

多晶硅生产中渣浆处理工艺改造

李 英 (亚洲硅业(青海)股份有限公司, 青海 西宁 810007)

摘要: 多晶硅制造过程中产生的污泥含有更多氯有机硅, 如果处理不当, 会严重危害环境。残留物主要来自主要系统为氯化硅、氰化硅、三氯氯化硅、高氯和金属氯的氢设备, 其中废物占 20%, 氯仿占 79.5%, 其余占 0.5%。在大多数情况下, 各国的污泥废料处理都采用干燥、烹饪的方法, 较厚的滤芯采用单一、易于使用、处理效率低下、压降高和生产成本高的方法。因此, 多层硅生产中砂浆形成方法的研究是行业关注的主要问题, 也是保证硅结晶度正确生产和维护环境的重要方法。本文主要分析多晶硅生产中渣浆处理工艺改造。

关键词: 工艺改造; 渣浆处理; 多晶硅

Abstract: The sludge produced in the process of polysilicon manufacturing contains more chlorosiloxane. If it is not handled properly, it will seriously harm the environment. The residue mainly comes from the hydrogen equipment with main systems of silicon chloride, silicon cyanide, silicon trichloride, high chlorine and metal chlorine, of which 20% is waste, 79.5% is chloroform, and 0.5% is the rest. In most cases, the methods of drying and cooking are used in the treatment of sludge waste in various countries. The thicker filter element is single, easy to use, low treatment efficiency, high pressure drop and high production cost. Therefore, the research of mortar forming method in multi-layer silicon production is the main concern of the industry, and it is also an important method to ensure the correct production of silicon crystallinity and maintain the environment. This paper mainly analyzes the transformation of slag slurry treatment process in polysilicon production.

Key words: technological transformation; Slag slurry treatment; polysilicon

受政策和市场需求的影响, 我国太阳能产业发展迅速。多晶硅作为太阳能产业发展的重要工业原料, 市场需求逐渐增加。多晶硅的生产会产生很多剧毒物质, 二氧化硅浆料的处理不符合环境标准, 会引起很大的环境污染。随着市场对多晶硅产品需求的增加, 很多资金被投入到多晶硅生产领域。但是, 受技术、经验和生产标准的影响, 多晶硅渣的处理还没有达到环境标准, 这极大地阻碍了我国太阳能产业的发展。近年来, 由于科研机构和生产企业的努力, 在我国多晶硅生产过程中取得了重大的突破和技术进步, 但由于成本较高, 许多技术和方法难以实现工业应用。如何进一步推动硅渣处理技术和工艺的发展, 将新的思想、方法和工艺转化为生产力, 成为多晶硅生产企业面临的紧迫问题。

1 多晶硅生产渣浆处理现状

1.1 多晶硅渣浆的产生原理

目前, 国内制造商普遍选择先进的西门子法生产多晶硅。多晶硅是在还原生产多晶硅、氯化氢、氢气的情况下得到的, 用冷水加氢装置完全回收, 在流化床反应器中加入硅粉, 在高温高压下生产多晶硅所需的原三氯硅烷和金属氯化物等, 进行清洗、冷凝、99% 以上的企业渣浆处理充分水解, 利用碱和加水进行: ①水解后产生大量废水, 无形中增加了废水处理装置的负荷, 增加了企业的污水处理成本, 在缺水严重的地区原水成本也上升, 整个公司的生产成本需要用泵输送到下一个机组进行处理, 由于污水中的碱和固体成分不稳定, 对泵性能指标要求很高; ②淤泥中含有 5% 的氯硅烷, 系统中

没有完全回收利用, 造成材料浪费; ③废水送到下一个机组后, 需要进行加压过滤, 得到干燥渣, 板框过滤器的维护频率高, 出渣效率差。因此, 为了解决上述问题, 有必要开发新的工艺流程和装置。

1.2 多晶硅渣浆的处理方法

多晶硅浆料处理的目的是分离硅粉、渣中的氯硅烷, 精制回收分离出的氯硅烷, 降低系统氯硅烷的材料损失。从氯硅烷液中分离出的硅粉中仍然有少量的氯硅烷, 通常称为滤饼, 在不能满足排放标准的今天, 滤饼处理采用水解碱洗法, 主要用碱水溶液去除滤饼中所含的氯硅烷和水解得到的氯化氢气体, 不能更有效地从淤泥中回收氯硅烷, 不仅造成材料损失, 而且酸碱中和反应是放热反应, 产生大量废水, 增加了末端污水处理厂的生产负荷, 最终增加了多晶硅的生产成本。所用碱液一般有氢氧化钙和氧化钠两种, 其溶液为强碱, 腐蚀性强, 需要选择材料好的设备和管道以满足工艺要求, 大大增加了整个装置的施工成本。氢氧化钙溶液为弱碱, 腐蚀性低, 设备选型广, 相对成本低。将料浆和氧化钙的溶液中和水解后, 形成硅酸钙、氯化钙和硅粉, 不参与料浆中的反应, 通过搅拌作用形成均匀混合的悬浮溶液, 得到的混合溶液一般称为污水, 污水由污水输送泵送至装置下游处理, 经过絮凝、沉降、压滤后, 将污水中的悬浮物质分离, 得到排放合格的固废。

2 多晶硅生产过程中硅浆渣的处理难点

2.1 氯硅烷处理难度较大

硅渣中氯硅烷的比例少, 但该物质与水、空气发生

强烈的放热反应，形成酸雾、氢气、悬浮固体，因此难以处理。在氯硅烷处理中，首先解决了工艺安全操作的问题，但如果在处理工艺中氯硅烷剧烈反应，不仅会对操作人员的安全造成威胁，而且剧烈反应产生的悬浮固体也会影响硅渣处理工艺的效果。在不影响氯硅烷结构稳定性的情况下实现氯硅烷的分离和处理，显然是硅渣处理技术的重点和难点。

2.2 国内多晶硅生产过程中硅浆渣处理工艺比较落后

我国多晶硅生产起步晚，二氧化硅浆料工艺处理落后。目前，硅渣的处理技术大多是基于有机硅生产后的处理技术发展起来的，可以满足部分硅渣的处理要求，但从环境保护的角度看其处理效果难以实现。由于硅渣处理技术相对落后，影响了我国多晶硅产业的发展，制约了国内太阳能产业的健康发展。

2.3 原工艺处理损耗高

干燥器蒸发提取浓缩淤泥效果不好，氯硅烷流失依然严重。由于干燥机在干燥中受搅拌机的搅拌速度影响，无法使淤渣在干燥中与设备壁充分进行热交换，因此氯硅烷的蒸发量有限，在淤渣的蒸发浓缩中淤渣的固体成分越来越多，依然有极小部分氯硅烷一起混入干燥机排出的淤渣中，干燥机的换热效果降低，氯硅烷的损失也变高，对干燥机的淤渣处理能力产生较大影响，随着多晶硅产量的提高，系统产生的渣浆的数量也变得干燥，这不仅进一步增加了氯硅烷的损失，还提高了矿渣浆的处理成本。

3 工艺改造及其效果

3.1 对渣浆过滤阶段进行改造

矿渣浆中硅粉粒径分布范围广，不能用一次过滤器有效过滤时，采用第三种材料的概念，且已应用于其他行业，处理效果较好，最初应用于碱矿、煤和煤泥脱水行业，然后应用于多晶硅行业采用加压过滤机进行固液分离，在保持干燥机的基础上，利用干燥机上游工序加入旋转添加剂过滤装置和溢流罐，控制添加剂过滤装置的液位。浆液以稳定的流量流入溢流容器，从罐底泵送到添加剂过滤装置。硅粉吸附在辅助层表面，氯硅烷液通过添加剂粒子之间的间隙流向洗涤液罐被回收，回收率为96%。随着辅助层表面硅粉逐渐增加，需要将硅粉从辅助层表面刮落至滤饼收集器中通过该预物理过滤，然后采用加热干燥技术实现氯硅烷的最大化利用，进而降低渣浆过滤过程中氯硅烷的损失。

3.2 对滤渣水解的处理

从水的使用条件和废水处理能力方面考虑。为了降低设计、操作、维护成本，确保安全和环境保护，提出了干式法处理淤泥的概念。淤泥捕集器的淤泥在氮气的作用下，将淤泥按压在干燥器上，使淤泥中98.5%以上的氯硅烷完全蒸发，蒸发产生的氯硅烷气体再次冷却，氯硅烷冷凝液用过滤装置进行再过滤和回收，干燥器中

的干饼反复进行上述石灰粉的消泡操作，最后添加石灰粉后，反应温度发生变化，最终将固体废物从混合器底部排出，这是滤渣干法处理的全部工艺。

3.3 精馏法

精馏方法是夜间连续处理氯硅烷残渣的有效方法，可以回收和再利用氯硅烷。精馏残渣回收装置主要包括过滤器、一次馏出物、六氯二硅烷脱丙烷装置、六氯二硅烷脱丙烷装置、四氯硅烷脱丙烷装置、四氯硅烷脱丙烷装置。

主要工艺流程为：用残渣向过滤器中注入氯硅烷残渣，去除固体杂质，防止固体杂质影响后续分离；滤液然后进入开始馏分，与四氯化硅成分物流，依次进入四氯化硅脱丙烷塔、脱丙烷塔，与六氯丁二烯成分物流支撑，依次进入六氯丁二烯脱丙烷塔、脱丙烷塔；在六氯氢硅氧烷除氧塔底制备高沸硅油粗品，在含四氯硅烷的除氧塔底制备以有机氯硅烷为主的液体废弃物，输送到浸出中，提取四氯硅烷除氧塔顶的以三氯硅烷为主的轻质成分，然后氯化氢硅产品从氯化氢硅解吸塔顶部获得，氯化氢硅产品从氯化氢硅解吸塔顶部获得。

4 硅浆渣处理发展方向

其结果是无害的，部分资源创造了有机硅的加工方向。资源最大化可以通过一种单独的方法来实现，这种方法最终是一个有待发展的问题。第一，必须彻底处置氯仿，以消除有机硅的安全问题。盐酸是现有最有效、最成熟的方法。热液使氯仿对清洁硅和盐形成的废水的充分反应。第二，硅中的其他干扰必须妥善处理。由于生产多种晶体的实际经验，硅和碱液残留反应剧烈，引起爆炸。主要原因是硅及其化学物质和碱液在其他热反应中对爆炸性气体氢化物的发展作出强烈反应。出于这个原因，不可能用碱液自由处置有机硅，以免发生安全隐患。基于工艺经验，完全水溶性残留物稳定，可以处置。

5 结束语

通过添加辅助过滤装置、真空装置、混合器、溢流容器进行固液预分离、液相再生、滤渣加热干燥、干渣干混、尾气深加工等化工单元操作，保证渣液处理过程的安全、实用、稳定，促进稳定运行，真正做到生产线的闭路循环。

参考文献：

- [1] 宋东明, 宋良杰, 方琼, 等. 改良西门子法生产多晶硅的废气淋洗处理工艺及设备: 中国 CN102989300A[P]. 2018.
- [2] 刘芳, 李俊, 谷双. 多晶硅生产过程中的硅渣浆处理[J]. 广东化工, 2019, 41(2): 62.
- [3] 王志民. 卧式螺带干燥机用于多晶硅渣浆的干燥过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.