

分类号：  
学 号：20222107052

密 级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕 士 学 位 论 文



### Fe/AC 及 $V_xO_y$ /AC 吸附剂的制备及痕量磷吸附性能的研究

学 位 申 请 人	李超凡
指 导 教 师	张建树 教授
申 请 学 位 类 别	材料与化工硕士
专 业 名 称	材料与化工
研 究 领 域	化学工程
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子  
2025 年 6 月

分类号：  
学 号：20222107052

密 级：公开  
单位代码：10759

# 石河子大学

## 硕士学位论文



### Fe/AC 及 $V_xO_y$ /AC 吸附剂的制备及痕量磷吸附性能的研究

学 位 申 请 人	李超凡
指 导 教 师	张建树 教授
申 请 学 位 类 别	材料与化工硕士
专 业 名 称	材料与化工
研 究 领 域	化学工程
所 在 学 院	化学化工学院

中国·新疆·石河子  
2025 年 6 月

**Preparation and Adsorption Mechanism of Fe/AC and  
V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/AC for Trace Phosphorus Removal**

A Dissertation Submitted to  
**ShiHezi University**  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
**Master of Engineering**

By

**Chaofan Li**  
**(Materials and Chemicals)**

Dissertation Supervisor: Prof. Jianshu Zhang

June, 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：李超凡

时间：2025年5月28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：李超凡

时间：2025年5月28日

导师签名：张建树

时间：2025年5月28日

## 摘要

基于国家“双碳”战略的深入推进，光伏产业作为可再生能源核心载体已实现规模化发展，推动多晶硅市场需求与产能规模快速增长。在主流多晶硅生产工艺改良西门子法中，三氯氢硅前驱体中痕量杂质的存在会严重降低多晶硅的电学性能，进而影响其在太阳能电池和半导体器件中的应用效率和可靠性，成为提升高纯材料产率的关键技术瓶颈。虽然活性炭被广泛用作有机及无机杂质的吸附材料，但因其存在选择性吸附能力不足的固有缺陷，活性炭对 ppb 级三氯化磷( $\text{PCl}_3$ ) 的去除效率明显降低。本研究通过表面负载金属活性组分和引入氧空位的方法对活性炭进行改性，成功将其对痕量  $\text{PCl}_3$  的吸附率显著提高，解决天然活性炭对痕量  $\text{PCl}_3$  存在的技术难题。主要内容及结论如下：

(1) 通过浸渍-煅烧法制备 Fe/AC 吸附剂，采用单一变量法考察负载量与还原温度对 ppb 级  $\text{PCl}_3$  的吸附性能影响，去除率可高达 80.53%，与未负载前相比提高了约 26%，明显高于天然活性炭。经热处理对吸附剂再生，连续 4 次循环再生实验表明，该吸附剂具有良好的再生性能。结合吸附剂表征和吸附行为模型分析：吸附以化学吸附为主，趋向于单分子层吸附；铁粒径小且颗粒均匀则暴露出更多的活性位点，使吸附位点增多；铁存在电子空穴，可用来接受电子。

(2) 通过优化负载工艺采用沉淀沉积法进行前处理，优化制备条件得到 DP-Fe/AC 吸附剂，进一步提高对痕量  $\text{PCl}_3$  的吸附性能，去除率可高达 85.89%。经过循环再生实验后仍保持 80% 以上的去除效率，具有优异的循环稳定性。结合吸附剂表征和吸附动力学模型分析：沉淀沉积法利用载体表面活性位点降低成核能垒，抑制体相沉淀，从而提升负载颗粒的分散性与稳定性，使金属铁活性组分暴露出更多的活性位点，吸附位点增加；吸附以化学吸附为主，且颗粒内扩散并非吸附过程的唯一控制机制。

(3) 通过偏钒酸铵与草酸的络合作用制前驱体溶液，使用浸渍-煅烧法制备富含氧空位的  $\text{V}_x\text{O}_y/\text{AC}$  吸附剂，优化制备条件去除率可达 80.06%。经过连续 4 次循环再生实验后，其对痕量  $\text{PCl}_3$  的下降去除率不超过 3%，证实其优异的再生稳定性能。结合吸附剂表征和吸附动力学模型分析，该吸附过程主要为化学吸附；氧化钒中的钒原子具有较多未填满的 d 轨道，这些空轨道可以接受电子，形成配位键，对其进行掺杂氧空位作为活性位点，提供额外的吸附位点供  $\text{PCl}_3$  分子吸附，这些活性位点可以与  $\text{PCl}_3$  分子形成更强的化学键，从而提高吸附剂的吸附能力。

本文所制备的活性炭负载金属铁或氧化钒吸附剂对 ppb 级  $\text{PCl}_3$  的吸附效率明显提高，且吸附剂制备过程简单及原理价格廉价易得，对于生产工业多晶硅过程中痕量  $\text{PCl}_3$  的脱除提供理论依据并展现了较高的潜在应用价值。

**关键词：**活性炭；单质铁；氧化钒； $\text{PCl}_3$ ；多晶硅

## Abstract

With the deepening implementation of China's "carbon peaking and carbon neutrality goals" strategy, the photovoltaic industry, as a core pillar of renewable energy, has achieved large-scale development, driving rapid growth in polysilicon market demand and production capacity. In the mainstream modified Siemens process for polysilicon production, trace impurities in trichlorosilane (TCS) precursors severely degrade the electrical properties of polysilicon, thereby compromising its efficiency and reliability in solar cells and semiconductor devices—posing a critical technological bottleneck for improving high-purity material yield. Although activated carbon is widely employed as an adsorbent for organic and inorganic impurities, its inherent limitation in selective adsorption capacity leads to significantly reduced removal efficiency for ppb-level phosphorus trichloride ( $\text{PCl}_3$ ). This study addresses this challenge by modifying activated carbon through surface-loaded metal-active components and oxygen vacancy engineering, successfully enhancing its adsorption capacity for trace  $\text{PCl}_3$  and overcoming the technical limitations of natural activated carbon. The key findings and conclusions are outlined below:

(1) Fe/AC adsorbents were synthesized via the impregnation-calcination method. Experimental results showed that the iron loading and reduction temperature had a significant impact on the adsorption of ppb-level  $\text{PCl}_3$ , leading to an 80.53% removal efficiency, which was 26% higher compared to unmodified activated carbon. The adsorbent demonstrated good regenerability through thermal treatment, maintaining consistent performance over four regeneration cycles. Combined adsorbent characterization and adsorption modeling indicated that the adsorption mechanism was primarily chemisorption-based, involving a monolayer adsorption process. The presence of smaller, uniformly distributed iron nanoparticles increased the number of active sites, while electron-deficient iron centers facilitated electron transfer.

(2) DP-Fe/AC adsorbent with enhanced trace  $\text{PCl}_3$  adsorption capacity was prepared through optimized precipitation-deposition pretreatment, achieving 85.89% removal efficiency. The material maintained over 80% efficiency after regeneration cycles, demonstrating excellent stability. Combined adsorbent characterization and adsorption kinetic analyses revealed that the precipitation-deposition method utilized carrier surface active sites to lower nucleation barriers, inhibiting bulk precipitation and improving iron dispersion. This increased active site exposure and enhanced adsorption capacity. The process was dominated by chemisorption, with intraparticle diffusion not being the sole rate-limiting mechanism.

(3) The  $\text{V}_x\text{O}_y/\text{AC}$  adsorbent, rich in oxygen vacancies, was prepared via a method involving complexation of ammonium metavanadate and oxalic acid, followed by impregnation-calcination. This process resulted in an 80.06% removal efficiency of  $\text{PCl}_3$  under optimized conditions. Subsequent regeneration cycles showed a minimal decrease of less than 3% in removal efficiency, indicating remarkable regeneration stability.

Combined adsorbent characterization and adsorption kinetic analysis, unveiled a mechanism primarily governed by chemisorption. The vanadium atoms within the vanadium oxide possess partially filled d-orbitals, enabling electron acceptance for the formation of coordinate bonds. The introduction of oxygen vacancies generated additional active sites, thereby improving  $\text{PCl}_3$  adsorption through enhanced chemical bonding.

The activated carbon-supported metal/metal oxide adsorbents developed in this study show improved adsorption efficiency for ppb-level  $\text{PCl}_3$ . With a straightforward preparation process and economical materials, these adsorbents offer valuable insights and practical potential for removing trace amounts of  $\text{PCl}_3$  in polysilicon production.

**Key words:** Activated carbon; Elemental iron; Vanadium oxides;  $\text{PCl}_3$ ; Polycrystalline silicon

# 目录

摘要.....	I
<b>Abstract</b> .....	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 多晶硅生产技术.....	2
1.2.1 改良西门子法.....	2
1.2.2 硅烷流化床法.....	3
1.3 杂质含量分析.....	4
1.4 氯硅烷中杂质分离研究进展.....	4
1.4.1 精馏法.....	5
1.4.2 络合法.....	6
1.4.3 部分水解法.....	7
1.4.4 吸附法.....	8
1.5 本文研究内容及目的.....	11
第 2 章 实验部分.....	12
2.1 实验药品、试剂及仪器设备.....	12
2.1.1 实验试剂.....	12
2.1.2 实验仪器.....	13
2.2 实验步骤.....	14
2.2.1 吸附实验.....	14
2.2.2 脱附与再生实验.....	16
2.3 实验数据处理.....	17
2.3.1 吸附容量和去除率的计算.....	17
2.3.2 动力学拟合.....	17
2.3.3 吸附等温线.....	18
2.4 表征方法.....	19
2.4.1 X 射线衍射仪 (XRD).....	19
2.4.2 X 射线光子能谱 (XPS).....	19
2.4.3 透射电子显微镜 (TEM).....	19

2.4.4 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)	19
第 3 章 浸渍法制 Fe/AC 及吸附痕量磷的研究	21
3.1 引言	21
3.2 实验内容	21
3.2.1 商业活性炭 (AC) 脱灰	21
3.2.2 Fe/AC 吸附剂制备	22
3.2.3 吸附实验	22
3.3 Fe 负载量对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	24
3.3.1 不同负载量吸附剂的吸附性能	24
3.3.2 不同负载量吸附剂的物相确定	25
3.3.3 不同负载量吸附剂的形貌表征	26
3.4 还原温度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	27
3.4.1 不同还原温度吸附剂的吸附性能	27
3.4.2 不同还原温度吸附剂的物相确定	28
3.4.3 不同还原温度吸附剂的化学价态分析	29
3.5 吸附实验条件对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	30
3.5.1 吸附时间对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	30
3.5.2 吸附温度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	31
3.5.3 吸附剂用量对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	32
3.5.4 吸附浓度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	32
3.5.5 吸附剂循环再生实验	33
3.6 吸附行为	34
3.6.1 吸附动力学模型	34
3.6.2 吸附等温线	35
3.7 本章小结	37
第 4 章 均匀沉淀法制 DP-Fe/AC 及吸附痕量磷的研究	39
4.1 引言	39
4.2 实验内容	39
4.2.1 DP-Fe/AC 吸附剂	39
4.2.2 吸附实验	40
4.3 Fe 负载量对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	40
4.3.1 不同负载量吸附剂的吸附性能	40
4.3.2 不同负载量吸附剂的物相确定	41
4.3.3 不同负载量吸附剂的形貌表征	42

4.4	还原温度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	43
4.4.1	不同还原温度吸附剂的吸附性能	43
4.4.2	不同还原温度吸附剂的物相确定	44
4.4.3	不同还原温度吸附剂的价态分析	45
4.5	吸附实验条件对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	46
4.5.1	吸附时间对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	46
4.5.2	吸附温度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	46
4.5.3	吸附剂用量对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	47
4.5.4	吸附浓度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	48
4.5.5	吸附剂循环再生实验	48
4.6	吸附行为	49
4.7	本章小结	51
第 5 章	$\text{V}_x\text{O}_y/\text{AC}$ 的制备及吸附痕量磷的研究	52
5.1	引言	52
5.2	实验内容	52
5.2.1	$\text{V}_x\text{O}_y/\text{AC}$ 吸附剂的制备	52
5.2.2	吸附实验	53
5.3	负载量对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	53
5.3.1	不同负载量吸附剂的吸附性能	53
5.3.2	不同负载量吸附剂的物相确定	54
5.3.3	不同负载量吸附剂的形貌表征	54
5.4	煅烧温度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	55
5.4.1	不同煅烧温度吸附剂的吸附性能	55
5.4.2	不同煅烧温度吸附剂的化学价态分析	56
5.5	还原温度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	57
5.5.1	不同还原温度吸附剂的吸附性能	57
5.5.2	不同还原温度吸附剂的化学价态分析	58
5.6	吸附实验条件对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	59
5.6.1	吸附时间对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	59
5.6.2	吸附温度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	60
5.6.3	吸附剂用量对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	61
5.6.4	吸附浓度对吸附 $\text{PCl}_3$ 性能的影响	61
5.6.5	吸附剂循环再生实验	62
5.7	吸附行为	63

5.8 本章小结 .....	64
第 6 章 总结与展望 .....	65
6.1 结论 .....	65
6.2 创新点 .....	66
6.3 展望 .....	66
参考文献 .....	67
致谢 .....	74
作者简介 .....	75
导师评阅表 .....	76

# 第 1 章 绪论

## 1.1 研究背景

当前，全球随着工业化的迅速发展正处在能源转型期<sup>[1]</sup>，新能源被明确列为国家战略性新兴产业，光伏行业正逐渐成为能源行业转型的主力军<sup>[2]</sup>。如图 1-1 我国及全球多晶硅产能及光伏安装量看出，我国多晶硅产量在全球范围内占比逐渐增多，而且光伏的需求量也呈现出爆发式增长。多晶硅作为光伏制造的核心原材料，光伏装机规模的迅速增长拉动了上游多晶硅市场需求，多晶硅行业的发展成为助力“双碳”目标实现的加速器<sup>[3, 4]</sup>。按照纯度，多晶硅的纯度分类大致可分为三类：冶金级、太阳能级和电子级<sup>[5]</sup>。冶金级多晶硅纯度介于 5N~6N，太阳能级多晶硅纯度介于 6N~9N，电子级多晶硅的含硅量则要求达到 9N 以上，部分企业生产的电子级多晶硅纯度可达 11N，这种高纯度的要求意味着在生产过程中必须严格控制杂质含量，包括金属杂质、碳、氧等。

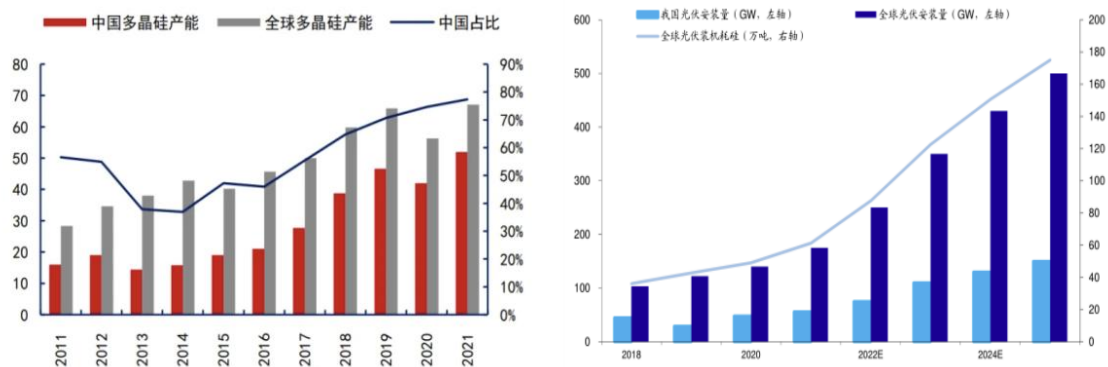


图 1-1 我国及全球多晶硅产能及光伏安装量

Figure 1-1 Global and Chinese polysilicon capacity and photovoltaic installations

随着电子信息、半导体等高科技领域的不断发展，相应的对原材料的要求也不断增强，电子级多晶硅行业迎来了新的发展空间和机遇<sup>[6, 7]</sup>。电子级多晶硅作为多晶硅产品中纯度最高的产品，对整个半导体行业生产有着深刻的影响，但由于多晶硅生产过程中电力消耗过大，提纯工艺复杂，导致行业壁垒高，企业垄断性利润空间大<sup>[8, 9]</sup>。

氯硅烷提纯是半导体工业和太阳能电池制造中的关键环节，特别是在多晶硅的生产过程中。氯硅烷，包括三氯氢硅、四氯化硅等，是制备高纯多晶硅的主要原料<sup>[10, 11]</sup>。随着光伏和集成电路的快速发展，要生产电子级多晶硅，首先要保证三氯氢硅原料的纯度达到电子级，因此制备高品质三氯氢硅已经成为一个研究热点<sup>[12, 13]</sup>。

## 1.2 多晶硅生产技术

目前，多晶硅的生产工艺主要可以划分为化学法和物理法两大类。化学法是生产多晶硅的主流工艺技术，主要分为改良西门子法和硅烷流化床法，两种方法分别产出的产品又有所不同，分别为棒状硅和颗粒硅<sup>[14]</sup>。

### 1.2.1 改良西门子法

目前光伏硅料供应的主流工艺为改良西门子法，工艺流程如图 1-2 改良西门子法工艺流程图所示，该工艺相对成熟，纯度可达 6-11N，是目前市场的主流工艺，市占率超 95%<sup>[15]</sup>。

改良西门子法以工业冶金级硅粉为原料，与氯化氢反应形成三氯氢硅气体(简称 TCS)，经进一步将 TCS 精馏提纯后进入还原炉中，在还原炉中与氢气进一步反应，在硅棒表面形成高纯多晶硅，特别是改良西门子法还引入尾气回收和四氯化硅氢化工艺，实现了生产过程的闭环循环<sup>[16]</sup>。

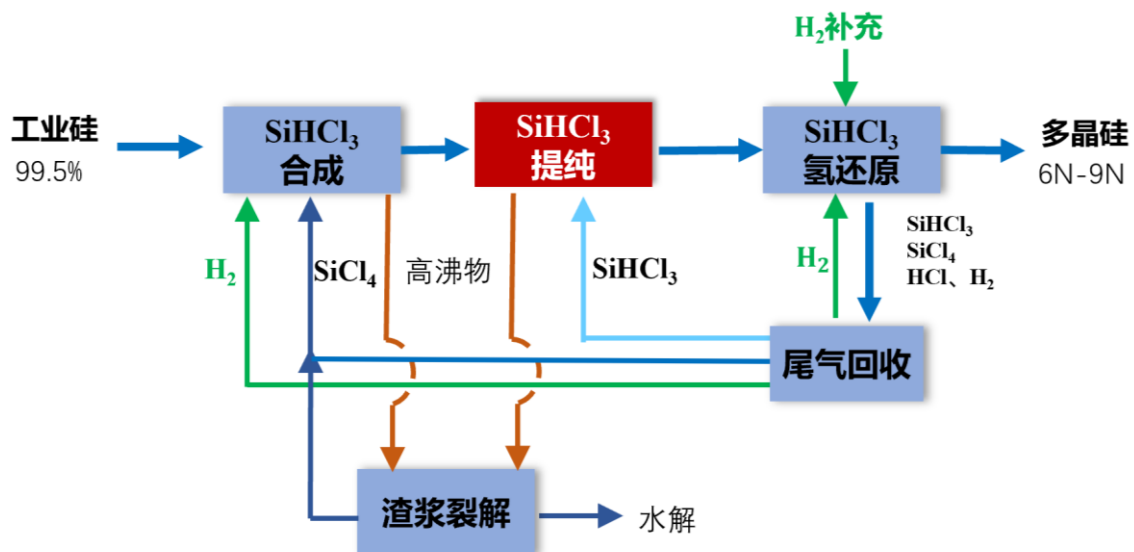
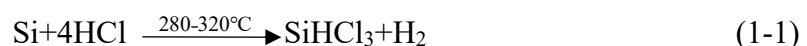


图 1-2 改良西门子法工艺流程图

Figure1-2 Schematic representation of the modified siemens process

改良西门子法主要由三氯氢硅的合成、产物三氯氢硅的进一步分离和提纯、以及三氯氢硅还原为多晶硅和四氯化硅烷氢化组成，具体反应方程式如下：

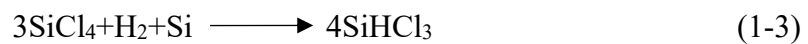
(1)三氯氢硅的合成。工业硅粉在流化床反应器中与 HCl 反应生产三氯氢硅，值得注意的是多晶硅中杂质的主要源头是工业硅粉，硅粉中含有的微量杂质，在生产中未能除去，对产品的纯度产生影响。



(2)三氯氢硅的还原。在还原炉中，将高纯三氯氢硅用氢气进行还原，得到的多晶硅均匀沉积在硅棒上。



(3)四氯化硅回收氢化。冷氢化法是处理四氯化硅的一种极为有效的方法，使用氯化亚铜等反应的铜基催化剂，在高纯氢气的参与下，四氯化硅和硅粉作为原料在流化床反应器中进行气-固-固相反应，温度 400~800°C，压力 2~4MPa。该反应过程需要在高压条件下进行，这在一定程度上降低了操作的安全性，并显著缩短了设备的使用寿命，并且由于反应物中包含硅粉，导致体系会引入了大量杂质，从而反应生成的三氯氢硅必须经过后续的精制处理，以达到所需的纯度标准。



由此可见，三氯氢硅作为该工艺中合成产品多晶硅的重要原料，其产品的纯度很大程度受到三氯氢硅纯度的影响<sup>[17]</sup>。因此，如何有效地去除三氯氢硅体系中杂质是多晶硅生产中不可忽视的一项重大问题。

## 1.2.2 硅烷流化床法

颗粒硅是光伏硅料环节的新一代技术，生产工艺为硅烷流化床法（FBR），其基本原理是利用硅烷在高温高压条件下分解生成硅<sup>[18]</sup>。将高纯度硅烷和氢气混合后从反应器底部注入，进入加热区，在约 500°C以上的高温和 20bar 以上的高压环境中，硅烷分解为硅和氢气，硅原子沉积在硅籽晶表面，逐渐生长成颗粒状多晶硅。反应器内的硅籽晶在气流作用下处于悬浮状态，形成流化床，提供更大的反应表面积，提高反应效率，具体反应方程式见下式。



根据硅烷制取方法，硅烷流化床法制多晶硅<sup>[19-21]</sup>可以分为：(1)四氯化硅氢化法：以四氯化硅、氢气和硅粉为原料，通过氢化反应生成三氯氢硅，再经过歧化反应生成硅烷；(2)金属氢化物法：利用金属氢化物与四氯化硅反应制备硅烷；(3)硅合金分解法：通过硅合金分解反应生成硅烷；(4)氢化物还原法：利用氢化物还原四氯化硅等化合物生成硅烷。

硅烷流化床法的优势体现在低能耗、高生产效率、连续生产能力强，适合大规模生产，但技术成熟度较低、单位建设成本高、安全性要求高，生产的颗粒硅纯度一般不如棒状硅。改良西门子法技术成熟、安全性高、产品纯度高，但能耗相对较高。在工业化应用方面，改良西门子法目前是主流工艺，占据市场主导地位，而硅烷流化床法尽管具有诸多优势，但尚未大规模应用，主要受技术成熟度和安全性等因素限制<sup>[22]</sup>。

### 1.3 杂质含量分析

目前改良西门子法生产多晶硅产品就是通过化学气相沉积将高纯度的三氯氢硅在高温环境下分解堆积在硅芯上，形成多晶硅棒。在多晶硅产品中，杂质主要包括：(1)金属杂质（Fe、Cr、Cu 等）主要来源于原生硅料中存在以及硅原料在运输过程中的二次污染；(2)硼、磷等非金属杂质主要来源于原料工业硅中的部分杂质、氢气、氯化氢以及设备内的带入；(3)多晶硅中碳杂质的主要来源包括甲烷和甲基氯硅烷，以及来自于反应器部件中的粉尘和密封材料中存在的易挥发碳化物<sup>[23,24]</sup>。杂质的存在会严重降低多晶硅的电学性能，影响其在太阳能电池和半导体器件中的应用效率和可靠性，因此在生产过程中需要严格控制和去除这些杂质<sup>[25]</sup>。

改良西门子法在多晶硅生产中，金属杂质主要通过物理精馏方法有效去除，而非金属杂质尤其是硼和磷由于其化学性质与氯硅烷十分相似，去除非金属杂质仍然是一个技术挑战，需要进一步的研究和工艺改进，使得最终产品的多项指标满足国家标准(最终新国标 GB/T 12963-2022)，如表 1-1 多晶硅等级及技术指标所示<sup>[26]</sup>。

表 1-1 多晶硅等级及技术指标

项目	技术指标要求			
	特级品	电子 1 级	电子 2 级	电子 3 级
施主杂质浓度 (P、As、Sb 总含量, atoms/cm <sup>-3</sup> )	$\leq 0.15 \times 10^{13}$	$\leq 0.25 \times 10^{13}$	$\leq 0.5 \times 10^{13}$	$\leq 1.5 \times 10^{13}$
受主杂质浓度 (B、Al 总含量, atoms/cm <sup>-3</sup> )	$\leq 0.15 \times 10^{12}$	$\leq 1.5 \times 10^{12}$	$\leq 2.5 \times 10^{12}$	$\leq 5.0 \times 10^{12}$
碳浓度 (atoms/cm <sup>-3</sup> )	$\leq 1.0 \times 10^{15}$	$\leq 2.5 \times 10^{15}$	$\leq 2.5 \times 10^{15}$	$\leq 5.0 \times 10^{15}$
基体金属杂质含量(Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na 总含量)ng/g (ppbw)	$\leq 0.1$	$\leq 0.3$	$\leq 0.5$	$\leq 2.0$
表面金属杂质含量(Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Na 总含量)ng/g (ppbw)	$\leq 0.1$	$\leq 0.5$	$\leq 1.0$	$\leq 5.0$

### 1.4 氯硅烷中杂质分离研究进展

氯硅烷作为电子级多晶硅及先进半导体材料的核心前驱体，但其中含有多种杂质，如硼、磷、金属等，这些杂质的存在会严重影响多晶硅的电学性质，进而影响最终产品的质量和性能<sup>[27,28]</sup>。因此，对氯硅烷进行高效、高纯度的提纯处理是至关重要的。

### 1.4.1 精馏法

精馏法提纯氯硅烷是一种广泛应用的工艺，主要利用三氯氢硅与其他杂质沸点的不同。在精馏塔中，混合物受热汽化，气相混合物上升过程中，经过塔板或填料与液相接触，发生部分冷凝，其中轻组分更易汽化，富集于气相；重组分更易冷凝，富集于液相。通过多次汽化和部分冷凝，实现三氯氢硅与杂质的分离<sup>[29,30]</sup>。在所有分离技术中，精馏是目前工业过程中使用最广泛的分离提纯技术，精馏消耗的能源约占化学分离行业总能源的 95%<sup>[31]</sup>。

目前，使用精馏法提纯三氯氢硅能够明显提高多晶硅产品纯度和质量，具有节能减排效应。然而，该方法也存在一些缺点，如多级串联精馏塔系统(一般是 10 塔甚至更多塔串联)导致设备投资强度高且占地面积庞大以及设备运行能耗高等，尤其精馏法提纯精度有限，主要用于中等品质光伏用三氯氢硅的制备，对于更高纯度要求的三氯氢硅，可能需要结合其他方法进一步提纯<sup>[11, 32, 33]</sup>。

Min 等<sup>[34]</sup>开发了热集成变压精馏 (HIPSD) 系统进行精馏提纯，此系统是在确保杂质有效去除的前提下，通过使用耦合变压精馏与热力学循环优化技术来降低能耗和成本。但由于热集成精馏过程的复杂性，研究团队提出了鲁棒的前馈-反馈协同控制架构策略，并通过动态模拟进行验证该控制策略的有效运行，经实验表明：这一策略的运行大大增强了系统的抗干扰能力，证明即使在较大的进料流量和组成扰动下，系统仍能保持稳定运行，并且杂质去除效果并不会受到影响。

Long 等<sup>[35]</sup>提出了一种集成的 TCS 精馏纯化过程，如图 1-3 精馏法提纯三氯氢硅工艺流程简图所示。结合使用分隔壁精馏塔(Dividing Wall Column, DWC)和热集成技术(包括热泵)来提高能源效率和降低操作成本，同时提高了过程的紧凑性，值得注意的是优化后的精馏过程能够将 TCS 的纯度提高到 10N(99.99999999%)，同时分离出高纯度的 STC(97.0%)。

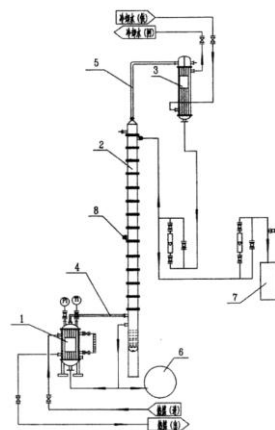


图 1-3 精馏法提纯三氯氢硅工艺流程简图<sup>[35]</sup>