

“水—氨”喷射器制冷 用于硅烷法制造多晶硅

活 页 技 术 资 料

编 号 019

机 械 工 业 出 版 社

“水-氨”喷射器制冷用于硅烷法制造多晶硅
(只限国内发行)

*

机械工业出版社出版 (北京阜外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

1971 年 5 月北京第一版·1971 年 5 月北京第一次印刷

*

统一书号: 15033·(内)411·定价 0.05 元

毛主席语录

世间一切事物中，人是第一个可宝贵的。在共产党领导下，只要有了人，什么人间奇迹也可以造出来。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

“水—氨”喷射器制冷用于 硅烷法制造多晶硅

湘潭纺织印染厂

在伟大领袖毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战略思想指引下，我国广大革命人民牢记毛主席的教导：“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”怀着为社会主义祖国争光，为伟大领袖毛主席争光的雄心壮志，坚持“独立自主、自力更生”的方针，在全国范围内掀起了一个兴办电子工业的群众运动，为我国电子工业的飞速发展，做出了新的贡献。

70年5月中旬，我厂参加了湘潭市组织的单晶硅生产大会战。在大会战中，我们主动请战突破多晶硅生产中的两大关键——冷冻设备关、单相调压设备关。任务接受后，在厂党委、驻厂军宣队和上级领导机关的正确领导下，组成了一个以老工人为主体的，有革命领导干部、革命技术人员参加的三结合班子。高举《鞍钢宪法》大旗，遵循伟大领袖毛主席关于“我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行”、“中国应当对于人类有较大的贡献”等一系列伟大教导。大家认识到参加单晶炉大会战，兴办电子工业的群众运动，是贯彻毛主席伟大战略部署的一项重要组成部分，是与帝、修、反争时间，抢速度，是为中国人民争气，为伟大领袖毛主席争光的重大问题，是为中国革命和世界革命作出贡献的具体表现。作为毛主席家乡的工人阶级，更一定要积极的投身到这项具有很大政治意义的兴办电子工

业的群众运动中去。同时，我们抓住了两条路线斗争这个纲，狠批了大叛徒、大内奸、大工贼刘少奇的“洋奴哲学”“爬行主义”等反革命修正主义谬论。对刘贼流毒在这次兴办多晶硅战斗中的具体反映，开展深揭猛批，彻底的批判了“狗抓耗子，多管闲事”“不务正业”“关系不大，可搞可不搞”等一系列错误思想和糊涂观念。克服了“这是‘尖端’，我们都是‘老外’，不一定搞得起来！”等自卑情绪，从而摆正了‘本职’与‘全局’、‘内行’与‘外行’、‘土’与‘洋’等辩证关系，高举毛泽东思想伟大红旗，在伟大领袖毛主席“5·20”庄严声明的巨大鼓舞下，在上海单晶炉大会战的自力更生、奋发图强的革命精神的启示下，破除迷信，解放思想，大破洋框框，敢于攀登科学高峰，群策群力，冲破了重重障碍，克服了原材料缺乏，设备不齐全，经验不足等种种困难，奋战十五昼夜，用硅整流小容量三相调压器代替了大容量的单相调压器。用土洋结合的办法——“水—氨”喷射器制冷代替了洋设备——二级氟利昂压缩机。为硅烷法生产多晶硅扫除了两条“拦路虎”。并自己动手制造出全套硅烷法提纯多晶硅的设备，成功地生产出了多晶硅棒。

用硅烷法生产多晶硅，深度冷冻是个关键，在攻克冷冻设备关键的过程中，我们依靠和发动了群众，打破洋框框。洋人搞深度冷冻围着“卡诺循环”圈子打转转，我们跳出“卡诺循环”圈子，经过多次反复试验，摸索出了一套上洋结合的办法——“水—氨”喷射器制冷代替和解决传统采用的两级氟利昂压缩机制冷，干冰酒精制冷等洋设备。这项革新成功是毛泽东思想的伟大胜利，是毛主席无产阶级革命路线的伟大胜利！是贯彻毛主席《鞍钢宪法》精神，~~发动~~无产阶级政治，大搞群众运动，实行三结合的结果。

一、硅烷法生产工艺简介

提纯多晶硅，目前一般采用的有：四氯化硅法，三氯氢硅法，硅烷法三种，我厂多晶硅棒的提纯是采用硅烷法，用硅烷法提纯多晶硅质量好（基硼含量可小于0.05PPb），实收率高，而且设备简单，投资费用低，上马快，便于大搞群众运动。在战备适应性上，亦较其他两法为好。此外，硅烷法制取超纯硅，并可从中寻找出直接沉积单晶，或片状单晶硅甚至可以直接生产硅元件的新途径，有着极其广宽的发展前途。当然，此法也还存在有产量低，硅烷易爆有毒等缺陷，但只要我们掌握了它的规律，遵守安全操作规程，就完全可以征服它。因此，一般说来，此法是符合多、快、好、省方针的。

本方法首先是将工业纯度的硅粉（含硅量为98%左右），与镁屑或镁粉（纯度99.5%）在560~600℃温度下合成硅化镁（ Mg_2Si ）合金。而后以硅化镁，氯化氨（ NH_4Cl ）为原料，液氨（ NH_3 ）为介质，制取粗硅烷气体（ SiH_4 ），用低温（-75℃左右）冷凝分离氨气。再以固体吸附剂——活性炭，分子筛（4Å、5Å）吸附（吸收）净化粗硅烷气体而获得超纯硅烷，最后经高温热分解制取超纯硅。其工艺流程如图1。

二、“水—氨”喷射器制冷

“水—氨”喷射器制冷的基本原理是：利用具有一定压力的工作介质——水，通过一定孔径的喷嘴，扩压孔，使与吸入室相连通的储有液氨的容器内形成一定的真空度，从而使液氨在真空条件下蒸发汽化而达到吸热制冷的目的。

“水—氨”喷射器的结构相当简单，全部仅只有四个零件组成，即水喷嘴、扩压器、吸入室、联接管。具体结构如图2。

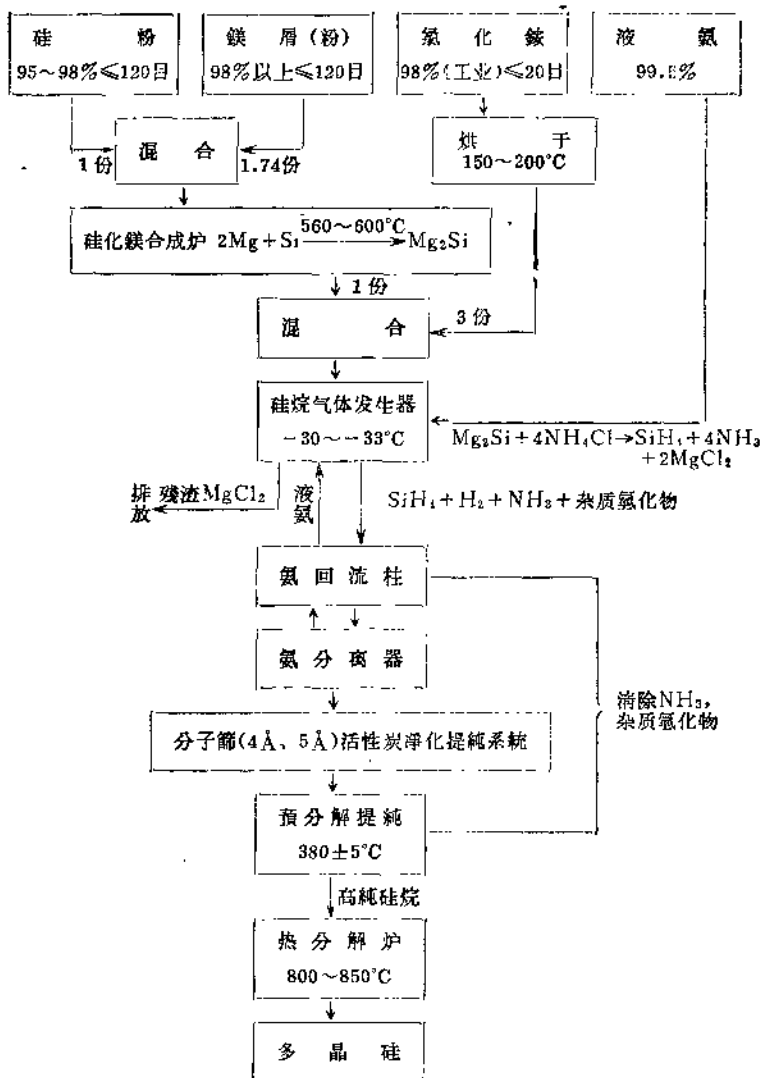


图1 工艺流程图。

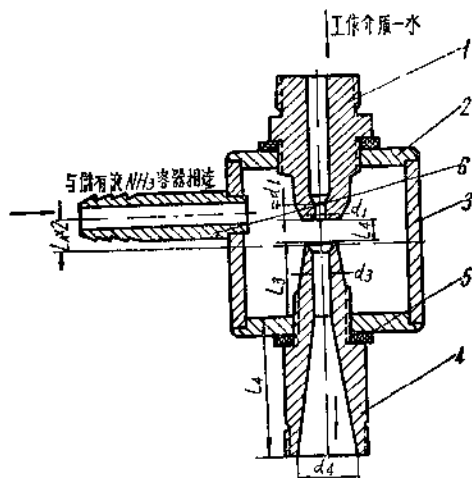


图2 喷射器结构图:

1—喷嘴, 2—吸入室閘头, 3—吸入室筒体, 4—扩压器;
5—真空橡胶垫圈, 6—联接管。

“水—氨”喷射器计算:

(一) 已知条件:

1. 制冷剂:

采用液氨 注入温度: $+35^{\circ}\text{C}$ $i' = 139.65 \text{ 大卡/公斤}$
 蒸发温度: -70°C $i'' = 375.7 \text{ 大卡/公斤}$
 蒸发压力: 0.114 公斤/厘米^2

2. 制冷量:

A	B	C	D
500大卡/时	1000大卡/时	1500大卡/时	2000大卡/时

(二) 参数的选择:

1. 工作质压力: $P_r = 2.5$ (表压) 由于喷射器标高为10.5米
 因而绝对压力亦为 2.5 公斤/厘米^2

2. 吸入室压力: P_H

取蒸发压差为 0.0114 则 $P_H = 0.1$ 公斤/厘米²

3. 排出压力: $P_C = 1$ 公斤/厘米² (绝对)

4. 工作质压降: $\Delta P_p = P_C - P_H = 2.5 - 0.1 = 2.4$ 公斤/厘米²

5. 扩压器压降: $\Delta P_c = P_C - P_H = 1 - 0.1 = 0.9$ 公斤/厘米²

6. 综合漏入空气量及氨的可溶性等因素, 取重量引射系数:

$$U_w = 0.0008$$

(三) 结构尺寸:

1. 每小时耗液氨量:

$$W_H = \frac{Q}{i'' - i'} = \frac{Q}{375.7 - 139.65} = \frac{Q}{236} \text{ 公斤/时}$$

2. 工作质容积流量:

$$V_p = \frac{W_H}{U_w \times S} \cdot 10^{-3} = \frac{W_H}{0.8} \text{ 米}^3/\text{时}, \text{ 其中 } S \text{ 为水比重}$$

3. 喷嘴孔径:

$$f_p = \frac{V_p \times 10^3}{0.95 \sqrt{19.6 \times \Delta P_p \times 10 \times 3600}} = 13.5 V_p \text{ 毫米}^2$$

4. 扩压器喉径:

$$f_s = f_p \frac{\Delta P_p}{\Delta P_c} = f_p \frac{2.4}{0.9} = 2.62 f_p$$

5. 扩压器长度: 取

$$2.5 D_s$$

6. 扩压段: 取

$$L_4 = 5(D_4 - D_s)$$

兹将计算结果列表于下:

制冷量: Q 大卡/时	500	1000	1500	2000
耗液氨: W_H 公斤/时	2.12	4.24	6.36	8.48
耗水量: V_p 吨/时	2.12	5.3	7.95	10.6
喷嘴孔径: f_p 毫米 ²	35.8	71.6	107.4	143.2
d_1 毫米	6.8	9.55	11.65	13.5

扩压器喉径: f_3 毫米 ²	94	188	282	376
d_3 毫米	10.95	15.5	19	21.9
扩压器长度: L_3 毫米	27.5	38.7	47.5	55
进水管径: 流量: 升/秒	0.737	1.47	2.21	2.95
管径: 吋	1	1 $\frac{1}{4}$	1 $\frac{1}{2}$	2
出水管径: 管径: 吋	1 $\frac{1}{4}$	1 $\frac{1}{2}$	2	2 $\frac{1}{2}$
扩压段出口: d_4 毫米	25	31	38	50
扩压段长度: L_4 毫米	70	80	100	140
喷嘴~扩压器间距: L_4 毫米	20	30	40	50

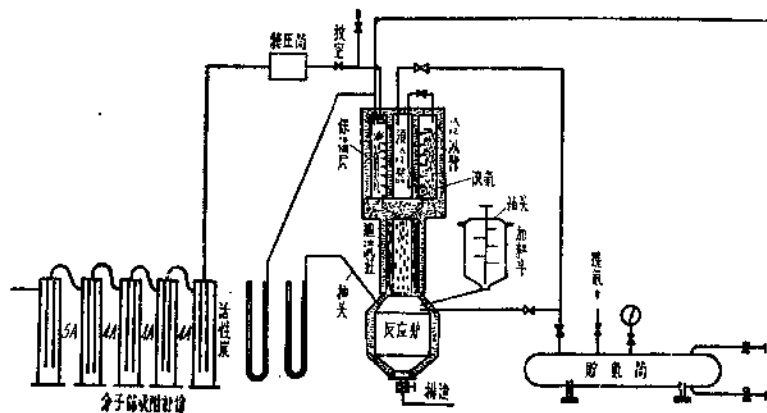
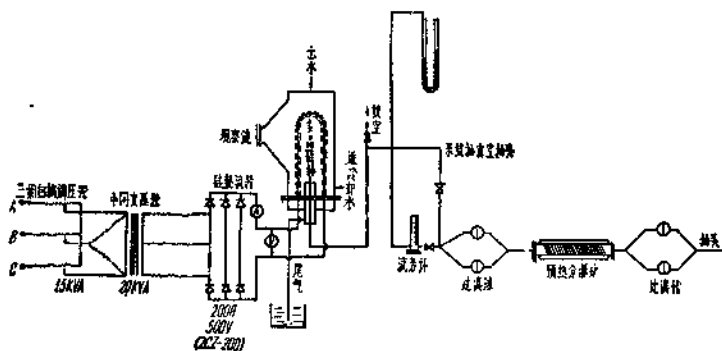
“水—氨”喷射器制冷较之采用传统的两级氟利昂制冷机，氨压缩制冷机，干冰酒精制冷等，有着很多的优点：

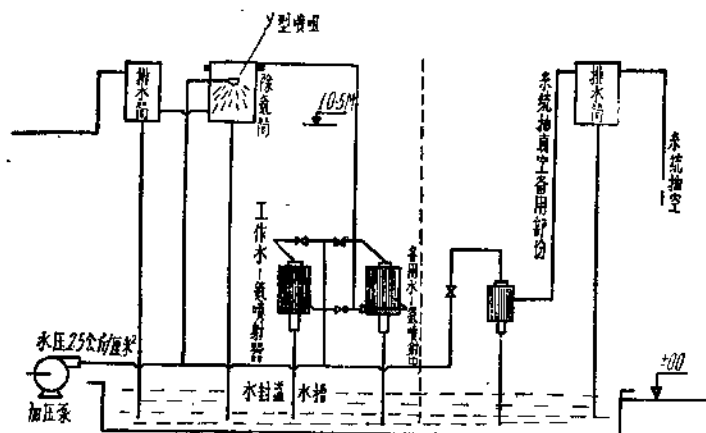
1. “水—氨”喷射器的设备投资费用为氟利昂或氨压机的百分之几，而且只要具有一般制造能力的单位，均可自制，可为国家节约大量资金。特别是在氟利昂及氨压机订购困难的情况下，采用“水—氨”喷射器更符合自力更生，多快好省精神，更适应于战备形势的需要。

2. 原料消耗费用低；按 500 大卡/小时制冷量的“水—氨”喷射器计算，每小时消耗液氨 2.12 公斤，耗水 2.65 吨，共折合人民币 1.8 元左右，如果采取综合利用或回收，则成本费用更低，而氟利昂或干冰酒精需 F13 及 F22 或大量干冰酒精，成本费用较高。而且在一般城市里，这些原料还不易获得。

3. 维护操作简便；由于结构简单，因此在维护操作方面，“水—氨”喷射器只需定期清理水垢及定期加氨，操作使用极为方便，而氟利昂氨压机等故障较多，维护保养困难，操作使用也不方便。

4. 由于它具备上述主要特点，因此上马快，成本低，适宜于大搞群众运动。我厂在硅烷法制取多晶硅上使用“水—氨”喷射器的情况，如图 3。





c)

图3 硅烷法制取多晶硅工艺流程。

三、存在问题与几点看法

伟大领袖毛主席教导我们：“一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。这就是马克思主义的认识论，就是辩证唯物论的认识论。”我们在“水—氨”喷射器制冷的使用中，就是这样边实践、边认识、边改进，有些已经认识了，作了改进或正在作改进，有些还没有认识到的，还需要通过实践进一步认识，因此，我们目前的“水—氨”喷射器制冷，虽然有着很多优点，但还有如下缺陷，有待进一步改进完善。

1. 水喷嘴抽空过程中，绝大部分时期都是抽的氨蒸汽，当氨与自来水中的氯化镁、氯化钙等盐类接触时，在扩压器与吸入室四周产生结垢现象，使扩压器孔径相应变小，从而影响抽空和制冷效果。我们当前采取补救办法是：（1）在水喷嘴与冷凝器之间

加装Y型喷雾器除氨桶,使“水—氨”喷射器抽空时带出氨蒸汽,被Y型喷雾器喷出的水雾所溶解,这样结垢现象大大减少。(2)虽然“水—氨”喷雾器抽出被Y型除氨桶水洗后,氨蒸汽浓度已显著降低,但还有一定数量氨进入“水—氨”喷射器,因此,还仍需定期对“水—氨”喷射器进行清洗(清洗办法是用稀盐酸腐蚀除垢),为了保证连续开炉,我们目前采用二套“水—氨”喷射器并联联结,一套运行,一套清洗后备用,保证喷射制冷连续正常运行。

2. 冷凝器在运行过程中,必须保持一定范围的冷冻温度(负 75°C 以下),但当冷凝器需要加氨时,由于加进液氨温度较高(正 30°C 左右)造成冷凝器内温度上升影响冷凝效果,使整个生产过程中冷冻温度发生波动。为了稳定全过程的冷凝温度,我们在冷凝器中间增加了一只液氨预冷器,常温液氨进入预冷器后,在常压下蒸发汽化而达到 -33.4°C 的冷却温度,然后,再将 -33.4°C 的预冷液氨加入冷凝器内。实践证明,使用预冷器后,冷凝器内冷冻温度基本上自始至终可保持稳定不变了。

3. 采用“水—氨”喷射器制冷,在原料消耗成本上,虽然较之于冰酒精等制冷方法有很大程度的降低,但毕竟还是要消耗大量液氨(每炉180公斤左右),而且液氨是农业肥料,来源也受到限制,因此必须寻找降低液氨消耗量或回收液氨综合利用的适当途径。目前由于我们生产实践的时间不长,经验不足,规模不大,因此对液氨的回收与综合利用等问题还没有付之实践,正在从下列三个方案中找寻比较理想的方法:

(1) 液氨的综合利用(包括制冷剂液氨及发生炉介质液氨)。供应农业肥料。

(2) “氨—氨”喷射器和小型氨压机二级串联循环应用;即喷嘴用蒸发的氨蒸汽经氨压机压缩成液态后,作工作质,代替

水工作质进行喷射抽空，喷出的氨液与氨蒸汽经低温冷却后进入氨压机再压缩成液氨后加入到冷凝器中使用，这样周而复始的循环，使氨的消耗量大幅度降低。

(3) 利用发生炉残渣内的液氨作制冷剂，再以“水—氨”喷射器抽空蒸发液氨，冷却酒精，使低温酒精在冷凝器内起冷却作用而达到冷凝分离硅烷内氨气的目的。

4. “水—氨”喷射器设计参数的选择中，工作质压力（即自来水表压）为 2.5 公斤/厘米^2 ，但某些地区或单位，自来水水压会受到一定限制，当水压低于 2.5 公斤/厘米^2 时抽空及制冷效果会受到影响。补救办法有两：(1) 用高扬程低流量的水泵增压。(2) 用二级水喷嘴串联使用。我厂系采用前法。

5. 我厂在“水—氨”喷射器架子上，增加一套小容量水喷嘴代替真空泵作硅烷生产过程中抽空用，如用于分子筛再生抽空，系统抽空等等，这样一方面可以减少真空泵设备数量，另一方面还可以解决用真空泵抽空系统中剩余硅烷气体时影响真空泵使用寿命等不足之处。此外，我们认为“水—氨”喷射器，不仅可以用于硅烷制多晶硅的冷凝要求上，同时，还可以应用在制冷量不大，冷冻度低的其它方面。

6. “水—氨”喷射器制冷法制冷，经过我们一段时期试生产的实践证明，在正常情况下，其冷冻温度可以达到 -75°C 以下，因此，是能够适用于硅烷法制多晶硅的。硅烷法与三氯氢硅法、四氯化硅法制多晶硅比较，本身就具有很多优越性，经我们将“水—氨”喷射器制冷法用于硅烷法制多晶硅后，使硅烷法更具有新的生命力，更适宜于土法上马，大搞群众运动。

根据我厂实践证明，只要具有一般机修能力的单位，可以在 20~30 天的短时期内，搞出年产量 400~500 公斤多晶硅，用水—氨喷射器制冷的硅烷法制多晶硅的成套设备。其投资共约为一

万五千元左右。

7. 根据外单位资料介绍，硅烷法生产多晶硅工艺操作中，开炉时系统必须在抽空后用氩气赶，我们在没有氩气的情况下，取消了这一措施，采取在分子筛前部用介质液氨蒸发的氨蒸汽放空赶，分子筛后部用预分解的超纯氢气赶。

由于我们~~学~~毛主席著作不够，水平有限，经验不足，资料缺少，时间短促，对问题认识比较粗浅，特别是在多晶硅生产工艺上，摸索的时间更短，因此，本资料介绍内容很不全面，希望同志们提出批评指正。