

分类号：
学 号：20222007096

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



多晶硅生产过程中含硅废渣回用的研究

学 位 申 请 人	张 宇
指 导 教 师	张建树 教授
申请学位门类级别	工学硕士
学 科、专 业 名 称	化学工程与技术
研 究 方 向	多相催化
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025年9月

分类号：
学 号：20222007096

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



多晶硅生产过程中含硅废渣回用的研究

学 位 申 请 人	张宇
指 导 教 师	张建树 教授
申请学位门类级别	工学硕士
学 科、专 业 名 称	化学工程与技术
研 究 方 向	多相催化
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025 年 9 月

**Research on the recycling of silicon-containing waste sludge from the
production process of polycrystalline silicon**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

By

Yu Zhang

Chemical Engineering and Technology

Dissertation Supervisor: Prof. Jianshu Zhang

September, 2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：张宇

时间： 2025 年 8 月 19 日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：张宇

时间： 2025 年 8 月 19 日

导师签名：张建树

时间： 2025 年 8 月 19 日

摘要

多晶硅作为光伏发电和半导体产业的核心原材料，其重要性不言而喻。在目前 90% 的多晶硅生产工艺中，改良西门子法占据主导地位。在多晶硅生产过程中产生的含硅废渣主要采取填埋方式进行处置。这不仅浪费资源且不符合“双碳”战略。因此，如何高效处理工业生产中产生的含硅废渣，并将其合理的回用至 SiCl_4 冷氢化反应中仍然是一个问题。

本论文以含硅废渣为研究对象，以对比除杂方法以及研究其回用效果为研究目标，开展论文工作。论文主要研究和结论如下：

(1) 研究了酸浸法(具体包括 HCl 不同浓度、 HF 不同浓度、 HCl-HF 混合酸、 $\text{HCl-HF-CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{HCl-HF-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 以及 $\text{HF-H}_2\text{O}_2$) 以及金属辅助化学刻蚀法 (MACE) 对含硅废渣中金属杂质去除的影响。结果发现，不同处理方法的杂质去除率依次为 $\text{MACE} > \text{HF} > \text{HF-HCl} > \text{HF-H}_2\text{O}_2 > \text{HCl-HF-CH}_3\text{COOH} > \text{HCl-H}_2\text{O}_2 > \text{HCl} > \text{HCl-HF-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，其中 MACE 是提纯含硅废渣的最佳方法。该方法可在 Si 基体表面产生多孔结构，使内部的杂质得以暴露并被有效去除。系统探究了 MACE 方法的实验条件，其最优实验条件： HF 浓度为 6M， H_2O_2 浓度为 1M， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 4mM。该条件下金属杂质 Fe、Al、Ti、Ca 的去除率分别 99.80%、96.21%、98.38% 和 98.45%。

(2) 含硅废渣中 Si 粉回用的研究

将回收的 Si 粉通过退火制备成催化剂以实现生产工艺闭环，并通过 SiCl_4 转化率评估其性能。实验结果显示，MACE 催化剂具有最高的转化率 (18.66%)，其次为 Cl-Si (16.72%)、H-Si (14.75%) 和 F-Si (7.95%)。在 MACE 处理中，不同浓度浸出液制备的催化剂表现出差异，其中 6H-10-40Cu 催化剂催化效果优于 CuCl 催化剂。不同配方催化剂的 SiCl_4 转化率分别为：CuCl (14.85%)、6H-10-40Cu (18.66%)、6H-10-4Cu (16.01%)、2H-10-4Cu (12.90%)、6H-1.5O-4Cu (12.81%)。探究了退火温度对催化性能的影响，其退火温度影响 Si 与 Cu 反应生成的 Cu 和 Cu_3Si 比例， Cu_3Si 含量越高，转化率越高，最佳退火温度为 450°C (转化率 16.01%)。

(3) 多孔硅催化剂对冷氢化反应的影响

Si10 多孔硅催化剂表面有相对均匀的孔结构，Cu 元素分布相对较均匀，经退火后具有最大的比表面积 (42.93 m^2/g)，并且 Si10 中 Cu_3Si 主要分布在多孔结构内部，催化性能随时间逐步升高， SiCl_4 转化率最高，为 9.78%。Si20 与 Si40 的 SiCl_4 转化率分别为 5.42% 和 2.56%。探究了不同退火温度对其 SiCl_4 的转化率的影响，在 550°C 下转化率最高为 12.49%。此外，进一步通过对比 $\text{Cu}_3\text{Si-PSi/Si}$ 与 $\text{Cu}_3\text{Si-PSi/SiO}_2$ 两组催化剂的 SiCl_4 转化率分别为 9.78% 和 5.80%，可知 $\text{Cu}_3\text{Si-PSi}$ 催化剂中的 Si 同样参与了 SiCl_4 冷氢化反应。

关键词：含硅废渣；金属辅助化学刻蚀法；多晶硅；Si-Al 合金；铜基催化剂

Abstract

Polycrystalline silicon, as the core raw material for photovoltaic power generation and the semiconductor industry, is of crucial importance. Currently, the modified Siemens process dominates 90% of the polycrystalline silicon production processes. The silicon-containing waste residue generated during polycrystalline silicon production is mainly disposed of by landfilling. This not only wastes resources but also does not conform to the "carbon neutrality" strategy. Therefore, how to efficiently treat the silicon-containing waste residue produced in industrial production and reuse it reasonably in the SiCl_4 cold hydrogenation reaction remains a problem.

This thesis takes the silicon-containing waste residue as the research object, with the comparison of purification methods and the study of their reuse effects as the research goal, and conducts the research work. The main research and conclusions of the thesis are as follows:

(1) The study of the effects of acid leaching methods (specifically including different concentrations of HCl, HF, HCl-HF mixed acid, HCl-HF- CH_3COOH , HCl-HF- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCl- H_2O_2 , and HF- H_2O_2) and metal-assisted chemical etching method (MACE) on the removal of metal impurities in the silicon-containing waste residue. The results show that the removal rates of impurities by different treatment methods are in the order of $\text{MACE} > \text{HF} > \text{HF-HCl} > \text{HF-H}_2\text{O}_2 > \text{HCl-HF-CH}_3\text{COOH} > \text{HCl-H}_2\text{O}_2 > \text{HCl} > \text{HCl-HF-C}_2\text{H}_5\text{OH}$, where MACE is the best method for purifying the silicon-containing waste residue. This method can generate a porous structure on the Si substrate surface, exposing the internal impurities and effectively removing them. The experimental conditions of the MACE method were systematically explored, and the optimal experimental conditions were: HF concentration of 6M, H_2O_2 concentration of 1M, and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ concentration of 4mM. The removal rates of metal impurities Fe, Al, Ti, and Ca under these conditions were 99.80%, 96.21%, 98.38%, and 98.45%, respectively.

(2) Research on the reuse of Si powder in the silicon-containing waste residue

The recovered Si powder was processed by annealing to prepare a catalyst to achieve a closed-loop production process and evaluate its performance through the SiCl_4 conversion rate. The experimental results showed that the MACE catalyst had the highest conversion rate (18.66%), followed by Cl-Si (16.72%), H-Si (14.75%), and F-Si (7.95%). In the MACE treatment, the catalysts prepared from different concentration leaching solutions showed differences, and the catalytic effect of the 6H-1O-40Cu catalyst was better than that of the CuCl catalyst. The SiCl_4 conversion rates of different catalysts were: CuCl (14.85%), 6H-1O-40Cu (18.66%), 6H-1O-4Cu (16.01%), 2H-1O-4Cu (12.90%), and 6H-1.5O-4Cu (12.81%). The influence of annealing temperature on the catalytic performance was explored, and the best annealing temperature was 450°C (conversion rate 16.01%).

(3) The influence of porous silicon catalysts on the cold hydrogenation reaction

The surface of Si10 porous silicon catalyst has a relatively uniform pore structure, and the distribution

of Cu element is relatively uniform. After annealing, it has the largest specific surface area ($42.93\text{m}^2/\text{g}$), and the Cu_3Si in Si10 is mainly distributed in the porous structure, with the catalytic performance gradually increasing over time. The SiCl_4 conversion rate was the highest, at 9.78%. The Si20 and Si40 SiCl_4 conversion rates were 5.42% and 2.56%, respectively. The influence of different annealing temperatures on the SiCl_4 conversion rate was explored, and the highest conversion rate of 12.49% was achieved at 550°C . Furthermore, by comparing the SiCl_4 conversion rates of the two sets of catalysts, namely $\text{Cu}_3\text{Si-PSi/Si}$ and $\text{Cu}_3\text{Si-PSi/SiO}_2$, which were 9.78% and 5.80% respectively, it can be concluded that the Si in the $\text{Cu}_3\text{Si-PSi}$ catalyst also participated in the SiCl_4 cold hydrogenation reaction.

Key words: silicon-containing waste residue; metal-assisted chemical etching method; polysilicon; Si-Al alloy; copper-based catalyst

目录

摘要	I
Abstract	II
目录	IV
第 1 章 文献综述	1
1.1 研究背景	1
1.2 多晶硅生产工艺	2
1.2.1 冶金法	2
1.2.2 流化床法	3
1.2.3 锌还原法	4
1.2.4 改良西门子法	4
1.3 SiCl ₄ 氢化反应制备 SiHCl ₃ 工艺研究进展	7
1.3.1 热氢化法	7
1.3.2 冷氢化法	8
1.3.3 等离子体氢化法	9
1.4 SiCl ₄ 冷氢化反应催化剂的研究进展	9
1.4.1 催化剂的类型	9
1.4.2 Cu ₃ Si 催化剂的研究现状与制备工艺	11
1.5 冷氢化渣浆的处理现状	13
1.5.1 水解法	13
1.5.2 裂解法	13
1.5.3 其他方法	14
1.6 含硅废渣的处理方法	14
1.6.1 酸浸法	14
1.6.2 氧化剂的引入强化湿法冶金	15
1.6.3 多孔结构的引入强化湿法冶金	15
1.6.4 浮选分离	16
1.6.5 其他方法	16
1.7 多孔硅的制备方法	16
1.7.1 金属热还原法	17

1.7.2 金属辅助化学刻蚀法	17
1.7.3 脱合金法	18
1.8 论文提出的意义与研究内容	19
第2章 实验部分	20
2.1 实验原料与试剂.....	20
2.2 实验仪器及气体	21
2.3 冷氢化反应装置及流程.....	22
2.3.1 固定床反应器.....	22
2.3.2 操作流程	23
2.4 实验过程.....	24
2.4.1 含硅废渣的除杂	24
2.4.2 制备除杂硅粉催化剂	25
2.4.3 多孔硅催化剂的制备	26
2.5 样品分析与表征	27
2.5.1 X 射线荧光光谱仪 (XRF)	27
2.5.2 X 射线衍射分析 (XRD)	27
2.5.3 扫描电子显微镜分析 (SEM)	27
2.5.4 X 射线光电子能谱分析 (XPS)	28
2.5.5 N ₂ 物理吸附分析 (BET)	28
第3章 多晶硅生产过程中含硅废渣内金属杂质的去除	29
3.1 引言.....	29
3.2 金属杂质去除率的计算方法	30
3.3 含硅废渣原料的表征分析	30
3.3.1 XRF 分析.....	30
3.3.2 XRD 分析	31
3.3.3 XPS 分析	31
3.3.4 SEM 分析	32
3.4 湿法冶金工艺处理含硅废渣的结果分析	33
3.4.1 HCl 去除结果与分析.....	33
3.4.2 HF 去除结果与分析	34
3.4.3 酸混合物去除结果与分析.....	35
3.5 金属辅助化学刻蚀法处理含硅废渣.....	37
3.5.1 HF 浓度对杂质去除的影响	37
3.5.2 H ₂ O ₂ 浓度对杂质去除的影响.....	38

3.5.3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对杂质去除的影响.....	39
3.6 本章小结	42
第 4 章 多晶硅生产过程含硅废渣中 Si 粉的回用.....	43
4.1 引言.....	43
4.2 除杂硅粉对冷氢化反应的影响	44
4.2.1 除杂硅粉的物化性质分析.....	44
4.2.2 各催化剂的催化性能分析.....	46
4.3 MACE 法处理含硅废渣后对冷氢化反应的影响	47
4.3.1 MACE 催化剂的物相分析	47
4.3.2 MACE 催化剂的催化性能分析	48
4.3.3 不同退火温度制备的催化剂能谱分析	49
4.3.4 不同退火温度制备的催化剂物相分析	50
4.3.5 不同退火温度制备的催化剂的形貌分析 SEM-mapping 图谱	51
4.3.6 退火温度制备催化剂的催化性能分析	52
4.4 本章小结	53
第 5 章 $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{PSi}$ 在冷氢化反应过程中的催化性能的研究.....	55
5.1 引言.....	55
5.2 不同比例 Si-Al 合金制备的 $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{PSi}$ 催化剂对冷氢化反应的影响	55
5.2.1 SEM 分析	55
5.2.2 比表面积分析.....	57
5.2.3 XRD 分析	59
5.2.4 XPS 分析	60
5.2.5 不同比例 Si-Al 制备的 $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{PSi}$ 催化剂的催化性能分析	62
5.2.6 不同退火温度制备的 $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{PSi}$ 催化剂的物化性质分析	63
5.2.7 不同退火温度制备的 $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{PSi}$ 催化剂的催化性能分析	65
5.2.8 $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{PSi}$ 催化剂反应后的物化性质分析	66
5.2.9 不同反应物与 $\text{Cu}_3\text{Si}/\text{PSi}$ 催化剂作用的催化性能分析	67
5.3 本章小结	68
第 6 章 结论与展望	70
6.1 结论.....	70
6.2 创新点.....	71
6.3 展望.....	71
参考文献	72
致谢	78

作者简介	79
------------	----

第1章 文献综述

1.1 研究背景

多晶硅是光伏发电和半导体产业的核心原材料，其纯度等级直接决定了它应用场景的多样性^[1]。太阳能级别（99.9999%~99.99999%，6N~7N）用于光伏电池，主要包括多晶硅电池、单晶硅电池和 N 型电池技术，占全球消费量 95% 以上；电子级别（99.9999999%~99.99999999%，9N~11N）用于半导体领域，主要包括集成电路（IC）芯片、传感器与光电子器件以及先进半导体技术（如用于 5G、AI 芯片等高算力场景以及射频芯片和汽车电子）占 5%，但附加值极高；超纯级别（> 99.99999999，≥11N）用于 5nm 以下先进制程芯片、量子计算等前沿领域，如合成有机硅化合物、新能源储能和生产太空光伏板等。

目前，中国占据了全球多晶硅产能的 80% 以上，2023 年产能超过 150 万吨，包括通威、协鑫、大全、新特能源。其中西部地区（新疆、内蒙古、四川等）凭借低电价优势成为生产主力地，但环保要求促使企业向绿电转型，如转为使用水电、光伏电。光伏需求驱动了多晶硅的市场增长，如图 1-1(a)和图 1-1(b)^[2]可知，2023 年全球光伏新增装机容量超过 400GW，对应多晶硅需求越 130 万吨，同比增长超 30%；国内光伏新增装机容量 216.02GW，同比增长 147%。

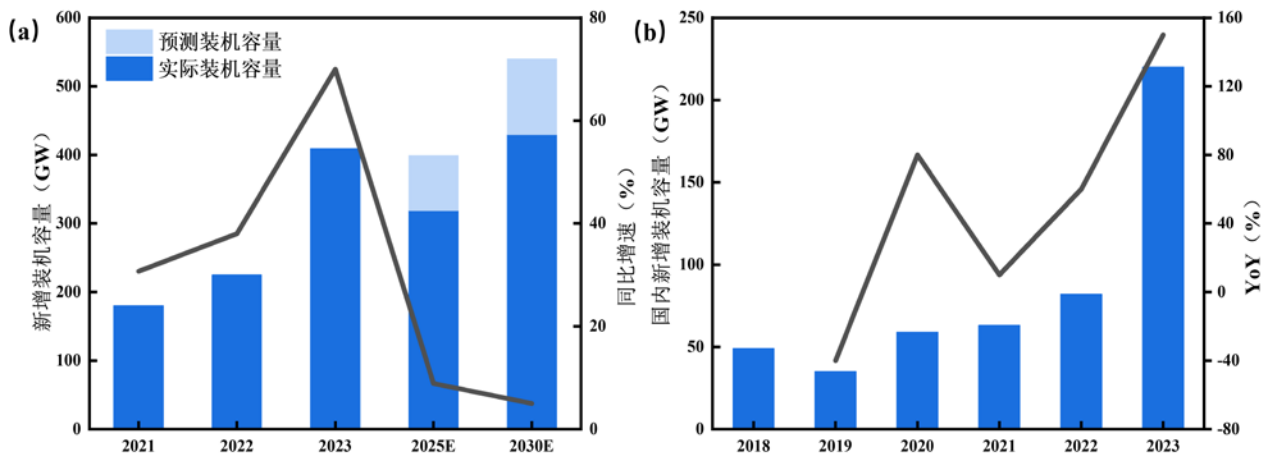


图 1-1 光伏装机量^[2]: (a) 全球; (b) 中国

Fig. 1-1 Photovoltaic installed capacity^[2]: (a) Globally; (b) In China

采用改良西门子法生产多晶硅时，硅的利用率大约为 85% 至 90%，产生的废渣占比约为 10%~15%。这意味着每生产 1 吨多晶硅，就会产生 8 到 15 吨的废渣。随着多晶硅产量的持续增长，硅废渣的总量也在不断增加。

目前，针对渣浆的处理工艺首先采用沉降法实现固液分离。分离出的氯硅烷会进一

步进行馏分切割，其中单硅烷将返回分离工序，而高沸点的氯硅烷在裂解后也会重新导入分离系统。对于无法裂解的硅氧烷，则进行水解处理。至于由 Si 粉和金属氯化物组成的固体废弃物，主要采取填埋方式进行处置。若能有效除杂硅粉，将有助于实现资源的最大化利用，减少环境污染。

1.2 多晶硅生产工艺

多晶硅生产工艺是光伏与半导体产业链的核心环节，其技术路线选择会直接影响产品质量、成本以及环境影响。当前主流的工艺通过多晶硅形成过程中是否发生反应分为物理法和化学法，主要有冶金法、流化床法、锌还原法、气液沉积法、改良西门子法和其他方法。

1.2.1 冶金法

冶金法是从冶金级硅（纯度约 98-99%）提纯到太阳能级（6N）。传统的高纯度多晶硅生产主要依赖化学方法，而冶金法则尝试通过物理和冶金手段降低成本。其核心在于通过酸浸、真空精炼^[3]、等离子加热^[4]、电子束熔炼^[5]、区域重熔^[5]、定向凝固^[6]等步骤去除杂质。主要的操作流程如下图 1-2^[7]。尽管成本优势显著，但因其纯度难以达到电子级，目前主要用于太阳能级硅料。

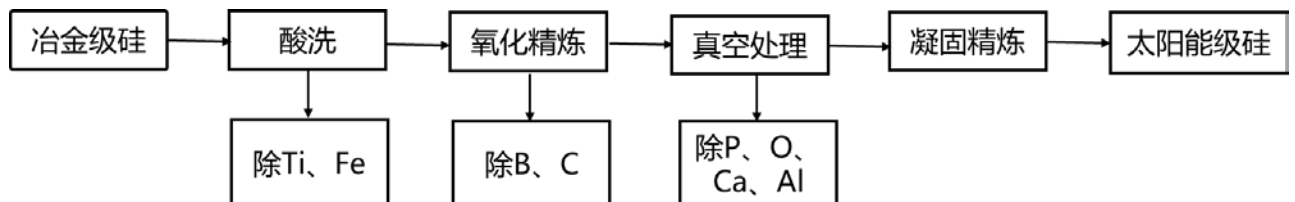


图 1-2 冶金法制备流程^[7]

Fig. 1-2 Metallurgical process^[7]

目前，使用冶金法提纯多晶硅主要分为全火法冶金和火法-湿法冶金两类工艺。全火法冶金最初由日本 JFE steel 公司提出，2007 年开发的“Elkem Solar Silicon”工艺宣称可生产出纯度高达 6N 的多晶硅，但因 P 含量超标（>0.5ppmw）于 2013 年停产。火法-湿法冶金工艺主要由挪威的 Elkem 公司提出，由于定向凝固对 P（分凝系数 0.8）去除效率不足和电子束熔炼引入氧含量（>10¹⁸atoms/cm³）于 2015 年宣布停产光伏硅料转向 Si-Al 合金与有机硅业务，是全球领先的硅基材料制造商。

冶金法是多晶硅提纯工艺中的“低成本替代方案”，但因纯度天花板难以突破，始终未实现大规模商业化。在光伏行业向 N 型高效技术转型的背景下，其生存空间进一步压缩。然而，作为高纯硅料供应链的补充路径，冶金法在硅基新材料、废硅回收仍具备长

期研究价值。未来技术突破将依赖于跨学科创新（如量子级杂质分离），而非传统冶金手段的线性改进。

1.2.2 流化床法

流化床法（Fluidized Bed Reactor, FBR）是一种通过硅烷（ SiH_4 ）裂解制备颗粒硅的工艺，以其低能耗、连续生产的优势成为多晶硅技术迭代的热点。主要是以 Si 粉、 H_2 和 SiCl_4 为原料，在高温高压条件下的流化床中合成 SiHCl_3 。接着，让 SiHCl_3 与 H_2 进行歧化反应，生成 SiH_2Cl_2 ，并进一步制备硅烷气体。将制得的硅烷气体引入流化床反应炉，同时加入细粒硅粉，借助连续热分解的方式，最终成功制备出粒状多晶硅。反应方程式如下：



2023 年中国协鑫科技应用流化床法生产的颗粒硅产能达 26 万吨，美国摩西湖基地利用流化床法主公 N 型硅料市场。颗粒硅在 CCZ 单晶中占比超 30%，协鑫颗粒硅制备的 N 型 TOPCon 电池效率达 25.3%。但流化床法仍然存在产品中金属杂质（如 Fe、Al）含量较高，颗粒硅在运输和存储过程中可能产生的粉尘问题，在技术挑战方面需要解决硅烷的安全性问题（易燃易爆）。其主要的工艺流程图如图 1-3 所示^[8]。

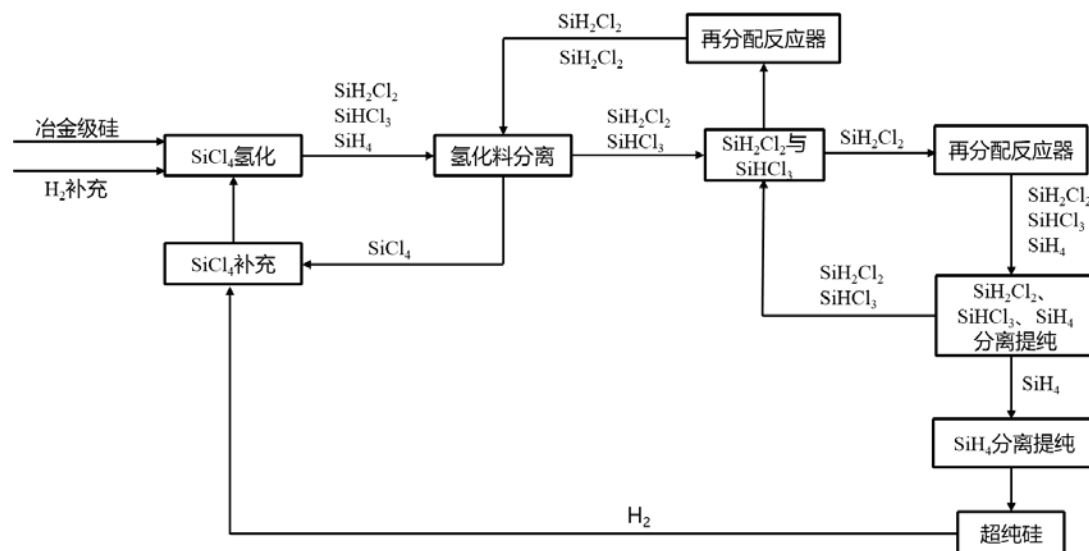


图 1-3 流化床反应法工艺流程图^[8]

Fig. 1-3 Fluidized bed reaction process flow diagram^[8]

流化床法正以“低成本+低碳化”双引擎驱动多晶硅产业变革。尽管面临纯度天花板与安全风险，但其在能耗与适配 N 型技术上的优势不可替代。随着协鑫等领军企业持