

多晶硅生产废气处理及综合利用

杜娜

(陕西天宏硅材料有限责任公司, 陕西 咸阳 712038)

摘要:结合某多晶硅企业生产废气处理实践,介绍了碱液淋洗的处理工艺,并提出了电解废碱液回收 NaOH、H₂ 和 Cl₂ 的综合利用方法,不仅能将对环境的影响降至最低,还能够降低成本,产生一定的经济效益。

关键词:多晶硅;生产废气;电解;综合利用

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0141-02

Treatment and comprehensive utilization of waste gas in polysilicon production

DU Na

(Shaanxi Tianhong Silicon Industrial Co., Ltd., Xianyang 712038, China)

Abstract: Combined with the treatment experience of waste gas in a certain polysilicon enterprise, an alkali leaching process is introduced. At the same time, a comprehensive utilization method for recycling NaOH, H₂ and Cl₂ by electrolyzing waste alkali is also proposed. The waste gas treatment process not only minimizes the impact on the environment but also reduces the cost of processing, producing some economic benefits.

Key words: polysilicon; waste gas; electrolysis; comprehensive utilization

多晶硅是制造集成电路、光伏太阳能电池的关键基础材料,是发展信息产业和光伏新能源产业的重要基石。多晶硅的发展受到世界各国的高度重视,投入大量的人力、物力进行研究、开发,并已形成规模化生产。从2005年开始我国相继建设、投产了一批多晶硅项目,现国内多晶硅生产企业已达到50多家,工艺大都采用改良的西门子法^[1],其生产中会产生易燃易爆、有毒、腐蚀性的废气和废液,如果处置不当,会发生安全事故和对环境造成污染。因此多晶硅生产过程中的三废能否妥善处理成为中国光伏产业能否“绿”起来,多晶硅产业能否生存与发展的关键之一。陕西天宏硅材料有限责任公司(STSIC)是生产电子级多晶硅、半导体级单晶硅、太阳能电池片、光伏组件等产品的企业,该厂紧邻渭河且所处地区尚未建设地下管网,需自建废气和废水处理系统,达标后方可排放。

1 改良西门子法及其废气排放

改良西门子法以 HCl(由 H₂ 和 Cl₂ 合成)和冶金级工业硅为原料。首先将粗硅粉与 HCl 在高温下合成为 SiHCl₃,然后将其进行化学精制提纯,接着对 SiHCl₃ 进行多级精馏,使其质量分数达到 99.999 9% 以上,最后在还原炉中 1 050℃ 的硅芯上用超高纯 H₂ 对 SiHCl₃ 气体进行还原而生成高纯多晶硅棒^[2]。还原尾气中的 SiHCl₃、SiCl₄、HCl、H₂ 等进行回收后返回流程,其中 SiCl₄ 在氢化炉中用超

高纯氢气转化成 SiHCl₃ 返回流程,使整个流程形成一个闭路循环。改良西门子法生产多晶硅的简要工艺流程如图 1 所示。

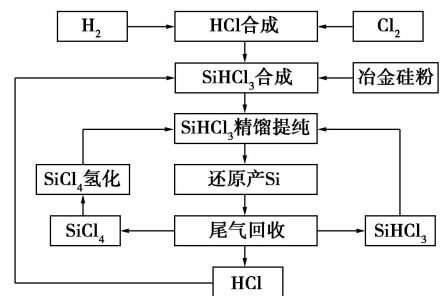


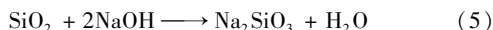
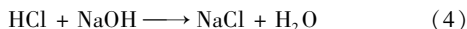
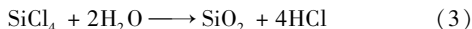
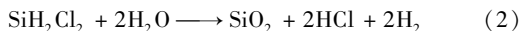
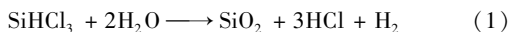
图 1 改良西门子法多晶硅生产流程

多晶硅生产过程中在 SiHCl₃ 合成、精馏提纯、还原、尾气回收等工序都不可避免地会产生一定量的废气,其主要成分为 SiH₂Cl₂、SiHCl₃、SiCl₄、HCl、H₂、N₂ 及少量的金属氯化物。这些废气属有毒、有害、易燃、易爆物质,必须进行处理。

2 废气处理工艺

目前国内通用的废气处理办法是采用湿法处理流程,即将其进行水解产生 HCl 与 SiO₂。因为水解产物含 HCl,一般用碱液淋洗的方式进行废气处理。工艺大致为:多晶硅生产中废气进入碱液淋洗塔,反应生成 SiO₂、NaCl、Na₂SiO₃ 等送至后续的废水处理单元处理,出淋洗塔的尾气(主要含 H₂、N₂ 等)可直接达标排放。

碱液淋洗工艺的主要反应如下:



在实际生产中发现,碱液中的 NaOH 是无法完全参与反应的,当其质量分数降到 4% ~ 5% 时就会在淋洗池内产生大量的沉渣而导致淋洗系统无法运行。此时的废淋洗水通过固液分离后也不能直接排放,因为还含有质量分数 > 4% 的 NaOH,同时里面的 Na_2SiO_3 会随着溶液碱度的降低不断析出,产生大量白色结晶沉淀。因此,用湿法处理多晶硅生产废气,如何妥善处理其废淋洗液也是个重要课题。

STSiC 通过实践,最终确定的废气处理工艺如图 2 所示。

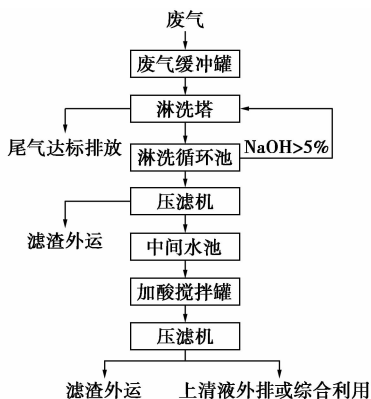
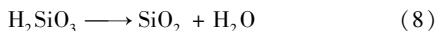
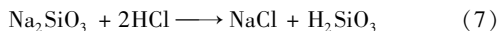
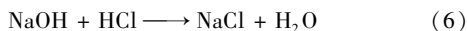


图 2 STSiC 废气处理工艺流程图

来自多晶硅生产过程的各类废气首先经过废气缓冲罐进行压力调节后进入到废气淋洗塔,淋洗循环池内的碱液通过泵打入塔顶,经塔顶安装的喷头雾化后与塔内废气充分接触反应。淋洗后的尾气可达标直接排放,淋洗液回到淋洗循环池内重复使用,直到其中的 NaOH 质量分数降低到 5% 以下,池内开始有白色沉渣出现。这时将淋洗循环池内的淋洗液打入压滤机进行一次压滤,滤渣外运处理,上清液排入中间水池进行暂存。中间水池的淋洗液通过泵打入加酸搅拌罐,在此投加盐酸中和造渣。加酸搅拌罐调节至中性后出水进入压滤机进行二次压滤,滤渣外运处理,上清液达标外排。

实践表明,使用质量分数为 15% 的盐酸,淋洗液与盐酸的体积比为 4:1 时处理效果最好,此时溶液 pH 为 6 ~ 9,易过滤,上清液清亮且不会再产生沉淀。加酸造渣发生以下主要反应:



其中反应生成的 H_2SiO_3 在水中溶解度很小,能进一步分解生成 SiO_2 与其混杂在一起形成渣块。

STSiC 的废气处理工艺解决了多晶硅生产废气的无害化处理问题,但排放的上清液中含有高浓度的 NaCl,长期排放会污染厂区周围的水系统,而且造成资源浪费。

3 资源的综合回收利用展望

NaCl 溶液是氯碱企业的生产原料,在直流电的作用下,电解槽阴极侧产生氢气和烧碱,阳极侧产生氯气。氢气和氯气可用作制盐酸,电解槽排出 NaOH 质量分数达 32% 的碱液^[3]。经检测废气处理工艺产生的上清液中的 NaCl 质量浓度高达 300 g/L,且不含 Ca、Mg、Fe 等金属离子和其他有害杂质,可不需净化处理直接电解回收。通过在实验室进行的小型试验,证明了对上清液电解可产出 NaOH、 H_2 和 Cl_2 。

如果建设一条氯碱生产线,除了资源循环利用的环保效益,对 STSiC 来说还具有以下经济效益。

按每月产 1 200 m^3 上清液,其中 NaCl 质量浓度以 290 g/L 计,则每月的产盐量为 348 t,电解可获得 100% 纯 NaOH 232 t。电解 1 t 100% 纯 NaOH 耗电约 2 400 kWh,电价按 0.52 元/kWh 计,每月耗电约为 28.9 万元。目前废气淋洗使用的质量分数为 50% NaOH 售价约为 2 400 元/t,通过电解自产 NaOH 每月可节约 82.5 万元。

除此之外,通过电解每月还能产 Cl_2 206 t 和 H_2 5.8 t,提纯后可回用于多晶硅生产流程。按液氯为 600 元/t 计,每月可节约 12.4 万元。氢气的生产成本约为 5 元/ m^3 ,通过回用每月可节约 32.6 万元。

4 结论

改良西门子法生产多晶硅的过程中不可避免地会产生一些废气,用碱液淋洗的方法可以去除废气中的有害成分,但带来了资源浪费的问题。通过对淋洗液进行电解,将 NaCl 转变成 NaOH、 H_2 和 Cl_2 ,再回用于多晶硅生产及其废气处理流程中,不仅大大降低了对环境的影响,还能为企业带来一定的经济效益。

参考文献

- [1] 梁骏吾. 电子级多晶硅的生产工艺[J]. 中国工程科学, 2002, 2(12): 34 - 39.
- [2] 四季春, 董辉, 哈莹, 等. 多晶硅生产中废气的处理[J]. 现代化工, 2013, 33(2): 86 - 88.
- [3] 郑辉, 李耀辰, 赵敬章. 氯碱企业清洁生产技术[J]. 石家庄职业技术学院学报, 2007, 19(2): 8 - 10. ■