

多晶硅生产中的氢气平衡分析及优化

石何武 张升学 杨永亮 严大洲

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 从氢气的制备技术出发,分析甲醇制氢、煤制氢、天然气制氢、水电解制氢等氢气制备技术的优缺点及多晶硅生产工艺中的氢气消耗工序,并根据某多晶硅工厂实际生产数据,分析多晶硅生产过程中的氢气产出和消耗情况,最后针对氢化系统停车泄压、还原系统启停炉、公用辅助系统泄露等氢气消耗较大的环节提出优化建议,从而有效降低多晶硅生产成本。

[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

[中图分类号] TQ127.2; TQ116.2⁺1 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2021)01-0023-04

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.01.004

Hydrogen Balance Analysis and Optimization in Polysilicon Production

SHI He-wu, ZHANG Sheng-xue, YANG Yong-liang, YAN Da-zhou

Abstract: Starting from the preparation technology of hydrogen, the advantages and disadvantages of hydrogen preparation technologies such as methanol to hydrogen, coal to hydrogen, natural gas to hydrogen, and water electrolysis to hydrogen were analyzed, and the process of hydrogen consumption in polysilicon production process was analyzed. According to the actual data of existing plants, the hydrogen production and consumption in the process of polysilicon production were analyzed. The optimization suggestions were put forward for hydrogen system from the aspects of the shutdown pressure relief of hydrogenation system, the start and stop of reduction furnace and the public auxiliary system leakage, so as to effectively reduce the production cost of polysilicon.

Key words: polysilicon; hydrogen production; hydrogen consumption; hydrogen production by water electrolysis; hydrogenation system; balance

0 前言

氢气是一种无色、无嗅、无毒、易燃易爆的气体,和氟气、氯气、氧气、一氧化碳以及空气混合均有爆炸的危险。氢气与氟气的混合物在低温和黑暗环境中就能发生自发性爆炸;比例 1:1 的氢气与氯气混合物在光照下也可发生爆炸。由于氢气无色无味,且燃烧时火焰是透明的,其存在不易被感官发现的风险。在许多情况下,向氢气中加入乙硫醇,以便感

官察觉和赋予火焰以颜色。氢气虽然无毒,在生理上对人体是惰性的,但若空气中氢含量增加,可引起缺氧性窒息。

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^[1]。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。

[收稿日期] 2020-09-28

[作者简介] 石何武(1982—),男,安徽安庆人,硕士,高级工程师,主要从事多晶硅及稀有金属材料的设计、研究、应用开发工作。

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^[2]。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。

1.1.1 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。

1.1.2 煤制氢技术

煤制氢技术的优点是技术日臻成熟,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。

1.1.3 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。

1.1.4 水电解制氢技术

水电解制氢工艺简单,氢气纯度高,规模经济效益较弱,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^[3]。

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 氢气的消耗分析

目前多晶硅生产工艺技术主要有改良西门子工艺技术、硅烷法生产工艺技术、冶金法生产技术等,

其中改良西门子工艺技术所产多晶硅量占多晶硅总产能的90%以上^[4],因此本文主要分析改良西门子工艺技术中的氢气消耗情况。目前在各大多晶硅生产企业中,氢气消耗主要发生在如下几个工序:

1) 氢化系统。该系统的氢气消耗包括活化干燥下硅粉充压用氢、氢化反应器内氢化反应用氢、二氯二氢硅进氢化系统的压料耗氢、氢化系统停车泄压用氢。

2) 还原系统。该系统的氢气消耗包括还原炉启炉时的置换用氢、还原炉视镜冷却吹扫用氢、还原炉停炉时空排氢。

3) 精馏提纯系统。该系统的氢气消耗包括分离塔进料和产品压料的用氢、氯硅烷储罐的保压用氢、低沸点氯硅烷的输送用氢。

4) 干法回收系统。该系统的氢气消耗包括活性炭彻底再生放空排氢、深度净化系统中的废气排放。

5) 公用辅助系统。该系统的氢气消耗包括压缩机填料密封氢泄漏、安全阀内漏释放氢等。

3 某多晶硅工厂生产系统氢气平衡分析

以某多晶硅工厂的实际生产数据为例,对多晶硅生产系统的氢气产出和氢气消耗进行分析,然后根据多晶硅生产过程中的氢气系统平衡,优化氢气消耗环节,减少氢气的补充量,实现多晶硅物耗降低目标。

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。

3.1.1 还原炉产氢

根据物料平衡计算,每吨多晶硅的产氢量约为 $1\ 263\ \text{Nm}^3$,某多晶硅工厂月产多晶硅量为530 t,则还原生产工序产氢量约为 $669\ 390\ \text{Nm}^3/\text{月}$ 。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。

3.1.2 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 $1\ 154\ 854\ \text{Nm}^3/\text{月}$ 。

3.2 氢气消耗量分析

3.2.1 氢化系统

3.2.1.1 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 120 m³, 下硅粉时, 活化干燥器充压至 2.5 MPa 左右。根据统计, 当月硅粉消耗量为 667 t, 需进行活化干燥 18 次, 因此, 活化干燥耗氢量为 56 160 Nm³/月。

3.2.1.2 氢化反应耗氢

由于当月硅粉消耗量为 667 t, 根据氢化反应用氢量的理论计算, 需要消耗氢气 1 067 200 Nm³/月。

3.2.1.3 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 250 L/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 24 180 Nm³。

3.2.1.4 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 22 000 Nm³/月。

3.2.2 还原系统

单台还原炉启炉置换时间为 40 ~ 60 min, 耗氢量为 150 Nm³, 空烧耗氢量为 90 Nm³ (含视镜吹扫耗氢量 15 Nm³), 停炉置换放空耗氢量为 85 Nm³, 因此单台还原炉启停炉总耗氢量为 325 Nm³。当月开启还原炉共计 146 炉次, 故还原系统总耗氢量为 47 450 Nm³。

3.2.3 精馏提纯系统

3.2.3.1 分离塔进料、产品压料用氢

分离塔进料采用 0.9 MPa 氢气压料, 产品采用

0.45 MPa 氢气压料, 耗氢量为 60 Nm³/h, 则当月压料耗氢量为 44 640 Nm³。

3.2.3.2 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 11 026 Nm³/月。

3.2.4 干法回收系统

3.2.4.1 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 7 200 Nm³, 按每月彻底再生 3 次考虑, 月耗氢量为 21 600 Nm³。

3.2.4.2 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 10 200 Nm³/月。

3.2.5 公用辅助系统

公用辅助系统的氢气消耗主要由压缩机填料密封氢气的泄漏、安全阀内漏以及其他用氢系统的未知泄露产生。压缩机填料密封氢气的泄漏量以及安全阀等内漏造成的系统泄漏不确定, 而且也无法准确计量。因此, 这部分氢气消耗是影响多晶硅生产系统氢气平衡的难点问题, 也决定了系统的氢气循环利用效率。

3.3 氢气平衡分析

根据前面的分析, 氢气的来源与消耗数据见表 1。

表 1 某多晶硅工厂单月氢气平衡分析

分析项目	参数	数值/Nm ³	比例/%
氢气来源	氢氧站产氢量	1 154 854	63.31
	还原炉产氢量	669 390	36.69
	合计产氢量	1 824 244	100.00
氢气消耗	活化干燥下硅粉充压	56 160	3.08
	氢化反应	1 067 200	58.50
	二氯二氢硅氢化压料	24 180	1.33
	氢化系统停车泄压	22 000	1.21
	还原系统启停炉置换	47 450	2.60
	分离塔进料、产品压料	44 640	2.45
	氯硅烷储罐保压	11 026	0.60
	活性炭彻底再生放空	21 600	1.18
	深度净化废气排放	10 200	0.56
	压缩机填料泄漏、安全阀内漏(根据氢气平衡反算)	519 788	28.49
	合计耗氢量	1 824 244	100.00

由表 1 可以看出,该生产系统的氢气消耗量比较大,折合每吨多晶硅消耗氢气量约为 $2\ 179\ \text{Nm}^3$,远高于行业平均水平。从各个环节的氢气消耗的统计数据可以看出,氢气消耗主要在氢化反应工序,其次是公用辅助系统的不确定泄露。

综上所述,多晶硅生产系统氢气消耗过大,亟需寻求优化措施,降低氢气消耗,从而降低生产成本。

4 降低氢气消耗的优化措施

根据上述耗氢点及耗氢量的分析,可从以下几个方面对氢气的消耗进行优化:

4.1 氢化系统停车卸压耗氢优化

据统计,当月氢化系统停车卸压 9 次,虽然停车卸压排放的氢气回收后用于氢化系统的置换,但实际回收的氢气无法全部利用,因此减少氢化系统的泄露可以在一定程度上减少氢气浪费。预计通过采取氨水检漏、巡检加强等措施,氢化系统可减少 50% 的泄漏量,可以回收氢气总量为 $11\ 000\ \text{Nm}^3/\text{月}$ 。

4.2 还原启停炉氢气损耗优化

4.2.1 还原炉启炉真空泵的使用

目前单台还原炉启炉前氢气置换耗氢量为 $150\ \text{Nm}^3$,若采用抽真空置换的工艺流程,可节省 $90\ \text{Nm}^3$ 氢气。抽真空置换工艺虽然会增加投资,操作流程复杂,但是效率高,物料消耗低。按照每月启炉 200 台考虑,采用抽真空置换工艺一个月可以节省氢气 $18\ 000\ \text{Nm}^3$ 。

4.2.2 停炉氢气进泄压氢管线回收

单台还原炉停炉放空氢气量约为 $85\ \text{Nm}^3$,目前生产过程中此部分氢气直接进入尾气系统,如果将这部分氢气送入干法系统再生后气管道,则可进行回收。因此通过精细化管理,尽可能减少氢气对空排放,按照每月停炉 200 台考虑,则可以节省氢气 $17\ 000\ \text{Nm}^3/\text{月}$ 。

4.3 公用辅助系统的泄露优化

压缩机填料泄露、安全阀内漏及其他未察觉的泄露造成的氢气损耗约占全部氢气消耗的 28.49%

(将平衡中的差值都记为无法计量的泄露的结果),加强压缩机维护、排查氢气漏点是解决公用辅助系统氢气消耗大的主要途径。目前运行的干法系统、氢化系统的氢气压缩机约有 38 个填料泄露点,如生产部门密切注意泄露仓尾气管的温度和氯硅烷含量,及时更换泄漏量大的密封填料,则节省的氢气量非常可观。

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, 2009, 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, 2015(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, 2000, 2(12): 34-39.