

# 多晶硅生产 $\text{SiHCl}_3$ 精馏工艺改造

胡小冬<sup>1\*</sup>, 贾曦<sup>1</sup>, 张东<sup>1</sup>, 黎展荣<sup>2</sup>, 蒲晓东<sup>2</sup>

(1. 乐山职业技术学院, 四川 乐山 614000; 2. 四川新光硅业科技有限公司, 四川 乐山 614000)

**摘要:**针对多晶硅生产中  $\text{SiHCl}_3$  精馏工艺存在的问题, 对其进行改造。改造后, 工艺流程简化, 设备配套使用量大幅度减少; 生产系统的安全性和稳定性有所改善, 月均产量增加约 11.1%; 副产物  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  得到有效利用, 尾气的排放量得到控制, 月均减少 NaOH 和 CaO 使用量约 0.8 t; 精馏塔塔顶、塔釜可分别节能约 25%、28.7%; 精制  $\text{SiHCl}_3$  产品和多晶硅产品的总合格率分别提高 5.3% 和 5.9%。

**关键词:**  $\text{SiHCl}_3$ ; 多晶硅; 精馏; 改造

**中图分类号:** TQ127.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)08-0174-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.042

## Reformation of the distillation process of $\text{SiHCl}_3$ for polycrystalline production

HU Xiao-dong<sup>1\*</sup>, JIA Xi<sup>1</sup>, ZHANG Dong<sup>1</sup>, LI Zhan-rong<sup>2</sup>, PU Xiao-dong<sup>2</sup>

(1. Leshan Vocational & Technical College, Leshan 614000, China;

2. Sichuan Xingguang Silicon-tech Co., Ltd., Leshan 614000, China)

**Abstract:** To solve the problem existing in the distillation process of  $\text{SiHCl}_3$  for polysilicon production, the original process is reformed. Compared with the original process, the new process flow is simplified and the quantity of accompanying equipment is greatly reduced. The safety and stability of the system are improved and the monthly average yield is increased by 11.1%. The effective utilization of  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  byproduct and good control of the tail gas emission are also achieved. The monthly average use of NaOH and CaO is reduced by 0.8 t. The refrigeration duty of condenser of distillation tower is saved by 25%, and heat duty of reboiler is saved by 28.7%. Furthermore, the qualified rates of refined  $\text{SiHCl}_3$  and polysilicon products are increased by 5.3% and 5.9%, respectively.

**Key words:**  $\text{SiHCl}_3$ ; polysilicon; distillation; reformation

随着太阳能光伏产业和电子信息技术的发展, 多晶硅作为最重要原材料, 其需求将持续高速增长<sup>[1-2]</sup>。目前, 多晶硅的生产方法有多种, 其中改良西门子法不仅能兼容电子级和太阳能级多晶硅的生产, 其工艺技术最为成熟, 且适合工业化大规模生产, 产量占全球总产量的 80% 以上<sup>[3-4]</sup>, 是目前多晶硅生产的首选工艺。 $\text{SiHCl}_3$  的精馏是改良西门子法多晶硅生产中最为关键的环节<sup>[5-6]</sup>, 直接影响到多晶硅的产品质量。

由于国内仍然有一些企业的多晶硅生产工艺技术相对比较落后, 需要对其进行优化和改造。本文中以某公司 3 000 t/a 多晶硅生产线的  $\text{SiHCl}_3$  精馏工序技术改造为例进行了介绍。

## 1 原 $\text{SiHCl}_3$ 精馏工艺流程及存在的问题

### 1.1 原工艺流程

原  $\text{SiHCl}_3$  (TCS) 精馏工艺流程如图 1 所示。合成氯硅烷冷凝液进入 1<sup>#</sup> 精馏塔分离出  $\text{SiCl}_4$  (STC)、聚硅烷等高沸点化合物, 塔顶产品经 2A<sup>#</sup> 和 2B<sup>#</sup> 精馏塔除去  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (DCS)、 $\text{BCl}_3$  等低沸点化合物, 塔釜釜液分别进入 3A<sup>#</sup> 和 3B<sup>#</sup> 精馏塔进行提纯; 3A<sup>#</sup> 和

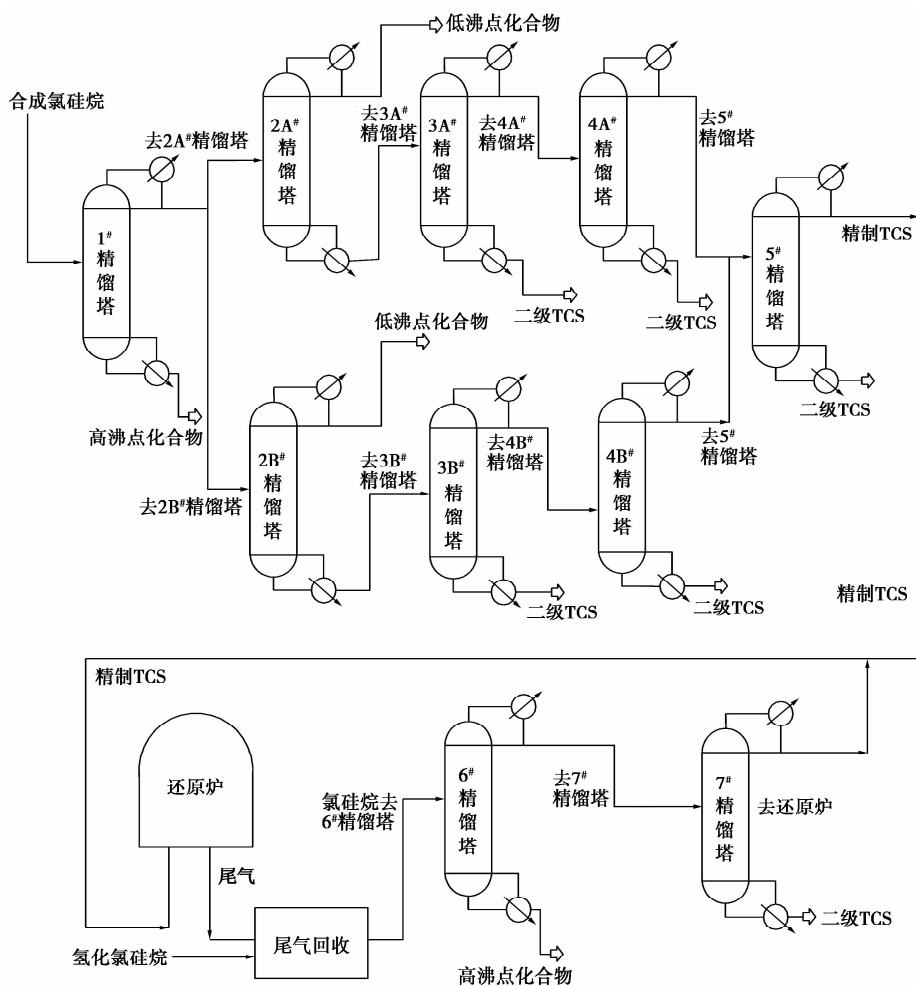
3B<sup>#</sup> 精馏塔塔顶产品分别送至 4A<sup>#</sup> 和 4B<sup>#</sup> 精馏塔, 然后再经 5<sup>#</sup> 精馏塔进一步提纯, 塔顶产品为精制  $\text{SiHCl}_3$  (精制 TCS), 送至还原炉生产高纯度多晶硅; 氯化氯硅烷和还原炉尾气经尾气回收工序进入 6<sup>#</sup> 精馏塔分离出 STC 等高沸点化合物, 塔顶 TCS 产品经 7<sup>#</sup> 精馏塔进行提纯后送至还原炉。精馏塔塔釜液 STC 经提纯后送至氢化工序处理, 二级 TCS 返回至原料储罐循环利用, 塔顶低沸点化合物及不凝气体经收集后送至尾气处理系统。

### 1.2 原工艺存在的问题

原工艺存在以下几个问题。

(1) 由于工艺中的精馏塔数量较多, 与之配套的储罐、再沸器、冷凝器、输送泵及管路等也会过多, 造成设备及管线投资大、生产操作较难、维护成本较高。

(2) 工艺中的物料 (主要含 STC、TCS、DCS 等) 大都属于易燃易爆、有毒、腐蚀性较强的物质, 特别是 DCS, 被认为是最危险的化学品之一。在整个生产系统长期的运行过程中, 设备及管线容易因被腐蚀而发生泄漏, 如果设备管路错综复杂, 事故发生的几率也会大大增加, 生产安全也会受到较大的影响。

图1 原  $\text{SiHCl}_3$  精馏工艺流程

(3)从长期生产实践结果来看,在氯硅烷原料不变的情况下,使用过多的精馏塔对最后产品的质量作用并不明显,只是徒劳地增加加热蒸汽、循环冷却水等能量的消耗,同时还会给尾气处理系统造成负担。

(4)工艺流程过于复杂,不仅影响生产效率的提高,也不利于生产操作和系统的稳定运行。生产实践证明,生产系统的稳定性对精制 TCS 及多晶硅产品的质量造成影响。

(5)工艺中 2A<sup>#</sup> 和 2B<sup>#</sup> 精馏塔产生的低沸点化合物(主要成分为 DCS)直接排入尾气处理系统,加重了尾气处理系统的负担,同时也造成 DCS 物料的极大浪费,不利用生产成本的降低。

(6)经尾气回收处理的氯硅烷中含有大量的 DCS,工艺中并未对其进行处理,大量的 DCS 长期在还原炉、尾气回收和 6<sup>#</sup>、7<sup>#</sup> 精馏塔系统中循环和积累,不仅对生产安全造成影响,还会降低 TCS 在还原炉的转换效率,同时也会对多晶硅的产品质量造

成较大的影响。

## 2 改造后的工艺

鉴于原工艺中所存在的问题,对其进行以下改造。

(1)去掉 2B<sup>#</sup>、3B<sup>#</sup> 和 4B<sup>#</sup> 精馏塔,合成氯硅烷冷凝液经 1 级精馏塔分离出 STC、聚硅烷等高沸点化合物后,塔顶产品进入 2<sup>#</sup> 精馏塔除去 DCS、 $\text{BCl}_3$  等低沸点化合物,塔底釜液经 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 级精馏塔进行提纯,不经过 5<sup>#</sup> 精馏塔,直接送至还原炉生产高纯度多晶硅。

(2)将 5<sup>#</sup> 精馏塔改为二级 TCS 的专用精馏塔,也可以作为还原回收料、氢化回收料等物料的备用精馏塔。

(3)对 6<sup>#</sup> 和 7<sup>#</sup> 精馏塔进行改造,将 6<sup>#</sup> 精馏塔的功能由高沸点化合物的分离塔改为 DCS 低沸点化合物的分离塔,而 7<sup>#</sup> 精馏塔则由 TCS 提纯塔改为高沸点化合物的分离塔。

(4)新增 DCS 反歧化装置,将 2<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>塔分离出来的 DCS 与 STC 按一定比例混合,在催化剂的作用

下生产 TCS,然后送入还原炉中。

改造后的其他部分与改造前相同(见图 2)。

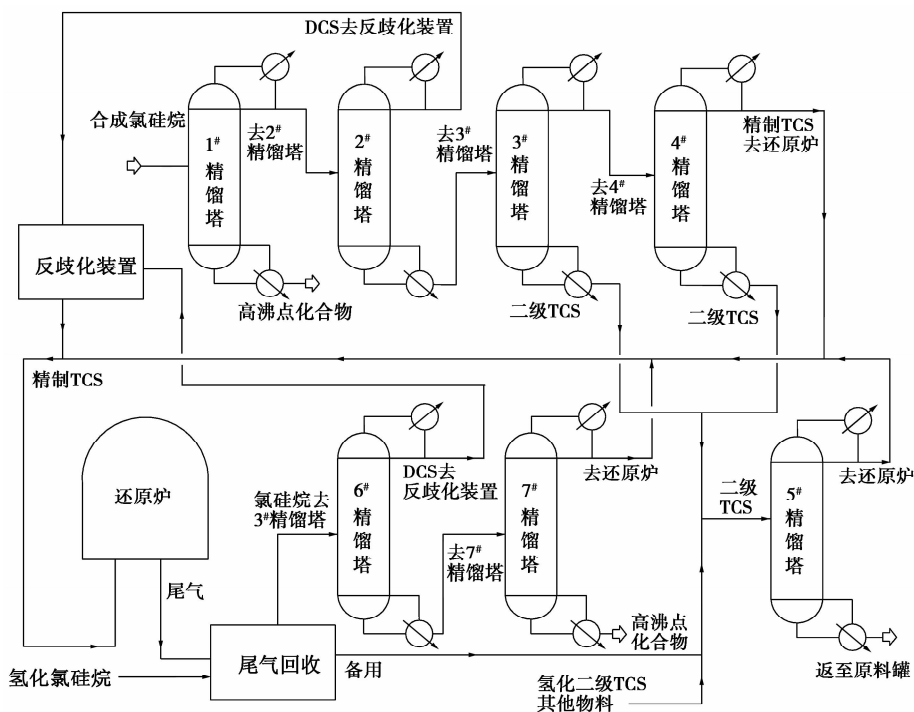


图 2 改造后 SiHCl<sub>3</sub> 精馏工艺流程

### 3 改造结果

#### 3.1 与原工艺相比,改造后的工艺流程简单,设备配套的使用量大大减少

由表 1 可知,精馏塔、再沸器和冷凝器的使用量均减少 3 台,储罐减少 6 个,各类泵、阀门和仪表分别减少约 16%、87% 和 35%,大小管道减少约 2 000 m。

表 1 改造前后设备配套的使用情况

名称	改造前	改造后	减少使用量	减少比例/%
精馏塔/台	10	7	3	30
再沸器/台	10	7	3	30
冷凝器/台	10	7	3	30
储罐/台	24	18	6	25
各类泵/台	86	70	16	18.6
各类阀门/个	532	445	87	16.4
各类仪表/个	323	288	35	10.8
大小管道/m	—	—	约 2000	—

#### 3.2 改造后的半年内,由于工艺线路的简化,生产系统的安全性和产量均得到明显提高

如表 2 所示,生产系统月平均泄漏次数减少约 2.2 次,月均设备维修次数减少约 1.2 次,月安全事故减少约 0.1 次,而多晶硅月均产量约增加 3 t。

表 2 改造后半年内生产系统的安全性和产量

名称	改造前	改造后	增量	比例/%
月均泄漏/次	13	10.8	-2.2	-16.9
月均设备维修/次	6	4.8	-1.2	-20
月均安全事故/起	0.7	0.6	-0.1	-14.2
月均多晶硅产量/t	27	30	3	11.1

#### 3.3 原工艺中的 DCS 要么直接排入尾气处理系统,要么在还原炉、尾气回收装置和精馏系统中循环

改造后,2<sup>#</sup>和 6<sup>#</sup>精馏塔分离出来的 DCS 直接送至 DCS 反歧化反应装置制备 TCS,一方面减轻了尾气处理系统的负担,月均减少 NaOH 和 CaO 使用量约 0.8 t;另一方面 TCS 回收料中约有体积分数 8% DCS 被提取,用于制备 TCS,系统的负荷大大降低,副产物 DCS 得到有效地利用。

#### 3.4 改造后工艺能耗降低

改造前后能耗比较如表 3 所示。

表 3 改造前后合成氯硅烷工艺能耗

名称	改造前	改造后	减量	节能效率/%
塔顶循环冷却水量实测值/ (m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	1254	940	314	25.0
塔釜 0.5 MPa 加热水蒸汽 量实测值/(kg·h <sup>-1</sup> )	26350	18800	7550	28.7

由表3可知,改造后塔顶节约冷却水 314 m<sup>3</sup>/h,塔釜节约加热水蒸汽 7 550 kg/h。

### 3.5 改造后产品质量有所提高

从改造后半年来的运行情况看,精制 TCS 及多晶硅产品的质量均得到有效提高。由表4可知,改造后精制 TCS 中的 B、Fe、Ni、Cu、Zn 等杂质含量指标的合格率均得到有效提高,精制 TCS 产品和多晶硅产品的总合格率分别由 93.3%、91.8% 提高至 98.2%、97.2%。

表4 改造前后精制 TCS 及多晶硅产品质量统计结果

名称	杂质含量要求	改造前	改造后	增量	比例
精制 TCS 主要杂质					
指标合格率/%					
B	$\leq 0.1 \times 10^{-9}$	95	100	5	5.3
C	$\leq 1 \times 10^{-6}$	100	100	0	0
Fe	$\leq 2 \times 10^{-9}$	89.3	95.6	6.3	7.1
Ni	$\leq 0.1 \times 10^{-9}$	92.3	100	7.7	8.3
Cu	$\leq 0.1 \times 10^{-9}$	96.7	100	3.3	3.4
Zn	$\leq 0.1 \times 10^{-9}$	89.5	92.1	2.6	2.9
Cr	$\leq 0.1 \times 10^{-9}$	87.2	97.7	10.5	12.0
精制 TCS 产品		93.3	98.2	4.9	5.3
总合格率/%					
多晶硅产品合格率/%		91.8	97.2	5.4	5.9

## 4 结论

(1)改造后,设备配套使用量减少,精馏塔、再

沸器和冷凝器的使用量均减少约 30%,储罐减少约 25%,各类泵、阀门和仪表分别减少约 18.6%、16.4%、10.8%,大小管道减少约 2 000 m。

(2)生产系统的安全性和稳定性有所改善,产量也有一定增加。月平均泄漏次数减少约 16.9%,月均设备维修次数减少约 20%,月安全事故减少约 14.2%,而多晶硅月均产量约增加 11.1%。

(3)副产物 DCS 得到有效利用,系统负荷有效降低,尾气的排放量得到控制,月均减少 NaOH 和 CaO 使用量约 0.8 t。

(4)塔顶、塔釜分别可节能约 25%、28.7%;改造后精制 TCS 中主要杂质含量指标的合格率均得到有效提高,精制 TCS 产品和多晶硅产品的总合格率分别提高 5.3% 和 5.9%。

## 参考文献

- [1] 卜新平. 国内外多晶硅行业现状与发展趋势[J]. 化学工业, 2008, 26(7): 32-41.
- [2] 王恒孝, 胡小冬, 黎展荣, 等. 合成氯硅烷精馏工艺改造[J]. 现代化工, 2011, 31(8): 71-73.
- [3] 胡小冬, 刘小锋, 张东, 等. 多晶硅生产中 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的富集及处理方法[J]. 新材料产业, 2013, (12): 44-47.
- [4] 何丽雯. 太阳能多晶硅的制备生产工艺综述[J]. 化学工程与装备, 2010, (2): 117-120.
- [5] 宗文婷, 柯曾鹏. 氯硅烷加压多效精馏及过程模拟[J]. 化工设计, 2010, 20(4): 8-11.
- [6] 周齐领, 张晓辉. 电子级多晶硅生产中氯硅烷精馏工艺的设计和優化[J]. 化工设计, 2010, 20(3): 11-13. ■

## 鲁华泓锦第二条 DCPD 氢化石油树脂生产线开工

2016年7月,鲁华泓锦新材料股份有限公司的全资子公司天津鲁华化工有限公司第2条1万t/a DCPD 氢化石油树脂生产线开始整体设计,进入紧锣密鼓的建设阶段,计划12月初完成土建基础施工,2017年9月底完成设备及管道安装,2017年11月初正式试车投产。

鲁华泓锦长期致力于国产石油树脂的开发研究,目前公司已在石油树脂生产和技术领域处于国内领先水平,在淄博、茂名、武汉、盘锦等地建有生产基地,主要产品有 C<sub>5</sub> 石油树脂、C<sub>9</sub> 石油树脂、C<sub>5</sub>/C<sub>9</sub> 共聚石油树脂等。2011年起公司开始自主研发 DCPD 氢化石油树脂技术,通过结合引进国外成熟的催化剂和设备,前期建设的1万t/a DCPD 氢化石油树脂装置1号线已于2015年3月在天津鲁华建成投产,经过数月的生产调整和改进,目前已完全达产

达标,由于技术先进,产品性能优越,质量全面达到国际先进水平,经过汉高、富乐、波士胶、聚胶、广东荣嘉等国内外厂商试用后普遍反映良好,产品供不应求。

DCPD 石油树脂是以双环戊二烯为主要原料加工而成的高分子化合物,最具发展潜力的行业是加氢石油树脂,属高档石油树脂,产品用途广泛。目前 DCPD 氢化石油树脂主要生产国为美国、韩国、日本等。由于国外长期的技术垄断,我国高档石油树脂一直依赖进口,且进口量逐年递增。鲁华泓锦公司一举攻克了该领域的关键技术难题,这套装置的开工成功,标志着其独有的全套生产装置和高效反应技术填补了国内 DCPD 氢化石油树脂领域的生产空白,是继异戊橡胶工业化生产之后,鲁华泓锦公司为中国民族企业发展做出的又一重大贡献。(王林)