

# 冶金法高纯度多晶硅生产工艺技术经济分析

河南思可达光伏材料股份有限公司 杨海洲

## 一、市场背景

作为一种清洁、可再生能源,太阳能备受世界各国的重视,光伏发电是太阳能利用的主要形式之一。太阳能光伏发电具有不消耗燃料、不受地域限制、规模灵活、无污染、安全可靠、维护简单、寿命较长等无可比拟的优点,所以自从实用性硅太阳能电池问世以来,世界上很快就开始了太阳能光伏发电的应用。近些年来,世界各国纷纷出台相关政策,加大对光伏产业的支持力度。光伏产业近两年来发展速度惊人,增长率达到70%以上,在世界各种能源增长速率中名列第一。

我国太阳能光照资源丰富,尚有近6 000万人口无电可用,与之相关的企业开始角逐“光明工程”,光伏工业发展前景十分广阔。目前,太阳能电池材料的发展水平是制约我国太阳能发电产业发展的瓶颈之一。光伏技术按其材料可分为晶体硅光电池、非晶硅光电池、多晶硅光电池、碲化镉光电池和砷化镓光电池等。其中,晶体硅光电池又有单晶硅与多晶硅两大类,虽然生产成本偏高,但生产技术成熟,是光伏市场上的主导产品。多晶

硅是电子工业的基础材料,用多晶硅制备成各种规格的硅单晶后可制作各种整流器、晶体管、集成电路和大规模集成电路块、太阳能电池、太阳能发电等。

本文,笔者提出通过引进日本的晶体硅单方向凝固精炼技术,生产太阳能电池等级多晶硅锭,可以为我国信息产业、新能源产业、航空航天产业提供高质量、低成本的太阳能等级多晶硅。

## 二、太阳能等级多晶硅的制取方法分析

1.改良西门子法(化学法)。改良西门子法是目前世界上制作高纯度硅的最好方法,其制作的产品纯度可以满足太阳能和半导体芯片的需要。优点是纯度可达到12N;缺点是设备价格高,设备价格是冶金法的3~5倍;在制作过程中需要大量的危险化学品和气体,制作成本高,能耗高,大约是冶金法的5倍。

2.冶金法。优点是设备价格低,制作成本低,能耗低。缺点是纯度上不可能达到西门子法的纯度,最高纯度是7N,但完全能适应于太阳能产业的应用。

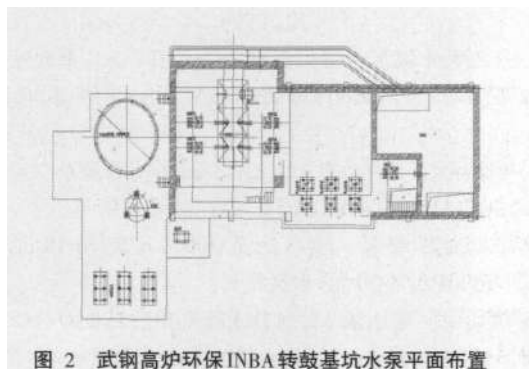
(6)排水泵。排水泵2台(1用1备),立式,单台性能 $Q=100\text{ m}^3/\text{h}$ , $H=10\text{ m}$ , $N=7.5\text{ kW}$ , $U=380\text{ V}$ ,IP54。

(7)粒化供水泵。粒化供水泵3台(2用1备),单台性能 $Q=1\,100\text{ m}^3/\text{h}$ , $H=32\text{ m}$ , $N=200\text{ kW}$ , $U=380\text{ V}$ ,IP54,F级,机械密封。

(8)冷凝供水泵。冷凝供水泵3台(2用1备),单台性能 $Q=900\text{ m}^3/\text{h}$ , $H=55\text{ m}$ , $N=315\text{ kW}$ , $U=10\text{ kV}$ ,IP54,F级,机械密封。

(9)冷却塔。逆流中空冷却塔2台, $Q=1\,100\sim 1\,600\text{ m}^3/\text{h}$ , $N=45\text{ kW}$ , $U=380\text{ V}$ ,进水温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ,出水温度 $\leq 45\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4.设备布置。因转鼓,热水池均为半地下式,所以水泵均设置在地下-7.5 m转鼓基坑内,为防止水泵被水淹没,将水泵泵体设在基坑底部,水泵电机设在约-4.0 m的平台上,皮带连接。基坑内设排水沟,集水坑,内设排水泵。转鼓基坑处设冷凝水罐,冷凝回水泵。其布置如图2所示。基坑与泵房之间的管道用管架连接。



在泵房的设计中,没有采用一般的方形水池,而采用锥斗形水池,锥斗角度在 $55^\circ\sim 60^\circ$ 。水泵的吸水管从池子底部吸水,将沉于池底的水渣经粒化供水泵再打到粒化箱内。冷却塔采用中空式钢筋混凝土冷却塔,内部不设填料,是为了防止水中的细渣将填料堵死而无法使用。武钢高炉环保INBA供水泵房剖面如图3所示。

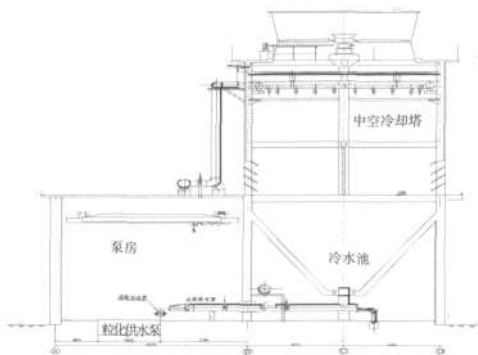


图3 武钢高炉环保INBA供水泵房剖面

综上,高炉渣处理是炼铁生产的重要一环,选用相关的流程,应从其技术先进性、投资大小、系统安全性、环保、成品渣质量、系统作业率、占地面积、设备检修维护等多方面考虑。INBA在技术上是成熟的,而在INBA系统中,以环保INBA投资最大,环保效果最好的。但由于设备增加了,维护和检修的工作量也相应加大。对国内的大中型高炉来说,可酌情选取。[K]

改良西门子法是当前高纯度多晶硅的主要生产方法。以冶金法为代表的新兴技术正在逐步成熟。这些新方法直接瞄准太阳能等级多晶硅,相对于改良西门子法而言,成本大幅度降低。新技术的突破及扩产,将给现有行业格局带来积极影响。

### 三、项目介绍

日本产积电业株式会社(以下简称“产积电业”)在飞机发动机用材的晶体硅单方向凝固精炼技术上享有盛誉并有诸多业绩。以该技术为基础,在用冶金法制取纯度达到7N的太阳能等级多晶硅方面的产业技术已经取得重大突破,引进该项技术,可以利用在国内市场易于得到的普通金属硅做原料,在生产线上实现全流程连续生产,并保证质量和产量的稳定,可以真正实现工业化生产。纵观我国冶金法生产太阳能等级多晶硅的厂家,目前还没有一家能够达到这样的水平,其主要原因就是没有成熟可靠的生产设备和工艺来实现连续稳定的生产。目前,该生产线已经被日本知名特大太阳能电池生产厂家所采用,据厂家提供的评价报告,对整套设备正常运转的满意度达到95%。

### 四、设备及工艺简介

1.工艺要求。要生产出合格的太阳能等级多晶硅,必须除去硼(B)、磷(P)和铝(Al)等浅层活性杂质。

(1)要减少B的含量,首先要促进B和O的结合,并使之产生的化合物升华,但由于Si和O的结合力较强,两者之间的均衡是问题的重点。产积电业目前的技术可以将B降低至0.3 ppm以下。铸锭主要靠控制温度,氛围压力及提升速度来完成。

(2)P的去除主要靠调节氛围压力和温度,可降至 $10^{-7}$  m以下。

(3)其他金属类的去除用提升的方法把其降低至规定值。

使用上述方法和工艺已经成功地精炼至7 N的纯度,这已经在日本大型太阳能光伏企业有了2年的实际经验。

2.对原材料工业硅制取工艺的要求和采购途径。原材料的工业硅纯度要求是99.5%以上,供货渠道可以在中国国内解决,中国原材料的低廉价格对精炼成本影响较大,在中国生产将具有较强的竞争优势。

自2007年起,产积电业就开始向日本世界知名光伏企业提供年产500 t的生产设备(每套年产100 t,共5套)。在此基础上,产积电业花大力气对其设备技术不断进行改进和提高,特别对原先在除B过程中,产生的废弃物较多,影响到生产成本的问题进行攻关,在B去除工艺上作了技术更改,得到了令人满意的结果。目前产积电业的技术得到了SHARP公司等知名企业的高度评价,与日本其他知名企业相比,在冶金法技术领域排在首位。JFE近年来冶金法的年产量维持在400 t, Timminco的年产量约为130 t, SHARP和新日铁的合资公司N/S太阳能公司多次要求产积电业提供技术支援。

3.工艺流程。除B—除P—除其他金属杂质—单方向凝固铸锭。

(1)除B。工业硅块(99.5%含量,直径200 mm以内)原料不应粉碎,直接将其融化。如粉碎的话会在粉碎过程中混入不纯物质,也不需要进行酸洗,熔融除B完成后冷却至常温后,转移至第2工序。

(2)除P。在高真空中熔融除P,大约20 h可以把P的含量降低到所定数值。在高温状态下移动至下一道工序。

(3)除金属。本工序去除对太阳能电池的性能有不良影响的金属铁、钛、铝等,经过这一处理过程可精炼至近7N的纯度。在这里再把它恢复到高温。

(1),(2),(3)项处理工艺,分别所需20 h左右。其设备为除B装置1套,除P装置1套,除金属装置1套。需注意,在上述工艺流程中要不断对温度、真空度、蒸汽的吹入方式、提升的速度等条件和对装置进行熟练地操作,这些方法直接影响到生产效率。

上述3道工序所需时间为60 h,在这些方法过程中7N的精炼目的得以达成,结晶也大致达到单一方向。

4.年产1 000 t全套生产线设备的总投资。年产1 000 t全套生产线设备总共有10条生产线组成。冶金法精制太阳能等级高纯度硅的过程,从原料投入到铸锭(每锭的重量为500 kg)所需时间约60 h。每条生产线概算平均每20 h出1锭(500 kg),1条生产线的年设计产量为100 t,生产过程中,实际年产量可以达到150 t左右。一条线的整套生设备包括:除B装置1套,除P装置1套,除金属装置1套。年产100 t整套设备的销售价格为人民币4 000万元,进口关税不包括在内。年产1 000 t成套设备的销售价格为人民币40 000万元,进口关税不包括在内。

5.各处理过程的耗能概算。

(1)除B过程。用电270 kW,用水600 L/min,压缩空气150 L/min,氩气100 L/min,氮气100 L/min,纯水10 L/min。

(2)除P过程。用电600 kW,用水1 100 L/min,压缩空气250 L/min,氩气400 L/min,氮气100 L/min,氢气100 L/min,氦气100 L/min。

(3)除金属过程。用电600 kW,用水600 L/min,压缩空气150 L/min,氩气100 L/min,氮气100 L/min,氢气50 L/min。

(4)铸锭过程。用电400 kW,用水500 L/min,压缩空气150 L/min,氩气100 L/min,氢气50 L/min。

以上是按1条年产100 t生产线,每20 h生产500 kg而计算。

### 五、化学处理时采用的化学品等排泄物的处理

每生产500 kg等级7N高纯硅,需要20 kg氟酸,废弃时需进行中和处理,本装置以省略酸洗工艺为特色,由于不使用酸类化学品,所以没有酸类废弃物。

该生产工艺无严重影响环境的气态或固态排泄物。在各个处理工艺过程中,均无有害物质排出,每500 kg高纯度硅会有100 kg以内的废硅渣产生,这类废渣可以进行填埋处理。

### 六、主要生产设备及辅助设施

用冶金法精炼提取高纯度硅的方法和工艺有多种多样的尝试,产积电业公司的处理方法和顺序如下。

第一步,省略酸洗程序,直接熔融硅减少B的含量,提高了原材料的使用率,降低生产成本,这个方法该公司已申请世界专利。

第二步,减少P的含量,连续进行20次的熔融精炼,每500 kg会产生30 kg的废渣,每生产10 t的高纯硅大约有600 kg的废渣产生。该公司的装置把蒸发的不纯物质再次导入溶液中,把污染降到可允许的指标以内。

第三步,减少金属含量处理工艺,用自动提升抽出的方法增加纯度,提升抽出的治具在真空中自动交换。

该公司精炼装置的特点是不用酸洗,直接对常温的原料进行三次熔融来完成精炼,也能达到节能目的。[K]