

多晶硅生产中废气处理工艺改造

胡小冬^{1*}, 王丽¹, 张东¹, 贾曦¹, 王恒孝²

(1. 乐山职业技术学院, 四川 乐山 614000; 2. 四川新光硅业科技有限公司, 四川 乐山 614000)

摘要:针对多晶硅生产中废气处理工艺存在的问题其进行改造,改造后废气中约有92.1%的氯硅烷被回收利用,碱液的月平均消耗量减少约500 t;放空气体中有毒有害成分的质量分数由17.6%降至0.08%;着火和爆炸事故等安全问题已彻底消除,生产系统的稳定性得到改善,多晶硅的月均产量和产品质量合格率分别提高约13.8%和4.7%。

关键词:多晶硅;废气;处理;工艺改造

中图分类号:TQ127.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0121-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.031

Reformation of waste gas treatment process in polysilicon production

HU Xiao-dong¹, WANG Li¹, ZHANG Dong¹, JIA Xi¹, WANG Heng-xiao²

(1. Leshan Vocational & Technical College, Leshan 614000, China;

2. SichuanXinguang Silicon-tech Co., Ltd., Leshan 614000, China)

Abstract: To settle the problem existing in waste gas treatment process for polysilicon production, the original process is reformed. Compared with the original process, about 92.1% of chlorosilane in waste gas is recycled, and the monthly average consumption of alkali solution is reduced by 500 t. The mass fraction of toxic and harmful pollutants in waste gas is decreased from 17.6% to 0.08%. As a result, fire and explosion accidents have been completely eliminated, greatly improving system safety and stability. Furthermore, the monthly average yield and the qualified rates of polysilicon products are increased by 13.8% and 4.7%, respectively.

Key words: polysilicon; waste gas; treatment; reformation

随着太阳能光伏产业的迅速发展,多晶硅的需求将持续增长^[1-2]。多晶硅生产中产生的废气大多属于易燃易爆、有毒有害物质,主要来源于精馏工序、还原工序、尾气回收工序(CDI)、氢化工序和合成工序等^[3]。

多晶硅生产中废气的处理方法主要有水洗法、焚烧法和碱液淋洗法。水洗法是多晶硅厂最传统的废气处理方法,是通过大量的喷淋水吸收废气中氯化氢和氯硅烷,该方法资源浪费量巨大,同时存在重大的安全隐患,现在已基本不使用。焚烧法是将废气进行高温燃烧和水解,得到二氧化硅和盐酸,该方法因前期投资过大、设备要求过高、工艺复杂、运行成本高等原因,其应用受到限制。碱液淋洗法因其工艺简单、投资和运行成本较低、处理效果好等优点,成为目前多晶硅厂最常用的废气处理方法。

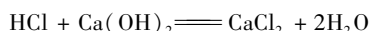
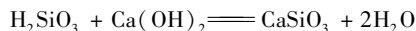
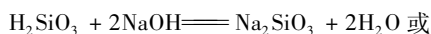
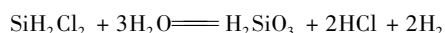
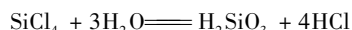
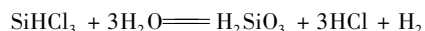
虽然目前的多晶硅生产工艺能将副产物回收利用,实现闭路循环生产,但工艺技术并未完全成熟,生产系统的稳定性仍较差。特别是近几年多晶硅厂产能和规模的快速扩大,产生的废气量也随之激增,这对废气处理工艺提出了新的要求。因此,必须对多晶硅厂原废气处理工艺进行优化和改造,使之满足安全环保、节能降耗和循环经济等方面的要求,从而促进多晶硅产业的健康可持续发展。本文中以某公司3 000 t/a多晶硅生产线的废气处理工艺改造

为例进行介绍。

1 碱液淋洗法的基本原理

多晶硅生产过程中所产生废气的主要组分有SiHCl₃、SiCl₄、SiH₂Cl₂、H₂、N₂、HCl等。碱液淋洗法的原理就是将废气与碱液(主要为NaOH或CaOH溶液)混合反应,生成Na₂SiO₃或CaSiO₃、NaCl或CaCl₂、H₂SiO₃、SiO₂、H₂O、N₂和H₂等。其中H₂、N₂和H₂O(水蒸汽)可直接放空,产生的固体废渣外运填埋。

碱液淋洗法主要反应^[4]如下:



2 原工艺流程及存在的问题

2.1 原工艺流程

原废气处理工艺流程如图1所示。来自精馏工序、还原工序、CDI工序、氢化工序及其他工序的废气汇总后进入A塔内,与A塔塔顶喷头喷淋出来的碱液充分混合并发生化学反应,生成的NaCl、HCl、

H_2O 等通过碱液槽排入碱液池, 固体沉淀经处理后外运, 而 H_2 、 N_2 、 H_2O (水蒸汽) 以及没有反应完全的 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 SiH_2Cl_2 、 HCl 气体通过连通管进入 B 塔, 进一步与 B 塔塔顶喷淋出来的碱液发生反应, H_2 、 N_2 和 H_2O (水蒸汽) 直接放空, 其他物质排入碱液池。同时, 通过不断加入碱 ($NaOH$ 或 $CaOH$) 使碱液槽内的 pH 维持在 6~8。

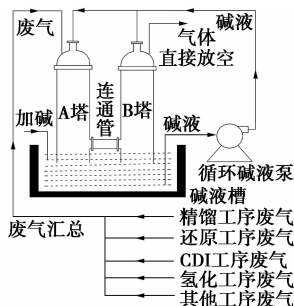


图1 原废气处理工艺流程

2.2 原工艺存在的问题

(1) 工艺过于简单, 容易造成资源浪费。

多晶硅生产工艺主要由精馏工序、还原工序、CDI 工序、氢化工序等组成, 来自这些工序的废气中含有一定量的氯硅烷 (主要为 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 和 SiH_2Cl_2), 如果直接进入废气处理工艺, 不仅会造成氯硅烷物料的白白浪费, 还会消耗大量的碱液, 同时固体废渣的处理成本也会大大增加。

(2) 适用能力较差。

多晶硅生产工艺是一个连续、完整的闭路循环过程, 如果生产过程中的某一工序或某一个环节出现了问题, 都有可能对多晶硅生产系统的稳定性造成影响, 从而造成废气量剧增, 例如: ①由于天然气压力的波动, 水蒸汽压力可能会瞬间升高, 导致精馏工序精馏塔塔顶温度和压力升高而出现“跑料”现象; ②由于夏季温度较高, 若此时罐区氯硅烷储罐顶部的冷凝器发生故障, 氯硅烷的泄漏量将会明显增加; ③由多种原因引起的 CDI 工序超负荷运行, 造成废气量剧增; ④当合成炉或氢化炉出现故障时, 停车和开车都会使得废气排放量增加; ⑤在检修或重大设备故障维修期间, 也会产生大量的废气; ⑥其他生产案例。

由于原工艺的处理能力有限, 不能应对由多晶硅生产系统发生波动引起废气量剧增的情况发生, 厂区内也将会因废气处理不充分而导致大量白色烟雾的产生, 不仅造成资源浪费, 还对环境造成了严重的污染。

(3) 安全性差。

由于原工艺存在较大的缺陷, 在多晶硅实际生产过程中, 时常发生着火和爆炸事故, 不仅对多晶硅生产的正常运行产生影响, 还对生产安全造成了极

大的威胁。

发生着火和爆炸主要原因: ①由于废气中所含的 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 H_2 均属于易燃易爆物质, 其中 SiH_2Cl_2 的自燃点为 $(44 \pm 3)^\circ C$, 属于极易燃烧的物质; ②在废气处理工艺过程中, 碱液和废气反应后会产生大量的热量, 温度会迅速升高; ③在一定的温度下, $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 H_2 可燃物与空气中的助燃剂 O_2 接触容易着火和发生爆炸^[5]。

(4) 由于着火和爆炸事故的发生过于频繁, 多晶硅生产系统的稳定性受到严重的影响, 时常需要对各工序进行减量调整, 因此, 多晶硅产量和产品质量均受到较大的影响。

3 改造后的工艺

鉴于原工艺中所存在的问题, 对其进行以下改造。

(1) 增设 2 台备用塔——C 塔和 D 塔。当多晶硅生产系统正常稳定运行时, 开启 A 塔和 B 塔即可; 当多晶硅生产系统不稳定, 且废气量剧增时, 增开 C 塔和 D 塔。

(2) 增设 1 套冷凝分离装置。来自精馏工序、还原工序、CDI 工序、氢化工序及其他工序的废气汇总后进入冷凝分离装置, 控制其压力在 0.3~0.5 MPa, 温度约 $-40^\circ C$, 使氯硅烷 ($SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 和 SiH_2Cl_2) 冷凝为液体并回收利用, 而 H_2 、 N_2 、 HCl 和极少量残留的氯硅烷气体直接进入 A 塔和 C 塔内喷淋。

(3) 出于安全考虑, 在 A 塔和 C 塔的顶部分别增设 N_2 管道, 并通入 0.3~0.5 MPa 的保护 N_2 , 避免空气进入塔内与 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 H_2 接触。

(4) 为了彻底解决原工艺中时常发生着火和爆炸的安全问题, 增加 1 套水封装置和 1 根长约 15 m 的曲管。从 B 塔和 D 塔出来的 H_2 、 N_2 、残留 HCl 和少量 H_2O (水蒸汽) 通过放空管进入曲管, 并通过水封装置对曲管进行冷却, 然后将气体排入水封装置内除掉残留 HCl 、 H_2 、 N_2 和少量 H_2O (水蒸汽) 再经鼓泡后直接放空。

改造后的其他部分与改造前相同 (见图 2)。

4 改造结果

(1) 与原工艺相比, 改造后的工艺更完善, 废气中的绝大部分 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 和 SiH_2Cl_2 通过冷凝分离装置回收利用, 同时碱的消耗量也大幅度减少, 综合成本有效降低。据生产数据统计, 在改造后的 1 年内, 氯硅烷的总回收量约 305.3 t/月 ($SiCl_4$ 约 61.2 t/月, $SiHCl_3$ 约 80.6 t/月, SiH_2Cl_2 约 163.5

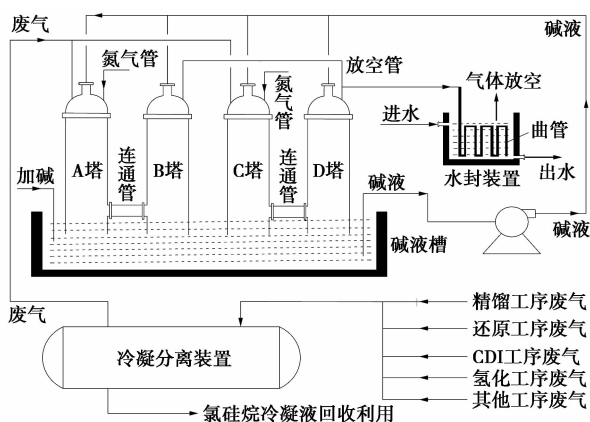


图2 改造后废气处理工艺流程

t/月),总回收率约为92.1% (SiCl_4 约为97.7%, SiHCl_3 约为92.6%, SiH_2Cl_2 约为91.9%),碱液消耗量减少约500 t/月,如表1所示。

表1 改造后1年内氯硅烷的回收量及碱液消耗量

组分	氯硅烷回收量/ (t·月 ⁻¹)		氯硅烷 回收率/%		碱液消耗量/ (t·月 ⁻¹)		减少 消耗量
	改造前	改造后	改造前	改造后	改造前	改造后	
SiCl_4	0	61.2	0	97.7	—	—	—
SiHCl_3	0	80.6	0	92.6	—	—	—
SiH_2Cl_2	0	163.5	0	91.9	—	—	—
总计	0	305.3	0	92.1	1400 ~ 1600	900 ~ 1100	约500

(2)对废气处理系统的进、出口气体分别进行采样分析,其检测结果如表2所示。

表2 改造前后进、出口气体中各组分的质量分数 %

组分	废气进	放空气体		减少排放量
		改造前	改造后	
SiCl_4	5.50	1.83	0.00	100
SiHCl_3	7.65	4.30	0.00	100
SiH_2Cl_2	15.61	7.81	0.00	100
HCl	6.07	3.67	0.08	97.5
H_2	3.03	4.06	3.84	—
N_2 、 H_2O 等	62.14	78.33	96.08	—
合计	100.00	100.00	100.00	—

由表2可知,改造前,废气处理系统的放空气体中氯硅烷、HCl等有毒有害气体的总质量分数高达17.60%,其中 SiCl_4 约占1.38%、 SiHCl_3 约占4.30%、 SiH_2Cl_2 约占7.81%、HCl约占3.67%,因此对环境造成了相当大的破坏;改造后,放空气体中的 H_2 、 N_2 和 H_2O 的质量分数占到99.9%以上,有害气体的质量分数不到0.1%,其中 SiCl_4 、 SiHCl_3 和 SiH_2Cl_2 的质量分数为零,排放量减少100%,HCl的质量分数为0.08%,排放量减少97.5%,基本上消除了对环境的污染。

(3)根据实际生产数据统计:在改造后的1年内,废气处理系统未发生着火和爆炸事故,安全问题得到彻底解决;由于多晶生产系统的安全性和稳定性得到提升,多晶硅产量及产品质量均得到明显提高。

表3 改造后1年内生产系统的安全性、产量和产品合格率

名称	改造前	改造后	增量	比例/%
月均着火/次	247.5	0	-247.5	-100
月均爆炸事故/次	43.2	0	-43.2	-100
月均多晶硅产量/t	229.0	260.7	31.7	13.8
月均多晶硅产品合格率/%	92.1	96.8	4.7	—

如表3所示,在改造后的1年内,废气处理系统月平均着火由247.5次降至0次;月平均爆炸事故由43.2次降为0次;多晶硅月平均产量由229.0 t提高至261.7 t,提高约13.8%;多晶硅产品合格率由92.1%提高至96.8%,提高约4.7%。

5 结论

(1)据生产数据统计,在改造后的1年内,氯硅烷的总回收量约为305.3 t/月,其中 SiCl_4 约61.2 t/月, SiHCl_3 约80.6 t/月, SiH_2Cl_2 约163.5 t/月;氯硅烷的总回收率约为92.1%,其中 SiCl_4 约为97.7%、 SiHCl_3 约为92.6%、 SiH_2Cl_2 约为91.9%;由于绝大部分氯硅烷被回收利用,碱液消耗量减少约500 t/月。

(2)经分析检测,改造后放空气体中有毒有害成分的总质量分数由17.60%降低至0.08%,其中 SiCl_4 、 SiHCl_3 和 SiH_2Cl_2 的质量分数分别由1.38%、4.30%和7.81%降为零,排放量减少100%,HCl的质量分数由3.67%降为0.08%,排放量减少97.5%,基本上消除了对环境的污染。

(3)在改造后的1年内,废气处理系统发生着火和爆炸事故的次数已降低至0次,安全问题得到彻底解决。同时,由于多晶硅生产系统的安全性和稳定性得到提升,多晶硅月平均产量由229.0 t提高至261.7 t,提高约13.8%,多晶硅产品合格率由92.1%提高至96.8%,提高约4.7%。

参考文献

- [1] 王恒孝,胡小冬,黎展荣,等.合成氯硅烷精馏工艺改造[J].现代化工,2011,31(8):71-73.
- [2] 胡小冬,刘小锋,张东,等.多晶硅生产中 SiH_2Cl_2 的富集及处理方法[J].新材料产业,2013,(12):44-47.
- [3] 陆大军.论多晶硅生产废气回收的必要性[J].云南化工,2011,28(5):64-66.
- [4] 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.
- [5] 刘小锋,王岭.多晶硅工艺废气洗涤塔排空气体着火分析[J].新材料产业,2011,(9):68-71. ■