

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 1 月 20 日(20.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/007655 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 8/00 (2006.01) C01B 33/033 (2006.01)
C01G 9/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060843
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 25 日(25.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-168812 2009 年 7 月 17 日(17.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5306108 大阪府大阪市北区中之島三丁目 3 番 2 3 号 Osaka (JP). JX 日鉱石金属株式会社 (JX Nippon Mining & Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP). 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 Kana-gawa (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大久保 秀一(OHKUBO, Shuichi) [JP/JP]; 〒1010044 東京都千代田区鍛冶町二丁目 3 番 2 号 新日本ソーラーシリコン株式会社内 Tokyo (JP). 本田 終一(HONDA, Shuichi) [JP/JP]; 〒8670053 熊本県水俣市野口町 1-1 チッソ株式会社 水俣研究所内 Kumamoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR CONDENSING AND LIQUEFYING ZINC CHLORIDE

(54) 発明の名称: 塩化亜鉛の凝縮液化装置及び方法

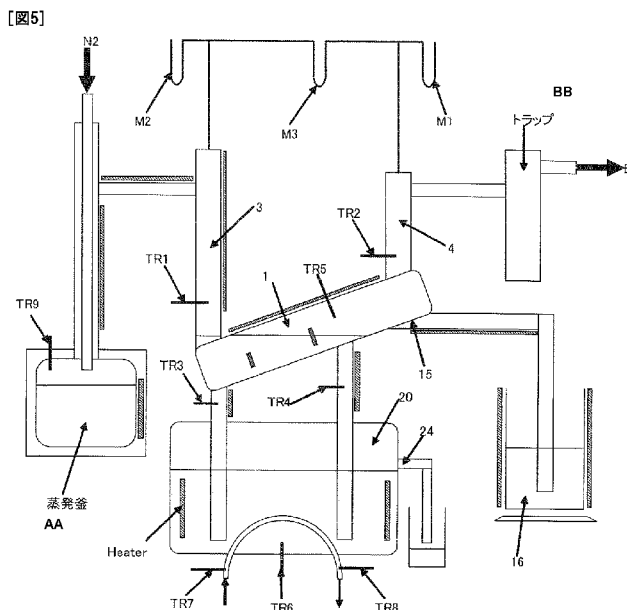


FIG. 5:
AA EVAPORATION POT
BB TRAP

(57) Abstract: Disclosed are apparatus and method for collecting zinc chloride efficiently and stably for a long continuous time from a gas that contains zinc chloride as a main component, said zinc chloride being by-produced in a process for producing high-purity silicon by reducing silicon tetrachloride with zinc. Specifically disclosed is a condensing and liquefying apparatus which is characterized by comprising: an introducing unit for introducing a gas; an inclined mixing unit that has a first weir and a second weir and stores a refrigerant liquid; a heat exchanger unit that is connected to the mixing unit and removes heat from the refrigerant liquid; an exhaust unit to which a suction exhaust device is connected; and liquid take-out units which are respectively provided on the mixing unit and the heat exchanger unit and take out the liquid therefrom. Also specifically disclosed is a condensing and liquefying method wherein a condensed component containing zinc chloride is liquefied from a gas that contains zinc chloride and collected in a refrigerant liquid using the above-described apparatus.

(57) 要約:

[続葉有]



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

〔課題〕四塩化珪素を亜鉛で還元して高純度シリコンを製造する工程より副生する塩化亜鉛を主成分として含む気体から、効率的に、かつ長時間継続して安定に塩化亜鉛を回収する装置及び方法を提供する。〔解決手段〕本発明の凝縮液化装置は、気体を導入する導入部と、第一の堰と第二の堰を有し、冷媒液体を貯留する傾斜した混合部と、前記混合部に接続された、冷媒液体の除熱を行う熱交換部と、吸引排気装置が接続された排気部と、前記混合部および前記熱交換部に設けられた、液体の抜き出しを行う液抜き出し部とを備えたことを特徴とし、本発明の凝縮液化方法は、該装置を用いて、塩化亜鉛を含む気体から塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して冷媒液体中に捕集することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： 塩化亜鉛の凝縮液化装置及び方法

技術分野

[0001] 本発明は、四塩化珪素を亜鉛で還元して高純度シリコンを製造する工程より生じる、塩化亜鉛を主成分として含む気体から塩化亜鉛を回収する装置及び方法に関する。

背景技術

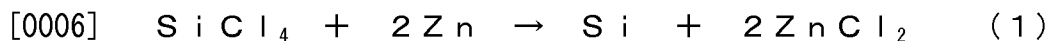
[0002] 近年、地球温暖化を防止するための有力な手段としての太陽電池に対する関心が益々強まっている。シリコン系、化合物系、有機系などの太陽電池が検討されているが、その内シリコン系の太陽電池は最も実用化が進んでいる。特に高純度シリコンを原料とした、単結晶や多結晶シリコン型の太陽電池を用いた発電設備は、小規模から大規模まで設置数が飛躍的に増加しており、発電コストの低下が可能となればさらに増加傾向は加速すると考えられている。

[0003] 高純度シリコンの供給能力は、電子機器や情報機器に使用される半導体向け需要に加え、近年の太陽電池向け需要の急激な拡大により、これらの需要に対して不足しており、市場の要求に応えられない状況である。特に、高純度シリコンが優先的に半導体用に供給されることもあり、太陽電池用の原料となる高純度シリコンについては、半導体用単結晶シリコンを引き上げた後のルツボ残や、単結晶シリコンインゴットの切削屑などのスクラップ品など、品質にバラツキが多い材料も無理やり用いている状況でもある。そのため、太陽電池用に向けた高純度シリコンの、質・量ともに安定した供給体制の実現、ならびに現在よりも大量に安価に製造できる技術の開発が強く求められている。

[0004] 現在、商業的に実施されている高純度シリコンの製造はシーメンス法によって行われている。この方法では製造コストに占める電力コストが大きく、また回分式製造となるため生産効率が悪い。さらに、原料として用いるトリ

クロロシラン製造設備の増強や、シーメンス法による高純度シリコンの製造に伴い排出される分解ガスから、未反応のトリクロロシランおよび水素ならびに副生する四塩化珪素などを回収し処理する付帯設備の増強などが必要となる。これらを考慮すると、シーメンス法は高純度シリコンを大量に安価に製造する方法としては適していない。

[0005] シーメンス法に代わり安価に高純度シリコンを製造する方法は種々検討されているが、その内、四塩化珪素を亜鉛で還元する亜鉛還元法は、高純度シリコンを安価に製造できる可能性を持つ方法として注目されている。この還元反応は次式（１）に示される反応式によって行われる。



しかし、この四塩化珪素を亜鉛で還元する方法は、高純度シリコンを 1 kg 得るために、四塩化珪素を約 6.1 kg および亜鉛を約 4.6 kg 必要とし、また塩化亜鉛を約 9.7 kg 副生する反応である。副生する塩化亜鉛を有効に利用することは、亜鉛還元法によって高純度シリコンを安価に提供するために解決しなければならない大きな課題である。

[0007] 四塩化珪素の還元反応に亜鉛を用いる方法として、例えば、特許文献 1（特開平 11-11925 号公報）には、液体または気体の四塩化珪素を溶融した亜鉛溶液中に導入して還元する方法、特許文献 2（特開 2007-284259 号公報）には、四塩化珪素のガス中に液体状のアルミニウムや亜鉛を微小粒子にして接触させる方法、特許文献 3（特開 2008-037735 号公報）には、亜鉛と塩化亜鉛の混合ガス中に四塩化珪素を液体のまま注入する方法などの各種亜鉛還元の反応条件を変えた方法が開示されている。

[0008] また、特許文献 4（特開 2007-126342 号公報）には、亜鉛還元によって生成したシリコンを含む反応ガスを、シリコンの融点以上に加熱されたシリコン溶解壁に衝突させて液状シリコンとして取り出す方法、特許文献 5（特開 2007-223822 号公報）には、亜鉛還元により生成した高純度シリコンを反応装置内で四塩化珪素の供給ノズル先端から下方に成長させる方法などの高純度シリコンの製造方法が開示されている。

- [0009] また、特許文献6（特開2003-034519号公報）には、高純度四塩化珪素と気化させた金属亜鉛とを900℃～1100℃の反応炉内においてガス・ガス接触させて高純度シリコンを製造する気相法亜鉛還元法プロセスにおいて、副生する塩化亜鉛を電気分解により塩素ガス及び高純度金属電解亜鉛として分離回収すること、塩素ガスは精製後主原料の金属珪素と反応させ、さらに精溜により高純度化して四塩化珪素とすること、電解亜鉛は四塩化珪素と反応させる還元剤とすることを特徴とする高純度シリコンの製造方法が示されている。この方法によれば、副生する塩化亜鉛を循環使用することにより、トータルシステムとして系外への廃棄物を基本的になくすことができるとともに、原料とする金属珪素から低コストで品質の安定した太陽電池用高純度シリコンが製造できるとしている。
- [0010] また、非特許文献1（Seifelt D.A. and Browning M.F., "Pilot-Scale Development of the Zinc Reduction for Production of High-Purity Silicon" AIChE Symposium Series (American Institute of Chemical Engineers) No. 216, Vol. 78, p104-115 (1982))には、流動層中で四塩化珪素を亜鉛ガスで還元し、生成したシリコンを投入した種シリコン上に成長させる高純度シリコンの製造方法が開示されている。この方法では、副生した塩化亜鉛ガス、未反応の亜鉛ガスおよび未反応の四塩化珪素ガスは、流動層反応装置の上部から連続的に抜き出し、凝縮装置により塩化亜鉛および亜鉛を混合液体として捕集し、捕集した混合液体を熔融塩電解装置に送り電気分解して塩素と亜鉛を回収している。回収した亜鉛は四塩化珪素の還元用に用いられ、回収した塩素は、珪酸（ SiO_2 ）と炭素、または金属シリコンを原料とする、四塩化珪素の製造に用いられている。さらに、高純度シリコン製造工程および副生した塩化亜鉛の循環利用の工程を含む亜鉛還元法による、50トン／年を生産するパイロット製造装置が設計され、生産コストの試算では、他の方法に比較して最も低いコストで生産が可能となるとしている。
- [0011] さらに、非特許文献1によれば、890℃の反応温度で四塩化珪素ガスを亜鉛ガスで還元した場合、四塩化珪素ガスからシリコンへの転換率は67%

で、熱力学的な計算により得られる平衡反応係数の 94% の値が得られている。このことは、反応装置からは副生した塩化亜鉛のほかに、導入した量の 30% 近くの未反応の四塩化珪素ガスや未反応の亜鉛ガス、さらに反応装置内で回収できなかったダスト状シリコンや、必要に応じて導入した不活性ガスをも含む混合ガスが排出されることになる。この排出ガスから塩化亜鉛と未反応の亜鉛ガスを混合液体として回収する装置として、非特許文献 1 には、排出ガスとの接触面の反対側に冷媒を流し、伝熱により接触面の温度を下げる間接冷却方式を用いた装置が示されている。

[0012] しかし、この方法では、接触面を構成する材料の熱伝導率により決定される熱移動に限界があることや、ガスとの接触面積を本質的に大きく確保することができないため、塩化亜鉛を含む排出ガスから塩化亜鉛などを効率的に回収することは出来ない。

[0013] 塩化亜鉛ガスは沸点 732℃ 以下の温度で液体となり、温度を下げるに従い粘度を増し、融点の 283℃ 以下で固体となる。亜鉛ガスは沸点の 907℃ 以下で液体となり、融点の 419℃ 近くで粘度が上昇し、融点以下の温度となると固体となる。間接冷却方式による塩化亜鉛と亜鉛の回収では、回収率を大きくするため冷媒液体の温度は塩化亜鉛の沸点をかなり下回る温度まで下げる必要があるが、凝縮した塩化亜鉛や亜鉛が装置内で部分的に固まり、さらに成長して内部の閉塞を起すことが多く、長期間安定して運転が行えない問題がある。

[0014] さらにこの方法では、塩化亜鉛と亜鉛が混合した液体にシリコンダストが分散混在した状態で凝縮して回収される。この方法により回収した塩化亜鉛をそのまま電気分解に用いると電気分解の効率悪化の原因となり、極端な場合には電気分解が不可能となる。回収した塩化亜鉛を電気分解の原料として使用するために、溶融体としてろ過する方法、蒸留分離する方法、または塩素ガスにより反応処理する方法などの処理を行う必要があるが、いずれの方法もプロセスが複雑になる。

[0015] 塩化亜鉛は、固体では強い吸湿性を示し、大気中から容易に水分を吸収す

る。水分を含んだ塩化亜鉛の熔融塩電解を行う場合、水の電解電圧が塩化亜鉛の電解電圧より低いため、水が先に電解を始める。水分の混入は無駄な電力消費となるだけでなく、電気分解により発生する水素と塩素の混合気体は爆発的に反応を起こすこともあり、安全面からも水分の混入を低く管理できる方法であることが必要となる。凝縮液化した塩化亜鉛を融液のまま取り扱うことができれば水分の混入の心配がないことから、塩化亜鉛を融液で回収して、続く熔融塩電解に渡す方法の確立が強く求められている。

[0016] 四塩化珪素を亜鉛により還元して高純度シリコンを得ることを目的として、上述した各種方法が検討されているが、いずれに於いても副生する塩化亜鉛を含む排出ガスの凝縮液化方法に関して、これら内在する問題点を解決した方法を開示および示唆するものではない。塩化亜鉛を含む排出ガスから効率よく塩化亜鉛や亜鉛を回収する方法を確立し、続く電気分解工程に導き、塩素と亜鉛を回収して循環利用する方法を可能とすることが依然として強く求められている。

[0017] 気体を冷却して凝縮液体として回収する方法は、化学工業で一般的に実施されている技術である。凝縮方式としては間接冷却方式および直接冷却方式があるが、多くの化学装置では、被凝縮気体が冷媒液体と隔壁で分離され、隔壁の外部から間接的に冷却し、凝縮液体と冷媒液体が混ざらない間接冷却方式をとることが多い。直接冷却方式は、凝縮液体と冷媒液体との間で直接的に潜熱の受け渡しを行うことから、熱移動の速度が早い方式であるが、導入する気体が冷媒液体に直接接触することから、その利用は限られている。

[0018] 直接冷却方式を用いた数少ない例として、例えば特許文献 7（米国特許 2 7 6 6 1 1 4 号公報）には、金属蒸気から金属を凝縮する方法および装置、具体的には、酸化亜鉛を炭素により還元して得られる亜鉛蒸気から亜鉛を凝縮回収する方法および装置が開示されている。この方法は、液体亜鉛を傾斜した制限された管路に入れ、亜鉛蒸気を含むガスを液体亜鉛の中を通過させ、液体亜鉛の移動表面に接した亜鉛蒸気を凝縮させる方法である。同時に、ガスの流れによって生じる液体亜鉛の上向きの移動により作られた揚程を利

用して、制限された管路から液体亜鉛の一部を引き抜き、外部の冷却槽で冷却し一部を戻す装置を用いる方法である。この方法によれば、効率良く連続的に亜鉛の凝縮が成されるとされている。

[0019] しかし、特許文献7は、上記方法により、蒸気圧や粘度などの物性が亜鉛と異なる塩化亜鉛を含むガスから塩化亜鉛を凝縮して捕集することが可能となるか否か、あるいは、四塩化珪素の亜鉛還元により排出される塩化亜鉛を主成分として含み、かつ蒸気圧や粘度などの物性が異なる未反応の亜鉛ガスや四塩化珪素ガスなどの複数の成分を他に含む気体から塩化亜鉛を凝縮液化することが可能となるか否かを開示または示唆するものでもない。また、塩化亜鉛ガスの他に亜鉛ガスや四塩化珪素ガスなどを含み、これらのガスの熱力学的な平衡が温度によって変化するようなガスに於いても、この方法を用いることが可能か否か、さらには、凝縮成分として塩化亜鉛と亜鉛のような複数の成分を凝縮し、成分毎に分けて捕集することが可能か否かを開示または示唆するものでもない。

先行技術文献

特許文献

- [0020] 特許文献1：特開平 1 1－1 1 9 2 5 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 7－2 8 4 2 5 9 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 8－0 3 7 7 3 5 号公報
特許文献4：特開 2 0 0 7－1 2 6 3 4 2 号公報
特許文献5：特開 2 0 0 7－2 2 3 8 2 2 号公報
特許文献6：特開 2 0 0 3－0 3 4 5 1 9 号公報
特許文献7：米国特許 2 7 6 6 1 1 4 号公報

非特許文献

- [0021] 非特許文献1：Seifelt D. A. and Browning M. F., "Pilot-Scale Development of the Zinc Reduction for Production of High-Purity Silicon" AIChE Symposium Series (American Institute of Chemical Engineers) No.216, Vol. 78, p104-115 (1982)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0022] 本発明は、四塩化珪素を亜鉛で還元して高純度シリコンを製造する工程より副生する塩化亜鉛を主成分として含む気体から、効率的に、かつ長時間継続して安定に塩化亜鉛を回収する装置及び方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0023] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の凝縮液化装置を用い、塩化亜鉛融液、亜鉛融液または塩化亜鉛と亜鉛の双方が共存した融液を冷媒液体とし、塩化亜鉛を主成分として含む気体から塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して前記冷媒液体中に捕集する方法により、上記課題が解決されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させた。本発明は、例えば以下の構成を有する。
- [0024] [1] (A) 気体を導入する導入部と、(B) 第一の堰と第二の堰を有し、冷媒液体を貯留する傾斜した混合部と、(C) 前記混合部に接続された、冷媒液体の除熱を行う熱交換部と、(D) 吸引排気装置が接続された排気部と、(E) 混合部および熱交換部に設けられた、液体の抜き出しを行う液抜き出し部とを備えたことを特徴とする凝縮液化装置。
- [0025] [2] 前記混合部が水平面から10度～35度の範囲で傾斜していることを特徴とする前記[1]に記載の凝縮液化装置。
- [0026] [3] 前記混合部の排気部側に前記液抜き出し部が設けられたことを特徴とする前記[1]～[2]のいずれかに記載の凝縮液化装置。
- [0027] [4] 前記混合部の排気部側に設けられた液抜き出し部の手前に第三の堰を備えたことを特徴とする前記[3]に記載の凝縮液化装置。
- [0028] [5] 前記[1]～[4]のいずれかに記載の凝縮液化装置を用いて、混合部および熱交換部の内部に冷媒液体を貯留する工程と、導入部から塩化亜鉛を含む気体を導入する工程と、導入された気体から塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して冷媒液体中に捕集する工程とを含むことを特徴とする凝縮液

化方法。

- [0029] [6] 吸引排気装置により生じる排気部の負圧を利用して、導入部より導入した塩化亜鉛を含む気体を混合部の上部冷媒液体中を移動させ、導入した気体と冷媒液体との間で直接気液接触による熱交換を行う工程と、塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して冷媒液体中に捕集した後、混合部から熱交換部に該冷媒液体を送り出し、該冷媒液体を熱交換部において除熱し、さらに除熱後の冷媒液体を混合部に返送して冷媒液体を循環させる工程と、混合部または熱交換部に設けられた液抜き出し部から冷媒液体の一部を抜き出す工程と、混合部より排出された気体を排気部より排気する工程とを、さらに含むことを特徴とする前記 [5] に記載の凝縮液化方法。
- [0030] [7] 前記混合部に設けられた液抜き出し部が、抜き出された冷媒液体で封止されることを特徴とする前記 [6] に記載の凝縮液化方法。
- [0031] [8] 前記凝縮成分を捕集した冷媒液体が、比重の小さな冷媒液体からなる層と比重の大きな冷媒液体からなる層との二つの層を混合部に形成することを特徴とする前記 [5] ～ [7] のいずれかに記載の凝縮液化方法。
- [0032] [9] 前記比重の大きな冷媒液体を、混合部から熱交換部に送り出して除熱した後、混合部に返送して循環することを特徴とする前記 [8] に記載の凝縮液化方法。
- [0033] [10] 混合部から熱交換部への冷媒液体の出口、および熱交換部から混合部への冷媒液体の戻り口を、前記比重の大きな冷媒液体からなる層の中に開口するように混合部に設けた凝縮液化装置を用いたことを特徴とする前記 [8] ～ [9] のいずれかに記載の凝縮液化方法。
- [0034] [11] 前記塩化亜鉛を含む気体が、塩化亜鉛と、亜鉛および四塩化珪素からなる群から選ばれる 1 種以上の気体とを含む混合気体、または該混合気体にさらに不活性気体が含まれた混合気体であることを特徴とする前記 [5] ～ [10] のいずれかに記載の凝縮液化方法。
- [0035] [12] 前記冷媒液体が、塩化亜鉛融液、亜鉛融液または塩化亜鉛と亜鉛の双方を共存して含む融液であることを特徴とする前記 [5] ～ [11]

のいずれかに記載の凝縮液化方法。

[0036] [13] 前記混合部に設けられた液抜き出し部から抜き出される冷媒液体が、塩化亜鉛融液または塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液であり、かつ、前記熱交換部に設けられた液抜き出し部から抜き出される冷媒液体が、亜鉛融液または亜鉛融液に塩化亜鉛融液が混在した混合融液であることを特徴とする前記[6]～[12]のいずれかに記載の凝縮液化方法。

[0037] [14] 前記塩化亜鉛を含む気体を800℃～1100℃の温度範囲で導入することを特徴とする前記[5]～[13]のいずれかに記載の凝縮液化方法。

[0038] [15] 混合部と熱交換部とを循環する冷媒液体の循環量および熱交換部の除熱量を制御することにより、混合部に戻る冷媒液体の温度を420℃～650℃の範囲に保ち、かつ排気部から吸引排気装置へ排出する排気ガスの温度を700℃以下に保つことを特徴とする前記[6]～[14]のいずれかに記載の凝縮液化方法。

[0039] [16] 前記混合部に設けられた液抜き出し部から抜き出される液体が、塩化亜鉛融液または塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液に、さらにダスト状シリコンが混在した混合融液であることを特徴とする前記[6]～[15]のいずれかに記載の凝縮液化方法。

[0040] [17] 前記冷媒液体が熱交換部で除熱される熱量が、凝縮成分の潜熱と導入した気体の冷却に要した熱量との和に相当する熱量であることを特徴とする前記[6]～[16]のいずれかに記載の凝縮液化方法。

発明の効果

[0041] 塩化亜鉛を主成分として含む気体から、本発明の凝縮液化装置を用い、塩化亜鉛融液、亜鉛融液または塩化亜鉛と亜鉛の双方を共存して含む融液を冷媒液体として用いることにより、塩化亜鉛を含む凝縮成分を、高い捕集率、高い熱効率、高い容積効率で、かつ長時間継続して運転しても管路の閉塞等の問題を生じることもなく安定に、液化して捕集することができる。

[0042] また、本発明の装置及び方法によれば、凝縮成分を比重差を利用して、塩

化亜鉛融液、塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液またはこれらにダスト状シリコンが含有された融液と、亜鉛融液または亜鉛融液に塩化亜鉛融液が混在した混合融液とを、凝縮液化装置内で分離して取り出すことができる。

[0043] また、本発明の装置及び方法により凝縮液化されて取り出された、塩化亜鉛融液、塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液またはこれらにダスト状シリコンが含有された融液は、蒸留や濾過などの特別な処理を行うことなく溶融塩電解が可能な程度の品質を有しており、続く溶融塩電解工程にそのまま供給することが可能となる。

[0044] また、本発明の装置及び方法により凝縮液化されて取り出された、亜鉛融液または亜鉛融液に塩化亜鉛融液が混在した混合融液は、亜鉛の酸化が抑えられており、そのまま、または簡単な処理により、四塩化珪素の還元を用いることが可能となる。

[0045] さらに、本発明の装置及び方法を用いることにより、四塩化珪素を亜鉛により還元する高純度シリコンの製造工程より副生する塩化亜鉛を効率的に捕集し、溶融塩電解により塩素と亜鉛を生成させ、生成塩素は直接金属シリコンと反応させるか、または塩化水素を経由して四塩化珪素を製造する原料に用い、生成亜鉛は四塩化珪素の還元剤として用いることができるため、副生した塩化亜鉛の循環利用を実現することが可能となり、高純度シリコンを比較的低コストで生産することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0046] [図1] 図1は本発明に係る凝縮液化装置の混合部の模式図である。

[図2] 図2は本発明に係る凝縮液化装置の熱交換部の模式図である。

[図3] 図3は本発明に係る凝縮液化装置における混合部および熱交換部の配置を示す模式図である。

[図4] 図4は図1に示した混合部に第三の堰を設置した模式図である。

[図5] 図5は凝縮液化試験装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0047] 以下、本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0048] 本発明の凝縮液化装置は、（Ａ）気体を導入する導入部と、（Ｂ）第一の堰と第二の堰を有し、冷媒液体を貯留する傾斜した混合部と、（Ｃ）前記混合部に接続された、冷媒液体の除熱を行う熱交換部と、（Ｄ）吸引排気装置が接続された排気部と、（Ｅ）前記混合部および前記熱交換部に設けられた、液体の抜き出しを行う液抜き出し部とを備える。

[0049] 図１は、塩化亜鉛を主成分として含む気体から、塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して冷媒液体中に捕集する方法に用いる本発明の凝縮液化装置の模式図である。

[0050] 混合部１は、水平面から１０度～３５度の範囲で傾斜し、内部に第一の堰５および第二の堰６を有する。第一の堰５の導入部３側には、図２に示す熱交換部２０から冷媒液体を受け入れる冷媒液体戻り口８を有し、第二の堰６の排気部４側には熱交換部２０に冷媒液体を送り出す冷媒液体出口７を有する。また、混合部１は、凝縮成分を含む冷媒液体の抜き出しを行う液抜き出し部１５を有する。第一の堰５および第二の堰６の上部および下部には、上部すきま１０、上部すきま１１、下部すきま１２、下部すきま１３を有する。四塩化珪素を亜鉛還元する工程などの塩化亜鉛ガス排出源Ａ（図示せず）は導入部３に接続される。排気部４には吸引排気装置Ｂ（図示せず）を接続し、吸引排気装置Ｂには、更に非凝縮性のガスや回収できなかった塩化亜鉛を含む気体を処理する付帯設備（図示せず）を接続する。導入部３、混合部１、排気部４や、混合部１と熱交換部２０との間を循環する冷媒液体の配管は、断熱材で周囲を囲ったり、通常行われる方法により外部から加熱したりして、所定の運転温度範囲に保たれるように構成する。

[0051] 塩化亜鉛を含む気体から塩化亜鉛を含む凝縮成分の捕集は次のように行われる。すなわち、導入部３から導入された塩化亜鉛を含む気体は、吸引排気装置Ｂによってもたらされた排気部の負圧により、傾斜した混合部１内部に貯留された冷媒液体中の上部を、気泡や噴霧を生じながら導入部３側から排

気部 4 の方向に移動する。この時に塩化亜鉛を含む気体と冷媒液体とが直接接触し熱交換を行う。塩化亜鉛を含む気体は冷媒液体の温度近くまで急速に冷却され、塩化亜鉛を含む気体に含まれる凝縮成分の潜熱が奪われ、塩化亜鉛を含む凝縮成分が冷媒液体に凝縮して捕集される。

[0052] 導入された塩化亜鉛を含む気体の流れに誘引されて、冷媒液体も流れを生じる。この流れは、混合部 1 内に設置した第一の堰 5 および第二の堰 6 により強調される。流れの一部は第一の堰 5 の上部すきま 10 を通り、第二の堰 6 の手前で方向を変えて、第一の堰 5 の下部すきま 12 から混合部 1 の導入部側に循環する流れを形成する。他の流れは更に気体の流れに従って、第二の堰 6 の上部すきま 11 を通りさらに上部に持ち上げられる。この上部に持ち上げられる流れにより、第二の堰 6 の排気部 4 側の冷媒液体と、第一の堰 5 の導入部 3 側の冷媒液体とは、貯留高さの差が生じる。この貯留高さの差が、冷媒液体を混合部 1 と熱交換部 20 の間を循環させる原動力となる。

[0053] 混合部本体の大きさや傾き角度は、気泡や噴霧の程度、導入された気体と冷媒液体との気液接触時間や、冷媒液体の混合部 1 内での循環や熱交換部 20 との循環に影響する。例えば、同じ大きさの混合部を用いた場合、水平面から 10 度傾斜させた低い傾斜角度では、穏やかに気泡や噴霧を生じ、気液接触時間は長くなり、冷媒液体の循環は穏やかとなる。水平面から 35 度傾斜させた高い傾斜角度では、激しく気泡や噴霧を生じ、気液接触時間は短くなるが冷媒液体の循環は強くなる。混合部 1 の傾斜角度が水平面から 10 度～35 度の範囲であれば、気泡や噴霧の程度と気液接触時間や冷媒液体の循環の程度とを両立することができ好ましい。傾斜角度は 15 度～30 度の範囲がより好適である。混合部本体の長さは、混合部 1 内で生じる気泡や噴霧の排気部 4 側への飛散距離を考慮して決定する。混合部本体の大きさや傾斜角度および各堰の大きさや位置などは、冷媒液体の循環と冷媒液体の貯留高さの差に影響を与えることから、堰の高さ、配置する位置および堰の傾き角度は、試験を行い最適に調整して決定することが好ましい。

[0054] 図2は、本発明の塩化亜鉛を主成分として含む気体から塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して捕集する方法に用いる凝縮液化装置の熱交換部の模式図である。図2の熱交換部20は、図1の混合部1より送られる冷媒液体を受け入れる冷媒液体入口21、除熱された冷媒液体を混合部1に返送する冷媒液体出口22、冷媒液体の除熱を行う除熱装置23、冷媒液体の抜き出しを行う液抜き出し部24および液抜き出し部25を設けた例である。冷媒液体入口21から温度が上昇した冷媒液体を受け入れ、冷媒液体から凝縮成分の潜熱と導入した気体の冷却に要した熱量との和に相当する熱量を除熱装置23で除熱し、冷媒液体出口22から除熱された冷媒液体を混合部1に返送する。熱交換部20で行う除熱は、除熱媒体として気体や液体や場合によっては金属の融体を循環させる間接冷却方式による除熱装置23を用いて行うことができる。伝熱面積、除熱媒体の温度および流量を制御して必要熱量の除熱を行えばよく、熱交換部20の容量と構造は、必要な熱の移動量と冷媒液体の貯留が確保でき、また冷媒液体の循環を妨げない形状であれば特に限定されない。

[0055] 凝縮成分を捕集した冷媒液体が、塩化亜鉛と亜鉛のように複数の凝縮成分を含み、その凝縮成分が互いに溶け合わずに、かつ比重により分離が可能な場合には、混合部1や熱交換部20で凝縮成分の分離を行うこともできる。凝縮成分を凝縮して捕集した冷媒液体は、混合部1の内部で直ちに凝縮成分毎に凝集と比重による分離を始め、混合部1の上部には比重の小さな凝縮成分が、下部には比重の大きな凝縮成分が集まり、比重の大きな成分は熱交換部20との間で循環する冷媒液体となる。混合部1内部で十分な分離が完結しない場合は、混合部1から冷媒液体を熱交換部20に送り出し、さらに熱交換部20で分離した後に、混合部1に戻すこともできる。この場合は熱交換部20の貯留体積を大きくして滞留時間を長く取り、熱交換部20の上部に比重の小さな凝縮成分を、下部に比重の大きな凝縮成分を分離して貯留させる。分離した凝縮成分は、液抜き出し部24または液抜き出し部25から抜き出される。

[0056] 図3に示す様に、混合部1と熱交換部20を配置する。冷媒液体戻り口8と冷媒液体出口22の間および冷媒液体出口7と冷媒液体入口21の間は、それぞれ配管27および配管28で接続する。これにより、混合部1と熱交換部20の間で冷媒液体の循環が行われる。前記冷媒液体出口7および前記冷媒液体戻り口8は、上述した比重により分離した冷媒液体における比重の大きな冷媒液体からなる層の中に開口するように混合部1に設けることが好ましい。

[0057] 混合部1の断面形状は円形、楕円形、多角形などの形状を取ることができる。混合部1で行われる気液接触および液循環が効率的に行われるように、混合部の断面形状を上部から下部にかけて細くなるような楕円形状とすることや、導入部3から排気部4にかけて断面積が変化した形状とすることもできる。熱交換部20の形状は、冷媒液体を受け入れ、除熱装置で必要熱量の除熱を行い、混合部1に返送が可能な構成であれば、形状は円筒形、箱型、楕円体などの形状を取ることができ、特に限定されない。

[0058] 凝縮液化装置に使用する材質は、塩化亜鉛を主成分として含む気体に含まれる塩化亜鉛、亜鉛または四塩化珪素、あるいは冷媒液体を構成する塩化亜鉛または亜鉛の融液や混合融液に対して、使用する温度範囲で耐性を有する石英、炭化珪素またはセラミック材などを用いることができ、また、これらの材質で外皮鉄材の内面を覆った構造とすることもできる。

[0059] 上述した本発明の凝縮液化装置を用いて、塩化亜鉛を主成分として含む気体から塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して捕集する方法について、以下に詳細に説明する。なお、塩化亜鉛および亜鉛の物理化学的性質を、それぞれ表1および表2に示す。

[0060]

[表1]

表 1

塩化亜鉛		
沸点 [°C]		7 3 2
融点 [°C]		2 8 3
密度 [g/cm ³]	2 5 °C	2 . 9
蒸気圧 [Pa]	4 2 8 °C	1 3 3 . 3
	4 8 1 °C	6 6 6 . 6
	5 0 8 °C	1 3 3 3 . 2
	5 3 6 °C	2 6 6 6 . 4
	5 4 8 °C	7 9 9 9 . 3
	6 1 0 °C	1 3 3 3 2 . 2
	6 4 8 °C	2 6 6 6 4 . 4
	6 8 9 °C	5 3 3 2 8 . 8
	7 3 2 °C	1 0 1 3 2 4 . 7
粘度 [Pa·s]	3 5 0 °C	1 . 0 3
	4 0 0 °C	0 . 3 5 5

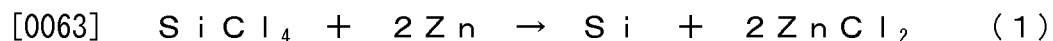
[0061]

[表2]

表 2

亜鉛		
沸点 [°C]		907
融点 [°C]		419
密度 [g/cm ³]	450°C	6.52
	600°C	6.38
蒸気圧 [Pa]	450°C	53.3
	500°C	173.3
	550°C	520.0
	600°C	1466.5
	650°C	3559.7
粘度 [Pa·s]	425°C	3.75×10^{-3}
	450°C	3.47×10^{-3}
	500°C	3.08×10^{-3}
	550°C	2.77×10^{-3}
	600°C	2.53×10^{-3}
	700°C	2.15×10^{-3}

[0062] 四塩化珪素ガスと亜鉛ガスを反応させる亜鉛還元反応によるシリコンの生成反応は、次式(1)に示すように、四塩化珪素1モルに対して2モルの亜鉛が反応し、1モルのシリコンと2モルの塩化亜鉛を生成する発熱反応である。



圧力1気圧の条件で熱力学的な計算から求めた、この還元反応の平衡反応係数は、1027°Cでは62%、927°Cでは72%、827°Cでは81%、塩化亜鉛の沸点732°C以下では、727°Cで88%、700°C以下で100%の値となり、温度を低下させると反応係数が上昇することや、アルゴ

ンガス等の希釈ガスを存在させると平衡反応係数が低下することが知られている。平衡反応係数から、 700°C 以下の温度および希釈ガスが無い条件下で反応を行うことが有利と考えられるが、反応温度が低くなると反応速度が急激に遅くなり、長い反応時間が必要となること、亜鉛の沸点は 907°C であり、沸点以下の温度では連続的に亜鉛をガスとして供給することが難しいこと、反応温度を沸点以下の低い温度とすると亜鉛ガスが凝縮し、生成したシリコンが亜鉛を取り込むこと等から、実質的には 910°C 以上 1100°C 以下で反応が行われる。

[0064] 例えば、 900°C 、1気圧で四塩化珪素ガス1モルと亜鉛ガス2モルとを反応させた場合の平衡反応係数は約74%である。この条件で行った反応では、理想的に反応が行われたと仮定しても、反応装置（塩化亜鉛ガス排出源A）から排出される排出ガスは、未反応の四塩化珪素ガスを26%、未反応の亜鉛ガスを26%、および副生した塩化亜鉛のガスを含む構成となる。さらに、必要に応じて導入した不活性ガスを含む混合ガスが凝縮液化装置には導入されることになる。還元反応を、亜鉛ガスに対して四塩化珪素ガスが過剰となる反応条件や、反対に亜鉛ガスが四塩化珪素に対して過剰となる反応条件で行ったとしても、反応装置から排出される排出ガスは塩化亜鉛を主成分として含み、比率は変わるものの、亜鉛ガスや四塩化珪素ガスを含み、さらに必要に応じて導入した不活性ガスを含む混合ガスであることは変わらない。

[0065] 更に、反応装置から排出された排出ガスには、ダスト状シリコンが含まれることがある。ダスト状シリコンは、反応装置から排出された未反応の四塩化珪素と未反応の亜鉛ガスとを含む排出ガスが、排出ガスの温度が低下するような条件に置かれた場合に発生する。例えば、負の温度勾配がある配管で排ガスを輸送する場合や、外から徐々に冷却する間接冷却方式を用いて塩化亜鉛を回収する場合など、温度の低い条件に未反応の亜鉛ガスと未反応の四塩化珪素ガスとが共存して長く置かれた場合に特に多く認められる。排出ガスの温度低下に伴い熱力学的な平衡が変わり、ダスト状シリコンが生じると

考えられる。反応装置から排出された排出ガスを、温度を変化させずに速やかに凝縮液化装置に送り、塩化亜鉛を含む排出ガスを反応速度の遅い温度まで急速に冷却し、塩化亜鉛を凝縮液化させると共に、未反応の亜鉛ガスを凝縮液化して未反応の四塩化珪素ガスとすばやく分離する本発明の方法は、このダスト状シリコンの生成を減少させることにも有利である。

[0066] より具体的には、導入する塩化亜鉛を含むガスの温度は、凝縮液化装置に導入するまで、塩化亜鉛の沸点 732°C 以上の充分高い温度に保ち、塩化亜鉛の凝縮を防ぐ温度とする必要が有る。また、反応温度から低下しても 100°C 程度に温度変化を抑えることが好ましい。この程度の温度変化であれば、熱力学的な平衡の変化が僅かな範囲に収まる。通常、 900°C 以上 1100°C 以下で反応が行われる亜鉛還元反応装置からの排出ガスは、保温したり、必要に応じて周囲から加熱したりして、 800°C 以上 1100°C 以下の範囲で凝縮液化装置に導入することが好ましい。より好ましくは、より好ましい反応温度である 910°C 以上 1000°C 以下の温度範囲と同等の温度に保って導入し、さらに好ましくは、反応温度より高いが 1000°C を超えない温度にして導入する。

[0067] 凝縮液化装置の混合部 1 および熱交換部 20 の内部は、塩化亜鉛ガス排出源 A から排出ガスを受け入れるに先立ち、融液状態とした冷媒液体が貯留され、所定温度に保たれた状態にする。方法は特に限定されないが、混合部 1 や熱交換部 20 に設ける投入口または点検口などを介して予め融液状態にした冷媒液体を入れる方法、または粉体や固体状の冷媒液体原料を投入した後、外部から加熱して融液とする方法などにより行うことができる。これにより、混合部 1 の内部では、導入部 3 から排気部 4 へ流れるガス流は冷媒液体によって遮断され、直接気体が流れない状態となる。

[0068] 凝縮液化装置の運転開始前の冷媒液体に塩化亜鉛の融液を用いる場合、塩化亜鉛の融点 283°C 以上でかつ沸点 732°C より充分に低く塩化亜鉛の蒸散が著しくない温度に保つ。運転開始前の冷媒液体に亜鉛の融液を用いる場合、亜鉛の融点 419°C 以上でかつ塩化亜鉛の沸点 732°C より充分低い温

度に保つ。冷媒液体は排出ガスの導入を始めると急激に温度が上昇することから、運転開始時の冷媒液体は、上記温度範囲の下限に近い温度にして運転を開始することが好ましい。凝縮液化装置を運転すると、冷媒液体は排出ガス中の塩化亜鉛と亜鉛を凝縮液化して取り込み、次第に冷媒液体の組成は塩化亜鉛と亜鉛の混合融液に変化する。すなわち、凝縮液化装置が通常運転となった時の冷媒液体は、塩化亜鉛と亜鉛の混合融液となる。この状態で凝縮液化装置を一時停止したり再開するような場合は、冷媒液体の温度を亜鉛の融点 419°C 以下とならない温度で、かつ塩化亜鉛の蒸散が著しくない温度に保持する。

[0069] 吸引排気装置 B を動かし排気部 4 を負圧とし、塩化亜鉛排出源 A から、 800°C 以上 1100°C 以下の温度範囲にある未反応の四塩化珪素、未反応の亜鉛ガスおよび副生した塩化亜鉛を含む気体を、凝縮液化装置の導入部 3 に導入する。冷媒液体の導入部 3 側の液面レベルは下降し、排気部 4 側の液面レベルは上昇して、導入された気体は混合部 1 の上部近くの冷媒液体中を気泡や噴霧を生じながら移動する。この時、気体の持つ熱量は急速に冷媒液体に移り、気体の温度は急激に下がる。これにより未反応の亜鉛および副生した塩化亜鉛は凝縮液化されて冷媒液体中に捕集される。非凝縮成分の未反応の四塩化珪素ガスや必要に応じて導入した不活性ガスは、冷媒液体に近い温度まで冷却された後、冷媒液体から分離されて排気部 4 を通り吸引排気装置 B に導かれる。冷媒液体は、導入された気体を冷却するのに要した熱量と、塩化亜鉛や亜鉛の凝縮潜熱に相当する熱量とを受け取り温度が上昇する。

[0070] 導入された気体の流れによりもたらされる、混合部 1 内部の貯留高さの差 L により、混合部 1 と熱交換部 20 の間で液の循環が始まる。熱交換部 20 に入った、温度が上昇した冷媒液体は、除熱装置 23 を動かすことにより冷却されて混合部 1 に戻る。吸引排気装置 B の排気量に応じて除熱装置 23 の除熱量を調節することによって、熱交換部 20 より混合部 1 に戻る冷媒液体の温度を制御することができる。

[0071] 塩化亜鉛を含む気体を凝縮液化するのに好適な冷媒液体の温度は、安定状

態となった時に420℃以上650℃以下の温度範囲とすることが好ましい。650℃以下の温度であれば、塩化亜鉛ガスと未反応の亜鉛ガスの両方のガスを実質的に凝縮液化が可能となり好ましい。550℃以下の温度であれば、塩化亜鉛の蒸気圧は飽和蒸気圧の10%以下に、亜鉛では1%以下となるため、さらに好ましい。520℃以下の温度であれば、塩化亜鉛の蒸気圧は飽和蒸気圧の2%以下となるため特に好ましい。また、420℃以上の温度であれば、亜鉛が凝固することがないため好ましい。450℃以上の温度では塩化亜鉛の粘度も低下し流動性が良くなるため、さらに好ましい。以上のとおり、熱交換部20より混合部1に戻る冷媒液体が420℃以上650℃以下の温度範囲であれば、塩化亜鉛ガスおよび亜鉛ガスを安定して凝縮液化することが可能となるため好ましく、450℃以上520℃以下の温度範囲であれば、塩化亜鉛は蒸気圧から推定される98%に近く、亜鉛は蒸気圧から推定される99%に近く、凝縮液化して捕集することが可能となるため、さらに好ましい。

[0072] 導入された気体から凝縮成分を冷媒液体に捕集した後、この温度では凝縮しない四塩化珪素ガスや、捕集できなかった塩化亜鉛や亜鉛などを含む気体は、冷媒液体の温度範囲に近い温度に冷却されて混合部1より排出され、排気部3を通り吸引排気装置Bに排気される。吸引排気装置Bには、この気体から四塩化珪素ガスを分離回収したり、捕集できなかった塩化亜鉛や亜鉛などを処理したりする付帯設備が接続される。この吸引排気装置Bに排出される気体の温度が700℃超となる温度では、四塩化珪素ガスの分離回収に必要なエネルギーが増加すること、および気体に含まれる塩化亜鉛の量が急激に増加することから、これらを処理する付帯設備への負荷が増加して好ましくない。排気温度は、吸引排気装置Bの排気量に応じて除熱装置23の除熱量を調整し、700℃以下の温度に保つことが好ましい。また、混合部1の太さ・長さ・堰の位置などの構成や、混合部1の傾きを変更して、冷媒液体の温度と排気温度との温度差が50℃以内に、すなわち導入された気体の熱交換が上手く行われる状態とすることがより好ましい。

[0073] 塩化亜鉛と亜鉛の凝縮液化成分を取り込んだ冷媒液体は、混合部 1 内部で比重の差により凝縮成分の分離を起こす。亜鉛融液と塩化亜鉛融液とでは、亜鉛融液の比重が 2 倍以上大きく、また互いに溶け合わないことから、混合部 1 内部で、冷媒液体は亜鉛融液を下層に、塩化亜鉛融液を上層とする分離層を形成する。下層は亜鉛融液または亜鉛融液に塩化亜鉛融液が混在した混合融液となり、上層は塩化亜鉛融液または塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液となる。この亜鉛融液または亜鉛融液に塩化亜鉛融液が混在した混合融液からなる冷媒液体が、この形成された下層内に位置する冷媒液体出口 7 から熱交換部 20 に送り出され、熱交換部 20 で除熱され、下層内に位置する冷媒液体戻り口 8 から混合部 1 に戻される。導入部 3 より連続して気体を導入することにより、凝縮液化して冷媒液体に取り込まれ、比重により分離した亜鉛融液または亜鉛融液に塩化亜鉛融液が混在した混合融液の増加分は、熱交換部 20 に設けた液抜き出し部 24 または液抜き出し部 25 から抜き出される。

[0074] 混合部 1 に形成された上層には、生成を抑えられずに発生したダスト状シリコンを含む層となることもある。この塩化亜鉛融液、塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液、またはこれらにダスト状シリコンが混在した混合融液の増加分は、混合部 1 に設けられた液抜き出し部 15 から連続的に抜き出される。液抜き出し部 15 を、図 1 に示す構造例 16 のように、抜き出された冷媒液体で封止することにより、排気部 4 の負圧を維持した状態で、塩化亜鉛融液、塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液、またはこれらにダスト状シリコンが混在した混合融液を連続的に抜き出すことができる。また、冷媒液体の飛沫や気泡が直接、液抜き出し部 15 に飛散して混入するのを防ぐため、図 4 に示す第三の堰 17 として、邪魔板や潜り堰を混合部 1 内部の液抜き出し部 15 手前に設置した構造とすることもできる。

[0075] 塩化亜鉛融液または塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液などの、塩化亜鉛が主成分の融液が混合層 1 の上層に形成されることは、ダスト状シリコンの発生を抑えることにさらに有効に作用する。前記式 1 に示した四塩

化珪素を亜鉛で還元する反応式から明らかなように、塩化亜鉛が過剰に存在する反応条件となると還元反応は抑制される、すなわちシリコンの生成が少なくなる方向に反応の平衡は移動する。

- [0076] 本発明の凝縮液化装置を用いた凝縮液化方法では、導入された気体と冷媒液体の接触が上層に形成された液体中で、すなわち気液接触が塩化亜鉛を主成分とする融液中で行われる条件となる。このことも、塩化亜鉛を主成分として含む気体から、効率的に安定に塩化亜鉛を回収する方法の実現と共に、本発明の方法の重要かつ有利な特徴である。

実施例

- [0077] 以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

- [0078] (実施例 1)

図 1 および図 5 に示すような凝縮液化装置を用いて、混合部 1 および熱交換部 20 に塩化亜鉛を入れて加熱し、塩化亜鉛の融液が混合部 1 内で L 1 の高さとなるようにした。500℃に加熱した窒素ガスを流しながら、外部からヒーターで加熱することにより、混合部 1 を 493℃に、熱交換部 20 を 502℃にして保持した。

- [0079] 次に、図 5 に示す蒸発釜に 23.9 kg の塩化亜鉛を入れ、700℃に加熱した窒素ガスを流した状態で、蒸発釜の温度を徐々に上げた。蒸発釜の温度が塩化亜鉛の沸点近くの 689℃に到達した後、さらに蒸発釜の加熱を強めて塩化亜鉛を気体として発生させ、発生した塩化亜鉛ガスと加熱窒素ガスとの混合ガスを導入部 3 から混合部 1 に導入した。除熱媒体として空気を除熱装置 23 に導入することにより熱交換部 20 における除熱を開始し、排気部 4 の内部圧力および排気部 4 と導入部 3 との差圧を確認しながら、吸引排気装置 B の負荷を調節して混合部 1 内に液循環を発生させた。凝縮液化試験開始時の混合部 1 の内部温度は 478℃、熱交換部 20 の内部温度は 502℃であった。

- [0080] 蒸発釜の加熱強度を変化させ、塩化亜鉛の蒸発量を 5 kg/h r から 13

・ 6 k g / h r の間で変化させ、温度計 T R 1 ~ T R 8 の温度の変化、導入部内圧、排気部内圧、その差圧を確認した。熱交換部 20 では、除熱媒体として空気を除熱装置 23 に流して除熱を行う状態を維持した。混合部 1 の内部温度は、5 k g / h r の塩化亜鉛の蒸発量では低下の傾向を示し、一方 13. 6 k g / h r の塩化亜鉛の蒸発量では上昇の傾向を示した。塩化亜鉛の蒸発量が 10. 6 k g / h r の時に、混合部 1 の内部温度の変化は少なくなり安定した。液抜き出し部 15 からは凝縮液化された塩化亜鉛融液が抜き出され、時間の経過に従いその重量が増加した。凝縮液化試験を開始してから 2 時間 20 分後に、蒸発釜中の塩化亜鉛残量が少なくなったため、塩化亜鉛の加熱強度を低下させて試験を終了した。塩化亜鉛の蒸発速度は塩化亜鉛の液レベルの変化から求めた。

[0081] この凝縮液化試験による塩化亜鉛の物質収支を表 3 に示す。試験前に装置内に導入した塩化亜鉛の総量と、試験後に回収された塩化亜鉛の総量とを比較すると、試験後に於いて塩化亜鉛の 97% が捕集された。塩化亜鉛の沸点を上回る高い温度で導入された塩化亜鉛ガスも確実に凝縮されて捕集されたことから、この凝縮液化装置を用いた塩化亜鉛の捕集方法が有効であることが示された。凝縮液化装置によって捕集されずに、トラップ部分で凝縮された塩化亜鉛の量は導入塩化亜鉛量の 2% 以下であった。この量は、蒸気圧から計算される、窒素ガスに同伴して捕集不可能となる量と一致することから、この凝縮液化装置を用いた塩化亜鉛の捕集は理論通りに物質収支を計算して、装置設計を行うことができることが解る。

[0082]

[表3]

表 3

		試験前	試験後
塩化亜鉛重量 [k g]	蒸発釜内	23.5	0.4
	凝縮液化装置内	35.2	31.2
	液抜き出し部15	6.0	0.0
	液抜き出し部24	0.0	30.2
	トラップ部	0.0	1.0
	計	64.7	62.8

[0083] (実施例2)

塩化亜鉛と亜鉛の混合状態における液化凝縮の挙動確認を目的として、実施例1と同様な装置（但し、塩化亜鉛の蒸発釜と同様な方式による亜鉛ガスの供給装置（図示せず）を付加）を用いて、以下の試験を行った。なお、四塩化珪素を亜鉛で還元して高純度シリコンを製造する工程からは、塩化亜鉛、亜鉛、四塩化珪素および不活性ガスの混合ガスが排気される。亜鉛ガスを過剰率20%の四塩化珪素と950℃で反応させた場合の反応率は約60%であり、排気ガスとして、副生した塩化亜鉛、未反応の亜鉛および四塩化珪素ならびに不活性ガスが排出される。この条件を模擬的に作るため、塩化亜鉛を平均6.4kg/hrの速度で、亜鉛を平均2.0kg/hrの速度で気化し、これらを950℃に加熱して導入する試験を行った。また、未反応の四塩化珪素の気体体積に相当する量の不活性ガスとして、窒素ガスを導入した。

[0084] 試験は以下の手順で行った。混合部1および熱交換部20に、塩化亜鉛の融液を内容量の約1/20量入れ、次に亜鉛の融液を加えて、塩化亜鉛の融液が混合部1のスロート部高さL1となるように入れ、混合部1は520℃に、熱交換部20は500℃に加熱して保持した。塩化亜鉛の密度は2.9g/cm³（25℃）、亜鉛は7.2g/cm³（25℃）、6.5g/cm³（450℃）であり、亜鉛の密度が塩化亜鉛の密度より2倍以上大きく、また融液は互いに交じり合わないことから、混合部1および熱交換部20の内部

では塩化亜鉛融液が上部に、亜鉛融液が下部に分離する。950℃に加熱した窒素ガスを導入部3から導入し、除熱媒体として空気を除熱装置23に導入して熱交換部20における除熱を始め、排気部4の内部圧力および排気部4と導入部3との差圧を確認しながら吸引排気装置Bの負荷を上げ、混合部1内に液循環を発生させた。除熱媒体の流量を調整して、混合部1の内部温度および熱交換部20の内部温度が安定するのを待った。液循環の開始直後に液抜き出し部15からは塩化亜鉛の流出が認められたが、時間の経過に従い塩化亜鉛の流出は止まり、また、液抜き出し部15および液抜き出し部24の何れからも亜鉛融液の流出は確認されなかった。混合部1の内部温度は520～540℃の範囲で、熱交換部20の内部温度は500～530℃の範囲でほぼ安定した。

[0085] 次に、塩化亜鉛と亜鉛がそれぞれ所定の蒸発速度となるように、塩化亜鉛を入れた蒸発釜および亜鉛を入れた蒸発釜の加熱強度を上げ、蒸発した塩化亜鉛および亜鉛を窒素ガスに混合し、混合ガスを950℃に加熱して導入部3から導入した。混合部1と熱交換部20の加熱を止め、除熱媒体の流量を上げて除熱量を増やし、温度の変化を観測しながら、塩化亜鉛および亜鉛の蒸発導入を3時間継続して行った。塩化亜鉛ガスと亜鉛ガスの導入を始めると、液抜き出し部15から流出が始まった。流出物は、微量の残分が含まれるが、水に良く溶解したことから塩化亜鉛を主成分とするものと判断された。液抜き出し部15からの流出は塩化亜鉛と亜鉛の導入を停止するまで継続して起こった。一方、液抜き出し部24からは暫く液の流出は認められなかったが、時間の経過に従って流出が始まった。液抜き出し部24からの初期流出物は水に良く溶解したことから塩化亜鉛を主成分とするものと判断された。時間の経過に従い流出物は金属光沢を持つ液体に変わり、これは亜鉛を主成分とするものと判断された。この結果は、塩化亜鉛と亜鉛を混合状態で凝縮した場合には、比重の重い亜鉛融液が混合部1と熱交換部20を循環する冷媒液体となることを示している。なお、試験で導入した塩化亜鉛と亜鉛の量は、塩化亜鉛20.5kg、亜鉛は6.5kgであった。試験中、混合

部 1 の温度は 5 1 0 ～ 5 7 0 °C の温度範囲で、熱交換部 2 0 の内部温度は 4 9 0 ～ 5 5 0 °C の温度範囲で、排気ガス温度は 5 2 0 ～ 5 7 0 °C の温度範囲で変化した。

- [0086] 塩化亜鉛と亜鉛を混合状態で凝縮液化した場合にも、塩化亜鉛と亜鉛を凝縮して捕集することができること、さらに混合部 1 内部で塩化亜鉛および亜鉛融液が分離し、亜鉛融液が混合部 1 と熱交換部 2 0 を循環する冷媒液体となり、混合部 1 に設けた液抜き出し部 1 5 から塩化亜鉛融液を抜き出し、熱交換部 2 0 に設けられた液抜き出し部 2 4 から亜鉛融液を抜き出すことができることが解る。

産業上の利用可能性

- [0087] 本発明により、四塩化珪素を亜鉛により還元する高純度シリコンの製造工程より副生する塩化亜鉛を効率的に回収する基本技術および方法が実現する。これにより、回収した塩化亜鉛を熔融塩電解して塩素と亜鉛を生成させ、生成した塩素を直接金属シリコンとの反応に用いるか、または塩化水素を経由して四塩化珪素を製造する原料に用い、電解亜鉛は四塩化珪素の還元剤として用いることにより、副生した塩化物の循環使用を実現することが可能となるため、低コストでの高純度シリコンの生産を可能とする。

符号の説明

- [0088] 1 : 混合部
2 : 冷媒液体
3 : 導入部
4 : 排気部
5 : 第一の堰
6 : 第二の堰
7 : 冷媒液体出口
8 : 冷媒液体戻り口
9 : 気泡や噴霧
10 : 上部すきま

- 1 1 : 上部すきま
- 1 2 : 下部すきま
- 1 3 : 下部すきま
- 1 5 : 液抜き出し部
- 1 6 : 液封された液抜き出し例
- 1 7 : 第三の堰
- 2 0 : 熱交換部
- 2 1 : 冷媒液体入口
- 2 2 : 冷媒液体出口
- 2 3 : 除熱装置
- 2 4 : 液抜き出し部
- 2 5 : 液抜き出し部
- 2 6 : 均圧接続や不活性ガスシール接続孔
- 2 7 : 冷媒液体配管
- 2 8 : 冷媒液体戻り配管
- A : 塩化亜鉛ガス排出源（四塩化珪素の亜鉛還元装置）
- B : 吸引排気装置
- L : 貯留高さの差
- L 1 : スロート部高さ
- L 2 : 第二の堰 6 上部高さ
- T R 1 ~ T R 1 0 : 温度計
- M 1 ~ M 3 : マノメーター

請求の範囲

- [請求項1] (A) 気体を導入する導入部と、
 (B) 第一の堰と第二の堰を有し、冷媒液体を貯留する傾斜した混合部と、
 (C) 前記混合部に接続された、冷媒液体の除熱を行う熱交換部と、
 (D) 吸引排気装置が接続された排気部と、
 (E) 前記混合部および前記熱交換部に設けられた、液体の抜き出しを行う液抜き出し部と
 を備えたことを特徴とする凝縮液化装置。
- [請求項2] 前記混合部が水平面から 10 度～35 度の範囲で傾斜していることを特徴とする請求項 1 に記載の凝縮液化装置。
- [請求項3] 前記混合部の排気部側に前記液抜き出し部が設けられたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の凝縮液化装置。
- [請求項4] 前記混合部の排気部側に設けられた液抜き出し部の手前に第三の堰を備えたことを特徴とする請求項 3 に記載の凝縮液化装置。
- [請求項5] 請求項 1～4 のいずれか一項に記載の凝縮液化装置を用いて、混合部および熱交換部の内部に冷媒液体を貯留する工程と、導入部から塩化亜鉛を含む気体を導入する工程と、導入された気体から塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して冷媒液体中に捕集する工程とを含むことを特徴とする凝縮液化方法。
- [請求項6] 吸引排気装置により生じる排気部の負圧を利用して、導入部より導入した塩化亜鉛を含む気体を混合部の冷媒液体中を移動させ、導入した気体と冷媒液体との間で直接気液接触による熱交換を行う工程と、塩化亜鉛を含む凝縮成分を液化して冷媒液体中に捕集した後、混合部から熱交換部に該冷媒液体を送り出し、該冷媒液体を熱交換部において除熱し、さらに除熱後の冷媒液体を混合部に返送して冷媒液体を循環させる工程と、混合部または熱交換部に設けられた液抜き出し部から冷媒液体の一部を抜き出す工程と、混合部より排出された気体を排

気部より排気する工程とを、さらに含むことを特徴とする請求項5に記載の凝縮液化方法。

[請求項7] 前記混合部に設けられた液抜き出し部が、抜き出された冷媒液体で封止されることを特徴とする請求項6に記載の凝縮液化方法。

[請求項8] 前記凝縮成分を捕集した冷媒液体が、比重の小さな冷媒液体からなる層と比重の大きな冷媒液体からなる層との二つの層を混合部に形成することを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載の凝縮液化方法。

[請求項9] 前記比重の大きな冷媒液体を、混合部から熱交換部に送り出して除熱した後、混合部に返送して循環することを特徴とする請求項8に記載の凝縮液化方法。

[請求項10] 混合部から熱交換部への冷媒液体の出口、および熱交換部から混合部への冷媒液体の戻り口を、前記比重の大きな冷媒液体からなる層の中に開口するように混合部に設けた凝縮液化装置を用いたことを特徴とする請求項8または9に記載の凝縮液化方法。

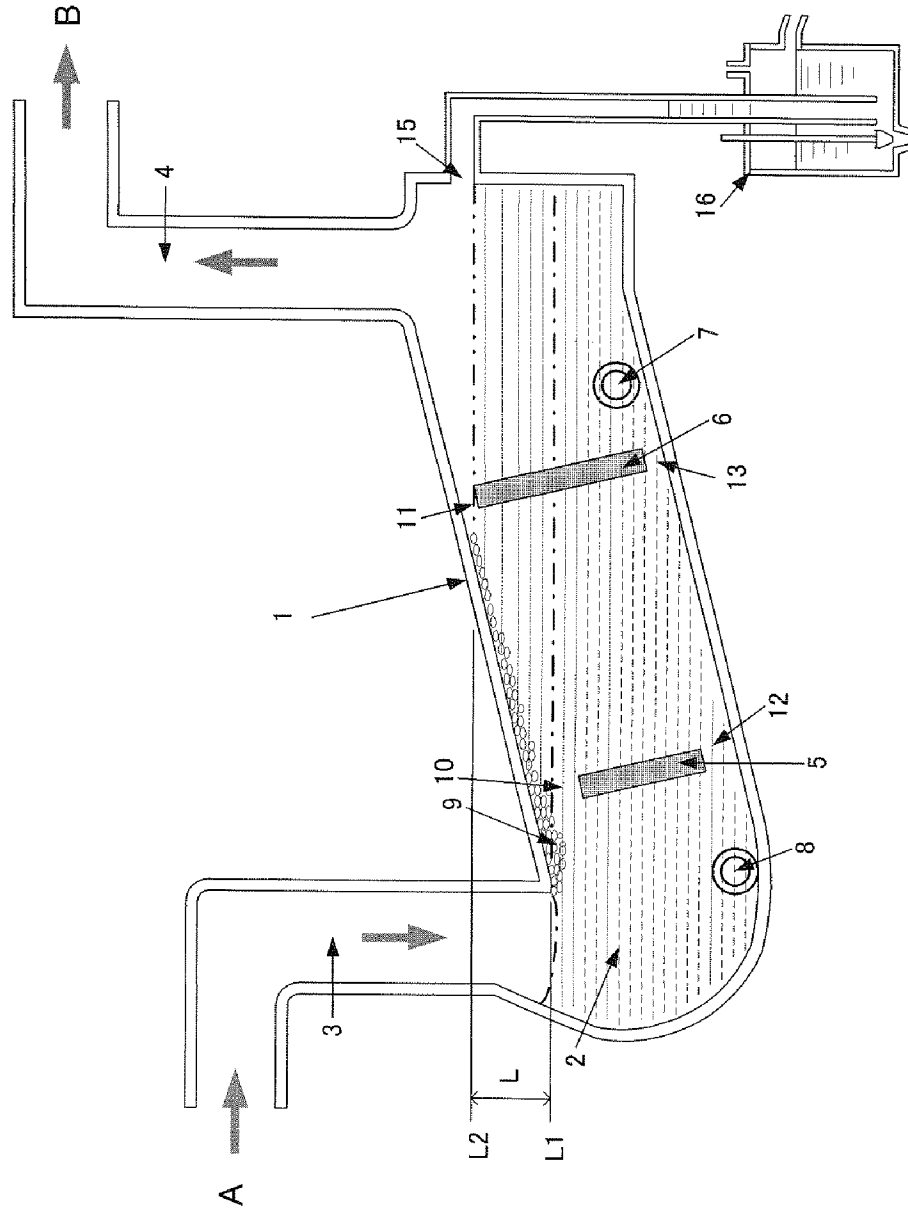
[請求項11] 前記塩化亜鉛を含む気体が、塩化亜鉛と、亜鉛および四塩化珪素からなる群から選ばれる1種以上の気体とを含む混合気体、または該混合気体にさらに不活性気体が含まれた混合気体であることを特徴とする請求項5～10のいずれか一項に記載の凝縮液化方法。

[請求項12] 前記冷媒液体が、塩化亜鉛融液、亜鉛融液または塩化亜鉛と亜鉛の双方を共存して含む融液であることを特徴とする請求項5～11のいずれかに記載の凝縮液化方法。

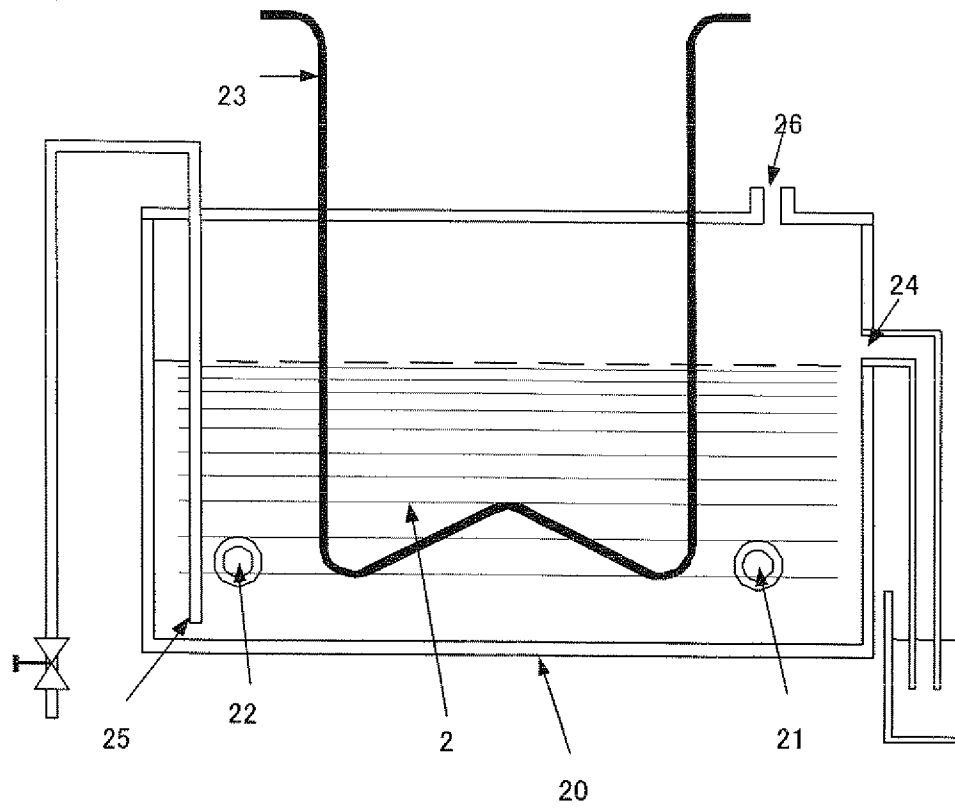
[請求項13] 前記混合部に設けられた液抜き出し部から抜き出される冷媒液体が、塩化亜鉛融液または塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液であり、かつ、前記熱交換部に設けられた液抜き出し部から抜き出される冷媒液体が、亜鉛融液または亜鉛融液に塩化亜鉛融液が混在した混合融液であることを特徴とする請求項6～12のいずれか一項に記載の凝縮液化方法。

- [請求項14] 前記塩化亜鉛を含む気体を800℃～1100℃の温度範囲で導入することを特徴とする請求項5～13のいずれか一項に記載の凝縮液化方法。
- [請求項15] 混合部と熱交換部とを循環する冷媒液体の循環量および熱交換部の除熱量を制御することにより、混合部に戻る冷媒液体の温度を420℃～650℃の範囲に保ち、かつ排気部から吸引排気装置へ排出する排気ガスの温度を700℃以下に保つことを特徴とする請求項6～14のいずれか一項に記載の凝縮液化方法。
- [請求項16] 前記混合部に設けられた液抜き出し部から抜き出される液体が、塩化亜鉛融液または塩化亜鉛融液に亜鉛融液が混在した混合融液に、さらにダスト状シリコンが混在した混合融液であることを特徴とする請求項6～15のいずれか一項に記載の凝縮液化方法。
- [請求項17] 前記冷媒液体が熱交換部で除熱される熱量が、凝縮成分の潜熱と導入した気体の冷却に要した熱量との和に相当する熱量であることを特徴とする請求項6～16のいずれか一項に記載の凝縮液化方法。

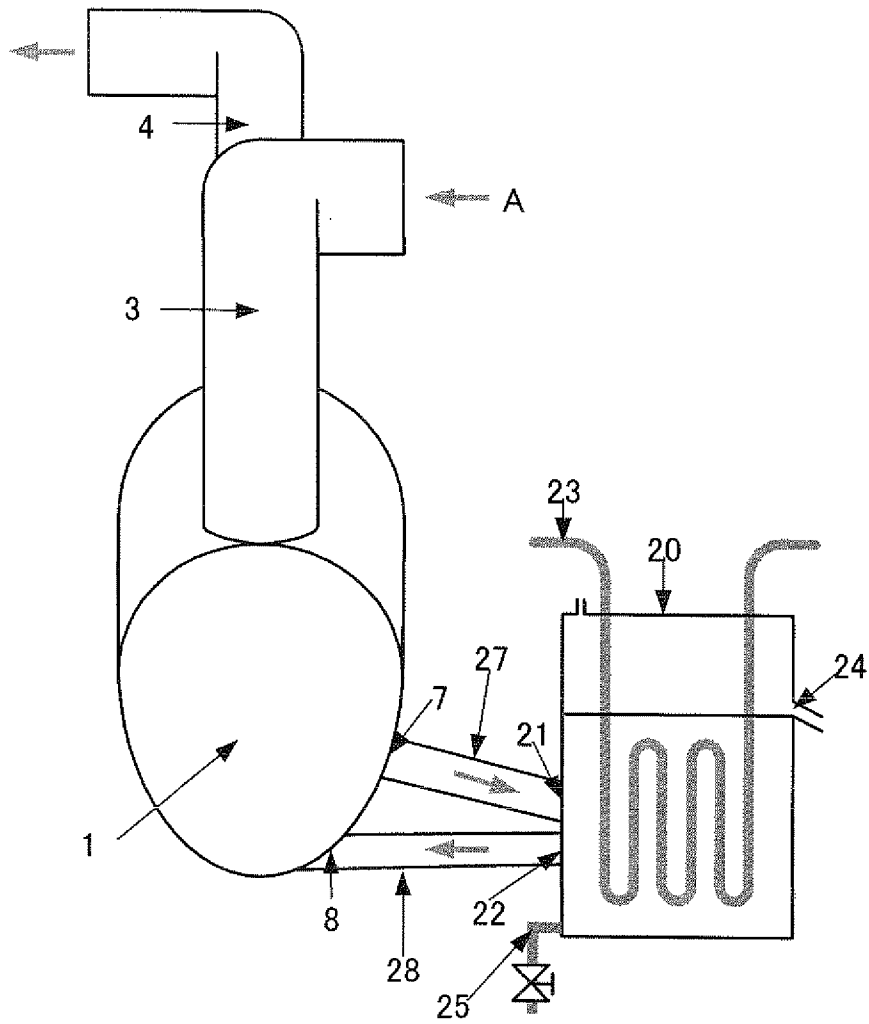
[図1]



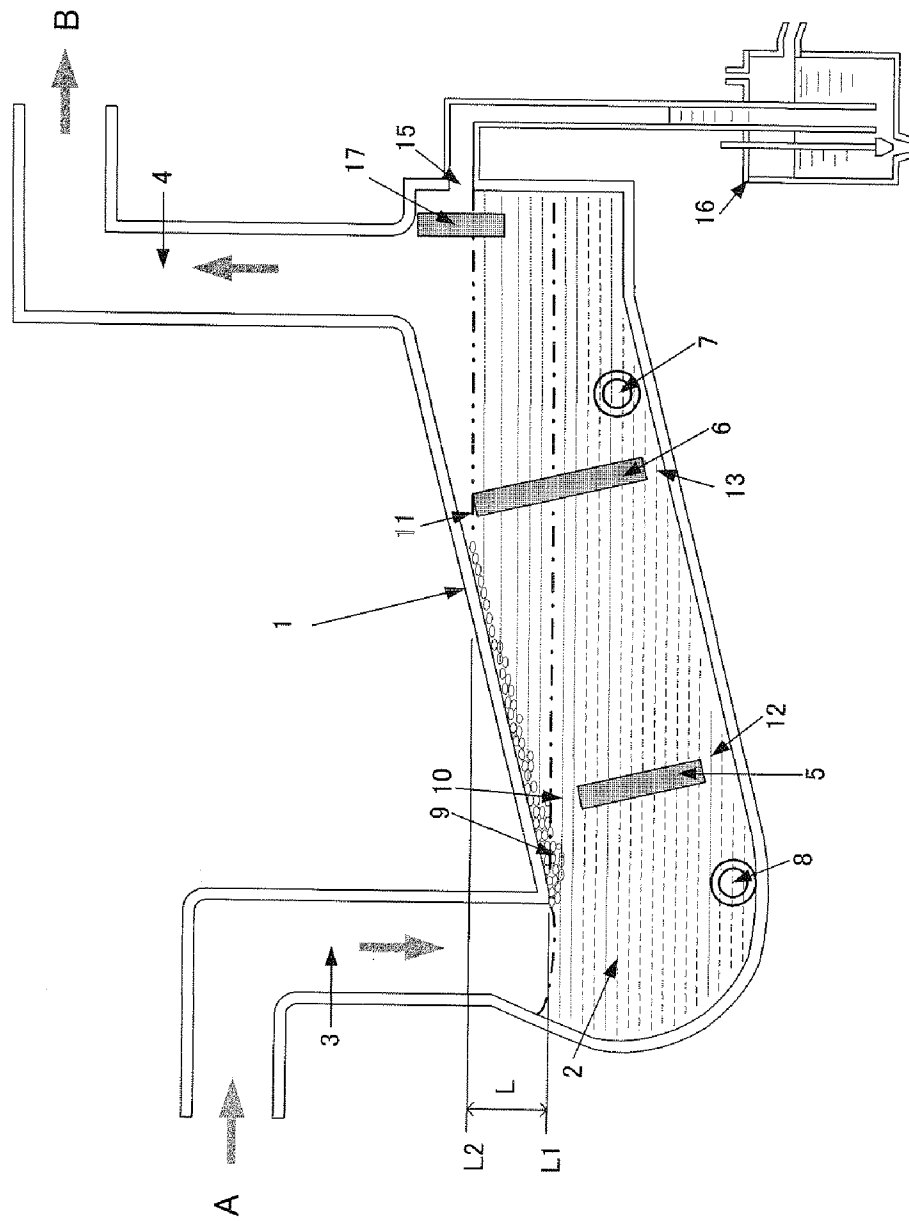
[図2]



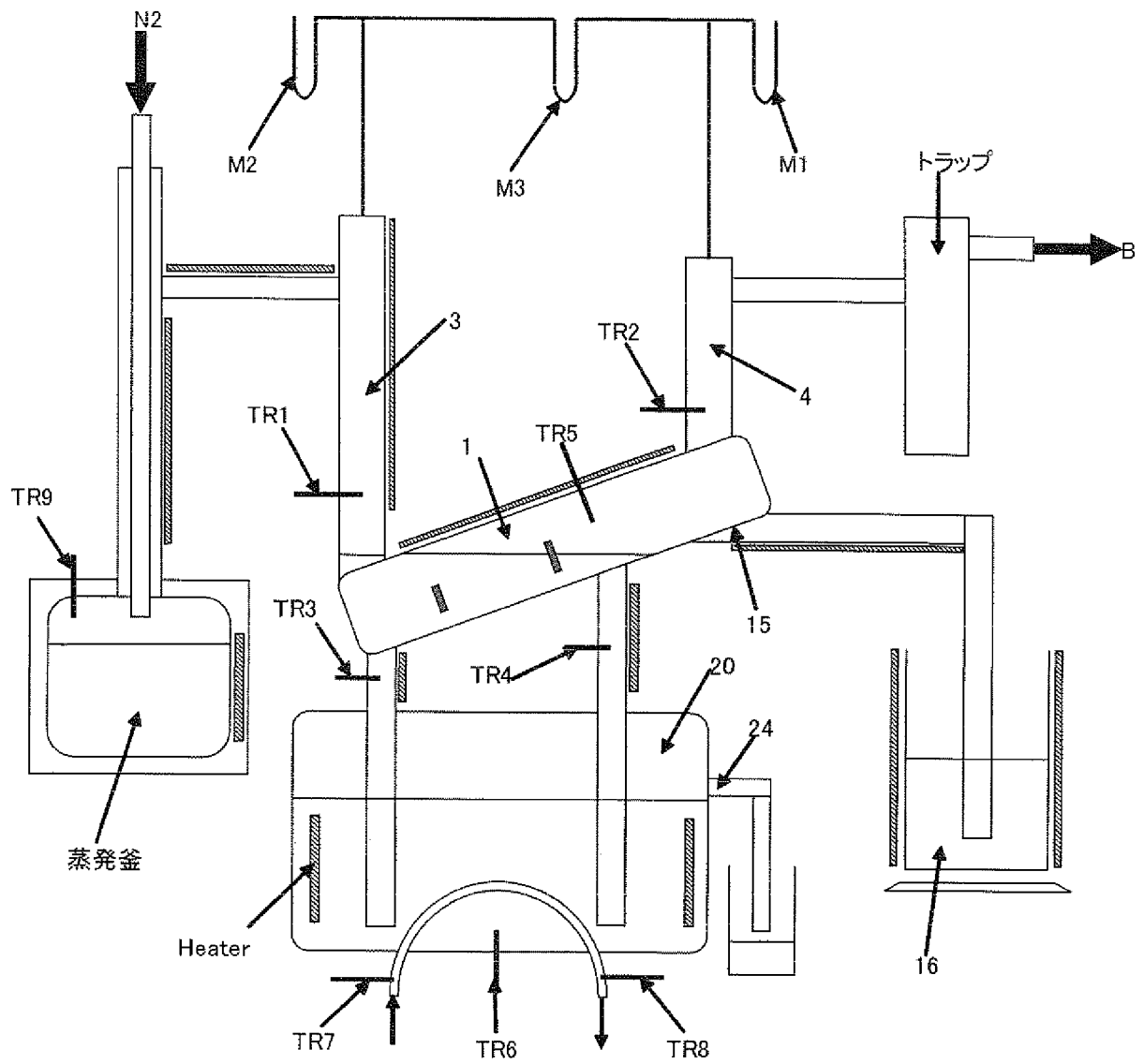
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D8/00(2006.01)i, C01G9/04(2006.01)i, C01B33/033(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D8/00, C01G9/04, C01B33/033

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 2766114 A (Herand K. Najarian), 09 October 1956 (09.10.1956), claims 1 to 7; column 1, lines 12 to 17; column 1, line 47 to column 7, line 57; fig. 1 to 5 & US 2766034 A & ES 207506 A1	1-3 5, 6, 11, 12, 14, 15, 17 4, 7-10, 13, 16
Y A	JP 2004-210594 A (Takayuki SHIMAMUNE), 29 July 2004 (29.07.2004), claim 1; paragraphs [0001], [0007], [0008], [0011], [0014], [0015]; fig. 1 & US 2006/0270199 A1 & US 2009/0202415 A1 & EP 1550636 A1 & WO 2004/035472 A1	5, 6, 11, 12, 14, 15, 17 7-10, 13, 16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 September, 2010 (21.09.10)Date of mailing of the international search report
05 October, 2010 (05.10.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2478594 A (Augustin L. J), 09 August 1949 (09.08.1949), claim 1; column 1, lines 1 to 19; column 1, line 33 to column 3, line 44; drawings (Family: none)	1-17
A	JP 2004-99421 A (Takayuki SHIMAMUNE), 02 April 2004 (02.04.2004), claims 1, 5, 8; paragraphs [0001], [0006], [0011]; fig. 1 & US 2006/0270199 A1 & US 2009/0202415 A1 & EP 1550636 A1 & WO 2004/035472 A1	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D8/00(2006.01)i, C01G9/04(2006.01)i, C01B33/033(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D8/00, C01G9/04, C01B33/033

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	US 2766114 A (Herand K. Najarian) 1956.10.09, 請求項 1 ~ 7、 第 1 欄第 1 2 ~ 1 7 行、第 1 欄第 4 7 行 ~ 第 7 欄第 5 7 行、図 1 ~ 図 5 & US 2766034 A & ES 207506 A1	1-3 5, 6, 11, 12, 14, 15, 17 4, 7-10, 13, 16
Y A	JP 2004-210594 A (島宗 孝之) 2004.07.29, 【請求項 1】、【0 0 0 1】、【0 0 0 7】、【0 0 0 8】、【0 0 1 1】、【0 0 1 4】、【0 0 1 5】、【図 1】 & US 2006/0270199 A1 & US 2009/0202415 A1 & EP 1550636 A1 & WO 2004/035472 A1	5, 6, 11, 12, 14, 15, 17 7-10, 13, 16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

増田 健司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

4 1 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2478594 A (Augustin L. J) 1949.08.09, 請求項 1、第 1 欄第 1 ～ 1 9 行、第 1 欄第 3 3 行～第 3 欄第 4 4 行、図面 (ファミリーな し)	1-17
A	JP 2004-99421 A (島宗 孝之) 2004.04.02, 【請求項 1】、【請求項 5】、【請求項 8】、【0 0 0 1】、【0 0 0 6】、【0 0 1 1】、【図 1】 & US 2006/0270199 A1 & US 2009/0202415 A1 & EP 1550636 A1 & WO 2004/035472 A1	1-17