

多晶硅生产中的氢气平衡分析及优化

李 英 (亚洲硅业(青海)股份有限公司, 青海 西宁 810007)

摘要: 氢气用途广泛, 是目前石油化工领域中用量最大的一种化工原料, 广泛用于生产合成氨、油品、甲醇以及石油炼制过程的加氢反应。氢气作为还原剂, 在众多还原反应中起着举足轻重的作用, 在新能源的“新科状元”太阳能光伏产业的基础原料生产过程中, 氢气就是作为一种非常重要的原料参与还原炉内的气相沉积氢还原反应, 氢气的纯度对最终产品多晶硅的品质有显著的影响。因此, 本文将从氢气的制备到氢气的纯化整个过程, 结合实际生产中的氢气产出和消耗情况研究氢气平衡, 最终根据氢气消耗情况提出优化措施, 为实际生产提供指导性意见。本文主要分析多晶硅生产中的氢气平衡分析及优化。

关键词: 多晶硅; 氢气制备; 氢气消耗; 水电解制氢; 氢化系统; 平衡

0 引言

氢是无色、无味、有毒、易燃的气体, 有可能随氟、氯、氧、一氧化碳和空气爆炸。氢氟混合物可在寒冷和黑暗的环境中引起自发爆炸; 比如: 氢和氯的混合物也能在光下爆炸。因为氢气无色无味, 燃烧时火焰透明, 所以有不易被感官发现的危险。在许多情况下, 乙二醇被添加到氢中, 使感官能够感知火焰并为其指定颜色。虽然氢气对人体没有毒性和物理惰性, 但如果空气中的氢气含量增加, 可能会导致缺氧窒息。

1 氢气的制备

1.1 制氢工艺

目前, 氢气的制备工艺技术主要有甲醇制氢、煤制氢、天然气制氢和水电解制氢等技术。制氢技术不同, 其生产规模和所制备的氢气质量略有不同, 生产成本和能量转化效率等也存在差异, 在实际生产中, 可以根据使用需求选择合适的生产制氢技术。甲醇制氢技术, 甲醇制氢工艺技术比较成熟, 一次性投资相对较少, 能耗低, 工艺流程简单, 易于操作, 适合中小规模制氢, 但是甲醇的市场价格受国际原油市场的影响比较大, 产品质量纯度不高, 需要后续衔接深度净化工艺。煤制氢技术, 煤制氢技术的优点是技术日渐成熟, 原料成本低, 装置规模化效应显著; 缺点是设备结构复杂, 运转周期相对短, 投资高, 配套装置多, 氢气产品纯度不高。天然气制氢技术, 天然气制氢技术虽然生产成本比较低, 但是一次性投资较大, 加上天然气的供应问题难以解决, 受制因素较多, 产品质量需要经过深度净化进行提升。水电解制氢技术, 水电解制氢工艺简单, 氢气纯度高, 规模经济效应较弱, 一般适合于中小规模制氢, 但是由于电耗较高, 其制氢成本较高。

1.2 制氢工艺的选择

在大规模集中生产中, 工艺的选择必须综合考虑生产成本及原材料供应等因素。由于天然气及甲醇的供应受约束程度较高, 制氢成本随原材料价格增长不断升高, 因而煤制氢工艺和水电解制氢技术具有明显优势。中小规模制氢的工艺选择需要考虑工艺技术复杂性、自身技

术能力及区域能源价格等因素。随着分布式能源的发展, 在未来太阳能、风能及小水电得到广泛应用的情况下, 小规模制氢企业可以充分采用技术简单、投资小的水电解制氢工艺。多晶硅生产系统耗氢量较小, 规模不大, 但是对产品质量要求较高, 所以一般优选水电解制氢技术来生产高品质氢气。

2 氢气消耗点分析

2.1 三氯氢硅氢还原工序

高纯度氢和三氯硅烷在一定温度和压力条件下从气相沉积反应产生多晶硅, 在过程中主要发生三种反应: 三氯硅烷氢还原、三氯硅烷热分解和衰变。敌百虫热分解反应大于氢还原反应, 因此高纯还原过程中反应产生的氢量大于多晶硅生成反应消耗的氢量。但是, 还原炉启动前需要氢置换炉中的氮气体, 消耗一定量的氢; 减速器炉停机后部分低压氢气由于低压不能进入废气回收过程, 但一般采用真空处理或进入整个工厂过程的废气处理系统, 造成该部分氢气损失。

2.2 还原尾气干法回收工序

采用冷凝、加压冷凝、氯化氢吸收解吸、活性炭吸附净化等方法分离回收含氯、氯化氢和氯化氢的低尾气, 并在干燥回收过程中采用氯、氯化氢和高纯度氢等其他工艺。在此过程中, 氢气泄漏主要包括压缩机密封泄漏和活性炭再生过程中排放的少量氢气。

2.3 工序装置开停车损耗

由于制氢参与多晶硅生产中的大多数工艺设备, 工艺设备停机时, 必须将设备、管道等中的制氢排出或输入整个厂的废气处理系统; 工艺装置重启时, 需用氢气进行系统更换, 更换后的氢气通常用于真空处理或进入全过程废气处理系统。因此, 工艺装置的开、停可能造成大量氢气损失。

3 某多晶硅工厂生产系统氢气平衡分析

3.1 氢气来源分析

多晶硅系统的氢气来源主要由两部分构成, 一是多晶硅还原炉产生的氢气; 二是氢氧站水电解制得的氢气。还原炉产氢, 根据物料平衡计算, 每吨多晶硅的产氢量

约为 1263Nm^3 ，某多晶硅工厂月产多晶硅量为 530t ，则还原生产工序产氢量约为 $669390\text{Nm}^3/\text{月}$ 。这些氢气随还原尾气进入干法回收系统进行分离、回收、净化后，再进入还原系统作为原料气使用。水电解制氢，因为多晶硅生产对氢气品质要求高，需求量低，生产规模小，所以采用水电解制氢的生产工艺技术。水电解制氢装置的规模一般根据多晶硅生产系统物料平衡计算确定的外补氢气需求量来匹配，装置选型需要考虑系统的灵活性和先进性，确保产品质量高且生产能耗低。某多晶硅工厂水电解制氢产量为 $1154854\text{Nm}^3/\text{月}$ 。

3.2 氢气消耗量分析

氢化系统，活化干燥下硅粉充压耗氢活化干燥器、袋式过滤器等设备与管道的总体积约为 120m^3 ，下硅粉时，活化干燥器充压至 2.5MPa 左右。根据统计，当月硅粉消耗量为 667t ，需进行活化干燥 18 次，因此，活化干燥耗氢量为 $56160\text{Nm}^3/\text{月}$ 。氢化反应耗氢，由于当月硅粉消耗量为 667t ，根据氢化反应应用氢量的理论计算，需要消耗氢气 $1067200\text{Nm}^3/\text{月}$ 。二氯二氢硅进氢化系统的压料耗氢，当月氢化系统的二氯二氢硅的进料量为 250L/h ，根据氢化系统的运行情况，当月合计消耗的压料用氢量为 24180Nm^3 。氢化系统停车泄压耗氢，氢化系统在运行过程中出现非正常停车现象 9 次，泄压耗氢量约为 $22000\text{Nm}^3/\text{月}$ 。还原系统，单台还原炉启炉置换时间为 $40\sim 60\text{min}$ ，耗氢量为 150Nm^3 ，空烧耗氢量为 90Nm^3 （含视镜吹扫耗氢量 15Nm^3 ），停炉置放空耗氢量为 85Nm^3 ，因此单台还原炉启停炉总耗氢量为 325Nm^3 。当月开启还原炉共计 146 炉次，故还原系统总耗氢量为 47450Nm^3 。氯硅烷储罐保压用氢，氯硅烷储罐中的二氯二氢硅和三氯氢硅需要采用氢气进行保压。按罐区设置 4 个氯硅烷成品储罐考虑，耗氢量为 $11026\text{Nm}^3/\text{月}$ 。活性炭彻底再生放空排氢，活性炭吸附柱运行一定周期后需彻底再生，再生后气一般进行放空处理，一套活性炭柱每次放空的氢气量为 7200Nm^3 ，按每月彻底再生 3 次考虑，月耗氢量为 21600Nm^3 。深度净化系统排放废气，在高品质多晶硅产品生产中，氢气经过活性炭吸附柱净化后，一般进入深度净化系统进行再处理，从而达到高纯产品的生产需求。深度净化过程中有一个彻底放空排杂过程，排放氢气量为 $10200\text{Nm}^3/\text{月}$ 。

4 降低氢气消耗的优化措施

4.1 公用辅助系统的泄露优化

压缩机加注装置泄漏、安全阀泄漏等不可感知的泄漏造成的氢气损失约占总氢气消耗量的 28.49% （由于无法测量的泄漏导致差额平衡），改进压缩机维护和解决氢气泄漏是实现以下目的的主要途径当前运行的干式系统和氢系统的氢压缩机，如制造部门，有大约 38 个包装损耗点，非常注意泄漏放线管温度和氯气含量，及时

更换泄漏率较高的密封填料，可实现显著的氢节约。

4.2 氢气回收

压缩机填料密封泄漏、还原炉置换真空等操作设备调度停车损耗较大等部件均为混合气体，主要含有氢、一定量氮、少量氯和氯化氢。在大多数多晶硅企业中，混合气体通常进入全厂工艺废气处理系统，在该系统中氯和氯化氢被水或浸出，从而产生符合规定的氢和氮排放，造成大量氢流失。由于混合气体中氢含量高，可以分别处理回收氢，回收的氢返回多晶硅生产系统减少氢流失。

4.3 加强压缩机的维护

氢压缩机，特别是活塞压缩机，难免会少量的氢气从灌装密封泄漏，而部分泄漏的氢气难以具体量化，需要多晶硅企业经营者加强对压缩机的维护，注意压缩机泄漏室排气管温度和氯氯烷含量，及时更换泄漏的大型密封填料，同时建议使用耐磨活塞棒，从而减少这部分氢从源头的损失。

5 结束语

氢气是多晶硅生产中的主要原材料之一，其纯度直接影响多晶硅的产品质量，因此氢气质量以及氢气在多晶硅生产系统中的进出平衡是多晶硅生产过程中重点关注的环节。通过结合某多晶硅工厂的生产统计数据，详细分析多晶硅生产过程中的氢气来源和消耗情况。氢气来源主要包括还原炉产氢和水电解制氢两部分，而消耗氢气的系统则包括氢化系统、还原系统、精馏提纯系统、干法回收系统、公用辅助系统。其中，氢化反应、公用辅助系统的耗氢量占氢气消耗量的 85% 以上。根据氢气消耗分析，就多晶硅生产企业如何降低氢气消耗，从氢化系统停车泄压、还原系统启停炉、公用辅助系统泄露等方面给出了优化建议，为类似的多晶硅生产企业提供参考。随着多晶硅生产规模的大型化、管理的精细化以及工艺技术的越来越先进，多晶硅的氢气消耗将会越来越低，生产成本也会得到有效降低。

参考文献：

- [1] 常彬杰. 低温甲醇洗技术在神华煤制氢装置中的应用[J]. 神华科技, 2019, 7(3): 80-83.
- [2] 李永恒, 陈洁, 刘城市, 等. 氢气制备技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(10): 22-27.
- [3] 王东. 多晶硅生产过程中氢气综合回收利用研究[J]. 中国化工贸易, 2019(34): 127, 129.
- [4] 梁骏吾. 电子级多晶硅的生产工艺[J]. 中国工程科学, 2018, 2(12): 34-39.
- [5] 梁俊吾. 电子级多晶硅的生产工艺[J]. 中国科学工程, 2019, 2(12): 36-38.
- [6] 杨永亮, 张志刚, 严大洲等. 多晶硅生产废气处理工艺[J]. 世界有色金属, 2018, 4: 32-33.