

多晶硅生产中精馏工艺优化研究

张学武

(新特能源股份有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 在新的能源和资讯工业中, 多晶硅是重要的原料。改进西门子工艺是目前最成熟、应用最广泛的一种工艺。目前, 世界上大部分的多晶硅工厂都在使用改进的西门子方法来制造太阳、电子化多晶硅, 这是一种能源消耗较高的技术。通过对三氯化硅精馏工艺和废气再循环蒸馏工艺的优选, 得到了满足各个工艺条件下的最佳工艺条件。通过对目前的情况进行对比, 可以明显减少能源消耗, 节约设备投入和运行成本。

关键词: 多晶硅; 生产过程; 精馏工艺; 工艺优化

中图分类号: TQ028.13; TQ127.2

文献标识码: A

DOI: 10.12230/j.issn.2095-6657.2022.17.041

1 多晶硅生产技术的改进

当前, 对多晶硅的需求量较大, 造成国内国际两个市场的多晶硅供应不足, 从而限制了下游行业的发展。例如, 太阳能和半导体设备的制造, 如何通过新的制造技术与制造技术, 得到高质量、低成本的多晶硅, 成为国内外众多学者和有关单位所关心的问题^[1]。目前, 多晶硅是一种以化学方式制备的, 即首先生成一种由硅卤构成的、经过蒸馏、高温还原而得到的高纯硅。目前, 我国的多晶硅工艺还处于初级阶段, 国外部分公司的产品可以做到 30 美元/千克的成本, 而国内大部分厂商的产品仍然是 50 美元左右。因此, 对目前的工艺技术和工艺参数进行优选仍然是我国未来降低成本、增强公司竞争能力的关键^[2]。

在三次多晶硅工艺中, 使用了干式还原炉废气。在 180 ~ 258 K 的压力下, 采用多段式的冷凝技术, 可以将 SiHCl_2HCl 、 SiCl_4 等有效的原料回收利用。它的不足在于, 其是一种可再生的设备, 运行温度过高, 能耗高, 而且会造成设备容积的增加, 在分离过程中运行的环境也很困难。为了实现西门子工艺在大规模推广中的节能降耗和降低环境污染, 许多学者对其进行了优化^[3]。

2 多晶硅生产精馏工艺优化策略

2.1 合成工艺

(1) 粗馏系统

传统的三氯化硅生产流程中, 以粗馏为主, 会产生大量的金属及非金属杂质。为了解决这一问题, 粗馏体系的优化

主要集中在脱除非金属、金属等方面。本方案的具体内容是: 一是在原厂生产过程中, 原物料通过的一台蒸馏柱的运行状态不发生变化, 并按常规工艺进行三氯化硅的粗提, 可以得到主要由四氯化硅和三氯化硅组成的混合物。二是对二号塔进行了改造, 把去重塔改为去清塔, 这样就可以从塔内得到三氯化硅的预净化。采用此方法可以提高三氯化硅的纯度, 减少三氯化硅中的非金属成分, 从而达到了综合蒸馏的要求。

(2) 合成精馏系统

该系统用于对三氯化硅化合物进行再一次过滤。要想改善三氯化硅体系的分离性能, 提高三氯化硅的生产效率, 就必须对其进行优化。比如, 一家公司在进行流程优化时, 其一、二段塔的运行表现不变, 以降低系统更改费用; 通过对三段塔和四段柱的结构进行了改进, 将常规的平板蒸馏柱改为填料柱。这种方法可以提高蒸馏塔的塔盘数目, 提高体系的反应频率, 从而提高三氯化硅的合成品质^[4]。本公司在原来的反应器装置上增设了换热装置, 以降低能耗, 将其置于二、四段塔中, 从而达到三氯化硅二次蒸馏的目的。通过试验, 对该装置进行了改进, 使装置的蒸气消耗与常规流程相比, 减少了 30% 左右, 从而达到了节约能源和节约原材料的目的。

2.2 还原工艺

本工艺流程的主要目标是对四氯化硅和氯硅氧烷进行再利用。因为三氯化硅要进行多次的脱重、脱除操作, 所以会生成不充分的氯硅烷和四氯化硅。根据“绿色生产”的思想, 对这些原料进行再循环再用, 从而减少了生产的费用, 从而增加了工业的经济效益。比如, 一家公司改变了系统的主要测量设备

和物料传输管的直径，以保证蒸馏柱的运行状态不改变，从而增加了每台反应器的总处理量，减少了精馏柱的回收率。在保证多晶硅产品品质的前提下，通过调节蒸气用量和循环水量，提高了系统运行的能力。在实际操作中，通过对还原蒸馏柱进行了优选，与常规流程相比，其处理容量增加 60%，工作生产率增加 0.8%。

2.3 氢化工艺

氢化过程中，四氯化硅油被转变为三氯氢硅，从而提高三氯氢硅的生产率，从而使其产能得到进一步的提升。对加氢过程进行了优选，可以有效地改善原料的利用率，从而减少企业的成本。比如，某公司针对三氯氢硅及氢化工艺的实际应用情况，结合当前公司的整体经济状况，对氢化蒸馏中的一、二次塔进行了改进；从板式塔到填料塔，经过改装后的加氢蒸馏塔具有很高的工作灵活性，能实现对体系的压力的分散。通过对其进行结构调整，在加氢过程中，可以在一定程度上提高一次塔的工作压，并使二次塔压下降，以一次柱为主体反应器。在二级塔中，采用一次塔顶部的气体对塔釜进行加热。在实际应用中，经过改进后的反应器，使塔内部的塔板数量达到原来的 2 倍；与以前相比，蒸气消耗降低 50%。因此，通过对加氢工艺的优化，可以有效降低企业的资源消耗，降低企业的生产成本。

2.4 循环工艺

循环流程的目的是对四氯化硅进行再利用，因为在蒸馏系统经过高温高压后，会发生氯硅烷的化学反应而形成硅单质，所以采用循环法进行再生处理；也有必要对非晶态的硅粉末进行再利用^[9]。比如，某公司在进行流程优化时，将粉末再生设备加入到还原蒸馏和废气的回收体系中；本设备能改变硅粉的分布，减少含硅氧根中的硅粉运移，从而增加循环净化塔中四氯化硅的纯度，从而减少系统的再利用。由于净化过程中物料的洁净程度比较高，因此精炼过程中不会受到其他固体材料的影响，从而可以有效地提高工作效率，改善产物的纯度。对流程进行了优选，既能保证系统的蒸气流量达到要求，又能减少残余物的排放量，从而改善剩余物的处置效果。

3 高纯三氯氢硅精制技术改造

三氯氢硅 (SiHCl_3) 又叫硅氯仿、三氯硅烷，是一种不含任何颜色的液态物质，在水中会溶解，可以在诸如醚、苯等的溶剂中溶解。三氯化硅可以用作其他硅类的重要中间产物，也

可以用作合成硅氧基醚的重要中间物，同时也是世界上用于多晶硅的主要原材料。由于采用了硅酮类的偶联剂，可以实现对未交联的树脂进行修饰或交联，因而广泛用于轮胎橡胶、铸造、玻璃纤维等领域。

三氯化硅是我国多晶硅的重要原材料，近年来，我国的多晶硅项目越来越成为热点项目和热点行业。三氯氢硅的生产工艺是将硅粉与氯化氢进行反应，其中夹杂着磷、硼等多种金属元素，在合成三氯氢硅的过程中，会与 HC 发生化学反应，形成 PC1、BC1，以及某些氯离子。要获得高纯三氯氢硅，就需要将其去除。

传统的多晶硅制造方式为西门子制程，该制程为开放式体系，其综合利用率较低，原辅材料的单位能耗指标较高，能耗较高。目前，我国多数企业采用改进的西门子工艺生产多晶硅片。改进后的西门子法可以显著地减少能源的消耗，同时可以减少对原料的损耗。

三氯化硅在进入多晶硅的还原过程中，仍然残留着一些残余的物质，而在还原过程中，这些杂质又会在最后的多晶硅中被浓缩。结果表明，三氯化硅中的硼、磷等杂质含量比三氯化硅中的硼、磷含量高 4.8 倍。要获得高纯度的多晶硅，必须对三氯化硅的原材料进行严格的控制。

目前，我国生产三氯化硅的主要原材料是三氯化硅 (99%)，三氯化硅是生产多晶硅的主要原材料，其中含有大量的 SiHCl_2 和 SiCl_4 ，需要通过净化来达到三氯化氢的纯度，然后将其进行还原，最终生产出一种多晶硅。随着对多晶硅制品品质的不断提升，公司对其最初三氯化硅产品的品质提出了更高的要求。为了进一步改善三氯氢硅产品的质量和降低生产成本，三氯氢硅公司还对三氯氢硅的蒸馏过程进行了改进。

3.1 改造前的工艺流程及缺点

该装置的工艺过程如下：将反应器产生的反应气经除尘、冷凝处理后，再经三氯化硅蒸馏塔进行净化，在三氯化硅蒸馏塔顶部设有一个分离机，该分离机在不能冷凝的情况下，以低沸点为主；通过分离器凝结的液相会被分为两个部分，一部分回到三氯氢硅塔塔尖，以三氯化氢硅柱的回流，而在塔尖提取一批三氯化硅，以制备硅烷耦合剂。最初的原材料为三氯氢硅塔侧线的高纯度三氯化硅，经三氯氢硅塔釜的产物经四氯化硅精馏；在四氯化硅塔中，从顶部蒸馏出四氯化硅产物，从塔中分离出高沸物，如图 1 所示。

原流程缺陷：(1) 三氯化氢硅塔侧线生产的高纯度三氯化

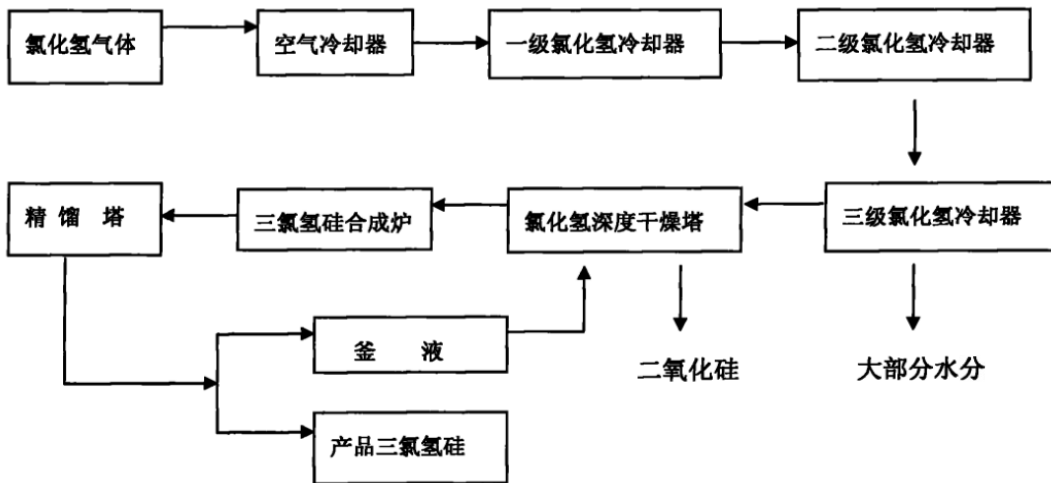


图1 某企业三氯氢硅改造前的生产流程

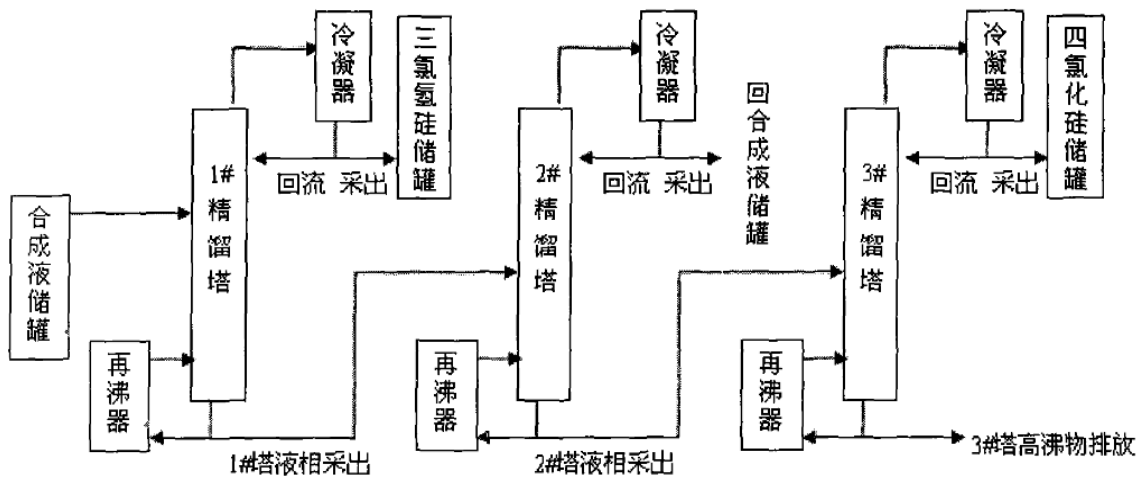


图2 某企业三氯氢硅改造后的生产流程

硅产物，其中B含量超过 5×10 ，无法达到客户的要求。(2) 三氯化硅产物在蒸馏体系中损耗过多。(3) 废气处理工艺的负载大，操作成本高。本文根据中原制程存在的问题，介绍了原有制程的改进方法。

3.2 改造后的工艺流程及优势

改进后工艺：反应气体从反应器排出，首先经过除尘、冷凝，变成液态，然后将该液滴送入一个脱烃塔；在该脱烃塔的顶部设置一个分离器，该分离器中没有冷凝的二氯氢硅和低沸物质，而该脱氢塔的回流则是通过冷凝器冷凝而获得的液相；经过分离装置的浓缩后，所有的液相都作为回流进入脱烃塔中。塔釜在脱烃塔中的物流直接流入三氯化氢硅柱，从三氯化氢塔顶部馏出高纯度三氯化硅产物，三氯化硅作为第一种多晶硅的原材料。三氯化硅塔的料液流入四氯化硅精馏塔。四氯化硅塔将四氯化硅从塔顶蒸馏出来，而将高沸物质从塔釜中分离出来，

改进后的流程见图2。

试验结果显示，改进后的技术具有以下优势：(1) 高纯度三氯化硅经改造后，其含硼量大幅度下降，经改建后的产品基本满足我国现有的所有多晶硅企业的需求。(2) 改进后，三氯化硅的纯度和生产率均有很大的提升。(3) 经过改装的蒸馏柱比改装前的总耗电量略小，也就是在改造前和改建之后，其操作费用基本持平。(4) 在排放总量方面，改进后的蒸馏体系排放的废气总量与改建之前相比，降低了76%。

在此基础上，该工艺在改进之前的废气排放量明显大于改造后的排放。

4 高纯硅烷精制技术的设计优化

4.1 还原尾气回收分离部分改造

西门子公司首次应用于湿法热回收还原炉废气；采用水与

碱法对还原炉排出物进行吸附，得到的氢已经被大量的水所饱和，同时含有少量的有害物质进入氢中，从而增加了回收 H_2 的再次纯化难度；而 HCl 和 $SiCl_4$ 也没有得到再利用。在二次西门子技术中， H_2 和 HCl 仍采用了水冲洗的方式进行循环，尽管可以回收 $SiCl_4$ 和 HCl 。

第三代多晶硅制程的特征是利用干式还原技术进行废气处理。在 180 ~ 258 K 的压力下，对废气进行多级浓缩，将废气中的 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 HCl 等进行了再利用，但是，运行的温度过低，将导致设备体积增大，功率消耗增加，难以达到分离运行的状态^[6]。

4.2 第三代西门子法尾气分离流程

在从还原炉流出的气体中，气体首先进入一个搅拌槽，然后进入喷射冲洗柱，塔中的气体在高温下被从顶部喷射下来的氯化硅溶液清洗。大多数的氯化物在混合气体中凝结，然后被送入清洗溶液。大多数从塔底蒸馏出来的氯硅烷被冷却并回流到塔顶部用于净化，其余的氯硅进入了氯化氢的分析柱中。

将脱除过的大量氯硅烷在塔顶部获得，经压缩、降温冷冻，送入氯化氢柱中。然后，在氯化氢的吸附塔中，用冷却好的液态硅烷清洗，其中的大多数都会被液态的硅烷所吸附。经过一系列的变压变温式吸附装置，除去了二氧化氯和氯化氢，得到高纯度的氢气。大部分高纯度氢气返回三氯氢硅氯化工艺以参与反应制备多晶硅，多余的氢气被引入四氯化硅氯化区并与四氯化硅进行氯化；吸附塔回收后的排气送到尾气处理站进行净化。经净化后的氢气经氯化氢分析塔顶上得到，再输入三氯氢硅的反应釜内。将剩余的部分从氯气分析塔底部蒸馏出来的氯硅烷，输入到反应釜中。

4.3 对第三代西门子法尾气分离流程的改进

西门子工艺废气中，以 HCl 、 H_2 、 $SiCl_4$ 和 $SiHCl_3$ 为原料，对

西门子 3 号废气工艺进行改造，提出了如下新的工艺路线：

(1) 将废气中的 H_2 预先进行预处理，然后将 H_2 与釜中的 H_2 进行分离。(2) 将吸附柱用作预分离装置（以 10% $SiHCl_3$ 和 90% $SiCl_4$ 构成）。采用精馏和闪蒸两种方法均可进行进一步的分离。

5 结语

总之，由于我国的市场经济体制改革，导致了我国的多晶硅产业的盈利能力下降。三氯化硅加氢蒸馏技术是多晶硅生产的关键工艺，因其耗能高，西门子工艺对蒸馏过程进行了优化。改进后的西门子工艺在工艺上仍有改进的余地，如在分离工艺上、能耗和物耗上。采用流程优化、热量集成、流程耦合等方法，可以对已有的流程进行优化。而新的合成方法和新方法的引入将成为未来的发展趋势。

参考文献：

- [1] 张皓 .SQL 数据库优化技术在计算机信息管理系统中的应用研究 [J]. 电子元器件与信息技术, 2020, 4 (05): 36-37.
- [2] 黄卓洲 . 浅谈 SQL 数据库优化技术在信息管理系统中的应用 [J]. 中国新通信, 2020, 22 (02): 104.
- [3] 潘丽华 .SQL 数据库优化技术在信息管理系统中的应用 [J]. 信息与电脑: 理论版, 2019 (14): 145-146.
- [4] 韩金豆, 梁世民 . 三氯氢硅节能精馏工艺模拟研究 [J]. 现代化工, 2019, 39 (07): 207-210.
- [5] 占明明 . 多晶硅生产中精馏工艺优化 [J]. 化工设计通讯, 2018, 44 (10): 75.
- [6] 晋正茂, 王德夫, 武振国 . 多晶硅生产中精馏工序工艺优化浅析 [J]. 化学工程与装备, 2017 (12): 69-70.

作者简介：张学武（1991-），男，河北唐山人，大学本科，中级经济师，主要从事公司产品质量检验的相关研究。