

# 多晶硅

## 多晶硅生产冷却循环水系统及水质控制技术

段超<sup>1</sup>, 王会林<sup>1</sup>, 裴蕾<sup>1</sup>, 孙强<sup>1,2</sup>, 张晓伟<sup>1</sup>, 张征<sup>1</sup>, 杨栋<sup>1</sup>

(1. 洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 417023; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

**[摘要]** 多晶硅生产过程的冷却循环水系统主要用来为物料降温,一般分为开式循环水系统和闭式循环水系统。开式循环水系统主要工艺部件是开放式的,补水来源一般为工业软化水,循环水在运行过程中会发生CO<sub>2</sub>含量降低、碱度增加、pH值升高、浊度增加等情况,需要对冷却水的指标进行监测和控制,并选择适合的水处理药剂进行投加。闭式循环水系统为密闭系统,循环用水要求较严,相较于开式循环水系统,组成部件更加复杂,但水质控制较为容易。目前较新的水质控制技术包括无磷配方除垢剂、电子除垢仪和新型防垢防腐蚀合金材料,这些新技术的使用可以减少后期成本投入,并且能减少甚至消除冷却塔及设备的清洗频次,在新厂建设及技改项目中,应尽量选用。

**[关键词]** 多晶硅生产; 冷却循环水系统; 水质控制; 无磷配方除垢剂; 电子除垢仪; 新型防垢防腐蚀合金材料

**[中图分类号]** TF89; TN304.1<sup>+</sup>2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2021)01-0045-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.010

多晶硅生产工艺目前主流工艺为改良西门子法,随着技术的不断优化升级,其工艺环节的优化节能,也变得更为复杂。多晶硅生产过程主要包括原料三氯氢硅的制备与提纯、三氯氢硅氢还原以及还原尾气的干法回收等。在整个生产过程中,主要的提纯系统及还原尾气系统需要利用冷却循环水系统对物料进行降温,以满足生产要求的参数指标。多晶硅生产过程的配套循环水系统一般分为开式循环水系统和闭式循环水系统,其主要的工艺流程及水质控制措施存在一定的差异。

### 1 开式循环水系统

#### 1.1 工艺流程

开式循环水系统主要用在原料转化以及提纯、还原尾气冷却以及高温泵的冷却等对水质要求不高的生产工序,补水来源一般为工业软化水,也可直接

使用河水、电厂中水等。多晶硅配套的开式循环水系统与其他工业行业的原理基本一致,其主要工艺部件包括循环水池、循环水泵、管路、用水设备、冷却塔及旁滤系统等,其设备连接件图见图1。

用离心清水泵抽取循环水池中的循环水,增压后送入全厂地下循环水主管网,至原料、提纯、还原等车间,各车间的回水至厂区地下回水管网后直接送入位于循环水池上部的冷却塔进行冷却,冷却塔一般为机械能风机,如回水压力满足配置水能风机工艺条件的,应尽可能配置水能风机,以节约能耗;冷却塔采用填料式冷却塔,使回水经喷头至冷却塔内依托填料均匀分布,增大与空气的换热面积,以达到较好的冷却效果。整个循环水系统必须配置旁滤系统,对循环水循环过程进入系统内的灰尘等固体杂质进行过滤,保证循环水浊度达标。另外循环水系统回水总管应配置pH在线监测装置,以便在工艺换热器发生氯硅烷泄漏进入循环水系统时,能及时发现并采取相关措施,如条件允许可在各主要车间回水管道设pH监测,以便泄漏时更加精确判断泄漏车间。

**[作者简介]** 段超(1991—),男,河南新乡人,硕士,助理工程师,从事多晶硅公用辅助系统技术管理工作。Email: 1304348739@qq.com。

**[收稿日期]** 2020-07-12

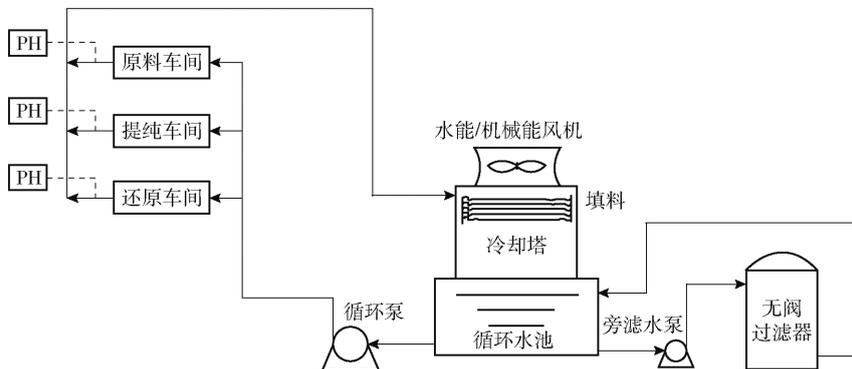


图1 开式循环水系统设备连接简图

## 1.2 水质的控制

循环冷却水在运行过程中,补充水不断进入冷却水系统,补充水的一部分水蒸发进入大气,另一部分则留在冷却水中被浓缩,并发生一系列的变化,如  $\text{CO}_2$  含量降低、碱度增加、pH 值升高、浊度增加、溶解氧浓度增大、物料泄露物进入、微生物滋生等。实践表明,用水设备的腐蚀、结垢和微生物生长与冷却水的水质有着密切的关系,同时循环冷却水系统在正常运行时使用的水质稳定剂是否能发挥其最佳作用与冷却水的水质也有着十分密切的关系。因此,在日常运行中需要对循环冷却水进行监测和控制,其控制指标见表 1<sup>[1]</sup>。

表1 水质控制指标及分析频率

分析项目	控制指标	分析频率/次·班 <sup>-1</sup>
pH 值	7.5 ~ 9.5	2
$\text{Cl}^-$ 浓度	$\leq 700 \text{ mg/L}$	2
$\text{Ca}^{2+}$ 浓度	$\leq 80 \text{ mg/L}$	2
总碱度	$\leq 25 \text{ mmol/L}$	2
正磷含量	$\leq 10 \text{ mg/L}$	2
有机磷含量	5 ~ 8 mg/L	2
浊度	$\leq 20 \text{ NTU}$	2

在日常水质控制过程中为了缓解管路及用水设备的结垢和腐蚀,以及系统中藻类的滋生,需要对循环水日常运行水质进行跟踪,进行全面分析,并选择适合的水处理药剂进行投加,传统水处理行业需要投加缓蚀阻垢剂和杀菌灭藻剂<sup>[2-3]</sup>。目前磷系配方缓蚀阻垢剂被广泛使用,磷系药剂投加后,待循环水排污时会对外部水体造成一定的污染,目前我国大部分被污染水体均存在富氧化的问题,因此在循环水选择药剂时要将成本与环保综合考虑。

## 2 闭式循环水系统

### 2.1 工艺流程

多晶硅配套闭式循环水系统就是冷却水在一个密闭的系统中循环运行,其吸收的工艺热量通过一密闭式的冷却塔将热量释放至大气中,内部循环水基本不与空气接触、不受阳光照射、密闭循环时补充水量极少,常采用除盐水或者电阻率为 5 的纯水作为内部循环介质。在多晶硅生产过程中闭式循环水的冷却工艺对象主要为还原炉的电极等高温部件,还原炉电极是重要的导电部件,从炉底盘进入炉内,其电极四周靠四氟套进行绝缘及密封,因此电极的有效冷却是还原炉正常运行的保障。还原炉正常运行时炉内温度最高达到  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  以上,与开式循环水系统相比,闭式循环水系统组成更加复杂,除了保证正常运行时的冷却效果外,还要考虑循环水系统突然断流(如水泵跳停等),还原炉急停后电极部件的应急冷却降温等。闭式循环水冷却系统主要部件包括:循环水泵、闭式冷却塔、高位安保水箱、用水设备、应急低位水箱、应急补水泵、应急连锁自动开关、自动补水线,其设备连接简图见图 2。

系统在正常运行时的工艺路线为循环水泵出口→闭式冷却塔→高位安保水箱→用水设备→循环水泵进口。设在高处的系统高位水箱保持高液位运行(补水线设定与高液位连锁,根据水损失量自动补水);低位水箱保持低液位运行,在循环水泵的进口(回水总管)处设置不少于两个应急放水阀,接至低位水箱,其大小取决于高位水箱的容积及设备所需的应急延时时间,应急放水阀在正常运行时要与水泵的运行状态、回水的压力进行连锁。当闭式循环泵出现故障跳停,系统断流时,设定的水泵状态或回

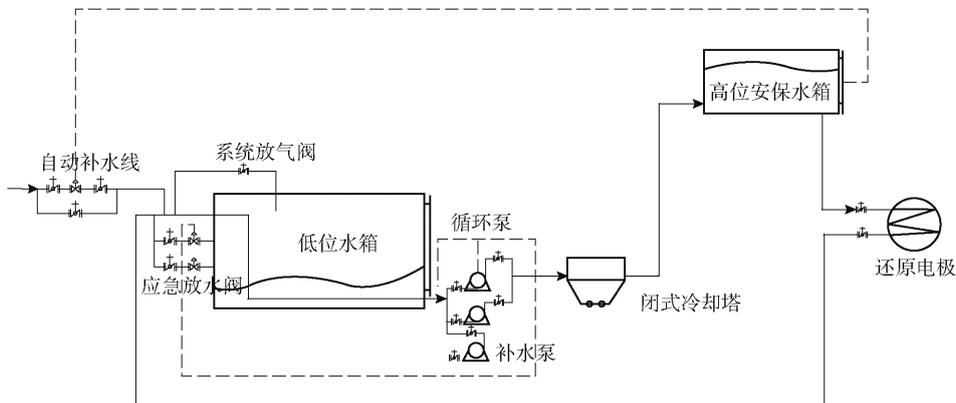


图2 闭式循环水系统工艺流程图

水压力升高,连锁被触发,连锁两应急开关阀自动打开对空,高位安保水箱所存的大量水会在重力的作用下经用水设备自流进入低位水箱,可保证在水泵跳停的状况下用水设备内还有循环水流动,带走高温设备热量,从而达到降温目的。在此期间,供水车间有足够时间开启备用泵,向高位水箱继续进水,备用泵开启后,将应急开关阀关闭;如果无备用泵或备用泵无法开启,此时在应急开关阀打开后将高温设备停止运行,靠重力自流的水,足以将设备高温余热带走,保证设备安全停运。待系统恢复运行后,单独设置的补水泵将应急状态时流入低位水箱的水,重新打入闭式循环泵的进口。

## 2.2 水质控制

该闭式循环水系统内部循环介质以及补水的电阻率至少达到5,为EDI制水系统产水。因其整个系统为密闭系统,因此相对于开式系统来讲其水质控制较为容易,其日常监控指标为:pH值7~9,电导率 $\leq 8 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,硬度(以碳酸钙计) $\leq 2 \text{ mg}/\text{L}$ 。闭式循环水系统虽然为闭式系统,但随着水在系统中不断的循环,水质也会逐渐地变差,因此需要定期对水样进行检测,一般每周不少于2次,如发现水质超过控制指标,应及时进行置换。特别是有新系统或新管道投运时,要对水质进行特别关注。此外,为提高冷却效率,通常使用喷淋泵将闭式冷却塔底部软水加压,通过布水器均布,再采用冷却塔顶部风机加速蒸发,因为喷淋水中钙镁离子易浓缩,易在布水器及冷却器盘管上结垢,因此需要定期清理,保证传热效果。

## 3 水质控制新技术

### 3.1 无磷配方除垢剂

随着水处理药剂行业的不断发展,近些年无磷

药剂的配方也得到了一定的发展,出现了一些新的产品。虽然无磷配方较有磷配方使用成本较高,但从长远及环保角度考虑,应优先使用无磷配方。另外,为保证药剂投加量的准确性及连续性,还有作业人员的安全,水质处理药剂的投加应当尽可能的使用自动投加设备投加,尽量避免人工粗放投加。

### 3.2 电子除垢仪

在喷淋泵出水管道上安装电子除垢仪,通过线圈电流产生感应式的交替磁场,使水中的钙镁离子处于高速运动状态,难以沉积在管壁上从而有效阻止水垢形成<sup>[4]</sup>。此外,在高频电磁能量的作用下,水的状态发生改变,由饱和态变成高溶解状态,已有的水垢还可以溶于该状态的水中从而达到除去老垢的目的。

### 3.3 新型防垢防腐蚀合金材料

新型防垢防腐蚀合金材料通过不同组分的适当配比,使金属材料具备特殊的防腐防垢性能。当循环水流经过该合金制备的设备时,该合金作为电化学催化体,使水溶液发生电化学催化作用,从而改变水的静电位,水分子被极化而处于能量较低的稳定状态<sup>[5]</sup>。水中的结垢物质 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{MgCO}_3$ 等高硬度物质,在极化水中具有更大的溶解度,因此以颗粒物质存在于水中。极化水环境改变了钙镁离子的水解度和半径,使碳酸钙倾向于在水中成膜而不是形成坚固稳定的水垢,粘附于器壁的固相颗粒膜可随水排出,防止结垢;此外,老水垢浸泡在这种极化水中,可以逐渐溶解从而达到除垢的效果。

## 4 结语

本文介绍了多晶硅企业配套循环水冷却系统及

其水质控制工艺,并对几种水质控制的新措施进行了介绍,这些新措施具有符合国家环保需求、降低防腐除垢药剂费用、减少排污水量、减少甚至消除冷却塔及设备清洗频次的优点。因此,采用水质控制新技术,虽一次投入较大,但可以较快回收前期投入,基本为一次性投入;传统的药剂处理工艺,需要定期购置药剂,并进行日常存放管理、投加,在使用过程中还会对操作人员的身体健康以及外部环境造成一定的影响。新型电子、新材料等处理工艺应该是未来循环水场水质控制技术的发展方向,因此,在新厂建设及技改项目中,为达到更好的经济效益及环保

效益,应尽量选用新技术。

[参考文献]

- [1] 中国工程建设标准化协会化工分会. 工业循环冷却水处理设计规范: GB 50050—2017[S]. 北京: 中国计划出版社, 2017.
- [2] 王新, 许玉玲, 祁伟. 循环水水质的控制与优化[J]. 聚氯乙烯, 2019, 47(4): 16—18.
- [3] 林慧芳, 郭亚丽, 彭卫, 等. 工业循环水水质管理的优化[J]. 全面腐蚀控制, 2010, 24(11): 26—30.
- [4] 章立新, 李鑫, 高明, 等. 高频与感应式电子除垢仪除垢特性对比[J]. 制冷学报, 2018, 39(1): 111—117.
- [5] 何立新. 一种防蜡防垢防腐蚀合金材料: CN102094135A[P]. 2011-02-22.

### Cooling circulating water system for polysilicon production and the water quality control technologies

DUAN Chao, WANG Hui-lin, PEI Lei, SUN Qiang, ZHANG Xiao-wei, ZHANG Zheng, YANG Dong

**Abstract:** The cooling circulating water system in the polysilicon production process is mainly used to cool the material, and is generally divided into an open circulating water system and a closed circulating water system. The main process components of the open circulating water system are open, and the source of supplementary water is generally industrial softened water. During the operation of circulating water, CO<sub>2</sub> content reduction, alkalinity increase, pH value increase, and turbidity increase will occur. It is necessary to monitor and control the indicators of cooling water and select suitable water treatment chemicals for dosing. The closed circulating water system is a closed system, and the requirements for circulating water are stricter. Compared with the open circulating water system, the components are more complicated, but the water quality control is easier. At present, the newer water quality control technologies include phosphorus-free descaling agent, electronic descaler and new anti-scale and anti-corrosion alloy materials. These new technologies can reduce subsequent cost input, and can reduce or even eliminate the cleaning of cooling towers and equipment. In new plant construction and technological transformation projects, the new technologies should be selected as far as possible.

**Key words:** polysilicon production process; cooling circulating water system; water quality controlling; phosphorus-free descaling agent; electrical descaler; new anti-scale and anti-corrosion alloy materials

(上接第 36 页)

results are as follows. Using the hydrochloric acid-sulfuric acid mixed acid leaching process, the leaching rate of indium can reach 75.87%, and the indium content of the leaching residue can be reduced to 0.32%; using the pressure acid leaching process, the leaching rate of indium can reach 82.54%, and the indium content of the leaching residue can be reduced to 0.21%; using sulfuric acid roasting-low acid leaching process, the leaching rate of indium can reach 93.28%, and the indium content of the leaching residue can be reduced to 0.09%. Though comparison of these three indium leaching processes, the “sulfating roasting-low acid leaching” process is more suitable for extracting indium from this complex indium-containing material.

**Key words:** complex high-indium material; indium leaching rate; hydrochloric acid-sulfuric acid mixed leaching process; pressurized acid leaching process; sulfating roasting-low acid leaching process