

# 多晶硅生产中回收氢气的净化

刘建军

(北京有色冶金设计研究总院, 北京 100038)

[摘要] 本文介绍了回收氢气净化的基本原理、工艺流程, 及用回收氢气生产多晶硅的实践结果, 分析了半导体多晶硅生产中, 利用活性炭净化从还原炉尾气中回收的氢气。

[关键词] 多晶硅; 活性炭; 氢气; 净化

[中图分类号] TN 304.05 [文献标识码] B [文章编号] 1002-8943(2000)06-0017-03

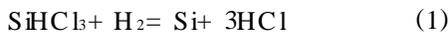
## Purification in Recovering Hydrogen during Production of Polycrystalline Silicon

[Abstract] It describes fundamental principle and technological process of purification in recovering hydrogen and results of polycrystalline silicon production using hydrogen recovered, and analyses recovery of hydrogen from reduction furnace gas through purification with activated carbon during production of polycrystalline silicon.

[Key words] polycrystalline silicon; activated carbon; hydrogen; purification

### 1 概述

目前, 国内多晶硅的生产主要采用传统西门子工艺——三氯氢硅氢还原<sup>[1]</sup>, 主反应如下:



在生产中, 为了使反应顺利进行, 高纯氢气和三氯氢硅的摩尔比为 10 : 1, 高纯氢气用量大, 加上三氯氢硅的一次转化率仅为 20% ~ 25%, 因此高纯氢气的利用率极低, 98% 以上未进行反应, 随还原炉尾气一起排出。还原炉尾气含有大量氢气、氯化氢、三氯氢硅和四氯化硅等有用物料。

传统西门子工艺通常采用湿法技术回收还原炉尾气, 流程复杂, 回收率不高, 各种物料没有充分的回收利用。由于用水和碱作吸收剂, 得到的氢气被大量的水所饱和, 同时水中的各种微量杂质气体也进入了氢气, 造成回收氢气再净化的困难, 严重时影响多晶硅的正常生产。

在国家某重点工业性试验示范线中, 首次利用

还原炉尾气干法回收技术成功地解决了这个技术难题。还原炉尾气首先用氯硅烷鼓泡喷淋分离四氯化硅和三氯氢硅, 分离出的四氯化硅和三氯氢硅返回多晶硅生产系统; 剩下的氢气和氯化氢混合气体经压缩后, 再用四氯化硅吸收其中的氯化氢, 得到回收氢气。吸收有氯化氢的四氯化硅解吸出氯化氢后, 返回吸收系统循环使用; 解吸出来的氯化氢返回多晶硅生产系统。回收氢气中仍含有微量的氯化氢, 通过活性炭吸附器加以净化, 净化后的氢气直接送还原炉生产多晶硅。少量净化氢气用于活性炭的再生, 含有氯化氢的再生气体返回干法回收系统。

### 2 回收氢气净化的基本原理

经干法回收得到的氢气仍含有 1% ~ 3% 的氯化氢, 不能直接用于生产。原因之一可由反应式(1)看出, 氯化氢的存在可使生成多晶硅的反应向逆反应方向进行; 原因之二是氯化氢的存在使多晶硅在沉积过程中有可能产生氧化夹层, 影响多晶硅的产品质量。要使回收氢气能够利用, 必须降低氯化氢的含量。

将回收氢气中微量的氯化氢分离出来, 使氢气得以净化, 主要根据吸附平衡理论<sup>[2]</sup>: 在一定条件下, 当流体(气体或液体)和吸附剂接触时, 流体中的

[作者简介] 刘建军(1968- ), 男, 工程师, 从事半导体材料及稀有金属设计和研究。

[收稿日期] 2000-03-01

吸附质将被吸附剂所吸附, 随之单位质量吸附剂吸附量  $q$  将不断增加, 流体中吸附质浓度不断下降, 经过一段时间后,  $q$  值将不随时间而变, 流体相和固相间建立了平衡体系。

根据朗格缪尔(Langmuir)型吸附等温线, 可知:

$$q = 0.375c / (1 + 8c) \quad (3)$$

$$c = yPM / RT \quad (4)$$

式中:  $q$  为吸附量, kg(吸附质)/kg(吸附剂);  $c$  为单位体积气体中吸附质量, kg/m<sup>3</sup>;  $y$  为气相中吸附质摩尔分率, %;  $P$  为系统总压, Pa;  $M$  为吸附质分子量, g/mol;  $R$  为气体常数, 8314;  $T$  为温度, K。

因为回收氢气属低浓度体系, 符合亨利定律, 即吸附量与气体的分压成正比, 式(3)可近似用下式表示:

$$q = 0.35c \quad (5)$$

由式(4)和(5)可知, 在温度降低、压力升高时, 吸附剂的吸附容量增加, 有利于吸附; 温度升高、压力降低时, 吸附剂的吸附容量减少, 有利于解吸的进行。通过周期地改变操作条件的方法, 把吸附和解吸组成一个循环体系: 在降温、加压条件下, 活性炭将氢气中微量的氯化氢吸附下来, 使之得以净化; 在升温、减压条件下, 活性炭将其吸附的氯化氢解吸出

来, 活性炭循环使用。

### 3 回收氢气净化的工艺流程

回收氢气净化的设备连接图如图 1 所示。

回收氢气净化系统共有 3 套活性炭吸附器: 一套工作, 一套再生, 一套降温。

含微量氯化氢的回收氢气经过缓冲罐- A 后, 通入工作的活性炭吸附器。在温度 45~ 50 、压力 0.45M Pa(表)的条件下, 活性炭吸附氢气中微量的氯化氢, 使氢气得以净化。

净化后的氢气进入缓冲罐- B, 控制缓冲罐- B 压力 0.45M Pa(表), 连续向缓冲罐- C 供氢气。由净化电解氢气控制缓冲罐- C 的压力 0.2 M Pa(表), 通入还原炉用于生产多晶硅;

少量净化氢气经过气动调节阀控制其流量为 60m<sup>3</sup>/h, 通入再生的活性炭吸附器。在温度 100 、压力 0.05M Pa(表)的条件下, 活性炭将其工作时吸附的氯化氢解吸。解吸的氯化氢被再生气体所带走, 返回干法回收系统。活性炭吸附器再生时需要升温, 其热量来源于还原炉导热油循环冷却系统带出的热能, 以降低生产成本。再生后的活性炭吸附器进入降温阶段, 为下一个周期的工作做好准备。

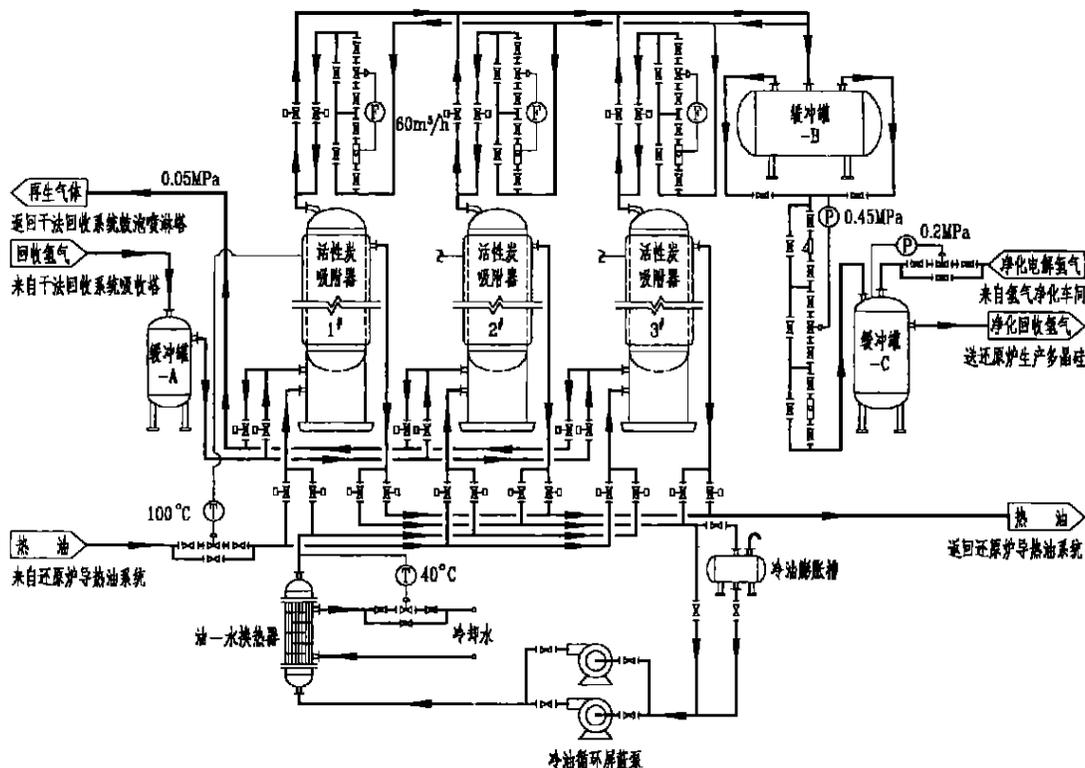


图 1 回收氢气净化的设备连接图



## 4 主要设备及系统控制

整个回收氢气净化系统由 3 个缓冲罐、3 套活性炭吸附器、两台冷油循环屏蔽泵、一个油-水换热器和一个冷油膨胀槽等组成。设备简单,材料的选择方便,设计和加工制造简单。

活性炭吸附器性能参数如下:材质 16Mn;加热方式:内部翅片、外部夹套;工作压力 0.45 MPa (表),工作温度 45~50℃,再生压力 0.05 MPa (表),再生温度 100℃,再生流量 60 m<sup>3</sup>/h。油-水换热器结构形式为列管式,材质为碳钢,换热面积 7 m<sup>2</sup>。

生产系统完全实现了自动控制。缓冲罐-B、-C 的压力、再生气体流量、活性炭再生温度以及冷油温度由气动调节阀控制和调节;3 套活性炭吸附器的工作、再生、降温,全部由时间程控器通过控制气动球阀来完成,无需人工干预。

## 5 生产实践

回收氢气的净化是在一个密闭、循环的系统中进行。国家某重点工业性试验示范线经过 6 个月的连续运转,活性炭吸附器净化回收氢气的生产系统和设备实现了连续、稳定、安全的运行,系统控制基本上满足生产要求,净化后的回收氢气质量稳定。

表 1 净化后的电解氢气和回收氢气的质量对比表

序 号	电解氢气					回收氢气				
	CO × 10 <sup>-6</sup>	CO <sub>2</sub> × 10 <sup>-6</sup>	CH <sub>4</sub> × 10 <sup>-6</sup>	O <sub>2</sub> × 10 <sup>-6</sup>	露点/ ℃	CO × 10 <sup>-6</sup>	CO <sub>2</sub> × 10 <sup>-6</sup>	CH <sub>4</sub> × 10 <sup>-6</sup>	O <sub>2</sub> × 10 <sup>-6</sup>	露点/ ℃
1	0.2	1.1	0.8	2.0	-67	0.3	0.6	0.8	3.0	-57
2	0.5	0.9	0.6	2.0	-66	0.3	0.6	0.3	3.0	-58
3	0.2	0.7	1.0	2.0	-65	0.3	0.6	0.3	3.0	-52
4	0.2	1.4	0.4	2.0	-66	0.3	0.6	0.8	3.0	-55
5	1.9	2.9	0.4	2.0	-63	0.3	0.6	0.8	3.0	-55
6	0.5	1.7	0.8	2.0	-66	0.4	0.6	1.1	3.5	-54
7	0.3	1.1	0.6	2.3	-66	0.3	0.8	0.8	3.0	-55
8	0.3	0.7	0.8	2.5	-65	0.3	0.6	0.3	3.0	-58
平均	0.5	1.3	0.7	2.1	-66	0.3	0.6	0.7	3.0	-56

其中 CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 含量明显低于净化电解氢气,结果见表 1。露点和 O<sub>2</sub> 含量在允许范围,生产出来的多晶硅产品质量均高于国家一级品标准。多晶硅质量分析如表 2 所示。

表 2 多晶硅质量分析表

序 号	N 型电阻率/ Ω·cm	P 型电阻率/ Ω·cm	寿命/ μs	碳含量/ 个·cm <sup>-3</sup>
1	860	6 200	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
2	740	6 200	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
3	410	6 200	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
4	690	4 100	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
5	450	4 100	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
6	320	7 600	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
7	680	4 100	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
8	400	4 800	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
9	400	4 800	> 1 000	1.5 × 10 <sup>16</sup>
国家一级 品标准	300	3 000	> 500	1.5 × 10 <sup>16</sup>

净化回收氢气直接送到还原炉生产多晶硅,少量净化氢气用于活性炭的再生,再生气体携带活性炭吸附器解吸的氯化氢,返回干法回收系统。氢气在这个密闭的生产系统中循环使用,因此还原炉尾气

中的氢气得到全部回收。每千克多晶硅的还原氢气单耗从 20 m<sup>3</sup> 降到 0.8 m<sup>3</sup>,氢气单耗成本从 38.50 元降到 2.00 元。以年产 1 000 t 多晶硅为例,每年可降低生产成本 3 650 万元。

## 6 结语

(1) 实践证明,用活性炭吸附器净化回收氢气效果显著,净化后的氢气质量稳定、纯度高,可完全满足多晶硅生产的要求;

(2) 还原尾气中的氢气全部回收,返回多晶硅生产系统,多晶硅产品质量较优,同时每千克多晶硅的还原氢气单耗从 20 m<sup>3</sup> 降到 0.8 m<sup>3</sup>,降低了生产成本;

(3) 工作温度低、压力低,便于安全生产、稳定操作。材料的选择方便,设备的设计和加工制造简单。生产系统和设备实现了连续、稳定、安全的运行。

### [参考文献]

- [1] 冶金部北京有色冶金设计院 半导体材料硅的生产[M]. 中国工业出版社, 1970
- [2] 蒋维钧, 雷良恒, 刘茂林 化工原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993