

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 369

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.09.74 (P. 174158)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP

C01b 33/08

Int. Cl.².

C01B 33/08

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
PRL

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Montewski, Lidia Burczyk, Marian Cieślik,
Józef Kopytko, Wiesława Górkowa, Stanisław Ludwiczak,
Teresa Zychowa

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób rozkładu związków chlorowych krzemu, stanowiących produkty uboczne pochodzące z procesu wytwarzania krzemu polikrystalicznego

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozkładu związków chlorowych krzemu stanowiących produkty uboczne pochodzące z procesu wytwarzania krzemu polikrystalicznego, otrzymanego przez redukcję trójklorosiłanu wodorem, na drodze hydrolizy chlorosilanów wodą, z wyeliminowaniem ścieków.

W procesie wytwarzania krzemu polikrystalicznego na drodze redukcji chlorosilanów wodorem powstaje na 1 tonę czystego produktu około 8–9 ton produktów ubocznych zawierających między innymi związki boru, fosforu i pozostałych pierwiastków grupy III i V układu okresowego oraz pochodne krzemu w postaci związków z chlorowodorem. Opuszczający instalację technologiczną, zawierający około 90% wagowych chlorosilanów, strumień stanowi uciążliwy ściek o własnościach żrących, gryzących i agresywnych w stosunku do metali. Pod wpływem wody związki chlorowcopochodne rozkłada się egzotermicznie z wydzieleniem chlorowodoru.

Według dotychczas znanych sposobów chlorosilany stanowiące produkty uboczne w procesie wytwarzania polikrzemu rozkłada się za pomocą wody lub ługu sodowego.

Rozkład chlorosilanów wodą jest bardzo niedogodny ze względu na niekorzystne właściwości produktów rozkładu oraz silnie egzotermiczny przebieg reakcji. Ponadto wymaga stosowania dużego nadmiaru wody w stosunku wagowym około 10:1, do ilości chlorosilanów poddawanych rozkładowi. Produkty hydrolizy powstałe w wyniku reakcji chlorosilanów z wodą wydzielają się w postaci żelu kwasu krzemowego, zbrylającego się w duże konglomeraty, trudnego do oddzielenia na drodze mechanicznej przez filtrację, wirowanie lub dekantację. Trudności technologiczne związane z przeprowadzeniem tej operacji usiłowano rozwiązać różnymi metodami.

Na przykład w opisie patentowym RFN nr 1185593 podany jest sposób, w którym zapobiega się żelowaniu produktów rozkładu chlorosilanów za pomocą wody, przez dobór odpowiedniej konstrukcji urządzenia, w którym przeprowadza się rozkład. W procesie tym wymywanie prowadzi się przeciwnie do kierunku strumienia ścieku przez urządzenie posiadające szereg odpowiednio ukształtowanych przegród umożliwiających przeprowadzenie procesu wymywania w intensywnym ruchu wirowym, nie pozwalającym

na zbrylanie się krzemionki. Wydzielający się w procesie wodór odprowadzany jest z aparatu przez górne zamknięcie wodne, a woda myjąca zawierająca produkty hydrolizy, przechodzi do strefy mieszania a następnie do strefy reakcji wtórnej.

Proces rozkładu chlorosilanów przeprowadza się dotychczas również za pomocą roztworu ługu sodowego. Reakcja przebiega z wydzielaniem dużej ilości ciepła a wydzielające się niejednorodne osady SiO_2 ulegają zbrylaniu i trudne są do oddzielenia na drodze mechanicznej.

Celem wynalazku było wyeliminowanie dotychczasowych niedogodności występujących podczas rozkładu związków chlorowych krzemu, produktów ubocznych pochodzących z procesu wytwarzania krzemu polikrystalicznego, to jest do znalezienia takiego sposobu rozkładu związków chlorowych krzemu, w wyniku którego powstała krzemionka nie występowałaby w postaci uciążliwego żelu zapychającego aparaty a w formie łatwej do filtrowania, lub mycia.

Stwierdzono, że problem ten może być rozwiązany jeżeli do procesu rozkładu związków chlorowych krzemu wodą wprowadza się czynniki opóźniające gwałtowny rozkład tych związków wodą, w wyniku którego wyeliminuje się duże stężenie produktów hydrolizy powodujące żelowanie produktu. Zwolnienie szybkości reakcji to jest regulacja procesu hydrolizy, umożliwia prowadzenie reakcji w sposób kontrolowany, a opóźnienie reakcji rozkładu pozwala na otrzymanie krzemionki o innej postaci alotropowej to jest w postaci drobnoziarnistej, łatwej do oddzielenia na drodze mechanicznej, przez filtrację, wirowanie lub odmywanie.

Sposobem według wynalazku rozkład związków chlorowych krzemu głównie SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 i SiCl_4 , stanowiących produkty uboczne, powstałe w procesie wytwarzania krzemu polikrystalicznego, metodą redukcji tróchlorosilanu wodorem, prowadzi się w sposób kontrolowany, regulując szybkość procesu hydrolizy wodą, przez wprowadzenie do układu czynnika hamującego gwałtowny przebieg reakcji, a więc odbierającego nadmiar ciepła z procesu hydrolizy związków chlorowych krzemu, z wydzielaniem się krzemionki drobnokrystalicznej. W roli czynnika opóźniającego rozkład tych związków stosuje się rozpuszczalniki organiczne nie mieszające się z wodą, korzystnie etylobenzen, benzen, toluen, frakcje ksylenowe, olej parafinowy, olej Rissel biały, benzynę ciężką lub dwuetylobenzen.

Sposobem według wynalazku do rozpuszczalnika organicznego wprowadza się przy intensywnym mieszanii, wolno dozując w czasie, wodę oraz oddzielnym strumieniem przeznaczony do rozkładu roztwór związków chlorowych krzemu w tym samym rozpuszczalniku organicznym. Proces można prowadzić metodą periodyczną lub w sposób ciągły, stosując 1–6 części wagowych rozpuszczalnika organicznego na 1 część wagową wprowadzonej do układu w roli czynnika rozkładającego związki chlorowe krzemu wody. Natomiast w doprowadzanym do rozkładu roztworze związków chlorowych krzemu stosunek wagowy użytych rozpuszczalników organicznych, uwarunkowany jest własnościami fizyko-chemicznymi danego rozpuszczalnika i wynosi 1–11 części wagowych na 1 część wagową związków chlorowych krzemu.

Przestrzegając założony reżim technologiczny reakcja hydrolizy przebiega w środowisku dużej masy czynnika odbierającego ciepło reakcji hydrolizy, w fazie rozproszonej dzięki intensywnemu mieszanii. Regulując w czasie wielkość strumienia rozpuszczalnika organicznego odbierającego ciepło reakcji, wody jako czynnika powodującego rozkład związków chlorowych krzemu oraz wielkość strumienia związków przeznaczonych do rozkładu związków chlorowych krzemu w rozpuszczalniku organicznym, można dowolnie sterować reakcją i prowadzić proces rozkładu w sposób kontrolowany do odpowiedniej korzystnej postaci krzemionki.

W tych warunkach reakcja rozkładu związków chlorowych krzemu przebiega bardzo łagodnie w temperaturze 20–50°C, a wydzielająca się w środowisku kwaśnym, od powstającego w trakcie hydrolizy chlorowodoru, krzemionka posiada dogodną postać krystaliczną.

Po odpowiednim nagromadzeniu się krzemionki w reaktorze w procesie periodycznym, przerywa się doprowadzanie związków chlorowych krzemu i oddziela utworzoną krzemionkę przez filtrację, odwirowanie lub dekantację. Odciek składający się z rozpuszczalnika organicznego i roztworu kwasu solnego rozdziela się na dwie fazy: organiczną i wodną.

Oddzielony rozpuszczalnik organiczny zawraca się bezpośrednio bez oczyszczania do procesu rozkładu związków chlorowych krzemu, natomiast fazę wodną stanowiącą roztwór kwasu solnego o stężeniu powyżej 20% wagowych HCl, można zagospodarować jako kwas solny techniczny w zależności od potrzeb przemysłowych.

Odsączoną krzemionkę przemycza się wodą otrzymując odciek zawierający 10–17% wagowych HCl, który zawraca się do przemycania nowej porcji krzemionki, stężenie HCl w roztworach po II przemycaniu wynosi 6–10% wagowych, a po III przemycaniu 2–4% wagowych. Rozcieńczony roztwór HCl z ostatniego przemycania zawraca się do procesu rozkładu w roli czynnika uzupełniającego potrzebną ilość wody do rozkładu. Tak odzyskana krzemionka stanowi produkt, który może znaleźć dalsze zagospodarowanie w przemyśle.

Metoda według wynalazku pozwala na prawie całkowite wyeliminowanie toksycznych i agresywnych ścieków, powstających dotychczas z procesu rozkładu bezużytecznych związków chlorowych krzemu otrzymywanych w procesie wytwarzania krzemu polikrystalicznego.

Ekonomiczna strona takiego postępowania jest w pełni uzasadniona, gdyż ścieki te wynoszą w obecnie prowadzonych technologiach 5–10 ton na 1 tonę produktu polikrystalicznego krzemu. Ponadto rozwiązanie pozwala na znaczne uproszczenie węzła technologicznego, związanego rozkładem ścieków przez hydrolizę wodą, co daje duże oszczędności wody i ściśle wiąże się z ochroną środowiska, gdyż eliminuje odprowadzanie gryzących i trujących produktów rozkładu do kanału i rzek.

W procesie według wynalazku wyeliminowano ponadto powstawanie żelów krzemionki, zapychających aparaty, stanowiących bezużyteczny uciążliwy odpad, odzyskując ją w formie użytecznego produktu.

Przykład I. Do reaktora typu Simax o pojemności 1 l zaopatrzonego w termometr, mieszało i doprowadzenia reagentów, wprowadzono określoną ilość wody i wolno dozowano reagenty, to jest mieszaninę SiHCl_3 i SiCl_4 . Przy ilości wody 100 ml w reaktorze wprowadza się do rozkładu 10 ml SiCl_4 i 8 ml SiHCl_3 . Dalsze wprowadzanie reagentów jest niemożliwe ze względu na bardzo silny efekt egzotermiczny reakcji rozkładu i wytwarzanie się kluskowatych trudno sączalnych osadów krzemionki oraz wydzielanie się dużej ilości białych dymów.

Przy ilości wody w reaktorze 500 ml wprowadza się wkraplając 20 ml SiHCl_3 i 30 ml SiCl_4 . Wprowadzenie większej ilości jest niemożliwe. Otrzymany osad jest trudno sączalny, a efekt egzotermiczny reakcji bardzo znaczny, temperatura środowiska wzrosła w ciągu 4 minut wkraplania reagentów do około 80°C .

Przykład II. Próbę prowadzi się podobnie jak według przykładu I, stosując do hydrolizy 500 ml 4% roztworu NH_4OH dozując do reaktora 35 ml SiCl_4 i 20 ml SiHCl_3 . Efekt egzotermiczny reakcji jest bardzo znaczny, nastąpił wzrost temperatury środowiska do 82°C przy bardzo wolnym wkraplaniu amoniaku. W czasie rozkładu wydzielają się gęste białe dymy bardzo intensywne. Wydzielona krzemionka w postaci żelu zapycha reaktor.

Przykład III. Próbę prowadzi się podobnie jak w przykładzie I, stosując 250 ml 10% roztworu NaOH . Do reaktora wprowadza się 18 ml SiCl_4 i 10 ml SiHCl_3 , większej ilości chlorosilanów nie da się wprowadzić ze względu na zagęszczenie środowiska przez żel. Efekt egzotermiczny reakcji jest bardzo silny. Pod wpływem 2 kropli reagentów następuje wzrost temperatury do 40°C . W trakcie reakcji wydzielają się bardzo dużo białych dymów. Powstały osad jest bardzo trudno sączalny. Z przeprowadzonych prób wynika, że stosując do hydrolizy związków chlorowych krzemu, znane dotychczas czynniki, powstaje dużo ścieków a gwałtowna reakcja powoduje tworzenie się krzemionki w postaci żelów.

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładzie I, wprowadza się 100 g etylobenzenu. Następnie przy ciągłym intensywnym mieszanii wdozowano do reaktora w ciągu 20 minut 100 g H_2O oraz 60 g 50% roztworu SiCl_4 w etylobenzenu i 40 g 50% roztworu SiHCl_3 w etylobenzenu. Temperatura środowiska reakcji wzrosła do 50°C . Uzyskano 130 g mokrego osadu krystalicznego krzemionki dobrze sączalnego. W trakcie reakcji nie wydzielają się dymy, a efekt egzotermiczny reakcji jest łatwy do opanowania. Po odsączeniu krzemionki otrzymuje się 75 g etylobenzenu o $\text{LK} = 0,8$ i 25 g kwasu solnego o $\text{LK} = 554$. Próbę hydrolizy prowadzi się zachowując stosunek wagowy etylobenzenu do mieszaniny związków chlorowych krzemu 3:1 oraz stosunek wagowy etylobenzenu do wody 1:1.

Przykład V. Do reaktora opisanego w przykładzie I, wprowadza się 500 g etylobenzenu w ciągu 60 minut oraz 100 g H_2O , 60 g 50% roztworu SiCl_4 w etylobenzenu oraz 40 g 50% roztworu SiHCl_3 w etylobenzenu. Podczas hydrolizy temperatura środowiska wzrasta tylko do około 40°C . Mieszanie i sączenie w tym procesie przebiega bardzo dobrze i w wyniku reakcji nie zaobserwowano wydzielania się dymów. Po odsączeniu otrzymuje się 200 g mokrego osadu krzemionki, 394 g etylobenzenu o $\text{LK} = 0,95$ i 10 g 32% kwasu solnego.

W trakcie reakcji wydzielają się krystaliczny osad krzemionki. Krzemionkę przemywa się wodą do obojętnego odczynu, a wodę z ostatniego przemywania zwraca się do procesu hydrolizy.

Przykład VI. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 100 g etylobenzenu, 90 g roztworu SiHCl_3 o stężeniu 33% wagowych, 60 g roztworu SiCl_4 o stężeniu 33% wagowych w etylobenzenu oraz 140 g wody.

Próba ta oraz następne ma na celu określenie optymalnych warunków procesu rozkładu, to znaczy oznaczenie potrzebnej ilości wody dla całkowitego rozkładu danej ilości chlorosilanów. Wodę do środowiska dozuję się w czasie 45 minut, temperatura środowiska reakcji wzrasta do 43°C , a faza organiczna po zakończeniu próby wykazuje liczbę kwasową $\text{LK} = 0,002$.

Przykład VII. Próbę prowadzi się analogicznie jak w przykładzie VI, dozując w czasie 45 minut 100 g wody do środowiska, następuje taki sam przyrost temperatury jak w przykładzie VI, a liczba kwasowa fazy

organicznej wynosząca $LK = 0,005$ świadczy o fakcie, że ta ilość wody jest wystarczająca dla przeprowadzenia rozkładu.

Przykład VIII. Próbę prowadzi się podobnie jak w przykładzie VI, zmniejszając ilość wody do 70 g, liczba kwasowa etylobenzenu $LK = 0,7$, a temperatura środowiska wynosi 40°C przy tym samym czasie dozowania wody wynoszącym 45 minut. Nieznaczny wzrost liczby kwasowej oraz obniżenie temperatury środowiska świadczy o uchwyceniu optymalnych warunków.

Przykład IX. Próbę prowadzi się tak samo jak w przykładzie VI, dozując w czasie 45 minut 50 g wody do środowiska. Przyrost temperatury tylko do 30°C i liczba kwasowa etylobenzenu $LK = 3,2$, świadczy o niecałkowitym rozkładzie wprowadzonych chlorosilanów pod wpływem wprowadzonej ilości wody.

Przykład X. W warunkach podobnych jak w przykładzie IV i V, prowadzi się szereg prób związanych z doбором odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego. Stwierdza się, że stosowanie innych rozpuszczalników organicznych jak: benzen, toluenu, frakcji ksylenowej, oleju parafinowego, oleju Rissel białego, benzyny ciężkiej i dwuetylobenzenu, przy tych samych ilościach związków chlorowcopochodnych w postaci roztworu w danym rozpuszczalniku i wprowadzając roztwór do reaktora z takim samym rozpuszczalnikiem i przy takim samym stosunku wody do fazy organicznej rozkład chlorosilanów zachodzi z podobnym efektem, to jest powstają osady krzemionki dające się łatwo oddzielić przez filtrację, przemywanie lub odwirowanie. Efekt egzotermiczny tych procesów zależy od właściwości fizyko-chemicznych stosowanych rozpuszczalników, jednak jest łatwy do regulacji doбором stosunku wagowego przeznaczonych do rozkładu związków, ilością rozpuszczalnika organicznego i wody.

Przykład XI. Przeprowadzono szereg prób, w których do układu w miejsce świeżego rozpuszczalnika wprowadzono rozpuszczalnik odzyskany po oddzieleniu krzemionki i stwierdzono, że efekt reakcji hydrolizy jest podobny i że rozpuszczalnik zakwaszony chlorowodorem w trakcie rozkładu związków chlorowych krzemu może być zawracany do procesu bez wstępnego oczyszczania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozkładu związków chlorowych krzemu, stanowiących produkty uboczne pochodzące z procesu wytwarzania krzemu polikrystalicznego przez redukcję tróchlorosilanu wodorem, na drodze hydrolizy w wodzie, z n a m i e n n y t y m, że prowadzi się kontrolowany rozkład związków chlorowych krzemu do krzemionki ziarnistej, przez wprowadzenie do rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą wolnym strumieniem, przy intensywnym mieszaniu wody oraz oddzielnym strumieniem roztworu związków chlorowych krzemu w tym samym rozpuszczalniku organicznym, opóźniającym gwałtowny rozkład związków chlorowych krzemu wodą, przy czym reakcję hydrolizy prowadzi się w temperaturze $20-50^{\circ}\text{C}$, a stosunek wagowy stosowanych rozpuszczalników organicznych do mieszaniny odpadowych związków chlorowych krzemu wynosi 1–11:1, zaś stosunek wagowy użytych rozpuszczalników organicznych do wody w procesie rozkładu wynosi 1–6:1, po czym oddziela się wytrąconą ziarnistą krzemionkę, a z odcieku zwraca warstwę rozpuszczalnika organicznego bezpośrednio do procesu rozkładu związków chlorowych krzemu, natomiast warstwę wodną o stężeniu powyżej 20% wagowych HCl odprowadza się jako kwas solny, zaś oddzieloną krzemionkę przemywa się wodą zawracając kolejne kwaśne filtry do poprzednich przemywań, przy czym ostatni filtrat wodny zawierający 2–4% wagowych HCl zwraca się do procesu w roli czynnika rozkładającego związki chlorowe krzemu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się etylobenzen, benzen, toluen, frakcje ksylenowe, olej parafinowy, olej Rissel biały, benzynę ciężką lub dwuetylobenzen.