

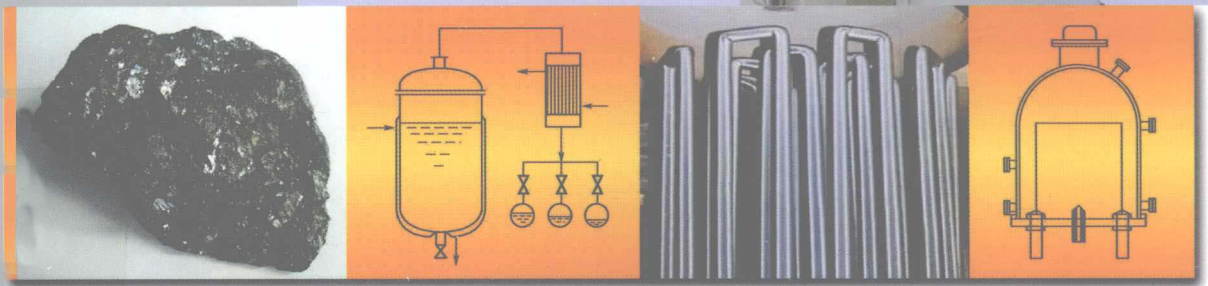
太阳能光伏产业 —— 硅材料系列教材

# 多晶硅生产技术

## ——项目化教程

刘秀琼 唐正林 主编

汪治林 唐猷成 主审



化学工业出版社

太阳能光伏产业——硅材料系列教材

# 多晶硅生产技术

## ——项目化教程

刘秀琼 唐正林 主编  
汪治林 唐猷成 主审



化学工业出版社

·北京·

本书主要讲述了改良西门子法生产多晶硅的制备原理及生产过程。内容包括三氯氢硅的合成、精馏提纯；三氯氢硅氢还原制备高纯硅、尾气干法回收、硅芯的制备等核心内容，同时对气体的制备与净化、四氯化硅的综合利用与处理、纯水的制备、硅烷法制备高纯硅做了详细介绍。本书紧密结合生产实践，注重了理论与实践的有机结合。

本书可作为本科和高职院校太阳能光伏产业硅材料专业教材，同时也可作为中专、技校和从事多晶硅生产的企业员工的培训教材，还可供相关专业工程技术人员学习参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

多晶硅生产技术——项目化教程/刘秀琼, 唐正林主  
编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 1  
太阳能光伏产业——硅材料系列教材  
ISBN 978-7-122-15622-8

I. ①多… II. ①刘… ②唐… III. ①半导体材料-  
硅-生产工艺-教材 IV. ①TN304.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 246422 号

---

责任编辑: 张建茹  
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 孙风英  
装帧设计: 杨 北

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司  
787mm×1092mm 1/16 印张 16 页 字数 133 千字 2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

# 太阳能光伏产业——硅材料系列 教材编审委员会

主任：陈元进

副主任：周应胜

委员：（按汉语拼音排序）

鲍学东	陈元进	邓 丰	邓永智	何 燕	黄刚娅
黄 玫	黄 梅	黄有志	康伟超	乐栋贤	李志伟
刘 斌	刘秀琼	卢秉伟	潘家平	舒 茜	唐猷成
唐正林	汪治林	王 丽	王晓忠	巫显会	徐筱跃
杨 莉	杨 岍	叶常琼	易正义	尹建华	张 东
张 舫	张和平	张 怡	周雅美	周应胜	

# 前 言

本书是在《多晶硅生产技术》第一版（2009年出版）的基础上修订而成。

本系列教材以光伏材料的主产业链为主线，涉及硅材料基础、硅材料的检测、多晶硅的生产、晶体硅的制取、硅片的加工与检测、光伏材料的生产设备、太阳能电池的生产技术、太阳能组件的生产技术等。

本系列教材在编写中，理论知识方面以够用为原则、浅显易懂，侧重实践技能的操作。

本次修订改变了原教材按章节设置教学内容，修订后的教材以改良西门子法生产多晶硅过程为基础，以完成工作任务为目标，共设置了八个学习性项目、36个学习性工作任务。努力体现现代教育理念和专业特点，突出能力培养。同时，根据几年来使用本教材的院校教师、企业工程技术人员、职业培训教师的意见，对教材相关内容进行了增删和调整：减少工业硅生产内容，增加精馏、还原、尾气回收章节中对设备的维护与管理；设备和系统的操作；细化部分设备结构，增加四氯化硅综合利用内容。

本书修订的依据是以有色金属行业2010年出版的半导体硅材料职业技能鉴定标准为基准，按照教育部最新理念，坚持贴近岗位的基本原则，根据学生的认知规律，按照多晶硅生产的工作过程组织教学内容，设计了以多晶硅生产过程中的成品或半成品制备为载体的学习性“项目任务”，分别与相应工种岗位的知识、能力、素质要求相吻合，将理论与实践结合在一起，实现教、学、做一体，并强调教材的可读性、易学性、实用性。

修订后的主要内容包括：气体的制备与净化（项目一）；三氯氢硅的合成（项目二）；三氯氢硅精馏提纯（项目三）；三氯氢硅氢还原制备高纯硅（项目四）；尾气干法回收（项目五）；四氯化硅的综合利用与处理（项目六）；硅芯的制备与腐蚀（项目七）；纯水的制备（项目八）；硅烷法制备高纯硅（项目九）。

本书主要适用于本科和高职院校太阳能光伏产业硅材料技术专业的教学，也可作为其他相关专业以及成人教育和职业培训的教材或参考用书。

本书由刘秀琼、唐正林主编，汪治林、唐猷成主审。参加编写的人员还有王丽、邓丰、鲍学东、张舸、黄梅、周雅美、杨莉、舒茜、张东、卢秉伟、叶常琼。在本教材的修订过程中，得到高级工程师尹建华等企业专家和同行的无私支持，审稿的老师们提出了许多宝贵意见和建议，在此一并表示感谢！

由于编者水平所限，时间仓促，不完善之处在所难免，敬请读者和同仁们指正，以便今后修订时改正。

编者  
2012年10月

# 目 录

绪论 .....	1	任务二 三氯氢硅氢还原工艺、核心设备结构及操作 .....	128
0.1 改良西门子法生产多晶硅 .....	1	任务三 设备、管道保养与维护 .....	143
0.2 其他多晶硅生产方法 .....	4	任务四 还原工序常见故障判断与处理 .....	148
项目一 气体的制备与净化 .....	6	任务五 三氯氢硅氢还原工序产品质量要求及控制 .....	151
任务一 气体的制备 .....	6	任务六 还原生产中热能的综合利用 .....	155
任务二 气体净化 .....	18	任务七 高纯材料及半导体相关知识 .....	156
小结 .....	27	小结 .....	160
习题和思考题 .....	27	习题和思考题 .....	160
项目二 三氯氢硅的合成 .....	28	项目五 尾气干法回收 .....	162
任务一 液氯汽化 .....	28	任务一 还原尾气干法回收的基本原理 .....	163
任务二 氯化氢的合成 .....	36	任务二 还原尾气干法回收工艺流程 .....	167
任务三 三氯氢硅的合成 .....	43	任务三 尾气干法回收主要设备 .....	168
小结 .....	61	任务四 设备准备及安全检查 .....	176
习题和思考题 .....	62	任务五 尾气干法回收原辅材料准备 .....	179
项目三 三氯氢硅精馏提纯 .....	64	任务六 尾气干法回收关键及核心设备操作 .....	180
任务一 精馏提纯原理及相关计算 .....	64	任务七 尾气回收故障处理 .....	184
任务二 精馏提纯设备 .....	89	任务八 设备、管道保养与维护 .....	185
任务三 精馏提纯工艺 .....	96	小结 .....	192
任务四 精馏提纯操作 .....	98	习题和思考题 .....	192
任务五 设备、管道的检修 .....	113	项目六 四氯化硅的综合利用与处理 .....	193
任务六 故障处理 .....	115	任务一 四氯化硅的性质 .....	193
任务七 三氯氢硅中杂质含量的分析 .....	120	任务二 四氯化硅氯化回收 .....	195
小结 .....	121		
习题和思考题 .....	122		
项目四 三氯氢硅氢还原制备高纯硅 .....	123		
任务一 三氯氢硅氢还原工作原理 .....	123		

任务三 四氯化硅处理的其他技术 ...	198	任务五 纯水的测量 .....	228
小结 .....	201	任务六 其他纯水制备法及流程 .....	230
习题和思考题 .....	201	小结 .....	233
<b>项目七 硅芯的制备与腐蚀</b> .....	202	注释 .....	233
任务一 硅芯的制备 .....	203	习题和思考题 .....	234
任务二 硅芯腐蚀 .....	208	<b>项目九 硅烷法制备高纯硅</b> .....	235
小结 .....	209	任务一 硅烷的性质 .....	235
习题和思考题 .....	210	任务二 原料的制取及处理 .....	236
<b>项目八 纯水的制备</b> .....	211	任务三 硅烷的发生 .....	241
任务一 纯水制备原理 .....	211	任务四 硅烷的提纯 .....	246
任务二 纯水制备工艺流程 .....	214	任务五 硅烷热分解制备多晶硅 .....	248
任务三 纯水制备系统主要设备 及工作原理 .....	215	小结 .....	251
任务四 纯水制备系统操作 .....	222	习题和思考题 .....	251
		<b>参考文献</b> .....	252

# 绪 论

由于人类的大量开发和使用,石油、天然气、煤等能源贮量越来越少,正在慢慢地被耗尽。不断加剧的“能源危机”使得人类不得不寻求新的能源。其中,太阳能就是人类最理想的一种能源,它贮藏量巨大,又无污染,将会在以后很长时间里占据着越来越重的比重。将太阳能转换为电能的核心器件就是太阳能电池,而目前制作太阳能电池的主要材料就是硅。在未来50年里,还不可能有其他材料能够替代硅材料而成为光伏产业主要原材料。利用太阳能发电的硅太阳能电池的研究与生产是最具前途的科技之一。人们预测,在今后半个世纪内,太阳能电池产业的发展将持续以30%以上的速率增长,将对硅材料的需求与发展形成持久的巨大拉动力。

中国自2005年以来,光伏产业迅速兴起,对硅材料的需求急剧增加,从而催生了太阳能级硅材料产业的快速发展。作为上游企业,多晶硅行业也越来越壮大。中国的能源消耗是以煤为主的,但中国的煤只能开采约80年了。目前随着现代化建设的进程,中国已成为世界上第二大石油消耗国和进口国,能源压力将日趋严重,这将进一步促使太阳能电池产业的加速发展。《中国国民经济和社会发展规划纲要》明确提出在“十二五”期间将大力发展太阳能等新能源战略性新兴产业。

多晶硅作为太阳能电池、集成电路、分立器件的基础材料,其传统的生产工艺是用氯气和氢气合成氯化氢(或外购氯化氢),氯化氢和工业硅粉在一定的温度下合成三氯氢硅,然后对三氯氢硅进行分离精馏提纯,提纯后的三氯氢硅在氢还原炉内进行化学气相沉淀(CVD)反应生产高纯多晶硅。此方法称为改良西门子法。

## 0.1 改良西门子法生产多晶硅

改良西门子法是当今生产多晶硅的主流技术,其纯度可达N型 $2000\Omega\cdot\text{cm}$ ,生产历史已有35年。实践证明, $\text{SiHCl}_3$ 比较安全,可以安全地运输,可以贮存几个月仍然保持电子级纯度。当容器打开后不像 $\text{SiH}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 那样燃烧或爆炸;即使燃烧,温度也不高,可以用盖盖上。 $\text{SiHCl}_3$ 法的有用沉积比为 $1\times 10^3$ ,是 $\text{SiH}_4$ 的100倍。沉积速率可达 $8\sim 10\mu\text{m}/\text{min}$ 。一次通过的转换效率为 $5\%\sim 20\%$ ,沉积温度为 $1100^\circ\text{C}$ 。有利于连续操作。为了提高沉积速率和降低电耗,需要解决气体动力学问题和优化钟罩反应器的设计。反应器的材料可以是石英也可以是金属,操作在约为 $3.114\text{MPa}$ 的压力下进行,钟罩温度 $\leq 575^\circ\text{C}$ 。如果钟罩温度过低,则电能消耗大,而且靠近罩壁的多晶硅棒温度偏低,不利于生长。如果罩壁温度大于 $575^\circ\text{C}$ ,则 $\text{SiHCl}_3$ 在壁上沉积,实收率下降,还要清洗钟罩。国外多晶硅棒直径可达 $229\text{mm}$ 。国内 $\text{SiHCl}_3$ 法的电耗经过多年的努力已由 $500\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 降至 $200\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ,硅棒直径达到 $100\text{mm}$ 左右。要提高产品质量和产量,必须在炉体的设计上下工夫,解决气体动力学问题,加大炉体直径,增加硅棒数量。

改良西门子法经历了数十年的发展,其关键技术是由敞开式生产发展到闭环生产。

### 0.1.1 第一代 $\text{SiHCl}_3$ 生产流程

适用于 $100\text{t}/\text{a}$ 以下的小型多晶硅厂,以 $\text{HCl}$ 和冶金级多晶硅为起点,在 $300^\circ\text{C}$ 和 $0.45\text{MPa}$ 下经催化反应生成。主要副产物为 $\text{SiCl}_4$ 和 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,含量分别为 $51.2\%$ 和 $11.4\%$ ,此外还有 $11.9\%$ 较大分子量的氯硅烷。生成物经沉降器去除颗粒,再经过冷凝器



分离  $H_2$ ， $H_2$  经压缩后又返回流床反应器。液态产物则进入多级分馏塔（图 0-1），将  $SiCl_4$ 、 $SiH_2Cl_2$  和较大分子量的氯硅烷与  $SiHCl_3$  分离。提纯后的  $SiHCl_3$  进入贮罐。 $SiHCl_3$  在常温下是液体，由  $H_2$  携带进入钟罩反应器，在加温至  $1100^\circ C$  的硅芯上沉淀。其反应为：



式 (0-1) 是希望唯一发生的反应，但实际上式 (0-2) 也同时发生。这样，自反应器排出气体主要有 4 种，即  $H_2$ 、 $HCl$ 、 $SiHCl_3$  和  $SiCl_4$ 。第一代多晶硅生产流程适应于小型多晶硅厂。回收系统回收  $H_2$ 、 $HCl$ 、 $SiCl_4$  和  $SiHCl_3$ 。但  $SiCl_4$  和  $HCl$  不再循环使用而是作为副产品出售， $H_2$  和  $SiHCl_3$  则回收使用。反应器流出物冷却至  $-40^\circ C$ ，再进一步加压至  $0.55MPa$ ，深冷至  $-60^\circ C$ ，将  $SiCl_4$  和  $SiHCl_3$  与  $HCl$  和  $H_2$  分离。后二者通过水吸收： $H_2$  循环使用；盐酸为副产品。 $SiHCl_3$  和  $SiCl_4$  混合液进入多级分馏塔， $SiCl_4$  作为副产品出售，高纯电子级的  $SiHCl_3$  进入贮罐待用。

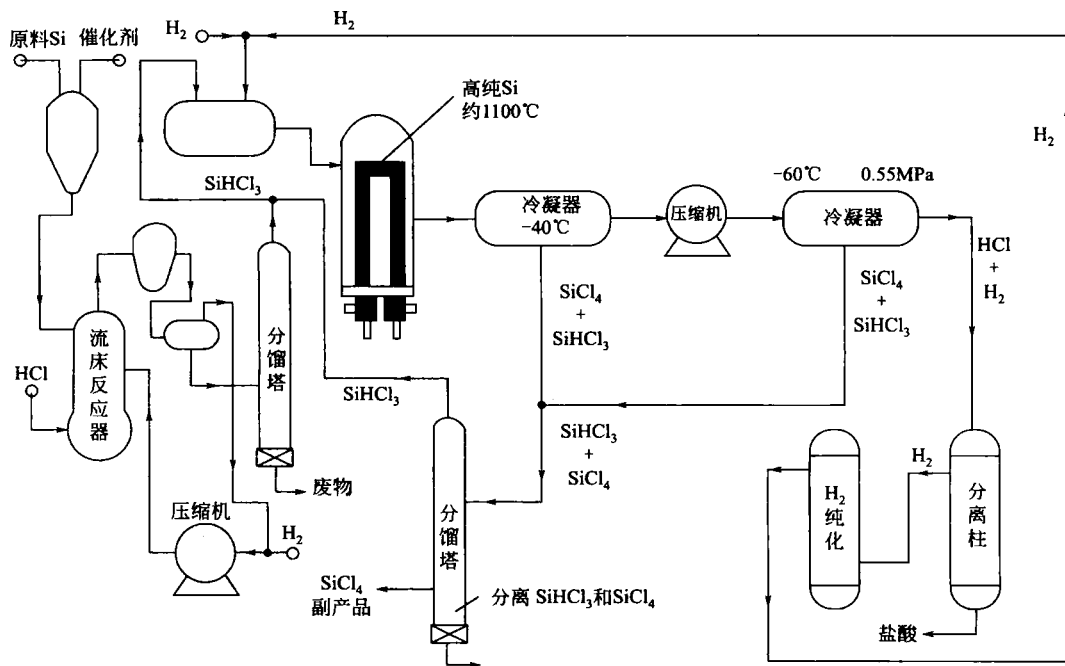


图 0-1 第一代多晶硅生产流程示意图

第一代多晶硅生产的回收和循环系统小，所以投资不大。但是  $SiCl_4$  和  $HCl$  未得到循环利用，生产成本低，当年生产量仅为数十吨以下时还可以运行；而年生产量扩大到数百吨以上时，则进展到第二代。

### 0.1.2 第二代多晶硅生产流程

如图 0-2 所示，所得产物主要是  $SiCl_4$  和  $SiH_2Cl_2$ 。分离提纯后，高纯  $SiHCl_3$  又进入还原炉生长多晶硅， $SiCl_4$  重新又与冶金级硅反应。由于  $SiCl_4$  的回收可以增加沉积速度，从而扩大了生产。



### 0.1.3 第三代多晶硅生产流程

如图 0-3 所示，第二代多晶硅生产流程中虽然  $SiCl_4$  得到利用，但  $HCl$  仍然未进入循环。

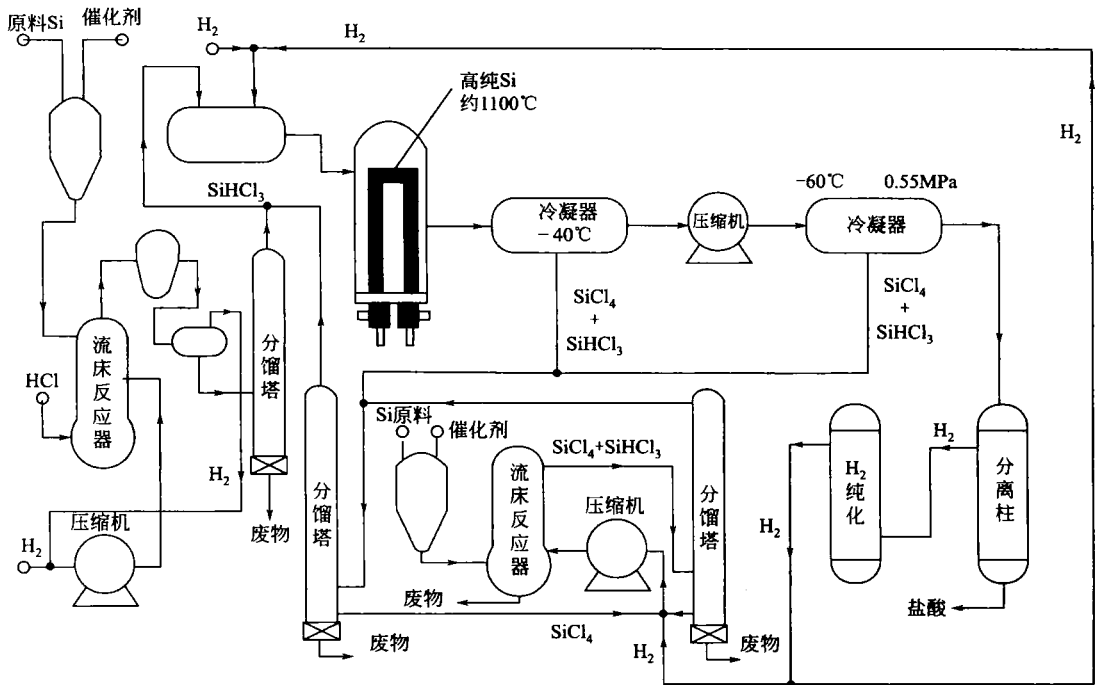


图 0-2 第二代多晶硅生产流程示意图

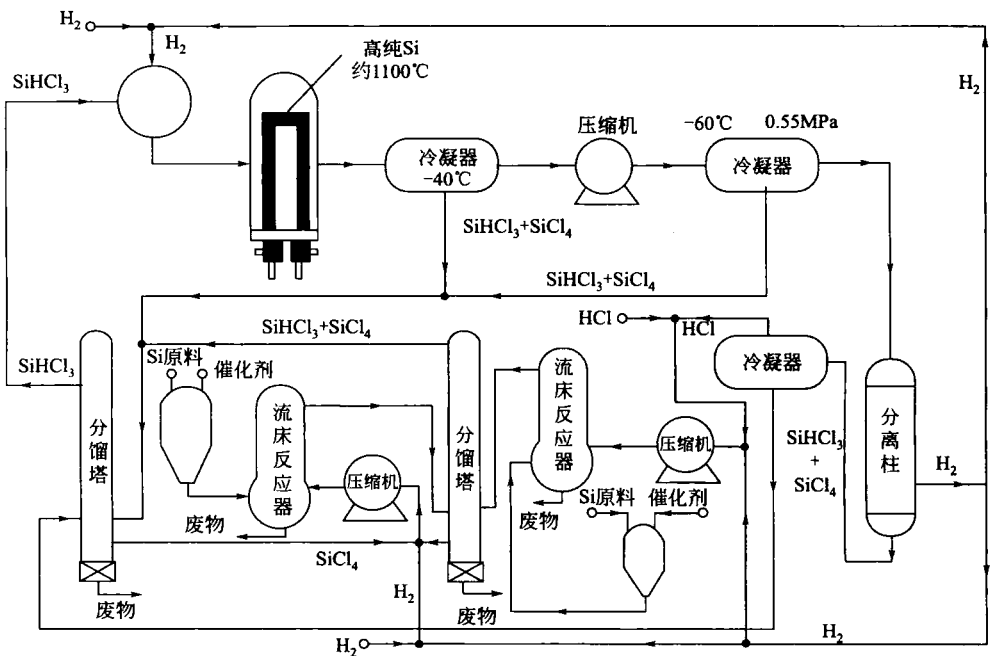
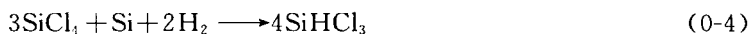


图 0-3 第三代多晶硅生产流程示意图

第一代和第二代多晶硅生产流程中，H<sub>2</sub> 和 HCl 的分离可以用水洗法，并得到盐酸。而第三代多晶硅生产流程（图 0-3）中不能用水洗法，因为这里要求得到干燥的 HCl。为此，用活性炭吸附法或冷 SiCl<sub>4</sub> 溶解 HCl 法回收，所得到的干燥的 HCl 又进入流床反应器与冶金级硅反应。在催化剂作用下提高多晶硅的产量可以走两条途径：一是提高一次通过的转换

率,另一种是维持合理的一次转化率的同时,加大反应气体通过量,提高单位时间的硅沉积量。第一种途径可以节约投资,但是生产产量提高不大。第二种途径可以加大沉积速率,从而扩大了产量,但要投资建立回收系统。第二代多晶硅生产流程就是按第二途径而设计。流程中将  $\text{SiCl}_4$  与冶金级硅反应,在催化剂参与下生成  $\text{SiHCl}_3$  (见图 0-2)。其反应式为:



在温度  $300^\circ\text{C}$  和压力  $0.45\text{MPa}$  条件下转化为  $\text{SiHCl}_3$ ,经分离和多级分馏后与副产品  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  和大分子量氯硅烷分离。 $\text{SiHCl}_3$  又补充到贮罐待用, $\text{SiCl}_4$  则进入另一流化床反应器,在  $500^\circ\text{C}$  和  $3.45\text{MPa}$  的条件下生产  $\text{SiHCl}_3$ 。

第三代多晶硅生产流程实现了完全闭环生产,适用于现代化年产  $1000\text{t}$  以上的多晶硅厂。其特点是  $\text{H}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  和  $\text{HCl}$  均循环利用。还原反应并不单纯追求最大的一次通过的转化率,而是提高沉积速率。完善的回收系统可保证物料的充分利用,而钟罩反应器的设计完善使高沉积率得以体现。反应器的体积加大,硅芯根数增多,炉壁温度在  $\leq 575^\circ\text{C}$  的条件下尽量提高;多硅芯温度均匀一致(约  $1100^\circ\text{C}$ ),气流能保证多硅棒均匀迅速地生长,沉积率已由 1960 年的  $100\text{g/h}$  提高到 1988 年的  $4\text{kg/h}$ ,现在已达到  $5\text{kg/h}$ ,数十台反应器即可达到千吨级甚至万吨级的年产量。

成功运行第三代多晶硅生产的关键之一是充分了解反应物和生成物的组成,另一关键是充分了解每步反应的最佳条件,才能正确地设计工厂的工艺流程及装备。

现代多晶硅生产已将生产  $1\text{kg}$  硅的还原电耗降至  $100\text{kW}\cdot\text{h}$  以下,冶金级硅耗约  $1.14\text{kg}$ ,液氯耗约  $1.14\text{kg}$ ,氢耗约  $0.15\text{m}^3$ ,综合电耗为约  $170\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

多晶硅的纯度也是至关重要的,施主杂质容许的最高原子比为  $15 \times 10^{-11}$  (150ppt),受主杂质浓度为  $5 \times 10^{-11}$  (50ppt),碳浓度为  $1 \times 10^{-7}$  (100ppb)。体金属总量也应控制在  $5 \times 10^{-10}$  (500pptw) 以下。此外对表面金属也有严格要求。

## 0.2 其他多晶硅生产方法

### 0.2.1 $\text{SiCl}_4$ 法

氯硅烷中以  $\text{SiCl}_4$  法应用较早,所得到的多晶硅纯度也很好,但是生长速率较低 ( $4 \sim 6\mu\text{m}/\text{min}$ ),一次转换效率只有  $2\% \sim 10\%$ 、还原温度高 ( $1200^\circ\text{C}$ ),能耗  $250\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ,虽然有纯度高、安全性高的优点,但产量低。早期在我国  $\times\times$  厂和丹麦 Topsil 工厂使用过,产量小,不适于  $1000\text{t}$  级大工厂的硅源。目前  $\text{SiCl}_4$  主要用于生产硅外延片。

### 0.2.2 硅烷法——硅烷热分解法

$\text{SiH}_4$  是以四氯化硅氢化法、硅合金分解法、氢化物还原法、硅的直接氢化法等方法制取。然后将制得的硅烷气提纯后在热分解炉生产纯度较高的棒状多晶硅。中国过去对硅烷法有研究,也建立了小型工厂,但使用的是陈旧的  $\text{Mg}_2\text{Si}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应(在  $\text{NH}_3$  中)方法。此方法成本高,已不采用。用钠和四氯化硅或氢化钠和四氯化硅也可以制备硅烷,但是成本也较高。适于大规模生产电子级多晶硅用的硅烷是以冶金级硅与  $\text{SiCl}_4$  逐步反应而得。此方法由 UnionCarbide 公司发展并且在大规模生产中得到应用。硅烷生长的多晶硅电阻率可高达  $2000\Omega\cdot\text{cm}$  (用石英钟罩反应器)。硅烷易爆炸,国外就发生过硅烷工厂强烈爆炸的事故。

现代硅烷法的制备方法是由  $\text{SiCl}_4$  逐步氢化: $\text{SiCl}_4$  与硅、氢在  $3.155\text{MPa}$  和  $500^\circ\text{C}$  下首先生成  $\text{SiHCl}_3$ ,再经分馏/再分配反应生成  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,并在再分配反应器内形成  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , $\text{SiH}_3\text{Cl}$  通过第三次再分配反应迅速生成硅烷和副产品  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 。转换效率分别为  $20\% \sim 22.15\%$ ,  $9.16\%$  及  $14\%$ ,每一步转换效率都比较低,所以物料要多次循环。整个过程要加

热和冷却，再加热再冷却，消耗能量比较高。硅棒上沉积速率与反应器上沉积速率之比为 10 : 1，仅为  $\text{SiHCl}_3$  法的 1/10。特别要指出， $\text{SiH}_4$  分解时容易在气相成核。所以在反应室内生成硅的粉尘，损失达 10%~20%，使硅烷法沉积速率仅为 3~8 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。硅烷分解时温度只需 800 $^\circ\text{C}$ ，所以电耗仅 40 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，但由于硅烷易爆炸，因此在建设中国的大硅厂不应采取钟罩式硅烷热分解技术。硅烷的潜在优点在于用流床反应器生成颗粒状多晶硅。

### 0.2.3 流化床法

以四氯化硅、氢气、氯化氢和工业硅为原料在流化床内（沸腾床）高温高压下生成三氯氢硅，将三氯氢硅再进一步歧化加氢反应生成二氯二氢硅，继而生成硅烷气。

制得的硅烷气通入加有小颗粒硅的流化床反应炉内进行连续热分解反应，生成粒状多晶硅产品。因为在流化床反应炉内参与反应的硅表面积大，生产效率高，电耗低与成本低，适用于大规模生产太阳能级多晶硅。唯一的缺点是安全性差，危险性大。其次是产品纯度不高，但基本能满足太阳能电池生产的使用。

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  也可以生长高纯度多晶硅，但一般报道只有约 100 $\Omega\cdot\text{cm}$ ，生长温度为 1000 $^\circ\text{C}$ ，其能耗在氯硅烷中较低，只有 90 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。与  $\text{SiHCl}_3$  相比有以下缺点：它较易在反应壁上沉淀，硅棒上和管壁上沉积的比例为 100 : 1，仅为  $\text{SiHCl}_3$  法的 1%；易爆，而且还产生硅粉，一次转换率只有 17%，也比  $\text{SiHCl}_3$  法略低；最致命的缺点是  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  危险性极高，易燃易爆，且爆炸性极强，与空气混合后在很宽的范围内均可以爆炸，被认为比  $\text{SiH}_4$  还要危险，所以也不适合作多晶硅生产。

### 0.2.4 铸锭法

铸锭硅是介于原始多晶硅与单晶硅之间的一种产品。铸锭硅虽然也属于多晶硅，但它的晶粒要比原始多晶硅大得多，一般为几到几十毫米。用铸锭硅片制作的太阳能电池片，虽然光电转换效率比单晶硅要低一点，但铸锭硅的生产成本比单晶硅要低，并且产量大。

铸锭硅的生产是把高纯多晶硅装入到铸锭炉中，先熔化成液态，通过铸锭炉的自动化操作，使液态硅自下而上缓慢地重新结晶，生成一块大晶粒的多单晶铸锭硅。

# 项目一 气体的制备与净化

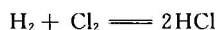
## 技能要求

1. 能按安全操作规范和作业文件要求, 生产合格的氢气、氮气;
2. 能判断氢气、氮气的质量是否符合生产要求;
3. 能发现和判断氢气、氮气生产过程中常见故障并进行相应处理;
4. 能联系上、下工序, 确认开车状态。

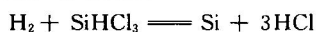
在改良西门子法生产多晶硅中, 常用的气体有氢气和氮气。

氢气在多晶硅生产中主要应用于以下几方面。

① 作为原料生产 HCl:



② 作为原料参与还原反应, 生产多晶硅:



③ 作为原料参与氢化反应, 生产三氯氢硅:



④ 用于系统的置换、赶气。

氮气主要应用于生产系统、设备的吹扫、置换赶气以及作为保护性气体。几种常用气体的性质如表 1-1。

表 1-1 几种常用气体的性质

气体名称	分子式	相对分子质量	在标准状况下的密度/(g/L)	标准状况下的摩尔体积/L	在 1atm 时的沸点/℃	液化温度/℃	液态条件下的密度/(g/L)
氢气	H <sub>2</sub>	2.016	0.0899	22.43	-252.7	-252	0.0709
氮气	N <sub>2</sub>	28.016	1.2507	22.3	196	-196	0.808
氩气	Ar	39.944	1.784	22.39	-185.7	-185	1.402
氧气	O <sub>2</sub>	32.00	1.429	22.39	-183	-183	1.14

注: 1. 标准状况是指压强  $P=101.3\text{kPa}$ 、温度  $T=273.15\text{K}$  的条件。

2. 1atm=101325Pa, 下同。

## 任务一 气体的制备

### 1.1.1 氢气的制备

#### 1.1.1.1 氢气的性质

氢气 (H<sub>2</sub>) 是一种无色无臭的气体, 熔点 -259.2℃, 沸点 -252.8℃, 相对密度 0.07 (空气=1), 饱和蒸气压 13.33kPa。不溶于水、乙醇、乙醚, 能被金属吸收, 透过炙热的铁、铂等。在 240℃ 时能透过钯, 常温下能透过带孔橡皮而放出, 还能透过玻璃; 在镍、钯

和铂内溶解度大，一体积的钯能溶解几百体积的氢气，具有较大的扩散速度和很高的导热性。

氢气能自燃，但不能助燃，易燃烧、易爆炸（遇火或 700℃ 时产生爆炸，产生大量的热）。若使氢和氧按体积比为 2:1 混合并点燃时，立即发生剧烈的爆炸。这种混合气称“爆鸣气”。与空气混合形成爆炸性气体（氢与空气的混合气中含有 4.0%~75% 体积比的氢点燃时即发生爆炸）。氢气比空气轻，在室内使用和贮存时，漏气上升滞留屋顶不易排出，遇火星会引起爆炸。因此使用氢气时必须注意：在氢气系统中不得混入氧或空气。若氢气中含有少量氧气或空气，那么使用前必须对氢气进行净化。氢气与氟、氯、溴等卤素会剧烈反应。无毒，仅在高浓度时可使入缺氧窒息，呈现出麻醉作用。

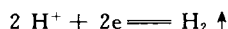
多晶硅生产中主要用氢气来合成氯化氢、还原三氯氢硅制取多晶硅及氢化四氯化硅。

工业上制取氢气的方法很多。半导体工业中使用的氢气，一般是采用电解水或电解食盐水（NaCl）溶液的方法来制取。电解水时，一般是在 15% 的 KOH 或 NaOH 水溶液中以镍作阳极，铁作阴极，两极之间放置石棉隔膜进行电解，在阳极上得到氧，在阴极上得到氢。另一方面，还可由尾气回收系统将还原反应中生成的和未反应的氢气或合成反应生成的氢气回收得到。

### 1.1.1.2 电解的基本原理

当电解槽通电后，溶液中所有的阳离子（K<sup>+</sup> 及少量的 H<sup>+</sup> 等）都向阴极移动。所有的阴离子（OH<sup>-</sup> 等）都向阳极移动。但在阴极上并不是所有的阳离子都被还原。虽然在 15% 的 KOH 溶液中，H<sup>+</sup> 的浓度比 K<sup>+</sup> 浓度小得多，但是 H<sup>+</sup> 的标准电极电势（ $\varphi^\ominus = 0.000\text{V}$ ）比 K<sup>+</sup> 的标准电极电势（ $\varphi^\ominus = -2.925\text{V}$ ）高，氢离子更易在阴极得到电子，因此，在阴极上析出的是氢而不是钾。

在阴极上的反应为：



在阳极上的反应为：



所以电解 KOH 水溶液时，在两极析出来的是氢和氧，而钾离子则留在电解液之中。从实际效果来看电解的是 H<sub>2</sub>O 而不是 KOH。由于 H<sub>2</sub>O 本身的导电性能很差，电解纯水是很不容易的，因此在实际工作中想要电解水，均采用 KOH 或 NaOH 的水溶液作电解液。

电解水制得的氢气中的杂质含量如表 1-2。

表 1-2 电解水制得的氢中杂质含量

杂质种类	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CH <sub>4</sub>
杂质含量/ppm	>5000	0.5	5~10	170~2600	46	7~11

注：1ppm=1mg/L，下同。

采用电解方法制得的氢气一般要经过净化处理才能用于半导体工业。

电解 NaCl 水溶液在两极上的反应分别如下。



在氧化-还原反应中，离子的电极电势越高，其得电子能力（或氧化性）越强；反之，离子的电极电势越低，其失电子能力（或还原性）越强。一些常见离子的标准电极电势顺序如下。

阳离子： $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Al}^{3+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Sn}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{H}^+$

阴离子： $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{MnO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

由上面离子的标准电极电势可以解释为什么在电解 NaCl 水溶液时不能得到 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>，

而是  $H_2$  和  $Cl_2$ ，这是由于  $OH^-$  的得电子能力比  $Cl^-$  强，所以在电解时  $Cl_2$  会先于  $O_2$  析出。

对于像  $K^+$ 、 $Na^+$  等失电子能力极强的离子，如果想得到其单质元素，通常采取电解其熔融盐（比如  $KCl$  等）的方法制得。

### 1.1.1.3 氢气的生产工艺流程

氢气在多晶硅厂中一般是通过电解水法生产。在电解水过程中，由电解槽阴极生成的氢气导入氢气总管，送到氢气处理工序。电解水的现象最早是在 1789 年被观测到，1800 年 Nicholson 和 Carlisle 发展了这一技术，到 1902 年就已经有 400 多个工业电解槽，总产氢容量（标准状况）为  $10000m^3 H_2/h$ ；1948 年 Zdzansk 和 Lonza 建造了第一台增压式水电解槽。目前，已经发展了 3 种基于不同种类的电解槽，分别是碱性电解槽、聚合物薄膜电解槽以及固体氧化物电解槽，电解效率也由 70% 提高到 90%。尽管碱性电解槽其效率是三种电解槽中最低的，但由于价格低廉，技术最为成熟目前仍然被广泛使用，尤其是在大规模制氢工业中。

电解水制氢工艺流程图如图 1-1 所示。

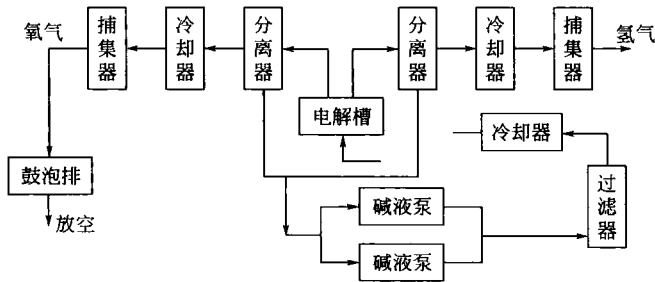


图 1-1 氢气制备工艺流程图

工业软水经纯水装置制取纯水，并送入原料水箱，经补水泵输入碱液系统，补充被电解消耗的水。电解槽中的水，在直流电的作用下被分解成  $H_2$  与  $O_2$ ，并与循环电解液一起分别进入框架中的氢、氧分离洗涤器后进行气液分离、洗涤、冷却。分离后的电解液与补充的纯水混合后，经碱液冷却器、碱液循环泵、过滤器送回电解槽循环，电解。调节碱液冷却器冷却水流量，控制回流碱液的温度，来控制电解槽的工作温度，使系统安全运行。分离后的氢气由调节阀控制输出，送入氢气贮罐，再经缓冲减压后，供用户使用。

### 1.1.1.4 制氢站关键及核心设备

#### (1) 电解槽

目前，已经发展了 3 种基于不同种类的电解槽，分别是碱性电解槽、聚合物薄膜电解槽以及固体氧化物电解槽。

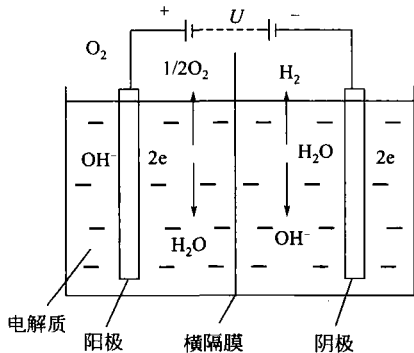
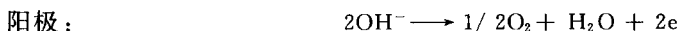


图 1-2 碱性电解槽原理示意图

① 碱性电解槽 碱性电解槽是最古老，技术最成熟，也最经济的电解槽，并且易于操作，在目前广泛使用，但缺点是其效率是三种电解槽中最低的。其基本原理示意图如图 1-2。

碱性电解槽主要由电源、电解槽箱体、电解液、阴极、阳极和横隔膜组成。通常电解液都是氢氧化钾溶液（ $KOH$ ），浓度为 20%~30%（质量分数），横隔膜主要由石棉组成，主要起分离气体的作用，而两个电极则主要由金属合金组成，比如 Raney Nickel, Ni-Mo 和 Ni-Cr-Fe，主要是分解水，产生氢和氧。电

解槽工作温度 70~100℃，压力为 100~3000kPa。在阴极，两个水分子 (H<sub>2</sub>O) 被分解为两个氢离子 (H<sup>+</sup>) 和两个氢氧根离子 (OH<sup>-</sup>)，氢离子得到电子生成氢原子，并进一步生成氢分子 (H<sub>2</sub>)，而那两个氢氧根离子 (OH<sup>-</sup>) 则在阴、阳极之间的电场力作用下穿过多孔的横隔膜，到达阳极，在阳极失去两个电子生成一个水分子和 1/2 个氧分子。阴、阳极的反应式分别如下。



目前广泛使用的碱性电解槽结构主要有两种：单极式电解槽和双极式电解槽。这两种电解槽的示意图如图 1-3。

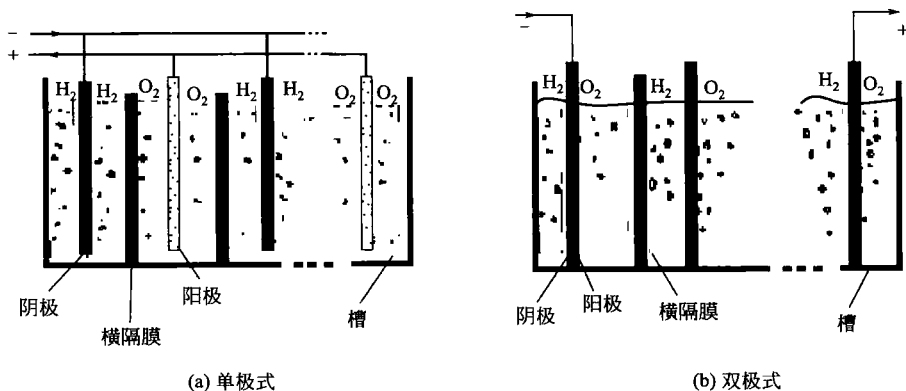


图 1-3 单极式和双极式电解槽示意图

如图 1-3 所示，在单极式电解槽中电极是并联的，而在双极式电解槽中则是串联的。双极式的电解槽结构紧凑，减小了因电解液的电阻而引起的损失，从而提高了电解槽的效率。但双极式电解槽在另一方面也因其紧凑的结构增大了设计的复杂性，从而导致制造成本高于单极式的电解槽。鉴于目前更强调的是转换效率，现在工业用电解槽多为双极式电解槽。为了进一步提高电解槽转换效率，需要尽可能地减小提供给电解槽的电压，增大通过电解槽的电流。减小电压可以通过发展新的电极材料、新的横隔膜材料以及新的电解槽结构——零间距结构 (Zero-Gap) 来实现。研究表明 Raney Nickel 和 Ni-Mo 等合金作为电极能有效加快水的分解，提高电解槽的效率。而由于聚合物的良好的化学、机械的稳定性，以及气体不易穿透等特性，将取代石棉材料成为未来的横隔膜材料。同时提高电解槽的效率还可以以提高反应温度来实现，温度越高，电解液阻抗越小，效率越高。而零间距结构则是一种新的电解槽构造，由于电极与横隔膜之间的距离为零，有效降低了内部阻抗，减少了损失，从而增大了效率。零间距结构电解槽示意图如图 1-4，多孔的电极直接贴在横隔膜的两侧，在阴极水分子被分解成 H<sup>+</sup> 和氢氧根离子 (OH<sup>-</sup>)，OH<sup>-</sup> 直接通过横隔膜到达阳极生成氧气，因为没有了传统碱性电解槽中电解液的阻抗，有效增大了电解槽的效率，是未来比较有潜力的电解槽结构。

② 聚合物薄膜电解槽 (PEM Electrolyzer)

碱性电解槽结构简单，操作方便，价格较便宜，比较适合用于大规模地制氢，但缺点是效率不够高，70%~80%。为了进一步提高电解槽的效率，

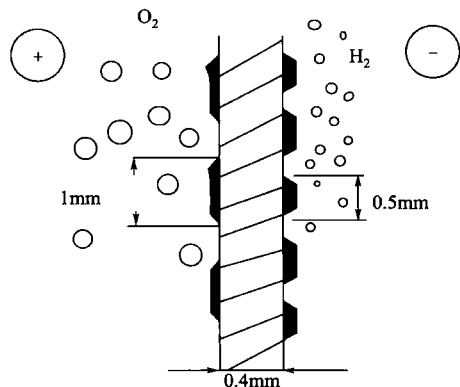


图 1-4 零间距电解槽示意图



开发出了聚合物薄膜 (PEM) 电解槽和固体氧化物电解槽 (Solid Oxide Electrolyzer)。聚合物薄膜电解槽 (PEM Electrolyzer) 是基于离子交换技术的高效电解槽, 第一台 PEM 电解槽是由通用电气公司在 1966 年研制出来, 当时是用于空间技术, 随后日本开展了 WE-NET 工程, 进行了大量的研究。它的工作原理如图 1-5 所示。

PEM 电解槽主要也是由两电极和聚合物薄膜组成, 质子交换膜通常与电极催化剂成一体化结构 (MEA: Membrane Electrode Assembly)。在这种结构中, 以多孔的铂材料作为催化剂结构的电极是紧贴在交换膜表面的。薄膜由 Nafion (一种聚四氟乙烯的阳离子交换膜, 是杜邦公司的一种商名品) 组成, 包含有  $\text{SO}_3\text{H}$ , 水分子在阳极被分解为氧和  $\text{H}^+$ , 而  $\text{SO}_3\text{H}$  很容易分解成  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+$  和水分子结合成  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 在电场作用下穿过薄膜到达阴极, 在阴极生成氢。PEM 电解槽不需电解液, 只需纯水, 比碱性电解槽安全、可靠。使用质子交换膜作为电解质具有化学稳定性、高的质子传导性、良好的气体分离性等优点。由于较高的质子传导性, PEM 电解槽可以工作在较高的电流下, 从而增大了电解效率。并且由于质子交换膜较薄, 减小了欧姆损失, 也提高了系统的效率。目前 PEM 电解槽的效率可以达到 85% 或以上, 但由于在电极处使用铂等贵金属, Nafion 也是很昂贵的材料, 故 PEM 电解槽目前还难以投入大规模的使用。为了进一步降低成本, 目前的研究主要集中在如何降低电极中贵金属的使用量以及寻找其他的质子交换膜材料。有机材料比如 Poly[bis(3-methyl-phenoxy)phosphazene] 和无机材料如 SPS 都已经经过实验证明具有和 Nafion 很接近的特性, 但成本却比 Nafion 要低, 因此可以考虑作为 PEM 电解槽质子交换膜。随着研究的进一步深入, 将可能找到更合适的质子交换膜, 并且随着电极贵金属分量的减小, PEM 电解槽的成本将会大大降低, 成为主要的制氢装置之一。

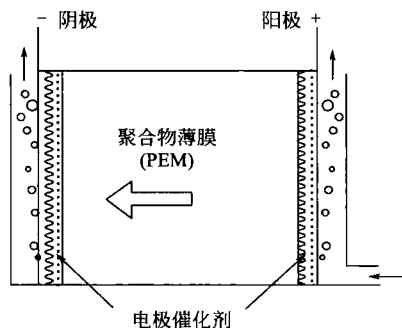


图 1-5 聚合物薄膜电解槽示意图

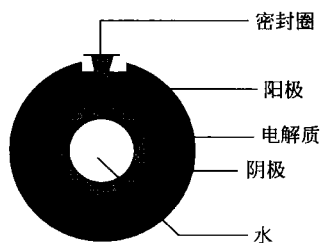


图 1-6 固体氧化物电解槽示意图

③ 固体氧化物电解槽 (Solid Oxide Electrolyzer) 固体氧化物电解槽从 1972 年开始发展起来, 目前还处于早期发展阶段。由于工作在高温下, 部分电能由热能代替, 效率很高, 并且成本也不高, 其基本原理示于图 1-6。高温水蒸气进入管状电解槽后, 在内部的负电极处被分解为  $\text{H}^+$  和  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  得到电子生成  $\text{H}_2$ , 而  $\text{O}^{2-}$  则通过电解质  $\text{ZrO}_2$  到达外部的阳极, 生成  $\text{O}_2$ 。固体氧化物电解槽目前是三种电解槽中效率最高的, 并且反应的废热可以通过汽轮机、制冷系统等利用起来, 使得总效率达到 90%, 但由于工作在高温下 ( $1000^\circ\text{C}$ ), 也存在着材料和使用上的一些问题。适合用做固体氧化物电解槽的材料主要是 YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia)。这种材料并不昂贵, 但由于制造工艺比较贵, 使得固体氧化物电解槽的成本也高于碱性电解槽的成本。其他的比较便宜的制造技术如电化学气相沉淀法 (EVD: Electrochemical Vapor Deposition) 和喷射气相沉淀法 (JVD: Jet Vapor Deposition) 正在研究之中, 有望成为以后固体氧化物电解槽的主要制造技术。各国的研究重点除了发展制造