

# 焦炭工艺副产氢气在多晶硅生产中的应用研究

赵云

(洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 471000)

**[摘要]** 煤炭焦化工艺副产大量焦炉煤气,焦炉煤气中氢气含量为55%~60%(体积分数),经提纯处理后氢气可广泛应用于化工行业。氢气是光伏多晶硅生产的主要原料之一,在多晶硅生产过程中用点较多、用量较大。本文主要研究焦炭工艺副产氢气经过PSA深度纯化后用于多晶硅生产系统的可行性。实验结果表明,经过深度纯化后的焦炭工艺副产氢气纯度稳定在5N以上且不含有机杂质甲烷,满足多晶硅生产的要求。焦炭工艺副产氢气生产的多晶硅杂质含量大部分均低于原水解制氢,虽然C杂质含量波动较大,但其均值达到电子级2级品要求。采用煤焦化工艺副产的氢气替代传统的电解水制氢,多晶硅生产成本可降低270~360元/t。

**[关键词]** 煤炭焦化;多晶硅;氢气质量对比;电解水制氢;生产成本

**[中图分类号]** TQ127.2

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 2097-2423(2024)04-0055-07

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.010

## 0 前言

随着化石燃料能源体系引发的能源安全、气候变化等世界性问题日趋严峻,发展可持续性清洁能源并建立多元化能源体系成为世界各主要经济体的首要任务之一<sup>[1]</sup>。因此,光伏行业发展前景深远。随着光纤、半导体材料等高纯电子级多晶硅材料需求的快速递增,多晶硅用量突飞猛进并持续递增<sup>[2]</sup>。对于多晶硅,国内多数企业采用西门子法生产,其工艺成熟但能耗偏高,部分企业选址以西北部区域为首选。西北区域电能丰富,但水源欠缺,传统的电解水制氢成本在该区域比较突显。而氢气是光伏多晶硅生产的主要原料之一,作为还原剂在还原反应中起着举足轻重的作用,氢气的纯度对最终产品多晶硅的品质有显著的影响<sup>[3]</sup>。虽然氢气的制备工艺技术有甲醇制氢、煤制氢、天然气制氢和水电解制氢等,但国内大部分多晶硅生产企业仍采用电解水制氢工艺,其优点是制取的氢气品质高,几乎不

含任何影响多晶硅产品质量的杂质,但其能耗偏高,投资成本大。部分企业采用天然气制氢工艺,该工艺一次性投资较大,且易受天然气的供应和成本的制约,很难大规模使用。而煤制氢工艺,其原料成本较低,但制取的氢气品质不高,一直未在多晶硅生产系统上应用。随着多晶硅市场的变化,为了降低生产成本,从传统的降低能耗逐步也关注到其他原辅料成本控制上,如何降低氢气成本成为了新的研究方向。

煤炭焦化工艺过程中的副产氢气纯度为99.9%,杂质成分主要有甲烷、CO、CO<sub>2</sub>等。经高效PSA撬装系统进行深度提纯后,其氢气纯度达到5N以上,可用于多晶硅生产。

本文研究煤焦化工艺副产氢气用于多晶硅生产的可行性。研究过程中,因实验用气量小,采用气瓶集装格方式供氢气,再用高纯管道将氢气送入多晶硅评价炉内参与生产。对生产出的多晶硅产品进行分析检测,获取各项质量指标数据。同时与该多晶企业自有的电解水制氢产出的多晶硅产品进行质量指标对比,分析判定焦炭工艺副产氢气能否满足多晶硅生产使用。作为主要生产原料之一,氢气在多晶硅生产过程中用点较多、用量较大,如果能将化工装置副产氢气用于多晶硅生产中,不仅可以大幅降低生产成本,同时也会产生巨大的经济效益、社会效益和环保效益。

## 1 实验

### 1.1 实验方案

将纯化后的焦炭工艺副产氢气通入评价炉生产

**[收稿日期]** 2024-02-20

**[作者简介]** 赵云(1983—),女,本科,工程师,主要从事多晶硅生产工艺研究。

**[引用格式]** 赵云. 焦炭工艺副产氢气在多晶硅生产中的应用研究[J]. 绿色矿冶,2024,40(4):55-61.

ZHAO Yun. Application of coke process by-product hydrogen in polysilicon production[J]. Sustainable Mining and Metallurgy,2024,40(4):55-61.

多晶硅产品,与使用电解水制氢气所产的多晶硅进行对比。为了在实验过程尽可能消除电子级三氯氢硅品质波动对评价炉产品质量的影响,实验时评价炉所用电子级三氯氢硅指标应保持稳定。考虑到焦炭工艺副产氢气杂质的不确定性,在保证评价炉内正常运行压力条件下直接去尾气系统,避免各种不确定性杂质对大系统造成污染。实验期间,评价炉供料曲线等工艺参数与正常阶段保持一致。

## 1.2 实验结果评价方案

焦炭工艺副产氢气实验需至少验证 15 个评价炉次,与原水解制氢生产且工艺条件一致的 15 个炉次产品结果进行对比。检测方法均采用低温红外质谱仪、等离子体质谱仪,进行 I-MR 图(单值-极差图)对比,当图形中均值线和 UCL 升高幅度低于

20%,且产品判级中电子级比例不降低时,即验证通过,否则根据数据情况再进行讨论分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 氢气质量对比

焦炉煤气中氢气含量为 55% ~ 60%,经过提纯后氢气可广泛用于化工行业。王海斌<sup>[4]</sup>的研究结果表明,焦炉煤气经过“三脱”(脱硫、脱氨和脱苯)净化处理后的基本组分为 H<sub>2</sub>(57%)、CH<sub>4</sub>(25%)、N<sub>2</sub>(3%)、CO(7%)、CO<sub>2</sub>(3%)、C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>(4.7%)、O<sub>2</sub>(0.3%)。

使用 2 L 气瓶,分别取 4 瓶焦炭工艺副产氢气和电解水所制氢气进行分析检测,其检测结果见表 1。

表 1 两种氢气质量检测结果

样品	H <sub>2</sub> /%	O <sub>2</sub> /( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	N <sub>2</sub> /( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TC/( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	露点/°C
焦炭工艺副产氢气	≥99.999	<0.5	<10	<0.5	≤-60.0
电解水制氢气	≥99.999	<1	<10	<0.5	≤-60.0

由表 1 可知,焦炭副产氢气和电解水制氢工艺产生的氢气质量水平基本一致。在实验过程中(周

期约 20 d),跟踪每批次焦炭工艺副产氢气经过变压吸附(PSA)纯化后的质量,检测结果见表 2。

表 2 焦炭工艺副产氢气实验过程中检测结果

(V/V)/10<sup>-6</sup>

样品名称	O <sub>2</sub>	Ar <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	露点	氢气纯度
1	0.216	0	0.588	0	0	0.014	0.58	99.99986
2	0.117	0	0.433	0	0	0.021	0.53	99.99988
3	0.123	0	0.774	0	0	0.031	0.53	99.99985
4	0.370	0	0.148	0	0	0.033	0.53	99.99975
5	0.973	0	1.540	0	0	0.028	0.53	99.99969
6	0.345	0.296	0.982	0	0	0.023	0.53	99.99978
7	0.310	0	1.627	0	0	0.044	0.53	99.99974
8	0.155	0	0.666	0	0	0.015	0.53	99.99986
9	0.188	0	0.792	0	0	0.069	0.53	99.99984
10	0.179	0	0.768	0	0	0.018	0.53	99.99985
11	0.370	0	0.552	0	0	0.017	0.53	99.99985
12	0.174	0	0.896	0	0	0.019	0.47	99.99984
13	0.206	0	0.489	0	0	0.027	0.47	99.99988
14	0.130	0	0.785	0	0	0.016	0.47	99.99985
15	0.326	0	0.510	0	0	0.016	0.47	99.99986
16	0.116	0	0.233	0	0	0.037	0.47	99.99991
17	0.093	0.204	0.553	0	0	0.012	0.47	99.99986
18	0.087	0	1.125	0	0	0.082	0.47	99.99982
19	0.367	0	1.608	0	0	0.031	0.47	99.99975
20	0.153	0.306	0.769	0	0	0.011	0.47	99.99982
21	0.241	0	0.916	0	0	0.008	0.47	99.99983

从表2可知,经过深度纯化后的焦炭工艺副产氢气质量稳定在5 N以上,满足多晶硅生产对氢气质量的要求,且不含有有机杂质甲烷。

## 2.2 多晶硅产品质量分析

### 2.2.1 产品质量等级对比

对实验结束后的评价炉样品进行检测分析,并参照《电子级多晶硅》(GB/T 12963—2022)、《太阳能级多晶硅》(GB/T 25074—2017)进行产品质量等级判定(文中涉及的多晶硅等级标准判定,如未特殊说明,均按新国标执行)。对比数据如图1所示。

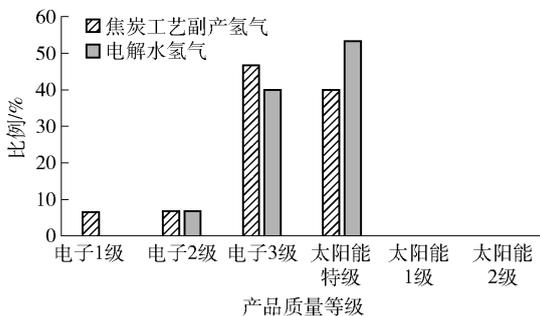


图1 评价炉实验产品质量等级分布情况

从图1可知,焦炭工艺副产氢气生产的产品中,电子级多晶硅约占60%,电解水制氢气生产的产品中,电子级多晶硅占46.7%。前者的产品质量略高于后者质量。因此,初步评价焦炭工艺副产氢气质量满足使用,为进一步分析产品中杂质变化情况,进行施主杂质、受主杂质、氧、C杂质含量对比。

### 2.2.2 主要杂质含量对比

#### 2.2.2.1 施主杂质对比

施主杂质含量对比如图2所示。从图2看,焦炭工艺副产氢气生产的产品中施主杂质含量整体略低于原水解制氢气的产品。焦炭工艺副产氢气生产的产品施主杂质(P、As、Sb)含量平均值为0.0424 ppba,达到电子1级指标(施主杂质含量 $\leq 0.25 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup>,等同 $\leq 0.05$  ppba)。

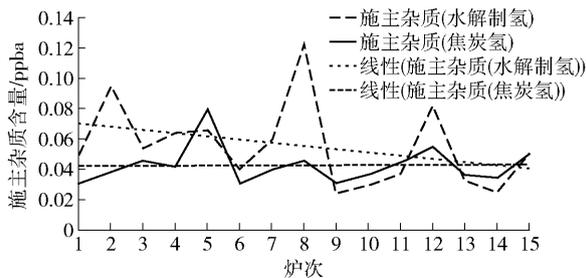


图2 两种氢气生产的产品中施主杂质含量对比

#### 2.2.2.2 受主杂质对比

受主杂质含量对比如图3所示。从图3可知,焦炭工艺副产氢气生产的产品中受主杂质含量(平均值为0.0517 ppba)与原水解制氢气生产的产品中受主杂质含量(平均值为0.0518 ppba)接近。同时,焦炭工艺副产氢气生产的产品受主杂质(B、Al)含量平均值基本达到电子2级指标(受主杂质含量 $\leq 2.5 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>,等同0.05 ppba)。

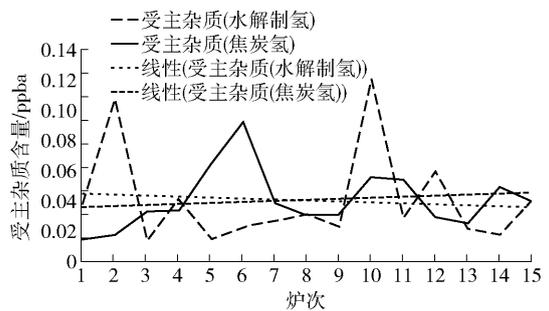


图3 两种氢气生产的产品中受主杂质含量对比

#### 2.2.2.3 氧成分杂质对比

氧成分杂质含量对比如图4所示。从图4可知,焦炭工艺副产氢气生产的产品中氧含量平均值(0.1611 ppba)略低于原水解制氢气生产的产品中氧含量平均值(0.2608 ppba),且都低于电子1级品的指标要求( $\leq 1 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>)(GB/T 12963—2014)。

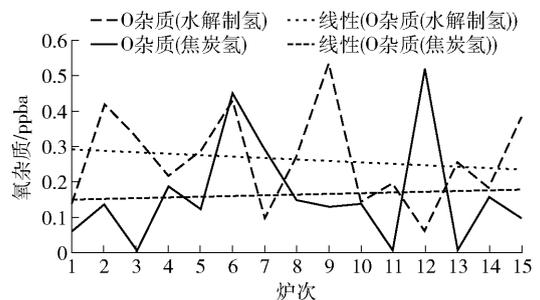


图4 两种氢气生产的产品中O杂质含量对比

#### 2.2.2.4 评价炉产品中C成分对比

产品中C成分对比如图5所示。从图5可知,焦炭工艺副产氢气生产的评价炉产品中C含量平均值 $0.1715 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>略高于原水解制氢气生产的产品中C含量(大部分低于检出限),且波动较大,分析可能是因为焦炭工艺副产氢气中存在微量的未知含C物质,在还原炉内经过高温分解释放到产品中,但多数可满足电子2级指标要求(C含量 $\leq 2.5 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>)。

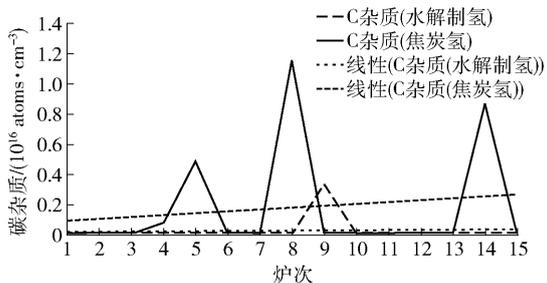


图5 两种氢气生产的产品中C杂质含量对比

### 2.2.3 产品 I-MR 图对比

采用低温红外质谱仪对多晶硅样品检测,进行电解水氢气生产的 15 炉次产品与焦炭工艺副产氢气生产的 15 炉次产品的 I-MR 图对比,结果如图 6 ~ 图 11 所示。

两种产品杂质含量的均值、UCL 值汇总数据见表 3。

从表 3 可知,焦炭工艺副产氢气生产的产品杂

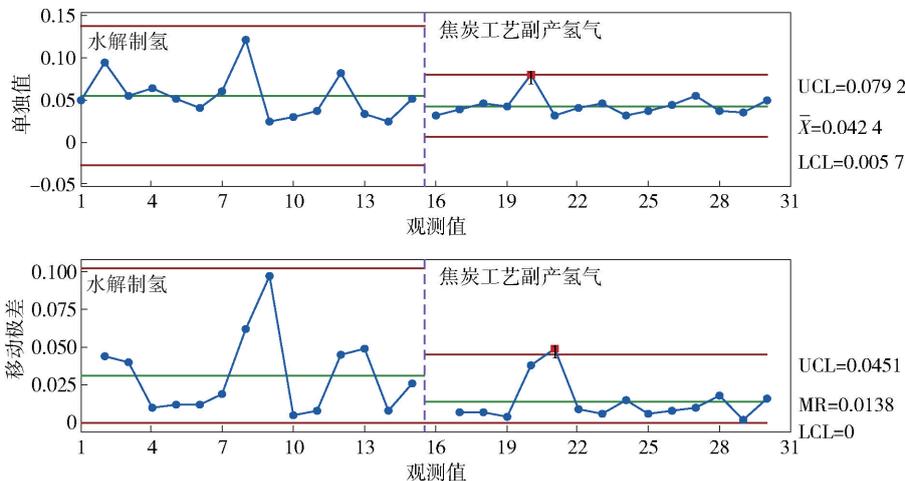


图6 磷杂质 I-MR 控制图

质含量大部分均低于原水解制氢的产品,除了 B、C 含量升高,且升高幅度高于 20%,尤其 C 元素,波动较大,但均值低于电子级 2 级品要求 ( $\leq 0.25 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ )。

通过评价炉验证,煤焦化工工艺过程中的副产氢气经提纯后,参与生产的多晶硅产品内在质量等级均在太阳能特级品以上,甚至达到电子级水平。因

此,可判定焦化工艺副产氢气能稳定满足光伏多晶系统生产使用。此次仅针对煤焦化过程中的副产氢气进行研究,其他石化过程中产生的氢气能否应用于多晶生产系统,理论上经过合适的 PSA 装置纯化后氢气纯度能达到 5 N 以上,都可以满足需求,但石化系统工艺复杂,杂质成分多样,需要进一步研究验证。而变压吸附分离工业尾气是比较简便、灵活的

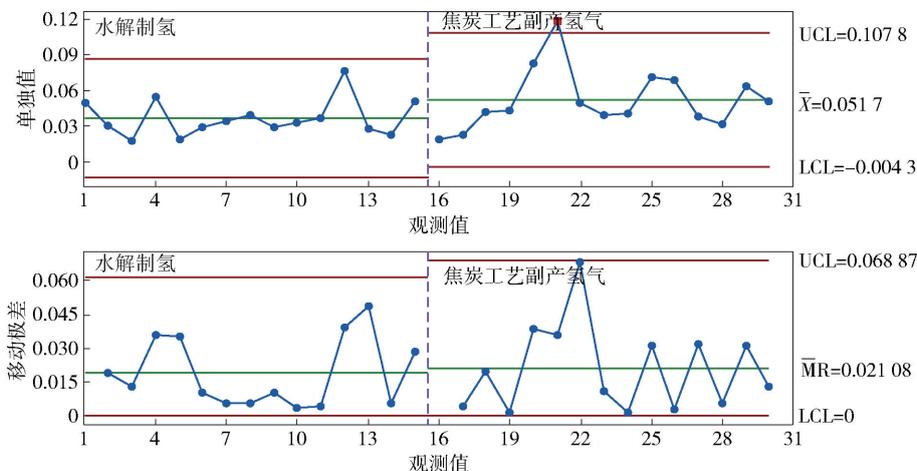


图7 硼杂质 I-MR 控制图

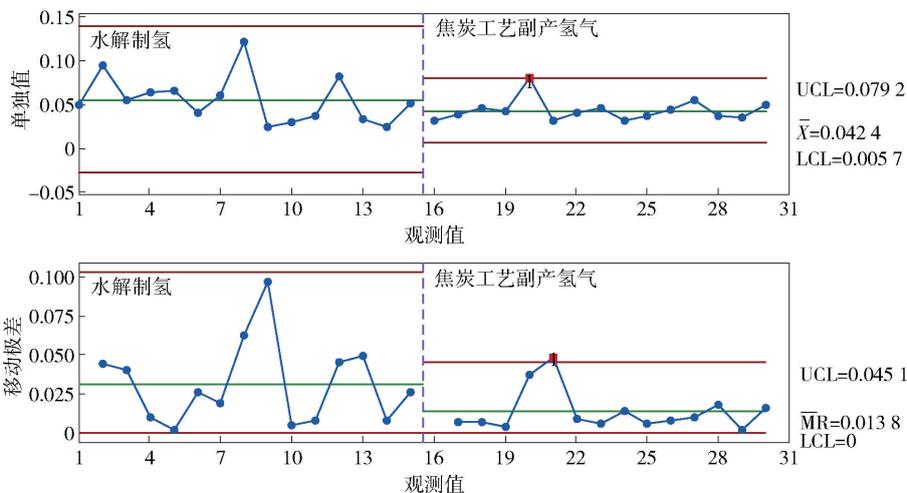


图8 施主杂质的 I-MR 控制图

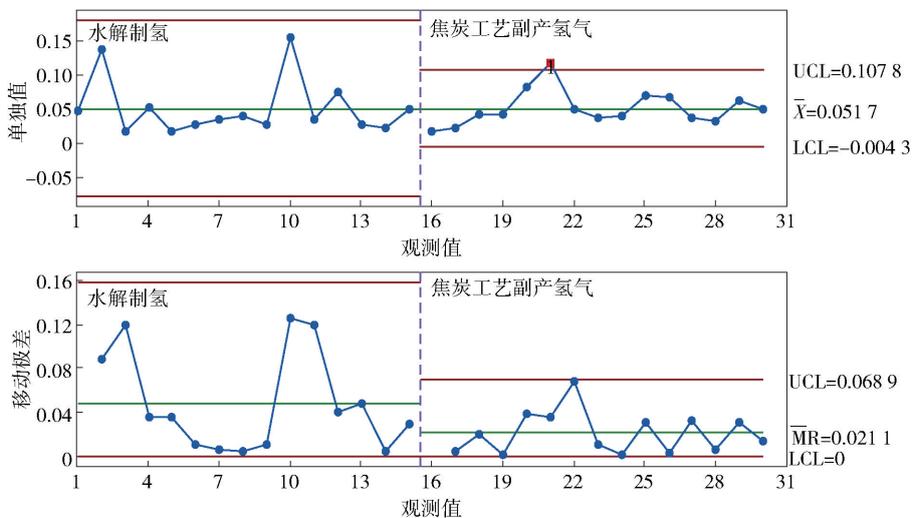


图9 受主杂质的 I-MR 控制图

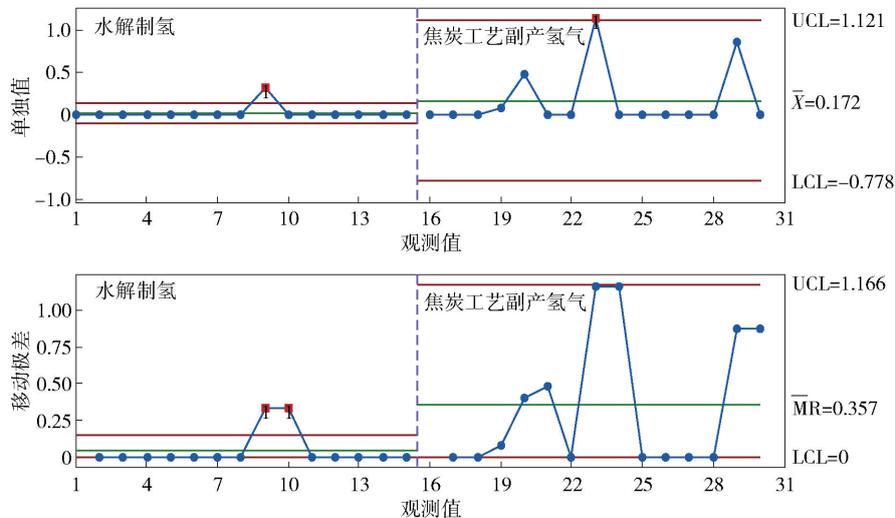


图10 碳杂质 I-MR 控制图

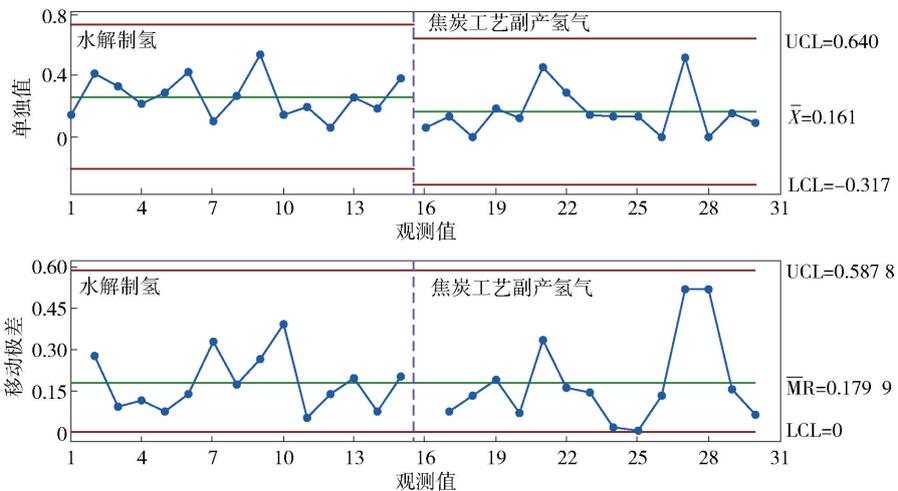


图 11 间隙氧的 I-MR 控制图

表 3 不同氢源生产产品的杂质含量的均值、UCL 值

杂质	均值			UCL 值		
	原水解制氢/ppba	焦炭工艺副产氢气/ppba	升高/降低幅度/%	原水解制氢/ppba	焦炭工艺副产氢气/ppba	升高/降低幅度/%
P	0.054 1	0.042 4	-21.6	0.137 1	0.079 2	-42.2
B	0.036 4	0.051 7	42.0	0.086 3	0.107 8	24.9
施主杂质	0.055 1	0.042 4	-23.0	0.138 6	0.079 2	-42.9
受主杂质	0.051 8	0.051 7	-0.2	0.180 3	0.107 8	-40.2
C	0.022	0.172	681.8	0.147	1.121	662.6
O	0.261	0.161	-38.3	0.739	0.64	-13.4

氢气纯化工艺,技术已日趋成熟<sup>[5]</sup>,运行稳定可持续保证氢气纯度。

### 3 成本对比分析

石何武等<sup>[3]</sup>研究表明,某生产系统折合每吨多晶硅消耗氢气量约为 2 179 Nm<sup>3</sup>。近两年多晶硅生产工艺水平提升明显,一些多晶硅厂每吨多晶硅消耗氢气量可降到 300~400 Nm<sup>3</sup>。在中部地区,电解水制氢成本一般在 3.45 元/Nm<sup>3</sup>,煤焦化副产氢气经过深度纯化后的成本约在 2.55 元/Nm<sup>3</sup>。若用煤焦化副产氢气替代电解水制氢气,则每吨多晶硅可节约成本 270~360 元。以多晶硅月产量 1 000 t 核算,则每月可降低成本 27~36 万元,同时可节约制氢装置投资成本。

许多化工生产过程中有大量的副产氢气产生,比如氯碱副产氢气、天然气制乙炔副产氢气、黄磷生产尾气、氢氰酸生成尾气、炼油厂在热裂解工艺中副产氢气等。这些化工过程副产氢气大部分作为废气排放,如果能将化工过程副产氢气进行回收,则经济

效益相当可观<sup>[5]</sup>。

### 4 结论及建议

从质量方面看,煤焦化副产的氢气经过 PSA 深度纯化后,纯度能稳定在 5 个 N 以上。通过多晶系统评价炉的产品验证,煤焦化副产氢气生产的产品等级都在太阳能特级品以上,完全满足光伏级多晶硅生产系统要求。若要在电子级多晶硅生产系统上使用,建议单独增加一套纯化系统,以加强去除煤焦化副产氢气中波动比较大的 C 杂质,同时加强氢气的监测频次,提高氢气质量稳定性。

从生产成本看,采用煤焦化工副产的氢气替代传统的电解水制氢,多晶硅生产成本可降低 270~360 元/t。

从生产实际看,若煤焦化企业与多晶生产系统相邻,可通过管道完成气源不间断输送。若两类企业距离较远,需采用长管拖车进行氢气运输,该运输方式以及装卸车流程比较成熟。但对使用企业而言,需要预先设计长管拖车停放场地以及氢气储罐。

一般长管拖车压力较高,需采用减压阀调节压力后进入生产系统。

建议园区规划阶段可将两类企业合理布置,充分结合各自优势以克服长管拖车供应方式的弊端。同时,在实际生产中,可将长管拖车供氢方式作为备用氢气系统应急或临时使用。

#### [参考文献]

[1] 武晓彤,谭磊,郑越源,等. 氢经济展望与电解水制氢技术经济性分析[J]. 化学工业与工程,2024,41(2):

131-140.

[2] 梁骏吾. 电子级多晶硅的生产工艺[J]. 中国工程学报,2000(12):34-39.

[3] 石何武,张升学,杨永亮,等. 多晶硅生产中的氢气平衡分析及优化[J]. 有色冶金节能,2021,37(1):23-26.

[4] 王海斌. 煤焦化企业煤气化学加工利用路线探讨[J]. 煤,2020,29(4):78-79.

[5] 陈自力,青晨,杨云,等. 多晶硅生产中氢气的来源与净化[J]. 低温与特气,2012,30(6):21-23.

## Application of Coke Process by-Product Hydrogen in Polysilicon Production

ZHAO Yun

(China Silicon Corporation Ltd., Luoyang 471000, China)

**Abstract:** Coal coking process produces a large amount of coke oven gas. The hydrogen content in coke oven gas is process 55% -60% (volume fraction). After purification, hydrogen can be widely used in the chemical industry. Hydrogen is one of the main raw materials for polysilicon production. Hydrogen is used in many places and in large quantities in the production of polysilicon. This paper mainly studied the feasibility of coke process by-product hydrogen after PSA deep purification for polysilicon production system. The experimental results show that the purity of hydrogen produced by the coke process after deep purification is stable above 5N, and does not contain organic impurity methane, which meets the requirements of polysilicon production for hydrogen quality. The content of polysilicon impurities produced by the coke process by-product hydrogen is mostly lower than that of the original hydrolysis hydrogen production. Although the content of C impurities fluctuates greatly, its average value meets the requirements of electronic grade 2 products. The production cost of polysilicon can be reduced by 270 -360 yuan/t by using hydrogen produced by coal coking process instead of traditional electrolytic water to produce hydrogen.

**Key words:** coal coking; polysilicon; hydrogen quality comparison; hydrogen production by water electrolysis; production cost