

УДК 621.315.592:66.096.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СТАДИЙ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

**В. А. Бородуля, Л. М. Виноградов, Г. И. Пальченко, О. С. Рабинович,
А. В. Акулич, В. В. Корбан**

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Введение

Интенсивное расширение использования солнечных источников энергии в последние годы привело к значительному разрыву между спросом на поликристаллический кремний (ПК), являющийся основным материалом солнечной энергетики, и возможностями его производства [1]. На передний план выдвигается проблема разработки высокопроизводительных и дешевых технологий получения ПК.

Современное производство поликристаллического кремния поливариантно [2]. Существует ряд многостадийных технологий, позволяющих получить из исходных сырьевых материалов кремний требуемой чистоты. В этом ряду особое место занимают методы кипящего (псевдооживленного) слоя (КС), обладающие существенными преимуществами по сравнению с альтернативными способами, применявшимися ранее на соответствующих технологических стадиях.

Отличительной чертой кипящего слоя является интенсивный тепло- и массообмен между взвешенными твердыми частицами и газовым потоком, а также между слоем и поверхностью теплообмена; значительно возрастает площадь контакта реагентов, выравниваются температурные характеристики в рабочей зоне реактора. Перспективность рассматриваемых методов обусловлена высокой производительностью реакторов кипящего слоя, сравнительной простотой оборудования и возможностью организации непрерывного автоматизированного технологического процесса. Кроме того, достигаются условия устойчивого, хорошо контролируемого технологического процесса, повышается качество получаемого продукта, снижается удельное потребление энергии. Указанные преимущества позволяют значительно сократить затраты на производство ПК и сделать его более массовым.

Для перехода от лабораторных установок КС к крупномасштабным промышленным требуется детальное понимание происходящих в реакторе процессов, их оптимизация и устранение ряда нежелательных эффектов, возникающих при масштабировании. С целью научного обеспечения такого перехода авторами разработана серия численных моделей различных уровней сложности, позволяющих анализировать гидродинамику, химическую кинетику и процессы переноса в трех перспективных процессах на различных этапах производства ПК: Первый из них – гидрохлорирование металлургического кремния – осуществляет производство трихлорсилана (ТХС), одного из возможных промежуточных продуктов в цепочке получения чистого кремния. Два других процесса относятся к получению непосредственно гранулированного ПК, солнечного или полупроводникового качества, методом его осаждения из газовой фазы (CVD) на частицах-затравках: либо путем пиролитического разложения моносилана, либо в результате водородного восстановления трихлорсилана.

Данная работа посвящена изложению тепло- и массообменных моделей, использованных авторами для изучения указанных процессов и основным результатам этих исследований.

1 Гидрохлорирование металлургического кремния в кипящем слое

1.1 Проблема крупномасштабного синтеза ТХС в аппаратах кипящего слоя

Исторически гидрохлорирование кремния является первым методом получения трихлорсилана (XIX век, см. ссылки в [2]). Процесс проводят при температурах 553-623 К, а выход ТХС составляет в нем до 95%. Реакция гидрохлорирования кремния характеризуется большим тепловым эффектом – 219 КДж/моль-Si. В то же время диапазон предпочтительных температур её проведения ограничен сверху [3], поскольку при температурах выше 600 К в продуктах начинает расти содержание тетрахлорида кремния – происходит быстрый сдвиг к термодинамическому равновесию системы (см. обсуждение результатов термодинамического расчета в следующем разделе). Два указанных обстоятельства – высокая экзотермичность реакции и необходимость ограничить сверху температуру её осуществления – делают технологию кипящего слоя наиболее предпочтительной.

Целью исследования являлось расчет и оптимизация крупнотоннажных реакторов с производительностью по ТХС до 5 т/ч. Проблемой, требующей особого анализа, является определение условий, исключающих локальные перегревы кипящего слоя. В силу высокого теплового эффекта химической реакции мощность суммарных тепловыделений для реакторов производительностью 3-5 т/ч составляет 1.5–2.5 МВт. При такой тепловой напряженности процесса, несмотря на чрезвычайно высокие коэффициенты переноса, характерные для КС, возникает возможность неравномерного распределения тепловых источников по слою. Такая тепловая неоднородность ведет к значительным локальным вариациям температуры и к уменьшению выхода целевого продукта.

1.2 Термодинамический анализ системы Si-H-Cl

Расчет равновесного состава системы Si-H-Cl проводился с помощью программы CEA (Chemical Equilibrium with Applications, NASA) [4] для следующих исходных параметров: атомарное соотношение H:Cl = 1 (реакция HCl с избытком кремния), интервал температур – 523 - 723 К, интервал давлений – 3-5 атм. Поскольку на заключительной стадии процесса осуществляется конденсация силанов при низкой температуре, представляет интерес сравнение их возможных равновесных концентраций в полученном конденсате. Данные такого сравнения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Относительные равновесные молярные концентрации силанов в конденсате .

Т, К	P = 3 атм			P = 4 атм			P = 5 атм		
	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiH ₂ Cl ₂	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiH ₂ Cl ₂	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiH ₂ Cl ₂
523	0.572	0.417	0.011	0.587	0.403	0.010	0.605	0.3868	0.0086
573	0.580	0.408	0.012	0.595	0.394	0.011	0.613	0.377	0.0102
623	0.588	0.398	0.014	0.602	0.385	0.013	0.621	0.368	0.0113
673	0.595	0.390	0.015	0.610	0.376	0.014	0.628	0.360	0.0125
723	0.602	0.382	0.016	0.616	0.369	0.015	0.635	0.352	0.0132

Анализ приведенных в таблице 1 данных показывает, что в равновесной смеси силанов преобладающим компонентом является тетрахлорид кремния. Его концентрация составляет 57-63 %. Доля трихлорсилана изменяется при этом в пределах 42-35 %, а количество дихлорсилана не превышает 1.3 %. Тот факт, что в реальном процессе концентрация трихлорсилана в продуктах оказывается значительно выше, означает, что синтез осуществляется в неравновесных условиях. В таком случае производительность реактора и состав образующихся продуктов определяются кинетикой химических превращений и их взаимосвязью с тепло- и массопереносом в реакторе.

Далее будет рассмотрена кинетическая модель процесса гидрохлорирования кремния, согласно которой в результате быстрой гетерогенной реакции между металлургическим кремнием и HCl образуются трихлорсилан и водород, а затем происходит медленная деградация газовой смеси к равновесному составу за счет гомогенных превращений.

1.3 Кинетика гидрохлорирования кремния

1.3.1 Гетерогенная реакция гидрохлорирования кремния

Большое количество работ по методам хлорирования и гидрохлорирования кремния с целью получения трихлорсилана (с помощью чистого хлора, смеси H_2 и $SiCl_4$ или чистого хлористого водорода [5,6]) свидетельствуют о значительных изменениях реакционных свойств поверхности частиц кремния по мере развития процесса. Поверхность металлургического кремния в начале процесса практически полностью пассивирована, и гетерогенные реакции могут протекать только в отдельных её точках – активных центрах. Развитие реакции приводит к расширению доступных для реакции областей поверхности, которое в некоторых случаях может приводить к разрушению исходных частиц и увеличению дисперсности системы.

В настоящей работе кинетика гетерогенного взаимодействия металлургического кремния с HCl сформулирована на основе экспериментальных данных, приведенных в [6]. Предполагается, что указанное взаимодействие описывается следующей брутто-реакцией:



Будем предполагать, что на начальной стадии реагирования исходной пассивированной частицы происходит рост активной поверхности в виде окружностей, образующихся вокруг активных центров. Тогда на этой стадии скорость реакции будет пропорциональна площади активной поверхности, которая, как не трудно показать, пропорциональна $\eta^{2/3}$, где η – степень конверсии исходного материала частицы. На больших временах, после смыкания активных зон, площадь реакционной поверхности частицы уменьшается как квадрат её радиуса, т.е. как $(1-\eta)^2$.

Таким образом, скорость гидрохлорирования частицы кремния на всём интервале степеней конверсии может быть выражена как

$$\frac{d\eta}{dt} = k(T, r_0, x_{HCl})(1-\eta)^2 \eta^{2/3}. \quad (2)$$

Обработка экспериментальных данных, приведенных в [6] показывает достаточно высокую адекватность принятой кинетической модели. Константа k , определенная по этим данным (при минимизации невязки), равна 0.0032 1/с.

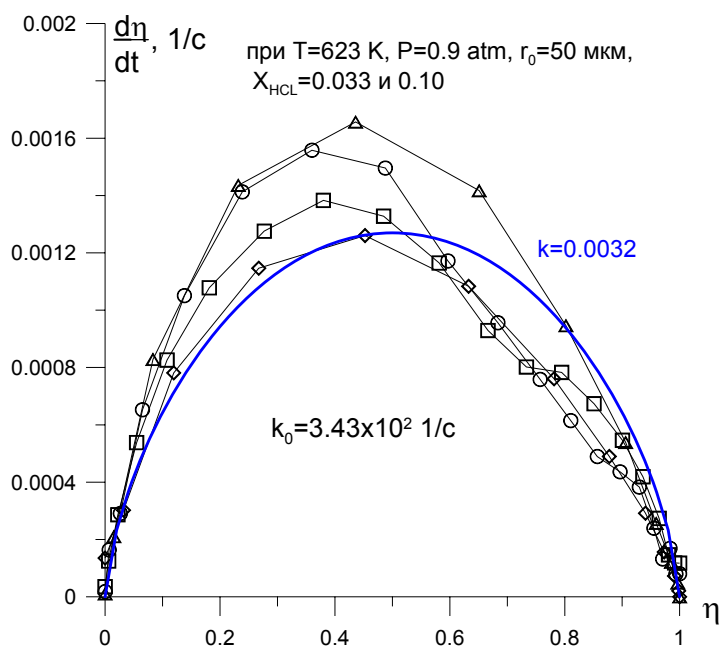


Рисунок 1. Обработка экспериментальных данных [6] по зависимости скорости гетерогенной реакции гидрохлорирования кремния от степени конверсии.

Экспериментально определенный в [6] порядок реакции по хлористому водороду равен $\frac{1}{2}$. Используя также заимствованную из работы [6] энергию активации реакции $E = 60$ кДж/моль, определённую в интервале температур 623-773 К, и параметры обрабатываемого эксперимента (см. рис. 1), конечное выражение для скорости реакции гидрохлорирования можно представить в следующем виде:

$$\frac{d\eta}{dt} = W(T, \eta, x_{HCl}) = K_1 \varphi(\eta) x_{HCl}^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^{\frac{2}{3}} \eta^{\frac{2}{3}}, \quad (4)$$

$$K_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{r_0^*}{r_0}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{P}{P^*}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

$k_0 = 3.43 \cdot 10^2$ 1/с, $E = 60$ кДж/моль, $r_0^* = 50$ мкм, $P^* = 0.9$ атм, x_{HCl} – мольная (объемная) доля HCl в газовой смеси.

1.3.2 Скорость реакции в полидисперсной смеси частиц

После выхода реактора на стационарный режим работы в нем устанавливается постоянное распределение частиц по степени конверсии (радиусу), $f(\eta)$. Если ограничиться приближением монодисперсного потока подачи исходного материала в реактор, то распределение $f(\eta)$ зависит только от вида кинетической функции $\varphi(\eta)$ и определяет основные характеристики процесса, в частности, скорость реакции в единице объема КС. Из условия стационарности функции распределения частиц по степеням конверсии следует, что эта функция обратно пропорциональна функции $\varphi(\eta)$: $f(\eta) = C/\varphi(\eta)$.

Константа $C(\eta_i)$ находится из условия нормировки функции распределения:

$$\int_0^{\eta_i} f(\eta) d\eta = 1, \quad (6)$$

где η_i – конечная степень конверсии исходных частиц кремния, определяемая из условия их уноса при заданной скорости продувки реактора:

$$C(\eta_i) = 1 / \int_0^{\eta_i} \varphi^{-1}(\eta) d\eta. \quad (7)$$

В явном виде для рассматриваемого случая функция распределения частиц по степеням конверсии выглядит следующим образом:

$$f(\eta) = C(\eta_i) (1 - \eta)^{-\frac{2}{3}} \eta^{-\frac{2}{3}}. \quad (8)$$

Поскольку в реакторе присутствуют частицы исходного кремния с различной степенью конверсии, проведем усреднение скорости гидрохлорирования кремния по степеням конверсии частиц. Исходя из определения функции распределения $f(\eta)$, количество частиц кремния в единице объема КС, имеющих степень конверсии в интервале $[\eta, \eta + d\eta]$ равно $dn = n f(\eta) d\eta$, где n – общее число частиц кремния в единице объема КС.

Масса частиц в единице объема слоя, имеющих степень конверсии в интервале $[\eta, \eta + d\eta]$,

$$dM = n f(\eta) \frac{4}{3} \pi r_0^3 (1 - \eta) \rho_{Si} d\eta. \quad (9)$$

Используя найденный выше вид функции распределения и приравнявая интеграл от dM по всем возможным степеням конверсии массе твердой фазы $\rho_{Si}(1-\varepsilon)$, отнесенной к полному объему слоя, находим величину n :

$$n = \frac{3(1-\varepsilon)}{4\pi r_0^3 C(\eta_t) I_t(\eta_t)}, \quad (10)$$

где

$$I_t = \int_0^{\eta_t} (1-\eta)^{\frac{1}{3}} \eta^{-\frac{2}{3}} d\eta. \quad (11)$$

Определение скорости потребления кремния в реакции гидрохлорирования кремния (в единице объема КС) выглядит следующим образом:

$$R(T, x_{HCl}) = \int_0^{\eta_t} W(T, \eta, x_{HCl}) dM = (1-\varepsilon) \rho_{Si} K_1 x_{HCl}^{\frac{1}{2}} C_t(\eta_t). \quad (12)$$

Рассчитанная зависимость $C_t(\eta_t)$ в интервале $\eta \in [0.25, 0.95]$ представлена на рис. 2.

Для типичного случая, когда размеры исходных частиц составляют 200 – 300 мкм, а размеры выносимых из реактора 20-30 мкм, конечная степень конверсии η_t в интервале 0.98 – 0.99. При таких степенях конверсии, близких к 1, коэффициент C_t может быть выбран равным 0.189 (см. рис. 2).

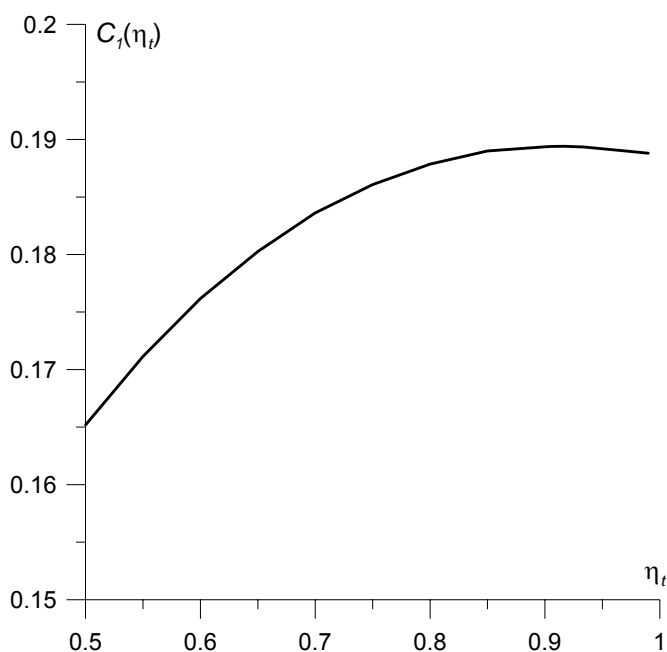


Рисунок 2. Зависимость константа $C(\eta_t)$ от конечной степени конверсии частиц η_t .

1.3.3 Кинетика гомогенных превращений

В настоящее время в доступной научной литературе отсутствуют достоверные сведения о кинетике гомогенных превращений в системе $H_2 + SiHCl_3 + SiCl_4 + HCl$. Кинетические зависимости, приведенные в [7], дают нереальные значения скоростей прямой и обратной гомогенной реакции. В работе [8] также используется кинетическая модель процесса, в которой трихлорсилан превращается в тетрахлорид кремния в результате реакции с HCl. Однако при таком выборе кинетической схемы превращение трихлорсилана возможно только при наличии HCl, в то время как в реакторе синтеза ТХС заметные количества HCl присутствуют только в нижней части реактора.

В то же время термодинамический расчет показывает (см. раздел 1.2), что равновесные концентрации трихлорсилана в продуктах синтеза оказываются значительно ниже получаемых на практике, причем указанной равновесии достигается и в том случае, когда в исходной смеси HCl отсутствует. Это означает, что состав продуктов синтеза далек от равновесного и что кинетика газофазных превращений трихлорсилана играет важную роль в рассматриваемом процессе.

В настоящей работе проблема выбора кинетики гомогенных реакций решена в приближении релаксации продуктов гетерогенной реакции к термодинамическому равновесию. Как показано в предыдущем параграфе, при выбранной схеме взаимодействия металлургического кремния с HCl образуются равные молярные количества трихлорсилана и водорода. Результаты термодинамического расчета равновесия в исходной эквимольной смеси SiHCl₃ и HCl показывают, что основными равновесными компонентами являются SiHCl₃, SiCl₄ и H₂. Как видно из таблицы 2, относительные концентрации указанных компонентов смеси слабо зависят от температуры и давления в рассматриваемом диапазоне параметров. Поэтому в рассматриваемом диапазоне температур можно определить средние концентрации основных компонентов (SiHCl₃, SiCl₄ и H₂), а для различных давления использовать линейные интерполяционные формулы.

Таблица 2. Равновесные относительные молярные концентрации газовых компонентов для исходной эквимольной смеси SiHCl₃ и HCl.

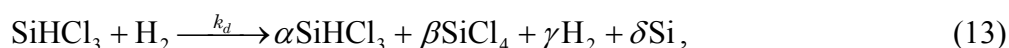
P = 3 атм								
Компо- ненты	T, K							
	553	563	573	583	593	603	613	623
HCl	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
H ₂	0.6154	0.6156	0.6158	0.6160	0.6162	0.6164	0.6165	0.6167
SiCl ₄	0.2346	0.2350	0.2355	0.2360	0.2365	0.2369	0.2374	0.2379
SiHCl ₃	0.1463	0.1455	0.1448	0.1440	0.1432	0.1425	0.1418	0.1410
SiH ₂ Cl ₂	0.0037	0.0038	0.0039	0.0040	0.0041	0.0041	0.0042	0.0043
SiH ₃ Cl	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
P = 5 атм								
Компо- ненты	T, K							
	553	563	573	583	593	603	613	623
HCl	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴
H ₂	0.6101	0.6103	0.6105	0.6108	0.6109	0.6110	0.6112	0.6114
SiCl ₄	0.2249	0.2254	0.2259	0.2264	0.2269	0.2274	0.2279	0.2284
SiHCl ₃	0.1604	0.1595	0.1587	0.1579	0.1571	0.1563	0.1555	0.1547
SiH ₂ Cl ₂	0.0046	0.0047	0.0048	0.0050	0.0051	0.0052	0.0053	0.0054
SiH ₃ Cl	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴	< 10 ⁻⁴

Средние по температурному интервалу 553-623 К значения концентраций основных компонентов равновесной газовой смеси для рассматриваемого случая представлены в таблице 3.

Таблица 3. Средние значения концентраций основных компонентов для исходной эквимольной смеси SiHCl₃ и HCl.

Компоненты	P = 3 атм	P = 5 атм
H ₂	0.616	0.611
SiCl ₄	0.236	0.227
SiHCl ₃	0.144	0.158

Для моделирования кинетики гомогенных превращений будем далее предполагать, что образующаяся в гетерогенной реакции гидрохлорирования эквимольная смесь ТХС и водорода релаксирует к своему равновесному составу с некоторой скоростью k_d в соответствии с уравнением



так что коэффициенты α , β , γ и δ дают равновесную пропорцию для образующихся в реакции продуктов. Значения этих коэффициентов, вычисленные по равновесному составу из таблицы 3, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Коэффициенты модельной гомогенной реакции.

	α	β	γ	δ
P=3 атм	0.31	0.52	1.34	0.17
P=5 атм	0.34	0.49	1.33	0.16

При выбранном методе описания гомогенной кинетики превращения ТХС в четыреххлористый кремний скорости потребления или образования соответствующих компонент выглядят следующим образом:

$$\frac{dC_{\text{SiHCl}_3}}{dt} = -k_d C_{\text{SiHCl}_3} + \alpha k_d C_{\text{SiHCl}_3} = -k_d (1 - \alpha) C_{\text{SiHCl}_3}, \quad (14)$$

$$\frac{dC_{\text{SiCl}_4}}{dt} = k_d \beta C_{\text{SiHCl}_3} \quad (15)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = -k_d C_{\text{SiHCl}_3} + \gamma k_d C_{\text{SiHCl}_3} = -k_d (1 - \gamma) C_{\text{SiHCl}_3}. \quad (16)$$

Константа реакции k_d должна выбираться на основе экспериментальных данных по работе реактора синтеза ТХС. Поскольку такие данные в настоящее время отсутствуют, на первом этапе моделирования значение k_d было определено по следующим оценочным соображениям. Предполагалось, что при скорости газовой смеси через реактор, равной 0.05 м/с (что соответствует номинальному расходу HCl) концентрация ТХС на выходе из реактора, на высоте 6 м, уменьшится на 20% по сравнению с концентрацией в эквимольной смеси $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ на входе в реактор. Такое предположение соответствует данным о работе промышленного реактора синтеза ТХС. В результате для расчетов было выбрано значение константы скорости гомогенной реакции $k_d = 0.0028$ 1/с.

1.4 Моделирование реактора гидрохлорирования кремния с помощью пакета MFIX

1.4.1 Особенности постановки задачи

Проблема расчета локальных перегревов в реакторе гидрохлорирования кремния исследовалась с помощью двух взаимодополняющих теоретических моделей. В данном разделе рассматривается детальная пространственная (осесимметричная) модель гидродинамики и тепло- и массообмена в реакторе кипящего слоя. Она базируется на прикладном пакете программ MFIX (Multiphase Flow with Interphase eXchanges) [9], предназначенном для расчета реагирующих многофазных течений. Эта модель позволила получить данные о деталях структуры кипящего слоя, о характерных размерах его неоднородностей и пузырьковых образований, о флуктуациях концентрации газового реагента и температуры в слое.

Используемая в MFIX математическая модель является моделью взаимопроникающих континуумов: многокомпонентной газовой фазы и одной или нескольких конденсированных (твердых) фаз. Наряду с уравнениями баланса энергии, импульса и массы компонентов системы в каждой из фаз, модель включает в себя также межфазные обмены энергией, импульсом и химическими компонентами. Детальное описание модели, используемой в пакете MFIX можно найти в [9].

Геометрическая схема расчетной области цилиндрического реактора кипящего слоя для гидрохлорирования кремния представлена на рис. 3.



Рисунок 3. Геометрическая схема расчетной области (осесимметричная задача).

Наиболее важной особенностью разработанной математической модели реактора является учет гетерогенных экзотермических реакций, создающих мощный тепловой источник внутри реактора (по оценкам – около 1.5-2.5 МВт), который может привести к существенной температурной неоднородности внутри реактора при увеличении его производительности и размеров. Задачей моделирования является детальное рассмотрение этого эффекта. Другим важным элементом модели является отказ, по сравнению с более простыми одномерными феноменологическими подходами, от предположения о полном вертикальном тепловом и концентрационном перемешивании в эмульсионной фазе и расчет локальных нестационарных распределений температуры и концентрации реагентов по всему слою. Это позволяет исследовать проблему возникновения локальных перегревов в реакторе, найти оптимальную высоту слоя кремния в реакторе. С одной стороны, выбор этой высоты должен обеспечить полную конверсию хлористого водорода и отвод выделяющейся в реакции теплоты через охлаждаемые стенки, с другой, – минимизировать процесс релаксации образовавшейся внизу реактора смеси трихлорсилана с водородом к своему термодинамически равновесному составу с большой концентрацией тетрахлорида кремния.

В постановке задачи, касающейся проблемы распределения температуры и концентраций реагентов по реактору, газовая смесь моделировалась как двухкомпонентная. Предполагалось, что в этой смеси присутствует исходный хлористый водород и эффективный газ-продукт, представляющий собой, в свою очередь, смесь трихлорсилана и водорода в равной пропорции, соответствующей стехиометрии реакции гидрохлорирования. Такое снижение числа газовых компонентов позволило несколько сократить время расчета варианта, которое в результате составило около двух суток для компьютера с частотой процессора 3.2 МГц.

1.4.2 Результаты расчетов по осесимметричной модели реактора

На основе рассматриваемой модели процесса проведено моделирование вариантов реактора: номинальной производительностью по конденсированному продукту 1,3 т/ч (диаметр $D_r = 1,0$ м, расход $G_{\text{HCl}} = 700$ $\text{нм}^3/\text{ч}$), 3 т/ч (диаметр $D_r = 1,5$ м, расход $G_{\text{HCl}} = 1600$ $\text{нм}^3/\text{ч}$) и 5 т/ч (диаметр $D_r = 1,95$ м, расход $G_{\text{HCl}} = 2600$ $\text{нм}^3/\text{ч}$).

Ввиду больших временных затрат полное моделирование для длительных (минуты и часы) промежутков физического времени невозможно осуществлять на компьютерах класса современных персональных машин. В перспективе для этой цели следует использовать более производительные рабочие станции или кластерные ЭВМ. В то же время оценки показывают (см. далее раздел 1.5), что время установления теплового режима в реакторе составляет порядка 5-10 минут. Однако информация, полученная при моделировании начальных стадий процесса (десятки секунды), оказывается достаточно ценной для понимания тенденции его развития. Ниже формулируются основные выводы, сделанные на основе проведенных расчетов.

Пример динамики теплового режима в реакторе КС на начальном промежутке времени представлен на рисунке 4 (время каждого кадра, в секундах, указано на верхнем черном поле). Исходная температура кипящего слоя в этом варианте составляла 340 °С. На рисунке можно проследить кратковременные изменения объемной доли газа (порозности слоя) и полей концентрации хлористого водорода и температуры в реакторе с диаметром $D_r = 2,0$ м и высотой кипящего слоя $H_{\text{fb}} = 2$ м.

Как видно из рисунка 4, режим псевдооживления в реакторе является пузырьковым и достаточно однородным, поршневой режим в реакторе не наблюдается. Средний размер пузырей составляет около 6 см. Однородная структура кипящего слоя и отсутствие пузырей большого диаметра объясняется высоким давлением в реакторе (5.5 атм на входе) и большой плотностью газообразного продукта реакции – трихлорсилана.

Анализ результатов моделирования показывает, что высота кипящего слоя в реакторе имеет ограничение снизу, связанное не с условием полного превращения хлористого водорода (полное поглощение HCl происходит на слое достаточно малой высоты, не превышающем 0,5 м.), а с необходимостью обеспечить достаточно большую боковую поверхность теплоотвода из реактора. На интервале времени, представленном на рис. 4, видна тенденция постепенного разогрева нижней части слоя, которая со временем приводит к выходу реактора из оптимального диапазона температуры (310-340 °С). На рисунке 5, где приведены аналогичные поля переменных для реактора с высотой слоя в 4 м, тенденция роста температуры в слое незаметна.

Мгновенные профили различных параметров, усреднение профилей по сечению реактора (рис. 6), позволяет судить о размерах их флуктуаций. Особенно важным фактором является то, что флуктуации температуры слоя не превышают 15-20 °С. Это означает, что кипящий слой обеспечивает возможность контроля и поддержания температуры в термодинамически наиболее выгодном интервале.

Таким образом, на основании результатов пространственного моделирования реактора КС для синтеза трихлорсилана методом гидрохлорирования металлургического кремния можно сделать следующие выводы:

- техника псевдооживления обеспечивает требуемые условия процесса и возможность поддержания их однородности по всему объему кипящего слоя на уровне, необходимом для максимальной эффективности реактора и достижения требуемой производительности;
- с точки зрения максимального выхода трихлорсилана следует уменьшать высоту кипящего слоя, но при этом она должна быть более 2 м для обеспечения условий теплоотвода из реактора;
- пространственное моделирование не позволяет получить данные о динамике тепловых режимов реактора на больших временах; поэтому необходим дополнительный анализ этих режимов с помощью менее детализированной, но более производительной (в вычислительном смысле) усредненной модели процесса.

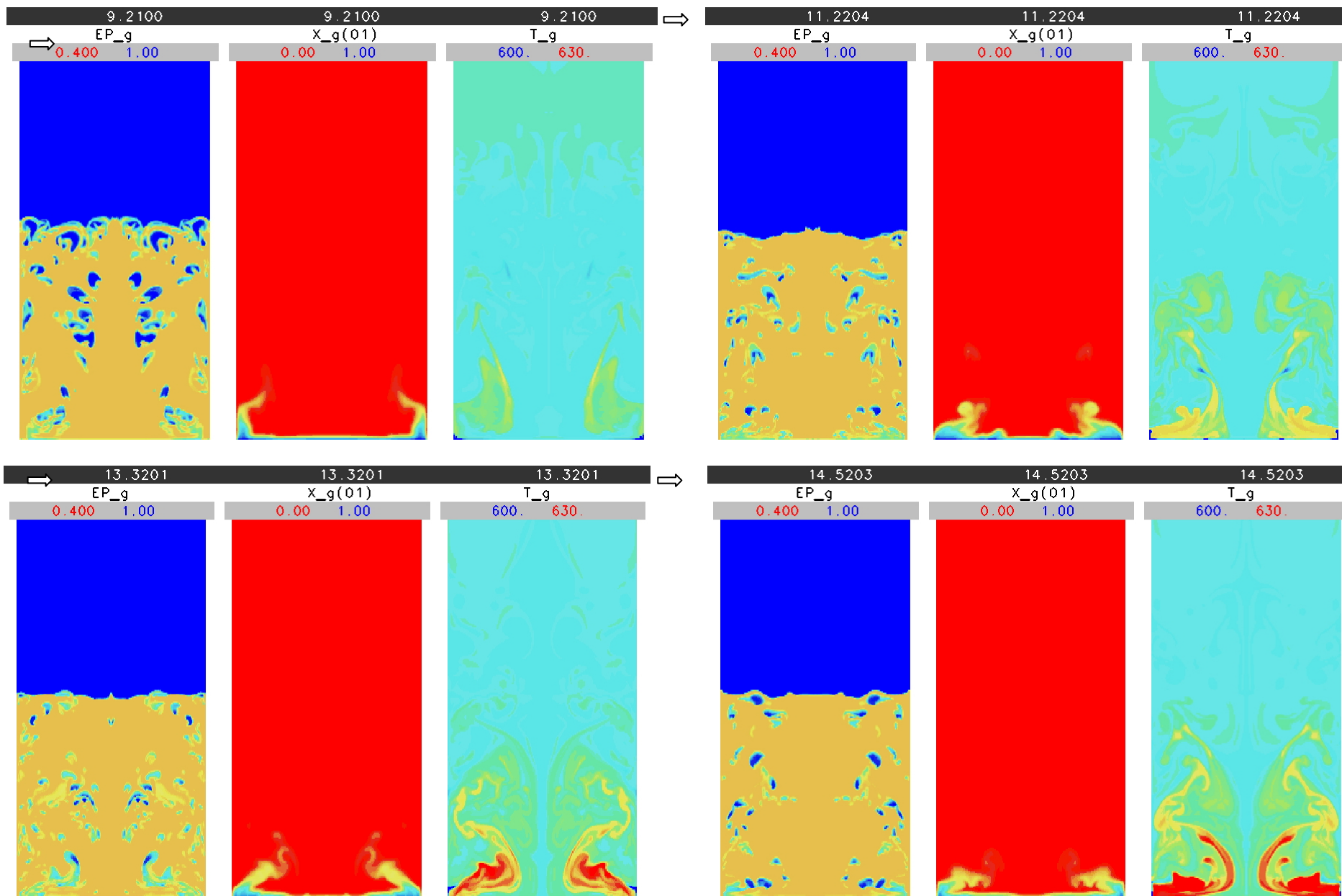


Рисунок 4. Изменение порозности слоя (EP_g), концентрации HCl ($X_g(01)$) и температуры (T_g , в K) в реакторе с $D_r = 2$ м и $H_{fb} = 2$ м.

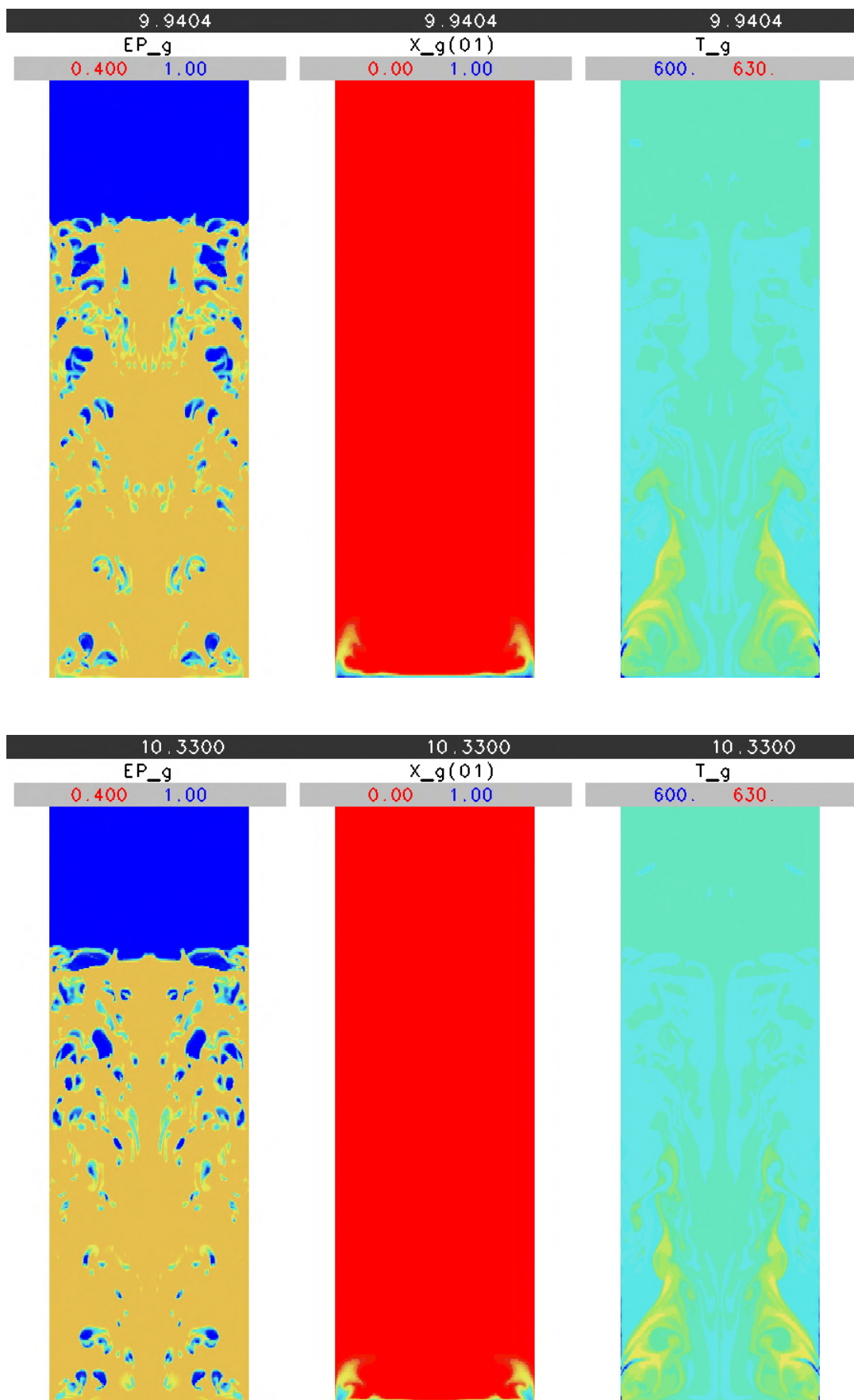


Рисунок 5. Изменение порозности слоя (EP_g), концентрации HCl ($X_g(01)$) и температуры (T_g , в K) в реакторе с $D_r = 2$ м и $H_{fb} = 4$ м.

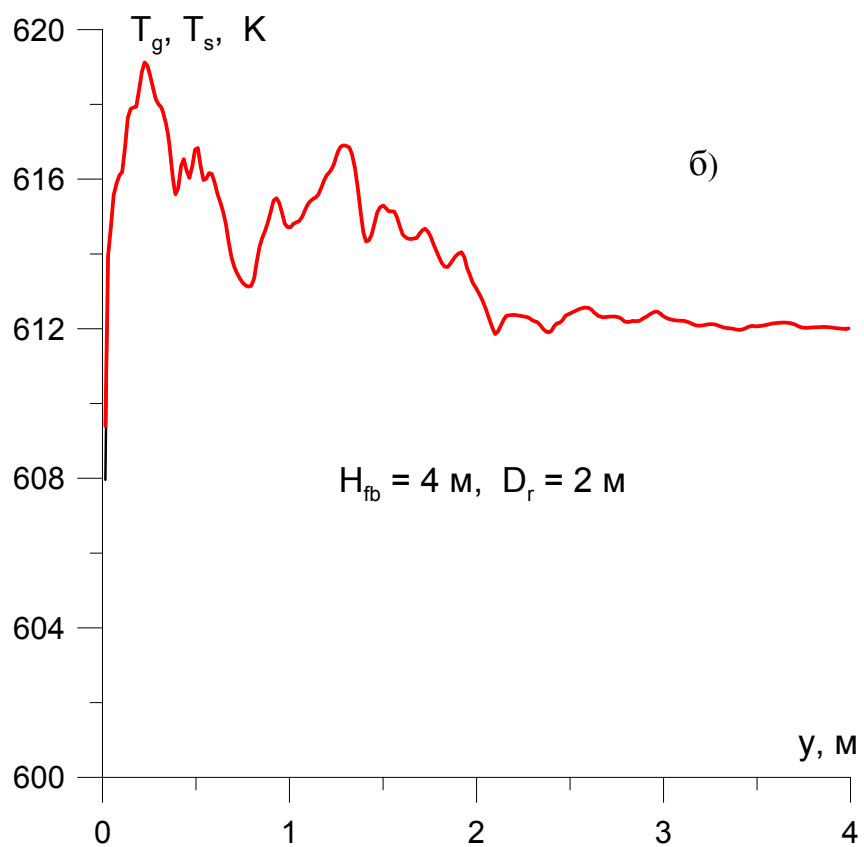
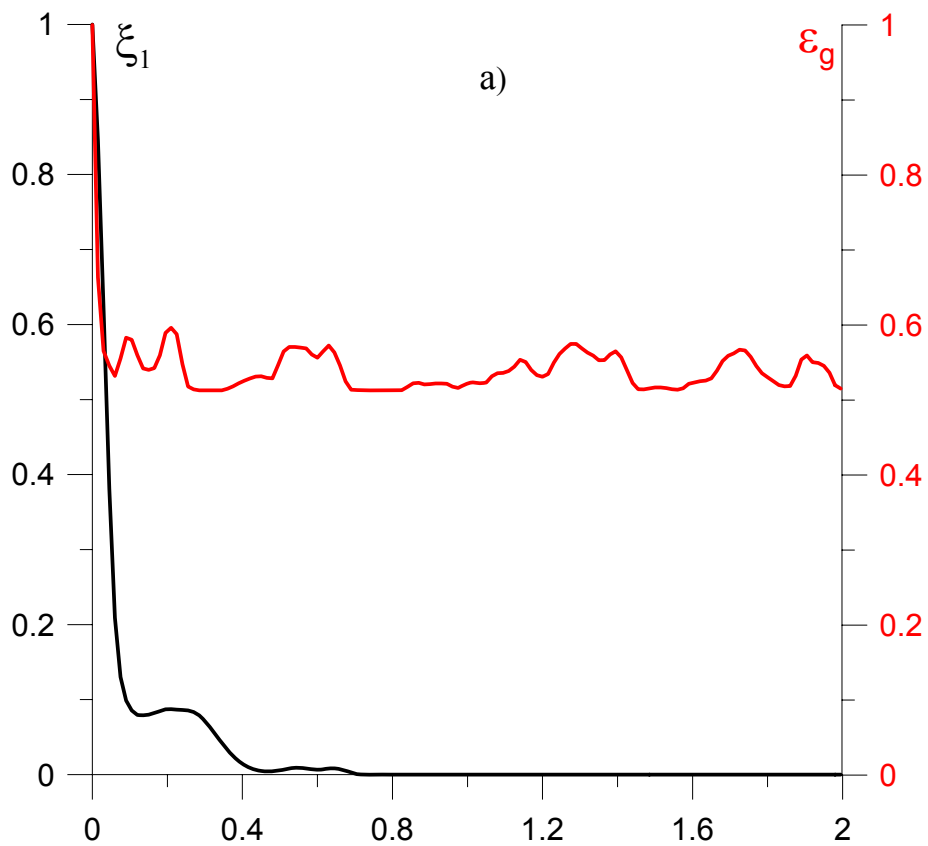


Рисунок 6. Усредненные по сечению реактора профили концентрации HCl (ξ_1), порозности слоя (ϵ_g) (а) и температур газовой и твердой фаз (б).

1.5 Квазиодномерная модель реактора КС с эффективными коэффициентами переноса

Рассмотрение эмульсионной фазы кипящего слоя как полностью гомогенного объекта (классические феноменологические модели реакторов кипящего слоя [10-12]) не позволяет найти распределения температуры и концентрации реагента по высоте реактора, и искажает условие тепловой стабилизации реактора.

Ввиду ограниченной вычислительной производительности пространственной двухфазной модели для анализа стационарных тепловых режимов реактора синтеза ТХС была разработана третья, квазиодномерная модель, основанная на использовании эффективных коэффициентов тепло- и массопереноса в кипящем слое.

1.5.1 Эффективные коэффициенты переноса в кипящем слое

Для описания процессов переноса в кипящем слое при его трактовке как квазигомогенной системы вводятся эффективные коэффициенты переноса тепла и массы внутри слоя, а также коэффициент теплообмена между слоем и стенками реактора. В частности, это коэффициент продольного (аксиального) теплопереноса K_a , коэффициент радиального (поперечного) теплопереноса K_r , соответствующие коэффициенты переноса для газовой фазы, D_a и D_r , и коэффициент внешнего (слой-стенка) теплообмена α_s . Размерности указанных объемных коэффициентов (K_a , K_r , D_a и D_r) – m^2/c ; частное от деления квадрата соответствующего характерного размера на коэффициент переноса характеризует время установления соответствующего процесса. Коэффициент α_s имеет смысл теплового потока на стенку реактора на единичную площадку при разности температур между слоем и стенкой в 1 К.

Объемные эффективные коэффициенты переноса во многом аналогичны коэффициентам турбулентного переноса. Они являются функцией параметров КС, и в частности, его высоты, поскольку интенсивность перемешивания зависит от скорости пузырей, которая растет с высотой КС. Существует несколько эмпирических корреляций между указанными коэффициентами. Так, в исследованиях, проведенных в 80-е годы в ИТМО, показано, что эффективные коэффициенты теплопереноса в КС могут быть вычислены по следующим эмпирическим корреляциям:

коэффициент аксиального переноса тепла [13]

$$K_a = K_1 (U - U_{mf}) H_{fb} \text{Re}_0^{-0.4}, \quad (17)$$

где

$$K_1 = \begin{cases} 0.15 & \text{при } 1 \leq N \leq 3 \\ 0.10 & \text{при } N > 3 \end{cases} \text{ и } N = \frac{U}{U_{mf}}, \quad \text{Re}_0 = \frac{U_{mf} d_p \rho_g}{\mu_g} \quad \text{- число Рейнольдса;} \quad (18)$$

коэффициент радиального переноса тепла [14]

$$K_r = 0.013 (U - U_{mf}) H_{fb} \left(\frac{D_r}{H_{fb}} \right)^{0.5} Fr^{-0.15}, \quad (19)$$

где

$$Fr = \frac{(U - U_{mf})^2}{g H_{fb}} \quad \text{- число Фруда.} \quad (20)$$

Имеется еще более простая корреляция для аксиального теплового перемешивания в слое [11,15], которая дает, однако, достаточно близкий к (17) результат:

$$K_a = 0.1(U - U_{mf})H_{fb}. \quad (21)$$

Поперечный перенос приблизительно на порядок менее интенсивен, чем аксиальный.

Коэффициент теплообмена между кипящим слоем и стенкой реактора может быть определен в следующем виде [16]:

$$\alpha_s = 0.046C_g \rho_g U_{mf} \frac{(1 - \varepsilon_g)^{2/3}}{\varepsilon_g} + \frac{7.2\lambda_g}{d_p} (1 - \varepsilon_g)^{2/3}. \quad (22)$$

Здесь λ_g следует вычислять для соответствующей газовой смеси при температуре средней между температурой слоя и стенки.

Что касается коэффициентов продольного и поперечного перемешивания для газовой фазы, которые важны с точки зрения переноса газовых компонентов, то их вычисление обычно проводится по формулам, предложенным в монографии Кунии и Левеншпиля [10]. Однако для рассматриваемых условий эти рекомендации неприменимы, и коэффициенты перемешивания для газа приняты, в первом приближении, такими же, как и для твердой фазы. Это обосновано тем, что механизм перемешивания как газа, так и частиц определяется характером движения газовых пузырей.

Приведем рассчитанные по указанным зависимостям коэффициенты теплопереноса в исследуемом реакторе:

$$(U = 11.1 \text{ см/с}, U_{mf} = 0.02, \rho_g = 3.62 \text{ кг/м}^3, \mu_g = 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}, T = 613 \text{ К.})$$

Таблица 5. Параметры теплопереноса для реакторов различных размеров

D_r , м	H_{fb} , М	K_a , м ² /с	K_r , м ² /с	α_s , Дж/м ² ·К	τ_a , С	τ_r , С	$\frac{(\Delta T)_{\text{слой}}}{(\Delta T)_{\text{стенка}}}$
2	4	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	630	340	340	31
2	2	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-3}$	630	170	530	20
1.5	4	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	630	340	220	35
1.5	2	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	630	170	342	23

Анализ приведенной таблицы показывает, что для всех представленных в ней случаев перепад температур, возникающий вблизи стенки реактора между слоем и стенкой, на порядок превышает перепад температур между центром слоя и его периферией ($\frac{(\Delta T)_{\text{слой}}}{(\Delta T)_{\text{стенка}}}$). Иначе говоря, основное падение температуры имеет место у

стенки реактора. Оценки показывают также, что приблизительно во столько же раз перепад температуры на самой стенке (между её внешней и внутренней сторонами) оказывается меньше скачка температуры между периферией слоя и стенкой. Таким образом, из сделанных оценок следует, что слой можно считать в достаточно хорошем приближении изотермическим в поперечном направлении, и что основным параметром управления температурой слоя является температура стенки реактора. Это позволяет сформулировать квазиодномерную модель тепло- и массопереноса в рассматриваемом реакторе кипящего слоя, излагаемую в следующем подразделе.

1.5.2 Постановка задачи о расчете усредненного распределения температуры и концентрации реагентов по высоте реактора синтеза ТХС

В данной постановке задачи кипящий слой рассматривается как гомогенная среда со взаимно проникающими континуумами – газовым и твердым. Рассматривается стационарное состояние реактора со средними по времени распределениями

температуры и концентрации реагентов по высоте слоя. Предполагается, что в поперечном сечении реактора перепадами температуры и концентрации можно пренебречь, а в продольном направлении, по высоте КС, эти распределения определяются двумя механизмами – конвекцией газовой фазы и продольным перемешиванием (продольной дисперсией). В такой постановке стационарное состояние реактора описывается следующей системой уравнений:

уравнение переноса хлористого водорода

$$\frac{dG_1}{dy} = S_r C D_a \frac{d^2 \xi_1}{dx^2} - 3S_r W(T) \xi_1^{1/2}, \quad (21)$$

уравнение для полного молярного потока газовой смеси

$$\frac{dG}{dy} = -S_r W(T) \xi_1^{1/2}, \quad (22)$$

уравнение переноса тепла

$$GC_{pg}^m \frac{dT}{dy} = S_r \lambda_a \frac{d^2 T}{dx^2} + S_r \Delta H \cdot W(T) \xi_1^{1/2} - 2\pi R_r \alpha_s (T - T_w). \quad (23)$$

В уравнениях (23)-(25): G – полный молярный расход газовой смеси через поперечное сечение реактора; G_1 – молярный расход хлористого водорода через поперечное сечение; C – молярная концентрация (молярная плотность) газовой смеси; ξ_1 – объемная (мольная) доля хлористого водорода в газовой смеси; T – температура слоя; T_w – средняя температура стенки реактора; S_r – площадь поперечного сечения реактора; D_a и λ_a – коэффициент продольной (осевой) дисперсии и коэффициент эффективной теплопроводности слоя ($\lambda_a = K_a \rho_s (1 - \varepsilon_g) C_{ps}$); $W(T)$ – температурный коэффициент скорости реакции, зависящий также от диаметра частиц и давления ($W = \frac{K_1 (1 - \varepsilon_g) \rho_s C_t}{M_{Si}}$);

ΔH – тепловой эффект реакции; C_{pg}^m – молярная теплоемкость газовой смеси.

Для тепловой задачи на входе в реактор ставилось граничное условие Данкверста:

$$GC_{pg}^m (T - T_{in}) \Big|_{y=0} = \lambda_a S_r \frac{dT}{dy} \Big|_{y=0}, \quad (24)$$

где T_{in} – температура входящего в реактор хлористого водорода.

На выходе из реактора принималось, что

$$\frac{dT}{dy} \Big|_{y=H_b} = 0. \quad (25)$$

Для уравнения (21) концентрация хлористого водорода на входе в реактор полагалась равной 1, а на выходе газа из слоя считалось, что $\xi_1 = 0$, поскольку рассматривался случай полного поглощения хлористого водорода в слое.

Система уравнений (21)-(23) решалась численно, неявным конечно-разностным методом (прогонкой) с итерированием по нелинейной скорости реакции.

1.5.3 Результаты моделирования по усредненной квазиодномерной модели

Расчеты по модели с эффективными коэффициентами переноса позволяют найти средние по времени распределения температуры и концентрации реагентов по высоте реактора, а также исследовать условия реализации оптимальных тепловых режимов.

Как известно из экспериментальных данных и термодинамического расчета (см. [2,3]), наибольший выход трихлорсилана получается в диапазоне температур 300-340 °С. При больших температурах в смеси продукта растет содержание тетрахлорида кремния,

при меньших – дихлорсилана. Поэтому в проводившихся расчетах исследовались условия, при которых максимальная температура в реакторе составляла около 320 °С.

Как показывают расчеты, единственным реальным параметром, управляющим температурным режимом реактора является температура его стенки, T_w (при заданных геометрических и расходных характеристиках). В данном разделе отчета представлены результаты исследования тепловых режимов реактора при его охлаждении с боковой поверхности по всей высоте кипящего слоя. На рисунке 7 показаны стационарные температурные профили, отвечающие сформулированным требованиям, в реакторах с различными геометрическими параметрами. Там же приведены условия реализации этих режимов (температура охлаждающей стенки T_w). Профили концентрации хлористого водорода в реакторе для всех, представленных на рис. 7 случаев, оказываются практически тождественными. Из рисунка 7 следует, что для реактора малого диаметра требуемая температура стенки должна быть достаточно высокой; при более низких температурах стенки реактор не сможет выйти на требуемый температурный режим. Решение этой проблемы может быть найдено в использовании в охлаждающей рубашке реактора высокотемпературного теплоносителя или секционированного водяного охлаждения.

В реакторе большого диаметра для предотвращения его перегрева необходимо поддерживать температуру стенок несколько ниже (на 30-40 °С). Это приводит к ограничению по высоте КС в реакторе. Так, в реакторе диаметром 2 м и высотой 2 м расчетная температура стенки должна поддерживаться близкой к температуре окружающей среды, что практически невозможно реализовать. Это обстоятельство устанавливает нижний предел на высоту КС в реакторе: рассмотренный широкий высокопроизводительный реактор не может иметь высоту кипящего слоя менее 2-3 м.

С другой стороны, в реакторе того же диаметра (2 м), но высотой 4 м необходимая температура стенки оказывается около 190 °С, что исключает использование воды в качестве охлаждающей жидкости при охлаждении реактора по всей высоте.

Для инженерных расчетов могут быть использованы номограммы, связывающие максимальную температуру в реакторе со средней температурой стенки (рисунок 8).

Таким образом, проведенные расчеты говорят о возможности масштабирования реактора в указанных пределах без ущерба для эффективности его работы при соблюдении отмеченных ограничений по высоте слоя и температуре стенки.

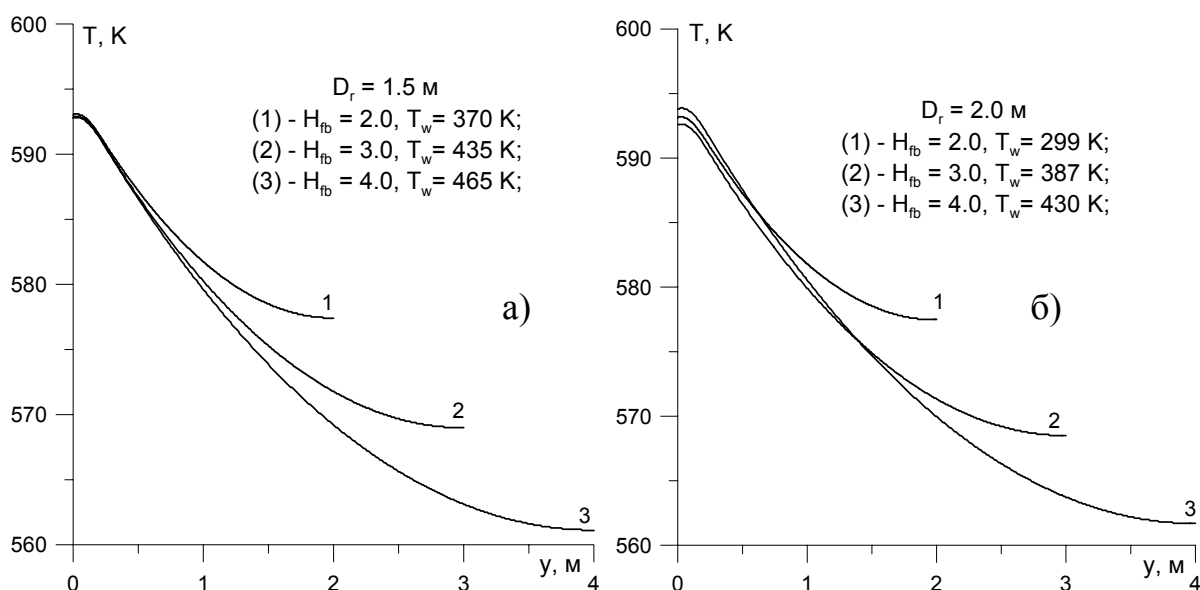


Рисунок 7. Стационарные профили температуры в реакторе, соответствующие её максимальному значению в 593 К. а) – $D_r = 1.5$ м, б) – $D_r = 2.0$ м. Высота КС и температура стенок указаны на рисунке.

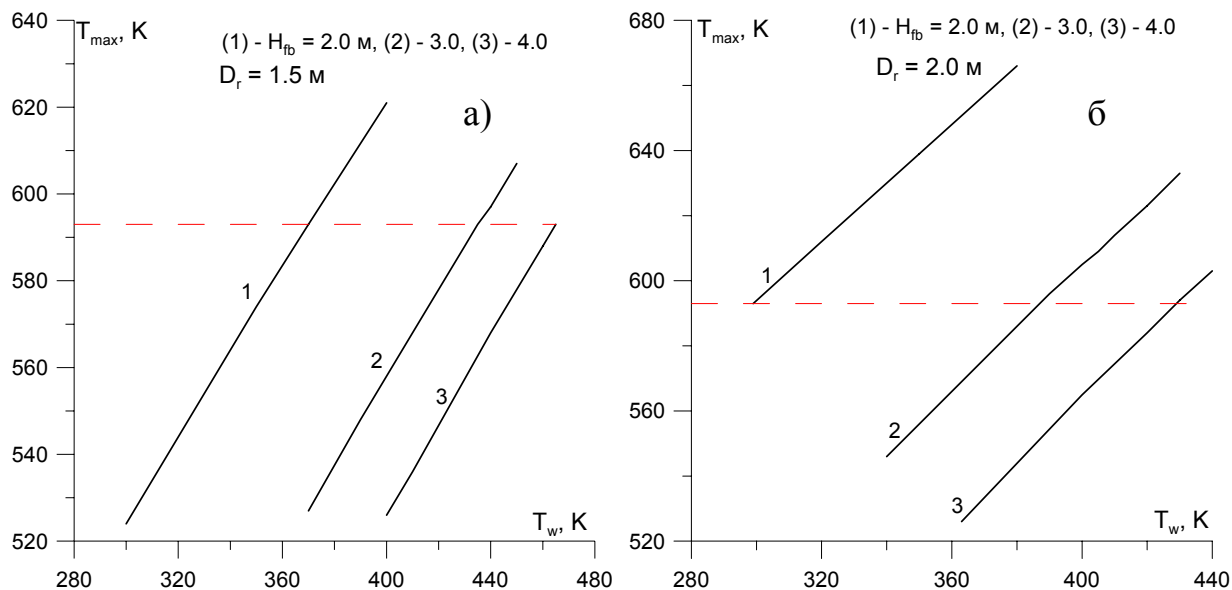


Рисунок 8. Зависимости максимальной температуры в реакторе от средней температуры стенки для реакторов различных размеров. Красным пунктиром указан оптимальный уровень температуры реактора.

2 Получение гранулированного поликристаллического кремния из моносилана

2.1 Основные проблемы

Пиролиз моносилана характеризуется практически полной конверсией в кремний и является наиболее экологически чистым методом. В связи с этим особый интерес представляет технология получения гранулированного поликристаллического кремния пиролитическим разложением моносилана в реакторе кипящего слоя.

В целом рассматриваемый процесс заключается в следующем. Мелкозернистые частицы исходного кремния вводятся в реактор, и затем подается смесь моносилана с водородом или инертным газом (аргон, азот). При температуре 600 °C и выше происходит разложение моносилана с образованием кремния, который осаждается на поверхности псевдоожижаемых кремниевых частиц. По достижении определенного размера кремниевые частицы (гранулы) опускаются в нижнюю часть реактора и выгружаются из него.

Основными проблемами при создании реактора кипящего слоя в производстве гранулированного кремния являются:

- определение условий псевдоожижения исходных мелкозернистых кремниевых частиц и полученных гранул;
- подбор газораспределительного устройства, обеспечивающего минимальный размер газовых пузырей, что необходимо для достижения высокой конверсии моносилана и уменьшения образования аэрозолей;
- нахождение оптимальных параметров гидродинамических, температурных и концентрационных режимов работы реактора.

Систематическое численное исследование осаждения ПК методом пиролитического разложения моносилана в реакторе КС с помощью одномерной двухфазной модели позволило определить роль основных режимных и конструктивных факторов и найти

технологические параметры, обеспечивающие высокие удельную производительность реактора и степень конверсии моносилана.

Ниже формулируются основные черты разработанной феноменологической модели реактора осаждения поликристаллического кремния из моносилана.

2.2 Тепло - и массообменная модель реактора кипящего слоя для осаждения поликристаллического кремния

2.2.1 Основные допущения

Для описания процесса химического осаждения поликристаллического кремния методом пиролизического разложения моносилана в реакторе кипящего слоя используется модель кипящего слоя с двумя фазами – эмульсионной и пузырьковой. Её отличие от стандартных двухфазных моделей [10-12] состоит в учёте неизотермичности пузырьковой фазы и изменения расхода газовой смеси по высоте реактора. Другим специфическим качеством модели является учет полидисперсности псевдооживленного слоя. Последнее обстоятельство приводит к двум принципиальным особенностям новой модели. Во-первых, это необходимость рассчитывать все параметры эмульсионной фазы и коэффициенты тепло- и массообмена с учетом функции распределения частиц кремния по радиусам $p(r)$. Во-вторых, сама постановка задачи как стационарного процесса приводит к тому, что кипящий слой постоянно находится вблизи границы псевдооживления, поскольку в любой момент времени происходит образование крупных частиц, которые уже не могут находиться во взвешенном состоянии. В такой ситуации объемная доля пузырьковой фазы мала, что делает непрерывную схему процесса весьма предпочтительной, так как снижает эффект образования частиц кремния в объеме пузырьковой фазы и повышает коэффициент использования силана.

Разработанная модель включает в себя уравнения для изменения среднего объёма пузырей, доли занимаемого ими объёма, их скорости и температуры, а также потоков концентраций химических компонентов в обеих фазах. Эмульсионная фаза считается неподвижной, а скорость фильтрации газа через неё всегда равна скорости минимального псевдооживления U_{mf} . Температура эмульсионной фазы и доля свободного объёма в ней также считались постоянными..

2.2.2 Математическая формулировка

Ниже приведена система обыкновенных дифференциальных и алгебраических уравнений, описывающая реактор получения поликристаллического кремния методом пиролизического разложения моносилана (физические характеристики, определяемые соответствующим уравнением, указаны сверху).

Температура пузырьковой фазы:

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{h_{be}}{c_{pb}c_b U_b} (T_e - T_b). \quad (26)$$

Объем пузырей:

$$\frac{dV_b}{dz} = \frac{R h_{be} V_b}{P c_{pb} U_b} (T_e - T_b) + \frac{RTV_b}{PU_b} \left[W_b + \left(W_b + \sum_j K_{jbe} \bar{C}(x_{je} - x_{jb}) \right) \right] + \frac{\pi d_b^2}{2} \left(\frac{\partial(d_{bz})}{\partial z} \right). \quad (27)$$

Массовые расходы моносилана и в пузырьковой и эмульсионной фазах, и газа в целом:

$$\begin{aligned}\frac{dG_{1b}}{dz} &= S\delta K_{1be} \bar{C}(x_{1e} - x_{1b}) - W_b S \delta - J_{be} x_{1b} \\ \frac{dG_{1e}}{dz} &= S\delta K_{1be} \bar{C}(x_{1b} - x_{1e}) - W_e S(1 - \delta) + J_{be} x_{1b} . \\ \frac{dG}{dz} &= W_b S \delta + W_e S(1 - \delta)\end{aligned}\quad (28)$$

Интегральное потребление силана в реакторе:

$$\frac{dI_{SiH_4,e}}{dz} = S(1 - \delta) W_e . \quad (29)$$

Средняя по сечению кипящего слоя скорость газовой смеси:

$$U = \frac{G}{S c_e} . \quad (30)$$

Скорость подъема единичного пузыря в условиях минимального псевдооживления:

$$u_{br} = 0,71 \sqrt{g d_b} . \quad (31)$$

Условие псевдооживления слоя:

$$\frac{1,75}{\Phi \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\Phi^2 \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g)}{\mu^2} . \quad (32)$$

Минимальная скорость псевдооживления для полидисперсной смеси частиц ($Y(r)$ - массовая функция распределения частиц по радиусам):

$$U_{cf} = \int_{r_{min}}^{r_{max}} Y(r) U_{mf}(r) dr . \quad (33)$$

Скорость подъема пузыря:

$$U_b = U - U_{cf} + u_{br} . \quad (34)$$

Объёмная доля пузырьковой фазы:

$$\delta = \frac{U - U_{cf}}{U_b c_b / c_e + 2U_{cf}} . \quad (35)$$

Массовые расходы пузырьковой и эмульсионной фаз:

$$G_b = \delta S (U_b c_b + 3U_{cf} c_e); \quad G_e = U_{cf} c_e S(1 - \delta) . \quad (36)$$

Массовые расходы водорода:

$$G_{2b} = G_b - G_{1b} \quad G_{2e} = G_e - G_{1e} . \quad (37)$$

Массовые концентрации компонентов в обеих фазах:

$$x_{jb} = \frac{G_{jb}}{G_b}, \quad x_{je} = \frac{G_{je}}{G_e} . \quad (38)$$

С целью сокращения записи ряд соотношений (выражения для расчёта коэффициентов переноса и т.п.), входящих в общую систему уравнений, не выписаны здесь в явном виде. В расчетах использовалась кинетика пиролизического гетерогенного и газофазного разложения моносилана, приведенная в работах [17-19].

2.2.3 Стационарная функция распределения частиц кремния по размерам

Учет полидисперсности эмульсионной фазы приводит к тому, что во всех выражениях предыдущих параграфов, где встречается диаметр частицы d_p или зависящая от него характеристика, необходимо под этими величинами понимать их средние значения, полученные с помощью функции распределения частиц кремния по размерам. В настоящей работе использована полученная в [20] стационарная функции распределения частиц по размерам в кипящем слое с идеальным перемешиванием и монодисперсным потоком подачи новых частиц. Эта функция распределения, при условии независимости скорости роста частиц от их размера ($dr/dt = const$), имеет следующий вид:

$$p(r) = \frac{4}{r_{min}(\beta^4 - 1)} \left(\frac{r}{r_{min}} \right)^3, \quad (39)$$

где

r_{min} - минимальный радиус частиц в слое, т.е. радиус частиц подаваемых в слой,
 $\beta = r_{max}/r_{min}$, r_{max} - максимальный радиус частиц.

Условие монодисперсности потока подачи "затравочных" частиц в реактор может быть реализовано с хорошей точностью, поскольку диапазон распределения радиусов частиц в слое оказывается, как правило, значительно больше небольшого разброса в размерах исходных частиц ($\beta \geq 5$). Покажем, что условие независимости скорости роста частиц от их размера также выполняется с достаточной точностью в рассматриваемом процессе.

Рассматриваемое условие означает, что рост частиц определяется не массообменном, т.е. не транспортными ограничениями по доставке силана к поверхности частицы. а химической кинетикой гетерогенной реакции. Поэтому оценим скорость роста радиуса частицы ($v_r = \frac{dr}{dt}$) при минимальном диффузионном потоке силана на её поверхность через газовый пограничный слой. Эта скорость определяется следующим уравнением:

$$\rho_{Si} \frac{dr}{dt} = \beta_m Y_{SiH_4}^0, \quad (40)$$

где β_m - коэффициент массообмена между поверхностью частицы и ядром газового потока, $Y_{SiH_4}^0$ - концентрация силана в потоке.

Коэффициент массообмена β_m определяется через диффузионное число Нуссельта:
 $\beta_m = \frac{Nu_D D_{SiH_4}}{d_p}$. Полагая Nu_D равным его минимальному значению - 2, и рассматривая рост крупной частицы ($d_p = 10^{-3}$ м) при температуре 900 К ($D_{SiH_4}(900 \text{ К}) = 4.32 \cdot 10^{-4}$ м²/с) и объёмной концентрации силана в потоке 80%, получаем из (44) скорость роста радиуса

частицы $v_r = 7.7$ мм/мин, что на несколько порядков превышает реальную скорость роста, наблюдаемую в экспериментах. Следовательно, массообмен накладывает ограничений на скорость гетерогенной реакции пиролиза моносилана. Таким образом, предположение о независимости скорости роста частиц кремния от их размера выполняется с высокой точностью, и выбор функции распределения по размерам в форме (43) можно считать обоснованным.

В дальнейших расчетах используются также следующие моменты функции распределения $p(r)$:

$$I_1 = \int_{r_{min}}^{r_{max}} r p(r) dr = \frac{4}{5} r_{min} \frac{(\beta^5 - 1)}{(\beta^4 - 1)},$$

$$I_2 = \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^2 p(r) dr = \frac{2}{3} r_{min}^2 \frac{(\beta^6 - 1)}{(\beta^4 - 1)}, \quad (41)$$

$$I_3 = \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^3 p(r) dr = \frac{4}{7} r_{min}^3 \frac{(\beta^7 - 1)}{(\beta^4 - 1)}.$$

При $\beta \gg 1$ выражения (45) приобретают более простой вид:

$$I_1 = \frac{4}{5} r_{min} \beta, \quad I_2 = \frac{2}{3} r_{min}^2 \beta^2, \quad I_3 = \frac{4}{7} r_{min}^3 \beta^3. \quad (42)$$

2.2.4 Расчет характеристик процесса с помощью функции распределения

Плотность частиц в эмульсионной фазе

Полагая порозность эмульсионной фазы ε_{mf} постоянной, число частиц кремния в единице объёма эмульсионной фазы n (плотность частиц) можно найти из следующего

условия: $\rho_s (1 - \varepsilon_{mf}) = \rho_s n \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{4}{3} \pi r^3 p(r) dr.$

Отсюда

$$n = \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\frac{4}{3} \pi \int_{r_{min}}^{r_{max}} r^3 p(r) dr} = \frac{21 (1 - \varepsilon_{mf}) (\beta^4 - 1)}{16 \pi r_{min}^3 (\beta^7 - 1)} \approx \frac{21 (1 - \varepsilon_{mf})}{16 \pi r_{min}^3 \beta^3}. \quad (43)$$

Подчеркнем, что при сделанных предположениях n одинаково во всех точках слоя. Тогда полное число частиц в слое может быть найдено как

$$N = n S \int_0^H (1 - \delta(z)) dz. \quad (44)$$

Полная масса слоя

$$M = \rho_s S (1 - \varepsilon_{mf}) \int_0^H (1 - \delta(z)) dz. \quad (45)$$

Скорость гетерогенной реакции и связанные с ней параметры

Скорость гетерогенной реакции определяется температурой частиц T_e и зависит от концентраций газовых реагентов в эмульсионной фазе. Таким образом, он меняется по высоте реактора. Молярный поток силана на единицу поверхности частицы определялся как [17-19]

$$w_e = \frac{k_{S_0} C_e x_{SiH_4,e}}{1 + K_{H_2} RT C_e x_{H_2,e} + K_{SiH_4} RT C_e x_{SiH_4,e}} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}}. \quad (46)$$

Средняя локальная скорость реакции (количество молей силана, потребляемых в единице объёма) $W_e = w_e n \int_{r_{min}}^{r_{max}} 4\pi r^2 p(r) dr$.

Подставляя найденные ранее выражения для n и I_2 , получаем

$$W_e = \frac{7}{2} w_e (1 - \varepsilon_{mf}) \frac{(\beta^6 - 1)}{(\beta^7 - 1) r_{min}} \approx \frac{7}{2} \frac{w_e (1 - \varepsilon_{mf})}{r_{min} \beta}. \quad (47)$$

Интегральное потребление силана по всему слою может быть рассчитано по формуле

$$I_{SiH_4} = S \int_0^H W_e(z) (1 - \delta(z)) dz. \quad (48)$$

Полная площадь поверхности частиц кремния в слое

$$\begin{aligned} S_e &= S \int_0^H (1 - \delta(z)) dz \cdot n \int_{r_{min}}^{r_{max}} 4\pi r^2 p(r) dr = S \int_0^H (1 - \delta(z)) dz \cdot \frac{7}{2} \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) (\beta^6 - 1)}{(\beta^7 - 1) r_{min}} \approx \\ &\approx S \int_0^H (1 - \delta(z)) dz \cdot \frac{7}{2} \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\beta r_{min}}. \end{aligned} \quad (49)$$

Наконец, средняя скорость роста частиц вычисляется как

$$\langle v_r \rangle = \frac{I_{SiH_4} M_{Si}}{S_e \rho_{Si}}. \quad (50)$$

Поток подачи исходных частиц (радиуса r_{min}) в реактор вычисляется по полученной в работе [20] формуле:

$$F_0 = \frac{4M \langle v_r \rangle}{r_{min} (\beta^4 - 1)}. \quad (51)$$

2.3 Результаты моделирования

Исследуемый процесс характеризуется большим количеством режимных и конструктивных параметров, основные из которых представлены в таблице 6.

Таблица 6. Основные параметры процесса

Входные параметры		Выходные (расчетные) параметры	
T_e	температура реактора	G_{Si} , кг/ч	производительность по гранулированному кремнию
G_0	входной расход газовой смеси (при нормальных условиях)	η	степень конверсии моносилана
$X_{SiH_4}^0$	начальная молярная (объемная) концентрация силана	d_{pmax} , мкм	максимальный диаметр получаемых частиц кремния
D , м	диаметр аппарата	F_0 , г/ч	массовый входной поток затравочных частиц
H , м	высота рабочего кипящего слоя	M , кг	масса стационарного кипящего слоя
d_{pmin} , мкм	диаметр затравочных частиц	$\langle v_r \rangle$, мкм/ч	скорость роста частиц кремния

На основании предварительных оценок и расчетов был выбран базовый расчетный вариант с набором входных параметров, представленным в таблице 7. Далее были проведены систематические расчеты, демонстрирующие изменение выходных характеристик процесса при варьировании указанных параметров.

Таблица 7. Параметры базового расчетного варианта и пределы их вариации

T_e , К	G_0 , м ³ /ч	$X_{SiH_4}^0$	D , м	H , м	d_{pmin} , мкм
Базовые параметры					
923	3.0 $G_{Si}=3$ кг/ч при $\eta=1$	0.8	0.15	0.6	200
Интервал вариации					
823 - 1023	1 - 10	0.5 - 1.0	0.10 - 0.20	0.4 - 0.8	100 - 300

Ниже представлен анализ основных результатов численного моделирования в указанных интервалах изменения входных параметров процесса.

2.3.1 Характеристики базового варианта

Расчет базового варианта работы реактора показывает (см. табл. 8), что при этих параметрах обеспечиваются приемлемые выходные параметры процесса - высокая конверсия силана и требуемая производительность. При выбранном расходе газа расчетный диаметр получаемых кремниевых гранул невелик (0.8 мм), однако следует учитывать, что он является оценкой снизу размера выпадающих гранул, поскольку за счет обмена импульсом между частицами полидисперсного слоя возможно псевдооживление более крупных гранул.

Таблица 8. Выходные параметры базового варианта

G_{Si} , кг/ч	η	d_{pmax} , мкм	F_0 , кг/ч	M , кг	$\langle v_r \rangle$, мкм/ч
3.0	0.991	798	0.054	13.7	24.7

На рис. 9 представлены профили по высоте слоя основных параметров базового варианта. Расчет показывает, что температура пузырьковой фазы выравнивается с температурой кипящего слоя уже на первых нескольких сантиметрах течения газа в реакторе. В области входа газа в аппарат пузырьковая фаза практически отсутствует, т.к. здесь реализуется режим с минимальной скоростью псевдооживления. Далее, выше по слою, в результате пиролиза силана происходит выделение водорода, и объемная доля пузырьковой фазы возрастает.

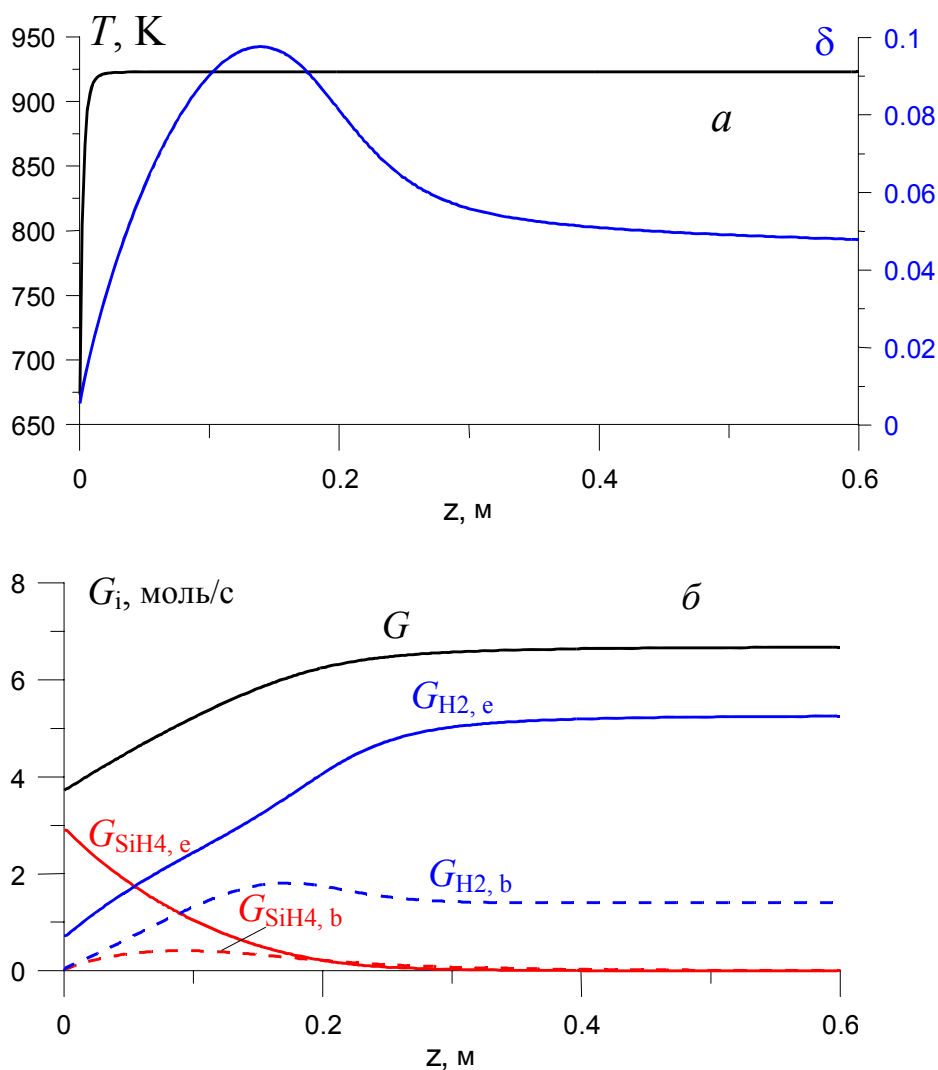


Рисунок 9. Профили характеристик процесса по высоте реактора; а - температура пузырьковой фазы и её объемная доля; б - полный расход газа и расходы компонентов в эмульсионной и пузырьковой фазах.

Конверсия силана практически завершается в нижней половине аппарата, и выше по потоку объем пузырьковой фазы снова уменьшается в результате увеличения скорости пузырей и их коалесценции.

Таким образом, в рассматриваемом варианте существует определенный резерв по уменьшению высоты реактора или по увеличению его производительности и размера получаемых частиц кремния путем увеличения потока силан-водородной смеси.

2.3.2 Диаграммы заданной производительности реактора в координатах (T_e, G_0)

Одним из наиболее информативных видов представления результатов проведенного моделирования являются диаграммы изолиний заданной производительности реактора в координатах (T_e, G_0). Они позволяют определить область наиболее важных управляющих параметров процесса, в которой достигается требуемая производительность реактора по гранулированному кремнию. На рисунках 10-13 представлены такие диаграммы для различных наборов параметров осуществления процесса. На каждом из рисунков приведена диаграмма, рассчитанная для параметров базового варианта (за исключением T_e и G_0), а также диаграммы, полученные при изменении одного из оставшихся параметров. На каждой из диаграмм нанесены изолинии постоянной производительности (черный цвет), причем линия, соответствующая номинальной производительности 3 кг/ч выделена красным цветом. На диаграмме присутствует также изолиния постоянной степени конверсии 0.975 (синий цвет). В частности, область плоскости диаграммы, лежащая выше синей изолинии постоянной конверсии и правее красной изолинии производительности 3 кг/ч. Под каждой из диаграмм указаны рассчитанные параметры процесса при $T_e = 923$ К и $G_{Si} = 3$ кг/ч.

Как показали расчеты, выбранный базовый вариант дает выходные характеристики процесса, близкие к оптимальным. Он оказывается достаточно устойчивым по всем параметрам в том смысле, что изменение одного из них может быть компенсировано путем коррекции остальных параметров.

Анализируя полученные результаты, необходимо принимать во внимание не только производительность процесса, но также такие его характеристики, как размер получаемых гранул кремния и возможности контроля и управления. В частности, последнее относится к контролю потока подачи «затравочных» частиц в реактор. При некоторых параметрах процесса эта величина оказывается чрезвычайно малой, порядка нескольких грамм в час, что может затруднить контроль этого параметра на практике.

Сравнительный анализ результатов, представленных на рис. 10-13, позволяет сформулировать следующие выводы относительно роли различных управляющих параметров процесса.

Влияние концентрации силана

При фиксированной высоте реактора увеличение концентрации силана ведет к увеличению требуемой температуры процесса (рис. 10). Этот факт является следствием неполного потребления больших концентраций силана при невысоких температурах. Кроме того, увеличение концентрации силана при заданной производительности приводит к снижению общего расхода газа и, как следствие, к уменьшению максимального диаметра получаемых частиц кремния и увеличению скорости подачи «затравочных» частиц.

Влияние диаметра аппарата

Диаметр реактора является существенной конструктивной характеристикой. Обратная квадратичная зависимость скорости газа от диаметра реактора обуславливает сильные зависимости выходных характеристик процесса от рассматриваемого параметра (рис. 11). Уменьшение диаметра приводит к неполной конверсии силана и к необходимости увеличения температуры процесса. В частности, при уменьшении D с

0.15 до 0.10 м и температуре реактора 923 К достижение производительности по кремнию в 3 кг/ч становится невозможным ни при каком расходе газа (при принятой высоте слоя). В тоже время, уменьшение диаметра аппарата ведет к увеличению диаметра получаемых частиц кремния и к снижению потока подачи начальных частиц.

Влияние диаметра «затравочных» частиц

Диаметр подаваемых в реактор исходных частиц кремния не оказывает влияние на его производительность и на область параметров, в которой она достигается (рис. 12). От рассматриваемого параметра зависит только величина потока подачи этих частиц. Необходимо отметить, что диаметр исходных частиц около 200 мкм является, на наш взгляд, оптимальным. Уменьшение его величины до 100 мкм приводит к существенному уменьшению потока подачи, что может отрицательно сказаться на управляемости процесса. Затравки большего размера, согласно проведенному патентному поиску, как правило, не применяются.

Следует учитывать, что в процессе гомогенного пиролизического разложения силана происходит спонтанное генерирование агломератов частиц аморфного кремния, которые могут служить зародышами поликристаллических гранул.

Влияние высоты псевдооживленного слоя

Как видно из рисунка 13, высота слоя 0.6 м оказывается избыточной при производительности 3 кг/ч, т.е. процесс завершается на меньшей высоте. В тоже время, при более высоких расходах газа (и, соответственно, больших производительностях) высота слоя 0.4 м может оказаться недостаточной для полной конверсии силана.

Подводя итог обсуждению полученных результатов моделирования, следует отметить, что выбранный базовый набор параметров процесса представляется вполне удовлетворительным по производительности и конверсии моносилана. В то же время можно утверждать, что при заданных конструктивных характеристиках аппарата может быть достигнута производительность, превышающая 3 кг/ч.

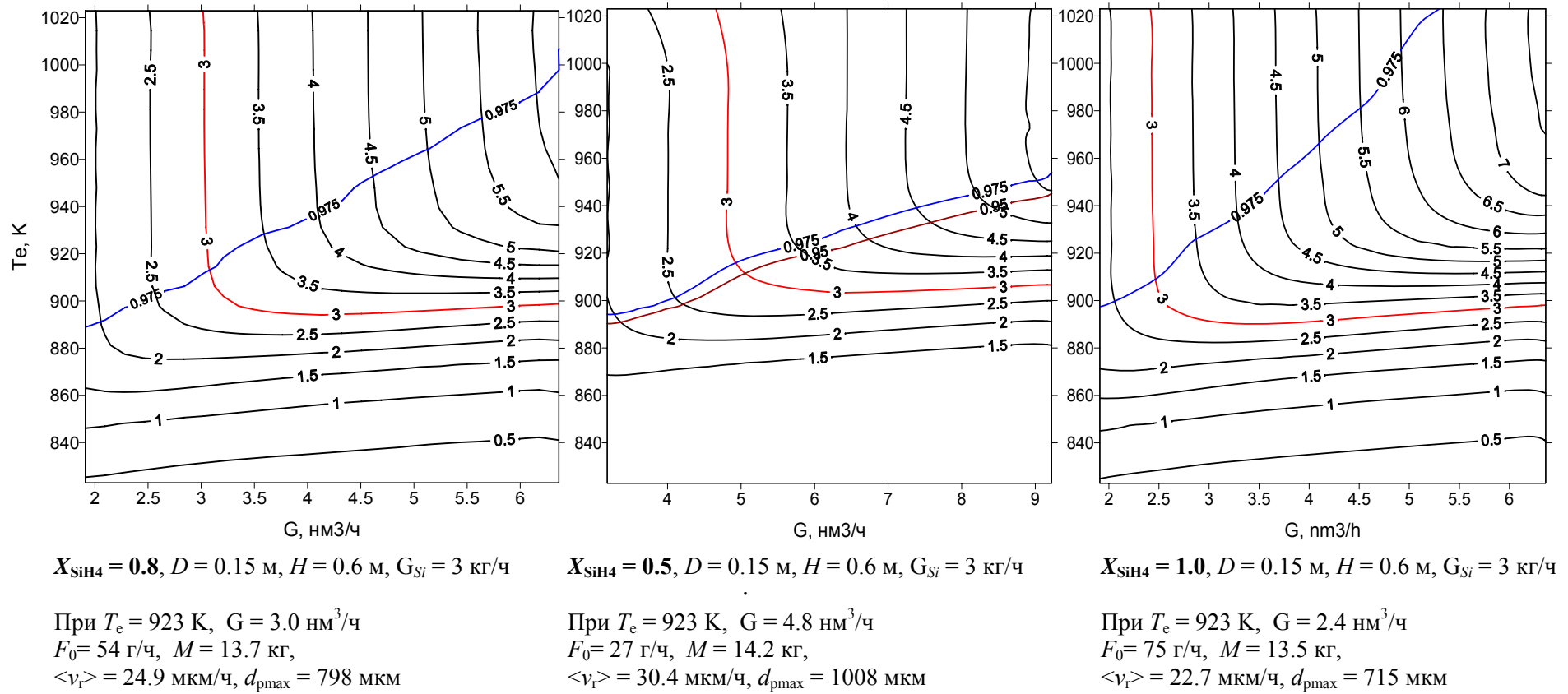
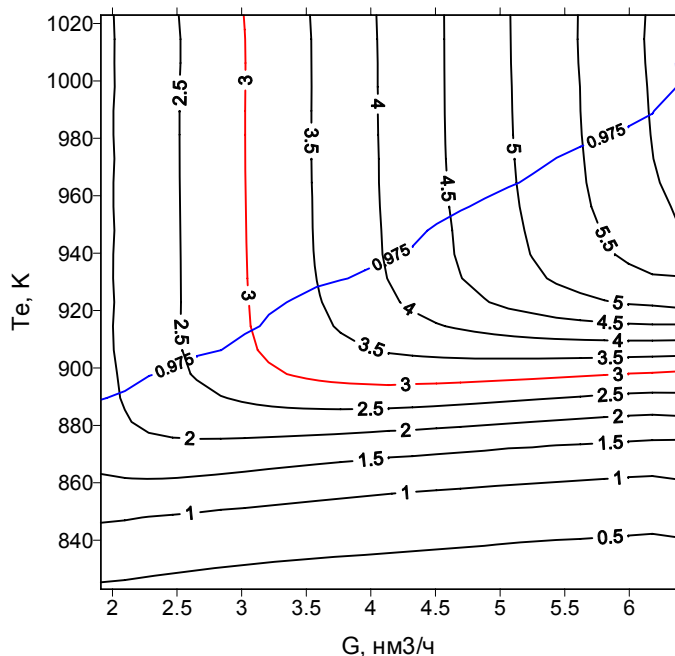
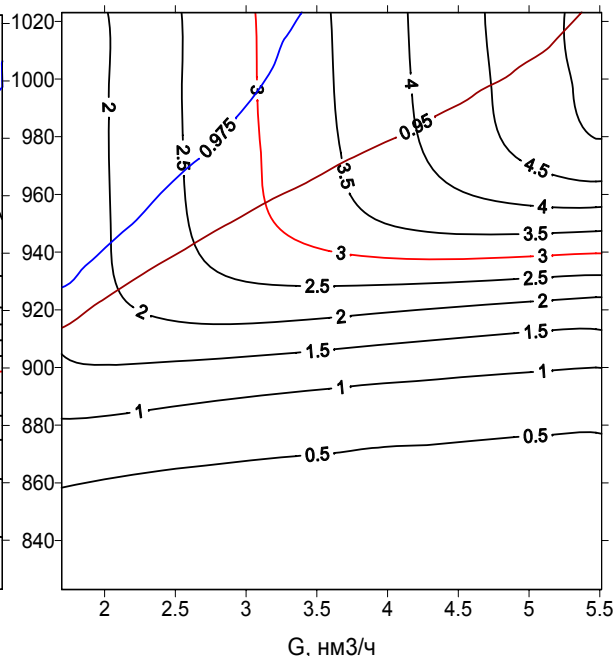


Рисунок 10. Диаграммы производительности реактора и параметры его работы при различных концентрациях моносилана. Синяя линия соответствует конверсии моносилана 0.975, красная – изолиния производительности 3 кг/ч Si. $d_{pmin} = 200$ мкм



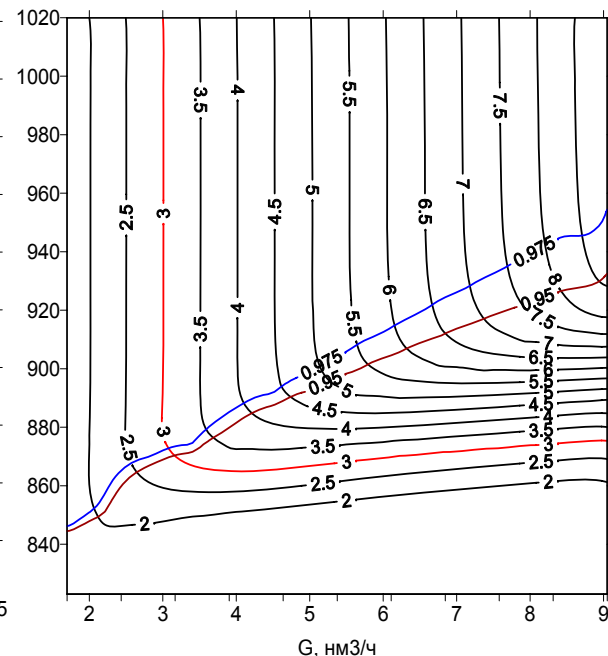
$X_{\text{SiH}_4} = 0.8, D = 0.15 \text{ м}, H = 0.6 \text{ м}, G_{\text{Si}} = 3 \text{ кг/ч}$

При $T_e = 923 \text{ К}, G = 3.0 \text{ нм}^3/\text{ч}$
 $F_0 = 54 \text{ г/ч}, M = 13.7 \text{ кг},$
 $d_{\text{pmax}} = 798 \text{ мкм}, \langle v_r \rangle = 24.9 \text{ мкм/ч}.$



$X_{\text{SiH}_4} = 0.8, D = 0.10 \text{ м}, H = 0.6 \text{ м}, G_{\text{Si}} = 3 \text{ кг/ч}$

При $T_e = 923 \text{ К}$ производительность $G_{\text{Si}} = 3.0 \text{ нм}^3/\text{ч}$ не достигается.
 При $T_e = 948 \text{ К}, G = 3.22 \text{ нм}^3/\text{ч}$
 $F_0 = 12 \text{ г/ч}, M = 6.0 \text{ кг},$
 $d_{\text{pmax}} = 1305 \text{ мкм}, \langle v_r \rangle = 93.1 \text{ мкм/ч}.$



$X_{\text{SiH}_4} = 0.8, D = 0.20 \text{ м}, H = 0.6 \text{ м}, G_{\text{Si}} = 3 \text{ кг/ч}$

При $T_e = 923 \text{ К}, G = 3.0 \text{ нм}^3/\text{ч}$
 $F_0 = 133 \text{ г/ч}, M = 13.7 \text{ кг},$
 $d_{\text{pmax}} = 592 \text{ мкм}, \langle v_r \rangle = 10.2 \text{ мкм/ч},$

Рисунок 11. Диаграммы производительности реактора и параметры его работы при различных диаметрах аппарата. Синяя линия соответствует конверсии моносилана 0.975, красная – изолиния производительности 3 кг/ч Si. $d_{\text{pmin}} = 200 \text{ мкм}$

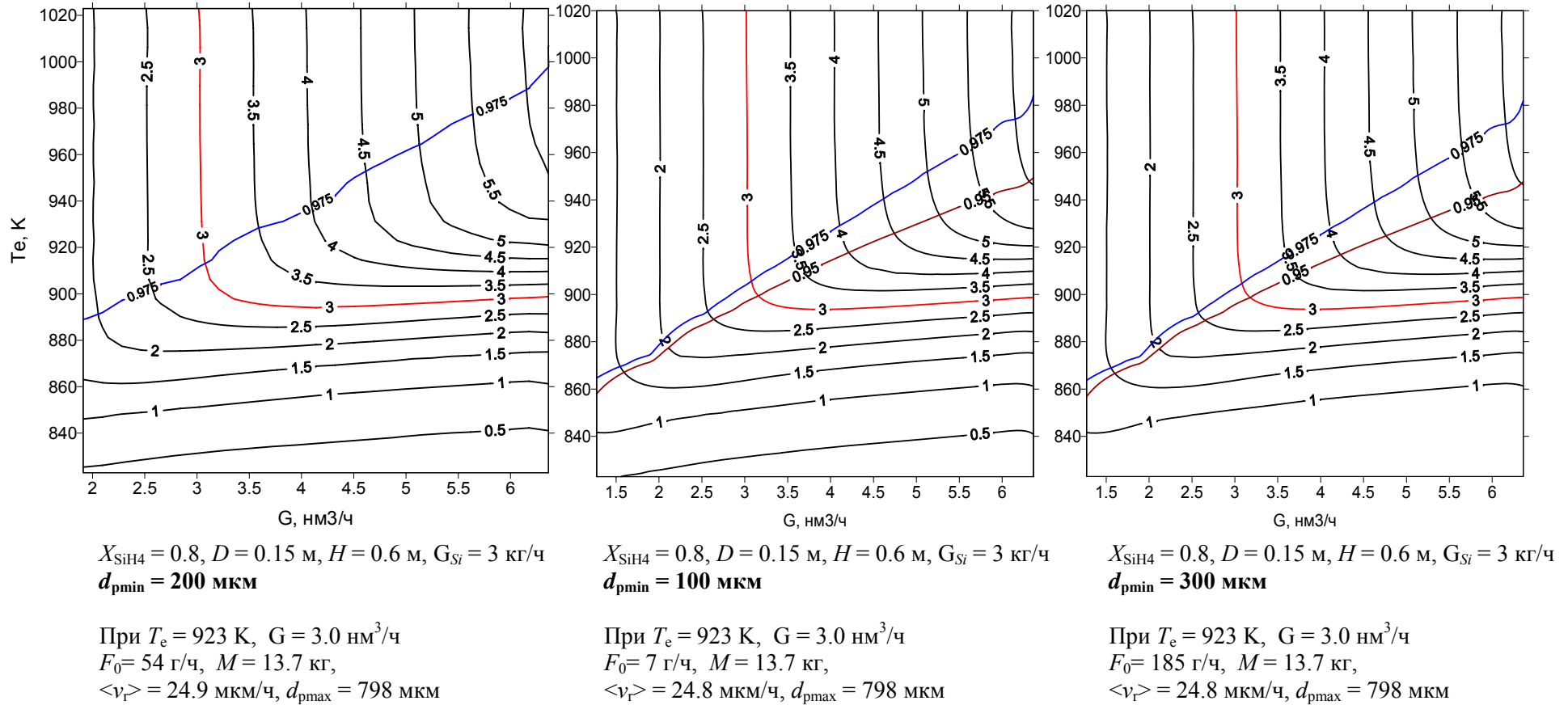
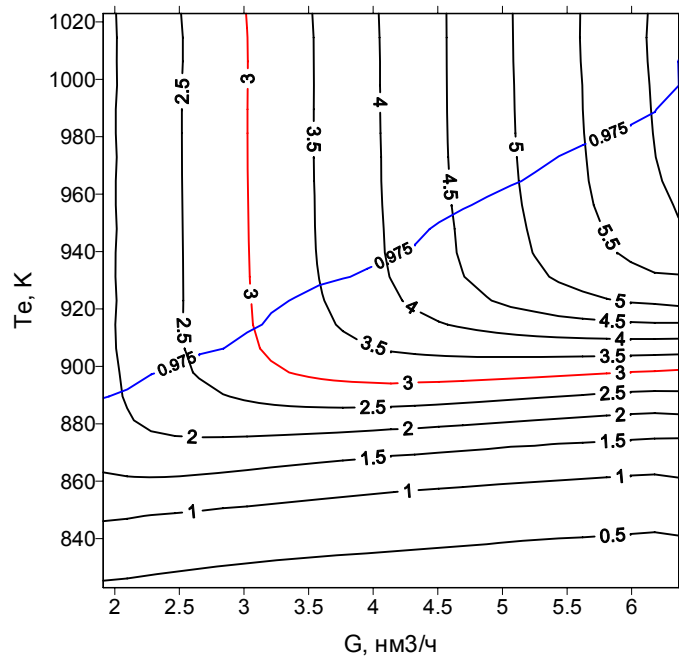
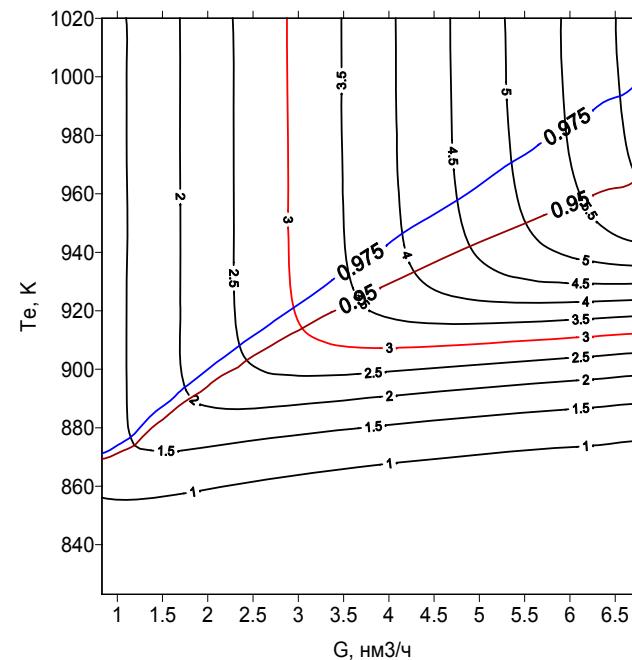


Рисунок 12. Диаграммы производительности реактора и параметры его работы при различных диаметрах «затравочных» частиц. Синяя линия соответствует конверсии моносилаана 0.975, красная – изолиния производительности 3 кг/ч Si.



$X_{\text{SiH}_4} = 0.8$, $D = 0.15$ м, $H = 0.6$ м, $G_{\text{Si}} = 3$ кг/ч
 $d_{\text{pmin}} = 200$ мкм

При $T_e = 923$ К, $G = 3.0$ нм³/ч
 $F_0 = 54$ г/ч, $M = 13.7$ кг,
 $\langle v_r \rangle = 24.9$ мкм/ч, $d_{\text{pmax}} = 798$ мкм



$X_{\text{SiH}_4} = 0.8$, $D = 0.15$ м, $H = 0.4$ м, $G_{\text{Si}} = 3$ кг/ч
 $d_{\text{pmin}} = 200$ мкм

При $T_e = 923$ К, $G = 3.05$ нм³/ч
 $F_0 = 53$ г/ч, $M = 9.1$ кг,
 $\langle v_r \rangle = 37.7$ мкм/ч, $d_{\text{pmax}} = 804$ мкм

Рисунок 13. Диаграммы производительности реактора и параметры его работы при различных высотах КС. Синяя линия соответствует конверсии моносилана 0.975, красная – изолиния производительности 3 кг/ч Si.

3 Получение гранулированного поликристаллического кремния из трихлорсилана

3.1 Состояние проблемы

Наряду с моносиланом, для получения гранулированного поликристаллического кремния в реакторе КС может быть использован и трихлорсилан [21-24]. При условии решения ряда технологических и экологических проблем трихлорсилан может оказаться более дешевым сырьевым источником. Создание реактора, в котором осуществляется водородное восстановление трихлорсилана, требует решения ряда серьезных конструктивных и технологических проблем. Эти проблемы связаны с необходимостью обеспечить нагрев большого объема материала до температуры до 1100 °С, добиться эффективной гидродинамики, обеспечить однородность КС и максимальную степень конверсии по кремнию, организовать ввод затравочных частиц и вывод гранул продукта в непрерывном режиме осаждения кремния.

Проблема нагрева реактора и поддержания заданной температуры в зоне реакции является одной из наиболее сложных. Интенсивность процесса осаждения не зависит от материала твердой поверхности, а определяется только ее температурой, достигая максимума на наиболее горячей поверхности в реакторе. Обычно, по условиям обеспечения максимальной чистоты продукта, нагрев реактора осуществляется с помощью нагревателя, как правило, резистивного, размещенного на внешней стороне стенок реактора. Это приводит к тому, что наиболее горячей поверхностью в реакторе являются стенки, на которых в процессе работы постоянно нарастает слой отложений кремния. Такие отложения вызывают непрерывное ухудшение переноса тепла от нагревателя к частицам кипящего слоя, а также приводят к образованию высокопористых и пылевидных частиц кремния, непригодных для коммерческого использования. Кроме того, процесс отложения может протекать на поверхности газораспределительного устройства (ГРУ), которое за счет теплообмена со слоем имеет достаточно высокую температуру и контактирует с протекающей через нее реакционной газовой смесью. Это приводит к зарастанию отверстий ГРУ и нарушению качества газораспределения.

Указанные недостатки могут быть устранены путем следующих конструктивных решений: в качестве материала реактора используется кварц; применяется внешний инфракрасный (ИК) радиационный нагреватель, не соприкасающегося со стенкой реактора; кипящий слой пространственно разделен на окруженную ИК-излучателем зону нагрева, в которой отсутствует источник осаждения кремния (ТХС), и зону реакции, в которую подается реакционная смесь ТХС-Н₂. В такой конструкции нагрев реакционной зоны происходит за счет переноса тепла из зоны нагрева в результате перемешивания частиц кипящего слоя [21-23]. Эта конструктивная схема была положена в основу теоретической модели реактора, исследовавшейся в данной работе.

В рассматриваемом реакторе нижняя зона (зона нагрева), расположена непосредственно над газораспределительным устройством, через которое в нее подается инертный псевдоожижающий газ – водород. Частицы-затравки нагреваются в этой зоне с помощью радиационного ИК-нагревателя. Отсутствие в зоне нагрева кремнийсодержащих газов предотвращает образование отложений на стенках реактора и газораспределительном устройстве. Реакционная смесь подается в кипящий слой над зоной нагрева через коаксиальный патрубок, длина которого соответствует высоте нагревателя. В результате процесс отложения кремния на затравочных частицах при водородном разложении ТХС протекает в верхней зоне (зоне реакции), температура которой поддерживается на необходимом уровне за счет переноса горячих частиц из зоны нагрева.

Ниже излагаются основные элементы теоретических моделей реактора получения гранулированного поликристаллического кремния путем водородного восстановления трихлорсилана. Обсуждаются также результаты расчетов на основании этих модели, позволяющие сделать конкретные рекомендации для создания экспериментального реактора.

3.2 Математическое моделирование осаждения поликристаллического кремния из трихлорсилана в реакторе КС

3.2.1 Термодинамический анализ процесса осаждения кремния из смеси $\text{SiHCl}_3\text{—H}_2$

Анализ термодинамического равновесия в рассматриваемой системе проводился с помощью программы CEA (Chemical Equilibrium with Applications, NASA) [4].

Термодинамический равновесный состав в системе Si-H-Cl был рассчитан в интервале температур 1173 - 1473 К и при давлениях от 1 до 5 атм и концентрациях трихлорсилана в смеси с водородом от 10 до 90 % (объемных). Типичный пример зависимости состава смеси от температуры для концентрации трихлорсилана в исходной смеси с водородом 20% и давлении 1 атм представлен на рис. 14.

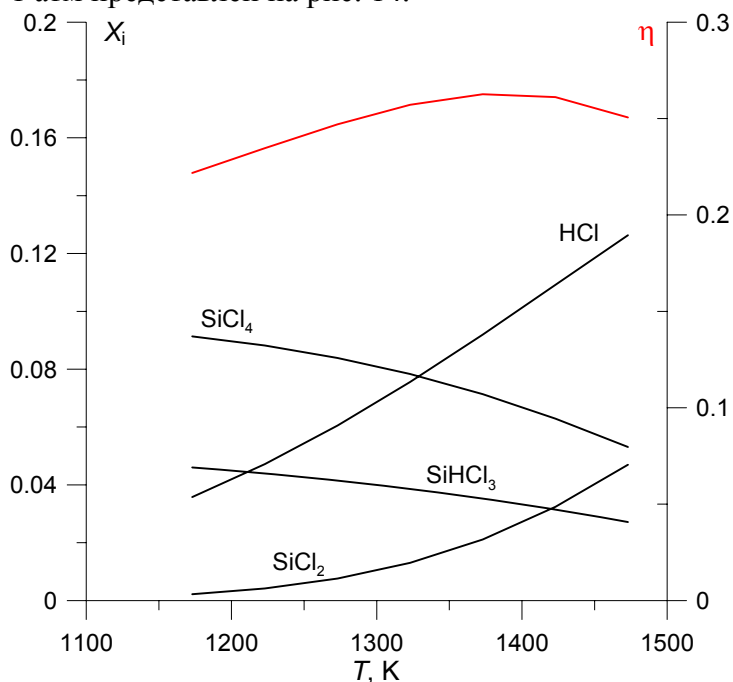


Рисунок 14. Зависимость равновесных концентраций от температуры при давлении 1 атм для исходной смеси 0.2 SiHCl_3 + 0.8 H_2 . Концентрация водорода не указана. Красная линия – степень конверсии по кремнию.

Термодинамическое равновесие в рассматриваемой системе характеризуется высоким содержанием водорода и присутствием в смеси в значительной концентрации HCl и кремнийсодержащих газов SiCl_4 , SiHCl_3 , SiCl_2 . Это приводит к сравнительно небольшой достижимой степени конверсии процесса по кремнию, которая не превосходит 25% для наиболее выгодных условий. Более подробные зависимости степени конверсии по кремнию для различных концентраций исходной смеси, давлений и температур представлены на рис. 15, а, б, в.

Проведенные термодинамические расчеты показали, что с точки зрения достижения максимальной степени конверсии в процессе получения кремния из трихлорсилана повышение давления в системе невыгодно: максимум η достигается при наименьшем давлении смеси. Как следует из рисунка 16, наибольшая степень конверсии (немногом более 30%) может быть достигнута в идеале для наименее концентрированной смеси ($X_{\text{SiHCl}_3}^0 = 0.1$).

Таким образом, при выборе оптимального давления для проведения рассматриваемого процесса с точки зрения увеличения степени конверсии следует стремиться к невысоким давлениям. Однако повышение давление может оказать благоприятное влияние на гидродинамику кипящего слоя, уменьшая размер газовых пузырей и улучшая гомогенность слоя.

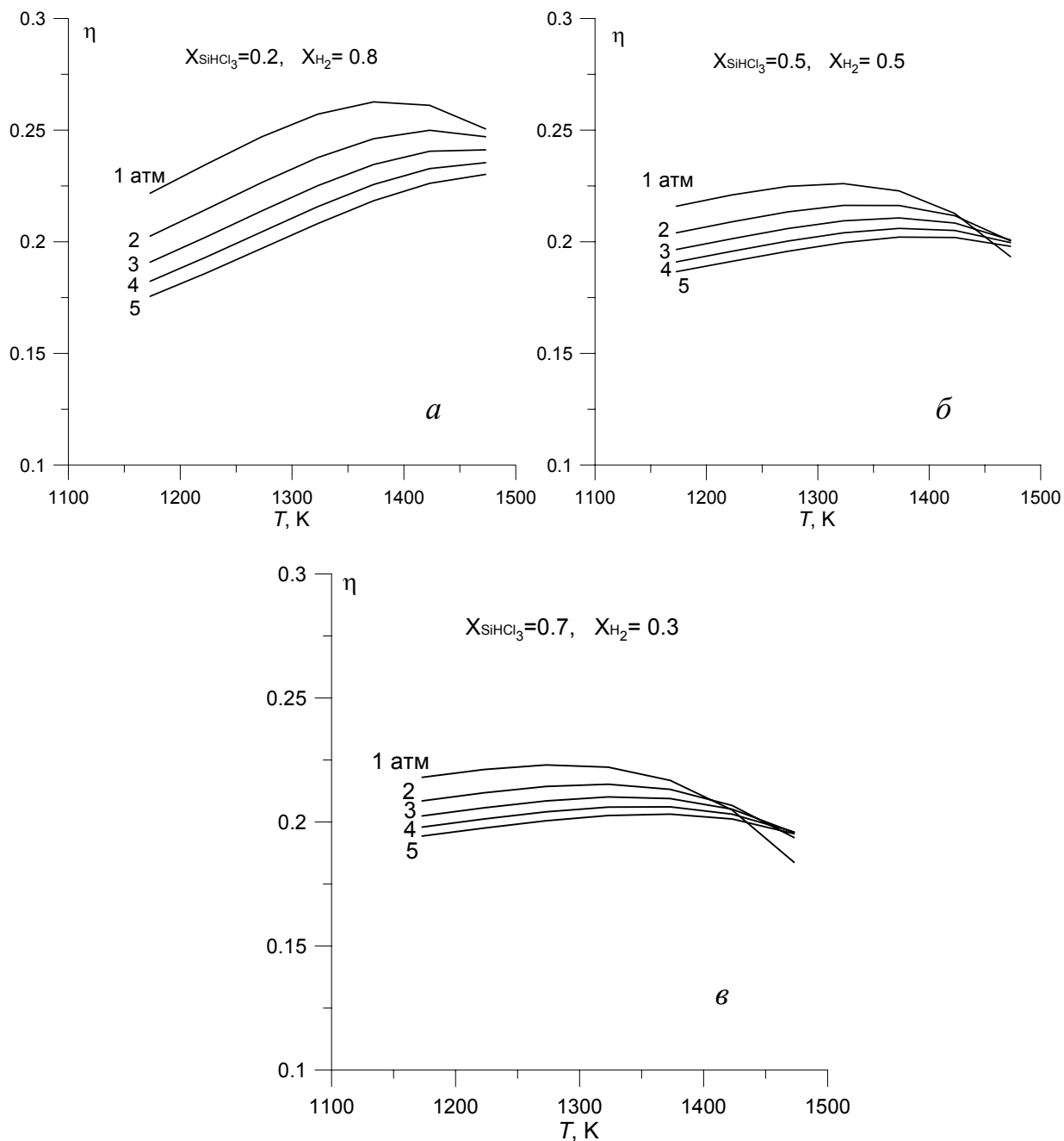


Рисунок 15. Степень конверсии по кремнию для различных составов исходной смеси $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ при различных давлениях и температурах.

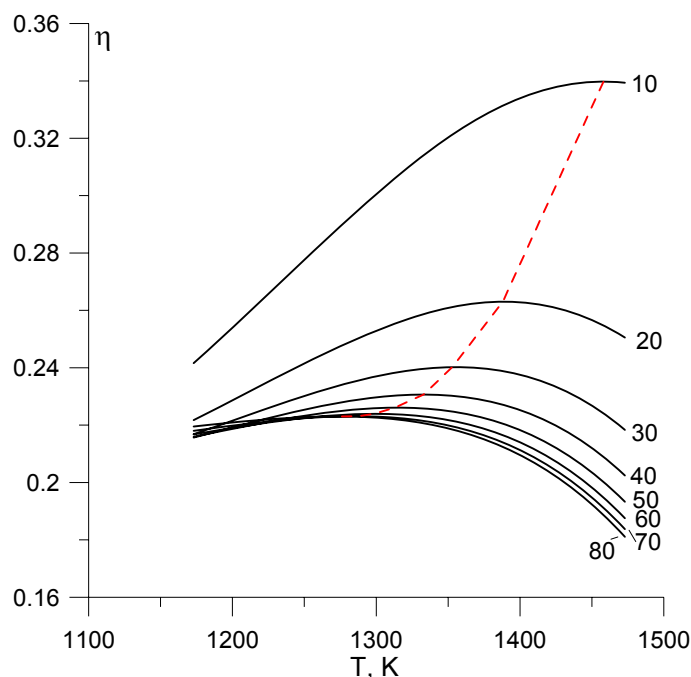
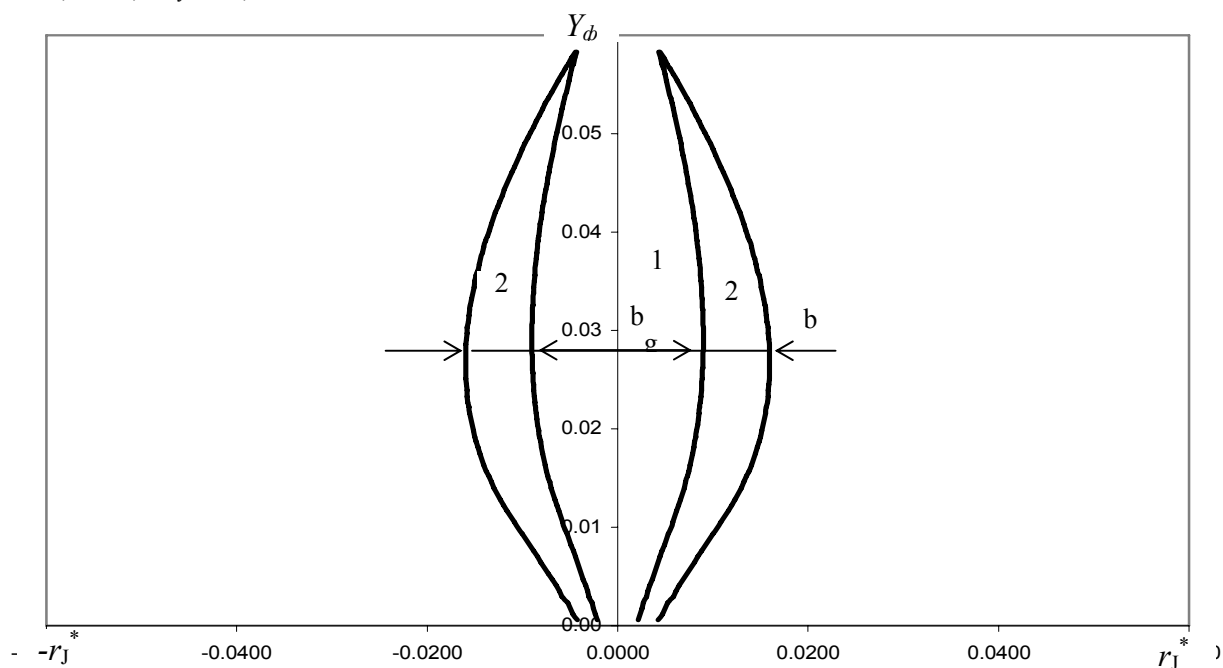


Рисунок 16. Экстремальный характер зависимости степени конверсии по кремнию для исходной смеси $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ при давлении 1 атм. Концентрации трихлорсилана в исходной смеси (в процентах) указаны у соответствующих кривых. Красный пунктир – линия максимумов η .

3.2.2 Расчет параметров струи с помощью приближенных аналитических моделей

В рассматриваемой конструкции реактора с инфракрасным нагревом в его нижней части ввод содержащей трихлорсилан смеси производится через трубку, выходной срез которой находится выше зоны нагрева. Такое конструктивное решение связано с необходимостью предотвратить осаждение кремния на стенки кварцевого реактора в зоне прогрева, сохранив, таким образом, их прозрачность для ИК излучения. В связи с этим одной из основных задач моделирования является расчет параметров струйного течения в реакторе и выбор таких параметров струи, при которых бы отсутствовал пробой струёй находящегося над ней слоя частиц кремния и достигалась бы высокая гомогенизация псевдооживленного слоя, обеспечивающая максимальную поверхность контакта частиц и газа.

Принятая методика приближенного расчета струйных течений при псевдооживлении изложена в [25]. В этой методике рассматривается изотермическая струя, образующаяся при вдуве газа через отверстие в кипящий слой, оживаемый вне струи потоком газа с теми же свойствами, что и в струе. Структура осесимметричной струи, возникающей в КС, представлена на рисунке 17. Такая струя состоит из центрального газового ядра (1) и гетерогенной зоны (2), в которой плотность газовых частиц изменяется от нуля (на границе с газовым ядром) до плотности частиц в эмульсионной фазе слоя.



1 – газовое ядро струи, 2 – гетерогенная зона.
Рисунок 17. Структура газовой струи в псевдооживленном слое.

Основными параметрами струи являются высота её факела Y_{ϕ} , максимальная ширина горизонтального сечения газового ядра, b_g , и гетерогенной зоны, b , начальный диаметр газового пузыря, образующегося на вершине факела струи, d_{b0} , и частота образования пузырей, f . Указанные параметры, и в особенности Y_{ϕ} , d_{b0} и f , имеют важное значение для оптимизации работы реактора. Высота факела струи и размер образующихся пузырей определяют время взаимодействия газа-реагента с поверхностью твердых частиц, т.е. напрямую влияют на производительность реактора и степень конверсии по трихлорсилану. Как известно [25], частота отрыва струи определяет условие её стационарности: при $f < 6$ Гц структура струи нестационарная и степень гомогенизации кипящего слоя более низкая.

Исходными данными для расчетов струйного течения в рассматриваемом реакторе КС являлись характеристики реактора, описанного в заявке на патент фирмы Wacker_Chemie GmbH [22] (таблица 8).

Таблица 8. Характеристики моделируемого реактора

Внутренний диаметр аппарата	150	мм
Высота аппарата	2	м
Средний диаметр частиц кремния	500	мкм
Температура реактора	950	°C
Масс слоя	14.6	кг
Высота расположения сопла	0,2	м
Высота слоя над соплом	0,55	м
Давление	0,18	МПа
Расход H_2 через дно реактора	7.4	нм ³ /ч
Расходы через форсунку:		
H_2	3.8	нм ³ /ч
$SiHCl_3$	14.8	кг/ч
Концентрация $SiHCl_3$ в форсунке	39	% мол
Средняя концентрация $SiHCl_3$	19	% мол

Поскольку в приближенном методе расчета для струи и для оживающего слой потока газа используются одинаковые параметры, в работе были поведены расчеты для двух вариантов: с вязкостью и плотностью газа, усредненным по суммарному газовому потоку, и с указанными характеристиками, рассчитанными по параметрам струи. Полученные результаты расчета приведены в таблицах 9 и 10.

Таблица 9. Параметры струи, рассчитанные по средним характеристикам газа

$$\rho_{\text{гср}} = 0.48 \text{ кг/м}^3, \nu_{\text{ср}} = 8.91 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$$

Диаметр трубки подачи ТХС, d_t , см	Скорость газа в форсунке, U_0 , м/с	Высота газового факела, Y_f , м	Наибольшее сечение струи, b_g ; b , м	Начальный диаметр пузыря, d_{b0} , м	Частота отрыва пузырей, f , Гц
1.0	101.6	0.803	0.0778; 0.0838	0.069	4.6
2.0	25.41	0.402	0.0388; 0.0411	0.043	
3.0	11.29	0.267	0.0259; 0.0265	0.033	
4.0	6.35	0.199	0.02; 0.02	0.027	
5.0	4.07	0.158	0.025; 0.025	0.024	

Таблица 10. Параметры струи, рассчитанные по характеристикам газа в форсунке

$$\rho_{\text{гфорс}} = 0.96 \text{ кг/м}^3, \nu_{\text{форс}} = 4.68 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$$

Диаметр трубки подачи ТХС, d_t , см	Скорость газа в форсунке, U_0 , м/с	Высота газового факела, Y_f , м	Наибольшее сечение струи, b_g ; b , м	Начальный диаметр пузыря, d_{b0} , м	Частота отрыва пузырей, f , Гц
1.0	101.6	0.843	0.0953; 0.1061	0.092	4.6
2.0	25.41	0.423	0.0476; 0.0519	0.058	
3.0	11.29	0.281	0.0317; 0.0333	0.044	
4.0	6.35	0.210	0.024; 0.024	0.037	
5.0	4.07	0.166	0.025; 0.025	0.031	

Сравнение результатов, представленных в таблицах 9 и 10 показывает, что характеристики струи, рассчитанные двумя указанными способами, отличаются незначительно. На рисунке 18 представлены геометрические характеристики образующейся струи при различных диаметрах трубки, через которую подается смесь $\text{SiHCl}_3 - \text{H}_2$. Частота отрыва пузырей не зависит от диаметра входной трубки и определяется только объемным расходом газа через неё, Q_0 , в соответствии с соотношением $f = 1.456 \cdot Q_0^{-1/5}$ [25]. Рассчитанная частота лежит несколько ниже границы условия стационарности струи, однако возможности повышения частоты отрыва пузырей путем понижения расхода смеси практически отсутствуют вследствие слабой зависимости (в степени $-1/5$) частоты от расхода.

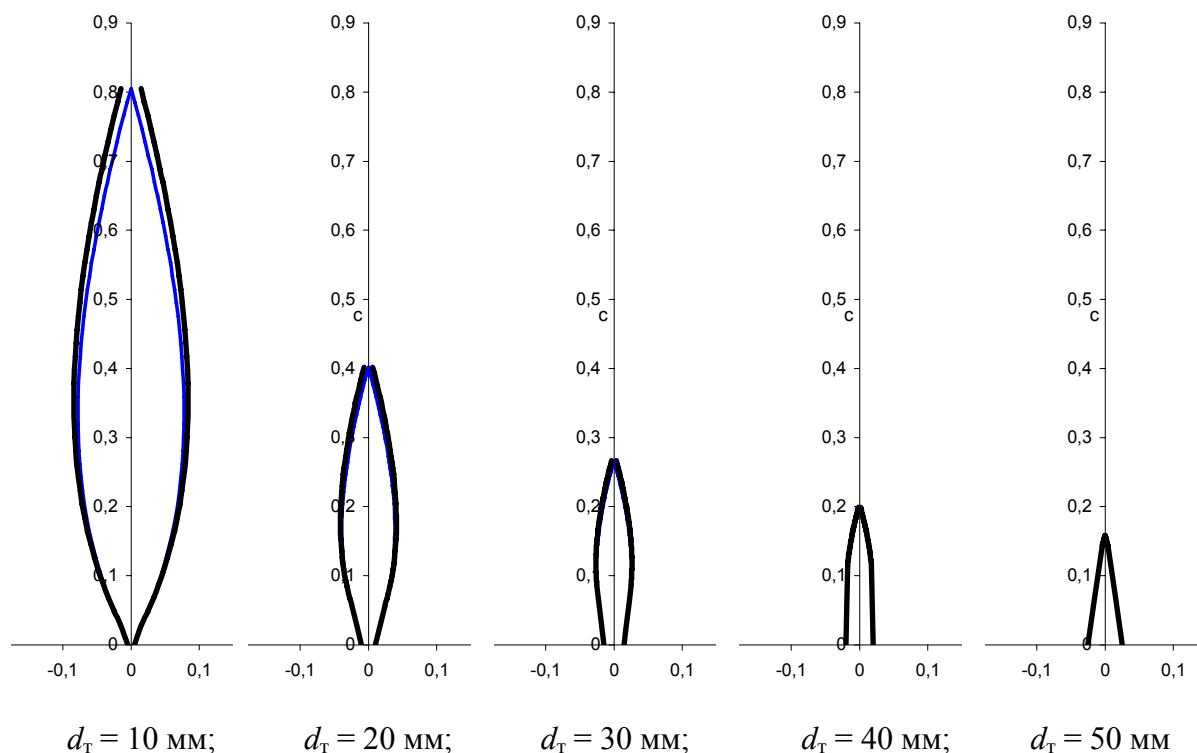


Рисунок 18. Изменение геометрических характеристик струи в зависимости от диаметра входной трубки

Полученные результаты приближенного расчета струйного течения в реакторе показывают, что приемлемые характеристики струи могут быть достигнуты при начальном диаметре подающей трубки ≥ 20 мм. В то же время необходимо отметить, что использованный в настоящем разделе отчета приближенный метод расчета имеет существенные ограничения по точности. Более детальное представление о структуре струйного течения в реакторе может быть получено с помощью прямого численного моделирования методами вычислительной гидродинамики. Результаты такого моделирования представлены в следующем разделе отчета.

3.2.3 Результаты моделирование гидродинамики и теплообмена в реакторе КС с помощью пакета MFIX

В результате сосредоточенного ввода в кипящий слой смеси ТХС-Н₂ на выходе из подающего патрубка формируется нестационарная спутная погруженная струя реакционного газа, отличающегося по своим физическим характеристикам (плотности, вязкости) от псевдоожигающего газа (водорода). Эта струя, достигая критических размеров, периодически срывается с патрубка, образуя газовый пузырь, который в общем случае взаимодействует (коалесценция, дробление) с водородными пузырями, поднимающимися из зоны нагрева. Как следствие этого в кипящем слое складывается сложная гидродинамическая картина, определяющая эффективность работы реактора. Весь реагирующий газ проходит через слой в струе и газовых пузырях, в то время как поверхность осаждения (частицы затравки) находятся в эмульсионной фазе слоя. Транспорт ТХС из струи и взаимодействующих пузырей в эмульсию, наряду с химической кинетикой реакции осаждения, является основной стадией процесса. Задача

расчета сводится к определению оптимальных условий ввода струи в слой и высоты зоны реакции, препятствующих каналообразованию и возникновению поршневого режима, и обеспечивающих максимальную конверсии газа-реагента. Упрощенный полуэмпирический метод расчета струйного течения газа в кипящем слое в изотермическом приближении [25] использованный в разделе 3.2.2, позволяет получить лишь весьма приближенное представление о гидродинамической обстановке в реакторе.

С учетом отмеченных особенностей, наиболее эффективным инструментом моделирования рассматриваемого процесса являются методы вычислительной гидродинамики. Основной целью настоящего этапа работы является исследование гидродинамики струйного ввода газа-реагента в псевдоожиженный водородом неизоотермический слой на базе пакета программ MFIX [9]. В частности, исследованы влияние размера подающего отверстия и, соответственно, начальной скорости газа-реагента на конфигурацию и размеры струи, частоту ее отрыва, начальный размер образующегося пузыря, характер его взаимодействия с водородными пузырями и конфигурацию поверхностей межфазного раздела.

В рамках настоящего исследования осуществлялось моделирование гидродинамики и тепло- и массообмена (без учета кинетики химических превращений) в конструкции реактора кипящего слоя с центральным патрубком ввода трихлорсилана. Геометрические параметры реактора и технологические условия поведения процесса получения гранулированного поликристаллического кремния водородным восстановлением трихлорсилана приведены в таблице 8.

Геометрическая схема расчетной области представлена на рис. 19.

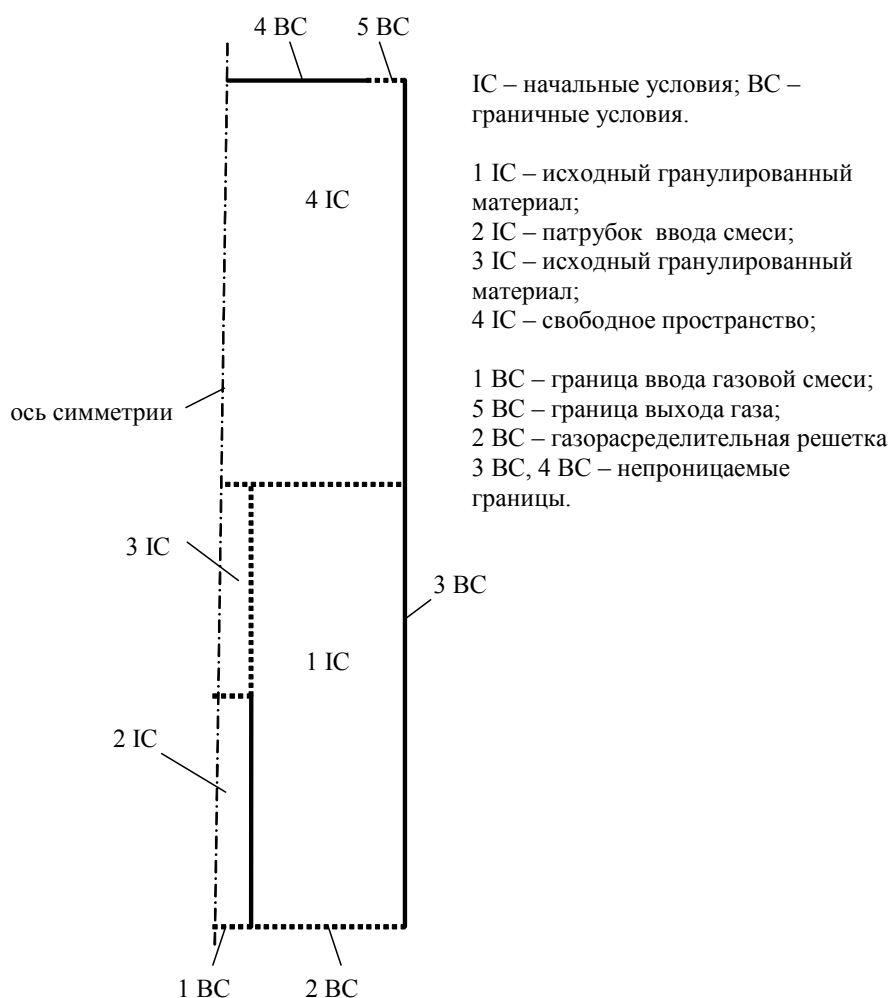


Рисунок 19. Геометрическая схема расчетной области с начальными и граничными условиями.

Основной целью моделирования рассматриваемого процесса с помощью пакета MFIX являлось исследование структуры и динамики кипящего слоя в реакторе. Геометрические и технологические параметры (расход и состав газовой смеси, температура) процесса соответствовали таблице 8. Основным варьируемым фактором при моделировании являлся диаметр трубки, через которую происходит подача ТХС-Н₂ смеси. Это обусловлено тем, что параметры струи и всей динамики кипящего слоя определяются геометрией и скоростью ввода газовой смеси в реактор. При анализе результатов расчета основное внимание было направлено на достижение наибольшей однородности кипящего слоя, что должно обеспечивать максимальную конверсию трихлорсилана в кремний.

Результаты моделирования с помощью пакета MFIX приведены на рисунках 20-24. Верхняя строка каждого рисунка (на черном фоне) показывает отсчет реального времени (t , с) от начала процесса.

Исходная ситуация представлена на рисунке 20 слева ($t = 0$). Плотный слой частиц кремния с порозностью 0.4 (красный цвет) и высотой 0.75 м неподвижно лежит на газораспределительной решетке (ГРР, нижняя граница рисунка). По оси реактора через ГРР в слой введен патрубок (синяя вертикальная полоса в центре нижней части рисунка) подачи реакционной смеси ТХС и водорода с выходным отверстием, расположенным на высоте 0.2 м над ГРР. Надслоевой объем высотой 1.25 м заполнен неподвижным газом (порозность 1.0, синий цвет). При подаче в слой газа (реакционной смеси через подающий патрубок и псевдоожижающего водорода через ГРР) в устье патрубка вначале формируется газовая струя, практически не отличающаяся по форме от струй в однофазных потоках. Ядро струи состоит из чистого газа, а периферийная область содержит частицы, содержание которых увеличивается с удалением от оси струи. В момент времени $t = 0.3$ с происходит "схлопывание" струи и образование автономной газовой полости (пузыря), поперечный размер которого близок к диаметру реактора, что соответствует поршневому режиму псевдоожижения. Одновременно в устье патрубка формируется новая струя. При $t = 0.5$ с водородные пузыри, образующиеся в нижней зоне слоя ("зона нагрева" реактора), достигают устья патрубка и газ из них подсасывается к корню струи. В результате этого возникает сквозной вертикальный газовый канал, достигающий уже оторвавшийся пузырь реакционной смеси. Это приводит к увеличению объема пузыря и окончательному превращению его в газовый поршень, достигающий верхней границы слоя. Перечисленные процессы сопровождаются расширением (увеличением высоты) кипящего слоя. После прорыва газа из поршня в надслоевое пространство высота слоя ступенчато снижается (на рисунке 1 не показано).

Моделирование показало, что в течение примерно 2 с после начала процесса он переходит в установившийся режим. На рисунках 21-24 показано изменение структуры слоя и пол скоростей газа в течение типичного периода времени от зарождения струи до выхода из слоя оторвавшегося от нее пузыря для различных значений диаметра устья патрубка подачи реакционной смеси.

При минимальном диаметре подводящего патрубка (10 мм, рисунок 21) нисходящее движение частиц в центре аппарата после выхода пузыря из слоя) приводит к тому, что реакционная смесь выходит из патрубка почти горизонтально, подобно факелу бытовой газовой горелки. Следствием этого является слияние струи с водородными пузырями из нижней зоны слоя и образование цепочек кольцевых газовых полостей (пузырей) в пристеночной области слоя. При этом наблюдается коалесценция (слияние) пузырей по вертикали ($t = 2.8$ с), приводящая к их укрупнению и ускорению. Движение реакционной смеси вблизи стенок реактора способствует формированию отложения кремния на них и образованию нетоварных пористых пылевидных фракций продукта. Для рассматриваемого варианта характерны существенные колебания верхней границы слоя.

Отметим, что в настоящих расчетах принята осевая симметрия потоков газа и частиц, и в реальных условиях наиболее вероятны случайные флуктуации радиальных

скоростей фаз, приводящие к непосредственному соприкосновению пузырей со стенками и горизонтальной коалесценции пузырей.

Увеличение диаметра устья подводящего патрубка до 20 мм и соответствующее 4-х кратное уменьшение скорости истечения струи существенно меняет характер движения фаз (рисунок 22). Газ из пузырей нижней зоны всасывается в корень струи, что приводит к образованию цепочки изолированных пузырей, движущихся в центре реактора и не сливающихся друг с другом. В верхней части слоя пузыри приобретают характер газовых поршней, что ухудшает контактирование газ-твердое. Пузырь соприкасается со стенками реактора в основном на выходе из слоя. Колебания верхней границы слоя меньше, чем в предыдущем варианте, хотя наблюдаются выбросы частиц из слоя на оси аппарата.

Дальнейшее увеличение диаметра подающего патрубка и уменьшение скорости истечения струи ($d_0 = 30$ мм, рисунок 23) опять приводит к образованию цепочек кольцевых пузырей, на этот раз существенно более мелких чем в варианте 2. Вертикальная коалесценция пузырей ($t = 3.2$ с) значительно менее выражена. Это благоприятно сказывается на условиях контактирования газа-реагента с частицами слоя. Верхняя граница слоя колеблется незначительно. Наблюдается прямой контакт между пузырями (преимущественно поднимающимися из нижней зоны) слоя и стенками реактора несколько выше уровня ввода струи ($t = 3.4-3.6$ с).

Увеличение диаметра подводящего патрубка до 40 мм (вариант 4, рисунок 24) и выше (вариант 5, $d_0 = 50$ мм, на рисунках не показан) приводит усилению амплитуды и частоты пульсаций верхней границы слоя, что является показателем увеличения неоднородности его структуры и ухудшения эффективности химического реактора. Усиливаются также выбросы частиц из слоя. Первоначально центральная струя под действием сливающихся с ней пузырей из нижней зоны слоя, которые движутся вдоль подводящего патрубка, превращается после отрыва от устья и по мере подъема в кольцевые газовые полости. Наблюдаются незначительная вертикальная коалесценция пузырей и их контакт со стенками в верхней части слоя. В целом структура слоя и условия взаимодействия газа-реагента с частицами несколько ухудшаются по сравнению с вариантом 3.

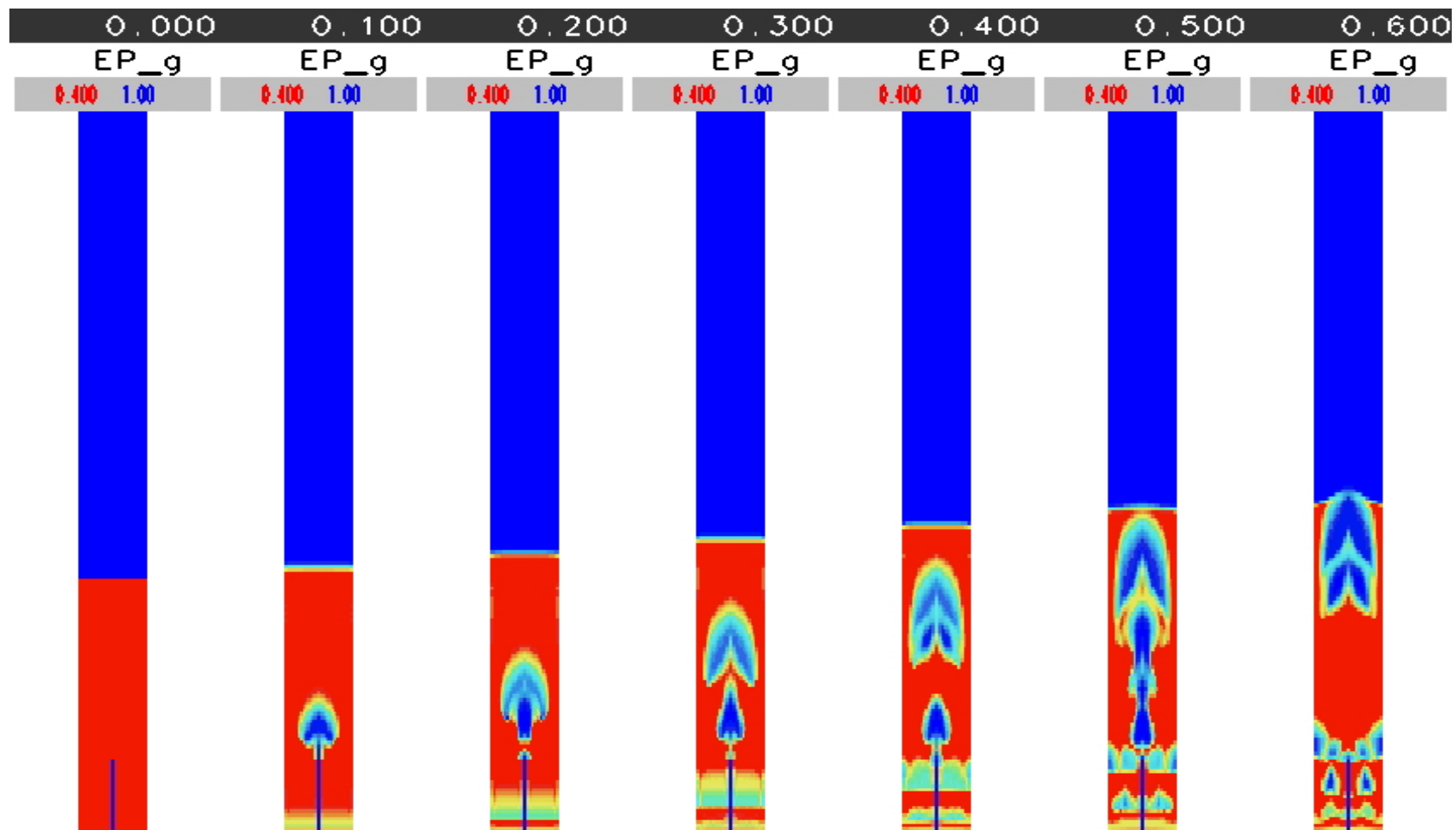
Сравнение средней частоты образования пузырей, рассчитанной с помощью пакета MFIX, с оценкой по приближенной аналитической модели (таблица 11) показывает. Что они практически совпадают для вариантов 2-5. Однако для наименее благоприятного варианта 1 CFD-модель предсказывает почти вдвое более высокую частоту, что связано с высокой скоростью входа струи. Частота отрыва пузырей характеризует начальный масштаб пузыря. Как видно из таблицы 11, наибольшая неоднородность слоя (максимальный начальный размер пузырей, соответствующий минимальной частоте их образования) наблюдается в варианте 4. В то же время, коалесценция пузырей в варианте 1 приводит к их увеличению по высоте слоя.

Таблица 11. Частота образования пузырей при различных диаметрах входной трубки.

Диаметр входной трубки, d_t , мм	Средняя частота образования пузырей, f , Гц	
	Расчет по MFIX	Расчет по приближенной модели
10	8.6	4.6
20	5.1	
30	4.7	
40	3.8	
50	4.8	

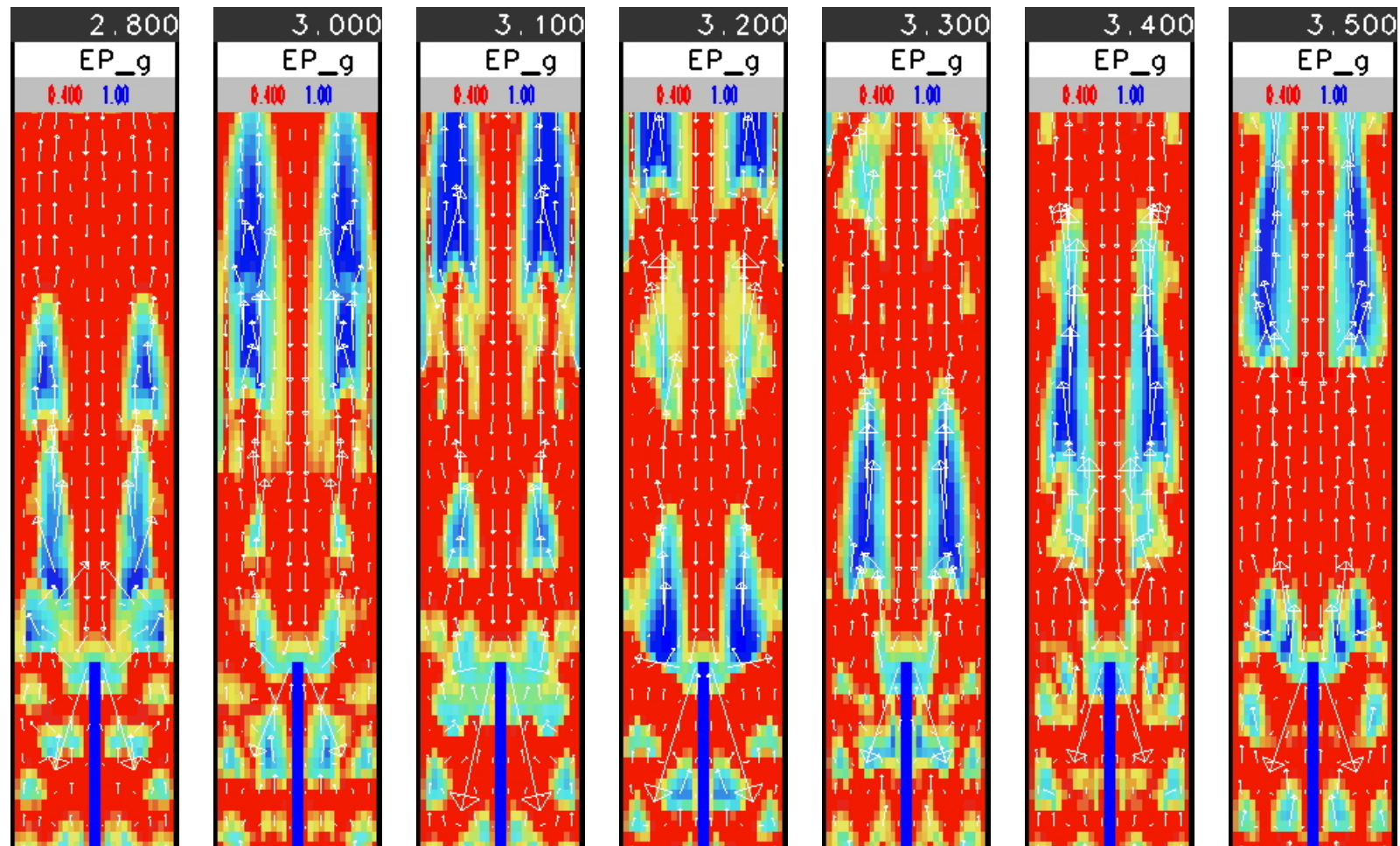
Таким образом, проведенные расчеты показали, что даже в наиболее неблагоприятных условиях варианта 1 не наблюдается пробоя кипящего слоя струей газореагента и образования сквозных каналов. Вариант 3 обеспечивает наиболее благоприятную структуру слоя и характер движения фаз для осуществления реакции водородного восстановления трихлорсилана и отложения кремния на частицах слоя.

Приведенные выше расчеты проведены без учета химических реакций, поскольку в литературе отсутствует надежная информация по их механизму и кинетике. Тем не менее, экспериментальные данные [22], полученные практически в условиях наименее благоприятного варианта 1, показали, что он обеспечивает степень конверсии трихлорсилана, близкую к равновесной. Это позволяет ожидать, что принятое за основу конструктивное решение опытно-промышленной установки может быть усовершенствована путем реализации более благоприятных гидродинамических режимов, в частности, варианта 3. Этот вывод нуждается в более глубоком обосновании путем детального моделирования реактора с учетом химической кинетики.



Внутренний диаметр патрубка подачи ТХС 10 мм, интервал времени между последовательными событиями 0.1 с

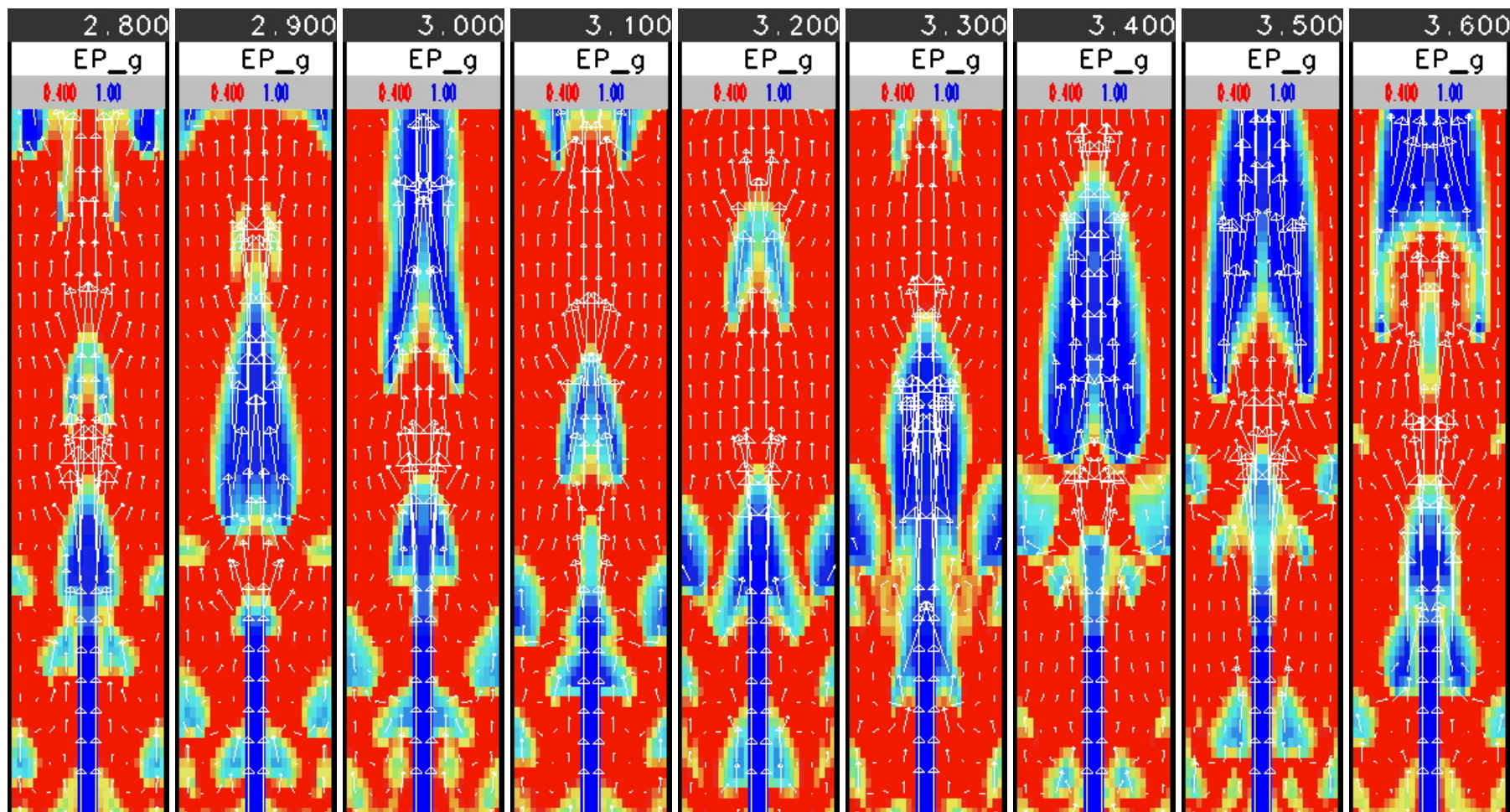
Рисунок 20. Расчетная структура кипящего слоя в начальный период подачи газа.



Время в секундах от начала ввода струи указано сверху на черном поле.

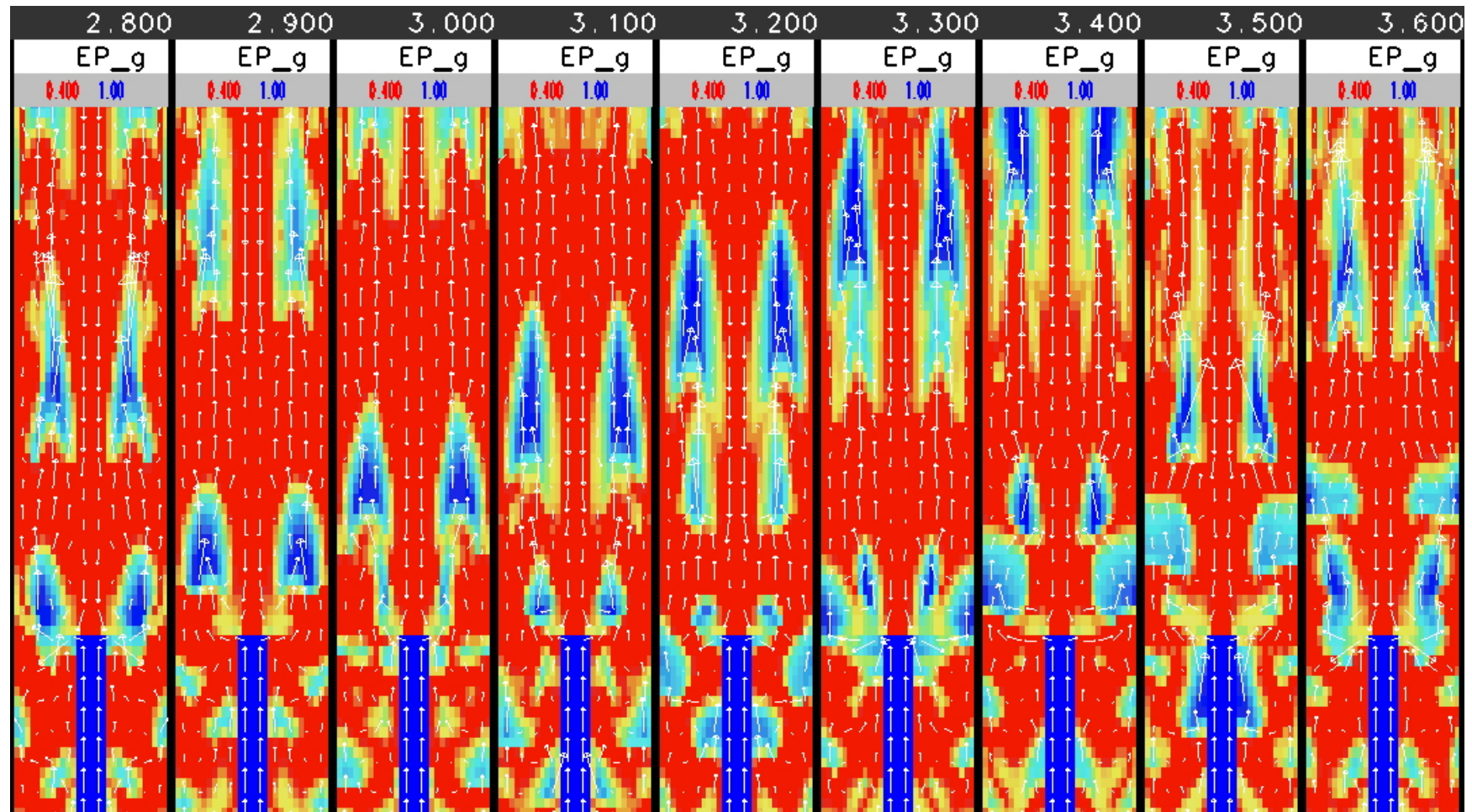
Цветовая градация порозности ε – от красного (плотный слой, минимальное псевдооживление, $\varepsilon = 0.4$) до синего (чистый газ, $\varepsilon = 1$).

Рисунок 21. Структура кипящего слоя и поля скоростей газа в установившемся режиме работы. Вариант 1 – $d_0 = 10$ мм.



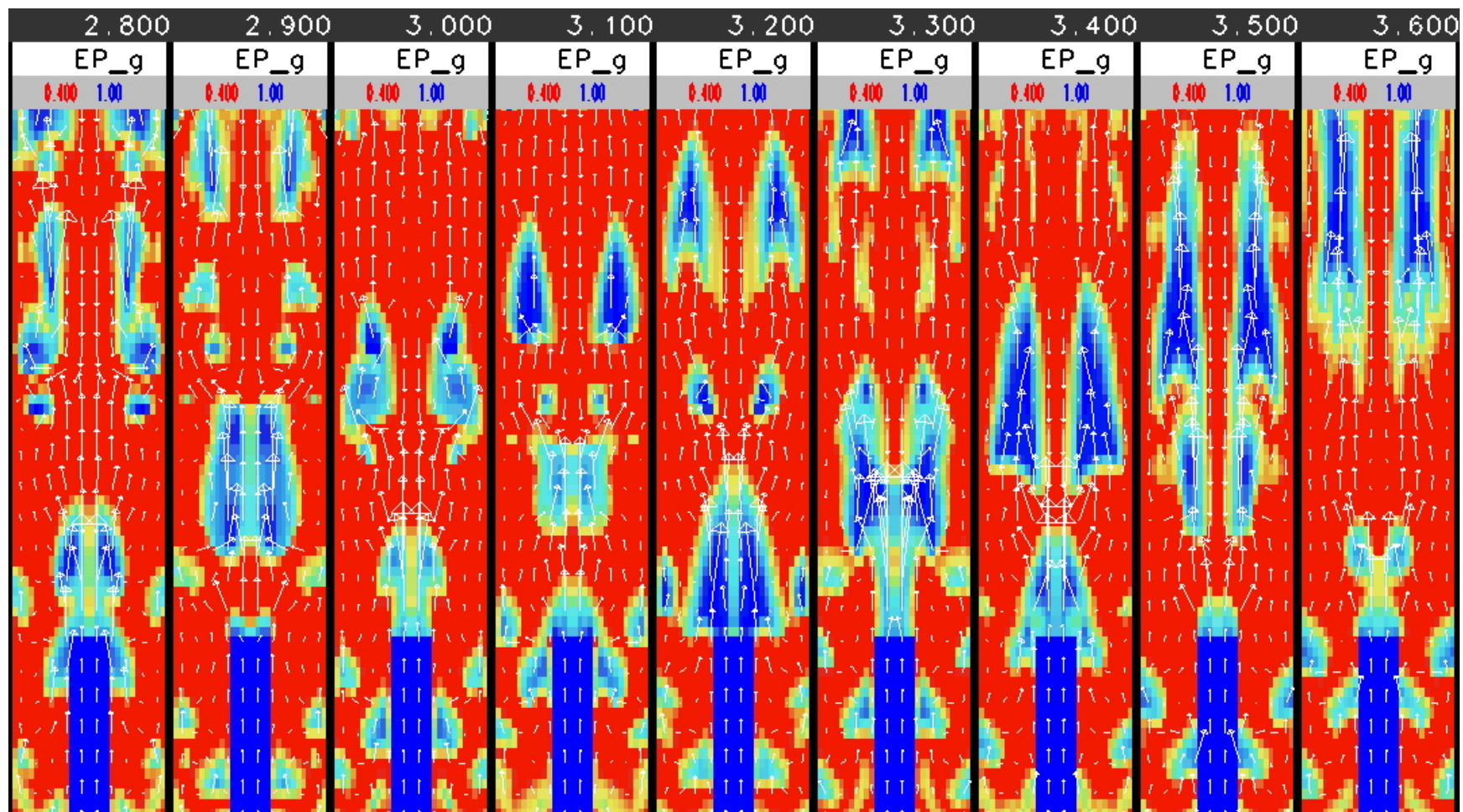
Обозначения те же, что на рис. 21.

Рисунок 22. Структура кипящего слоя и поля скоростей газа в установившемся режиме работы. Вариант 2 – $d_0 = 20$ мм.



Обозначения те же, что на рис. 21.

Рисунок 23. Структура кипящего слоя и поля скоростей газа в установившемся режиме работы. Вариант 3 – $d_0 = 30$ мм.



Обозначения те же, что на рис. 21.

Рисунок 24. Структура кипящего слоя и поля скоростей газа в установившемся режиме работы. Вариант 4 – $d_0 = 40$ мм.

Выводы

С точки зрения создания крупномасштабного производства поликристаллического кремния, технологии, основанные на методах кипящего слоя, обладают неоспоримыми достоинствами благодаря высокой интенсивности и управляемости процессов в псевдооживленных системах.

Представленные в работе численные модели технологических стадий производства поликристаллического кремния (гидрохлорирования металлургического кремния и получения гранулированного поликремния из моносилана и трихлорсилана) демонстрируют свою работоспособность и эффективность при поиске оптимальных конструктивных и технологических параметров установок. Использование таких моделей различного уровня сложности и детализации оказывается чрезвычайно полезным при проектировании соответствующих промышленных аппаратов.

Литература

1. Наумов А. В. Еще раз о развитии солнечной энергетики и рынке кремниевого сырья в 2007-2010 гг. // Материалы электронной техники. 2007. № 1. С. 15–20.
2. Лапидус И.И., Нисельсон Л.А. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. М.;Химия, 1970. – 126 с.
3. Технология полупроводникового кремния / Фалькевич Э.С, Пульнер Э.О., Червоний И.Ф. и др. – М.; Металлургия, 1992. -408 с.
4. Chemical Equilibrium with Applications (CEA), <http://cea.grc.nasa.gov/>
5. Becker F. Modellierungen und Simulationen der Hydrochlorierung von Silizium zu Trichlorsilan für die Entwicklung eines technischen Wirbelschichtreaktors // Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (Диссертация на соискание докторской степени). – 151 p.
http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus/volltexte/2006/1356/pdf/Becker_Frank.pdf
6. Noda S., Tanabe K., Yahiro T., Osawa T., Komiyama H. Reaction of Si with HCl to Form Chlorosilanes // Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151 (6). Pp. C399-C404.
7. O'Brien Th.J., Syamlal M., Gunther Ch. Computational fluid dynamic simulation of chemically reactive fluidized bed processes // Third International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries CSIRO, Melbourne, Australia, 10-12 Dec. 2003. – Pp. 469-474.
8. Peng Shin-Hwa. Modeling of silicon hydrochlorination and silane decomposition in a fluidized-bed reactor // D.E. dissertation. Lamar University, Beaumont, Texas, USA, 1987. – 202 p.
9. Syamlal M., Rogers W., O'Brien T. J. MFIX documentation: theory guide. Technical Note, DOE/METC-94/1004, NTIS/DE94000087. National Technical Information Service, Springfield, VA.
10. Кунии Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдооживление. // Москва, «Химия», 1976. – 448 с.
11. Ейтс Дж. Основы механики псевдооживления с приложениями. Москва, "Мир", 1986. 288 с
12. Бородуля В.А., Гупало Ю.П. Математические модели химических реакторов с кипящим слоем // Мн., Из-во «Наука и техника», 1976. – 208 с.
13. Теплицкий Ю.С., Тамарин А.И. Аксиальный перенос твердой фазы в псевдооживленном слое – Известия АН БССР, серия ФЭН, №1, 1977.– С. 102-106.

14. Бородуля В.А., Теплицкий Ю.С., Епанов Ю.Г. Горизонтальное перемешивание частиц в свободном псевдооживленном слое – ИФЖ, т. 42, №5, 1982. – С. 767-773.
15. Теплицкий Ю.С. Гидродинамика и тепломассоперенос в свободном и заторможенном псевдооживленных слоях. Автореф. дисс. докт. техн. наук. Минск, 1989
16. Бородуля В.А., Теплицкий Ю.С., Маркевич И.И., Хасан А.Ф., Ефименко Т.П. Теплообмен между псевдооживленным слоем и поверхностью – ИФЖ, т.58, №4, 1990. – С. 597-604.
17. Furasawa T., Kojima T., Hiroha H. Chemical vapor deposition and homogeneous nucleation in monosilane pyrolysis within interparticle space – application of fines formation analysis to fluidized bed CVD. Chem. Engng. Sci., Vol. 43, No. 8, pp. 2037-2042, 1988.
18. Caussat B., Hemati M., Couderc J.P. Silicon deposition from silane or disilane in a fluidized bed – Part I: Experimental study. Chem. Engng. Sci., Vol. 50, No. 22, pp. 3615-3624, 1995.
19. Caussat B., Hemati M., Couderc J.P. Silicon deposition from silane or disilane in a fluidized bed – Part II: Theoretical analysis and modeling. Chem. Engng. Sci., Vol. 50, No. 22, pp. 3625-3635, 1995.
20. Ковенский В.И. К расчету параметров ансамбля частиц в реакторе идеального смешения с кипящим слоем. – ТОХТ, 2006, т. 40, № 2, с.1-13.
21. Патент США № 7 029 632 "Реактор кипящего слоя с радиационным нагревом", 2006.
22. Заявка на патент США № 2005/0135986 A1 "Гранулированный поликристаллический кремний, не содержащий пыли и пор", 2005.
23. Weidhaus D., Schindlbeck E., Hesse K., Dornberger E. Pilot production of granular polysilicon from trichlorosilane using a fluidized bed-type reactor. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, 2005. P. 565-568.
24. Weidhaus D., Schindlbeck E., Hess K. Trichlorosilane Based Silicon Feedstock for the Photovoltaic Industry / Proceedings of the Int/ Conf. "Silicon for the Chemical Industry VII, Tromsø, Norway, 2004. Pp. 189-200.
25. Бувевич Ю.А., Минаев Г.А. Струйное псевдооживление. М.: Химия, 1984.