0.2	0.2	1.42	0.94	2.94	4.20	0.92	24

Таблица 3

Значения идеального коэффициента разделения (селективности)

Газ	α (газ/CF ₄)	Газ	α (газ/CF ₄)
CF ₄	1	R 13 (CF ₃ Cl)	4.7
CO ₂	20	R 22 (CF ₂ ClH)	14.7
N ₂	2.0	R 23 (CHF ₃)	7.1
O ₂	4.0	R115(CClF ₂ -F ₃)	4.6
R 12 (CCl ₂ F ₂)	21	H ₂ O	120
HF*	1		

* Приведен реальный коэффициент разделения, а не идеальный.

На основании полученных значений рассчитано значение идеального коэффициента разделения (идеальная селективность) α относительно CF₄: $\alpha = Q_i/Q(\text{CF}_4)$, где Q_i и $Q(\text{CF}_4)$ – значения проницаемости компонентов, входящих в газовую смесь.

Результаты расчета идеального коэффициента разделения α для смеси газ – CF₄ приведены в табл. 3.

Заключение

Высококипящие примеси, такие как фреон-23, CO₂ и H₂O, имеют значения коэффициента разделения больше 6 и будут хорошо удаляться мембранным методом. Для очистки CF₄ от азота необходимо использовать мембранный модуль радиального типа, в котором происходит умножение α и разделительный эффект усиливается, например для случая, когда $\alpha = 2$, разделительный эффект выше в 8–10 раз [8–10]. Лимитирующей примесью для глубокой очистки CF₄ является фреон-13.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (государственный контракт № П2265).

Список литературы

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир., 1999. 513 с.
2. Воротынцев В.М., Перевозчиков В.А., Скупов В.Д. Базовые технологии микро- и нанозлектроники. Нижний Новгород: НГТУ, 2006. 358 с.
3. Волков В.В., Мчедлишвили Б.В., Ролдугин В.И., Ивановичев С.С., Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11-12. С. 67-99
4. Патент США № 6,27,173. Способ очистки сбросных газов при производстве полупроводниковых приборов / Takayuki S. and etc.; опубл. 21.08.2001.
5. Патент США № 5,958,138. Установка для извлечения газов / Shinji T., Shigeyoshi N.; опубл. 28.09.1999.
6. Lin J., Lam Y.L., Chan Y.C., Zhou Y., Yao J. // Fiber and Integr. Opt. 1999. V. 18. № 2. P. 63-67.
7. Патент США № 5,968,334. Процесс извлечения CF₄ и C₂F₆ из отходящих газов электролизера при получении алюминия / Li Y.-E.; опубл. 19.10.1999.
8. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Балабанов С.С. // Теорет. осн. хим. технологии. 2008. Т. 42. № 4. С. 413-418.
9. Воротынцев В.М., Кириллов Ю.П., Дроздов П.Н. // Теорет. осн. хим. технологии. 2005. Т. 39. № 4. С. 420–425.
10. Патент РФ № 2322284. Способ разделения и/или очистки газовых смесей / Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Муравьев Д.В.; опубл. 20.04.2008.

DEEP PURIFICATION OF CARBON TETRAFLUORIDE BY MEMBRANE GAS SEPARATION

V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, I.V. Vorotyntsev, A.E. Anikin

The process of carbon tetrafluoride deep purification by flat sheet gas separation membranes has been studied. The membranes used were made from copolymers of polydimethylsiloxane and polydiphenylsiloxane, and from poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]. The values of permeability have been measured for the following gases and their mixtures: CF₄, CHF₃, CF₃Cl, CF₂ClH, CF₂Cl₂, CF₂ClBr, C₂F₅Cl, HF, SF₆, C₂H₄, He, Ar, N₂, CO₂, H₂O. The values of ideal and real selectivities have been calculated.

Keywords: carbon tetrafluoride, membrane, gas separation, polydimethylsiloxane, poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], deep purification.