



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102232007 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 02

(21) 申请号 200980148410. 8

001B 33/025 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 19

(30) 优先权数据

102008059769. 4 2008. 12. 01 DE

61/118, 821 2008. 12. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/065466 2009. 11. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/063587 DE 2010. 06. 10

(71) 申请人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 J·E·朗 H·劳勒德尔 B·弗林斯

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

B01J 19/24 (2006. 01)

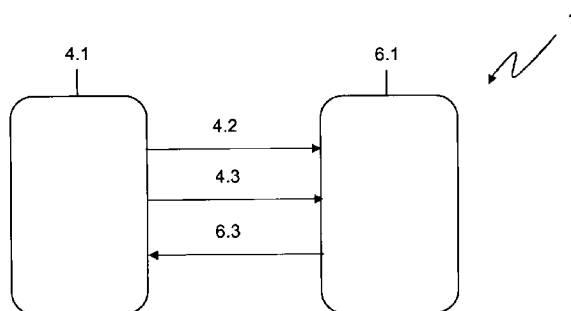
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 21 页

(54) 发明名称

具有改善的资源利用度的生产硅的系统

(57) 摘要

本发明提供一种生产硅的系统, 优选高纯度硅, 尤其是太阳能级硅, 还提供一种生产硅的方法, 优选高纯度硅, 尤其是太阳能级硅, 它们均具有特别有效的资源利用度和减少的污染物排放量。



1. 系统 (1), 包括用于含碳化合物热转化的至少一个反应器 (4. 1) 和用于还原金属化合物的至少一个反应器 (6. 1), 其特征在于, 所述反应器 (6. 1) 经由料流 (4. 2) 被供应有在所述反应器 (4. 1) 中产生的碳, 优选以炭黑或木炭或至少一种碳水化合物的热解产物的形式, 以及经由料流 (4. 3) 被供应有在所述反应器 (4. 1) 中作为副产物生成的二氧化硅, 并且在所述反应器 (6. 1) 中作为副产物生成的一氧化碳和一氧化硅的混合物经由料流 (6. 3) 返回到所述反应器 (4. 1)。

2. 如权利要求 1 所述的系统 (2), 其特征在于, 除了总体系统 (1) 的各部分之外, 其还包括用于进一步处理二氧化硅流 (4. 3) 和碳流 (4. 2) 的设备或机器或装置 (8. 1), 所述料流 (4. 2) 和 (4. 3) 被供给到 (8. 1), 并且进一步处理的产物经由料流 (8. 2) 被供给到所述反应器 (4. 1)。

3. 如权利要求 2 所述的系统, 其特征在于, 所述设备或机器或装置 (8. 1) 包括其中碳和二氧化硅尽可能均匀混合的混合单元和 / 或用于生产碳和二氧化硅的成型品的单元和 / 或研磨装置。

4. 如权利要求 1 ~ 3 之一所述的系统, 其特征在于, 所述料流 (6. 3) 经由热气管线输送。

5. 如权利要求 1 ~ 4 之一所述的系统, 其特征在于, 所述反应器 (6. 1) 包括电弧炉或电熔融炉或热反应器或感应炉或熔融反应器或鼓风炉。

6. 如权利要求 1 ~ 5 之一所述的系统 (3) 或 (4), 其特征在于, 所述用于含碳化合物热转化的反应器 (4. 1) 与组合的热和能量循环 (5. 1) 连接, 经由该循环至少一部分废热 (5. 3) 被取出和 / 或至少另一部分废热被转化成机械能或电能 (5. 2), 或者在于所述反应器 (4. 1) 与热电站 (5. 1) 连接, 经由该热电站所述废热被转化成机械能或电能 (5. 2)。

7. 如权利要求 6 所述的系统, 其特征在于, 取出的废热 (5. 3) 导向设备 (7. 1), 尤其是所述废热 (5. 3) 经由换热器 (8)、优选通过二级回路, 转移到所述设备 (7. 1), 所述设备 (7. 1) 优选是生产二氧化硅的系统的一部分, 所述设备特别优选是沉淀容器、反应器和 / 或干燥器。

8. 如权利要求 6 或 8 之一所述的系统, 其特征在于, 所述电能 (5. 2) 供应到反应器 (6. 1)。

9. 如权利要求 6 ~ 8 中任一项所述的系统, 其特征在于, 所述热气管线 (6. 3) 使得来自所述反应器 (6. 1) 的至少一部分热气被供应到所述组合的热和能量循环或供应到所述热电站 (5. 1)。

10. 如权利要求 6 ~ 9 之一所述的系统, 其特征在于, 其设计为所述反应器 (6. 1) 的废热流 (6. 2) 导向所述设备 (7. 1) 用于还原金属化合物, 并且所述废热流 (6. 2) 的至少一部分能量用在所述设备 (7. 1) 中, 所述废热 (6. 2) 优选经由换热器 (8) 从所述反应器 (6. 1) 转移到所述设备 (7. 1)。

11. 如权利要求 10 所述的系统, 其特征在于, 所述废热, 尤其是所述反应器 (6. 1) 的废热流 (6. 2) 与所述设备 (7. 1) 连接。

12. 如权利要求 1 ~ 11 之一所述的系统, 其特征在于, 所述反应器 (6. 1) 和 / 或反应器 (4. 1), 优选二者, 是气密封结构, 使得能够避免氧气渗透。

13. 操作如权利要求 1 ~ 12 之一所述的系统的方法, 其特征在于, 在还原炉 (6. 1) 中从

二氧化硅和碳生产硅。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,通过控制料流 (4.2)、(4.3) 和 (6.3),或 (4.2)、(4.3)、(6.3) 和 (8.2) 来操作所述系统,使得以二氧化硅形式由料流 (7.2) 引入的硅的至少 95% 作为纯硅从所述反应器 (6.1) 排出。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的方法,其特征在于,直接或经由进一步处理 (8.1) 供应到所述还原炉 (6.1) 的二氧化硅和碳中的以下污染物不超过下列限制值:铝、硼、钙、铁、镍、磷、钛、锌,均至多 10ppm。

16. 如权利要求 13 ~ 15 之一所述的方法,其特征在于,沉淀二氧化硅或硅胶或热解二氧化硅或它们的混合形式或混合物经由料流 (7.2) 引入所述系统中。

17. 在用于含碳化合物热转化的反应器 (4.1) 中得到的二氧化硅用于生产硅的用途,优选利用还原炉 (6.1)。

具有改善的资源利用度的生产硅的系统

[0001] 本发明提供一种生产硅的系统,所述硅优选高纯度硅,尤其是太阳能级硅,还提供一种生产硅的方法,所述硅优选高纯度硅,尤其是太阳能级硅,它们均具有特别有效的资源利用度和减少的污染物排放量。

[0002] 根据本发明的系统,可以在生产硅尤其是太阳能级硅时实现重大工艺强化,这会使得破坏气候的二氧化碳和 / 或一氧化碳明显降低并且大幅降低电能需求。此外,由于因二氧化硅在电弧炉中还原成硅而形成的硅氧化物的再循环进入炭黑反应器中以及在炭黑生产中产生的二氧化硅再循环进入还原反应器中,因而形成硅氧化物循环,这样硅氧化物废物大部分或理想地或甚至完全地被避免。此外,新系统也大大增加了整个工艺中使用的硅的物料平衡,使得总体上更少的硅氧化物作为起始原料被引入工艺中。

[0003] 到目前为止,炭黑生产期间产生的废热(即,热能)在技术上和经济上还不能被用于其他工艺。目前,来自炭黑法的废热常规地用于预升温或预热同一方法的离析物,如天然气和石油。相应地,来自硅生产的废热,特别是热工艺气体的形式,到目前为止也只用空气冷却,并经过热气过滤器而分离二氧化硅。到目前为止还不可能使得来自炭黑或硅生产的相当大量热能被利用,从而节约其他工艺的能量。特别是在生产高纯度炭黑或者在生产适于生产太阳能级硅或生产半导体硅的硅时,由于为生产高纯度产品的某些工艺的所必须的空间分离,使得过量热能的转移是不可想象的。对于产品纯度和相互污染的可能性的非常高的要求明确地排除了这种可能性。

[0004] 作为例子提到的并且作为专家熟悉的代表性生产方法的用于生产炭黑的方法是气黑法(德国联邦专利 292 61,德国专利 DE 2931907, DE 671739, Carbon Black, Donnet 教授,1993, MARCEL DEKKER, INC, New York, 57 页以后),其中加入油蒸汽的含有氢气的载气在过量空气中在多个出口处燃烧。火焰撞击水冷辊,终止燃烧反应。在火焰内部形成的部分炭黑沉积在辊上,并从辊上刮下来。在废气流中残余的炭黑在过滤器中分离。此外,槽黑法(Carbon Black, Donnet 教授,1993, MARCEL DEKKER, INC, New York, 57 页以后)也是已知的,其中多个小的天然气燃料火焰在水冷式铁槽中燃烧。沉积在铁槽中的炭黑被刮下来,并收集在料斗中。

[0005] 作为所有炭黑生产方法代表的上述方法产生大量废热,尤其是以热残余气体(尾气)和热蒸汽的形式。到目前为止,已经部分地从气体中取出废热,例如利用冷凝器,其后气体被纯化并排放到环境中。到目前为止取出的废热没有任何有意义的用途。

[0006] 由于炭黑的细微粒结构,不能排除炭黑对系统其他部分的污染。基于这个原因,这些系统没有在一个生产位置与也用于生产高纯度化合物的其他系统组合。

[0007] 另一方面,当生产硅氧化物时,尤其是二氧化硅,如沉淀二氧化硅或已经利用离子交换器纯化的二氧化硅时,要求输入特别大量的能量,例如,用于干燥潮湿的硅氧化物。

[0008] 因此,本发明的一个目的是开发一种通过还原二氧化硅而生产硅的有效系统,尤其是太阳能级硅,从而通过该系统减少原料的使用。另一个目的是开发一种总体系统,其可以在最低可能的资源需求(尤其是原料以及热能和电能)下运作。

[0009] 其他没有明确提到的目的由下面的说明、附图和权利要求揭示。

[0010] 这些目的由相应于独立权利要求的特征的根据本发明的系统,尤其是作为总体或部分系统,和根据本发明的用途实现;从属权利要求和说明书公开了优选的实施方案。

[0011] 根据本发明,本发明提供图 1 的总体系统 1,其具有用于含碳化合物热转化的至少一个反应器 4.1 和用于还原金属化合物的至少一个反应器 6.1,其中反应器 6.1 经由料流 4.2 供应有在反应器 4.1 中产生的碳,优选以炭黑或木炭或至少一种碳水化合物的热解产物的形式,以及经由料流 4.3 供应有在反应器 4.1 中作为副产物生成的二氧化硅,并且反应器 6.1 中作为副产物生成的一氧化碳和一氧化硅的混合物经由料流 6.3 返回到反应器 4.1。

[0012] 在该系统的优选实施方案 (1a) 中,该系统 (优选连续地) 经由料流 7.2 供应有二氧化硅,优选高纯度二氧化硅,并且经由料流 4.4 供应有含碳化合物,优选天然气、油或碳水化合物,例如糖类和其他单糖、双糖、三糖、寡糖或多糖,并且高纯度硅 (图中未显示的料流) 从反应器 6.1 中排出。

[0013] 根据本发明的系统的特点在于硅的特定循环,确保了以氧化物形式引入的硅几乎定量地,即至少 80%,优选 90 ~ 100%,特别优选 95 ~ 99.5%,极特别优选 97 ~ 99%,被转化成优选高纯度硅,并且几乎没有硅以其氧化物形式作为废品损失。

[0014] 在根据本发明方法的第一优选变型中,本发明提供总体系统 2,除了总体系统 1 的各部分之外,其还包括用于进一步处理二氧化硅流 4.3 和碳流 4.2 的设备或机器或装置 8.1,使得料流 4.2 和 4.3 被供给到装置 8.1,并且该进一步处理的产物经由料流 8.2 被供给到反应器 4.1。因此保持 SiO/SiO_2 在反应器 4.1 和 6.1 之间的循环,装置 8.1 仅构成进一步的系统部分。因此,总体系统 2 包括用于含碳化合物热转化的至少一个反应器 4.1、用于还原金属化合物的至少一个反应器 6.1 和用于进一步处理二氧化硅流 4.3 和碳流 4.2 的至少一个设备或机器或装置 8.1。在这种变型中,在用于含碳化合物热转化的反应器 4.1 中生产碳,优选以炭黑或木炭的形式或至少一种碳水化合物的热解产物的形式,并经由料流 4.2 供应到进一步处理设备 8.1。在用于含碳化合物热转化的反应器 4.1 中作为副产物生成的二氧化硅,优选以粉末形式,也经由料流 4.3 供应到进一步处理设备 8.1。进一步处理设备 / 机器 / 装置 8.1 优选包括其中碳和二氧化硅尽可能均匀混合的混合单元和 / 或用于生产碳和二氧化硅的成型品的单元。成型品例如可以通过本领域技术人员公知的造粒、压片、制粒、压块或其他合适手段生产。然后,生成的产品经由 8.2 供应到还原炉 6.1。在还原炉 6.1 中,碳和二氧化硅的混合物转化成被排出的高纯度单质硅 (图中未显示)。该反应中生成的副产物包括一氧化硅、一氧化碳和二氧化碳。硅和一氧化碳是根据本发明方法中的有价值原料,因而经由 6.3 再循环进入反应器 4.1。

[0015] 料流 4.2 和 4.3 可以采用单独管线系统的形式,然而也可以经由用于进一步处理 8.1 的一条管线将来自 4.2 的碳和来自 4.3 的二氧化硅转移到反应器 4.1。

[0016] 取决于分别来自 4.2 或 4.3 的碳或二氧化硅的粒径,有利的是也可以在进一步处理 8.1 过程中进行研磨步骤。在这种情况下,根据本发明的系统包括研磨装置。成型品的研磨、混合和生产可以在 8.1 中在每种情况下作为在单独机器中的单独步骤进行,但是也可以在一台机器中部分或完全地同时进行。

[0017] 在本发明的另一种变型中,原料经由 7.2 和 4.4 (优选连续地) 被供应到材料循环中,其中二氧化硅,优选高纯度二氧化硅,经由 7.2 供应,碳源经由 4.4 供应。高纯度硅从反应器 6.1 排出 (图中未显示料流)。在根据本发明的系统中硅的特定循环确保了以氧化物

形式引入的硅几乎定量地作为高纯度硅获得,并且几乎没有硅以其一种氧化物的形式作为废品损失。与根据图 1 和 1a 的实施方案相比,根据图 2 和 2a 的实施方案显示出的优点是,来自料流 4.2 和 4.3 的原料二氧化硅和碳可以作为理想化学计量的均匀混合物由进一步处理装置 8.1 供应到还原反应器 6.1。因此,并且也由于成型品的形式,还原反应器的效率可以显著提高并且能量消耗可以显著减少。

[0018] 适合用于含碳化合物热转化的反应器 4.1 是用于生产炭黑、石墨、木炭或一般地含有碳基质的化合物(例如含有碳化硅的碳和本领域技术人员熟悉的其他化合物)的任何反应器。根据本发明,用于含碳化合物热转化的反应器 4.1 是用于生产炭黑或用于碳水化合物燃烧和/或热解(例如任选地在二氧化硅的存在下糖的热解),用于生产含碳基质(例如在高纯度硅氧化物的存在下)的反应器或炉。用于生产炭黑的常规反应器在 1200℃ 至高于 2200℃ 的工艺温度下在燃烧室中进行。用于生产炭黑的最为已知的方法是灯黑法、炉黑法、气黑法、焰黑法、乙炔黑法或热黑法。因此,反应器 4.1 优选被设计用于进行所述的方法。现有技术中已知的用于生产炭黑或用于含碳化合物热转化的反应器优选用于根据本发明的系统。这些反应器是本领域技术人员公知的。炉黑反应器根据本发明优选作为反应器 4.1,其中炉黑反应器的给料是干净的石油馏分,即例如已经通过蒸馏预纯化。显然,污染物含量由选择的原料确定。

[0019] 常规类型的反应器一般包括适于生产炭黑的任何炉子。这些炉子又可以配备不同的燃烧器技术。一个例子是 Hu1s 电弧炉。在选择燃烧器时的决定性因素是在火焰或浓焰中是否需要产生升高的温度。反应器可以包括以下燃烧器单元:带有一体式燃烧风机的气体燃烧器、涡旋空气流用的气体燃烧器、经由周边喷头注气的组合气体燃烧器、高速燃烧器、Schoppe 脉冲燃烧器、平行扩散燃烧器、组合油/气燃烧器、推送式炉燃烧器、油蒸发燃烧器、带有空气或蒸汽雾化的燃烧器、平焰燃烧器、气燃性带护套的喷射管、以及适用于生产炭黑或适用于碳水化合物(例如糖)任选地在二氧化硅的存在下热解的任何燃烧器和反应器。反应器 4.1 可以是整个反应器或者是反应器的一部分,例如反应器包括反应室、燃烧区、混合区、反应区和/或冷却区(quench zone)。根据本发明,换热器用在冷却区中,例如带有钢管环的喷射换热器。

[0020] 用于还原金属化合物的反应器 6.1,即还原反应器,特别优选是电弧炉、电熔融炉、热反应器、感应炉、熔融反应器或鼓风炉。在一个极特别优选的实施方案中,反应器 6.1 和/或反应器 4.1,优选二者,具有气密封结构,使得能够避免氧气渗透。

[0021] 根据本发明的系统中的管线 6.3 特别优选设计成热气管线,使得尽可能地抑制气态硅氧化物从在还原反应器 6.1 中生产硅期间产生的热工艺气体中冷凝。热工艺气体常规地包括一氧化碳、硅氧化物和/或二氧化碳。硅氧化的冷凝造成相当大的突然分解的风险。因此,热气管线优选在其内表面提供有“覆盖层”(blanketing),这样减少或优选防止在热气管线内表面上的这种冷凝。例如可以通过产生涡流或者通过本领域技术人员已知的其他措施来提供覆盖层。作为覆盖层的代替,热气管线 6.3 可以配备有热示踪和/或在其表面上包括发生炉气体进料,用于温度控制,尤其是用于通过反应提高温度,优选在壁区中。显然,热气管线 6.3 应尽可能短,即还原反应器的废气流 6.3 的出口和进入用于碳化合物热转化的反应器 4.1 的入口应配置成尽可能彼此接近。本领域技术人员可以基于专业知识设计这种系统。

[0022] 转移进反应器 4.1 的热工艺气体的其他成分包括一氧化碳和硅氧化物。在基本方法中,如果反应产物用于生产硅,则将硅氧化物引入到生产炭黑用的或用于碳水化合物热解的反应器不是破坏性的。除了减少作为碳源 4.4 的天然气或油或糖的需要量之外,从热工艺气体经由热气管线 6.3 将一氧化碳引入到反应器 4.1 也导致在炭黑原料或含有碳水化合物的化合物的燃烧或热裂解期间热气平衡的有利移动。在根据本发明的系统中能够实现的操作模式通过在用于生产硅的总体工艺中一氧化碳和 / 或二氧化碳的明显降低来达到。

[0023] 由于来自 6.1 中的还原步骤的热工艺气体再循环进反应器 4.1 并且来自 4.1 的作为 4.1 中的碳回收的副产物产生的二氧化硅再循环进 6.1,因此,一方面,可以免除独立的、复杂的和昂贵的脱尘装置,并且另一方面,与现有技术方法相比,硅的产率可以提高高达 20mol%,这是因为形成的硅氧化物总是留在工艺中并且仅有所需的终产物硅从反应器 6.1 排出。因此,利用根据本发明的系统使用特定料流和特定系统设计的总体工艺相对于引入的硅氧化物而言可以增加硅产率。由于热气体的引入热调节,例如也可以同时减少炭黑生产中的天然气的量。

[0024] 如果除了特定料流之外,还使用特定能量流,则根据本发明的用于生产高纯度硅的系统可以更有效地操作。下面的说明详细解释了这些能量流。这些能量流补充前面描述的料流,并且在本发明的优选变型中,料流与下述的能量流一起使用。在图 3 ~ 3i 和 4 ~ 4h 中,用实线代表料流,用虚线代表能量流。

[0025] 在根据本发明系统的优选变型中,本发明提供一种总体系统 3 或 4,包括用于含碳化合物热转化的反应器 4.1,其中该反应器与组合的热和能量循环 5.1 连接,经由该循环一部分废热 5.3 从热转化取出,另一个部分废热转化成电能 5.2。该系统还包括还原反应器 6.1,并且在系统 4 中,包括用于进一步处理料流 4.2 和 4.3 的设备 / 机器 / 装置 8.1。系统 3 和 4 还包括料流 4.2、4.3、4.4、6.3、7.2 和 8.2,它们的配置如上所述。

[0026] 在这些系统的优选变型 3a 或 4a 中,在用于生产二氧化硅的方法中,尤其是在生产二氧化硅的方法步骤中,取出的废热 5.3 被用在设备 7.1 中。废热特别优选直接或间接地用在设备 7.1 中,用于对形成沉淀二氧化硅或硅胶的沉淀容器加热或温度控制和 / 或用于干燥硅氧化物,尤其是二氧化硅,如沉淀二氧化硅或硅胶或用离子交换器纯化的硅胶。废热 5.3 特别优选经由换热器 8,优选在二级回路中,导入 7.1,如图 3b 和 4b 所示。根据优选的替换, SiO_2 可以用过热蒸汽 5.3 在 7.1 中直接干燥。接触干燥器可以用低温蒸汽 5.3 操作。

[0027] 从组合的热和能量循环 5.2 获得的电能可以用于将能量供应到用于还原金属化合物的反应器 6.1 (参见系统 3a, 3b, 4a 和 4b),在设备 7.1 中用于生产二氧化硅 (参见系统 3c, 3d, 4c 和 4d),特别优选在生产沉淀二氧化硅、热解二氧化硅或硅胶中,和 / 或优选在沉淀期间用于干燥和 / 或用于温度控制。还可以在 7.1 中使用电能用于操作热解二氧化硅生产中的窑。这种总体系统使得可以在一个位置提供二氧化硅和炭黑的生产,并任选地经由电网在另一个位置提供用于还原金属化合物的反应器 6.1。还有利的是将从组合的热和能量循环 5.1 获得的至少一部分电能经由能量流 5.4 (图中未明确显示) 供应给进一步处理 8.1。

[0028] 组合的热和能量循环可以由本领域技术人员公知的设备 5.1 或装置 5.1 来提供。组合的热和能量循环比来自热电站的纯电流具有基本上更好的效率。在特别优选的情况下,组合的热和能量循环的利用率可以达到高达 90%。根据本发明,组合的热和能量循环不

仅可以是电热操作的和热操作的,而且可以只是电操作的或热操作的。组合的热和能量循环一般利用驱动蒸汽轮机的热蒸汽操作,然后通过蒸汽轮机产生电力。一般在最终涡轮机阶段之前,在设备 7.1 中提取蒸汽并引入换热器,优选在用于生产二氧化硅的方法中,例如用于温度控制或用于干燥硅氧化物。在根据本发明的系统中,提取也可以在最终涡轮机阶段之后方便地进行。常规地,沉淀容器的温度控制或硅氧化物(如沉淀二氧化硅或硅胶)的干燥,例如经由换热器,从而经由二级回路进行。如上所述,还可以直接使用废热进行干燥。组合的热和能量循环可以从炭黑生产获得废热,如优选从反应器的冷却区或其他热部分,例如经由换热器或直接使用工艺蒸汽和/或从尾气的燃烧,这反过来可以用于产生蒸汽。组合的热和能量循环优选利用蒸汽操作。尾气其中含有蒸汽、氢气、氮气、Cx、一氧化碳、氫气、H₂S 和二氧化碳。组合的热和能量循环优选利用背压操作,结果在蒸汽回路工艺中没有发生热损失。因此,通常对新冷却水没有需求。

[0029] 根据本发明,在 5.1 中来自冷却区的蒸汽和/或来自尾气燃烧的废热可以用作废热 5.3。来自 4.1 或经由 5.1 的过热蒸汽 5.3 可以特别优选直接用在用于生产二氧化硅的方法中,尤其是用于直接干燥二氧化硅,如硅胶或沉淀二氧化硅。此外或者可选择地,接触干燥器(设备 7.1),例如板式干燥器或优选管状旋转干燥器,可以利用低温蒸汽操作。使用从 5.1 获得的能量,优选还可以操作一级干燥器,尤其是塔式喷雾干燥器或旋转闪蒸干燥器,用于干燥二氧化硅。

[0030] 来自各个系统部分或者来自炭黑生产的尾气燃烧的废热优选经由二级回路通过换热器 8 使用,从而避免高纯度炭黑、含碳化合物或高纯度硅氧化物(尤其是二氧化硅)被其他污染物例如是其他金属的任何污染。

[0031] 根据本发明可以在一个生产位置或甚至在共同系统中提供炭黑生产和硅氧化物生产,尤其是沉淀二氧化硅或硅胶的生产,因为在反应器 6.1 中炭黑和用于生产硅(尤其是太阳能级硅)的硅氧化物的任何可能的相互污染在总体工艺中均微不足道。这种组合到目前为止是不可想象的,因为必须避免二氧化硅对炭黑或者炭黑对二氧化硅的任何污染。在从硅氧化物(尤其是二氧化硅)和炭黑和/或热解碳水化合物生产硅的基础方法中,硅氧化物在反应器 6.1 中还原生成硅,使得对于这种特定应用,高纯度炭黑、高纯度热解碳水化合物或高纯度二氧化硅的相互污染不是破坏性的。

[0032] 如果根据本发明的系统将要用于生产太阳能级硅,则由料流 4.4 和 7.2 供应的离析物必须以高纯度的形式存在并且污染物不得超过下列限制值:

[0033] 铝,至多 10ppm,优选 0.001ppm ~ 1ppm,特别优选 0.01ppm ~ 0.8ppm,极特别优选 0.02ppm ~ 0.6ppm,特别优选 0.05ppm ~ 0.5ppm,极特别优选 0.1ppm ~ 0.5ppm

[0034] 硼,至多 10ppm,优选至多 1ppm,特别优选至多 0.1ppm,极特别优选 0.001ppm ~ 0.099ppm,特别优选 0.001ppm ~ 0.09ppm,极特别优选 0.01ppm ~ 0.08ppm

[0035] 钙,至多 10ppm,优选至多 1ppm,特别优选小于或等于 0.3ppm,特别优选 0.001ppm ~ 0.3ppm,极特别优选 0.01ppm ~ 0.3ppm,特别优选 0.05 ~ 0.2ppm

[0036] 铁,至多 10ppm,优选至多 1ppm,特别优选小于或等于 0.6ppm,特别优选 0.001ppm ~ 0.6ppm,极特别优选 0.05ppm ~ 0.5ppm,特别优选 0.01 ~ 0.4ppm

[0037] 镍,至多 10ppm,优选至多 1ppm,特别优选小于或等于 0.5ppm,特别优选 0.001ppm ~ 0.5ppm,极特别优选 0.01ppm ~ 0.5ppm,特别优选 0.05 ~ 0.4ppm

[0038] 磷,至多 10ppm,优选至多 1ppm,特别优选小于 0.1ppm,极特别优选 0.001ppm ~ 0.099ppm,特别优选 0.001ppm ~ 0.09ppm,极特别优选 0.01ppm ~ 0.08ppm

[0039] 钛,至多 10ppm,优选至多 1ppm,特别优选小于或等于 1ppm,极特别优选 0.001ppm ~ 0.8ppm,特别优选 0.01ppm ~ 0.6ppm,极特别优选 0.1ppm ~ 0.5ppm

[0040] 锌,至多 10ppm,优选至多 1ppm,特别优选小于或等于 0.3ppm,极特别优选 0.001ppm ~ 0.3ppm,特别优选 0.01ppm ~ 0.2ppm,极特别优选 0.05ppm ~ 0.2ppm

[0041] 由料流 7.2 供应的 SiO_2 可以是非晶体或晶体 SiO_2 ,非晶体 SiO_2 是优选的,沉淀二氧化硅,硅胶(例如气凝胶或干凝胶),热解二氧化硅,沉淀二氧化硅、硅胶和热解二氧化硅的混合形式或混合物是特别优选的。二氧化硅可以特别优选地根据包括以下步骤的方法制备:

[0042] a. 提供 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,极特别优选小于 0.5 的酸化剂初始加入物

[0043] b. 提供粘度为 1 ~ 10000 泊的硅酸盐溶液

[0044] c. 将步骤 b. 的硅酸盐溶液加到步骤 a. 的初始物中,使得沉淀悬浮液的 pH 值总是保持在 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,极特别优选小于 0.5

[0045] d. 分离和洗涤生成的二氧化硅,洗涤介质的 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,极特别优选小于 0.5

[0046] e. 干燥生成的二氧化硅。

[0047] 在这种情况下,酸化剂或者酸化剂与水的初始加入物优选在步骤 a) 中计量加到沉淀容器中。水优选是蒸馏水或去离子水。酸化剂可以是也用在步骤 d) 中用于洗涤滤饼的酸化剂。酸化剂可以是浓缩或稀释形式的盐酸、磷酸、硝酸、硫酸、氯磺酸、硫酰氯或高氯酸或者上述酸的混合物。特别地,可以使用盐酸,优选 2 ~ 14N,特别优选 2 ~ 12N,极特别优选 2 ~ 10N,特别优选 2 ~ 7N,极特别优选 3 ~ 6N;磷酸,优选 2 ~ 59N,特别优选 2 ~ 50N,极特别优选 3 ~ 40N,特别优选 3 ~ 30N,极特别优选 4 ~ 20N;硝酸,优选 1 ~ 24N,特别优选 1 ~ 20N,极特别优选 1 ~ 15N,特别优选 2 ~ 10N;硫酸,优选 1 ~ 37N,特别优选 1 ~ 30N,极特别优选 2 ~ 20N,特别优选 2 ~ 10N。极特别优选使用浓硫酸。

[0048] 在该方法的优选变型中,除了酸化剂之外,过氧化物也加到步骤 a) 的初始物中,过氧化物在酸性条件下与钛(IV)离子产生黄色/棕色。在这种情况下,过氧化物特别优选是过氧化氢或过二硫酸钾。由于反应溶液的黄色/棕色,可以紧密地监测在洗涤步骤 d) 中的纯化程度。事实上,已经发现,钛尤其构成非常顽固的污染物,在 pH 值大于 2 时容易附着到二氧化硅上。在步骤 d) 中黄色的消失通常意味着二氧化硅的目标纯度已经到达,并且从此开始可以用蒸馏水或去离子水洗涤二氧化硅,直到对于二氧化硅达到优选的中性 pH 值。为了实现过氧化物的这种指示剂作用,还可以不在步骤 a) 中加入过氧化物,而是在步骤 b) 中加入到水玻璃或者在步骤 c) 中作为第三料流。原则上,还可以仅在步骤 c) 后和步骤 d) 之前或者在步骤 d) 过程中加入过氧化物。本发明提供了所有上述变型和其混合形式。然而,优选变型是其中过氧化物在步骤 a. 或 b. 中加入的那些,因为在这种情况下,除了指示剂作用之外,还可以产生其他作用。

[0049] 在该方法的第一优选变型中,粘度为 0.1 ~ 2 泊,优选 0.2 ~ 1.9 泊,特别是 0.3 ~ 1.8 泊,特别优选 0.4 ~ 1.6 泊,极特别优选 0.5 ~ 1.5 泊的硅酸盐溶液在步骤 b) 中提供。

碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐溶液可以用作硅酸盐溶液, 优选使用碱金属硅酸盐溶液, 特别优选硅酸钠 (水玻璃) 和 / 或硅酸钾溶液。还可以使用多种硅酸盐溶液的混合物。碱金属硅酸盐溶液的优点在于, 碱金属离子可以通过洗涤容易地分离。步骤 b. 中使用的硅酸盐溶液优选表现出以下比例, 即金属氧化物与二氧化硅的重量比为 1.5 ~ 4.5, 优选 1.7 ~ 4.2, 特别优选 2 ~ 4.0。粘度例如可以通过蒸发常规市售硅酸盐溶液或通过在水中溶解硅酸盐来确定。

[0050] 在该方法的第二优选变型中, 粘度为 2 ~ 10000 泊, 优选 3 ~ 5000 泊, 特别 4 ~ 1000 泊, 特别优选 4 ~ 800 泊, 极特别优选 4 ~ 100 泊, 特别优选 5 ~ 50 泊的硅酸盐溶液在步骤 b) 中提供。升高粘度的高度浓缩水玻璃的一个例子是水玻璃 58/60, 密度 1.690-1.710, SiO₂ 含量 36-37 重量%, Na₂O 含量 17.8-18.4 重量% 和 20℃ 下的粘度约 600 泊, 记载在 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 4 次修订和扩增版, 第 21 卷, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982, 第 411 页。生产高粘度水玻璃的一般说明也可在其中找到。另一个例子是来自 VAN BAERLE CHEMICAL FABRIK, Gernsheim, Germany 的水玻璃, 粘度 500 泊, 相对密度 58-60, 密度 1.67-1.71, Na₂O 含量 18%, SiO₂ 含量 37.0%, 水含量约 45.0%, SiO₂ : NaO 的重量比约 2.05, SiO₂ : NaO 的摩尔比约 2.1。PQ Corporation 出售粘度例如为 15 泊和 21 泊的水玻璃。本领域技术人员已知的是, 通过浓缩低粘度硅酸盐溶液或通过在水中溶解固体硅酸盐可以生产高度浓缩的硅酸盐溶液。

[0051] 碱金属硅酸盐和 / 或碱土金属硅酸盐溶液可以用作硅酸盐溶液, 优选使用碱金属硅酸盐溶液, 特别优选硅酸钠 (水玻璃) 和 / 或硅酸钾溶液。还可以使用多种硅酸盐溶液的混合物。碱金属硅酸盐溶液的优点在于, 碱金属离子可以通过洗涤容易地分离。步骤 b) 中使用的硅酸盐溶液优选表现出以下比例, 即金属氧化物与二氧化硅的重量比为 1.5 ~ 4.5, 优选 1.7 ~ 4.2, 特别优选 2 ~ 4.0。粘度例如可以通过蒸发常规市售硅酸盐溶液或通过在水中溶解硅酸盐来确定。

[0052] 在该方法的步骤 c) 中, 硅酸盐溶液加到初始物中, 因而二氧化硅沉淀出。必须小心确保酸化剂总是过量存在。因此, 加入硅酸盐溶液使得反应溶液的 pH 值总是小于 2, 优选小于 1.5, 特别优选小于 1, 极特别优选小于 0.5, 特别优选 0.01 ~ 0.5。如有必要, 可以加入额外的酸化剂。在硅酸盐溶液加入期间通过加热或冷却沉淀容器使反应溶液的温度保持在 20 ~ 95℃, 优选 30 ~ 90℃, 特别优选 40 ~ 80℃。

[0053] 如果硅酸盐溶液以液滴进入初始物和 / 或沉淀悬浮液中, 则得到可特别有效过滤的沉淀物。因此, 在本发明的优选实施方案中, 需要小心确保硅酸盐溶液以液滴进入初始物和 / 或沉淀悬浮液中。例如, 这可以通过将硅酸盐溶液滴加到初始物中来实现。使用的分配单元设置在初始物 / 沉淀悬浮液外部和 / 或浸在初始物 / 沉淀悬浮液中。

[0054] 在另一个特别优选的实施方案中, 搅拌初始物 / 沉淀悬浮液, 使得在从反应溶液的表面延伸到反应表面下 10cm 的区域中测量的流速为 0.001 ~ 10m/s, 优选 0.005 ~ 8m/s, 特别优选 0.01 ~ 5m/s, 极特别 0.01 ~ 4m/s, 特别优选 0.01 ~ 2m/s, 极特别优选 0.01 ~ 1m/s。

[0055] 在上述 SiO₂ 制造方法的一个实施方案中, 硅酸盐溶液以液滴引入到从反应溶液的表面延伸到反应表面下 10cm 的区域中测量的流速为 0.001 ~ 10m/s, 优选 0.005 ~ 8m/s, 特别优选 0.01 ~ 5m/s, 极特别 0.01 ~ 4m/s, 特别优选 0.01 ~ 2m/s, 极特别优选 0.01 ~ 1m/s。

s 的初始物 / 沉淀悬浮液中。按此方式还可以生产能够被极有效过滤的二氧化硅粒子。相反,在初始物 / 沉淀悬浮液中使用升高的流速的那些方法中,形成难于过滤的极微细粒子。

[0056] 在本方法中,根据步骤 c) 得到的二氧化硅在步骤 d) 中与沉淀悬浮液的剩余成分分离。根据沉淀物的过滤性,可以通过本领域技术人员已知的常规过滤方法进行,例如压滤器或旋转式过滤器。在沉淀物难于过滤的情况下,也可以通过离心和 / 或通过倾倒沉淀悬浮液的液体成分进行分离。

[0057] 在分离上清液后,在该方法中洗涤沉淀物,适合的洗涤介质需要确保在洗涤过程中洗涤介质的 pH 值和因而二氧化硅的 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,极特别优选 0.5,特别优选 0.001 ~ 0.5。使用的洗涤介质优选是稀释或未稀释形式的步骤 a) 和 c) 中使用的酸化剂或者其混合物。

[0058] 任选地但不必须地,还可以将螯合试剂加到洗涤介质中或者在含有螯合试剂的洗涤介质中搅拌沉淀的二氧化硅,洗涤介质相应的 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,极特别优选 0.5,特别优选 0.001 ~ 0.5。然而,优选地,利用酸性洗涤介质的洗涤在分离二氧化硅沉淀物之后立即进行,而未进行其他步骤。

[0059] 洗涤持续,直到由根据步骤 c) 的二氧化硅和洗涤介质构成的洗涤悬浮液不再具有可见的黄色。如果根据本发明的方法以步骤 a) ~ d) 进行,而未加入与 Ti(IV) 离子形成黄色 / 橙色化合物的过氧化物,则必须在各洗涤步骤中采集洗涤悬浮液的少量样品并与适宜的过氧化物混合。该过程持续,直到采集的样品在加入过氧化物后不再具有可见的黄色 / 橙色。此时必须确保洗涤介质的 pH 值和因而二氧化硅的 pH 值小于 2,优选小于 1.5,特别优选小于 1,极特别优选 0.5,特别优选 0.001 ~ 0.5。

[0060] 按此方式洗涤的二氧化硅优选在中间步骤 d1) 中用蒸馏水或去离子水进一步洗涤,即在步骤 d) 和 e) 之间,直到获得的二氧化硅的 pH 值为 4 ~ 7.5 和 / 或洗涤悬浮液的导电率小于或等于 $9 \mu\text{S}/\text{cm}$,优选小于或等于 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。这将确保附着到二氧化硅上的任何酸残余物被充分去除。

[0061] 在沉淀物难于过滤或洗涤的情况下,有利的是在细孔筛篮中通过使洗涤介质从下面经过沉淀物而进行洗涤。

[0062] 所有洗涤步骤可以优选在 15 ~ 100°C 的温度下进行。

[0063] 为了保证过氧化物的指示剂效果(黄色 / 橙色),建议将额外的过氧化物与洗涤介质一起加入,直到不再分辨出黄色 / 橙色,然后用没有过氧化物的洗涤介质继续洗涤。

[0064] 得到的高纯度二氧化硅可以被干燥并进一步处理。可以利用本领域技术人员已知的任何方法进行干燥,例如带式干燥器、盘式干燥器、辊式干燥器等。

[0065] 建议研磨干燥的二氧化硅,从而为进一步处理成太阳能级硅获得最佳的粒径范围。根据本发明的二氧化硅的任选研磨方法是本领域技术人员已知的,例如可以参见 Ullmann, 5th edition, B2, 5-20。研磨优选在流化床对射流研磨机内进行,从而最小化或避免从研磨机壁上磨下的金属污染高纯度二氧化硅。选择研磨参数,使得得到的粒子的平均粒径 d_{50} 为 1 ~ 100 μm ,优选 3 ~ 30 μm ,特别优选 5 ~ 15 μm 。

[0066] 用于生产二氧化硅的上述方法可以在设备 7.1 中进行,即在这种情况下,设备 7.1 包括进行上述方法的所有必须系统部件,但是设备 7.1 本身也可以是仅是系统的一部分,例如用于沉淀或凝胶的沉淀容器和 / 或干燥器,在其中进行上述 SiO_2 生产工艺。在这一点

应该强调,本发明不限于上述方法,相反, SiO_2 也可以利用其他方法生产,尤其是如果 SiO_2 包括热解二氧化硅或硅胶。

[0067] 本发明还提供一种总体系统,如 3e、3f、4e 和 4f,其中用于含碳化合物热转化的反应器 4.1 与组合的热和能量循环 5.1 连接,经由它一部分废热 5.3 从 4.1 中的热转化取出,另一个部分废热转化成电能 5.2,其中取出的废热 5.3 用在设备 7.1 中,尤其是在生产二氧化硅的方法中。在这种情况下,设备 7.1 可以构成用于生产二氧化硅的系统的一部分。废热 5.3 或废热流 5.3 可以优选用在设备 7.1 中,用于沉淀容器的温度控制和/或用于干燥硅氧化物,尤其是二氧化硅,如沉淀二氧化硅、硅胶或用离子交换器纯化的二氧化硅。按此方式,取出的废热尤其是直接(参见图 3e 或 4e)或通过换热器 8(图 3f 和 4f)供应到设备 7.1。电能 5.2 用于将能量供应到用于还原金属化合物的反应器 6.1 或在用于生产二氧化硅的方法中,尤其是用于设备 7.1。在图 3e 和 3f 中,能量流 5.2 导向 7.1。然而,系统 3e 和 3f 也可以改变(未显示),使得能量流 5.2 输送到 6.1 或部分输送到 7.1 和部分输送到 6.1。相似地,图 4e 和 4f 仅示出能量流 5.2 到反应器 6.1。系统 4e 和 4f 也可以改变(未显示),使得能量流 5.2 导向反应器 7.1 或部分输送到反应器 6.1 和部分输送到反应器 7.1。

[0068] 此外,来自反应器 6.1 的废热 6.2 用在系统 3e、3f、4e、4f 或上述改变中,在生产二氧化硅的方法中用于还原金属化合物,例如在设备 7.1 中用于温度控制或用于干燥硅氧化物。因此,来自反应器 4.1 和 6.1 的废热流联合用在系统 3e、3f、4e、4f 或上述改变中以操作 7.1。

[0069] 为进一步优化能量平衡,优选的是(参见图 3f 和 4f)来自反应器的废热 6.2 在设备 7.1 中用于还原金属化合物;特别地,废热 6.2 经由换热器 8(图 3e、3f、4e、4f 未显示)或上述改变从反应器 6.1 转移进设备 7.1 中。这可以通过将反应器 6.1 的废热(尤其是废热流 6.2)与设备 7.1 连接来进行。

[0070] 此外或作为到目前为止所述方法变型的替代,还可以将一部分热工艺气体(优选不能在 4.1 中进一步利用的部分,即没有 CO 和 SiO 的部分)从反应器 6.1 经由热气管线 6.3 输送到组合的热和能量循环 5.1 或输送到热电站 5.1。优选地,热气管线 6.3 将用于还原金属化合物的反应器 6.1 与组合的热和能量循环 5.1 或热电站 5.1 连接,尤其是用于将热工艺气体从反应器 6.1 输送到 5.1,用于蒸汽产生。

[0071] 根据一种选择,本发明提供一种根据本发明的系统,包括用于含碳化合物热转化的反应器 4.1,其中该反应器与组合的热和能量循环 5.1 连接,经由该循环来自热转化的一部分废热 5.3 被取出和/或另一部分废热转化成机械能或电能 5.2,或其中反应器 4.1 与热电站 5.1 连接,经由该热电站废热转化成机械能或电能 5.2。得到的电能可以供给到公共电网,用于内部供电,或者根据本发明用于在硅生产或生产硅氧化物(优选沉淀二氧化硅或热解二氧化硅或硅胶)时操作还原反应器 6.1,在沉淀二氧化硅和硅胶的情况下特别优选用于干燥或加热沉淀容器。取出的废热可以供给到地区供热网络,废热优选经由换热器用在生产二氧化硅的方法中,如用于温度控制或用于干燥硅氧化物(尤其是二氧化硅),以在硅生产中再利用。

[0072] 另一个可选实施方案提供一种组合,其中根据本发明的系统,例如系统 3a、3b、3g、4a 或 4b,包括用于含碳化合物热转化的反应器 4.1 作为部分系统,其中该反应器可以与组合的热和能量循环 5.1 连接,经由该循环一部分废热 5.3 可以从热转化取出和/或另一部

分废热可以转化成机械能或电能 5.2, 或其中反应器 4.1 与热电站 5.1 连接, 经由该热电站废热被转化成机械能或电能 5.2, 并且电能 5.2 用于将能量供应到用于还原金属化合物的反应器 6.1, 尤其是电弧炉 6.1、电熔融炉、热反应器、感应炉、熔融反应器或鼓风炉, 优选用于生产硅, 或也用于在生产二氧化硅时将能量供应到设备 7.1, 例如用于调节沉淀容器的温度, 用于干燥硅氧化物, 如 SiO_2 , 或也用于操作生产热解二氧化硅用的炉。

[0073] 本领域技术人员已知的是, 可以操作 5.1, 使得利用仅废热 5.3 或电能 5.2 或任何混合形式。取出的废热 5.3 此处导向 7.1; 特别地, 废热 5.3 经由换热器 8 转移或直接用作过热蒸汽, 设备 7.1 优选是用于生产硅氧化物的系统的一部分。

[0074] 如果根据本发明的系统具有用于将热工艺气体用于还原金属化合物的反应器 6.1 经由热气管线 6.3 供给到用于碳热转化的反应器 4.1 的供给管线 6.3, 并且在生产二氧化硅的方法中利用来自用于还原金属化合物的反应器 6.1 的废热 6.2 (参见例如图 3e、3f、4e 和 4f), 例如在设备 7.1 中用于沉淀容器的温度控制或干燥二氧化硅, 则废热 6.2 尤其是特别优选经由换热器 8 (图 3e、3f、4e、4f 中未显示) 从反应器 6.1 转移进设备 7.1。

[0075] 在所有系统中, 设备 7.1 可以是用于 SiO_2 沉淀或凝胶化的沉淀容器和 / 或干燥器、隧道炉、旋转式管炉、旋转式层燃炉、流化床、转盘炉、循环流化床设备、连续炉和 / 或热解用的炉。因此, 在 4.1 中从 4.1 的废热或利用来自 4.1 的尾气燃烧直接或间接获得的过热蒸汽 5.3 (例如通过用水冷却, 优选去离子水或蒸馏水) 可以优选直接用于干燥二氧化硅。

[0076] 使用低温蒸汽 5.3, 操作接触干燥器 7.1, 例如板式干燥器或特别优选旋转管干燥器。利用 5.1 获得的能量 5.2 可以直接用于操作一级干燥器。这些优选是塔式喷雾干燥器或旋转闪蒸干燥器。本领域技术人员很清楚上述列出内容应被理解成仅是示例性的, 还可以使用其他常规干燥器。

[0077] 关于反应器 4.1 或 6.1, 情况是, 在 4.1 中产生的所有废热或者实际上部分废热, 例如从反应区、热反应器部分、通过用水 (优选去离子水或蒸馏水) 冷却产生的蒸汽, 或者实际上反应产物 (如气体或其他料流) 的废热, 都应该被认为是根据本发明利用的废热。根据本发明, 尤其是残余气体 (尾气) 被燃烧, 并且形成的废热被用于根据本发明的系统中。

[0078] 优选地, 系统连续一周 7 天 24 小时操作, 使得废热直接或经由换热器 8 用在连续循环中, 尤其是经由一级和 / 或二级回路。按来自 7.1 的每千克干燥的二氧化硅计, 由此产生的能量节省可以为 1 ~ 10kWh, 优选 2 ~ 6kWh, 特别优选约 2kWh。本领域技术人员很清楚, 实现的特定能量平衡直接取决于残余水分含量和使用的干燥设备以及其他工艺参数, 使得上述值应该仅被理解成是指导值。当使用约 1 ~ 10kWh, 优选约 5kWh 的获得的电能时, 考虑到生产二氧化硅的方法, 在 6.1 中在各种情况下用于还原 1 千克二氧化硅产生熔融硅的每千克炭黑, 可能节省 1 ~ 10kWh, 尤其是 4 ~ 9kWh。为生产约 1 千克熔融硅, 能量节省可以提高到 5kWh ~ 20kWh, 尤其是考虑到总体工艺, 包括生产二氧化硅和炭黑以及反应生成硅, 能量节省可以在 17kWh 的区间。

[0079] 根据另一个优选的实施方案, 如图 3e、3f、4e 和 4f 所示, 废热 6.2 可以与废热 5.3 一起用在设备 7.1 的生产二氧化硅的方法中, 优选用于温度调节或用于干燥二氧化硅, 尤其是沉淀二氧化硅或硅胶或者已经利用离子交换器纯化的沉淀二氧化硅或硅胶。优选地, 废热 6.2 和 / 或 5.3 用于通过一个或多个换热器 8 (图 3e、3f、4e、4f 中未显示) 干燥二氧化硅。在所有的系统中, 设备 7.1 可以是用于生产二氧化硅的系统的一部分。

[0080] 换热器 8 优选用于防止二氧化硅尤其是高纯度二氧化硅的污染。在这些换热器中,来自反应器 6.1 的废热通过二级回路用在生产二氧化硅的方法中,如用于干燥二氧化硅或调节沉淀容器的温度。常规地,在换热器中和 / 或在废热的供给和排放管线中,使用的介质采用水、常规冷却流体或本领域技术人员公知的其他介质的形式。

[0081] 便利的系统 3h、3i、4g 或 4h 也提供仅在设备 7.1 的生产二氧化硅的方法中利用来自用于还原金属化合物的反应器 6.1 的废热 6.2,尤其是用于调节沉淀容器 7.1 的温度或干燥硅氧化物的干燥器 7.1 的温度;尤其是,系统 3i 或 4h 可以使得来自反应器 6.1 的废热 6.2 利用换热器 8 经由换热器 8 传输到设备 7.1。

[0082] 不言而喻,设备 7.1,尤其是作为反应器、沉淀容器和 / 或干燥器,仅是用于生产硅氧化物的部分或总体系统的一部分,并且与上游和 / 或下游的其他装置或设备连接或可连接,从而例如从受污染的硅酸盐生产高纯度二氧化硅。

[0083] 特别地,在所有系统中,供给管线 7.2 应被看作是进入反应器的直接或间接供给管线或被看作进入反应器 6.1 的料流。例如,在 7.1 中干燥的二氧化硅在被供应到反应器 6.1 之前可以优选在 8.1 中进行进一步处理步骤。这些步骤尤其是研磨、配制、压块。根据 5.2 的电能流也可以用在这些步骤中。

[0084] 根据本发明,来自反应器 4.1 的废热用于含碳化合物的热转化,用于生产电能,尤其是利用组合的热和能量循环或热电站。废热也包括来自尾气的废热和尾气燃烧产生的废热。在这方面,特别优选的是,废热全部或部分地,尤其是直接或间接地用在生产二氧化硅的方法中,如用于温度调节或用于干燥。优选地,来自 4.1 和 / 或 5.1 的过热蒸汽可以在 7.1 中用于干燥或温度调节。

[0085] 根据本发明的组合使用废热到目前为止对于本领域技术人员是不可想象的,因为可能的相互污染可能会造成明显的工艺控制问题。在水性体系中纯化或从其纯化的二氧化硅和炭黑或热解的碳水化合物的联合使用而用于生产高纯度硅,第一次使得废热或热能的这种组合协同利用成为可能。

[0086] 获得的电能可以优选用于操作用于还原金属化合物的反应器 6.1 或在生产二氧化硅的方法中用于操作设备 7.1,优选用于操作干燥器,如一级干燥器、用于生产制造硅用的热解二氧化硅的炉或用于调节沉淀容器的温度或操作利用电力工作的其他方法步骤。如上所述,与现有技术的已知系统和已知用途相比,包括炭黑生产、硅氧化物生产和 / 或二氧化硅还原的总体工艺的能量平衡得以显著改善。

[0087] 例如,二氧化硅工艺的能量平衡优选在能量密集型步骤中被显著地改善,例如加热沉淀容器或在二氧化硅的干燥步骤和必须供应能量的其他方法步骤中。通过组合工艺控制以及废热、可燃残余气体和 / 或来自 6.1 的热气再循环的一致使用,系统中的所有物料回路可以在相对于现有技术的已知方法改善的能量平衡下操作。例如,热气体、一氧化碳和硅氧化物(尤其是气态 SiO)完全再循环进入反应器 4.1 导致工艺强化;尤其是,在生产炭黑的方法中一氧化碳的形成在总体平衡中可以减少。根据本发明的总体系统或实际上部分系统中的总体工艺导致在硅生产期间(尤其是从二氧化硅和含碳化合物,如炭黑或热解的高纯度碳水化合物生产硅)总体工艺形成的二氧化碳和 / 或一氧化碳的量减少。

[0088] 本领域技术人员很清楚,所述系统在每一工艺阶段中可以包括多个反应器,代替在每种情况下的一个反应器,这样尤其是允许总体工艺连续地进行而没有间断。可以连续

地或非连续地操作这些反应器。

[0089] 特别地,为生产太阳能级硅,为了进一步纯化从 6.1 得到的单质硅,根据本发明的系统可以包括额外的纯化单元,例如用于区熔(zone melting)或用于通过 Scheil 固化而纯化的系统或系统部分。用于纯化来自还原炉的单质硅的可替代的纯化方法是本领域技术人员已知的并且可以应用。

[0090] 附图更详细地解释了根据本发明的系统,但是本发明不限于此。

[0091] 如果由料流 4.4 和 7.2 引入的离析物被特定含硫化合物污染,这尤其是对于碳流需要考虑的因素,则例如可以考虑通过用于 Scheil 固化的系统扩展根据本发明的系统。

[0092] 根据原料流中存在的硫污染物,可能发生以下情况:

[0093] 如果污染物是单质硫,其在高于 444.6℃下蒸发,并与炉气 CO/SiO 一起从反应器 6.1 排出。经炉气燃烧,在反应器 4.1 中生成 SO₂。由于在反应器 4.1 中过量的氢气,形成必须除去的 H₂S。

[0094] 如果硫是有机结合的,其在低于 800℃下分解,生成 CS₂ 或 H₂S 或其他气态化合物。在炉气燃烧后有机结合的硫也作为 SO₂ 离开反应器 6.1。由于在反应器 4.1 中过量的氢气,形成必须除去的 H₂S。

[0095] 其他可能的污染物是硫酸盐,例如,来自 SiO₂ 生产。

[0096] 在碳的存在下,硫酸钙反应,根据

[0097] $\text{CaSO}_4 + \text{C} = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO}$

[0098] 在高于 801℃时,平衡右移。如上所述,硫酸盐的硫与炉气一起从反应器 6.1 排出,并如上所述作为 H₂S 从流通过程中排出。CaO 留在反应器 6.1 中,与二氧化硅形成石灰硅酸盐,然后被还原并污染硅。利用 Scheil 固化可以从单质硅除去这种污染。

[0099] 硫酸钾与碳反应,根据

[0100] $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = 2\text{K} + \text{SO}_2 + 2\text{CO}$

[0101] 在高于 1406℃时,平衡右移。所有成分都是气态的,并离开反应器 6.1。

[0102] 硫酸钠在反应器 6.1 中反应,根据

[0103] $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = 2\text{Na} + \text{SO}_2 + 2\text{CO}$

[0104] 反应在 1190℃下达到平衡;所有成分都是气态的,并离开反应器 6.1。

[0105] 然而,K 和 Na 也与 SiO 反应,根据

[0106] $2\text{K} + \text{SiO} = \text{Si} + \text{K}_2\text{O}$, 低于 950℃

[0107] $2\text{Na} + \text{SiO} = \text{Si} + \text{Na}_2\text{O}$, 低于 1150℃

[0108] 这些逆反应部分地在反应器 6.1 中进行,使得 SiO₂ 与碱金属形成硅酸盐。硅酸盐在还原区中被还原,而 Na 和 K 再次部分地蒸发。按此方式,Na 和 K 在反应器 6.1 中和在排出的微硅粉中积聚。

[0109] 其他可能的污染物是硫化物,如 FeS₂、MnS、MgS 和 CaS。在 Si 电弧炉中不能发生焙烧反应,因为没有自由氧存在。

[0110] 由此,黄铁矿在低于 700℃下分解,形成 FeS 和 S。FeS 与 Si 反应,根据

[0111] $\text{FeS} + \text{Si} = \text{SiS} + \text{Fe}$, 在 1250℃下平衡

[0112] SiS 从反应器 6.1 蒸发出来,而 Fe 溶解在 Si 中。可以利用 Scheil 固化进行额外的纯化。

- [0113] 硫化锰 MnS 反应, 根据 :
- [0114] $\text{MnS} + \text{Si} = \text{SiS} + \text{Mn}$, 在 2000°C 下平衡
- [0115] SiS 蒸发, 而 Mn 溶解在 Si 中。仅可以利用 Scheil 固化进行额外的纯化。
- [0116] 硫化镁 MgS 反应, 根据 :
- [0117] $2\text{MgS} + 3\text{Si} = 2\text{SiS} + \text{Mg}_2\text{Si}$, 在 1940°C 下平衡
- [0118] SiS 蒸发。Mg 溶解在 Si 中。仅可以利用 Scheil 固化进行额外的纯化。
- [0119] 在硫化钙 CaS 的情况下, 与 Si 的反应直到高于 2600°C 才可能发生。因此, CaS 用 Si 捕集, 并通过 Scheil 固化分离。
- [0120] 附图标记 :
- [0121] 1、1a、2、2a、3、3a、3b、3c、3d、3e、3f、3g、3h、3i、4、4a、4b、4c、4d、4e、4f、4g、4h : 可替代的系统或系统组合, 总体系统 ;
- [0122] 反应器 / 设备 :
- [0123] 4.1 : 用于含碳化合物热转化的反应器, 例如用于生产炭黑或用于碳水化合物热解的反应器, 如糖的热解, 任选地在二氧化硅的存在下 ;
- [0124] 5.1 : 组合的热和能量循环, 热站
- [0125] 6.1 : 用于从二氧化硅和碳生产硅的反应器, 例如电熔融炉、感应炉、电弧炉 (其他替代品在说明书中提到) ;
- [0126] 7.1 : 用于生产二氧化硅的设备, 例如在干燥阶段, 优选干燥器, 例如流化床反应器或干燥底物用的其他反应器, 反应器 (生产热解二氧化硅的炉) 或沉淀容器 ;
- [0127] 8.1 : 用于进一步处理料流 4.2 和 4.3 的设备 / 机器 / 装置, 包括例如其中碳和二氧化硅尽可能均匀混合的混合单元和 / 或通过造粒、压片、制粒、压块或本领域技术人员公知的其他适当手段和 / 或适当研磨装置单元从 SiO_2 和 C 生产成型品的单元 ;
- [0128] 8 : 换热器, 优选包括二级回路并能够从工艺中排出 4.1 和 / 或 6.1 的废热 (热能), 并将热能供应到吸热工艺, 尤其是在 7.1 中用于干燥 ;
- [0129] 料流
- [0130] 4.2 : 在反应器 4.1 中产生的碳的料流, 优选以炭黑或木炭或碳水化合物的热解产物的形式
- [0131] 4.3 : 在反应器 4.1 中作为副产物产生的二氧化硅的料流
- [0132] 4.4 : 将碳源, 例如气体, 优选天然气、油或糖, 供应到反应器 4.1
- [0133] 6.3 : 热气管线, 用于将来自反应器 6.1 的 SiO 和 CO 输送到反应器 4.1
- [0134] 7.2 : 料流, 例如供给管线和任选地生产阶段, 经由它来自 7.1 的产物可被转移到反应器 6.1 或转移到进一步处理 8.1 ;
- [0135] 8.2 : 产物从进一步处理 8.1 到还原反应器 6.1 的料流
- [0136] 能量流
- [0137] 5.2 : 电能流, 例如用于传导电能的管线 ;
- [0138] 5.3 热能流或能量流, 如过热蒸汽或低温蒸汽, 例如通过管道, 任选地与换热器 8 连接使用, 用于利用来自 4.1 的废热, 废热经由 5.1 取出, 用于在 7.1 中干燥或温度调节 ;
- [0139] 6.2 : 热能流, 例如管线, 尤其是与换热器 8 连接, 用于在 7.1 中利用来自 6.1 的废热, 优选作为二级回路 ;

[0140] 在图中：

[0141] 图 1, 1a : 示出可供选择的用于生产碳和硅的反应器的系统组合或部分组合 ; 通过硅氧化物回路 4. 2/6. 3 连接。

[0142] 图 2, 2a : 示出可供选择的用于生产碳和硅的反应器的系统组合或部分组合 ; 通过硅氧化物回路 4. 2/8. 2/6. 3 连接。

[0143] 图 3a ~ 3i 示出根据本发明的系统组合, 其中使用反应器 4. 1 和 6. 1 的废热或废气流, 例如在二氧化硅生产的温度调节步骤或干燥步骤中, 部分地经由组合的热和能量循环 (5. 1, 5. 3 或 5. 2) 或经由换热器 8。此外, 在可供选择的图 3a 和 3b 中, 利用组合的热和能量循环从反应器 4. 1 的废热和废气获得的能量流用于操作还原反应器 6. 1。

[0144] 图 4a ~ 4h 示出根据本发明的系统组合, 其中使用反应器 4. 1 和 6. 1 的废热或废气流, 例如在 7. 1 的二氧化硅生产的温度调节步骤或干燥步骤中, 部分地经由组合的热和能量循环 (5. 1, 5. 3 或 5. 2) 或经由换热器 8。此外, 在可供选择的图 4a 和 4b 中, 利用组合的热和能量循环从反应器 4. 1 的废热和废气获得的能量流用于操作还原反应器 6. 1。与图 3 ~ 3i 中不同的是, 根据图 4a ~ h 的系统还包括进一步处理设备 8. 1, 其确保原料 SiO_2 和 C 以优化形式并在最佳重量比下供应到还原反应器 6. 1。

[0145] 图 3 和 4 示出系统 3, 包括用于含碳化合物热转化的反应器 4. 1, 该反应器与组合的热和能量循环 5. 1 连接, 经由该循环废热 5. 3 的一部分从热转化取出, 另一部分转化成机械能或电能 5. 2。取出的热经由管线 5. 3 排出。取决于工艺控制, 全部废热或部分废热可以被用于调节设备 7. 1 的温度 (参见图 3a ~ i 和 4a ~ h) 或用于能量回收。废热可以用于调节沉淀容器的温度或实际上用于操作干燥器 7. 1。产生的电能可以经由 5. 2 传送。电能可以供给到公共电网或用在生产二氧化硅的方法中或在电炉 6. 1 (例如电弧炉) 中直接用在生产硅的总体工艺中, (参见图 3a, 3b, 3g, 4a ~ 4g)。根据系统 3c-f 和 4c-d, 5. 1 可以用于发电, 还可以使用该电力操作 7. 1 或其他系统部件。

[0146] 下面更详细解释根据本发明的具体系统以及其能量流和料流, 如图 4e 中示意性示例的。

[0147] 该系统包括用于生产二氧化硅的系统 7. 1, 带有沉淀容器、用于处理沉淀悬浮液的装置例如压滤器和用于得到的高纯度二氧化硅的干燥设备。作为向 7. 1 的输入, 从 7. 1 排出每 kg 成品 SiO_2 则引入 9. 3kg 水玻璃。该水玻璃含有 2. 15kg SiO_2 /kg 成品 SiO_2 和 7. 2kg 水 /kg 成品 SiO_2 , 水在干燥期间必须蒸发。为此, 从 7. 1 得到的每 kg SiO_2 需要 14. 33kWh 能量。能量一部分经由能量流 5. 3 得自系统中包括的炭黑反应器 4. 1 的废热或尾气燃烧, 并且在首次启动系统时必须一部分得自外部能量源。为了能够在 60 ~ 96℃ 的温度下进行沉淀, 需要输入到 7. 1 中进一步的能量。然而, 与干燥期间需要的能量相比, 该能量的量相当小。一旦还原反应器 6. 1 启动, 则还可以使用还原反应器 6. 1 的废热, 利用热流 6. 2 干燥二氧化硅。在这个阶段, 从 7. 1 得到的每 kg SiO_2 的 14. 33kWh 的总能量需求可以由能量流 5. 2 和 6. 2 支付。

[0148] 作为 7. 1 的输出, 获得 2. 15kg SiO_2 和 6. 45kg 蒸汽 /kg SiO_2 。将 SiO_2 经由料流 7. 2 供应到制粒装置 8. 1。此外, 1kg 炭黑经由 4. 2 供应到制粒装置, 0. 65kg SiO_2 从炭黑反应器 4. 1 经由 4. 3 供应到制粒装置。三种成分混合在一起并压制成球粒, 使得作为 8. 1 的输出得到总量 3. 789kg SiO_2 /C 球粒。利用这些球粒, 与 6. 1 分离的 3. 789kg SiO_2 /C/kg 成

品硅的流 8.2 供应到电弧炉 6.1。为生产 1kg 成品硅,在电弧炉 6.1 中要求能量输入 13 ~ 17kWh。

[0149] 作为电弧炉的输出获得 1kg 最终品,即单质硅,2.332kg CO/kg 成品硅的料流和 0.481kg SiO/kg 成品硅的料流。此外,通过冷却和潜热消耗 9kWh 能量 /kg 成品硅,并所述潜热作为能量流 6.2 供应到二氧化硅干燥阶段 7.1。

[0150] 组合 CO 和 SiO 的料流,使得 2.813kg SiO/CO/kg 成品硅的总料流 6.3 供应到炭黑反应器 4.1。除了该料流之外,1.28kg 油 /kg 生成碳和 3.843kg 水 /kg 生成碳经由 4.4 被供应到炭黑反应器 4.1,用于冷却。按此方式,获得输出 1.281kg 碳,以炭黑形式,其经由料流 4.2 供应到制粒阶段 8.1。此外,获得 0.656kg 粉状 SiO₂,其经由料流 4.3 供应到制粒阶段 8.1。最后,获得热值 5kWh/kg C 的尾气和 3.847kg 蒸汽,它们经由组合的热和能量循环 5.1 和能量流 5.3 供应到沉淀阶段 7.1。图 4e 所示的能量流 5.2 在本实施例中未被使用,但是作为替代,从组合的热和能量循环获得的能量经由 5.3 用于干燥 SiO₂。

[0151] 在电弧炉 6.1 的初始启动之前,二氧化硅生产 7.1 和 4.1 中碳生产必须首先进行一次。在电弧炉 6.1 启动之后,在电弧炉 6.1 和炭黑反应器 4.1 之间建立上述 SiO/SiO₂ 循环。从该循环中排出成品硅,来自沉淀阶段 7.1 的新 SiO₂ 经由 7.2 引入循环。在还原反应期间在电弧炉中形成的 SiO 和 CO 用在炭黑反应器中。因此,循环的主要废品基本上是 CO₂,必须去除。由于离析物的污染物,可能会产生小量至极小量的其他废品,例如在硫污染物存在时的 H₂S。

[0152] 上述示例方法使得原料物质的量显著降低,即水玻璃减少约 20%,并且换算为天然气减少约 10kWh 能量。

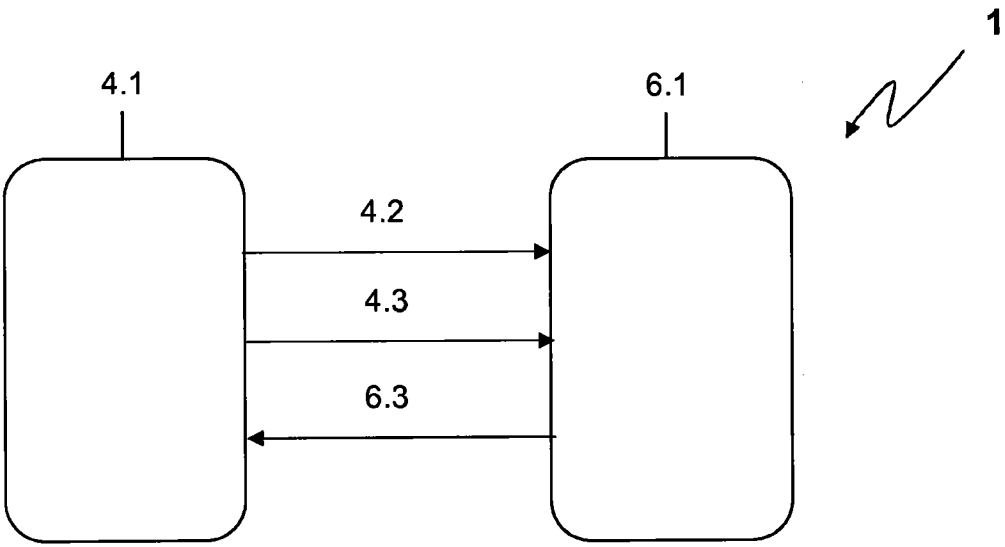


图 1

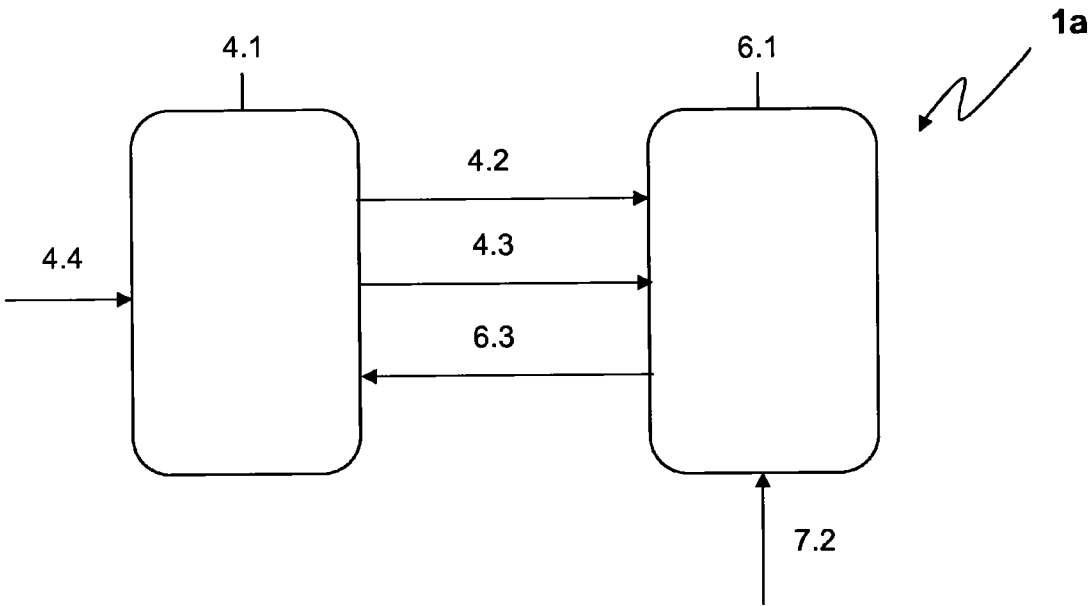


图 1a

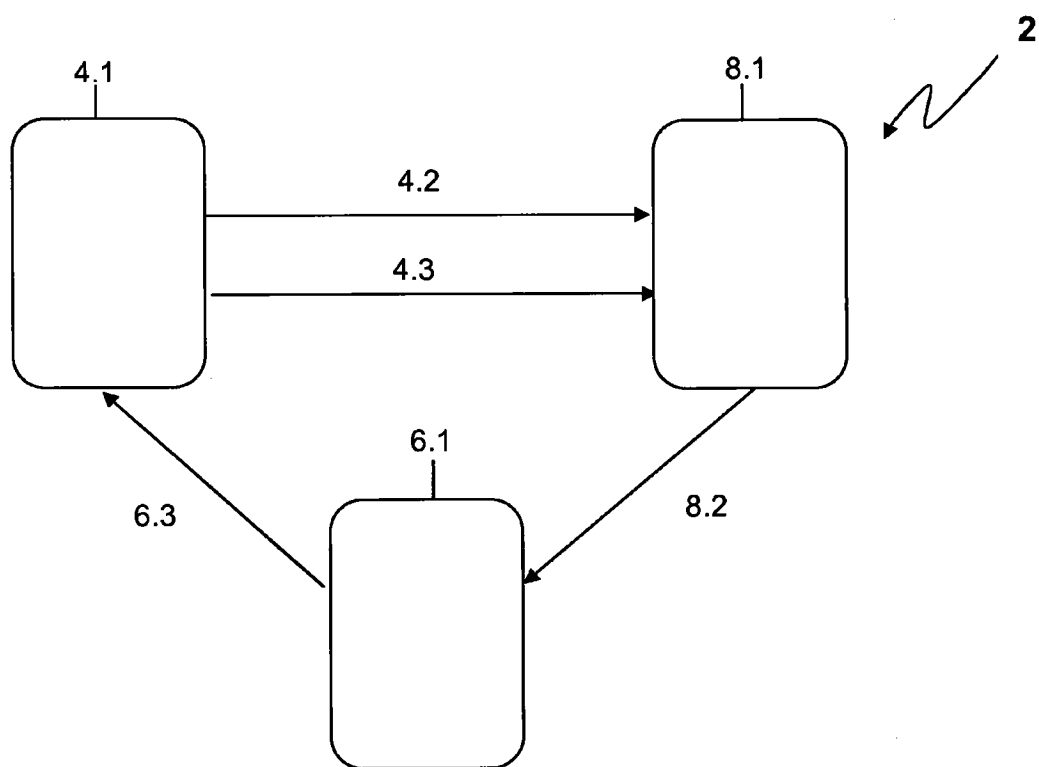


图 2

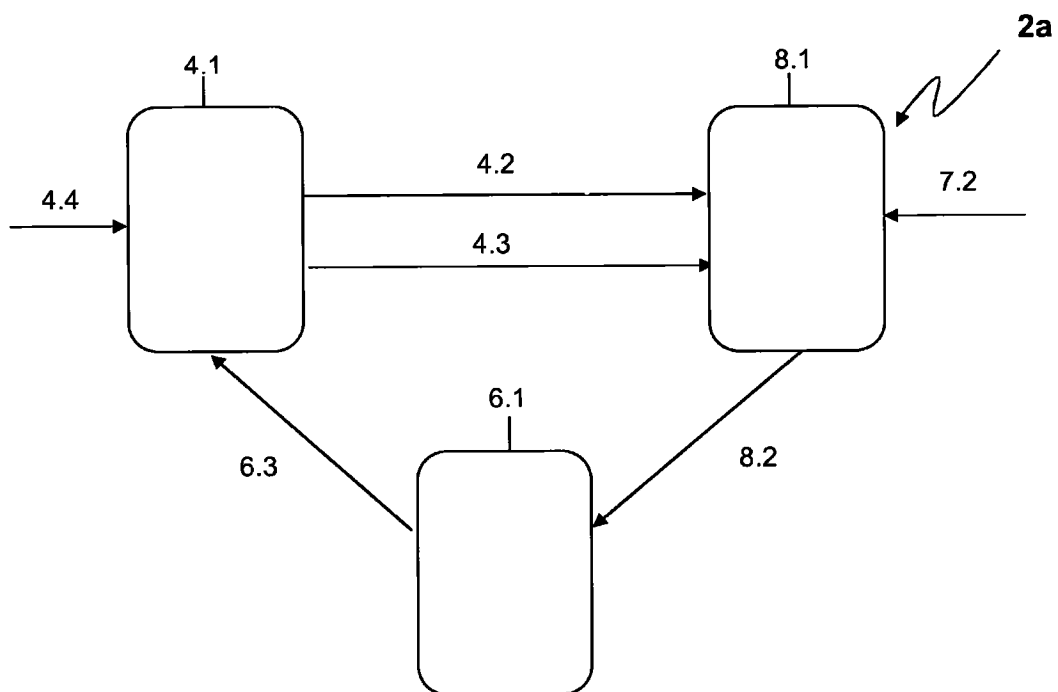


图 2a

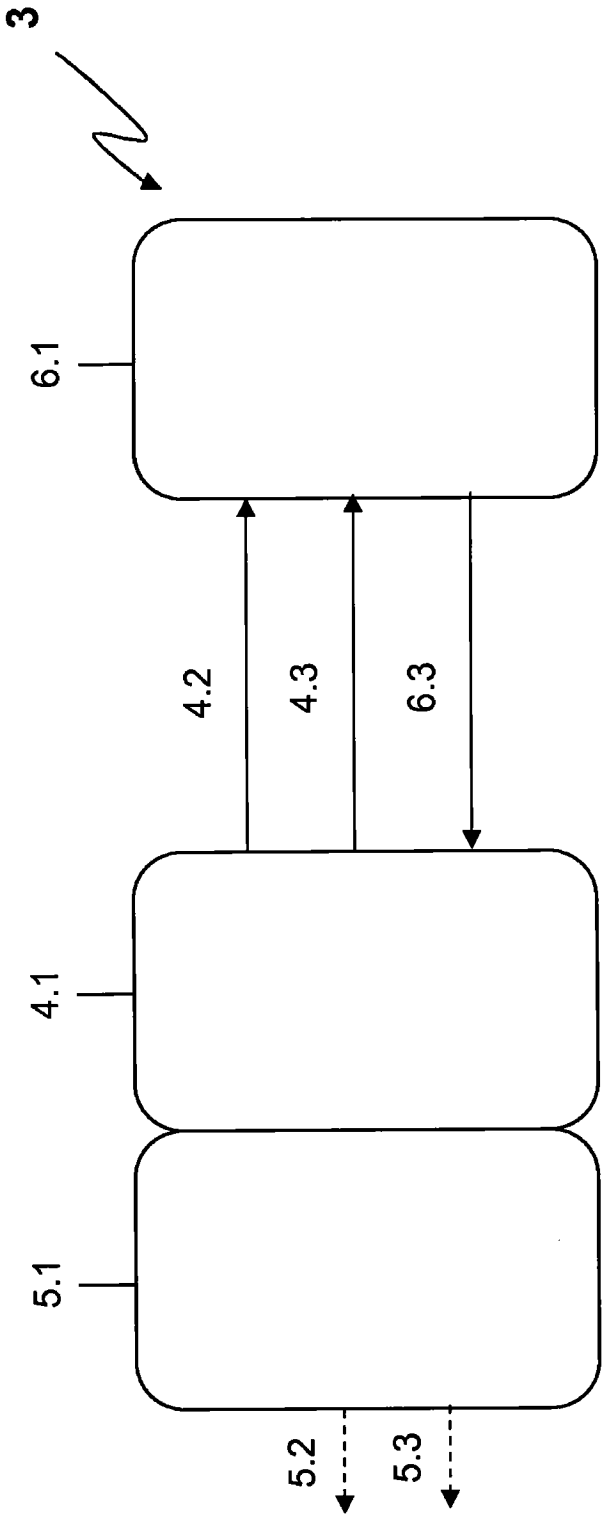


图 3

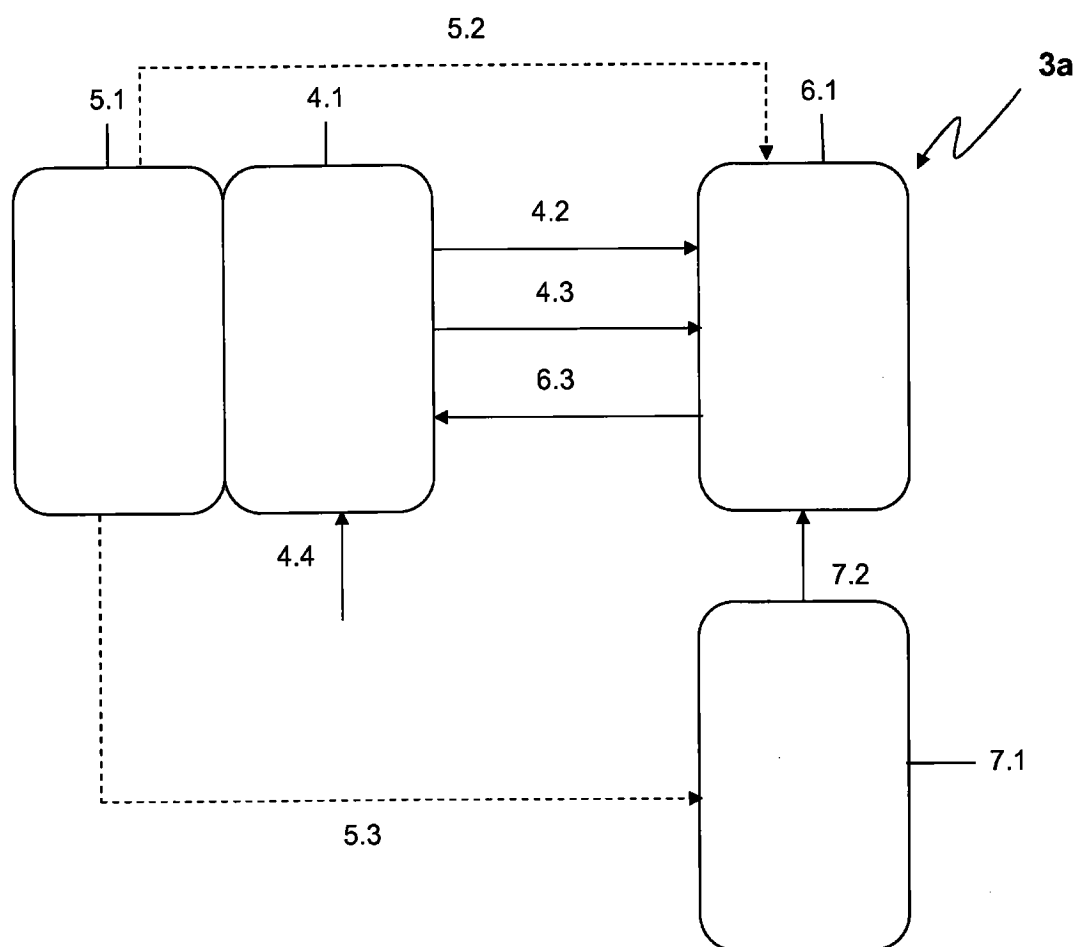


图 3a

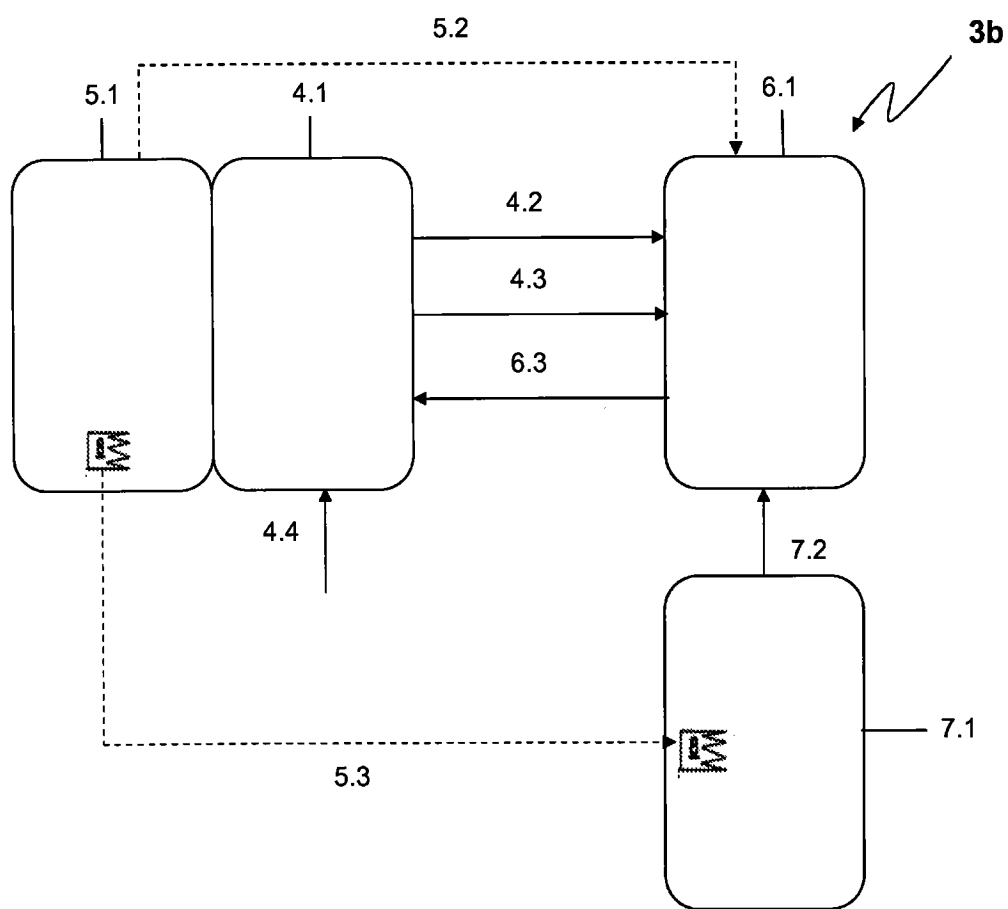


图 3b

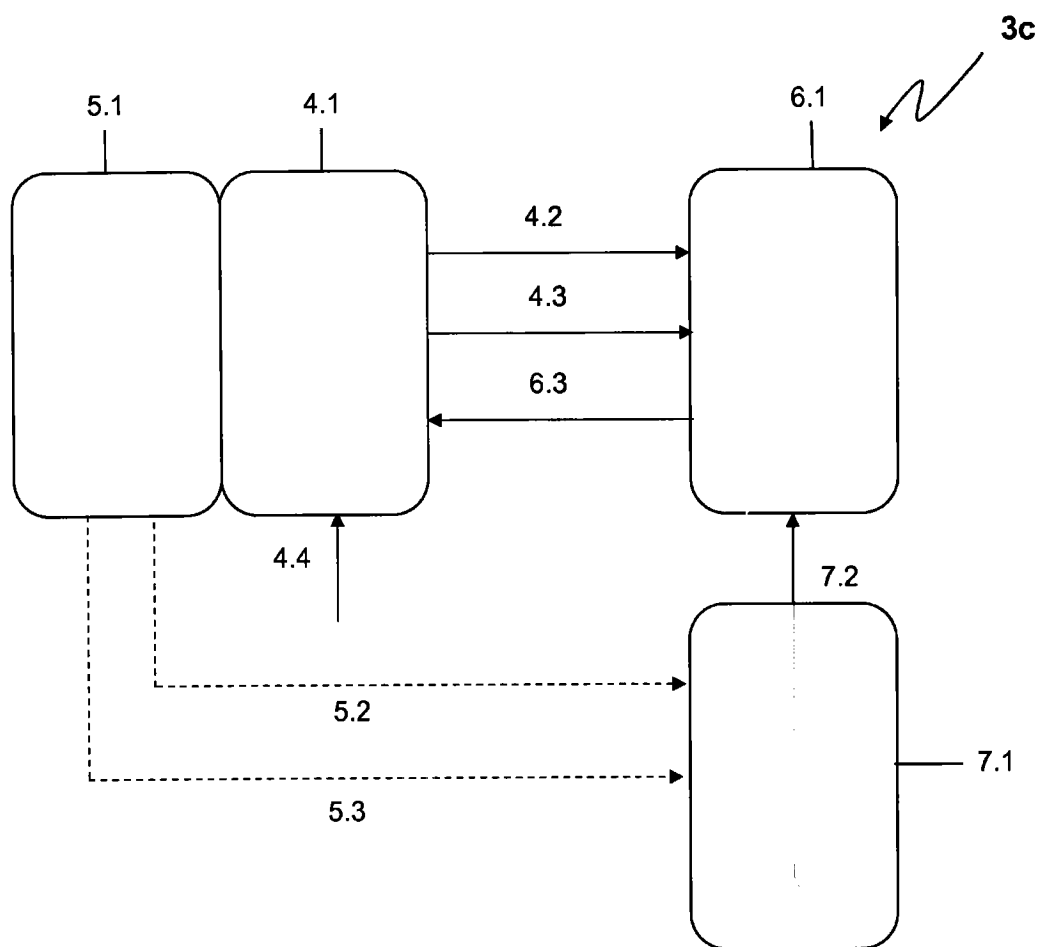


图 3c

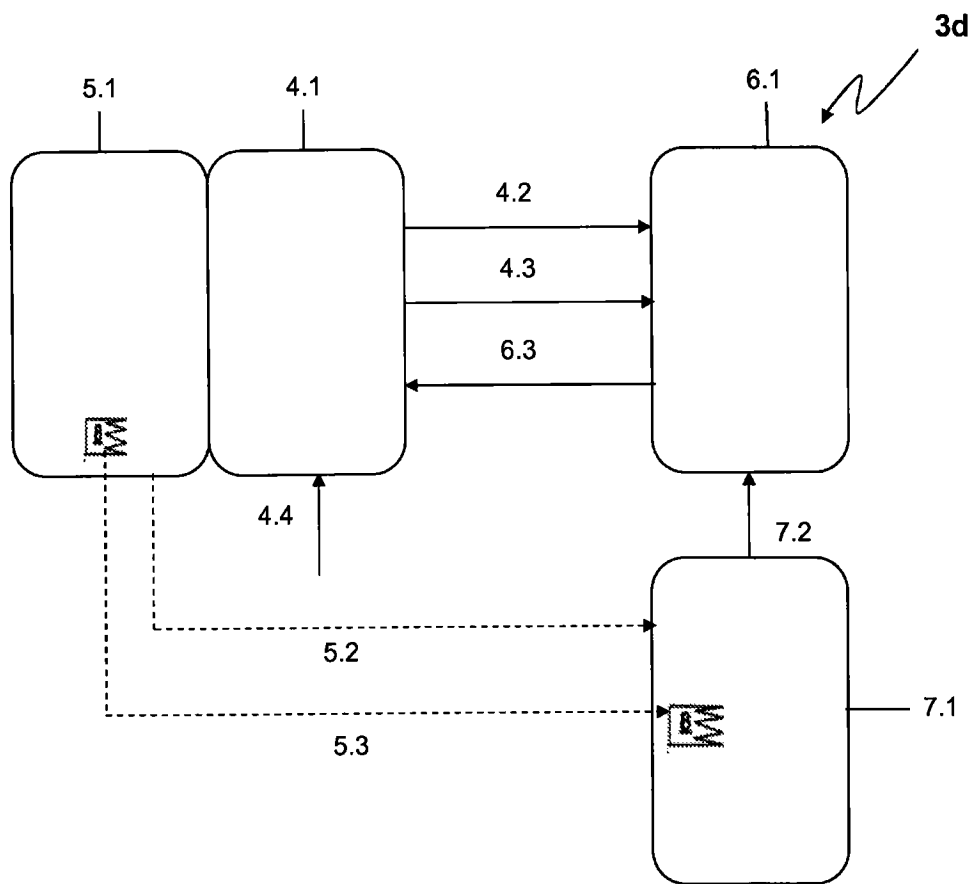


图 3d

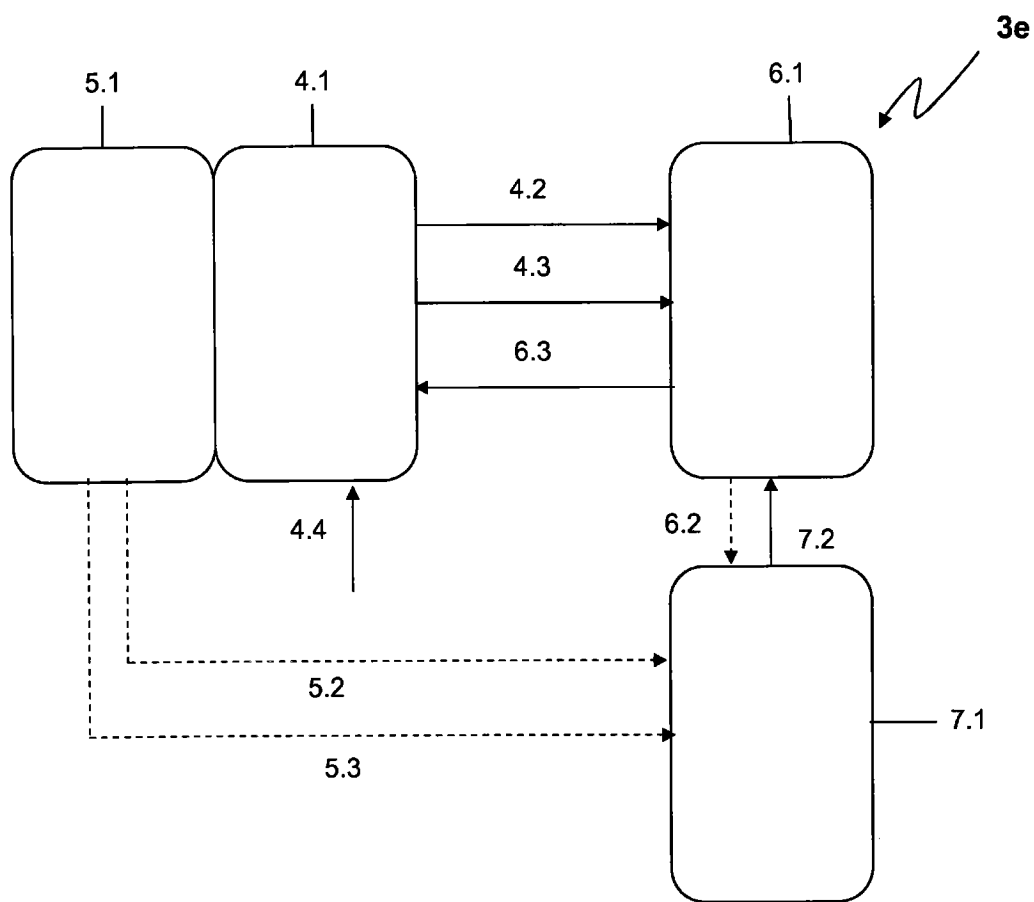


图 3e

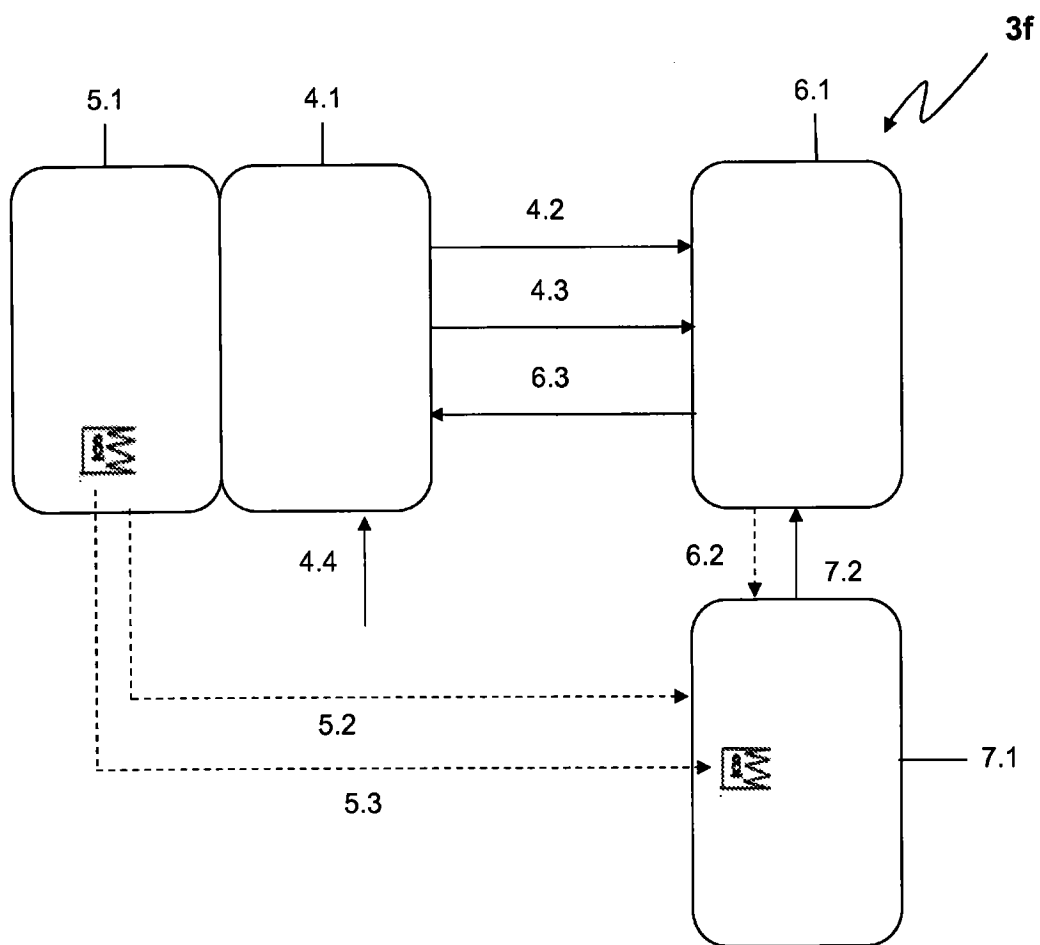


图 3f

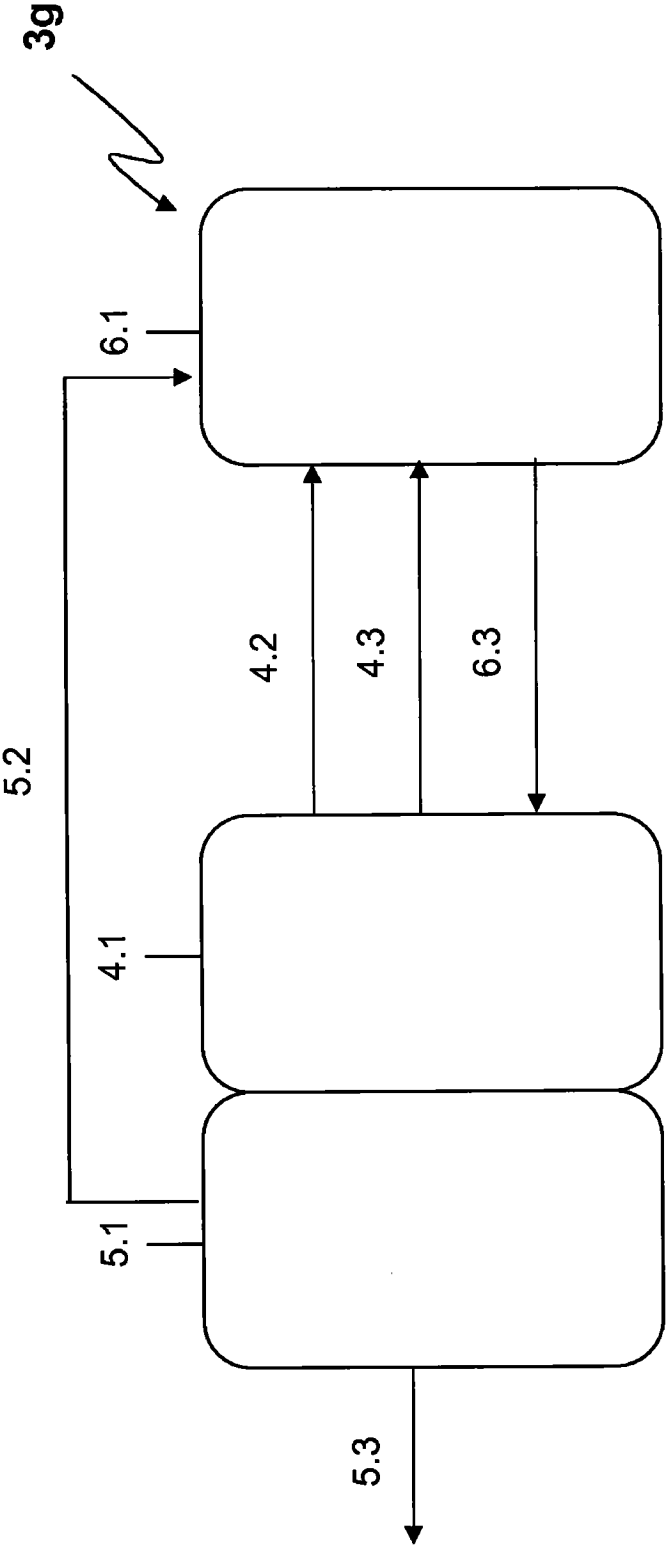


图 3g

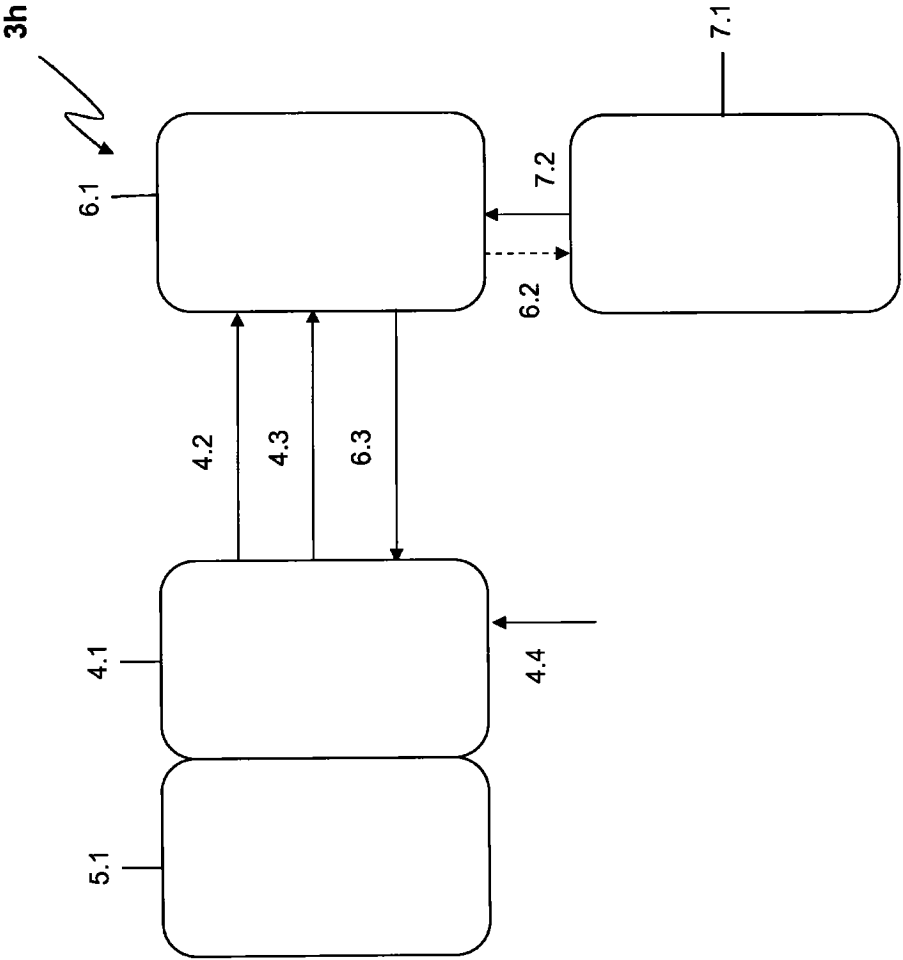


图 3h

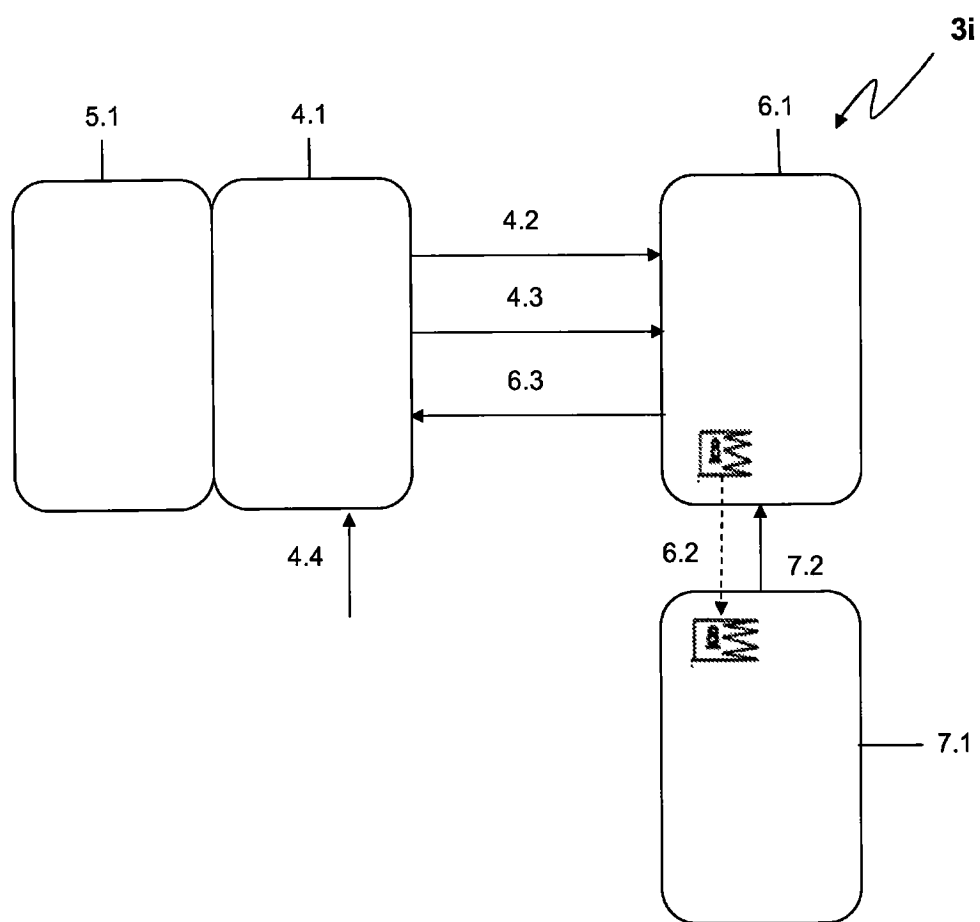


图 3i

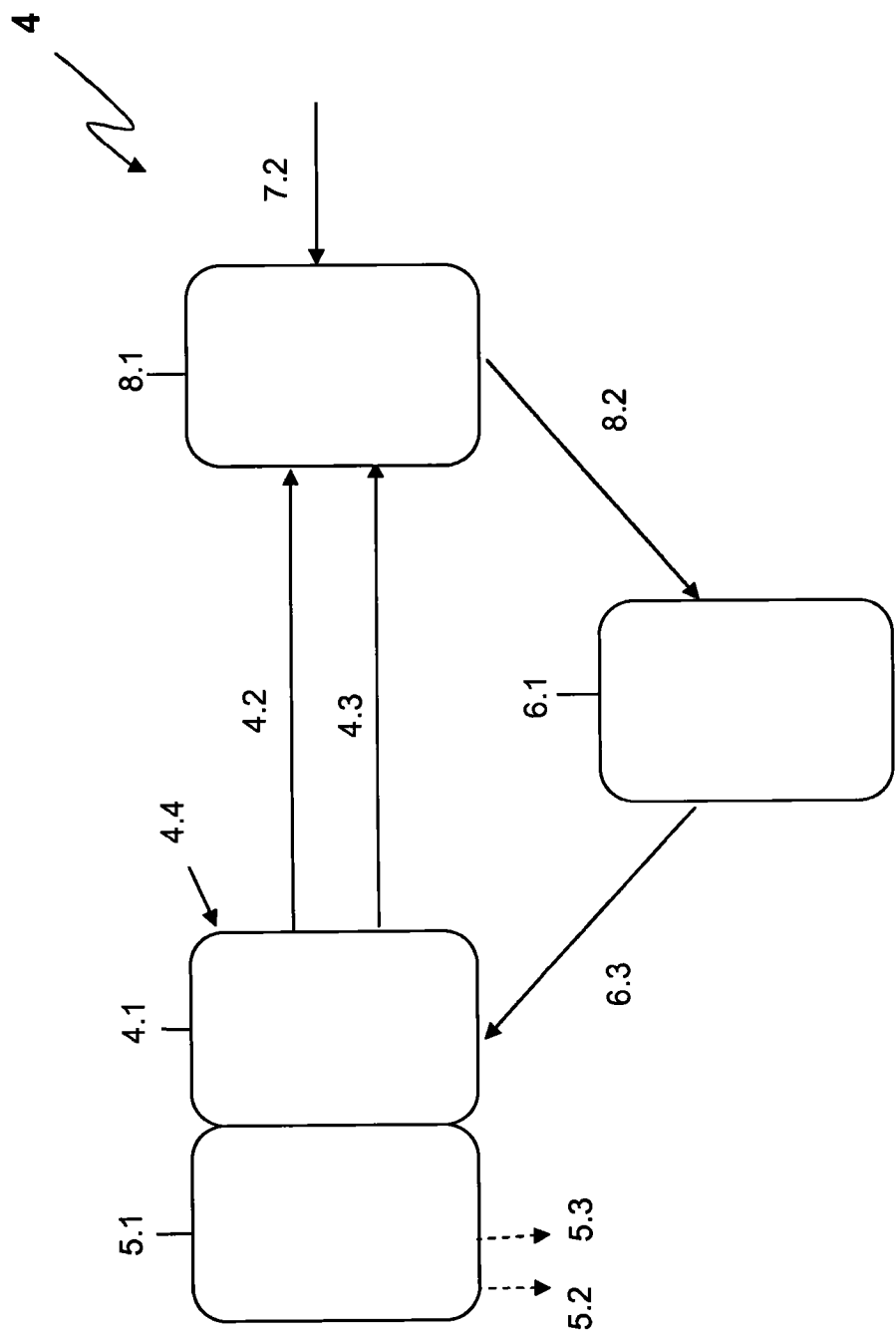


图 4

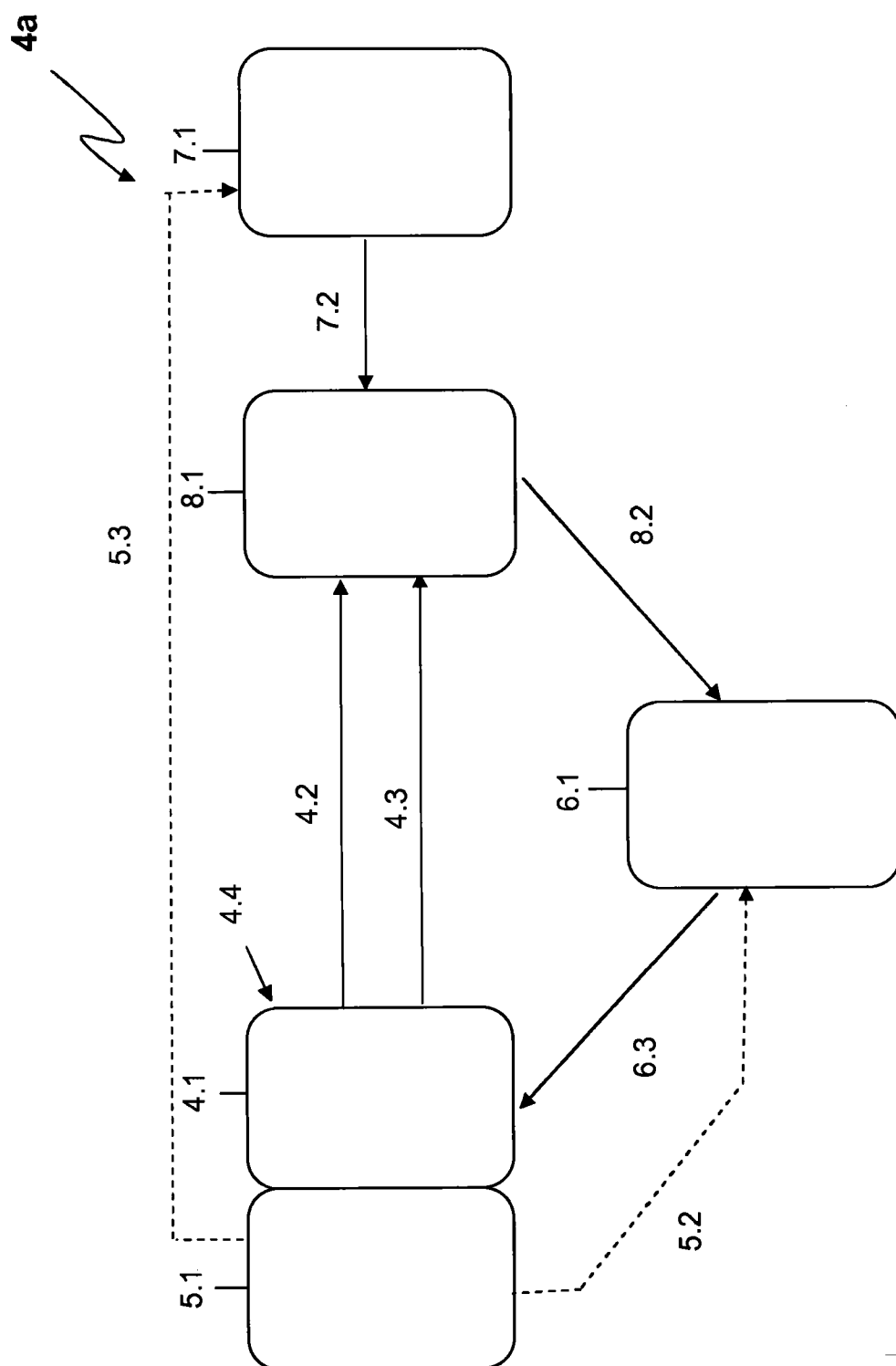


图 4a

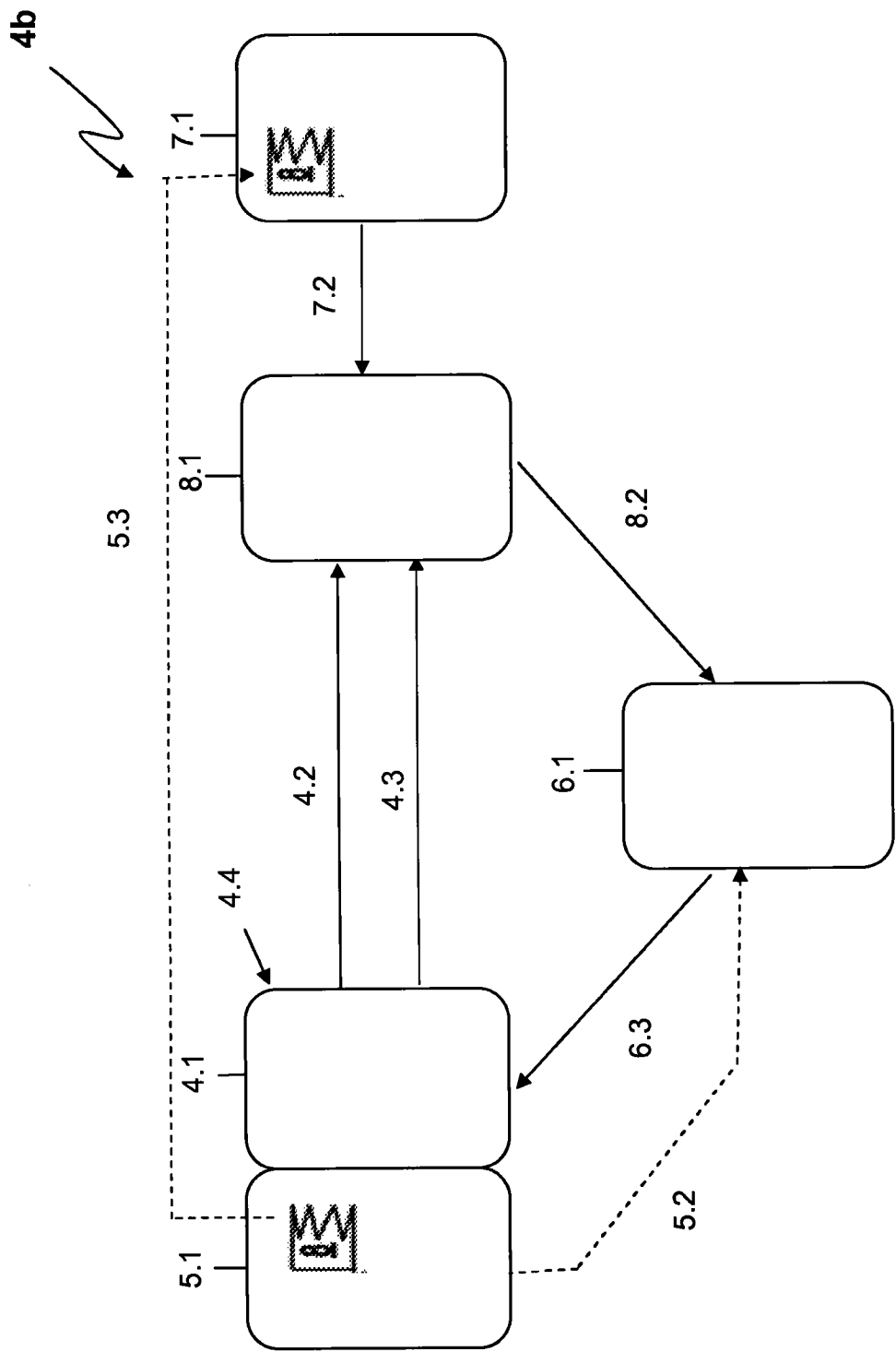


图 4b

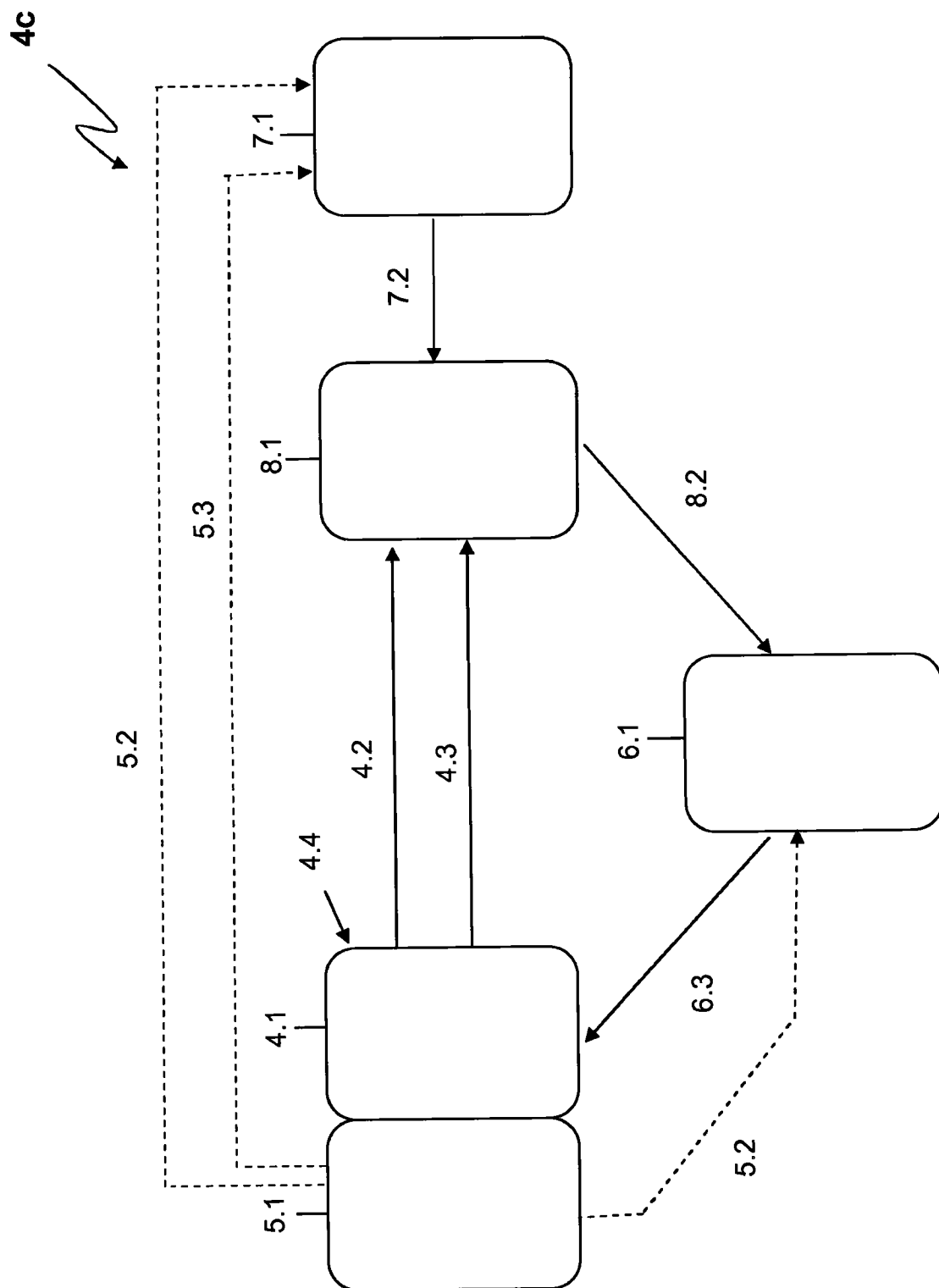


图 4c

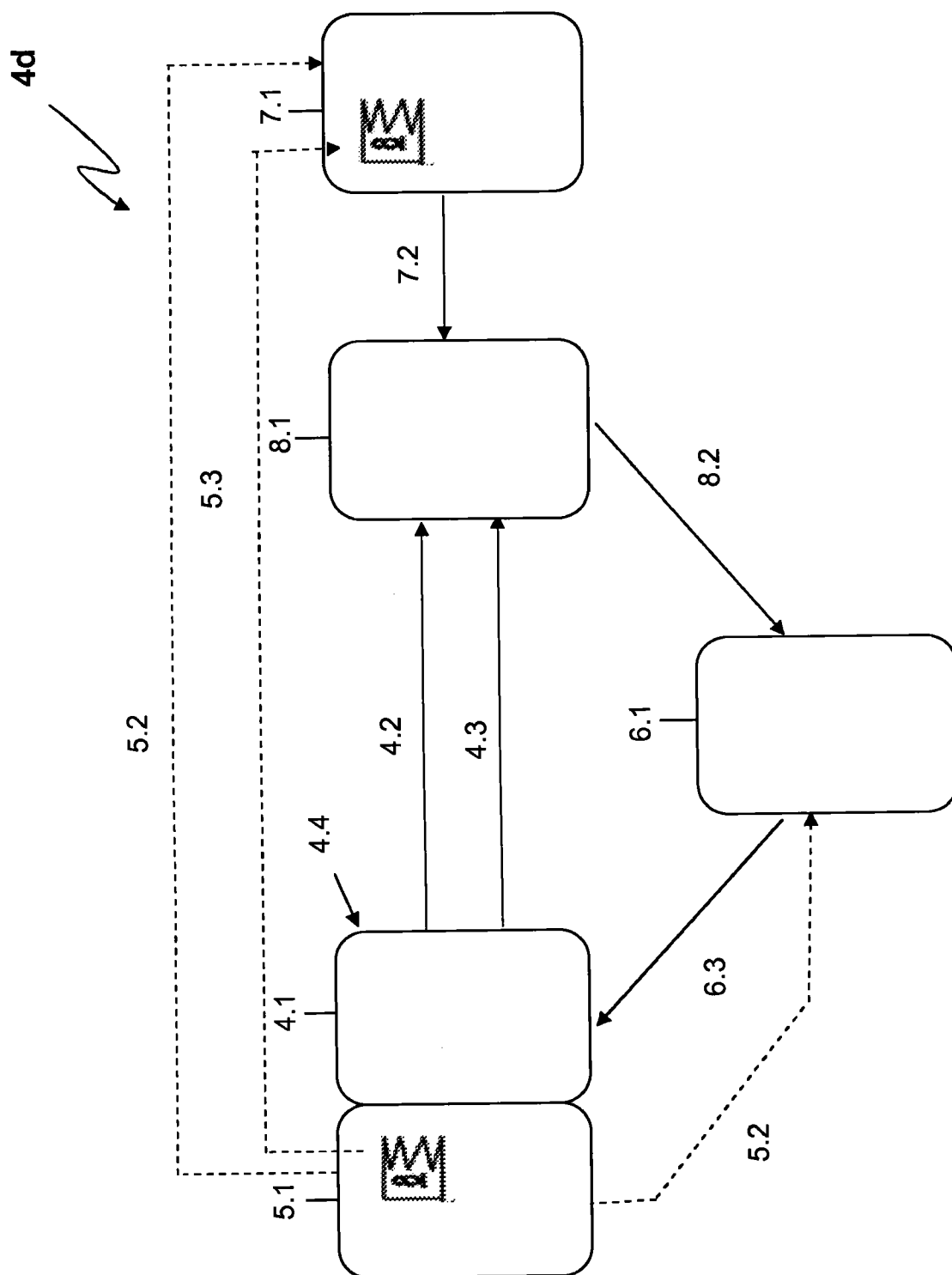


图 4d

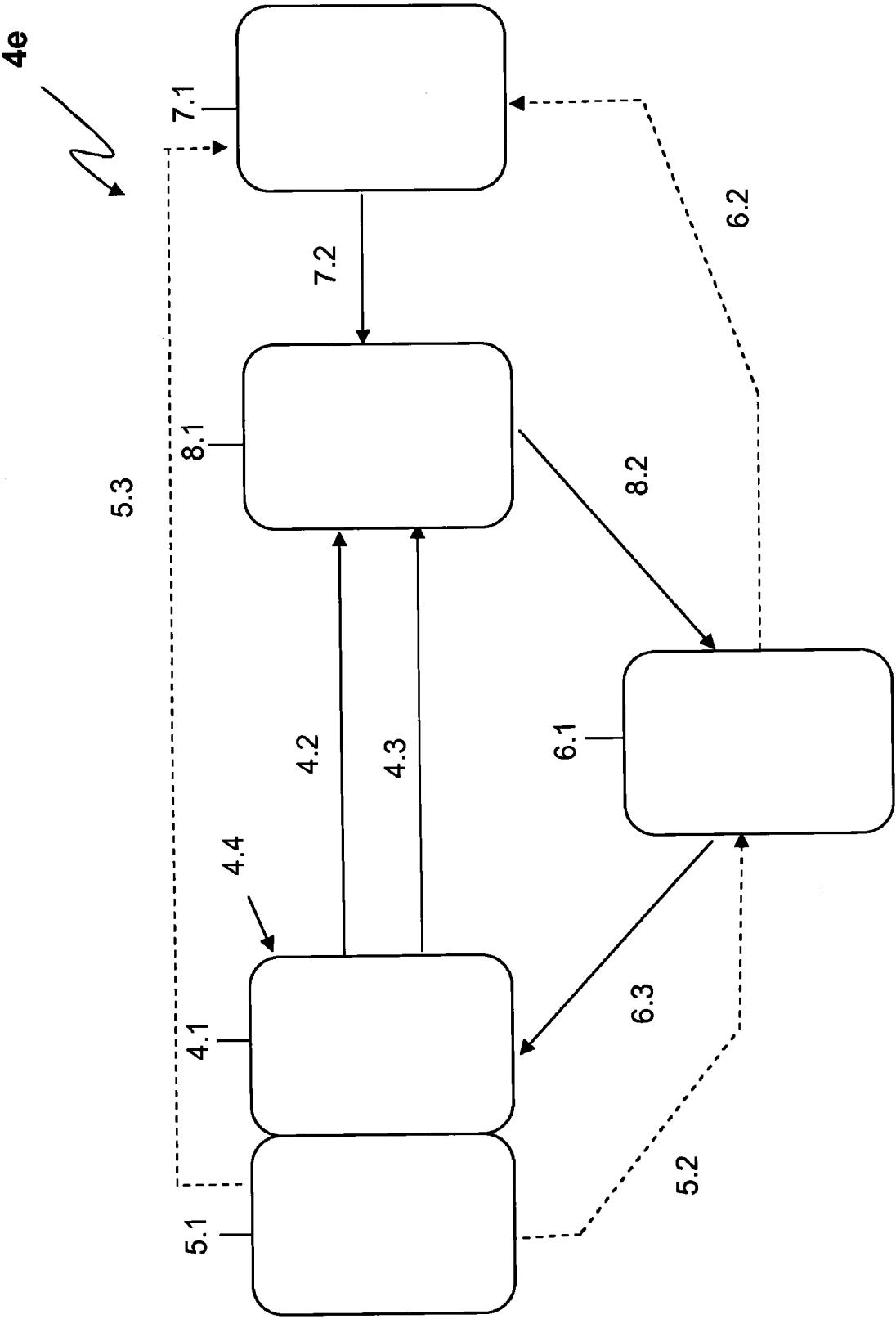


图 4e

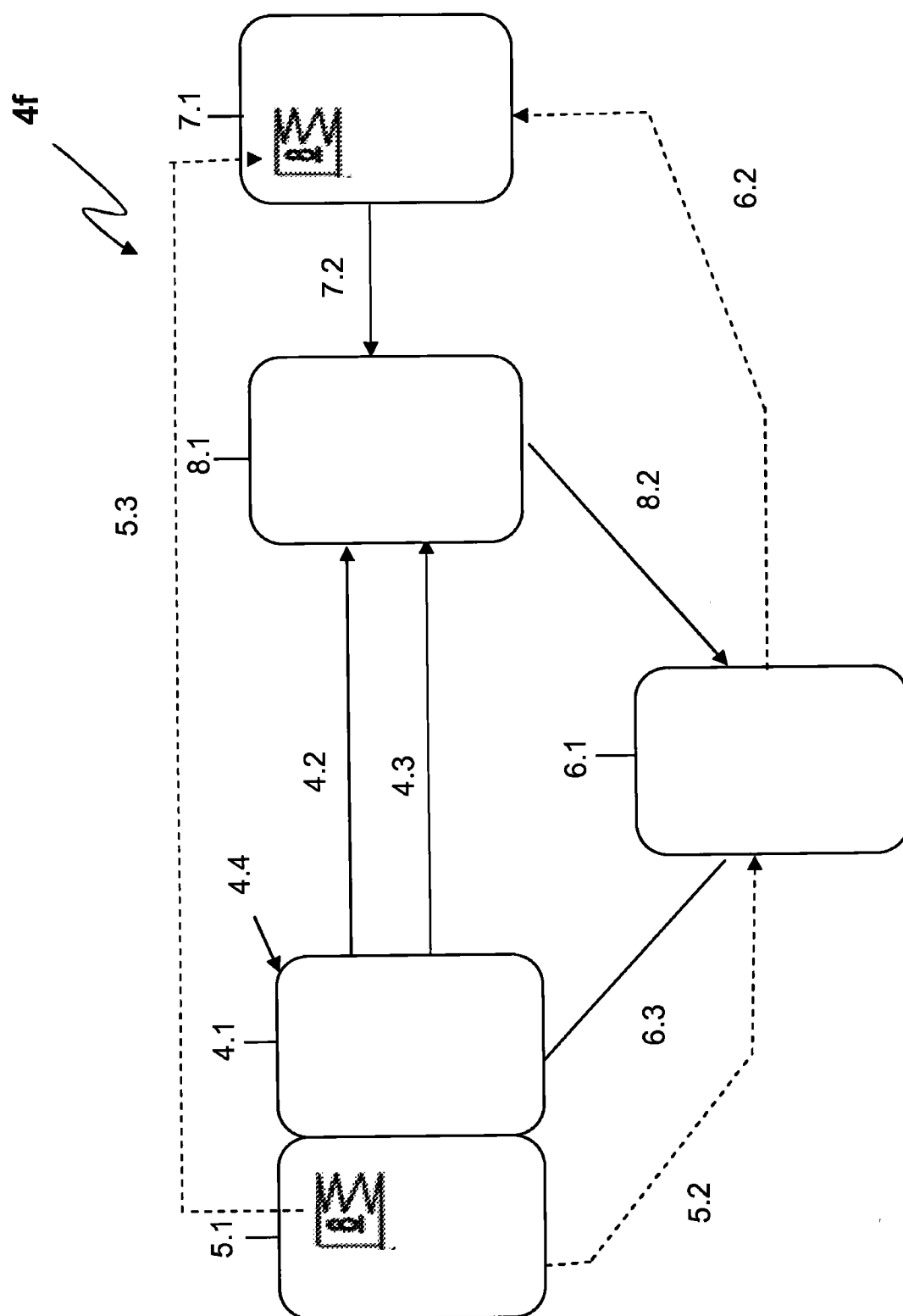


图 4f

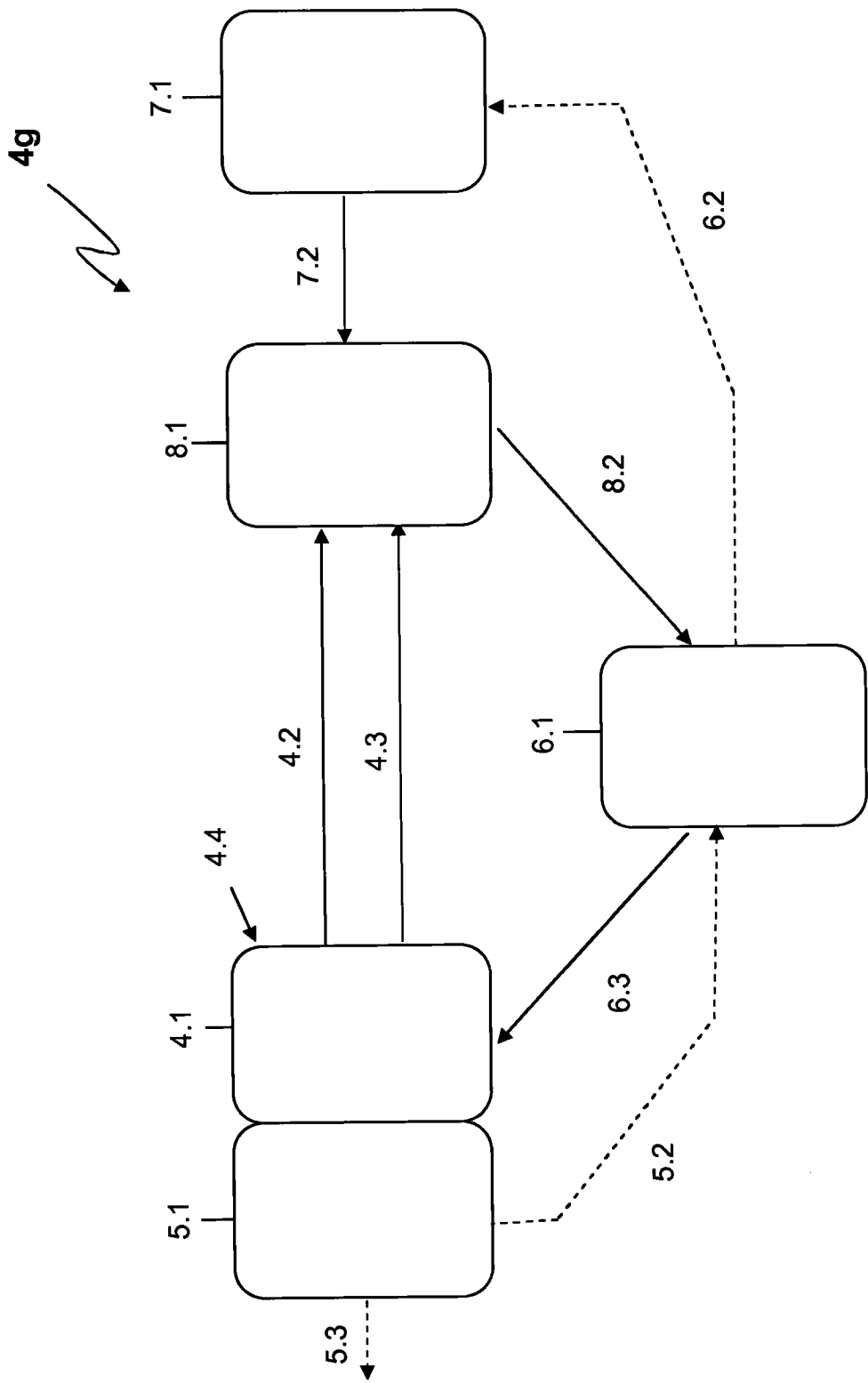


图 4g

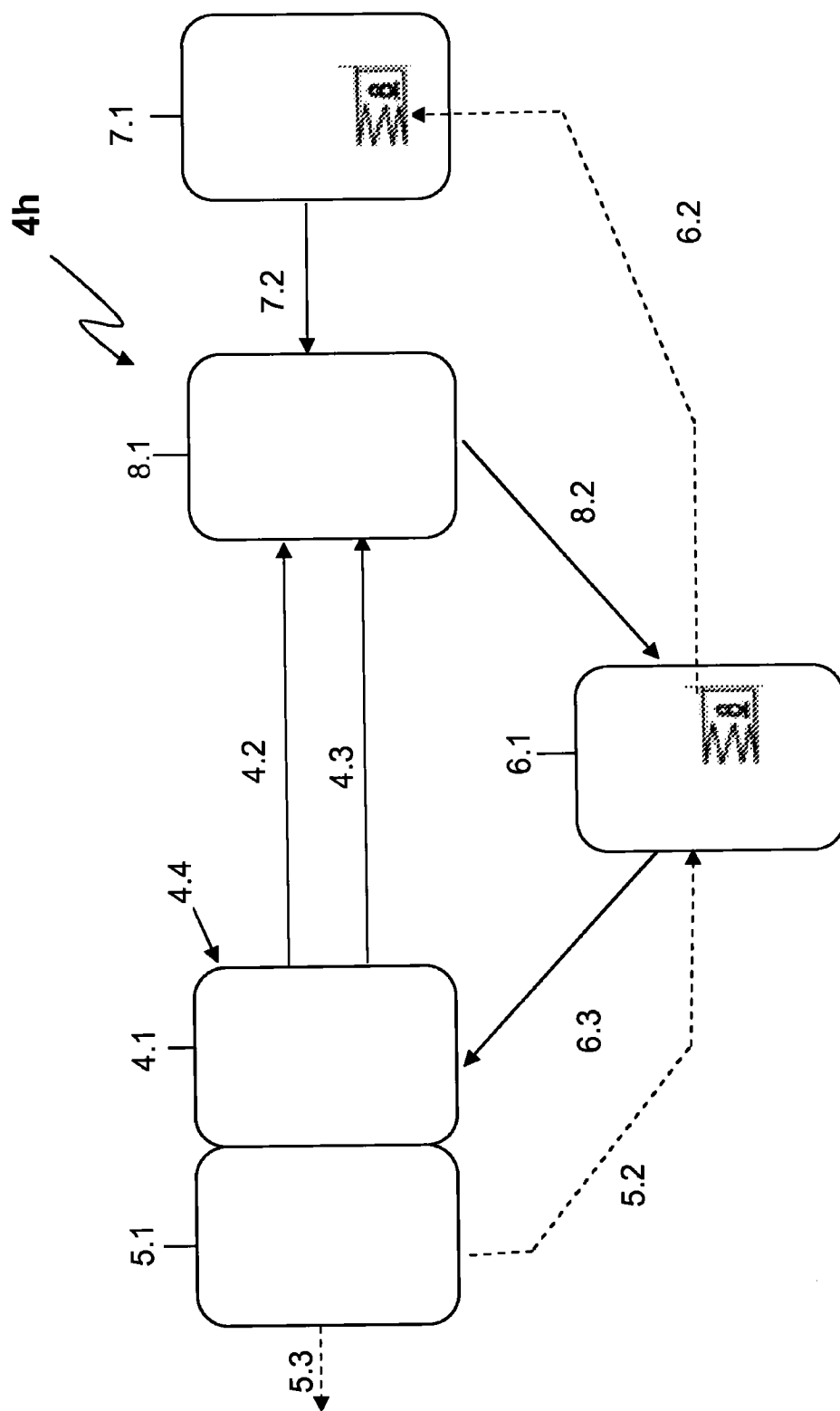


图 4h