

รายงานวิชาการ

ฉบับที่ สอพ. 1/2558

เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและเกรดแสงอาทิตย์

สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน
กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

รายงานวิชาการ

ฉบับที่ สอพ. 1/2558



เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและเกรดแสงอาทิตย์

ธีรวิธ ตันนุกิจ

สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน
กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

อธิบดีกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

นายสุรพงษ์ เชียงทอง

ผู้อำนวยการสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน

นายชาติชาย เชิดชืน

หัวหน้ากลุ่มเทคโนโลยีอุตสาหกรรมพื้นฐาน

นายปราโมทย์ ภูพานทอง

จัดพิมพ์โดย กลุ่มเทคโนโลยีอุตสาหกรรมพื้นฐาน สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

ถนนพระรามที่ 6 เขตราชเทวี กรุงเทพฯ 10400

โทรศัพท์ (662) 202 3897 โทรสาร (662) 202 3897

พิมพ์ครั้งที่ 1 พ.ศ. 2558

จำนวน 20 เล่ม

ข้อมูลการลงรายการบรรณานุกรม

ธีรรุช ตันนุกิจ.

เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและเกรดแสงอาทิตย์ / โดยธีรรุช ตันนุกิจ. กรุงเทพฯ :

กลุ่มเทคโนโลยีอุตสาหกรรมพื้นฐาน สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, 2558.

46 หน้า : ภาพประกอบ : ตาราง ; 30 ซม.

รายงานวิชาการ ฉบับที่ สอพ. 1/2558

คำนำ

อุตสาหกรรมซิลิกอนเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศ เนื่องจากซิลิกอนเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตในอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่สำคัญเป็นจำนวนมาก เช่น อุตสาหกรรมหล่อโลหะผสมอะลูมิเนียม (Aluminium alloys) อุตสาหกรรมเคมีเพื่อผลิตซิลิโคน (Silicone) อุตสาหกรรมซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon Carbide) อุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) อุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง (Hi-technology) และมีมูลค่าสูง นอกจากนี้ อุตสาหกรรมซิลิกอนยังเป็นอุตสาหกรรมที่เพิ่มมูลค่าแร่ควอตซ์ให้เกิดประโยชน์สูงสุด โดยแร่ควอตซ์ซึ่งเป็นวัตถุดิบตั้งต้นของอุตสาหกรรมซิลิกอน ในปี 2557 มีราคาจำหน่ายเฉลี่ย 1,400–1,500 บาทต่อตัน แต่หากนำไปผลิตเป็นซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon (96-99% Si)) ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมหล่อโลหะผสมอะลูมิเนียม อุตสาหกรรมเคมีเพื่อผลิตซิลิโคน อุตสาหกรรมซิลิกอนคาร์ไบด์ และอุตสาหกรรมซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ จะมีราคาจำหน่าย 1,500-2,000 เหรียญสหรัฐต่อตัน หรือ 45,000–60,000 บาทต่อตัน และหากนำ Metallurgical grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์สูง (Si > 99.5%) ไปผลิตเป็นซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon (99.9999% Si)) จะมีราคาจำหน่ายสูงถึง 20,000–25,000 เหรียญสหรัฐต่อตัน หรือ 600,000–750,000 บาทต่อตัน

ปัจจุบันประเทศไทยมีผู้ประกอบการผลิต Metallurgical grade silicon จำนวน 2 ราย และมีผู้ประกอบการได้รับการส่งเสริมการลงทุนจากคณะกรรมการส่งเสริมการลงทุน เพื่อตั้งโรงงานผลิต Solar grade silicon จำนวน 1 ราย โดยคาดว่าจะก่อสร้างโรงงานแล้วเสร็จและเริ่มผลิต Solar grade silicon ได้ภายในปี 2562 ซึ่งจะส่งผลให้ประเทศไทยเป็นหนึ่งในประเทศที่มีการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์ครบวงจร ตั้งแต่การทำเหมืองแร่ควอตซ์ จนกระทั่งผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์ ซึ่งจะก่อให้เกิดมูลค่าเพิ่มแก่ประเทศเป็นจำนวนมาก โดยส่งผลให้เกิดการลงทุนและการค้าเพิ่มขึ้นอย่างมาก ลดการนำเข้าวัตถุดิบในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ และส่งผลให้ต้นทุนการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์ลดลง

ดังนั้น การศึกษานี้จึงมุ่งที่จะศึกษาและจัดทำองค์ความรู้เทคโนโลยีการผลิต Metallurgical grade silicon และเทคโนโลยีการผลิต Solar grade silicon โดยมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อเป็นข้อมูลให้หน่วยงานภาครัฐและภาคส่วนต่างๆ ที่เกี่ยวข้องได้ทราบถึงเทคโนโลยีการผลิตที่สำคัญซึ่งมีการผลิตในเชิงพาณิชย์ รวมถึงผลพลอยได้ (By-products) ที่เกิดจากกระบวนการผลิต การจัดการผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม สำหรับนำไปใช้ประโยชน์ในการส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอนในประเทศ รวมทั้งเป็นเอกสารเผยแพร่เพื่อเสริมสร้างความรู้ ความเข้าใจให้แก่นักลงทุน ผู้ประกอบการ นักวิชาการ และผู้ที่สนใจ

ธีรวิธ ตันนุกิจ

สำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน

กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

สารบัญ

หน้า

คำนำ.....	ก
สารบัญ.....	ข
สารบัญรูป	ง
สารบัญตาราง.....	จ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและเหตุผล.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา	3
1.4 ประโยชน์ของการศึกษา.....	3
บทที่ 2 เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม.....	4
2.1 กระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction).....	4
2.1.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้.....	5
2.1.2 เครื่องจักรและอุปกรณ์ที่สำคัญ	6
2.1.3 รายละเอียดกระบวนการและขั้นตอนการผลิต	7
2.1.4 ผลพลอยได้/ของเสียที่เกิดขึ้น และการจัดการ	8
2.2 สรุป.....	9
บทที่ 3 เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์.....	10
3.1 กระบวนการซีเมนส์ (Siemens process)	11
3.1.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้.....	12
3.1.2 เครื่องจักรและอุปกรณ์ที่สำคัญ	12
3.1.3 รายละเอียดกระบวนการและขั้นตอนการผลิต	13
3.1.4 ผลพลอยได้/ของเสียที่เกิดขึ้น และการจัดการ	16
3.2 กระบวนการ Fluidised bed reactor (FBR process)	17
3.3 กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process).....	19
3.3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้.....	20
3.3.2 เครื่องจักรและอุปกรณ์ที่สำคัญ	21
3.3.3 รายละเอียดกระบวนการและขั้นตอนการผลิต	26
3.3.4 ผลพลอยได้/ของเสียที่เกิดขึ้น และการจัดการ	28
3.4 สรุป.....	28

บทที่ 4	บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....	31
4.1	บทสรุป.....	31
4.2	ข้อเสนอแนะ.....	36
บรรณานุกรม.....		39

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1 ภาพรวมของกระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction)	5
รูปที่ 2 ปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนในเตาหลอมอาร์คไฟฟ้า.....	8
รูปที่ 3 ภาพรวมของกระบวนการซีเมนส์ (Siemens process).....	11
รูปที่ 4 เครื่องปฏิกรณ์ซีเมนส์ (Siemens reactor).....	13
รูปที่ 5 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไชด์เบด (Fluidised bed reactor).....	17
รูปที่ 6 กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อนที่ใช้ Directional solidification ร่วมกับ Electron beam และ Plasma ในการผลิต Solar grade silicon	20
รูปที่ 7 เตาหลอมแบบให้มีการแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification furnace).....	21
รูปที่ 8 หลักการทำงานของ Electron Beam.....	23
รูปที่ 9 เตาลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam furnace) ที่ใช้ในการกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน	23
รูปที่ 10 หลักการทำงานของ Plasma.....	24
รูปที่ 11 เตาพลาสมา (Plasma furnace) ที่ใช้ในการกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน.....	25

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์.....	10
ตารางที่ 2 สรุปข้อดี-ข้อเสียของเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์.....	30

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและเหตุผล

อุตสาหกรรมซิลิกอนเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศ เนื่องจากซิลิกอนเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตในอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่สำคัญเป็นจำนวนมาก เช่น อุตสาหกรรมหล่อโลหะผสมอะลูมิเนียม (Aluminium alloys) สำหรับผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ อุตสาหกรรมเคมีเพื่อผลิตซิลิโคน (Silicone) อุตสาหกรรมซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon Carbide) สำหรับผลิตผงขัดและเครื่องมือตัด (Abrasive and Cutting tools) ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความแข็งแรง ทนทานต่อการสึกหรอและการกัดกร่อน ทนทานต่ออุณหภูมิสูง สามารถนำความร้อนได้ดี เช่น เครื่องยนต์ความร้อนสูง จานเบรคยานยนต์สมรรถนะสูง วัสดุกึ่งตัวนำที่ทนความร้อนสูง เป็นต้น อุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) อุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) สำหรับผลิตวงจรรวมหรือไอซี (Integrated circuits, IC) ไยแก้วนำแสง (Fiber optics) เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง (Hi-technology) และมีมูลค่าสูง

นอกจากนี้ อุตสาหกรรมซิลิกอนยังเป็นอุตสาหกรรมที่เพิ่มมูลค่าแร่ควอตซ์ให้เกิดประโยชน์สูงสุด โดยแร่ควอตซ์ซึ่งเป็นวัตถุดิบตั้งต้นของอุตสาหกรรมซิลิกอน ในปี 2557 มีราคาจำหน่ายเฉลี่ย 1,400–1,500 บาทต่อตัน แต่หากนำไปผลิตเป็นซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon (96-99% Si)) ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมหล่อโลหะผสมอะลูมิเนียม อุตสาหกรรมเคมีเพื่อผลิตซิลิโคน อุตสาหกรรมซิลิกอนคาร์ไบด์ และอุตสาหกรรมซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ จะมีราคาจำหน่าย 1,500-2,000 เหรียญสหรัฐต่อตัน หรือ 45,000–60,000 บาทต่อตัน และหากนำ Metallurgical grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์สูง ($Si > 99.5\%$) ไปผลิตเป็นซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon (99.9999% Si)) ซึ่งได้แก่ ซิลิกอนแบบผลึกรวม (Polycrystalline silicon) ซิลิกอนแบบผลึกเดี่ยว (Monocrystalline silicon) และซิลิกอนแบบไม่เป็นผลึก (Amorphous silicon) ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ วงจรรวมหรือไอซี สายใยแก้วนำแสง จะมีราคาจำหน่ายสูงถึง 20,000–25,000 เหรียญสหรัฐต่อตัน หรือ 600,000–750,000 บาทต่อตัน

ปัจจุบันประเทศไทยมีผู้ประกอบการผลิต Metallurgical grade silicon จำนวน 2 ราย ได้แก่ (1) บริษัท จี.เอส. เอ็นเนอร์จี้ จำกัด (G.S. Energy Co., Ltd.) กำลังการผลิต 45,000 ตันต่อปี ด้วยเงินลงทุน 1,500 ล้านบาท ผลิตภัณฑ์ Metallurgical grade silicon ที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์ 98.5–99.5% Si ตามความต้องการของตลาด และ (2) บริษัท ซีก้า นิว แมททีเรียลส์ (ประเทศไทย) จำกัด กำลังการผลิต 30,000 ตันต่อปี ด้วยเงินลงทุน 1,100 ล้านบาท ผลิตภัณฑ์ Metallurgical grade silicon ที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์ 98.5–99.95% Si ตามความต้องการของตลาด โดยได้เริ่มผลิตในเดือนเมษายน

2558 และมีเป้าหมายที่จะขยายกำลังการผลิตเพิ่มขึ้นเป็น 90,000 ตันต่อปี รวมทั้งลงทุนตั้งโรงงานผลิตซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon carbide) กำลังการผลิต 30,000 ตันต่อปี รวมมูลค่าการลงทุน 2,500 ล้านบาท

สำหรับอุตสาหกรรม Solar grade silicon ประเทศไทยยังไม่มีผู้ประกอบการในประเทศ แต่มีผู้ประกอบการได้รับการส่งเสริมการลงทุนจากคณะกรรมการส่งเสริมการลงทุน เพื่อตั้งโรงงานผลิต Solar grade silicon ทั้งซิลิกอนแบบผลึกรวม (Polycrystalline silicon) และซิลิกอนแบบผลึกเดี่ยว (Monocrystalline silicon) กำลังการผลิตรวม 5,000 ตันต่อปี และโรงงานแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar modules) ครบวงจรตั้งแต่ขั้นตอนการผลิตแผ่น Silicon wafer จากแท่ง Polycrystalline silicon และ Monocrystalline silicon จนกระทั่งผลิตเป็นแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar modules) กำลังการผลิต 500 เมกะวัตต์ต่อปี จำนวน 1 ราย ได้แก่ บริษัท โซลาร์ ซินเนอร์ยี จำกัด ซึ่งเป็นบริษัทของคนไทย รวมมูลค่าการลงทุน 30,000 ล้านบาท โดยคาดว่าจะก่อสร้างโรงงานแล้วเสร็จและเริ่มผลิต Solar grade silicon ได้ภายในปี 2562 ซึ่งจะส่งผลให้ประเทศไทยเป็นหนึ่งในประเทศที่มีการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์ครบวงจร ตั้งแต่การทำเหมืองแร่ควอตซ์ การผลิต Metallurgical grade silicon จากแร่ควอตซ์ การผลิต Solar grade silicon จาก Metallurgical grade silicon การผลิตแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar modules) จาก Solar grade silicon และการตั้งโรงไฟฟ้าแสงอาทิตย์ ซึ่งจะก่อให้เกิดมูลค่าเพิ่มแก่ประเทศเป็นจำนวนมาก ลดการนำเข้าวัตถุดิบในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ และส่งผลให้ต้นทุนการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์ลดลง

ดังนั้น การศึกษานี้จึงมุ่งที่จะศึกษาและจัดทำองค์ความรู้เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) และเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) โดยมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อเป็นข้อมูลให้หน่วยงานภาครัฐและภาคส่วนต่างๆ ที่เกี่ยวข้องได้ทราบถึงเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและเกรดแสงอาทิตย์ที่สำคัญซึ่งมีการผลิตในเชิงพาณิชย์ รวมถึงผลพลอยได้ (By-products) ที่เกิดจากกระบวนการผลิต การจัดการผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม สำหรับนำไปใช้ประโยชน์ในการส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอนในประเทศ รวมทั้งเป็นเอกสารเผยแพร่เพื่อเสริมสร้างความรู้ ความเข้าใจให้แก่นักลงทุน ผู้ประกอบการ นักวิชาการ และผู้ที่สนใจในเรื่องเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและเกรดแสงอาทิตย์

1.2 วัตถุประสงค์

1) เพื่อศึกษา วิเคราะห์ และจัดทำองค์ความรู้เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) และเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) ที่สำคัญซึ่งมีการผลิตในเชิงพาณิชย์

2) เพื่อเสริมสร้างความรู้ ความเข้าใจเกี่ยวกับเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) และเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon)

ให้แก่หน่วยงานภาครัฐที่เกี่ยวข้อง นักลงทุน ผู้ประกอบการ นักวิชาการ และผู้ที่สนใจ เพื่อใช้ประโยชน์ในการส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอนในประเทศไทย

1.3 ขอบเขตการศึกษา

ศึกษา วิเคราะห์ และจัดทำข้อมูลองค์ความรู้เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) และเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) ที่สำคัญซึ่งมีการผลิตในเชิงพาณิชย์ โดยเฉพาะเทคโนโลยีที่มีการนำมาใช้ในประเทศไทย โดยแต่ละเทคโนโลยีประกอบด้วยข้อมูลสำคัญ ได้แก่

- วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้
- เครื่องจักรและอุปกรณ์ที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตและการจัดการด้านสิ่งแวดล้อม
- รายละเอียดกระบวนการและขั้นตอนการผลิต
- ผลพลอยได้ (By-products) /ของเสียที่เกิดขึ้น และการจัดการ

โดยใช้ข้อมูลปฐมภูมิจากผู้ประกอบการเจ้าของเทคโนโลยี/ผู้ประกอบการที่นำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์ในประเทศ และข้อมูลทุติยภูมิจากแหล่งข้อมูลวิชาการที่เป็นที่ยอมรับทั้งในประเทศและต่างประเทศ

1.4 ประโยชน์ของการศึกษา

1) เป็นข้อมูลให้กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ตลอดจนหน่วยงานที่เกี่ยวข้องใช้ประโยชน์ในการส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอนในประเทศไทย

2) เป็นเอกสารเผยแพร่เพื่อเสริมสร้างความรู้ ความเข้าใจให้แก่ นักลงทุน ผู้ประกอบการ นักวิชาการ และผู้ที่สนใจในเรื่องเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและเกรดแสงอาทิตย์

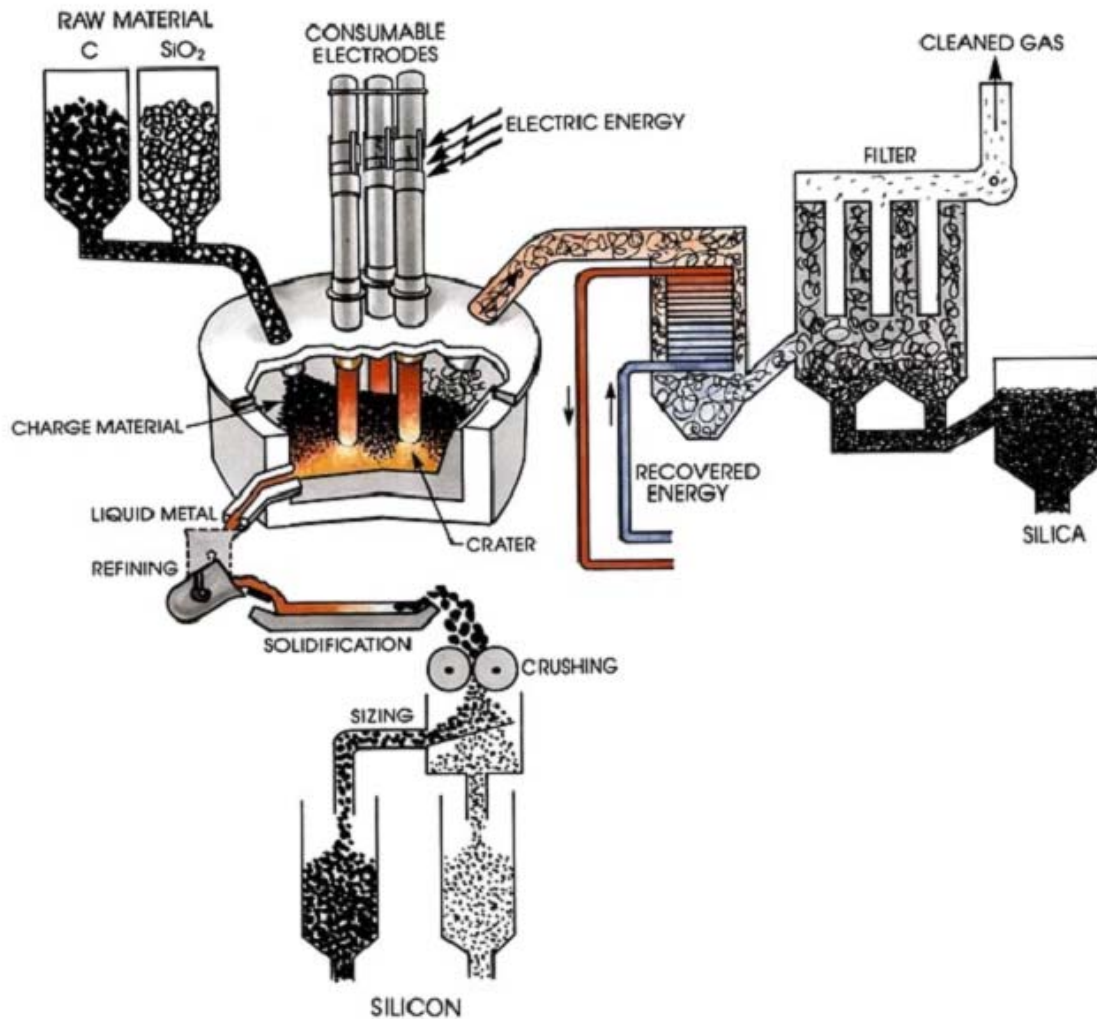
บทที่ 2

เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม

บทนี้มีเนื้อหาประกอบด้วยเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) ที่สำคัญ ได้แก่ กระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction) ซึ่งทั่วโลก รวมถึงประเทศไทยได้ใช้เทคโนโลยีดังกล่าวในการผลิต Metallurgical grade silicon จากแร่ควอตซ์ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 กระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction)

กระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction) เป็นกระบวนการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) จากแร่ควอตซ์ ด้วยการถลุงด้วยความร้อน โดยใช้เตาอาร์คไฟฟ้า (Electric arc furnace) ซึ่งเริ่มจากการเตรียมวัตถุดิบ ประกอบด้วยแร่ควอตซ์ (SiO_2) ที่คัดขนาดและทำความสะอาดแล้ว ถ่านไม้ (Charcoal) และถ่านโค้ก (Petroleum coke) โดยจะถูกลำเลียงเข้าสู่เตาอาร์คไฟฟ้าตามสัดส่วนที่เหมาะสม และทำการถลุงที่อุณหภูมิประมาณ 1,800 องศาเซลเซียส โดยปล่อยกระแสไฟฟ้าผ่านขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ที่เป็นแท่งคาร์บอน โดยแหล่งคาร์บอน (C) ที่ได้จากถ่านไม้และถ่านโค้กจะทำปฏิกิริยากับแร่ควอตซ์ ทำให้ออกซิเจน (O_2) ที่ประกอบอยู่ในแร่ควอตซ์ลดลง จนได้เป็นซิลิกอน (Si) หลอมเหลว (ดูรูปที่ 1) ซึ่งในขั้นตอนนี้เรียกว่า Carbothermic reduction โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ (ที่มา: บริษัท ซีก้า นิว แมททีเรียลส์ (ประเทศไทย) จำกัด และ Xakalashe and Tangstad (2011))



รูปที่ 1 ภาพรวมของกระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction)
(ที่มา: Schei et al. (1998))

2.1.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้

1) แร่ควอตซ์ (SiO_2)

แร่ควอตซ์เป็นวัตถุดิบหลักที่สำคัญในการผลิต Metallurgical grade silicon โดยแร่ควอตซ์จากเหมืองแร่ควอตซ์ต้องผ่านกระบวนการแต่งแร่ เพื่อล้างทำความสะอาด บดหยาบ และคัดขนาดให้มีขนาด 3 – 10 เซนติเมตร ก่อนเข้าสู่ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบเพื่อทำการถลุงในเตาอาร์คไฟฟ้าต่อไป โดยทั่วไปหากต้องการผลิต Metallurgical grade silicon จำนวน 1 ตัน จะใช้แร่ควอตซ์เป็นวัตถุดิบประมาณ 2.8 – 3.0 ตัน ซึ่งคุณภาพของแร่ควอตซ์ส่งผลโดยตรงต่อต้นทุนการผลิตและคุณภาพของ Metallurgical grade silicon โดยแร่ควอตซ์คุณภาพสูงซึ่งเป็นที่ต้องการของอุตสาหกรรมซิลิกอนควมมิ่งค์ประกอบทางเคมี (ที่มา: บริษัท ซีก้า นิว แมททีเรียลส์ (ประเทศไทย) จำกัด) ดังนี้

-	SiO ₂	> 99.3 %	Silica/Silicon Oxide
-	Fe ₂ O ₃	< 800 ppm	Iron
-	Al ₂ O ₃	< 1,000 ppm	Aluminum
-	CaO	< 1,000 ppm	Calcium
-	P ₂ O ₅	< 50 ppm	Phosphorus
-	B ₂ O ₃	< 30 ppm	Boron
-	K ₂ O	< 500 ppm	Potassium
-	Na ₂ O	< 500 ppm	Sodium
-	MgO	< 200 ppm	Magnesium

2) ถ่านโค้ก (Petroleum Coke)

ถ่านโค้กเป็นวัตถุดิบที่ใช้เป็นแหล่งคาร์บอน (C) เพื่อทำให้ออกซิเจน (O₂) ที่ประกอบอยู่ในแร่ควอตซ์ (SiO₂) ลดลง จนได้เป็นซิลิกอน (Si) หลอมเหลว นอกจากนี้ ยังทำหน้าที่ในการรักษาอุณหภูมิความร้อนให้กับซิลิกอนหลอมเหลวในขณะที่เทลงในแบบหล่อ โดยทั่วไปหากต้องการผลิต Metallurgical grade silicon จำนวน 1 ตัน จะใช้ถ่านโค้กเป็นวัตถุดิบประมาณ 1.3 – 1.5 ตัน

3) ถ่านไม้ (Charcoal)

ถ่านไม้เป็นวัตถุดิบที่ใช้เป็นแหล่งคาร์บอน (C) เพื่อทำให้ออกซิเจน (O₂) ที่ประกอบอยู่ในแร่ควอตซ์ (SiO₂) ลดลง จนได้เป็นซิลิกอน (Si) หลอมเหลว เช่นเดียวกับถ่านโค้ก นอกจากนี้ ยังทำหน้าที่ช่วยลดการเกิดรุกรานของ Metallurgical grade silicon ที่ได้จากการถลุง โดยทั่วไปหากต้องการผลิต Metallurgical grade silicon จำนวน 1 ตัน จะใช้ถ่านไม้เป็นวัตถุดิบประมาณ 0.5 – 0.8 ตัน

2.1.2 เครื่องจักรและอุปกรณ์ที่สำคัญ

1) เตาอาร์คไฟฟ้า (Electric arc furnace)

เตาอาร์คไฟฟ้าที่มีขั้วอิเล็กโทรดเป็นแท่งคาร์บอนเป็นเครื่องจักรและอุปกรณ์ที่สำคัญในการถลุงแร่ควอตซ์ เนื่องจากการถลุงแร่ควอตซ์ต้องใช้อุณหภูมิสูงประมาณ 1,800 องศาเซลเซียส ซึ่งต้องใช้คุณสมบัติของเตาอาร์คไฟฟ้า ด้วยการปล่อยกระแสไฟฟ้าผ่านขั้วอิเล็กโทรดเพื่อให้กระแสไฟฟ้ากระโดดจากขั้วอิเล็กโทรดเข้าไปยังวัตถุดิบและข้ามกลับไปขั้วอิเล็กโทรดอื่น ทำให้เกิดความร้อนที่เกิดขึ้นจากความต้านทานของวัตถุดิบที่ถูกปล่อยกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในปริมาณมหาศาล และความร้อนของตัวขั้วอิเล็กโทรดเอง ส่งผลให้อุณหภูมิในเตาเพิ่มสูงขึ้นจนสามารถถลุงแร่ควอตซ์ได้

2) ระบบควบคุมมลพิษทางอากาศ (Air pollution control system)

มลพิษทางอากาศที่เกิดจากกระบวนการถลุงแร่ควอตซ์ด้วยเตาอาร์คไฟฟ้า ซึ่งได้แก่ ฝุ่นควัน ก๊าซต่างๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เป็นต้น จะถูกบำบัด

โดยใช้ระบบดักจับฝุ่นแบบถุงกรอง (Baghouse dust collector) เชื่อมต่อกับระบบบำบัดอากาศแบบเปียก (Wet scrubber) เพื่อบำบัดมลพิษทางอากาศก่อนระบายออกสู่ชั้นบรรยากาศ โดยฝุ่นที่เกิดขึ้นจากกระบวนการถลุงแร่ควอตซ์ จะถูกส่งจาก Baghouse dust collector ไปยังถังอัดฝุ่นด้วยระบบอัดอากาศ (Dust compression tank) ก่อนบรรจุใส่บรรจุภัณฑ์เพื่อจำหน่ายเป็นผลิตภัณฑ์ Silica fume หรือ Micro silica (SiO_2) ซึ่งเป็นผลพลอยได้ (By-product) ของกระบวนการผลิต Metallurgical grade silicon ให้กับอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติความแข็งแรงให้คอนกรีต ขณะที่ฝุ่นละอองขนาดเล็กมากที่อาจเล็ดลอดออกมาจาก Baghouse dust collector และก๊าซต่างๆ จะถูกส่งต่อไปยัง Wet scrubber เพื่อบำบัดมลพิษทางอากาศก่อนระบายออกสู่ชั้นบรรยากาศ

2.1.3 รายละเอียดกระบวนการและขั้นตอนการผลิต

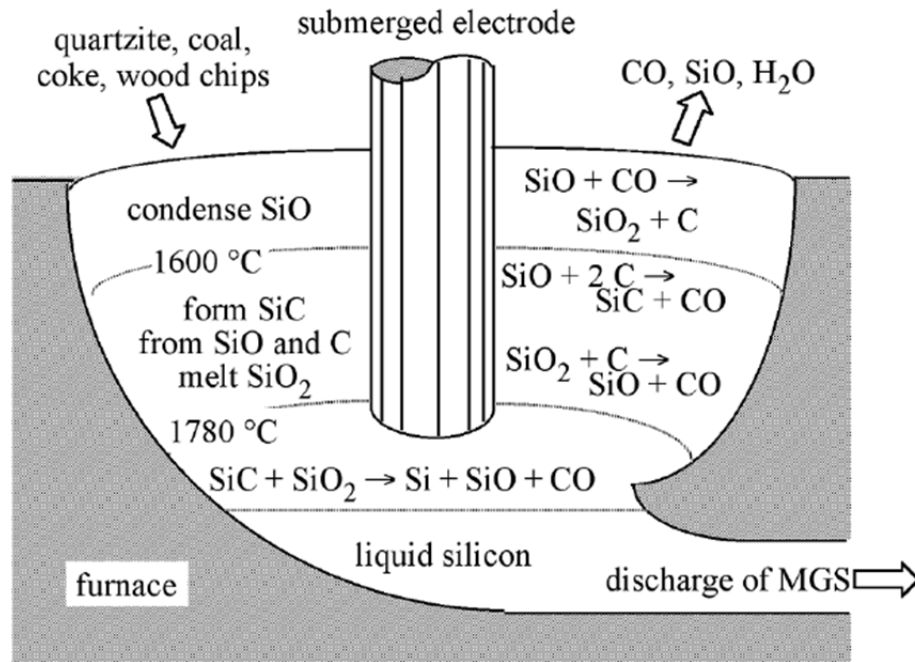
กระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction) ที่ใช้ในการผลิต Metallurgical grade silicon สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนการผลิตที่สำคัญได้ ดังนี้

1) การถลุงด้วยความร้อน

แร่ควอตซ์ (SiO_2) ที่คัดขนาดและทำความสะอาดแล้ว ถ่านไม้ (Charcoal) และถ่านโค้ก (Petroleum coke) จะถูกลำเลียงเข้าสู่เตาอาร์คไฟฟ้า (Electric arc furnace) ตามสัดส่วนที่เหมาะสม และทำการถลุงที่อุณหภูมิประมาณ 1,800 องศาเซลเซียส โดยปล่อยกระแสไฟฟ้าผ่านขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ที่เป็นแท่งคาร์บอน ถ่านไม้และถ่านโค้กที่เป็นแหล่งคาร์บอน (C) จะทำปฏิกิริยากับแร่ควอตซ์ ทำให้ออกซิเจน (O_2) ที่ประกอบอยู่ในแร่ควอตซ์ลดลง จนได้เป็นซิลิกอน (Si) หลอมเหลว โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเตาหลอมสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (1) – (4) และรูปที่ 2 (Smith and Barron 2012) ขณะที่ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ก๊าซซิลิกอนมอนนอกไซด์ (SiO) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดังกล่าว จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนภายในเตาอาร์คไฟฟ้าเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และ Silica fume หรือ Micro silica (SiO_2) ตามลำดับ ดังแสดงในสมการที่ (5) – (6)



ซิลิกอน (Si) หลอมเหลวที่เป็น Metallurgical grade silicon ซึ่งมีความบริสุทธิ์ 98.5 – 99.9% Si จะถูกเทลงในแบบหล่อและทิ้งให้เย็นลงเป็นแท่งซิลิกอน



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาการเกิดซิลิกอนในเตาหลอมอาร์คไฟฟ้า
(ที่มา : Smith and Barron (2012))

2) การบดย่อย

แท่งซิลิกอนที่ได้จากขั้นตอนการถลุงด้วยความร้อน จะถูกนำเข้าสู่เครื่องบดเพื่อย่อยให้ได้ขนาดตามที่ถูกต้องการ ก่อนบรรจุใส่บรรจุภัณฑ์เพื่อจำหน่ายตามชั้นคุณภาพของ Metallurgical grade silicon (98.5 – 99.9% Si) ต่อไป

2.1.4 ผลพลอยได้/ของเสียที่เกิดขึ้น และการจัดการ

การผลิต Metallurgical grade silicon ด้วยกระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction) ไม่มีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ แต่มีผลพลอยได้ (By-products) จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้อุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ ได้ โดยผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตที่สำคัญมีดังนี้

1) Silica fume หรือ Micro silica (SiO_2) เป็นฝุ่นซิลิกาขนาดเล็กที่เกิดขึ้นจากกระบวนการถลุงแร่ควอตซ์ ซึ่งถูกรวบรวมโดยระบบดักจับฝุ่นแบบถุงกรอง (Baghouse dust collector) และส่งไปยังถังอัดฝุ่นด้วยระบบอัดอากาศ (Dust compression tank) ก่อนบรรจุใส่บรรจุภัณฑ์เพื่อจำหน่ายเป็นผลิตภัณฑ์ Silica fume หรือ Micro silica ให้กับอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติความแข็งแรงให้คอนกรีต

2) ตะกอนจากกระบวนการถลุง (Slag) ซึ่งมีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบ จะถูกรวบรวมและส่งจำหน่ายให้กับอุตสาหกรรมเหล็กที่มีเตาหลอม เพื่อใช้เป็นสารปรับปรุงคุณภาพน้ำเหล็ก

2.2 สรุป

กระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction) เป็นเทคโนโลยีที่ทั่วโลกใช้ในการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) เนื่องจากเป็นเทคโนโลยีที่ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน รวมทั้งมีผลพลอยได้ (By-products) จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้อุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ ได้ โดยไม่มีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ อย่างไรก็ตาม ผู้ประกอบการจะต้องมีระบบควบคุมมลพิษทางอากาศที่มีประสิทธิภาพเพื่อป้องกันการแพร่กระจายของฝุ่น คาร์บอน ก๊าซต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการถลุงแร่ควอตซ์ รวมทั้งเพื่อดักจับฝุ่นซิลิกาขนาดเล็กที่เกิดขึ้นจากกระบวนการถลุงให้ได้มากที่สุด เนื่องจากสามารถจำหน่ายเป็นผลิตภัณฑ์ Silica fume หรือ Micro silica ให้กับอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ได้ นอกจากนี้ กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการที่ต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าสูง เนื่องจากต้องถลุงแร่ควอตซ์ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,800 องศาเซลเซียส ดังนั้น ผู้ประกอบการจึงต้องพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อนำความร้อนและพลังงานที่สูญเสียจากกระบวนการกลับมาใช้ใหม่ รวมทั้งแสวงหาแร่ควอตซ์ที่มีคุณภาพสูง ($\text{SiO}_2 \geq 99.2\%$) เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต เพื่อลดต้นทุนการใช้พลังงานไฟฟ้า ซึ่งคุณภาพของแร่ควอตซ์ส่งผลโดยตรงต่อต้นทุนการผลิตและคุณภาพของ Metallurgical grade silicon โดยปัจจุบันการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมมีการใช้พลังงานไฟฟ้าประมาณ 14,000 – 16,000 หน่วยต่อตัน (Honsberg and Bowden 2015)

บทที่ 3

เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์

บทนี้มีเนื้อหาประกอบด้วยเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) ซึ่งสามารถแบ่งตามลักษณะเทคโนโลยีที่ใช้ในการทำให้ซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นเป็น Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 99.9999% Si (6N Silicon) เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) (ดูตารางที่ 1) ได้เป็น 2 กระบวนการหลัก ได้แก่ 1) กระบวนการทางเคมี (Chemical process) โดยมีกระบวนการที่สำคัญ ได้แก่ (1) กระบวนการซีเมนส์ (Siemens process) ซึ่งทั่วโลกนิยมใช้ในการผลิตทั้งซิลิกอนเกรดอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic grade silicon) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.9999999% – 99.999999999% Si (9N–11N Silicon) และ Solar grade silicon คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 87 และ (2) กระบวนการ Fluidised bed reactor (FBR process) ซึ่งใช้ในการผลิตทั้ง Electronic grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 9N Si และ Solar grade silicon คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 10 และ 2) กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) ซึ่งใช้ในการผลิตเฉพาะ Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% – 99.9999% Si (5N–6N Silicon) คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 3 (IHS Technology 2014) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์

องค์ประกอบ	ซิลิกอนเกรดโลหะกรรมที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (หน่วย : ppm)	ซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (หน่วย : ppm)
Si (%)	99	99.9999
Fe	2,000 – 3,000	<0.3
Al	1,500 – 4,000	<0.1
Ca	500 – 600	<0.1
B	40 – 80	<0.3
P	20 – 50	<0.1
C	600	<3
O	3,000	<10
Ti	160 – 200	<0.01
Cr	50 - 200	<0.1

ที่มา : Xakalashe and Tangstad (2011)

Siemens process เริ่มจากการนำ Metallurgical grade silicon มาผ่านกระบวนการบดย่อยให้เป็นผง (Fine metallurgical grade silicon particles) แล้วใช้ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (Anhydrous Hydrogen Chloride, HCl) ทำให้ Metallurgical grade silicon กลายเป็นไอ จากนั้นจึงทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillations) และนำไปผลิตเป็น Electronic grade silicon และ Solar grade silicon โดยการสร้างชั้นซิลิกอนด้วยไอระเหยเคมี (Chemical vapour deposition, CVD) ในเครื่องปฏิกรณ์ซีเมนส์ (Siemens reactor) (ดูรูปที่ 3) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ (Ciftja et al. 2008, Xakalashe and Tangstad 2011, Smith and Barron 2012)

3.1.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้

1) ซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon)

Metallurgical grade silicon ชั้นคุณภาพที่ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิต Solar grade silicon (ดูตารางที่ 1) ซึ่งผ่านกระบวนการบดย่อยให้เป็นผง (Fine metallurgical grade silicon particles)

2) ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (Anhydrous Hydrogen Chloride, HCl)

ก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (HCl) เพื่อใช้เป็นตัวทำละลายผง Metallurgical grade silicon

3.1.2 เครื่องจักรและอุปกรณ์ที่สำคัญ

1) เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด (Fluidised bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบดเป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับผลิตไตรคลอโรซิลีน (Trichlorosilane, HSiCl_3) จากปฏิกิริยาไฮโดรคลอรีเนชัน (Hydrochlorination) ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) กับ Metallurgical grade silicon (Si)

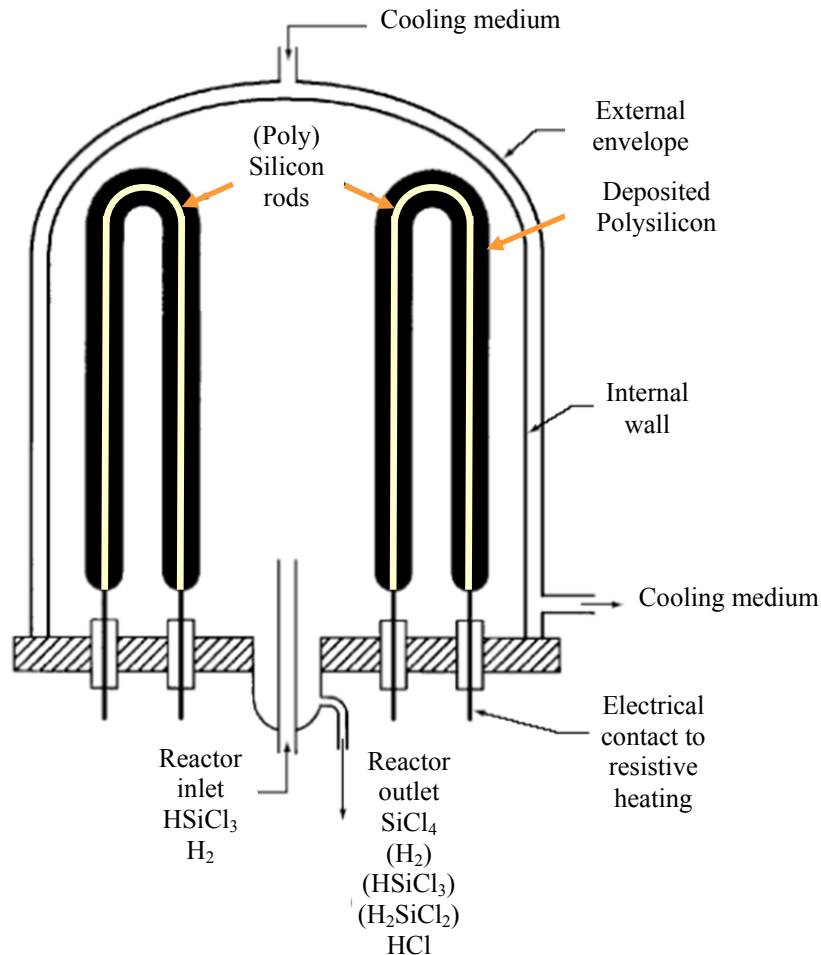
2) หอหรือคอลัมน์กลั่นลำดับส่วน (Fractional distillation tower/column)

หอหรือคอลัมน์กลั่นลำดับส่วนเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำให้ไตรคลอโรซิลีน (Trichlorosilane, HSiCl_3) ที่ได้จาก Fluidised bed reactor มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น (มีมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) น้อยกว่า 1 ppb สำหรับการผลิต Electronic grade silicon)

3) เครื่องปฏิกรณ์ซีเมนส์ (Siemens reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบซีเมนส์เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการสร้างชั้น Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Polycrystalline silicon หรือ Polysilicon) บนแท่ง Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Polysilicon rods) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4 มิลลิเมตร ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 1,100 องศาเซลเซียส ภายใน Siemens reactor โดยการสร้างชั้นซิลิกอนด้วยไอระเหยเคมี (Chemical vapour deposition, CVD) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง HSiCl_3 ที่มีความบริสุทธิ์สูงที่ได้จากกระบวนการกลั่น

ลำดับส่วน และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งจะทำให้ Polysilicon rods โตขึ้นอย่างช้าๆ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น ตามปริมาณการตกสะสมตัวของ Electronic grade silicon ทั้งนี้ Siemens reactor ต้องมีระบบหล่อเย็นผนังของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีประสิทธิภาพ เพื่อป้องกันการตกสะสมตัวของ Electronic grade silicon ที่ผนังเครื่องปฏิกรณ์ (ดูรูปที่ 4)



รูปที่ 4 เครื่องปฏิกรณ์ซีเมนส์ (Siemens reactor)
(ที่มา : Ciftja et al. (2008))

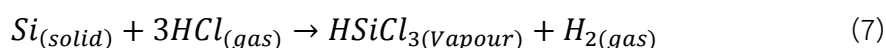
3.1.3 รายละเอียดกระบวนการและขั้นตอนการผลิต

กระบวนการซีเมนส์ (Siemens process) ที่ใช้ในการผลิต Electronic grade silicon และ Solar grade silicon สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนการผลิตที่สำคัญได้ (ดูรูปที่ 3) ดังนี้

1) การผลิตไตรคลอโรซีเลน (Trichlorosilane, $HSiCl_3$)

Metallurgical grade silicon ขึ้นคุณภาพที่ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิต Solar grade silicon (ดูตารางที่ 1) ซึ่งผ่านกระบวนการบดย่อยให้เป็นผง (Fine metallurgical grade silicon particles) และก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) จะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไbez (Fluidised

bed reactor) เพื่อผลิตไตรคลอโรซิลีน (Trichlorosilane, HSiCl_3) จากปฏิกิริยาไฮโดรคลอรีเนชัน (Hydrochlorination) ที่อุณหภูมิประมาณ 300–350 องศาเซลเซียส ระหว่างก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) กับ Metallurgical grade silicon (Si) โดยอาจจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้ ดังแสดงในสมการที่ (7) และเนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction) ดังนั้นต้องมีการควบคุมอุณหภูมิภายในของ Fluidised bed reactor ให้มีอุณหภูมิประมาณ 300–350 องศาเซลเซียส โดยระบายความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไปใช้ประโยชน์อย่างอื่น เพื่อให้ปฏิกิริยา Hydrochlorination ที่ใช้ในการผลิต HSiCl_3 มีความสมบูรณ์มากที่สุด



จากปฏิกิริยาไฮโดรคลอรีเนชัน (Hydrochlorination) ดังกล่าว มลทินหรือสิ่งเจือปนต่างๆ (Impurities) จะอยู่รูปสารประกอบคลอไรด์ เช่น FeCl_3 AlCl_3 PCl_3 BCl_3 เป็นต้น ซึ่งมีจุดเดือด (Boiling point) ที่แตกต่างกัน ขณะที่ HSiCl_3 มีจุดเดือดที่อุณหภูมิ 31.5 องศาเซลเซียส โดยมีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง จึงง่ายต่อการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการกลั่นลำดับส่วน

2) การกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillations)

HSiCl_3 และมลทินหรือสิ่งเจือปนต่างๆ (Impurities) ที่ได้จาก Fluidised bed reactor ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 300–350 องศาเซลเซียส จะถูกส่งเข้าสู่หอหรือคอลัมน์กลั่นลำดับส่วน (Fractional distillation tower/column) เพื่อทำให้มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น (มีมลทินหรือสิ่งเจือปน น้อยกว่า 1 ppb สำหรับการผลิต Electronic grade silicon) ซึ่งโดยทั่วไปแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่

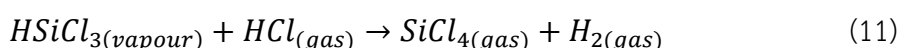
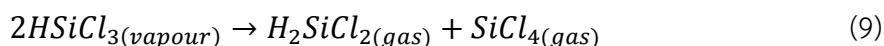
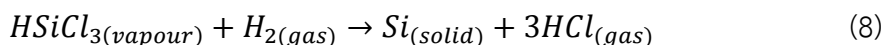
(1) ขั้นตอนที่ 1 เป็นการกลั่นลำดับส่วนในหอหรือคอลัมน์กลั่นลำดับส่วน เพื่อแยกองค์ประกอบที่เป็นมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) ที่มีจุดเดือดสูงกว่า HSiCl_3 ออกไป เช่น FeCl_3 (จุดเดือด = 315 °C) AlCl_3 (จุดเดือด = 120 °C) PCl_3 (จุดเดือด = 76.1 °C) เป็นต้น โดยการลดอุณหภูมิลงเพื่อให้มลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีจุดเดือดสูงกว่า HSiCl_3 กลั่นตัวแยกออกจาก HSiCl_3

(2) ขั้นตอนที่ 2 เป็นการกลั่นลำดับส่วนในหอหรือคอลัมน์กลั่นลำดับส่วน เพื่อแยกองค์ประกอบที่เป็นมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) ที่มีจุดเดือดต่ำกว่า HSiCl_3 ออกไป เช่น BCl_3 (จุดเดือด = 12.6 °C) เป็นต้น โดยลดอุณหภูมิลงจนกระทั่งต่ำกว่าจุดเดือดของ HSiCl_3 เพื่อให้ HSiCl_3 กลั่นตัวแยกออกจากมลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีจุดเดือดต่ำกว่า HSiCl_3

3) การสร้างชั้นซิลิกอนด้วยไอระเหยเคมี (Chemical vapour deposition)

HSiCl_3 ความบริสุทธิ์สูงที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วน และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์สูง จะถูกส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบซีเมนส์ (Siemens reactor) ซึ่งมีแท่ง Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Polysilicon rods) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4 มิลลิเมตร และมีอุณหภูมิประมาณ 1,100 องศาเซลเซียส โดย ณ อุณหภูมิดังกล่าว HSiCl_3 และ H_2 จะเกิด Chemical vapour deposition (CVD) เกิดเป็นชั้น Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Si) บน Polysilicon rods ทำให้ Polysilicon rods โตขึ้นอย่างช้าๆ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น ตามปริมาณการตกสะสมตัวของ Electronic grade silicon

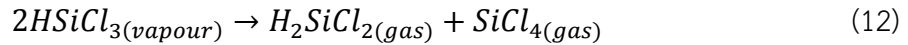
(ดูรูปที่ 4) ดังแสดงในสมการที่ (8) โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 1 มิลลิเมตรต่อชั่วโมง โดยทั่วไปหากต้องการให้ Polysilicon rods มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150 – 200 มิลลิเมตร ต้องใช้เวลาประมาณ 200 – 300 ชั่วโมง นอกจากนี้ ใน Siemens reactor ยังเกิดไดคลอโรซิลีน (Dichlorosilane, H_2SiCl_2) ซิลิกอนเตตระคลอไรด์หรือเตตระคลอโรซิลีน (Silicon tetrachloride หรือ Tetrachlorosilane, $SiCl_4$) ดังแสดงในสมการที่ (9) – (11) และรูปที่ 4



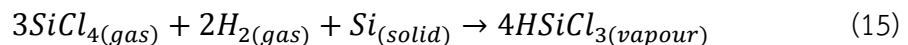
Polysilicon rods ที่ได้จาก Chemical vapour deposition ใน Siemens reactor จะถูกตัดเป็นแท่งยาวกลม (Long cylindrical rods) หรือบดย่อยให้เป็นก้อน (Chunks) ก่อนบรรจุใส่บรรจุภัณฑ์เพื่อจำหน่ายเป็น Electronic grade silicon หรือ Solar grade silicon ต่อไป ขณะที่ HCl H_2SiCl_2 $HSiCl_3$ และ H_2 ที่เกิดขึ้นและออกมาจาก Reactor outlet จะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ โดย HCl จะถูกนำกลับไปใช้ในขั้นตอนการผลิต $HSiCl_3$ สำหรับ H_2SiCl_2 $HSiCl_3$ และ H_2 จะถูกนำกลับไปใช้ในขั้นตอนการสร้างชั้นซิลิกอนด้วย Chemical vapour deposition ส่วน $SiCl_4$ ซึ่งเป็นหนึ่งในผลพลอยได้ (By-product) ของ Siemens process สามารถจำหน่ายเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต Fumed silica (SiO_2) ให้กับอุตสาหกรรมเคมี (ดูรายละเอียดในหัวข้อ 3.1.4)

Siemens process เป็นกระบวนการผลิตแบบเป็นชุด (Batch process) ที่ใช้พลังงานสูง โดยเฉพาะในขั้นตอน Chemical vapour deposition เนื่องจากต้องใช้พลังงานไฟฟ้าในการทำให้ Polysilicon rods ใน Siemens reactor มีอุณหภูมิประมาณ 1,100 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการตกสะสมตัวของ Electronic grade silicon บน Polysilicon rods ขณะเดียวกันต้องลดอุณหภูมิของผนัง Siemens reactor เพื่อป้องกันตกสะสมตัวของ Electronic grade silicon บนผนังด้านในของ Siemens reactor ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงาน ซึ่งผู้ประกอบการได้นำพลังงานความร้อนที่เหลือจากการลดอุณหภูมิของผนัง Siemens reactor ไปใช้ประโยชน์ เพื่อลดต้นทุนการผลิต

นอกจากนี้ ยังมีกระบวนการผลิต Electronic grade silicon และ Solar grade silicon ที่ได้พัฒนาจาก Siemens process ที่สำคัญ ได้แก่ กระบวนการยูเนียนคาร์ไบด์ (Union carbide process) ซึ่งเป็นกระบวนการที่พัฒนาขึ้นโดย Union Carbide Chemicals โดยใช้ซิลีน (SiH_4) ซึ่งมีจุดเดือด (Boiling point) ที่อุณหภูมิ -112 องศาเซลเซียส แทน $HSiCl_3$ ในขั้นตอน Chemical vapour deposit เพื่อสร้างชั้น Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Si) บน Polysilicon rods โดย $HSiCl_3$ ความบริสุทธิ์สูงที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วน จะถูกเปลี่ยนเป็น SiH_4 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการที่ (12) – (13)



จากนั้นจึงใช้การกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยก SiH_4 SiCl_4 และ HSiCl_3 ออกจากกัน SiH_4 ความบริสุทธิ์สูง และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์สูง จะถูกส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่มีลักษณะใกล้เคียงกับ Siemens reactor เพื่อสร้างชั้น Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Si) บน Polysilicon rods เช่นเดียวกับ Siemens process ดังแสดงในสมการที่ (14) แต่ใช้อุณหภูมิเพียง 800 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิด Chemical vapour deposit ที่ Polysilicon rods (Zadde et al. 2002) ทำให้ใช้พลังงานและระยะเวลาน้อยกว่า Siemens process ที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,100 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ HSiCl_3 ที่เหลือจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนเป็น SiH_4 จะถูกหมุนเวียนนำกลับไปใช้เพื่อเปลี่ยนเป็น SiH_4 อีก (ดูสมการที่ (12) – (13)) ขณะที่ SiCl_4 และ H_2 จะถูกนำกลับไปใช้ในขั้นตอนการผลิต HSiCl_3 ใน Fluidised bed reactor ที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในสมการที่ (15) ทำให้วัตถุดิบตั้งต้นของ Union carbide process มีเพียง Metallurgical grade silicon เท่านั้น



อย่างไรก็ตาม SiH_4 เป็นก๊าซอันตรายที่สามารถระเบิดได้หากสัมผัสกับน้ำหรืออากาศ ทำให้มีต้นทุนเครื่องจักรและอุปกรณ์สูง เพื่อป้องกันอันตรายที่อาจเกิดจาก SiH_4 นอกจากนี้ Union carbide process ยังมีขั้นตอนในการกลั่นลำดับส่วนเพิ่มขึ้นจาก Siemens process เนื่องจากต้องแยก SiH_4 SiCl_4 และ HSiCl_3 ที่ได้จากปฏิกิริยาการเปลี่ยน HSiCl_3 เป็น SiH_4 ออกจากกัน

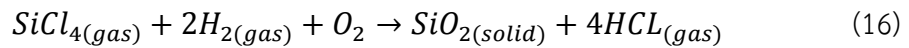
3.1.4 ผลพลอยได้/ของเสียที่เกิดขึ้น และการจัดการ

การผลิต Electronic grade silicon และ Solar grade silicon ด้วยกระบวนการซีเมนต์ (Siemens process) ในปัจจุบันไม่มีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ แต่มีผลพลอยได้ (By-products) จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้อุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ ได้ โดยผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตที่สำคัญมีดังนี้

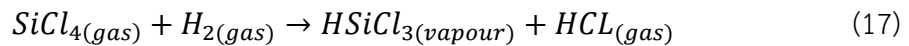
1) สารประกอบคลอไรด์ ซึ่งเกิดขึ้นจากการกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillations) เพื่อให้ HSiCl_3 ที่ได้จาก Fluidised bed reactor มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น จะถูกรวบรวมตามชนิดของสารประกอบคลอไรด์เพื่อจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้อุตสาหกรรมเคมี

2) ซิลิกอนเตตระคลอไรด์หรือเตตระคลอโรซีเลน (Silicon tetrachloride หรือ Tetrachlorosilane, SiCl_4) ซึ่งเกิดขึ้นจากการสร้างชั้นซิลิกอนด้วยไอระเหยเคมี (Chemical vapour deposition) ใน Siemens reactor สามารถจำหน่ายเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต Fumed silica (SiO_2) ให้กับอุตสาหกรรมเคมี ดังแสดงในสมการที่ (16) สำหรับใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น

สารเพิ่มความหนืด (Thickening agent) สารป้องกันการรวมตัวเป็นก้อน (Anticaking agent) ซิลิกาเจล (Silica gel) ที่ใช้ในการดูดความชื้น สารขัดพื้นในยาสีฟัน เป็นต้น

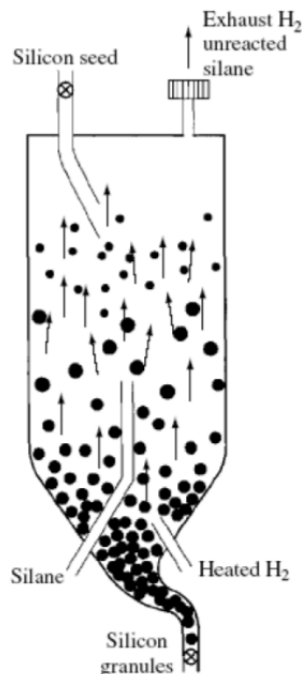


นอกจากนี้ SiCl_4 ยังสามารถใช้ในการผลิต HSiCl_3 เพื่อนำกลับไปใช้ในขั้นตอนการสร้างชั้นซิลิกอนด้วย Chemical vapour deposition ใน Siemens reactor โดยให้ SiCl_4 ทำปฏิกิริยากับ H_2 ที่อุณหภูมิประมาณ 1,000 องศาเซลเซียส ดังแสดงในสมการที่ (17)



3.2 กระบวนการ Fluidised bed reactor (FBR process)

กระบวนการ Fluidised bed reactor (FBR process) เป็นกระบวนการทางเคมี (Chemical process) ที่พัฒนาขึ้นเพื่อผลิต Electronic grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 9N และ Solar grade silicon ซึ่งคิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 10 ของการผลิตทั่วโลก (IHS Technology 2014) โดยมีเป้าหมายเพื่อลดต้นทุนการผลิตในขั้นตอนการสร้างชั้นซิลิกอนด้วยไอระเหยเคมี (Chemical vapour deposition) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไซ์เบด (Fluidised bed reactor) แทน Siemens reactor ใน Siemens process และใช้ซิเลน (SiH_4) ในขั้นตอน Chemical vapour deposit เพื่อสร้างชั้น Electronic grade silicon เช่นเดียวกับกระบวนการยูเนียนคาร์ไบด์ (Union carbide process) (ดูหัวข้อ 3.1.3)



รูปที่ 5 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไซ์เบด (Fluidised bed reactor)
(ที่มา : Ciftja et al. (2008))

FBR process จะใช้เม็ด Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Polysilicon granules) แทน Polysilicon rods ใน Siemens process เพื่อให้เกิด Chemical vapour deposition ระหว่าง SiH_4 และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์สูงที่ผ่านกระบวนการเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่งมีอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เกิดเป็นชั้น Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Si) บน Polysilicon granules ทำให้ Polysilicon granules มีขนาดใหญ่ขึ้น ตามปริมาณการตกสะสมตัวของ Electronic grade silicon ดังแสดงในสมการที่ (14) โดย Polysilicon granules จะถูกป้อนเข้าทางด้านบนของ Fluidised bed reactor ขณะที่ SiH_4 และ H_2 จะถูกส่งเข้าทางด้านล่างของ Fluidised bed reactor และระบายออกทางด้านบนของ Fluidised bed reactor ซึ่ง SiH_4 ที่เหลือจากปฏิกิริยา และ H_2 เกิดขึ้นและเหลือจากปฏิกิริยา จะถูกหมุนเวียนส่งเข้าทางด้านล่างของ Fluidised bed reactor รวมกับ SiH_4 ที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วน เมื่อ Polysilicon granules มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีน้ำหนักมากขึ้นก็จะออกทางด้านล่างของ Fluidised bed reactor (ดูรูปที่ 5) เพื่อจำหน่ายเป็น Electronic grade silicon หรือ Solar grade silicon ต่อไป ขณะเดียวกัน Polysilicon granules ใหม่จะถูกป้อนเข้าทางด้านบนของ Fluidised bed reactor (REC Silicon 2015)

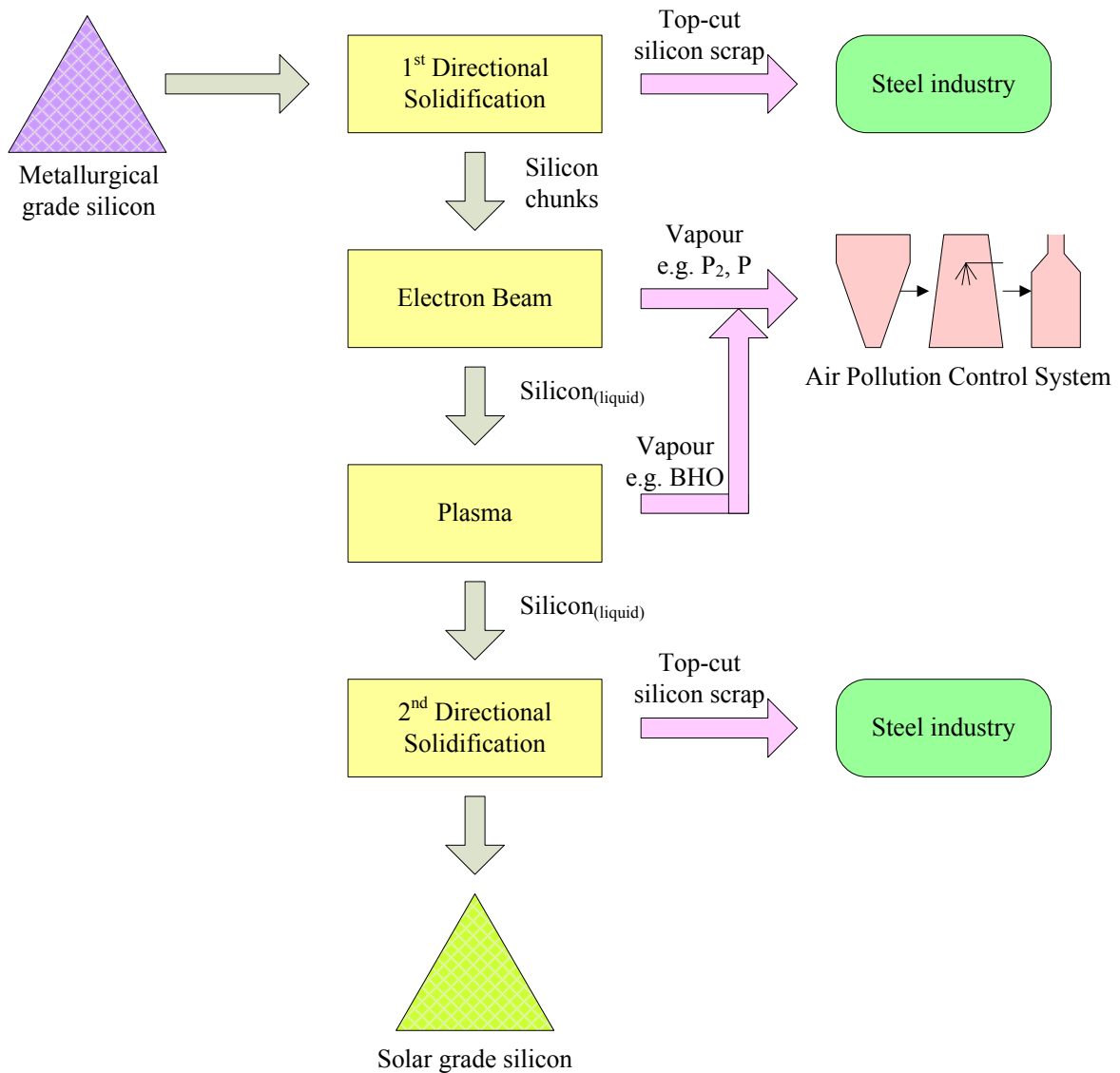
FBR process เป็นกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง (Continuous process) ที่ใช้พลังงานต่ำกว่า Siemens process โดยเฉพาะในขั้นตอน Chemical vapour deposition เนื่องจาก Siemens process ต้องใช้พลังงานไฟฟ้าในการทำให้ Polysilicon rods ใน Siemens reactor มีอุณหภูมิประมาณ 1,100 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการตกสะสมตัวของ Electronic grade silicon บน Polysilicon rods ขณะเดียวกันต้องลดอุณหภูมิของผนัง Siemens reactor เพื่อป้องกันตกสะสมตัวของ Electronic grade silicon บนผนังด้านในของ Siemens reactor ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงาน ขณะที่ FBR process ใช้ SiH_4 และ H_2 ความบริสุทธิ์สูงที่มีอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในขั้นตอน Chemical vapour deposition ใน Fluidised bed reactor ที่ไม่ต้องลดอุณหภูมิของผนัง ทำให้ใช้พลังงานต่ำกว่า Siemens process (REC Silicon 2015)

อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ Electronic grade silicon หรือ Solar grade silicon ชนิดผลึกรวม (Polysilicon) ที่ได้จาก FBR process จะมีลักษณะเป็นเม็ด (Granules) เพียงอย่างเดียว จึงมีข้อจำกัดในการนำไปใช้ เช่น ไม่สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต Electronic grade silicon หรือ Solar grade silicon ชนิดผลึกเดี่ยว (Monocrystalline silicon หรือ Monosilicon) ที่ใช้กระบวนการ Direct float zone crystallization ได้ เป็นต้น (Ciftja et al. 2008) นอกจากนี้ SiH_4 เป็นก๊าซอันตรายที่สามารถระเบิดได้หากสัมผัสกับน้ำหรืออากาศ ทำให้มีต้นทุนเครื่องจักรและอุปกรณ์สูง เพื่อป้องกันอันตรายที่อาจเกิดจาก SiH_4 นอกจากนี้ FBR process ยังมีขั้นตอนในการกลั่นลำดับส่วนเพิ่มขึ้นจาก Siemens process (เช่นเดียวกับ Union carbide process) เนื่องจากต้องแยก SiH_4 , SiCl_4 และ HSiCl_3 ที่ได้จากปฏิกิริยาการเปลี่ยน HSiCl_3 เป็น SiH_4 ออกจากกัน

การผลิต Electronic grade silicon และ Solar grade silicon ด้วย FBR process ในปัจจุบันไม่มีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ แต่มีผลพลอยได้ (By-products) จากกระบวนการผลิต ได้แก่ สารประกอบคลอไรด์ ซึ่งเกิดขึ้นจากการกลั่นลำดับส่วน (Fractional distillations) เพื่อให้ HSiCl_3 ที่ได้จาก Fluidised bed reactor มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น ก่อนเปลี่ยนเป็น SiH_4 ความบริสุทธิ์สูง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสารประกอบคลอไรด์ดังกล่าวจะถูกรวบรวมตามชนิดของสารประกอบคลอไรด์เพื่อจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้อุตสาหกรรมเคมี

3.3 กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process)

กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการผลิต Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% – 99.9999% Si (5N – 6N Silicon) แต่ไม่สามารถใช้ในการผลิต Electronic grade silicon ได้ จึงมีสัดส่วนการผลิตเพียงประมาณร้อยละ 3 ของการผลิตทั่วโลก (IHS Technology 2014) ซึ่งปัจจัยสำคัญที่ทำให้ Pyrometallurgical process ไม่สามารถผลิต Electronic grade silicon ได้ เนื่องจากการกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) ในซิลิกอนเกรดโลหกรรม (Metallurgical grade silicon) โดยเฉพาะฟอสฟอรัส (P) และโบรอน (B) ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การแยกตัว (Segregation coefficient, K_0) ในซิลิกอนที่มีสถานะของแข็ง (Solid phase) ต่อซิลิกอนที่มีสถานะของเหลว (Liquid phase) ใกล้เคียง 1 โดย P มีค่า K_0 เท่ากับ 0.35 และ B มีค่า K_0 เท่ากับ 0.8 ทำให้ยากในการทำให้ซิลิกอนที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงจนกระทั่งได้เป็น Electronic grade silicon ที่ต้องมีความบริสุทธิ์สูงไม่น้อยกว่า 99.999999% Si (9N Silicon) (Ciftja et al. 2008) โดยเทคโนโลยีที่สำคัญที่ใช้ในการทำให้ Metallurgical grade silicon มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น เป็น Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% – 99.9999% Si (5N – 6N Silicon) ได้แก่ การใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) ร่วมกับการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) และพลาสมา (Plasma) (ดูรูปที่ 6) โดยเป็นเทคโนโลยีที่บริษัท โซลาร์ ซินเนอร์ยี จำกัด ประยุกต์ใช้ในการผลิต Solar grade silicon ในประเทศไทย (คาดว่าจะเริ่มผลิตได้ในปี 2562) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 6 กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อนที่ใช้ Directional solidification ร่วมกับ Electron beam และ Plasma ในการผลิต Solar grade silicon

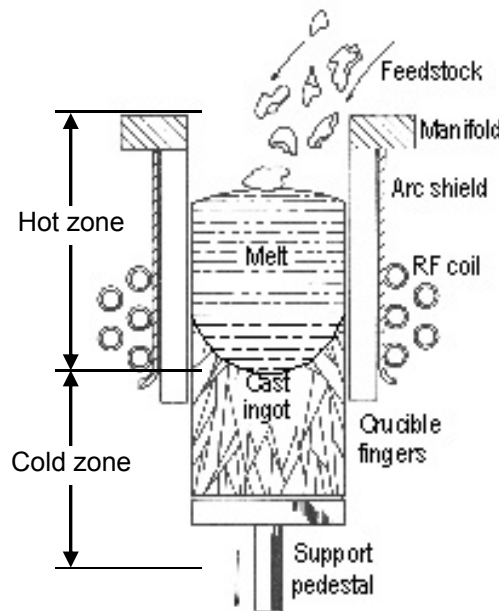
3.3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้

วัตถุดิบและสารเคมีที่สำคัญที่ใช้ใน Pyrometallurgical process ซึ่งใช้การแข็งตัวแบบมีทิศทาง (Directional solidification) ร่วมกับการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) และพลาสมา (Plasma) ในการผลิต Solar grade silicon ได้แก่ ซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) ซึ่งควรมีความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 99.7% Si หรืออย่างน้อยที่สุดต้องไม่น้อยกว่า 99.5% Si เนื่องจากการกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) ด้วย Pyrometallurgical process ทำได้ยากกว่ากระบวนการทางเคมี (Chemical process) โดย Metallurgical grade silicon ที่ใช้เป็นวัตถุดิบสามารถใช้ได้ทั้งในสถานะซิลิกอนหลอมเหลว (กรณีที่เป็นกระบวนการต่อเนื่องจาก Carbothermic reduction) และก้อนซิลิกอน โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการบดย่อยให้เป็นผง (Fine metallurgical grade silicon particles)

3.3.2 เครื่องจักรและอุปกรณ์ที่สำคัญ

1) เตาหลอมแบบให้มีการแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification furnace)

Directional solidification furnace เป็นเตาหลอมสูญญากาศที่ใช้เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยใช้ความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การแยกตัว (Segregation coefficient, K_0) ของมลทินหรือสิ่งเจือปนในซิลิกอนที่มีสถานะของแข็ง (Solid phase) ต่อซิลิกอนที่มีสถานะของเหลว (Liquid phase) ซึ่งส่วนใหญ่ค่า K_0 ของมลทินหรือสิ่งเจือปนในซิลิกอน จะมีค่าต่ำกว่า 1 โดยมลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีค่า K_0 ต่ำกว่า 1 มาก หมายความว่า มลทินหรือสิ่งเจือปนดังกล่าวละลายได้ดีในซิลิกอนที่มีสถานะของเหลวมากกว่าซิลิกอนที่มีสถานะของแข็ง ขณะที่มลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีค่า K_0 ใกล้เคียง 1 หมายความว่า มลทินหรือสิ่งเจือปนดังกล่าวละลายได้ดีทั้งในซิลิกอนที่มีสถานะของเหลวและซิลิกอนที่มีสถานะของแข็ง กล่าวคือ สถานะของแข็งหรือสถานะของเหลวของซิลิกอนไม่มีผลต่อการแยกตัวของมลทินหรือสิ่งเจือปนดังกล่าว



รูปที่ 7 เตาหลอมแบบให้มีการแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification furnace)

(ที่มา : Siliconsultant (2013))

หลักการทำงานของ Directional solidification furnace เริ่มจากการป้อนก้อน Metallurgical grade silicon เข้าทางด้านบนของเตาหลอม จากนั้นให้ความร้อนจนกระทั่ง Metallurgical grade silicon หลอมเหลว แล้วลดอุณหภูมิที่ด้านล่างสุดของเตาหลอมให้ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของซิลิกอน (1,410 องศาเซลเซียส) เพื่อให้ Metallurgical grade silicon เริ่มเกิดการแข็งตัวจากด้านล่างสุดของเตาหลอม โดยอาจใช้การปรับลดอุณหภูมิของแหล่งพลังงานความร้อน (Heating Coils) ที่ด้านล่างของเตาหลอม หรือใช้เตาหลอมที่สามารถปรับลดระดับเบ้าหลอม (Crucible) ออกจากพื้นที่ที่มีแหล่งให้พลังงานความร้อน (Hot zone) ดังแสดงในรูปที่ 7

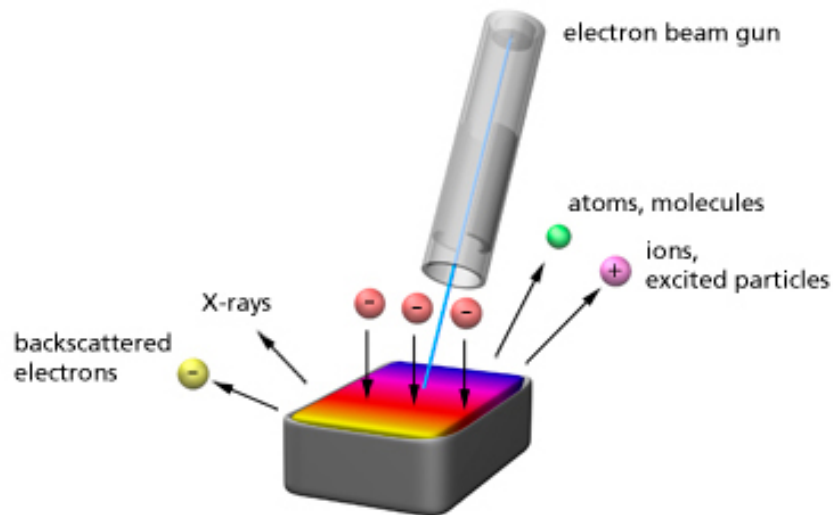
ขณะที่ Metallurgical grade silicon เริ่มแข็งตัวจากด้านล่างสุดของเตาหลอม มลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีค่า K_0 ต่ำกว่า 1 มาก ได้แก่ ไนโตรเจน (N) ไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) ทองแดง (Cu) สังกะสี (Zn) ซึ่งมีค่า K_0 อยู่ในช่วง 10^{-4} – 10^{-6} จะเคลื่อนที่ไปยัง Metallurgical grade silicon ที่มีสถานะเป็นของเหลว (Liquid phase) ซึ่งอยู่ทางด้านบนของ Metallurgical grade silicon ที่มีสถานะเป็นของแข็ง โดยการแข็งตัวของ Metallurgical grade silicon จะมีทิศทางการแข็งตัวจากด้านล่างสุดของเตาหลอมขึ้นไปยังด้านบนสุดของเตาหลอม ซึ่งเป็นการแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) เช่นเดียวกับทิศทางการเคลื่อนที่ของมลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีค่า K_0 ต่ำกว่า 1 มาก ซึ่งจะเคลื่อนที่จากด้านล่างสุดของเตาหลอมขึ้นไปยังด้านบนสุดของเตาหลอม ตามทิศทางการแข็งตัวของ Metallurgical grade silicon โดยจะรวมตัวอยู่ใน Metallurgical grade silicon ด้านบนสุดของเตาหลอม เนื่องจากเป็นพื้นที่สุดท้ายที่ Metallurgical grade silicon มีสถานะเป็นของเหลว ก่อนที่จะแข็งตัว ดังนั้น แท่งซิลิกอน (Silicon ingot) ที่ได้จาก Directional solidification furnace จะมีมลทินหรือสิ่งเจือปนอยู่ด้านบนของ Silicon ingot ซึ่งจะถูกตัดออกประมาณ 10 – 20 มิลลิเมตร โดยสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้กับอุตสาหกรรมเหล็กที่มีเตาหลอมได้ ขณะที่ด้านล่างสุดของ Silicon ingot จะถูกตัดออกบางส่วน เนื่องจากอาจมีมลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีค่า K_0 สูงใกล้เคียง 1 ปะปนอยู่ โดยจะถูกนำกลับเข้าสู่ Directional solidification furnace อีกครั้ง (Ciftja et al. 2008) ผลผลิตที่ได้จาก Directional solidification furnace จะเป็น Silicon ingot ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

2) เตาลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam furnace)

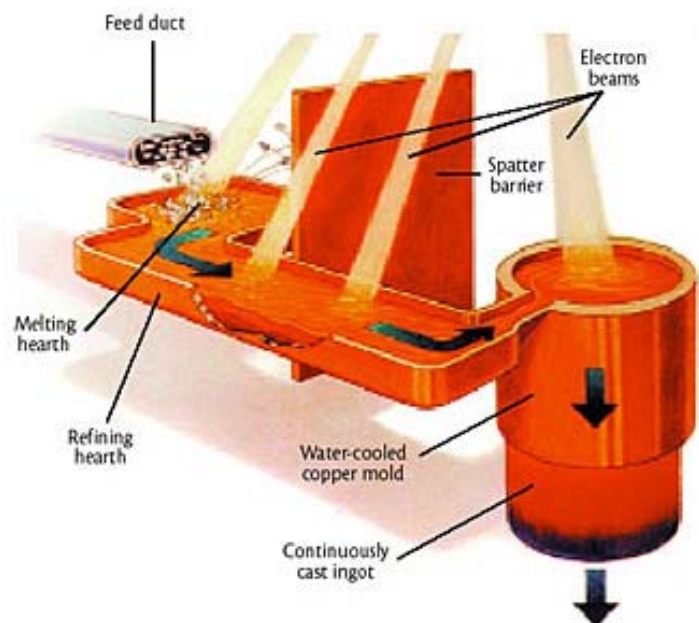
Electron beam furnace เป็นเตาหลอมสุญญากาศด้วยลำแสงอิเล็กตรอน (ดูรูปที่ 8 และรูปที่ 9) เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยเฉพาะฟอสฟอรัส (P) ใน Metallurgical grade silicon โดยใช้ความแตกต่างของความดันไอ (Vapour pressure) ของมลทินหรือสิ่งเจือปนกับความดันไอของซิลิกอนหลอมเหลว ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศสูง (High vacuum) ซึ่งมลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีความดันไอสูง (High vapour pressure) มากกว่าความดันไอของซิลิกอนหลอมเหลว ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศสูง (High vacuum) จะสามารถถูกกำจัดออกจาก Metallurgical grade silicon หลอมเหลวได้ โดยการทำให้ระเหิดกลายเป็นไอออกไป ขณะที่มลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีความดันไอต่ำกว่าซิลิกอนหลอมเหลวมาก ซึ่งได้แก่ โบรอน (B) จะไม่สามารถกำจัดโดยวิธีนี้ได้ (Dawei et al. 2011, Qiang et al. 2011, Safarian et al. 2012)

หลักการทำงานของ Electron beam furnace เริ่มจากการป้อนก้อน Metallurgical grade silicon (ที่ได้จาก Directional solidification furnace และผ่านกระบวนการบดย่อยเป็นก้อน) เข้าเตาหลอม จากนั้นให้ความร้อนด้วย Electron beam ในบรรยากาศสุญญากาศที่ความดัน 10^{-3} – 10^{-2} Pa จนกระทั่ง Metallurgical grade silicon หลอมเหลว และในขณะที่ซิลิกอนหลอมเหลวไหลไปตามเบ้าทองแดงที่มีระบบหล่อเย็น (Water-cooled copper hearth or crucible) หรือเบ้าแกรไฟต์ (High purity graphite hearth or crucible) Electron beam จะถูกฉายลงบนผิวซิลิกอนหลอมเหลวทำให้เกิด

ความร้อนสูงบริเวณผิวของซิลิกอนหลอมเหลว เพื่อเร่งให้มลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีความดันไอสูง (High vapour pressure) โดยเฉพาะฟอสฟอรัส (P) ระเหยกายเป็นไอออกไปจากซิลิกอนหลอมเหลว (ดูรูปที่ 8 และรูปที่ 9) ส่งผลให้ P ที่อยู่ในซิลิกอนหลอมเหลวมีค่าไม่เกิน 0.1 ppm (Hanazawa et al. 2004) จากเดิมที่มี 20 – 50 ppm (ดูตารางที่ 1)



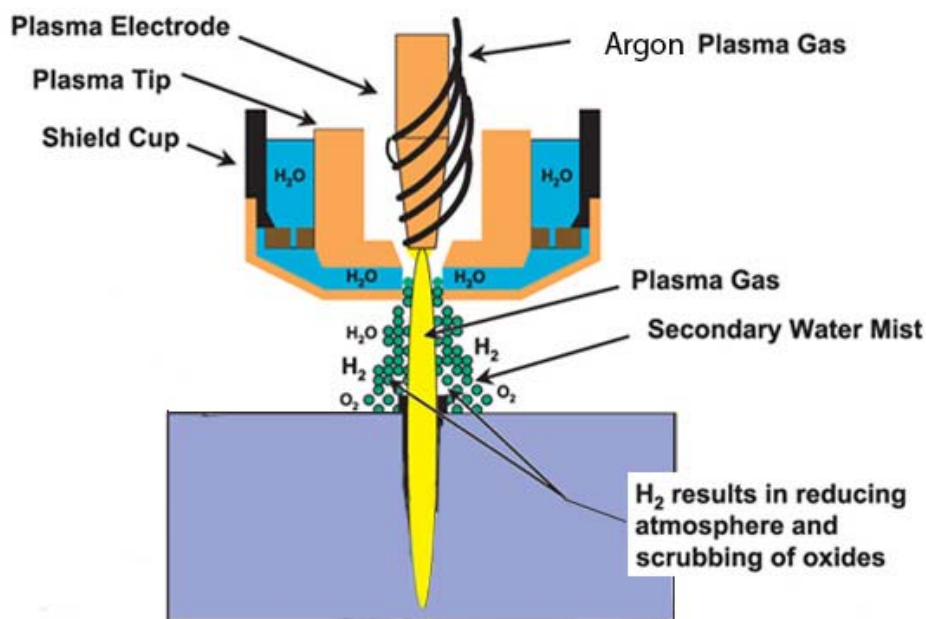
รูปที่ 8 หลักการทำงานของ Electron Beam
(ที่มา : Fraunhofer FEP (2015))



รูปที่ 9 เตาหลอมอิเล็กตรอน (Electron beam furnace) ที่ใช้ในการกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน
(ที่มา : Industrial Heating (2002))

3) เตาพลาสมา (Plasma furnace)

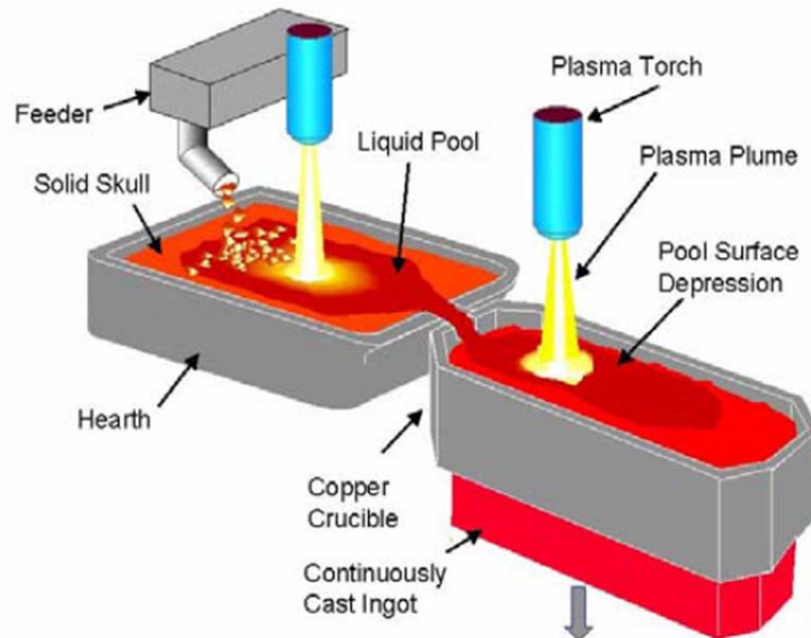
Plasma furnace เป็นเตาหลอมสุญญากาศด้วยพลาสมาที่เกิดจากการแตกตัวของไอออน (Ionization) ของก๊าซอาร์กอน (Ar) และไอน้ำ (H_2O) (ดูรูปที่ 10) เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยเฉพาะโบรอน (B) ใน Metallurgical grade silicon หลอมเหลว โดยทำให้มลทินหรือสิ่งเจือปนอยู่ในรูปออกไซด์ (Oxides) หรือไฮเดรต (Hydrates) ซึ่งมีความดันไอสูง (High vapour pressure) มากกว่าความดันไอของซิลิกอนหลอมเหลว ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศ (Vacuum) ทำให้สามารถกำจัดออกจาก Metallurgical grade silicon หลอมเหลวได้ โดยการทำให้ระเหยกลายเป็นไอออกไป เช่น โบรอนออกไซด์ (Boron oxide) อาทิ BO , B_2O , BO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 หรือโบรอนไฮเดรต (Boron hydrates) อาทิ BHO , BH_2 , BHO_2 , BH_2O_2 , BH_3O_3 , $B_2H_4O_4$, $B_3H_3O_3$, $B_3H_3O_6$ เป็นต้น (Dawei et al. 2011, Safarian et al. 2012) ทั้งนี้ B ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปโบรอนไฮดรอกไซด์ (BHO) มากที่สุด โดยเฉพาะในช่วงอุณหภูมิ 1,500 – 1,700 องศาเซลเซียส (Alemany et al. 2002)



รูปที่ 10 หลักการทำงานของ Plasma
(ที่มา : แก้ไขและปรับปรุงจาก ez Router Inc. (2015))

หลักการทำงานของ Plasma furnace เริ่มจากการป้อนซิลิกอนหลอมเหลว (ที่ได้จาก Electron beam furnace) เข้าเตาหลอม ในขณะที่ซิลิกอนหลอมเหลวไหลไปตามช่องทางแดงที่มีระบบหล่อเย็น (Water-cooled copper hearth or crucible) หรือเข้าแกรไฟต์ (High purity graphite hearth or crucible) หรือเข้าซิลิกา (Silica hearth or crucible) Plasma ที่เกิดจากการแตกตัวของไอออน (Ionization) ของก๊าซอาร์กอน (Ar) และไอน้ำ (H_2O) จะถูกยิงลงบนผิวซิลิกอนหลอมเหลว ในบรรยากาศสุญญากาศที่ความดันประมาณ 0.5 atm (Flamant et al. 2006) ทำให้มลทินหรือสิ่งเจือปนรวมตัวกับ

H_2O , H_2 หรือ O_2 ที่แตกตัวจาก Plasma (ดูรูปที่ 10) เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ (Oxides) หรือไฮเดรต (Hydrates) โดยเฉพาะโบรอน (B) ซึ่งส่วนใหญ่เกิดเป็น BHO ที่มีความดันไอสูง (High vapour pressure) ทำให้ BHO ระเหยกลายเป็นไอออกไปจากซิลิกอนหลอมเหลว (ดูรูปที่ 11) ส่งผลให้ B ที่อยู่ในซิลิกอนหลอมเหลวมีค่าไม่เกิน 0.3 ppm (Nakamura et al. 2004) จากเดิมที่มี 40 – 80 ppm (ดูตารางที่ 1)



รูปที่ 11 เตาพลาสมา (Plasma furnace) ที่ใช้ในการกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน
(ที่มา : EHK Technologies (2004))

4) ระบบควบคุมมลพิษทางอากาศ (Air pollution control system)

มลพิษทางอากาศที่เกิดจากกระบวนการโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) โดยการใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) ร่วมกับการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) และพลาสมา (Plasma) มีแหล่งกำเนิดที่สำคัญ 2 แหล่ง ได้แก่ 1) เตาลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam furnace) ซึ่งเป็นไอระเหยของมลทินหรือสิ่งเจือปนต่างๆ โดยเฉพาะฟอสฟอรัส (P) ที่อยู่ในรูป $\text{P}_{2(g)}$ และ $\text{P}_{(g)}$ (Sasaki et al. 2013) และ 2) เตาพลาสมา (Plasma furnace) ซึ่งเป็นไอระเหยของมลทินหรือสิ่งเจือปนต่างๆ โดยเฉพาะโบรอน (B) ที่อยู่ในรูป $\text{BHO}_{(g)}$ จะถูกบำบัดโดยใช้ระบบดักจับฝุ่นแบบถุงกรอง (Baghouse dust collector) เชื่อมต่อกับระบบบำบัดอากาศแบบเปียก (Wet scrubber) เพื่อบำบัดมลพิษทางอากาศก่อนระบายออกสู่ชั้นบรรยากาศ ทั้งนี้ ไอระเหยของมลทินหรือสิ่งเจือปนที่เกิดจาก Electron beam furnace และ Plasma furnace จะมีปริมาณน้อยมาก เช่น ไอระเหยของ P มีเพียง 20 – 50 ppm ไอระเหยของ B มีเพียง 40 – 80 ppm เป็นต้น และส่วนใหญ่ไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ดังนั้น ระบบควบคุมมลพิษทางอากาศจึงไม่มีความซับซ้อน

3.3.3 รายละเอียดกระบวนการและขั้นตอนการผลิต

กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) ที่ใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) ร่วมกับการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) และพลาสมา (Plasma) ในการผลิต Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% – 99.9999% Si (5N – 6N Silicon) สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนการผลิตที่สำคัญได้ (ดูรูปที่ 6) ดังนี้

1) การทำให้บริสุทธิ์โดยใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทางครั้งที่ 1 (1st Directional solidification)

ก้อน Metallurgical grade silicon หรือ Metallurgical grade silicon หลอมเหลว (กรณีที่เป็นกระบวนการต่อเนื่องจาก Carbothermic reduction) ซึ่งควรมีความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 99.7% Si หรืออย่างน้อยที่สุดต้องไม่น้อยกว่า 99.5% Si จะถูกป้อนเข้าทางด้านบนของเตาหลอมแบบให้มีการแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification furnace) เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยใช้ความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การแยกตัว (Segregation coefficient, K_0) ของมลทินหรือสิ่งเจือปนในซิลิกอนที่มีสถานะของแข็ง (Solid phase) ต่อซิลิกอนที่มีสถานะของเหลว (Liquid phase) ซึ่งส่วนใหญ่ค่า K_0 ของมลทินหรือสิ่งเจือปนในซิลิกอน จะมีค่าต่ำกว่า 1 โดยมีขั้นตอนทำให้ Metallurgical grade silicon มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น (Ciftja et al. 2008) ดังนี้

(1) ให้ความร้อนจนกระทั่ง Metallurgical grade silicon หลอมเหลวจนหมด

(2) ลดอุณหภูมิที่ด้านล่างสุดของเตาหลอมให้ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของซิลิกอน (1,410 องศาเซลเซียส) เพื่อให้ Metallurgical grade silicon เริ่มเกิดการแข็งตัวจากด้านล่างสุดของเตาหลอม โดยอาจใช้การปรับลดอุณหภูมิของแหล่งพลังงานความร้อน (Heating Coils) ที่ด้านล่างของเตาหลอม หรือใช้เตาหลอมที่สามารถปรับลดระดับเข้าหลอม (Crucible) ออกจากพื้นที่ที่มีแหล่งให้พลังงานความร้อน (Hot zone) ดังแสดงในรูปที่ 7

ขณะที่ Metallurgical grade silicon เริ่มแข็งตัวจากด้านล่างสุดของเตาหลอม มลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีค่า K_0 ต่ำกว่า 1 มาก ได้แก่ ไนโตรเจน (N) ไทเทเนียม (Ti) โครเมียม (Cr) เหล็ก (Fe) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) ทองแดง (Cu) สังกะสี (Zn) ซึ่งมีค่า K_0 ประมาณ 10^{-4} – 10^{-6} จะเคลื่อนที่ไปยัง Metallurgical grade silicon ที่มีสถานะเป็นของเหลว (Liquid phase) ซึ่งอยู่ทางด้านบนของ Metallurgical grade silicon ที่มีสถานะเป็นของแข็ง และจะเคลื่อนที่ไปรวมตัวอยู่ใน Metallurgical grade silicon ด้านบนสุดของเตาหลอม เนื่องจากเป็นพื้นที่สุดท้ายที่ Metallurgical grade silicon มีสถานะเป็นของเหลว ก่อนที่จะแข็งตัว ดังนั้น แท่งซิลิกอน (Silicon ingot) ที่ได้จาก Directional solidification furnace จะมีมลทินหรือสิ่งเจือปนอยู่ด้านบนของ Silicon ingot

(3) ตัดด้านบนของ Silicon ingot ออกประมาณ 10 – 20 มิลลิเมตร โดยสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้กับอุตสาหกรรมเหล็กที่มีเตาหลอมได้ และตัดด้านล่างสุดของ Silicon ingot ออกบางส่วน เนื่องจากอาจมีมลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีค่า K_0 สูงใกล้เคียง 1 ปะปนอยู่ โดยจะถูกนำกลับเข้าสู่ Directional solidification furnace อีกครั้ง

(4) บดย่อย Silicon ingot (ที่ผ่านการตัดส่วนด้านบนและด้านล่างออกแล้ว) เป็นก้อน (Chunks) เพื่อเตรียมป้อนเข้าสู่ขั้นตอนถัดไป

ผลผลิตที่ได้จากขั้นตอนนี้ ได้แก่ Silicon chunks ที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น

2) การทำให้บริสุทธิ์โดยใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam)

Silicon chunks ที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทางครั้งที่ 1 (^{1st} Directional solidification) จะถูกป้อนเข้าเตาลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam furnace) (ดูรูปที่ 9) เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยเฉพาะฟอสฟอรัส (P) โดยใช้ความแตกต่างของความดันไอ (Vapour pressure) ของมลทินหรือสิ่งเจือปนกับความดันไอของซิลิกอนหลอมเหลว ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศสูง (High vacuum) ซึ่งมลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีความดันไอสูง (High vapour pressure) มากกว่าความดันไอของซิลิกอนหลอมเหลว ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศสูง (High vacuum) จะสามารถถูกกำจัดออกจากซิลิกอนหลอมเหลวได้ โดยการทำให้ระเหยกกลายเป็นไอออกไป ขณะที่มลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีความดันไต่ำกว่าซิลิกอนหลอมเหลวมาก ซึ่งได้แก่ โบรอน (B) จะไม่สามารถกำจัดโดยวิธีนี้ได้ (Dawei et al. 2011, Qiang et al. 2011, Safarian et al. 2012) โดยมีขั้นตอนทำให้ซิลิกอนมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น ดังนี้

(1) ให้ความร้อนด้วย Electron beam ในบรรยากาศสุญญากาศที่ความดัน 10^{-3} – 10^{-2} Pa จนกระทั่ง Silicon chunks หลอมเหลว

(2) ในขณะที่ซิลิกอนหลอมเหลวไหลไปตามเบ้า Electron beam จะถูกฉายลงบนผิวซิลิกอนหลอมเหลวทำให้เกิดความร้อนสูงบริเวณผิวของซิลิกอนหลอมเหลว เพื่อเร่งให้มลทินหรือสิ่งเจือปนที่มีความดันไอสูง (High vapour pressure) โดยเฉพาะฟอสฟอรัส (P) ระเหยกกลายเป็นไอออกไปจากซิลิกอนหลอมเหลว ซึ่งจะอยู่ในรูป $P_{2(g)}$ และ $P_{(g)}$ (Sasaki et al. 2013)

ผลผลิตที่ได้จากขั้นตอนนี้ ได้แก่ ซิลิกอนหลอมเหลวที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น โดยมี P เป็นองค์ประกอบไม่เกิน 0.1 ppm

3) การทำให้บริสุทธิ์โดยใช้พลาสมา (Plasma)

ซิลิกอนหลอมเหลวที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) จะถูกป้อนเข้าเตาพลาสมา (Plasma furnace) (ดูรูปที่ 11) เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยเฉพาะโบรอน (B) โดยทำให้มลทินหรือสิ่งเจือปนอยู่ในรูปออกไซด์ (Oxides) หรือไฮเดรต (Hydrates) ซึ่งมีความดันไอสูง (High vapour pressure) มากกว่าความดันไอของซิลิกอนหลอมเหลว ในบรรยากาศสุญญากาศที่ความดันประมาณ 0.5 atm (Flamant et al. 2006) โดย Plasma ที่เกิดจากการแตกตัวของไอออน (Ionization) ของก๊าซอาร์กอน (Ar) และไอน้ำ (H_2O) จะถูกยิงลงบนผิวซิลิกอนหลอมเหลว ทำให้มลทินหรือสิ่งเจือปนรวมตัวกับ H_2O , H_2 หรือ O_2 ที่แตกตัวจาก Plasma (ดูรูปที่ 10) เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ (Oxides) หรือไฮเดรต (Hydrates) โดยเฉพาะ B ซึ่งส่วนใหญ่เกิดเป็น BHO ระเหยกกลายเป็นไอออกไปจากซิลิกอนหลอมเหลว

ผลผลิตที่ได้จากขั้นตอนนี้ ได้แก่ ซิลิกอนหลอมเหลวที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้น โดยมี B เป็นองค์ประกอบไม่เกิน 0.3 ppm

4) การทำให้บริสุทธิ์โดยใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทางครั้งที่ 2 (2nd Directional solidification)

ซิลิกอนหลอมเหลวที่ได้จากการทำให้บริสุทธิ์ด้วยพลาสมา (Plasma) จะถูกป้อนเข้าเตาหลอมแบบให้มีการแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification furnace) ชุดที่ 2 เพื่อให้แน่ใจว่าซิลิกอนที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์และองค์ประกอบทางเคมีเป็นไปตามซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) (ดูตารางที่ 1)

3.3.4 ผลพลอยได้/ของเสียที่เกิดขึ้น และการจัดการ

การผลิต Solar grade silicon ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) ที่ใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) ร่วมกับการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) และพลาสมา (Plasma) ในปัจจุบันไม่มีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ แต่มีผลพลอยได้ (By-products) จากกระบวนการผลิต ได้แก่ เศษซิลิกอนที่ได้จากการตัดส่วนบนของแท่งซิลิกอน (Silicon ingot) ในขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) ซึ่งสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้กับอุตสาหกรรมเหล็กที่มีเตาหลอมได้ เพื่อใช้ปรับปรุงคุณภาพน้ำเหล็ก

3.4 สรุป

เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) สามารถแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการหลัก ได้แก่ 1) กระบวนการทางเคมี (Chemical process) โดยมีกระบวนการที่สำคัญ ได้แก่ (1) กระบวนการซีเมนส์ (Siemens process) ซึ่งทั่วโลกนิยมใช้ในการผลิตทั้งซิลิกอนเกรดอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic grade silicon) ที่มีความบริสุทธิ์ 9N-11N Si และ Solar grade silicon คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 87 และ (2) กระบวนการ Fluidised bed reactor (FBR process) ซึ่งใช้ในการผลิตทั้ง Electronic grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 9N Si และ Solar grade silicon คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 10 และ 2) กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) ซึ่งใช้ในการผลิต Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 5N-6N Si คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 3 (IHS Technology 2014)

Chemical process ทั้ง Siemens process และ FBR process เป็นกระบวนการที่สามารถผลิตได้ทั้ง Electronic grade silicon และ Solar grade silicon แต่เนื่องจากในช่วง 5-10 ปีที่ผ่านมาตลาดอุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) มีการขยายตัวเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ขณะที่ตลาดอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มีการขยายตัวค่อนข้างคงที่ โดยในปี 2556 ทั่วโลกมีปริมาณการผลิต Electronic grade silicon ประมาณ 30,000 ตัน ขณะที่ปริมาณการผลิต Solar grade silicon

ประมาณ 230,000 ตัน (Bernreuter 2014) ทำให้ผู้ประกอบการที่ใช้ Chemical process ได้มุ่งเน้นการผลิต Solar grade silicon เพื่อรองรับการขยายตัวของอุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ อย่างไรก็ตาม Siemens process รวมถึง Union carbide process ที่ได้พัฒนาจาก Siemens process เป็นกระบวนการที่มีต้นทุนการผลิตสูง และแม้ว่า FBR process จะมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่า Siemens process (Xakalashe and Tangstad 2011, Torvund 2012, REC Silicon 2015) แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก FBR process มีลักษณะเป็นเม็ด (Granules) จึงมีข้อจำกัดในการนำไปใช้ เช่น ไม่สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต Electronic grade silicon หรือ Solar grade silicon ชนิดผลึกเดี่ยว (Monocrystalline silicon หรือ Monosilicon) ที่ใช้กระบวนการ Direct float zone crystallization ได้ เป็นต้น (Ciftja et al. 2008) นอกจากนี้ SiH_4 ซึ่งใช้ใน FBR process (เช่นเดียวกับ Union carbide process) เป็นก๊าซอันตรายที่สามารถระเบิดได้หากสัมผัสกับน้ำหรืออากาศ ทำให้มีต้นทุนเครื่องจักรและอุปกรณ์สูง เพื่อป้องกันอันตรายที่อาจเกิดจาก SiH_4

ขณะที่ Pyrometallurgical process ที่ใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) ร่วมกับการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) และพลาสมา (Plasma) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการผลิตเฉพาะ Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 5N-6N Si ไม่สามารถใช้ในการผลิต Electronic grade silicon ได้ แต่เป็นกระบวนการที่มีต้นทุนการผลิตต่ำกว่า Chemical process โดยเฉพาะ Siemens process (Xakalashe and Tangstad 2011) ซึ่งผู้ประกอบการสามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้อีก โดยทำให้เป็นกระบวนการต่อเนื่องจากกระบวนการ Carbothermic reduction ที่ใช้ในการผลิต Metallurgical grade silicon โดยใช้ Metallurgical grade silicon หลอมเหลวที่ได้จากกระบวนการ Carbothermic reduction เป็นวัตถุดิบป้อนเข้าสู่ขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทางครั้งที่ 1 (1^{st} Directional solidification) ในเตาหลอมแบบให้มีการแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification furnace) เพื่อลดการใช้พลังงานใน Directional solidification furnace เพื่อทำให้ก้อน Metallurgical grade silicon หลอมเหลว ซึ่ง IHS Technology (2014) คาดว่าภายในปี 2563 สัดส่วนการผลิต Solar grade silicon ด้วย FBR process และ Pyrometallurgical process จะเพิ่มขึ้น เป็นร้อยละ 17 และ 5 ตามลำดับ ขณะที่สัดส่วนการผลิต Solar grade silicon ด้วย Siemens process จะลดลง โดยมีสัดส่วนร้อยละ 78

การผลิต Solar grade silicon ทั้ง Chemical process และ Pyrometallurgical process ในปัจจุบันไม่มีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ แต่มีผลพลอยได้ (By-products) จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้อุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ ได้

ตารางที่ 2 สรุปข้อดี-ข้อเสียของเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์

เทคโนโลยี	ข้อดี	ข้อเสีย
1. กระบวนการซีเมนต์ (Siemens process) รวมถึงกระบวนการยูเรเนียมคาร์ไบด์ (Union carbide process)	– ผลิตได้ทั้ง Electronic grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 9N-11N Si และ Solar grade silicon – ไม่มีของเสียที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ มี By-products จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายได้	– ต้นทุนการผลิตสูง – กรณี Union carbide process มีต้นทุนเครื่องจักรและอุปกรณ์สูง เพื่อป้องกันอันตรายที่อาจเกิดจาก SiH_4
2. กระบวนการ Fluidised bed reactor (FBR process)	– ผลิตได้ทั้ง Electronic grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 9N Si และ Solar grade silicon – ต้นทุนการผลิตต่ำกว่ากระบวนการซีเมนต์และกระบวนการยูเรเนียมคาร์ไบด์ – ไม่มีของเสียที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ มี By-products จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายได้	– ผลิตเม็ดที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ด (Granules) จึงมีข้อจำกัดในการนำไปใช้ – ต้นทุนเครื่องจักรและอุปกรณ์สูง เพื่อป้องกันอันตรายที่อาจเกิดจาก SiH_4
3. กระบวนการทางโลหวิทยา ความร้อนที่ใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) ร่วมกับการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) และพลาสมา (Plasma)	– ต้นทุนการผลิตต่ำกว่ากระบวนการซีเมนต์และกระบวนการยูเรเนียมคาร์ไบด์ ใกล้เคียงกับกระบวนการ FBR process รวมทั้งสามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้อีก โดยทำให้เป็นกระบวนการต่อเนื่องจากกระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction) ที่ใช้ในการผลิต Metallurgical grade silicon – ไม่มีของเสียที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ มี By-products จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายได้	– ผลิตได้เฉพาะ Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 5N-6N Si ไม่สามารถผลิต Electronic grade silicon ได้ – ต้นทุนการผลิตขึ้นกับมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) ใน Metallurgical grade silicon ซึ่งคุณภาพแร่ควอตซ์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบส่งผลโดยตรงต่อคุณภาพของ Metallurgical grade silicon

บทที่ 4

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

บทนี้มีเนื้อหาประกอบด้วยบทสรุปเทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมและเกรดแสงอาทิตย์ และข้อเสนอแนะในการส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอนในประเทศ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 บทสรุป

อุตสาหกรรมซิลิกอนเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศ เนื่องจากซิลิกอนเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตในอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่สำคัญเป็นจำนวนมาก เช่น อุตสาหกรรมหล่อโลหะผสมอะลูมิเนียม (Aluminium alloys) อุตสาหกรรมเคมีเพื่อผลิตซิลิโคน (Silicone) อุตสาหกรรมซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon Carbide) อุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) อุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง (Hi-technology) และมีมูลค่าสูง นอกจากนี้ อุตสาหกรรมซิลิกอนยังเป็นอุตสาหกรรมที่เพิ่มมูลค่าแร่ควอตซ์ให้เกิดประโยชน์สูงสุด โดยแร่ควอตซ์ซึ่งเป็นวัตถุดิบตั้งต้นของอุตสาหกรรมซิลิกอน ในปี 2557 มีราคาจำหน่ายเฉลี่ย 1,400–1,500 บาทต่อตัน แต่หากนำไปผลิตเป็นซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon (96-99% Si)) ซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมหล่อโลหะผสมอะลูมิเนียม อุตสาหกรรมเคมีเพื่อผลิตซิลิโคน อุตสาหกรรมซิลิกอนคาร์ไบด์ และอุตสาหกรรมซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ จะมีราคาจำหน่าย 1,500-2,000 เหรียญสหรัฐต่อตัน หรือ 45,000–60,000 บาทต่อตัน และหากนำ Metallurgical grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์สูง ($Si > 99.5\%$) ไปผลิตเป็นซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon (99.9999% Si)) จะมีราคาจำหน่ายสูงถึง 20,000–25,000 เหรียญสหรัฐต่อตัน หรือ 600,000–750,000 บาทต่อตัน โดยเทคโนโลยีการผลิต Metallurgical grade silicon และเทคโนโลยีการผลิต Solar grade silicon ที่สำคัญซึ่งมีการผลิตในเชิงพาณิชย์ สามารถสรุปในประเด็นสำคัญได้ ดังนี้

1) เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon)

เทคโนโลยีการผลิต Metallurgical grade silicon ที่สำคัญ ซึ่งทั่วโลก รวมถึงประเทศไทย ได้ใช้เทคโนโลยีดังกล่าวในการผลิต Metallurgical grade silicon จากแร่ควอตซ์ ได้แก่ กระบวนการคาร์โบเทอร์มิกรีดักชัน (Carbothermic reduction) เนื่องจากเป็นเทคโนโลยีที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน รวมทั้งมีผลพลอยได้ (By-products) จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้อุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ ได้ โดยไม่มีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ

กระบวนการ Carbothermic reduction เป็นการถลุงแร่ควอตซ์ที่คัดขนาดและทำความสะอาดแล้ว โดยใช้เตาอาร์คไฟฟ้า (Electric arc furnace) ที่อุณหภูมิประมาณ 1,800 องศาเซลเซียส โดยแหล่งคาร์บอน (C) ที่ได้จากถ่านไม้และถ่านโค้กจะทำปฏิกิริยากับแร่ควอตซ์ ทำให้ออกซิเจน (O_2) ที่ประกอบอยู่ในแร่ควอตซ์ลดลง จนได้เป็นซิลิกอน (Si) หลอมเหลว ซึ่งจะถูกเทลงในแบบหล่อและทิ้งให้เย็นลงเป็นแท่งซิลิกอน จากนั้นจึงนำเข้าสู่เครื่องบดเพื่อย่อยให้ได้ขนาดตามที่ถูกกำหนดไว้ก่อนบรรจุใส่บรรจุภัณฑ์เพื่อจำหน่ายตามชั้นคุณภาพของ Metallurgical grade silicon (98.5 – 99.9% Si) ต่อไป

กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการที่ต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าสูง ผู้ประกอบการจึงต้องพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อนำความร้อนและพลังงานที่สูญเสียจากกระบวนการกลับมาใช้ใหม่ รวมทั้งแสวงหาแร่ควอตซ์ที่มีคุณภาพสูง ($SiO_2 \geq 99.2\%$) เป็นวัตถุดิบในการผลิต เพื่อลดต้นทุนการใช้พลังงานไฟฟ้า ซึ่งคุณภาพของแร่ควอตซ์ส่งผลโดยตรงต่อต้นทุนการผลิตและชั้นคุณภาพของ Metallurgical grade silicon ที่ได้ โดยปัจจุบันการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรมมีการใช้พลังงานไฟฟ้าประมาณ 14,000 – 16,000 หน่วยต่อตัน

2) เทคโนโลยีการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon)

เทคโนโลยีการผลิต Solar grade silicon สามารถแบ่งได้เป็น 2 กระบวนการหลัก ได้แก่ 1) กระบวนการทางเคมี (Chemical process) โดยมีกระบวนการที่สำคัญ ได้แก่ (1) กระบวนการซีเมนส์ (Siemens process) ซึ่งทั่วโลกนิยมใช้ในการผลิตทั้งซิลิกอนเกรดอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic grade silicon) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.9999999% – 99.999999999% Si (9N–11N Si) และ Solar grade silicon คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 87 และ (2) กระบวนการ Fluidised bed reactor (FBR process) ซึ่งใช้ในการผลิตทั้ง Electronic grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 9N Si และ Solar grade silicon คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 10 และ 2) กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) ซึ่งใช้ในการผลิต Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 5N–6N Si คิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 3 โดยสามารถสรุปรายละเอียดของเทคโนโลยีดังกล่าวได้ ดังนี้

(1) กระบวนการซีเมนส์ (Siemens process)

Siemens process เป็นกระบวนการทางเคมี (Chemical process) ที่พัฒนาขึ้นเพื่อผลิต Electronic grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 9N–11N Si และเป็นกระบวนการที่ทั่วโลกนิยมนำใช้ในการผลิต Electronic grade silicon และ Solar grade silicon โดยเฉพาะซิลิกอนและผลิตภัณฑ์ซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์น้อยกว่า 9N Si จะจำหน่ายเป็น Solar grade silicon เพื่อเป็นวัตถุดิบในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) ต่อไป

Siemens process เริ่มจากการนำ Metallurgical grade silicon ชั้นคุณภาพที่ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิต Solar grade silicon ซึ่งผ่านกระบวนการบดย่อยให้เป็นผง (Fine metallurgical grade silicon particles) และก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (Anhydrous Hydrogen Chloride, HCl) ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไเบด (Fluidised bed reactor) เพื่อผลิตไตรคลอโรซิลีน (Trichlorosilane, $HSiCl_3$) จากนั้นจึงใช้การกลั่นลำดับส่วนเพื่อทำให้มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น $HSiCl_3$

ความบริสุทธิ์สูงที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วน และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์สูง จะถูกส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบซีเมนต์ (Siemens reactor) ซึ่งมีแท่ง Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Polysilicon rods) ที่มีอุณหภูมิประมาณ 1,100 องศาเซลเซียส เพื่อสร้างชั้นซิลิกอนชนิดผลึกรวมด้วยไอระเหยเคมี (Chemical vapour deposition, CVD) บน Polysilicon rods ทำให้ Polysilicon rods โตขึ้นอย่างช้าๆ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น ตามปริมาณการตกสะสมตัวของซิลิกอน ซึ่ง Polysilicon rods ที่ได้ จะถูกตัดเป็นแท่งยาวกลม (Long cylindrical rods) หรือบดย่อยให้เป็นก้อน (Chunks) ก่อนบรรจุใส่บรรจุภัณฑ์เพื่อจำหน่ายเป็น Electronic grade silicon หรือ Solar grade silicon ต่อไป

Siemens process เป็นกระบวนการผลิตแบบเป็นชุด (Batch process) ที่ใช้พลังงานสูง โดยเฉพาะในขั้นตอน Chemical vapour deposition เนื่องจากต้องใช้พลังงานไฟฟ้าในการทำให้ Polysilicon rods ใน Siemens reactor มีอุณหภูมิประมาณ 1,100 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการตกสะสมตัวของซิลิกอนบน Polysilicon rods ขณะเดียวกันต้องลดอุณหภูมิของผนัง Siemens reactor เพื่อป้องกันตกสะสมตัวของซิลิกอนบนผนังด้านในของ Siemens reactor ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงาน

ดังนั้น จึงได้มีการพัฒนากระบวนการที่มีพื้นฐานจาก Siemens process ได้แก่ **กระบวนการยูเนียนคาร์ไบด์ (Union carbide process)** โดยใช้ซิเลน (SiH_4) แทน $HSiCl_3$ ในขั้นตอน Chemical vapour deposit โดย $HSiCl_3$ ความบริสุทธิ์สูงที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วน จะถูกเปลี่ยนเป็น SiH_4 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงใช้การกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยก SiH_4 ออกจากก๊าซชนิดอื่นที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการเปลี่ยน $HSiCl_3$ เป็น SiH_4 ซึ่ง SiH_4 ความบริสุทธิ์สูงที่ได้ และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์สูง จะถูกส่งเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่มีลักษณะใกล้เคียงกับ Siemens reactor เพื่อสร้างชั้น Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Si) บน Polysilicon rods เช่นเดียวกับ Siemens process แต่ใช้อุณหภูมิเพียง 800 องศาเซลเซียส ทำให้ใช้พลังงานและระยะเวลาน้อยกว่า Siemens process อย่างไรก็ตาม SiH_4 เป็นก๊าซอันตรายที่สามารถระเบิดได้หากสัมผัสกับน้ำหรืออากาศ ทำให้มีต้นทุนเครื่องจักรและอุปกรณ์สูง เพื่อป้องกันอันตรายที่อาจเกิดจาก SiH_4 นอกจากนี้ Union carbide process ยังมีขั้นตอนในการกลั่นลำดับส่วนเพิ่มขึ้นจาก Siemens process เนื่องจากต้องแยก SiH_4 ออกจากก๊าซชนิดอื่นที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการเปลี่ยน $HSiCl_3$ เป็น SiH_4

(2) กระบวนการ Fluidised bed reactor (FBR process)

FBR process เป็นกระบวนการทางเคมี (Chemical process) ที่พัฒนาขึ้นเพื่อผลิต Electronic grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 9N Si และ Solar grade silicon โดยมีเป้าหมายเพื่อลดต้นทุนการผลิตในขั้นตอน Chemical vapour deposition โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดซ์เบด (Fluidised bed reactor) แทน Siemens reactor และใช้ซิเลน (SiH_4) ในขั้นตอน Chemical vapour deposit เพื่อสร้างชั้น Electronic grade silicon เช่นเดียวกับ Union carbide process แต่จะใช้เม็ด Electronic grade silicon ชนิดผลึกรวม (Polysilicon granules) แทน Polysilicon rods ใน Siemens process เพื่อให้เกิด Chemical vapour deposition ระหว่าง SiH_4 และก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ความบริสุทธิ์สูงที่ผ่านกระบวนการเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่งมีอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เกิดเป็นชั้นซิลิกอนชนิด

ผลึกรวมบน Polysilicon granules ทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น ตามปริมาณการตกสะสมตัวของซิลิกอน เมื่อ Polysilicon granules มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีน้ำหนักมากขึ้นก็จะออกทางด้านล่างของ Fluidised bed reactor เพื่อนำไปจำหน่ายเป็น Electronic grade silicon หรือ Solar grade silicon ต่อไป ขณะเดียวกัน Polysilicon granules ใหม่จะถูกป้อนเข้าทางด้านบนของ Fluidised bed reactor

FBR process เป็นกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง (Continuous process) ที่ใช้พลังงานต่ำกว่า Siemens process โดยเฉพาะในขั้นตอน Chemical vapour deposition เนื่องจาก FBR process ใช้ SiH_4 และ H_2 ความบริสุทธิ์สูงที่มีอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในขั้นตอน Chemical vapour deposition ใน Fluidised bed reactor ที่ไม่ต้องลดอุณหภูมิของผนัง ทำให้ใช้พลังงานต่ำกว่า Siemens process อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์ Electronic grade silicon หรือ Solar grade silicon ชนิดผลึกรวม (Polysilicon) ที่ได้จาก FBR process จะมีลักษณะเป็นเม็ด (Granules) เพียงอย่างเดียว จึงมีข้อจำกัดในการนำไปใช้ นอกจากนี้ SiH_4 เป็นก๊าซอันตรายที่สามารถระเบิดได้หากสัมผัสกับน้ำหรืออากาศ ทำให้มีต้นทุนเครื่องจักรและอุปกรณ์สูง เพื่อป้องกันอันตรายที่อาจเกิดจาก SiH_4 นอกจากนี้ FBR process ยังมีขั้นตอนในการกลั่นลำดับส่วนเพิ่มขึ้นจาก Siemens process (เช่นเดียวกับ Union carbide process)

(3) กระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process)

Pyrometallurgical process เป็นกระบวนการที่ใช้ในการผลิต Solar grade silicon ที่มีความบริสุทธิ์ 5N-6N Silicon โดยมีต้นทุนการผลิต Solar grade silicon ต่ำกว่า Chemical process โดยเฉพาะ Siemens process แต่ไม่สามารถใช้ในการผลิต Electronic grade silicon ได้ โดยเทคโนโลยีที่สำคัญที่ใช้ในการทำให้ Metallurgical grade silicon มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น เป็น Solar grade silicon ได้แก่ การใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทาง (Directional solidification) ร่วมกับการใช้ลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam) และพลาสมา (Plasma) โดยเริ่มจากการนำก้อน Metallurgical grade silicon หรือ Metallurgical grade silicon หลอมเหลว (กรณีที่เป็นกระบวนการต่อเนื่องจาก Carbothermic reduction ซึ่งจะทำให้มีต้นทุนการผลิตลดลง) ซึ่งควรมีความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 99.7% Si หรืออย่างน้อยที่สุดต้องไม่น้อยกว่า 99.5% Si ป้อนเข้าสู่ Directional solidification furnace เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยใช้ความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การแยกตัว (Segregation coefficient, K_0) ของมลทินหรือสิ่งเจือปนในซิลิกอนที่มีสถานะของแข็ง (Solid phase) ต่อซิลิกอนที่มีสถานะของเหลว (Liquid phase) ซึ่งมลทินหรือสิ่งเจือปนส่วนใหญ่จะเคลื่อนที่ไปรวมอยู่ด้านบนของ Silicon ingot ที่ได้จาก Directional solidification furnace จากนั้นจึงตัดด้านบนของ Silicon ingot ออก โดยสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้กับอุตสาหกรรมเหล็กที่มีเตาหลอมได้ และตัดด้านล่างสุดของ Silicon ingot ออกบางส่วน โดยนำกลับเข้าสู่ Directional solidification furnace อีกครั้ง

Silicon ingot (ที่ผ่านการตัดส่วนด้านบนและด้านล่างออกแล้ว) จะถูกบดย่อยเป็นก้อน (Chunks) แล้วป้อนเข้าเตาลำแสงอิเล็กตรอน (Electron beam furnace) เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยเฉพาะฟอสฟอรัส (P) โดยใช้ความแตกต่างของความดันไอ (Vapour pressure) ของมลทินหรือสิ่งเจือปนกับความดันไอของซิลิกอนหลอมเหลว ในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศ

สูง (High vacuum) ทำให้ P ระเหยกลายเป็นไอออกไปจากซิลิกอนหลอมเหลว ซิลิกอนหลอมเหลวที่ได้จาก Electron beam furnace ซึ่งมี P เป็นองค์ประกอบไม่เกิน 0.1 ppm จะถูกป้อนเข้าเตาพลาสมา (Plasma furnace) เพื่อกำจัดมลทินหรือสิ่งเจือปน (Impurities) โดยเฉพาะโบรอน (B) โดยทำให้อยู่ในรูปออกไซด์ (Oxides) หรือไฮเดรต (Hydrates) ซึ่งมีความดันไอสูง (High vapour pressure) มากกว่าความดันไอของซิลิกอนหลอมเหลว ทำให้ระเหยกลายเป็นไอออกไปจากซิลิกอนหลอมเหลว ซิลิกอนหลอมเหลวที่ได้จาก Plasma furnace ซึ่งมี B เป็นองค์ประกอบไม่เกิน 0.3 ppm จะถูกป้อนเข้า Directional solidification furnace อีกครั้ง เพื่อให้แน่ใจว่าซิลิกอนที่ผลิตกันต์ได้มีความบริสุทธิ์และองค์ประกอบทางเคมีเป็นไปตามซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon)

กระบวนการผลิต Solar grade silicon ทั้ง Chemical process และ Pyrometallurgical process ในปัจจุบันไม่มีของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตที่ต้องนำไปจัดการด้วยวิธีการบำบัดหรือฝังกลบ แต่มีผลพลอยได้ (By-products) จากกระบวนการผลิต ซึ่งสามารถจำหน่ายเป็นวัตถุดิบให้กับอุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ ได้

ทั้งนี้ IHS Technology (2014) คาดว่าสัดส่วนการผลิต Solar grade silicon ด้วย FBR process และ Pyrometallurgical process จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีความได้เปรียบด้านต้นทุนการผลิต ขณะที่สัดส่วนการผลิต Solar grade silicon ด้วย Siemens process จะลดลง แต่ Siemens process ยังคงเป็นเทคโนโลยีหลักที่ใช้ในการผลิต Solar grade silicon เนื่องจากมีผู้ประกอบการหลายรายที่ใช้เทคโนโลยีดังกล่าว

สำหรับประเทศไทยซึ่งเป็นหนึ่งในประเทศที่มีแหล่งแร่ควอตซ์คุณภาพสูง ($\text{SiO}_2 \geq 99.2\%$) โดยมีปริมาณสำรองแร่ไม่น้อยกว่า 50 ล้านตัน (จากการประเมินข้อมูลธรณีวิทยาเบื้องต้นของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่) กระบวนการผลิต Solar grade silicon ด้วย Pyrometallurgical process เป็นกระบวนการที่มีความเหมาะสมกับศักยภาพของประเทศไทย เนื่องจากมีต้นทุนต่ำกว่า Siemens process และใกล้เคียงกับ FBR process รวมทั้งสามารถลดต้นทุนการผลิตได้ โดยทำให้เป็นกระบวนการต่อเนื่องจาก Carbothermic reduction ที่ใช้ในการผลิต Metallurgical grade silicon โดยเฉพาะในขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้การแข็งตัวอย่างมีทิศทางครั้งที่ 1 (1st Directional solidification) ซึ่งปัจจุบันมีผู้ประกอบการผลิต Metallurgical grade silicon ในประเทศ จำนวน 2 ราย นอกจากนี้ หากมีการพัฒนาแหล่งแร่ควอตซ์ที่มีคุณภาพสูงรองรับอุตสาหกรรมซิลิกอน จะส่งผลให้ต้นทุนการผลิตทั้ง Metallurgical grade silicon และ Solar grade silicon ลดลง และสามารถแข่งขันได้ในตลาดโลก

4.2 ข้อเสนอแนะ

อุตสาหกรรมซิลิกอนเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศ โดยมีอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่สำคัญเป็นจำนวนมาก ซึ่งส่วนใหญ่เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง (Hi-technology) และมีมูลค่าสูง รวมทั้งเป็นอุตสาหกรรมที่เพิ่มมูลค่าแร่ควอตซ์ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ซึ่งหากมีการส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอนควบคู่ไปกับการพัฒนาแหล่งแร่ควอตซ์คุณภาพสูง ($\text{SiO}_2 \geq 99.2\%$) ที่มีอยู่ในประเทศไทยเพื่อรองรับอุตสาหกรรมซิลิกอน (คุณภาพของแร่ควอตซ์ส่งผลโดยตรงต่อต้นทุนการผลิตและชั้นคุณภาพของซิลิกอน) จะส่งผลให้ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีศักยภาพในการเป็นฐานการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) และซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) รวมทั้งแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar modules) ที่ใหญ่ที่สุดในภูมิภาคอาเซียน สามารถรองรับการขยายตัวของอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ที่เป็นโลหะผสมอะลูมิเนียม อุตสาหกรรมเคมีที่ผลิตซิลิโคน และโรงไฟฟ้าแสงอาทิตย์ได้ ซึ่งจะก่อให้เกิดมูลค่าเพิ่มแก่ประเทศเป็นจำนวนมากมหาศาล โดยส่งผลให้เกิดการลงทุนและการค้าเพิ่มขึ้นอย่างมาก ลดการนำเข้าวัตถุดิบในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ และส่งผลให้ต้นทุนการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์ลดลง ซึ่งข้อเสนอแนะในการส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอนในประเทศ สามารถสรุปได้ดังนี้

1) ด้านการจัดหาและพัฒนาแหล่งแร่ควอตซ์รองรับอุตสาหกรรมซิลิกอน

ประเทศไทยเป็นหนึ่งในประเทศที่มีแหล่งแร่ควอตซ์คุณภาพสูง ($\text{SiO}_2 \geq 99.2\%$) ซึ่งเป็นจุดแข็งในการส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอน โดยจากการประเมินข้อมูลธรณีวิทยาเบื้องต้นของกรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ คาดว่าจะมีปริมาณสำรองแร่ควอตซ์ทั่วประเทศมากกว่า 100–150 ล้านตัน เป็นปริมาณสำรองแร่ควอตซ์คุณภาพสูง ($\text{SiO}_2 \geq 99.2\%$) ไม่น้อยกว่า 50 ล้านตัน อย่างไรก็ตาม แหล่งแร่ควอตซ์คุณภาพสูงส่วนใหญ่อยู่ในเขตทหาร และเขตพื้นที่ลุ่มน้ำ จึงยังไม่มีมีการสำรวจข้อมูลธรณีวิทยาเพื่อจัดทำแผนที่ธรณีวิทยาของพื้นที่แหล่งแร่ควอตซ์ที่ชัดเจน เพื่อใช้เป็นข้อมูลประกอบการตัดสินใจเชิงนโยบายในการพิจารณามูลค่าทางเศรษฐกิจที่เกิดขึ้น และผลดี-ผลเสียจากการพัฒนาแหล่งแร่ควอตซ์ในแต่ละพื้นที่ เพื่อรองรับอุตสาหกรรมซิลิกอน และการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์ครบวงจรในประเทศไทย ดังนั้น ภาครัฐจึงควรเร่งดำเนินงาน ดังนี้

(1) เร่งสำรวจ แสวงหา และจัดทำข้อมูลธรณีวิทยาแหล่งแร่ควอตซ์ที่มีศักยภาพสูง

หน่วยงานรับผิดชอบ กรมทรัพยากรธรณี กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

(2) ผลักดันให้มีการพัฒนาแหล่งแร่ควอตซ์ที่มีศักยภาพสูงเพื่อรองรับอุตสาหกรรม

ซิลิกอน โดยคำนึงถึงผลกระทบต่อประชาชนและผลประโยชน์ของประเทศเป็นสำคัญ

หน่วยงานรับผิดชอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

(3) พัฒนาการมีส่วนร่วมและสร้างความรู้ความเข้าใจด้านความสำคัญของการพัฒนา

แหล่งแร่ควอตซ์ที่มีศักยภาพสูงที่มีต่อการพัฒนาประเทศ

หน่วยงานรับผิดชอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

2) ด้านการส่งเสริมและพัฒนาความสามารถในการแข่งขันของอุตสาหกรรมซิลิกอนและอุตสาหกรรมต่อเนื่อง

ปัจจุบันประเทศไทยมีผู้ประกอบการผลิตซิลิกอนเกรดโลหะกรรม (Metallurgical grade silicon) จำนวน 2 ราย และคาดว่าจะภายในปี 2562 จะมีผู้ประกอบการผลิตซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) ด้วยกระบวนการทางโลหวิทยาความร้อน (Pyrometallurgical process) จำนวน 1 ราย ดังนั้น เพื่อพัฒนาให้ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีศักยภาพในการแข่งขันและเป็นฐานการผลิต Metallurgical grade silicon และ Solar grade silicon รวมทั้ง Solar modules ที่ใหญ่ที่สุดในภูมิภาคอาเซียน ภาครัฐจึงควรดำเนินงาน ดังนี้

(1) ส่งเสริมการเพิ่มประสิทธิภาพและลดต้นทุนการผลิตให้แก่อุตสาหกรรมซิลิกอน โดยเฉพาะการจัดหาแร่ควอตซ์ที่มีคุณภาพสูงรองรับอุตสาหกรรมซิลิกอน ซึ่งคุณภาพของแร่ควอตซ์ส่งผลโดยตรงต่อต้นทุนการผลิตและชั้นคุณภาพของซิลิกอน

หน่วยงานรับผิดชอบ กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

(2) ส่งเสริมให้เกิดการลงทุนและการรวมกลุ่มอุตสาหกรรมตั้งแต่เหมืองแร่ควอตซ์ อุตสาหกรรม Metallurgical grade silicon อุตสาหกรรม Solar grade silicon อุตสาหกรรม Solar modules โรงไฟฟ้าแสงอาทิตย์ และอุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ เพื่อเพิ่มความสามารถในการแข่งขัน

หน่วยงานรับผิดชอบ สำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมการลงทุน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ กรมโรงงานอุตสาหกรรม การนิคมอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน

(3) พัฒนาเขตประกอบการอุตสาหกรรมหรือนิคมอุตสาหกรรม และโครงสร้างพื้นฐานเพื่อรองรับการลงทุนและการพัฒนาอุตสาหกรรมซิลิกอนและอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง (Hi-technology) และมีมูลค่าสูงในประเทศ เช่น อุตสาหกรรมซิลิกอนเกรดแสงอาทิตย์ (Solar grade silicon) อุตสาหกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cells) อุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) โดยเฉพาะการผลิตสารกึ่งตัวนำซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ทนความร้อนสูง อุตสาหกรรมวงจรรวมหรือไอซี (Integrated circuits, IC) อุตสาหกรรมใยแก้วนำแสง (Fiber optics) เป็นต้น เพื่อผลักดันให้เกิดเป็นเขตอุตสาหกรรมแห่งนวัตกรรมและการพัฒนาเทคโนโลยีขั้นสูง

หน่วยงานรับผิดชอบ การนิคมอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย

3) ด้านการส่งเสริมการวิจัยและพัฒนานวัตกรรมและเทคโนโลยี และการพัฒนาบุคลากรรองรับอุตสาหกรรมซิลิกอนและอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง (Hi-technology)

ภายในปี 2562 ประเทศไทยจะเป็นหนึ่งในประเทศที่มีการผลิตพลังงานไฟฟ้าแสงอาทิตย์ครบวงจร ตั้งแต่การทำเหมืองแร่ควอตซ์ การผลิต Metallurgical grade silicon จากแร่ควอตซ์ การผลิต Solar grade silicon จาก Metallurgical grade silicon การผลิต Solar modules จาก Solar grade silicon และการตั้งโรงไฟฟ้าแสงอาทิตย์ ซึ่งจะก่อให้เกิดการขยายการลงทุนในอุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ

โดยเฉพาะอุตสาหกรรมที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง (Hi-technology) และมีมูลค่าสูง ดังนั้น ภาครัฐจึงควรดำเนินงาน ดังนี้

(1) ส่งเสริมและสนับสนุนการวิจัยและพัฒนานวัตกรรมและเทคโนโลยีที่สอดคล้องกับความต้องการของอุตสาหกรรม เพื่อยกระดับนวัตกรรมและเทคโนโลยีรองรับอุตสาหกรรมซิลิกอนและอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง (Hi-technology)

หน่วยงานรับผิดชอบ กระทรวงอุตสาหกรรม กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

(2) ส่งเสริมการพัฒนาบุคลากรให้มีความรู้ ความสามารถสอดคล้องกับความต้องการอุตสาหกรรม โดยบูรณาการความร่วมมือระหว่างสถาบันการศึกษา และผู้ประกอบการอุตสาหกรรม เพื่อจัดทำหลักสูตรเฉพาะเพิ่มเติมเพื่อรองรับความต้องการของอุตสาหกรรมซิลิกอนและอุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆ

หน่วยงานรับผิดชอบ กระทรวงแรงงาน กระทรวงอุตสาหกรรม

บรรณานุกรม

- Xakalashe, B. S. and Tangstad, M. (2011) *Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells: Southern African Pyrometallurgy 2011*. Johannesburg, 6-9 March 2011. Southern African Institute of Mining and Metallurgy.
- Schei, A., Tuset, J. and Tveit, H. (1998) *Production of high silicon alloys*. Tapir Forlag: Trondheim.
- Smith, C. and Barron, A. R. (2012) *Synthesis and Purification of Bulk Semiconductors*. (OpenStax-CNX module: m23936).
- Honsberg, C. and Bowden, S. (2015) *Refining Silicon*. Available at: (Accessed: 08/08/2015).
- IHS Technology (2014) *Fluidized Bed Reactor Technology Stakes Its Claim in Solar Polysilicon Manufacturing*. Available at: <http://press.ihs.com/press-release/design-supply-chain-media/fluidized-bed-reactor-technology-stakes-its-claim-solar-poly> (Accessed: 15/08/2015).
- Woditsch, P. and Koch, W. (2002) Solar grade silicon feedstock supply for PV industry *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72, 1–4 11-26.
- Hemlock Semiconductor Group (2015) *From quartz rock to electronic circuits*. Available at: http://www.hscpoly.com/content/hsc_prod/manufacturing_overview.aspx (Accessed: 12/08/2015).
- Ciftja, A., Engh, T. A. and Tangstad, M. (2008) *Refining and Recycling of Silicon: A Review*. Faculty of Natural Science and Technology, Norwegian University of Science and Technology
- Zadde, V. V., Pinov, A. B., Strebkov, D. S., Belov, E. P., Efimov, N. K., Lebedev, E. N., Korobkov, E. I., Blake, D. and Touryan, K. (2002) *New method of solar grade silicon production: 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processe*. Colorado August 11-14, 2002 National Renewable Energy Laboratory.
- REC Silicon (2015) *REC Silicon's fluidized bed reactor (FBR) process* Available at: <http://www.recsilicon.com/technology/rec-silicons-fluidized-bed-reactor-process/> (Accessed: 15/08/2015).
- Siliconsultant (2013) *Silicon Info: Multicrystalline Ingot Growth* Available at: <http://www.siliconsultant.com/simulticrs.htm> (Accessed: 16/08/2015).

- Dawei, L., Ning, L., Yiping, L., Guoliang, Z. and Tingju, L. (2011) Removal of impurities from metallurgical grade silicon by electron beam melting *Journal of Semiconductors*, 32, 3 1-5.
- Qiang, W., Wei, D., Yi, T., Dachuan, J., Cong, Z. and Xu, P. (2011) Impurities evaporation from metallurgical-grade silicon in electron beam melting process *RARE METALS*, 30, 3 274-277.
- Safarian, J., Tranell, G. and Tangstad, M. (2012) Processes for Upgrading Metallurgical Grade Silicon to Solar Grade Silicon *Energy Procedia*, 20, 88-97.
- Hanazawa, K., Yuge, N. and Kato, Y. (2004) Evaporation of Phosphorus in Molten Silicon by an Electron Beam Irradiation Method *Materials Transactions*, 45, 3 844-849.
- Fraunhofer FEP (2015) *Electron beam technology*. Available at: <http://www.fep.fraunhofer.de/en/Technologien/Elektronenstrahltechnologie.html> (Accessed: 21/08/2015).
- Industrial Heating (2002) *Progress in Titanium-Alloy Hearth Melting*. Available at: <http://www.industrialheating.com/ext/resources/IH/2002/01/Files/Images/65092.jpg> (Accessed: 21/08/2015).
- Aleman, C., Trassy, C., Pateyron, B., Li, K. I. and Delannoy, Y. (2002) Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72, 1-4 41-48.
- ez Router Inc. (2015) *Victor Technologies CNC Plasma Torch Systems Auto-Cut WMS - The Cleanest Non-Ferrous Cut Around*. Available at: <http://ez-plasma.com/cnc-plasma-torches-accessories/victor-technologies-plasma-torch-systems/victor-technologies-auto-cut-xt/victor-technologies-auto-cut-wms.html> (Accessed: 22/08/2015).
- Flamant, G., Kurtcuoglu, V., Murray, J. and Steinfeld, A. (2006) Purification of metallurgical grade silicon by a solar process *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 14 2099-2106.
- Nakamura, N., Baba, H., Sakaguchi, Y. and Kato, Y. (2004) Boron Removal in Molten Silicon by a Steam-Added Plasma Melting Method *Materials Transactions*, 45, 3 858-864.
- EHK Technologies. (2004) *Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies*. Vancouver, Washington: The U.S. Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory
- Sasaki, H., Kobashi, Y., Nagai, T. and Maeda, M. (2013) Application of Electron Beam Melting to the Removal of Phosphorus from Silicon: Toward Production of Solar-

Grade Silicon by Metallurgical Processes *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 1-8.

Bernreuter, J. (2014) 'Executive Summary', in *The 2014 Who's Who of Solar Silicon Production*. Bernreuter Research: Germany.

Torvund, T. (2012) *Granular Polysilicon Technology*. Shanghai, China: Renewable Energy Corporation (REC)