

新技术开发

三氯氢硅合成尾气的综合回收

朱骏业

(北京有色冶金设计研究总院)

1 前言

多晶硅生产技术不断发展,各生产厂家围绕提高产品质量,降低产品成本,正在展开激烈紧张的竞争。原辅材料和动力能源的消耗,是影响多晶硅成本的主要因素,原辅材料和还原直接电耗在多晶硅生产成本中分别占18%和22%。采用新工艺、新设备、闭路循环系统、综合回收、提高原辅材料的利用率,能明显地降低多晶硅成本、节约能源,有效地改善环境污染的问题。

目前,国内多晶硅生产采用传统西门子法,工艺流程为开路系统,原辅材料单耗指标高、综合回收差、能耗高。尤其是生产过程中产生的各种尾气、副产物,未能有效地回收利用,三废处理量大、费用高,并给环境带来不良影响。

多晶硅各种生产方法主要原材料单耗及费用比较如表1所示。

表1 多晶硅主要原材料单耗及费用比较

序号	项目	单位	生产方法			国内
			新硅烷法	改良三氯氢硅法	传统三氯氢硅法	
1	硅粉	kg	1.15	1.4	4.65	6~8
2	液氯	kg	0.2	1.38	17.5	26
3	氢气	m ³	0.02	0.067	9.1	60
4	费用	元	10.7	14.83	89.94	237~255

主要原材料单耗及费用是按每千克多晶硅计,费用仅含表1中三种主要原材料。

数据表明,国内多晶硅生产的主要原材料单耗、成本等,与国际水平相比,还有较大的差距,须采用新技术,使多晶硅生产工艺流程变为闭路循环系统。提高原料利用率,可大幅度降低单耗指标。综合回收是一举多得的事,不仅可降低成本,且能节省能源、减少环境污染等。生产过程中的尾气回收是国内多晶硅生产的薄弱环节,三氯氢硅合成尾气综合回收从未开展过。本文将系统地探讨合成尾气综合回收的工艺流程和主要技术条件。

2 三氯氢硅合成工艺现状

2.1 三氯氢硅合成工艺流程

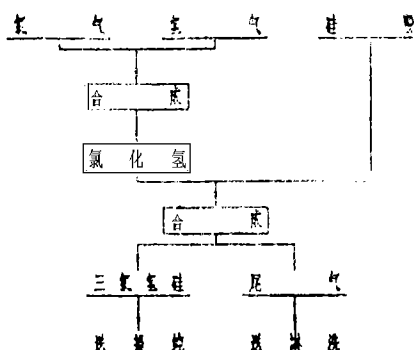
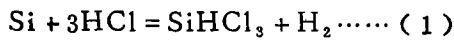


图1 三氯氢硅合成工艺原则流程图(尾气不回收)

图1为目前国内生产三氯氢硅的原则流程,是典型的开路流程。三氯氢硅合成的基本反应是:



生产实践表明,在三氯氢硅合成过程中,氯化氢转化率一般为80%,有20%的氯化氢未参加反应。

生成的三氯氢硅气体,在冷媒温度为-40℃冷凝器中,冷凝效率为85%,约15%的三氯氢硅气体未冷凝。

由未冷凝的三氯氢硅气体、未参加反应的氯化氢、反应副产物氢气等组成的尾气,直接送尾气淋洗塔处理,以三废的形式排放。

很明显,作为废气处理的尾气,实际上是可以回收的产品,或循环使用的原料,均被当作废气处理了,这不仅降低了原材料的利用率,致使产品单耗高、浪费能源、成本增加,同时,也增加了三废排放量,大量氯化物难以处理,三废处理费用高,并给环境带来不良影响。

综上所述,为合理回收三氯氢硅合成尾气,必须根据尾气特性、成分、压力等,选择适当的工艺流程和技术条件。

2.2 尾气特性

三氯氢硅合成尾气的主要成分见表2,尾气压力为0.11~0.12MPa(绝对压力、下同)。

表2 尾气主要成分,%(体积)

成分	HCl	H ₂	SiHCl ₃	其它	合计
含量	30.2	64.2	5.4	0.2	100

3 回收工艺

3.1 回收工艺流程

从尾气的主要成分可知,综合回收的关键是将三氯氢硅气体与氯化氢、氢气分离,以便分别回收利用,实现三氯氢硅合成的闭路循环工艺流程。其回收工艺流程见图2。

从三氯氢硅合成排出的尾气,经压缩后,进入水冷却器进行预冷,离开水冷却器的尾气进入热交换器,与来自冷凝器的低温气体

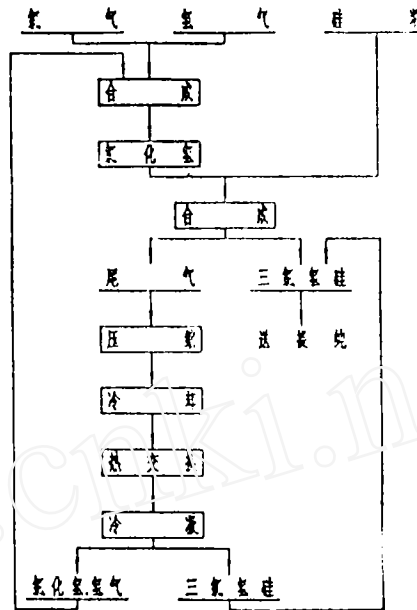


图2 三氯氢硅合成工艺原则流程图(尾气回收)

进行热交换,使尾气进一步冷却。然后进入冷凝器,经-45℃冷媒冷却,绝大部分三氯氢硅被冷凝成液体,与氯化氢、氢气分离。

回收的三氯氢硅液体与合成的三氯氢硅一起送提纯,回收的氯化氢、氢气返回氯化氢合成,氢气与氯气按一定的比例混合、燃烧,生成氯化氢。图2工艺流程为闭路循环系统,无废气排出。

3.2 基本原理

由表2可知,三氯氢硅合成尾气主要成分是氯化氢和氢气,占尾气的94.4%,其余为少量三氯氢硅和二氯二氢硅等。在回收过程中,使三氯氢硅等冷凝成液体,而与氯化氢、氢气分离。

三氯氢硅沸点为31.8℃,在0.1MPa压力下,气体温度低于32℃时,均被冷凝成液体。而需回收的尾气中,三氯氢硅含量低,仅占尾气中的5.4%。尾气压力低,为0.11~0.12MPa。

按照道尔顿分压定律,气体混合物的总压,等于混合气体中每种气体的分压之和。

某气体的分压,是指这种气体单独占有混合气体的容积时所体现的压强。

道尔顿分压定律表达式如下:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_k \dots (2)$$

P——总压, P_1, P_2, \dots, P_k ——分压

由(2)式可计算尾气中组份的分压,它们的分压分别为:

$$\text{HCl} \text{——} 0.3322 \sim 0.03624 \text{MPa}$$

$$\text{H}_2 \text{——} 0.07062 \sim 0.07704 \text{MPa}$$

$$\text{SiHCl}_3 \text{——} 0.00594 \sim 0.00648 \text{MPa}$$

$$\text{其它} \text{——} 0.00022 \sim 0.00024 \text{MPa}$$

可以看出,三氯氢硅的分压是相当低的,在常温或不太低的温度下,是不可能将绝大部分三氯氢硅冷凝为液体,而与氯化氢、氢气分离。三氯氢硅饱和蒸汽压与温度关系式:

$$\lg P = 7.837 - \frac{1503}{T} \dots (3)$$

P——毫米汞柱, T——绝对温度

根据(3)式可计算出不同温度下的饱和蒸汽压,当尾气中三氯氢硅分压为:0.00594~0.00648MPa时,其对应的温度是-28℃~-30℃,为使尾气中绝大部分(85%)三氯氢硅冷凝成液体,其冷凝温度就会更低了。很明显,作为工业回收装置,温度太低是不适宜的,为获得较低的温度,动力能源消耗高,且回收装置体积较大。

从道尔顿分压定律及三氯氢硅饱和蒸汽压与温度关系式可知:如适当提高尾气的总压,三氯氢硅的分压也相应提高,与分压对应的温度随之提高,也就是说在较高的尾气压力和不太低的冷凝温度下,可将绝大部分三氯氢硅有效的冷凝。

根据(2)和(3)式,表3列出了不同尾气总压、三氯氢硅分压与其对应温度的数据。

根据表3列出的计算结果,合成尾气经压缩后,其压力为0.7~0.8MPa是较合适的,控制冷凝器冷媒温度为-45℃,使尾气出冷凝器温度降至-30℃,尾气中绝大部分三氯氢硅被冷凝成液体,尾气中三氯氢硅含量仅

为0.8~0.9%。

表3 不同尾气总压及各组份分压数据(MPa)

序号	尾气混合物	SiHCl ₃		HCl	H ₂	其它
		分压	温度(°C)			
1	0.3	0.0162	-11	0.0906	0.1962	0.0006
2	0.5	0.027	-1	0.151	0.321	0.001
3	0.7	0.0378	6	0.2114	0.4494	0.0014
4	0.8	0.0432	9	0.2416	0.5136	0.0016

3.3 主要技术条件

压力:

合成尾气 0.11~0.12MPa

尾气压缩后 0.7~0.8MPa

温度:

合成尾气 常温;

水冷却器 工业用水、常温;

冷凝器 冷媒、-45℃。

4 回收效果

4.1 回收效果

通过三氯氢硅合成尾气的综合回收和利用,使合成工序开路工艺流程变为闭路循环,为实现多晶硅生产全流程闭路循环系统创造了条件;提高了原材料利用率,降低了原材料单耗。表4为三氯氢硅合成尾气回收前后原材料单耗及费用比较。

表4 三氯氢硅合成尾气回收前后主要原材料单耗及费用比较

序号	项目	单位	回收前	回收后	回收后/回收前%
1	硅粉	kg	0.28	0.24	85.7
2	液氯	kg	1.38	0.82	59.4
3	氢气	m ³	0.46	0.084	18.3
4	费用	元	5.69	3.59	63.1

主要原材料单耗及费用是按生产每千克粗三氯氢硅计。

从回收前后主要原材料单耗及费用对比

来看, 尾气回收的效果是明显的, 主要原材料硅粉、液氯、氢气单耗分别降低了14.3%、40.6%、81.7%, 原材料费用降低了36.9%, 每千克多晶硅生产成本可降低46.2元。

4.2 节能

工业硅(粉)是高能耗的产品, 液氯、氢气是用电解法生产的, 需要大量的电力。通过尾气回收降低了原材料单耗, 实际上节约了能源, 是项节能措施。尾气回收后, 每千克粗三氯氢硅可节约电能2.9kwh, 按目前国内多晶硅实际生产能力(100t)计, 全年可节省电能638万kwh。

4.3 环境保护

三氯氢硅尾气中的氯化氢、三氯氢硅等氯化物, 在生产中不回收尾气时, 尾气通过尾气淋洗塔, 用大量水进行淋洗, 氯化氢溶解于水中, 三氯氢硅等硅氯化物水解, 生成二氧化硅和溶于水的氯化氢。氯化氢水溶液即盐酸, 须进行处理后才能排放。一条年产

能力为100t的多晶硅生产线, 仅三氯氢硅合成工序的尾气, 每天排出氯化氢2260kg。无疑。三废处理量大、费用高, 还给环境带来不良影响。

三氯氢硅合成尾气的回收和利用, 实现了合成工序的闭路循环, 无废气排出, 彻底解决了环境污染问题, 降低了多晶硅生产中的三废处理费用。

5 结语

(1) 三氯氢硅合成尾气回收工艺流程简单、可行, 对合成尾气中的三氯氢硅、氯化氢、氢气分别回收和利用, 实现了合成工序闭路循环。

(2) 降低了三氯氢硅合成工序主要原材料单耗及费用, 经济效益好。间接节能, 是项较好的节能措施。

(3) 无尾气排放, 彻底解决了三废污染问题。

(上接第29页)

表2 AP30系列平均技术指标(不包括第一代槽起周期)

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994 1-6月	平均
产量 kt	15.8	92	93.8	94.3	94.7	94	255.6	927.2	471.7	2139.0
电流强度 kA	278.8	279.2	281.5	283.8	284.6	285.3	292.9	296.2	293.1	293.1
电流效率 %	96.0	94.3	94.7	94.7	94.7	94.6	94.3	94.9	94.5	94.7
直流电耗 kWh/t	12826	13183	13311	13434	13469	13476	13529	13399	13565	13442
炭净耗 kg/t	419	433	413	419	410	413	418	414	414	415
系列数	1	1	1	1	1	1	4	5	5	
电解槽数	120	120	120	120	120	120	848	1200	1200	
阳极效应 次数/日/槽	0.22	0.17	0.13	0.13	0.14	0.18	0.26	0.27	0.20	0.23
游离AlF ₃ %	12.2	11.9	11.7	11.4	11.1	11.3	12.1	11.8	11.6	11.7
电解质温度 ℃	955	954	952	952	951	949	956	961	961	958
阴极电压降 mv	260	327	364	376	380	381	319	318	346	334
铝液中Fe含量 %	0.15	0.14	0.13	0.13	0.13	0.15	0.16	0.09	0.08	0.11

由于AP30电解槽电流强度比以前型式的电解槽高, 采用了自动化水平比较高的设备, 并改进了管理, 其生产组织以更为紧凑的作业联系为基础, 如取消了在班检测, 采用更灵活的兼营制度, 一些简易的维修工

作由生产操作工去完成, 质量管理不配备专职人员等, 以法国顿却克铝厂为例, 该厂有工人550人, 年产能为21.5万t, 相当于390t/人年的劳动生产率。