

多晶硅生产的节能降耗

四季春, 梁利锴

(山西潞安高纯硅业科技有限责任公司, 山西 长治 046108)

摘要: 多晶硅是光伏和半导体产业的重要原材料,介绍了我国多晶硅生产工艺及生产特点,从技术和管理的角度,论述了多晶硅生产节能降耗的必要性、途径和方法,探索集约型的多晶硅生产之路。

关键词: 多晶硅; 节能降耗; 太阳能; 循环经济

中图分类号: TQ-9; TB321

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)09-0005-03

Energy saving and cost reducing in polycrystalline silicon production

SI Ji-chun, LIANG Li-kai

(Shanxi Lu'an High Purity Silicon Technology Co., Ltd., Changzhi 046108, China)

Abstract: Polysilicon is an important material for PV industrial chain. In recent years, with the rapid growth of PV industry, the demand for polysilicon is getting larger and larger. The rapid increase in new and expanding polysilicon projects has caused the oversupply, the falling of price and the surplus production capacity. Especially, the technologies of polysilicon are controlled by several developed countries. In China, the technologies are still not advanced with high energy consumption and pollution. In the coming future, the competition of polysilicon will be focused on capacity, quality and cost. Due to above reasons, the necessity, ways and methods of energy saving and cost reducing in the polysilicon production are discussed from technology to management. An intensive production process for polysilicon industry is explored.

Key words: polysilicon; energy saving and cost reducing; solar energy; recycling economy

近年来,在国内及国际市场带动下,太阳能电池每年以40%~50%高速增长,2020年世界的太阳能电池发电能力将达到20GW,到2030年会突破77GW,将成为新能源的一个重要部分。而多晶硅太阳能电池占太阳能电池产品的90%以上,而且在今后相当长的一段时期也依然是太阳能电池的主流材料。

虽然国内引进了许多国外技术及工艺包,但总体技术还是比较落后,先进的生产技术仍旧掌握在德国、美国和日本等少数发达国家手中,无论从产品质量、成本等方面都有很大的差距。因此,开发节能降耗新技术与探索节能降耗新途径,实现低能耗、低成本、高质量的多晶硅清洁生产工艺迫在眉睫、势在必行。做好多晶硅生产的节能减排工作,不仅可以降低生产成本,提高竞争力,还可以减少环境污染,实现企业和社会效益双赢。

1 我国多晶硅生产工艺及特点

我国高纯度多晶硅生产主要采用改良西门子技术,其主要工艺过程如下:

(1) 三氯氢硅(TCS)合成。HCl和粗硅粉在300℃、0.3MPa下反应生成三氯氢硅。

(2) 精馏。生成的三氯氢硅经过多级精馏提纯

到6个9以上,去除B、P、C及金属杂质。

(3) 还原。提纯后的TCS和高纯度的氢气在1150℃、0.6MPa下,在导电的硅芯上沉积生成高纯的多晶硅产品,硅芯上的电压最高可达50kV,电流最大可达5000A。

(4) 氢化。TCS合成和还原副产生成的四氯化硅在1250℃、0.6MPa下被高纯氢气还原生成TCS,其反应温度主要靠氢化炉中的导电石墨电极来加热。

(5) 尾气回收。还原氢化尾气中的氯硅烷、氢气、氯化氢通过尾气回收分离后循环使用。

该工艺采用闭环生产并成为多晶硅生产技术的的核心,其能耗主要包括精馏工艺蒸汽及还原氢化工艺的能耗,其中能耗占总能耗的40%左右。

现在我国多晶硅的发展有以下特点:

(1) 光伏产业、高纯度多晶硅是发展方向。当前国家在可再生能源、绿色环保等方面给予了有利的政策和发展导向。尤其是温室气体对全球气候的影响越来越大,发展可再生绿色能源势在必行。

(2) 近几年由于上马的多晶硅项目较多,加上金融危机影响,导致世界多晶硅产能过剩、竞争加剧,国内多晶硅产业可能将重新洗牌。

(3) 虽然国内引进了很多国外技术及工艺包,

但总体技术比较落后,无论从产品质量、成本等方面都有很大的差距。

(4) 一直以来,我国的光伏产业发展受到原料和用户的双重制约,90% 以上高纯度多晶硅依赖进口,90% 以上的太阳能产品用于出口。这种情况大大制约了我国光伏产业的发展,也大大削弱了我国多晶硅产业抵御市场风险的能力。

2 多晶硅生产节能降耗技术的应用与途径

现代化工过程对节能工作非常重视,国内外投入大量人力、物力进行节能技术的开发,节能新技术、新工艺、新措施、新方法不断问世。

2.1 优化还原工艺,降低还原电耗

2.1.1 开发多对棒的大型还原炉节能技术

传统的还原炉从 9 对棒、12 对棒、18 对棒,发展到最近的 24 对棒。四川新光硅业科技有限责任公司新近开发了 36 对棒的大型节能还原炉,日本三菱公司开发出 48 对棒的还原炉技术。多对棒还原炉的开发,可以提高多晶硅产品的单炉产量,增加效率,大大降低能耗。

2.1.2 改进硅芯热启动技术

(1) 等离子预热启动硅芯技术。通过等离子体的加热,降低硅芯炉的击穿电压和温度,可以一定程度上节能降耗。如四川新光硅业科技有限责任公司和中国南玻集团有限公司已经在实践中应用该技术,达到了满意的效果。

(2) 采用硅芯掺杂工艺。通过在硅芯上掺杂 B、P 等元素,减少电导率,降低硅芯的启动电压和温度,可达到节能降耗的目的。四川永祥多晶硅公司^[1]在 18 对还原炉内实现了该技术,通过在内层 3 对棒采用掺杂硅芯,既提高了多晶硅产量,也降低了启动电压和还原启动温度。

2.1.3 优化电控系统

多晶硅生产电能消耗巨大,通过优化电控系统可以减少电能的浪费,可以从 2 个方面入手,一是根据工艺条件优化电压和电流的调节,即通过反应炉的反应温度和压力及时调节电流和电压,使电流和电压达到最佳的匹配;二是减少电磁和其他有害辐射对产品的危害,如通过特殊设计的电控系统,减少还原炉内的电磁辐射,不仅可以降低倒炉的次数,还有利于降低还原电压。

2.2 优化 TCS 提纯过程

TCS 的提纯过程主要是去除 B、P、C、金属杂质和其他非金属杂质,目前应用最多的是精馏技术,精

馏塔的理论板数高,能耗大。因此采用先进的提纯技术和精馏技术能大大降低能耗。

2.2.1 反应精馏技术

反应精馏提纯 TCS 的技术已经在国外有了长足的发展,如湿氮除硼技术,是在精馏的过程中鼓入挟有一定含量水分的氮气和氢气,少量的水分与氯硅烷反应生成二氧化硅和复杂的聚合物(Si—OH 键),该聚合物对硼及磷有吸附作用,并作为重组分进入塔底排出达到纯化的目的^[2]。

法国 BODY 公司研究表明^[3],三苯基氯甲烷对 B 有很好的去除作用,而对磷的去除效果很差,通过加入 SnCl₄ 或 TiCl₄,把 3 价的磷氧化成 5 价的磷,再通过简单的精馏方式去除,达到了很好的效果。

另外,国外研究表明^[4],具有高电荷和共价键的物质,如 N 键、S 键、OH 键(6-methyl-2-thiouracilN(phenyl)N-CH₃-SH, N-methyl-2-thioimidazoline, H-N(phenyl)N-CH₃-S, 吩噻嗪, HN-(phenyl-phenyl)S) 等均具有吸附硼、磷化合物的作用。

另一种除硼工艺是首先在精馏塔中采用低沸点精馏技术,保持三氯氢硅不沸腾,因此不会带有杂质,而低沸点的杂质硼去除,剩余的三氯氢硅通过一个装填有金属氧化物的填料层,吸附高沸点的硼化合物,并不时往填料层补充一定量的水,经过填料层处理三氯氢硅再进行普通的精馏^[5]。

通过以上各种技术能首先去除大部分的硼、磷及金属杂质,能大大减少后续精馏的塔数和理论板数,达到节能降耗的目的。

2.2.2 高效节能精馏技术的应用

多效精馏是将精馏塔分成能位不同的多塔,能位较高的塔顶蒸汽向能位较低的再沸器供热,同时它自己也被冷凝。这样,在多效精馏塔中,只是第 1 个塔釜需要加入热量,最后一个塔的塔顶蒸汽用冷却介质进行冷凝,而其余各塔则不再需要由外界进行供热和冷却,所以具有非常明显的节能效果。从理论上讲,与单塔相比,由双塔组成的双效精馏的节能效果为 50%,而三效精馏塔的节能效果为 67%,四塔精馏的节能效果为 75%,N 塔精馏的节能效果为 $\eta = (N - 1) / N \times 100\%$ ^[6]。

对于多晶硅生产精馏工艺来说,为了达到提纯效果,根据合理的能量和温差匹配,实现多效精馏,达到大幅度节能减排的目的。

另外,还有内部热集成塔、低温热泵精馏技术、热耦技术等的应用都能大大减少精馏的能耗^[7]。

2.2.3 优化精馏系统,实现节能降耗

将多晶硅生产各股物料进行全面的物料平衡和能量平衡,考察其能耗的合理性,采用热集成技术,将流程优化,最大限度地节能降耗。如采用合理的导向浮阀塔和高性能填料代替效率较低的筛板塔;采用先进的动态和静态模拟软件进行精馏过程的优化设计,降低回流比和理论板数,达到节能的目的^[8]。

2.3 优化尾气干法回收工艺

尾气干法回收工艺及通过冷凝、压缩、吸附等技术,把还原氢化尾气中大量的氢气、TCS、四氯化硅(STC)及HCl分离开来,返回各工艺段循环使用。因此,优化尾气干法回收工艺,提高各组分的回收率,降低回收能耗,也是实现节能降耗的关键。

2.4 提高四氯化硅的利用率

多晶硅沉积反应中大部分的三氯氢硅不是转化为硅,而是转化为四氯化硅。因此,提高四氯化硅的利用率对多晶硅节能降耗有举足轻重的作用。

2.4.1 优化氢化技术,提高STC-TCS的转化率^[9]

通过尾气回收工艺回收分离的STC经转化生成TCS再返回利用,即所谓的氢化。目前,世界上普遍采用的氢化技术有2种,冷氢化技术和热氢化技术。

(1)热氢化技术。

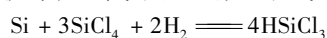
热氢化技术是国内大多数企业采用的氢化方式,反应式为:



反应温度一般为1200℃左右,该反应能耗高,转化率低(只有16%左右),但有研究表明,通过改变反应条件,能大大提高转化效率。例如采用高压等离子(high pressure plasma,简称为HPP)技术,研究表明,在HPP反应器的出口测量到反应产物含有50.1%的SiCl₄、41.3%的SiHCl₃和8.6%的SiH₂Cl₂,49.9%的转化率是非常高。另有研究表明,如果能在10s内把反应尾气温度降低到室温,转化率能提高到80%左右^[10]。

(2)冷氢化技术。

冷氢化技术是当今国际研究的重点,反应式为:



该反应温度低,400~600℃,但压力高达2.5~3.0MPa,采用流化床反应炉,转化率一般在35%以上,具有非常好的应用前景,有一些企业已经利用该技术投入运行,但还不成熟,不完善。

2.4.2 提高副产SiCl₄的加工水平

除了四氯化硅转化为三氯氢硅循环利用外,亦

可以通过其他途径消耗和转化四氯化硅,四氯化硅可以用来制作光纤、气相白炭黑、硅酸乙酯、有机硅产品、人造石英等材料^[11]。如德国瓦克(Wacker)公司就实现了多晶硅的全封闭循环生产,硅材料生产年销售额在30亿欧元以上,其中有10亿欧元就是对多晶硅副产物进行深加工的有机硅产品所得。

2.5 废物及废热利用

(1)多晶硅生产过程中产生大量的废气和废液,国内传统的工艺是通过碱液淋洗,这将产生大量的高盐分废水,这些废水不仅对环境有污染,还造成大量的资源浪费,如果通过新工艺,变废为宝,就可以节约成本,降低能耗。目前,国内一些厂家通过废气焚烧的方式,不仅可以回收SiO₂和浓盐酸,而且产生的热量还可以用作结晶蒸发,使废水回用,既实现了废水的零排放,又可以回收NaCl、CaCl₂等盐类作副产品出售,不仅节约了成本,还保护了环境。

(2)还原和氢化工艺产生大量的热,这部分热主要通过循环水带走,循环水的温度和压力都很高,传统工艺把这部分热量通过空冷和冷却水循环带走。国内一些厂家通过工艺改造,将这部分热水用于溴化锂锅炉制冷,达到了很好的效果。

2.6 建立光伏产业循环经济园区,实现整体的节能降耗

建立光伏产业循环经济园区,充分利用当地水、电、焦炉煤气和矿产资源等地域优势,例如利用邻近电厂供蒸汽,利用周边的焦炉煤气、煤层气作燃料制蒸汽等;以工业硅、高纯度多晶硅、太阳能电池为主产业链,并相应发展辅助产业,如与氯碱厂等化工厂结合,有利于原辅材料的综合利用和降低能耗,可以实现从原料、生产、产品的综合化、废物处理的一体化、管理的信息化,从整体上达到节能降耗、保护环境的目标。

2.7 加强设备及技术管理

加强设备及技术管理,控制跑、冒、滴、漏的现象;调整、优化管理,使系统实际产量达到产能的90%以上。

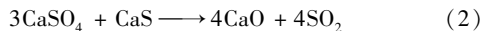
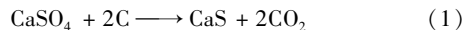
3 结语

光伏产业发展的有利政策导向,必然推动多晶硅产业的迅猛发展,在竞争日益激烈的国际大舞台中,谁具有技术优势,管理优势,产品和成本优势,才能在一轮一轮的冲击中站稳脚跟,才能提高企业在未来的生存力。节能降耗是实现以上目标的必由之路,

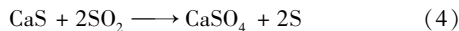
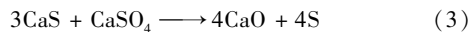
(下转第9页)

CaSO₄ 的副反应。该固-固反应机理反应式如下:

主反应

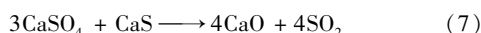
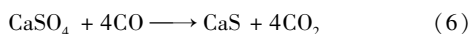


副反应



南非比勒托利亚大学(University of Pretoria)学者 van der Merwe 等^[1]用热重分析法在氮气气氛下研究了该固-固反应机理,结果表明焦炭还原 CaSO₄ 生成 CaO 的中间产物是 CaS,并且对反应(1)加热速率越快,生成 CaS 越多。Strydom 等^[2]用热重分析法分别研究了石膏、二水石膏和磷石膏生成 CaS 的反应,结果表明反应气氛对反应的影响至关重要。在氧化性气氛中低温下 C 与 O₂ 反应生成气体使得固-固反应体系中 C 损失,而 700℃ 以上时 CaS 与 O₂ 反应会生成 CaSO₄,所以反应应在非氧化性气氛中进行。通过控制反应气氛和加热速率, C 与 CaSO₄ 的混合物在加热到 1 200℃ 后的固体中只含有 CaO 和 CaSO₄。

而气-固反应机理则认为,在高温下并非是焦炭直接与 CaSO₄ 反应,而是 CO 与 CaSO₄ 通过气-固反应生成 CaS,中间产物 CaS 再与多余的 CaSO₄ 发生固-固反应生成 CaO 和 SO₂。该气-固反应机理反应式如下:



对于该气-固反应中核心反应(6)的反应机理,学者们提出了不同的观点。Wheelock 等^[3]认为随

着 CO 浓度增加,磷石膏初始分解速率和最大分解速率都呈线性增长,但当 CO 体积分数高于 5% 时,两者关系逐渐偏离线性。提高还原性气体浓度,对加快磷石膏的分解反应速率有利,但也会使产物中 CaS 的含量大幅度上升。在此基础上 Robbins 提出 CO 与 CaSO₄ 会反应生成一种不稳定的中间产物 CaO·SO₂·CO₂,该产物随气体的脱附产生 CO₂ 和 SO₂ 并生成 CaO。但学者 Pechkovsin 和 Ketov^[4]则认为:反应的中间产物应是 CaSO₃。Jae Senug Oh 和 Wheelock^[5]认为 CaSO₄ 分解的中间产物是 CaO,而不是 CaS,并且指出由于受内部扩散影响,该气-固反应的初始阶段与最后阶段的控制步骤不同。肖海平等^[6]的研究结果表明:随着 CO 浓度的提高, CaSO₄ 分解的反应温度将会提前,反应速率也会加快;在 CO 体积分数为 0.5% 时, CaSO₄ 分解以生成 CaO 为主,产物中 CaS 的质量分数为 28.85%;而在 CO 体积分数为 4% 时,反应初期 CaSO₄ 分解以生成 CaO 为主,后期以生成 CaS 为主,固体产物中 CaS 质量分数为 57.04%。肖国先等^[7]的研究结果表明,随着反应温度升高,CO 还原磷石膏生料的分解率和脱硫率都显著提高,并且温度越高,分解反应速率和脱硫速率越快,越有利于生成 CaO 的主反应,对生成 CaS 的副反应有抑制作用。

对 2 种反应机理中共有的核心反应固-固反应(2)的研究,众多学者也提出了不同的观点。Chen 等^[8]和 Kikuchi 等^[9]认为在反应过程中 CaSO₄ 分解放出了 SO₃,随后放出的 SO₃ 与 CaS 反应生成 CaO 和 SO₂。Lou 等^[10]认为 SO₂ 和 O₂ 是 CaSO₄ 分解的唯一气相产物,根本不会有 SO₃ 放出。Kamphuis 等^[11]

(上接第 7 页)

是提高经济效益、降低生产成本的有效途径,更是实现绿色环保的正确导向。通过节能降耗技术和管理的实施,中国的多晶硅产业必将逐步走向良性发展的轨道。

参考文献

- [1] 四川永祥多晶硅公司. 适用于低压常规电源加热启动的多晶硅氢还原炉;中国,201105993Y[P]. 2007.
- [2] GHETTI, Gianfranco. Process and plant for the purification of trichlorosilane and silicon tetrachloride; WO,054325[P]. 2006.
- [3] French Body Corporation. A process of the purification of liquid halosilanes or halogermanes; GB,975000[P]. 1964.
- [4] Kotsch H J, Vahlensieck H J. Method of purifying chlorosilanes; US,1241108[P]. 1969.
- [5] Herbert J. Moltzan, De Winn Fyffe, etc. Method for the purification of trichlorosilane. US,3516803[P]. 1966.
- [6] 李群生,叶泳恒. 多效精馏的原理及应用[J]. 化工进展,1992, 11:40-43.
- [7] 高维平,杨莹,等. 化工精馏高效节能技术开发及应用[J]. 吉林化工学院学报,2008,3(25):1-4.
- [8] 陈文,徐昱,等. 三氯氢硅精馏新过程的研究及其节能降耗的应用[J]. 化工进展,2009,28:297-300.
- [9] Gusev A V, Komev R A, Sukhanov A Y. Preparation of trichlorosilane by plasma hydrogenation of silicon tetrachloride[J]. Inorganic Materials,2006(42):1123-1126.
- [10] Gilbert Geisberger, Frank Baumann, Andreas Daniels. Continuous hydrosilylation process; US,7145028B2[P]. 2006.
- [11] 陈涵斌,李育亮,印永祥. 四氯化硅转化技术的现状与发展趋势[J]. 氯碱化工,2009,4(45):26-30. ■