

多晶硅生产中精馏节能减排与提高质量技术的应用

王佳祺 侯哈达 孔庆佳

内蒙古新特硅材料有限公司

【摘要】在信息产业和光电转换领域，多晶硅是理想的材料之一。它的应用和发展对我国电子信息产业和光伏产业的发展 and 进步具有重要意义。然而，目前我国多晶硅的生产技术相对落后，往往难以有效处理生产过程中的各种问题。而且在多晶硅生产过程中，废气和废水对环境的影响非常严重，也会造成资源的浪费。因此，应深入研究氯硅烷和多级精馏节能减排提质的技术措施，以更好地促进我国多晶硅产业的发展。

【关键词】多晶硅；精馏节能减排与提高质量；技术措施

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6261.2020.03.147

目前，多晶硅生产的核心技术仍掌握在国外企业手中。规模生产和副产品净收集一直是中国企业最大的问题。大多数企业缺乏化工背景，有的企业一开始就要搞万吨项目。大规模生产的技术难题难以攻克；而且多晶硅纯度很高，生产过程中有大量易燃易爆气体。

一、高纯多晶硅的生产工艺简介

1. 改良西门子法。西门子公司成功开发了利用H₂还原SiHCl₃、在硅芯发热体上沉积硅的工艺技术，这就是通常所说的西门子法。改良西门子法是目前生产多晶硅最为成熟、投资风险最小、最容易扩建的工艺，所生产的多晶硅占当今世界生产总量的70%~80%。改良西门子法生产多晶硅属高能耗的产业，其中电力成本约占总成本的70%左右。

2. 硅烷法。硅烷法与改良西门子法接近，只是中间产品不同，改良西门子法的中间产品是SiHCl₃，而硅烷法的中间产品是SiH₄，SiH₄是以SiCl₄氢化法、硅合金分解法、氢化物还原法、硅的直接氢化法等方法来制取，然后将制得的硅烷气提纯后在热分解炉中生产纯度较高的棒状多晶硅。通过对多晶硅目前两种主要的生产工艺进行了解后，我们可以知道，在其生产过程中，多级精馏技术及其设备是至关重要的；如改良西门子法中的SiHCl₃、SiCl₄提纯分离部分，硅烷法工艺中的SiHCl₃、SiH₂Cl₂分离提纯及氯化物的分离部分确定了最终产物超纯硅的产量及质量；同时，精馏技术及设备对整个多晶硅生产过程的节能减排起着决定作用。

二、多晶硅精馏节能技术原理

1. 节能减排的精馏技术的比较。在当前氯硅烷和多晶硅精馏节能减排技术当中，主要包含耦合精馏、热泵精馏、隔壁精馏、吸附精馏等精馏技术。通过对这些精馏技术的分析和比较可以发现，在这些节能减排的精馏技术当中，存在着一些共同点，都是通过采取相应的方式，来降低塔器操作的波动，从而使产品纯度的要求降低。同时，分别采取不同的技术手段，使分离过程中塔器需要的回流得以降低，这样，就能够有效的实现节能减排。

2. 多效精馏。在多效精馏当中，现将原料分为若干股进行进料，然后将其以此输入同等数量压力递增的精馏塔当中，这些精馏塔的操作温度也是依次递增的。高压塔塔顶的蒸汽向低压塔塔釜再沸器进行供热，同时将自身进行冷凝。通过这种方式，能够将低压塔再沸器的能耗、高压塔冷凝器的水耗等资源消耗有效降低。在这一过程中，只需要向压力最高的塔进行供热即可。

3. 提高分离效率，降低回流比例。在分离过程中，如果能够有效的提高分离效率，就能够实现回收率的提高、排放量的减少、产品质量的提高、能耗的降低等，从而使多晶硅生产企业会的更大的经济效益。对于这一点，可以根据 $Q=(R+1)D$ 的公式来进行解释。其中Q代表精馏塔的能耗，R代表精馏塔的回流比例，D代表精馏塔塔顶产品的流量。

三、光伏多晶硅生产的节能降耗的举措

1. 多对棒的大型还原炉节能技术的开发。还原炉越大，单炉的产量就会增大，能量利用效率就越高，采用大型还原炉能有效利用热量，降低热量损失。目前生产企业中不同的还原炉的实际电耗为：18对棒的还原炉其电耗约为70 kWh/kgSi、24对棒的还原炉其电耗约为60kWh/kgSi、48对棒的还原炉其电耗约45kWh/kgSi。近十年我国还原炉从起初进口的18对棒还原炉发展到今天的完全国产化的72对棒还原炉，取得巨大的进步。通过还原炉的大型化和国产化，提高了多晶硅还原炉的工作效率，降低了设备投资费用，大幅降低了能耗，部分还原炉能耗达到世界先进水平，为我国的光伏产业实现跨越式发展奠定了基础。我国还应该着力于新材料、新工艺、新技术，加大研发力度，生产出更高效更节能的还原炉，提高还原炉的单位产量，提高效率和质量，降低能耗。

2. 研发硅芯热启动技术。现阶段的硅芯热启动技术分为等离子预热启动和采用硅芯掺杂工艺两种。硅芯热启动技术普遍被用于节能减排降耗，在节能方面发挥了它独特的作用。等离子预热启动技术是通过降低击穿电压和温度来实现目标，这个技术现在被普遍应用；硅芯掺杂工艺制作硅芯时，加入B、P等元素来减少硅芯的导电率以达到降低硅芯炉温度和电压的效果，减少流程中电流等的消耗，来达到降耗的目的。

3. 对TCS提纯过程进行优化。TCS提纯主要是将多晶硅中的金属与非金属杂质等物质彻底清除，以及分离出混合氯硅烷中DCS和STC，得到高纯度的TCS。因此在精馏过程会消耗大量的蒸汽。目前国内精馏技术主要运用差压耦合精馏的方式节能。利用高压塔塔顶气作为低压塔塔底再沸器热源，在此过程中高压塔塔顶气冷凝，节省塔顶循环水消耗；低压塔塔底再沸器不需额外提供热源，节省蒸汽消耗，与传统精馏工艺相比，采用差压耦合精馏技术能够节能45%以上。国内少数企业在TCS提纯尝试采用新型分隔壁精馏塔技术提高分离效率，降低装置能耗。分隔壁精馏塔是在精馏塔内设置一到垂直隔板，精馏塔分为上段、下段、精馏进料段和中间采

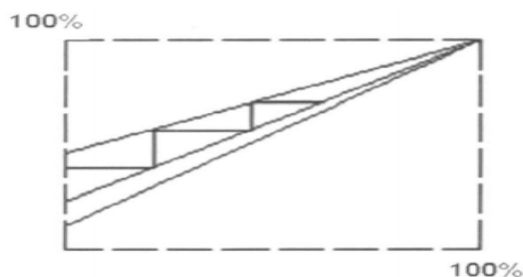


图1 理论塔板数较少时精馏产品纯度

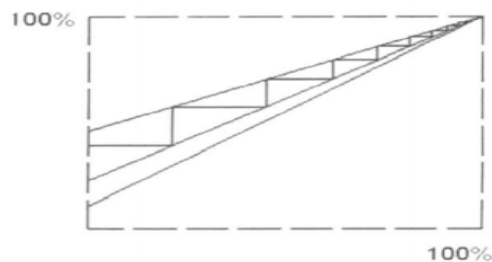


图2 理论塔板数较多时精馏产品纯度

出段。在分离三组分体系物料时，只需要一台精馏塔即可将三组分完全分离，与传统精馏技术相比，节省了一台精馏塔及其附属设备，可节省投资30%以上，同时能耗比传统精馏低50%以上。分隔壁精馏塔技术在TCS提纯方面具有广阔的前景。

4. 优化尾气干法回收工艺。尾气干法回收工艺是通过一系列冷却、加压、吸附技术对尾气中的气体进行分离并根据生产工序对工艺物料的需要进行重复使用。充分回收还原尾气中的氢气、氯化氢和氯硅烷。它是实现多晶硅闭环生产中重要的一环。充分回收利用尾气中的各种工艺气体，废气的利用率得到了提高，在降低回收能耗的同时提高各组的回收效率，达到多晶硅生产节能降耗的目标。尾气回收装置中工艺气体经过冷却-冷凝-加压-冷却-冷凝-吸收-解吸-吸附等过程达到各组分分离的目的，由于物料反复冷凝，此工序需要消耗大量的冷量，装置能耗较高。因此合理设计本装置的换热网络不断能够减少冷量的消耗，还可以回收热量，减少蒸汽用量，对装置的节能具有明显效果。

5. 冷氢化节能。冷氢化装置是多晶硅生产的核心装置之一。相对于传统TCS合成工艺而言，冷氢化技术在蒸汽的消耗量及电能的使用量方面都有大幅下降。近年冷氢化装置单套生产规模由6万吨/年逐步扩大至11万吨/年、15万吨/年、20万吨/年甚至25万吨/年，随着装置规模的不断扩大，装置生产效率明显提高，物料单耗大幅下降，能耗显著降低。另外，通过工艺优化，采用中压蒸汽替代导热油汽化STC以及加强反应物料热量回收等节能措施，使冷氢化装置的电耗进一步降低，近年通过系列工艺优化后冷氢化装置单位产品电耗比原工艺下降了大约32%。

6. 建立光伏多晶硅循环经济园。多晶硅是光伏和半导体产业的重要组成部分，是太阳能领域的一种重要原材料。建立光伏多晶硅循环经济园，充分利用好经济园周边的自然及人力优势，在经济园周边地区招募员工，降低了人力投入；充分使用经济园周边的矿产资源，如煤气等；就近使用经济园周边的水、电等，提高生产效率，减少电能、水的损耗，节约能源；建立完备的信息管理系统，将原材料、生产工艺、产品、销售进行一体化处理，从总体上提高效率，达到节能降耗的效果。

四、高效分离技术提高产品质量

太阳能电池的转化率是一个非常重要指标，在很大程度上依赖于多晶硅硅片的纯度，产品纯度越高太阳能转化率越高；那么，怎样提高多晶硅质量、降低杂质含量呢？上面

的曲线是物料平衡线，中间的两条直线是精馏塔的操作线，SiHCl₃与杂质分离时，其组成是按照在平衡线和操作线之间做三角形梯级来变化的，梯级数越多，表明分离的越彻底，越容易得到纯度更高的SiHCl₃；而梯级数就是精馏理论塔板数。理论塔板数的概念是指，物料从进入塔板到离开塔板，实现了分离和组分变化，组分变化达到理想的最大分离程度时，就说明它得到了一个理论板数的分离。但是实际精馏过程中，由于有雾沫夹带、漏液、液泛等现象发生，气相（或液相）进入塔板分离后很快就离开塔板，很难达到一个理论级的分离，那么距离理论分离的差距，我们称之为精馏塔板的分离效率，其定义式为：

分离效率=（实际达到的分离程度）/（理论上达到的最大分离程度）

可见，分离效率是精馏研究的主要内容，分离效率越高，产品的分离就越彻底，分离效率与塔板数的关系为：

理论板数=实际板数×分离效率。

这里的理论板数即为精馏原理的三角形梯级数，为了更好的说明问题，我们举2种情况为例。例1是一个精馏塔，具有100层实际塔板，但是分离效率仅有10%；例2是一个精馏塔，具有50层塔板，分离效率为80%；则例1的理论板数为：100×10%=10块理论板；而例2的理论板数为，50×80%=40块理论板。

图1给出了例1理论板数较少时的精馏纯度情况，

可以看出，此时SiHCl₃距顶点还有一定距离，纯度较低。图2给出了例2的情况，由于在这种情况下可以得到更多的理论板数，三角形梯级较多，可以使SiHCl₃更加接近于顶点，因而可以使SiHCl₃中的杂质脱出更加彻底，纯度更加接近于100%。通过两种情况的对比，我们可以得出结论，由于分离效率是精馏分离的最核心技术之一，所以，例2虽然实际板数少，塔体没有那么高，但是由于其分离效率高、理论板数多，它就可以得到纯度更高的SiHCl₃。

总之，致力于多晶硅生产过程中多级精馏技术及设备的研究与开发，将已经应用成功的化工精馏技术移植到多晶硅生产中来，对我国多晶硅生产降低能耗、提高质量、进一步提高我国多晶硅生产的核心竞争力具有重要的意义。

参考文献

- [1] 李群生. 多晶硅生产中精馏节能减排与提高质量技术的应用[J]. 精细与专用化学品, 2009, 17(2): 25-30.
- [2] 薛涛. 多晶硅生产精馏系统中的节能降耗措施[J]. 中国化工贸易, 2015(28): 100-100.