

西门子法多晶硅生产中的质量控制难点及措施

李广伟

身份证号码: 320302196712303642

摘要: 目前多晶硅工厂普遍采用改良西门子法生产工艺, 随着生产工艺的不断改良与发展, 西门子法冷氢化工艺日益完善, 在“碳达峰、碳中和”目标下, 我国未来多晶硅行业将会蓬勃发展。西门子法多晶硅生产中要真正实现生产连续、稳定以及生产高质量产品的生产难度较高。本文主要针对多晶硅生产中的质量控制提出新的思路进行多重分析, 多晶硅生产中的质量控制提出新的思路, 通过生产过程的质量控制, 实现稳定高质量的多晶硅生产。

关键词: 西门子法; 多晶硅; 质量控制

Difficulties and measures of quality control in polysilicon production by Siemens process

Guangwei Li

Id No. : 320302196712303642

Abstract: At present, polysilicon factories generally adopt the improved Siemens process. With the continuous improvement and development of the production process, the Siemens cold hydrogenation process is becoming more and more perfect. Under the goal of “carbon peak and carbon neutralization”, China's polysilicon industry will flourish in the future. In the production of polycrystalline silicon by Siemens process, it is difficult to realize continuous and stable production and produce high-quality products. This paper mainly puts forward new ideas for quality control in polysilicon production for multiple analysis, and puts forward new ideas for quality control in polysilicon production, so as to realize stable and high-quality polysilicon production through quality control in the production process.

Keywords: Siemens method; Polysilicon; Quality Control

一、多晶硅生产流程简述

多晶硅生产工艺普遍采用的是改良西门子法, 工艺过程主要包括冷氢化、精馏、还原、尾气回收、后处理等工序。在冷氢化装置中, 工业硅粉、四氯化硅、氯化氢、氢气合成三氯氢硅。反应生产的三氯氢硅混合液在精馏装置中分离出高纯度的三氯氢硅。经过汽化的高纯三氯氢硅与氢气按一定比例混合引入多晶硅还原炉, 三氯氢硅被氢气还原成单质硅, 沉积在还原炉内的硅芯表面, 逐渐生成所需规格的多晶硅棒, 四氯化硅经过提纯后回氢化装置回收利用。

多晶硅棒达到要求规格后, 还原炉停止运行, 将多晶硅棒从还原炉拆除后送至整理装置进行破碎包装, 形成最终的产品。

二、多晶硅质量控制的难点

目前, 国际和国内多数多晶硅工厂仍采用西门子法生产工艺, 尤其是国内近几年经过不断对现有工艺持续改进, 西门子法冷氢化工艺日趋完善和成熟, 各规模企业在实际生产中对生产高质量的多晶硅也有了较多的经验, 这对我国未来多晶硅行业的发展奠定了坚实基础。多晶硅生产的质量特点一是纯度高, 产品的主要杂质含量要求控制在ppb级, 而且主要杂质种类复杂, 这远远高于一般化工产品的品质要求。二是检测困难, 中间产品(如成品三氯氢硅)的金属杂质检测已接近检测仪器的下限, 存在很大的不稳定性; 成品多晶硅的检测要通过拉制成单晶检测, 对检测过程要求较高。三是调节滞

作者简介: 李广伟(1967.12.30—), 性别: 女, 民族: 汉, 籍贯: 安徽宿州, 职称: 工程师、注册安全工程师, 学历: 本科, 研究方向: 主要从事化工工艺、安全管理、环保管理。

后,质量波动周期较长,由于多晶硅成品的生长周期约在170h,而检测结果反应出质量问题后,系统调节需要过程,因此质量一旦波动,周期较长。

三、质量系统环节

1. 还原控制环节

多晶硅还原炉包括底盘和炉体,炉体为底盘之上部,为圆柱状加半球顶的反应腔室;底盘为圆盘状。

传统的还原炉结构中,其原料气进口和尾气出口均布在底盘上,这种结构要求设置进气喷嘴,另外必须控制进气流速达到足够大才能实现对还原炉顶部区域混合气的更新,该结构最大的缺点是容易造成还原炉顶部区域产生死区,由于顶部气体得不到有效更新,因此顶部区域会产生局部高温区,这种局部高温区会导致硅粉的产生,而硅粉很容易附着到还原炉内壁面,降低还原炉内壁热辐射反射率,最终导致还原电耗增加;同时容易生产菜花料,影响多晶硅产品质量。传统还原炉的进出气方式还容易引起原料气走短路,使得原料气未充分反应就直接从出气口排出,造成原料气的浪费,影响多晶硅的沉积速率。

现有改进后的新型还原炉尾气出口均布在顶部,解决传统还原炉内局部温度高的问题,避免了还原炉内产生硅粉,初步解决了还原电耗过高的问题,但尾气出口均布在顶部的结构在还原控制上需要进一步改善。改进的还原炉底盘电极分3个圆周排布,每一圆周上的硅棒都呈正六边形排布,从中心向外依次有3对、3对、6对均匀分布的电极;新型还原炉底盘每相邻两个电极之间最大间距为220mm;每相邻三对硅棒都构成一个正六边形,每一正六边形的中心分布着一个进气口,其进气口总数为13个。在新型多晶硅还原炉内,混合气基本上都是沿着硅棒表面向上流动,这是由于越靠近硅棒表面,其温度越高,而密度越低;另外在还原炉轴向方向上也存在温度差,这一温度差也使得反应器在轴向上产生密度差,多晶硅还原炉在不同横截面平面的密度分度差促使混合气从底盘进气口向顶盘出气口的平推式流动。

比较新旧还原炉,传统还原炉内的流场是全混流,这种流动方式不能有效地控制还原炉内的温度,因此还原炉内容易产生局部高温区域,这种局部高温区域会产生硅粉,而硅粉又容易附着到还原炉内壁面的表面,引起还原炉内壁面局部高温点的生成,这种局部高温点又会引起更多硅粉的附着,最终破坏了还原炉内壁面的抛光面,从而增加了还原炉的还原电耗。而新型还原炉的温度分布在还原炉的轴向方向上存在更加明显的温度差,

这是由于新型多晶硅还原炉内的流场是平推式流动,这种流动方式可以通过改变还原炉的操作条件来控制还原炉内各个位置的温度,可控的温度分布可以控制还原炉内硅粉的产生,避免了硅粉因附着到还原炉的内壁面上而破坏还原炉内壁的抛光面,可以长期保持还原炉内壁面的抛光面,增加了内壁面对高温硅棒热辐射的反射,从而降低了还原炉的还原电耗;而多晶硅产品外观均匀、紧致。

2. 氢气制备环节

将电解含有KOH水溶液制备的氢气通过纯化处理后输送至还原炉中,多晶硅生产氢气纯度会有一定的影响,如果在还原炉内实施还原操作时,氢气中混有一定的氧气或水分,那么会引发三氯氢硅水解或者氧化反应,将会导致 SiO_2 氧化层在硅棒上附着。如果遭受氧化的硅棒表层继续沉积硅,会逐渐形成氧化夹层,即使采用酸洗也不能去除,在氢气制备环节,为避免生产多晶硅时出现氧化夹层,必须严格控制整个制氢工序,确保氢气产品中的氧气和水达到标准要求。

3. 三氯氢硅制备环节

多晶硅生产的原料是三氯氢硅和氢气按照一定的比例计入还原炉内进行热分解和还原反应产生硅,沉积在炉内硅芯上逐渐长大。三氯氢硅合成在冷氢化工序进行,生产三氯氢硅离不开金属硅,金属硅粉经过干燥后加入到三氯化硅合成反应器,与氯化氢、四氯化硅、氢气在 500°C 的高温下反应,生产三氯氢硅,金属硅粉中含有B、P、Fe、Al等杂质,因此在大宗原料采购时,硅粉的品质必须严格把关。

4. 关键精馏工序

精馏工序是多晶硅生产质量把控的中心环节,是多晶硅生产质量的核心,各个厂家虽然工艺流程不同,但都有自身严格的工艺管理体系,冷氢化工艺合成的三氯氢硅在精馏工序得到提纯处理,精馏工序的工艺稳定性主要包括精馏等各工序本身的操作工艺稳定和整个系统物料平衡的稳定,冷氢化工序合成的三氯氢硅在进入精馏工序前采用活性炭或树脂去除杂质,否则杂质被带入还原工序,会造成多晶硅超过产品标准,那么将受到限制销售或甚至被拒收。

5. 后处理环节

多晶硅产品的外界污染主要涉及开放工序的还原炉拆装、后续破碎,这在多晶硅工厂设计、建设时就已充分考虑洁净管理需求,还原工序的生产环境除厂房为千级区外,各设备的维修洁净度控制均有要求。多晶硅产

品整理工序作对区域小环境进行洁净管理外,对人员洁净素养的培养也极为严格。

6. 精馏工序

精馏工艺除本身的回流比调节、温度压力、进料流量等参数控制外,还需关注整个系统物料平衡,就整个多晶硅生产流程而言,精馏工序受还原和冷氢化运行的影响程度更大,在上述两个系统出现问题时,精馏的稳定调节尤为重要,非紧急情况下进料量调节应控制在2t/h以内。精馏废液排放非常关键,实际排放量更应以脱重塔、DCS分离塔塔釜的Fe、Al含量指标确定,单纯以塔釜B、P确定或精馏产品出料杂质确定排放量时会对真正的产品质量形成误导。大排放量是稳定产品质量的关键因素之一,但同时会造成生产成本升高,目前许多厂家都建立了废液回收系统,这值得在整个行业内推广。氯氢化单元是真个氯氢化的生产核心,正常运行状态下,氯氢化的产品质量相对稳定,真正影响质量的因素在于浆料排放系统的通畅,氯氢化的浆料易堵塞管道,一旦浆料排放不及时其产品中的Fe、Al含量变化明显,这成为质量控制中较直观的表现因素。

7. 生产系统异常环节

异常泄漏是多晶硅生产中最需要重视的问题,由于整个工序中用到大量的换热器都是通过循环水换热,水对物料(三氯氢硅)的危害是致命性的,微小渗漏都会造成严重的质量问题,但又不容易发现,因此一旦发生大的质量问题必须对此进行排查。

四、典型环节分析

1. 原料

硅粉质量:多晶硅产业是一个高纯生产过程,对材料质量要求颇高,涉及到的杂质指标在硅粉中就要严格控制,硅粉在其他行业看问你一下可以忽略的微量杂质,在多晶硅生产中必须进行严格限定,同时对转运和储存条件的要求较高,硅粉中的磷硼杂质,水分以及碳含量、酸不溶物的要求必须满足硅粉质量标准要求,才能使三氯氢硅的质量满足精馏工序要求。国外厂家对硅粉的要求十分严格,一般对金属杂质指标在10个以上的指标要求,不单单是硅粉牌号的要求(硅粉牌号基本在3303以上),对金属杂质重点指标和粒径大小的要求也不同,都是根据自身冷氢化合成炉的工艺特点确定。而国内出于成本的考虑,硅粉的牌号一般比国外低,通常为441硅粉,也有使用更低牌号的,从实际生产来看,低牌号的硅粉虽然从合成氯硅烷甚至精馏后的三氯氢硅中B、P等指标无太大变化,但多晶硅往往只能达到太阳能级,因

此高品质的多晶硅生产要有高品质的硅粉原料作为保证。

外购三氯氢硅:目前国内的多晶硅工厂多以外购的三氯氢硅作为补充原料进入生产系统,对这部分外购原料的控制难点不紧紧在于B、P、Fe、Al等金属杂质的控制,还在于对甲基氯硅烷含量的标准进行控制,含甲基氯硅烷的原料进入系统很大程度上会造成多晶硅碳含量超标,很多时候会通过回收氢气中甲烷的急剧上升表现出来。另外对原料厂家工艺要定期进行评定,确保物料的稳定性的。

2. 公用工程对质量的影响

多晶硅作为重要的工业材料,目前应用范围极为广泛,但是在多晶硅生产过程中会产生大量易燃、易爆且腐蚀性较强的废气,这些废气不仅会对环境造成破坏,还可能引起着火、爆炸等一系列生产安全事故。现阶段多晶硅生产废气处理的主要方法主要采用石灰乳中和工艺,能够有效地清除废气中的氯化氢、氯硅烷气体,本文也将结合多晶硅生产废气处理实际对其工艺改造加以探讨。

涉及多晶硅质量的新鲜氢气、氮气等多以露点、含氧量代表其质量,一般不会出现大的质量波动,容易引起忽视,但需要特别警醒对上述系统串气、串料情况的系统检查,从目前多晶工厂发生的质量事故或安全隐患事故中已发生多起此类事故,如由于制氢电解槽泄漏,碱液漏入氮气系统情况,此类事故危害巨大,应特别注意。

对蒸汽系统,目前还原炉大部分都进行热量回收进行闪蒸,闪蒸蒸汽用于精馏系统,还原炉运行不稳定时,闪蒸汽会出现波动影响精馏系统,这就要求整个蒸汽系统需具备很好的调节功能,可考虑并行的双阀门调节系统等。

3. 环境

加入深冷工序可以显著提升多晶硅废气处理中氯硅烷的回收率,降低废气中氯硅烷的含量,有利于进一步使用氢氧化钙溶液吸收中和废气,达标排放。废气吸收后的碱溶液经过沉降得到富含氯离子的上清液,碱洗过程中生成的硅酸钙制造轻加气砖的优良材料。在使用氢氧化钙溶液进行多晶硅生产废气处理时,最大的问题在于其产生的不溶物会堵塞淋洗塔内的管路,影响废气处理效率。针对这一问题,技术人员对现有的废气处理工艺进行了改造,通过引入深冷工序,实现对废气中氯硅烷的再回收利用,同时优化氢氧化钙处理工艺避免堵塞问题的发生,另外在淋洗塔中引入氮气保护并增设备用塔,当废气处理量突然增大时可以及时启用备用塔进行

处理。

多晶硅的检测目前是行业难题,尤其是对中间过程(液体物料)而言,除需对检测相关方法进行进一步研究外,对检测本身的环节控制同样涉及到药品、试剂、操作洁净度等。其它如串料、泄漏等都应作为常规检查,对换热器等除在线检测外还须采取定期离线采样分析的方式,一旦异常应立即采取措施予以解决。

五、结语

随着太阳能光伏产业的快速发展,各领域研究者对大规模生产高纯度多晶硅提出了更高的要求,竞争趋于白热化状态,同时在碳达峰、碳中和的环境下,多晶硅行业的未来充满希望。本文以西门子多晶硅生产为视角,综合分析生产多晶硅产品的影响及质量控制方法,对多晶硅质量的控制应严格标准化,多晶硅技术、多晶硅检验、多晶硅质量、多晶硅生产多部门联动控制,保证多

晶硅的品质。

参考文献:

- [1]袁淑艳.浅谈精三氯氢硅产品质量控制[J].中国化工贸易, 2014, 31(24): 119.
- [2]刘秀琼,汪治林,邓丰,等.多晶硅生产过程的质量控制[J].广东化工2013, 15(7): 87~88.
- [3]李玉焯,孙强,汤传斌,等.改良西门子法多晶硅还原工序节能降耗研究[J].中国有色冶金, 2014, 43(3): 24~27.
- [4]刘刚,秦榕,刘生章,等.改良西门子法生产多晶硅精馏工艺的改进[J].有色金属(冶炼部分), 2013, 21(9): 56~59.
- [5]郭丹,王恩俊,武锦涛,等.改良西门子法多晶硅生产工艺关键设备[J].当代化工, 2013, 18(7): 912~916, 966.