

# 多晶硅装置尾气回收工艺研究进展

王潇敏

内蒙古新特硅材料有限公司 内蒙古 包头 014100

**【摘要】**：多晶硅是光伏、半导体等行业的重要原料，其尾气治理直接影响资源利用率和环保效果。改进的西门子工艺生产过程中，尾气中主要含有氢气、氯硅烷和氯化氢等成分，这些成分既有回收利用价值，又造成资源浪费和环境污染。传统的尾气处理方法多采用碱液喷射吸收法，虽可达到排放标准，但不能有效回收含氯硅烷氢，且产生大量含硅废水和废渣，造成二次污染。随着光伏产业规模的不断扩大和环保政策的日益严格，发展高效、低耗、资源化的还原尾气回收技术是多晶硅工业实现节能减排和绿色发展的关键技术瓶颈。在此基础上，结合变压吸附、低温分离等先进工艺，实现氢气净化回收、氯硅烷高效捕获和氯化氢回收，对降低多晶硅原料消耗，降低生产成本，促进多晶硅产业向资源节约和环境友好型转型升级，具有重要的现实意义。

**【关键词】**：多晶硅；装置尾气；回收工艺研究

DOI:10.12417/3083-5526.25.07.021

以三氯氢硅还原炉中未反应气体为主要成分的多晶硅还原车间尾气进行分离与回收。与传统尾气处理理念不同，还原车间尾气成分复杂，资源丰富，极具潜力，其核心是实现各组分分级分离和定向循环利用。目前，还原气回收过程中存在组分分离困难，氯硅烷回收率低，设备腐蚀与堵塞频发，设备运行稳定性差，能耗和材料消耗偏高等突出问题。系统剖析还原气回收过程的关键技术瓶颈，从分离顺序优化、抗腐蚀设计强化、能量耦合等方面提出有针对性的优化策略，构建高效、稳定、低耗的还原尾气回收技术体系，实现氢气、氯硅烷和氯化氢的深度回收和循环利用，为多晶硅生产企业降低生产成本，提高资源利用率，促进光伏产业的绿色低碳发展。

## 1 多晶硅装置尾气回收工艺研究的意义

研究尾气回收技术，是指对西门子法多晶硅工艺进行改进后，通过冷却、分离和净化的方法，将氯硅烷、氢和氯化氢回收再利用，而不是对各车间无组织排放进行末端处理。在还原过程中，将三氯氢硅和氢气在还原炉中进行化学气相沉积生成多晶硅，反应后的尾气中主要含有氯硅烷（如三氯氢硅、二氯二氢硅）和氢气、氯化氢和少量硅粉。该尾气高温高压，成分复杂，腐蚀性强，资源价值高。从资源利用的角度来看，约70%—80%的尾气未反应氢气和15%—25%的氯硅烷，如果不进行回收直接排放，不仅会造成原料浪费，还会导致多晶硅的原料消耗和成本急剧上升。以年产万吨多晶硅为例，其尾气中夹带的氯硅烷价值高达千万元，氢的回收利用价值也相当可观。从工艺操作的角度来看，还原型气直接进入后处理系统会产生一系列运行问题：低温区域氯硅烷凝结堵塞管线，氯化氢与水生成盐酸腐蚀装置，氢累积影响反应平衡。为此，构建密闭循环尾气回收系统，对还原尾气进行干法回收、深冷分离等处理，再将其回收至还原炉进行循环利用，氯硅烷经精馏纯化后再参与还原反应，氯化氢回流至加氢或合成，形成一个完整的物质闭环循环体系。该过程是多晶硅生产装置实现连续稳定运行，降低成本和降低环境污染的核心步骤，其技术水平直接关系到

多晶硅企业的经济效益和可持续发展能力<sup>[1]</sup>（如图1所示）。

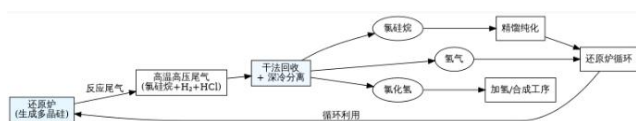


图1 西门子法多晶硅尾气回收工艺流程简图

## 2 多晶硅装置尾气回收工艺中存在的问题

### 2.1 组分分离困难，氯硅烷回收率低

尽管还原气中含氯硅烷的物理特性差异为分离提供理论依据，但在实际分离过程中却面临诸多技术瓶颈。尾气中三氯氢硅、四氯化硅和二氯二氢硅沸点接近，导致传统冷凝条件下对单组分进行精确分离困难，冷凝回收后的氯硅烷混合物需进一步精制，增加流程复杂度和运行成本。变压吸附装置在处理还原气过程中，存在吸附剂对氯硅烷多组分选择性不一致的问题，一些低沸点氯硅烷容易透过吸附床层进入氢气中，导致氯硅烷流失。同时，还原烟气中氢气体积含量高达70%—80%，变压吸附过程中，常出现气流分布不均匀、部分吸附剂无法充分接触尾气等问题。低温分离过程中，为实现氯硅烷深度凝结，需将尾气温度降低至-60℃以下，低温条件下，气体黏度增加，传质阻力增大，气-液分离效率降低，夹带现象频发，部分氯硅烷以气溶胶形式随不凝气体排出，导致回收率难以突破技术瓶颈<sup>[2]</sup>。

### 2.2 腐蚀堵塞频发，装置运行稳定性差

还原气中含有大量氯化氢和氯硅烷水解产物，加之尾气高温，对设备材料造成严重腐蚀。还原炉排出的尾气温度超过200℃，在高温下，氯化氢会和金属发生反应，形成金属氯化物，其腐蚀速度随着温度的增加而成倍增加。在传热装置中，尾气经冷却介质冷却后温度急剧下降，氯硅烷发生缩合反应，形成以聚氯硅烷为代表的大分子聚合物附着在传热管表面，逐渐增厚，形成垢层，降低换热效率和压降。在管道系统中，弯头、阀门等流动突变处容易形成涡流区，硅粉粒子在涡流区沉

积，并与氯硅烷缩合物交织，形成致密堵塞体<sup>[3]</sup>。

### 2.3 能耗物耗偏高，工艺经济性不足

还原气分离和回收过程的能耗和物耗主要集中在低温分离和压缩增压两个方面。低温分离装置需要将尾气温度降低到-60℃以下，制冷系统能耗高达50%，夏季高温下制冷剂循环系统凝结压强升高，导致制冷效率进一步降低。变压吸附装置在运行时，需要安装水环真空泵或干真空泵，长时间运行能耗高，脱附产生的氯硅烷容易在泵体内凝结，增加设备故障率和维护费用。从材料消耗角度考虑，以氯硅烷为吸收剂，吸收/脱附过程中的热分解和水解反应会造成不可逆损失，需定期补充新鲜氯硅烷。同时，为控制水的积累，需要周期性地排出一部分吸收剂，进行再配，增加原料消耗。由于设备腐蚀、堵塞等原因，需要经常更换热设备，设备折旧和备件费用在运行费用中占有相当大的比重。随着还原尾气处理规模的不断扩大，单位尾气处理的能耗和物耗一直居高不下，直接影响到多晶硅生产成本的控制和产品的市场竞争力。

## 3 多晶硅装置尾气回收工艺的优化策略

### 3.1 优化分离序列，提升氯硅烷回收效率

如何高效回收氯硅烷，关键在于构建符合尾气组成特性的分离序列，通过变压吸附—低温分离梯级耦合，实现氯硅烷的深度捕获。还原炉尾气首先进入预处理装置，采用金属-烧结过滤器串联旋风分离器，将夹带在烟气中的微细硅粉除去，避免后续装置的堵塞。预处理尾气进入变压吸附装置，采用五塔循环运行方式，装填特殊疏水吸附剂，实现对氯硅烷和氯化氢的选择性吸附，氢气以非吸附相通过床层，一次净化氢气。

吸附完成后，再经过均压降压、反放降压和抽真空脱附三个步骤的再生操作，并将其与抽真空的解吸液合并送至低温分离装置。变压吸附装置排出的氢经过压缩机增压后，再回还原炉作原料气再循环利用。低温分离装置采用三段冷凝工艺，脱气顺序进入三级冷凝器，一级冷凝温度为-25℃~20℃；二次凝结温度为-45℃~40℃，回收中沸点二氯二氢硅；将三段冷凝温度控制在-65℃以下，可以捕获低沸点氯硅烷的组分；在每级冷凝器后设置气液分离槽，将冷凝液收集后送至精馏装置净化。采用变压吸附—低温分离梯级结构，实现氯硅烷梯度回收，各组分回流至相应工艺单元，形成完整的尾气资源化利用闭环<sup>[4]</sup>（如表一所示）。

表1 还原车间尾气梯级分离工艺参数与回收效果

分离单元	操作条件	回收产物与去向
预处理单元	金属烧结过滤器+旋风分离器串联	去除硅粉颗粒，粒径≥5 μm 颗粒去除率≥98%
变压吸附单元	五塔循环，吸附压力1.2 MPa，解吸压力0.07 MPa	氢气回收率92%，返回还原炉循环使用

深冷分离单元	三级冷凝：-25~-20℃、-45~-40℃、≤-65℃	氯硅烷总回收率95%，冷凝液送精馏提纯；氯化氢送合成工序
--------	------------------------------	------------------------------

### 3.2 强化防腐蚀设计，保障装置长周期运行

还原车间排出的尾气含有高浓度的氯硅烷和氯化氢，遇水解生成盐酸，严重威胁设备材料的安全。抗腐蚀设计的核心是材料选择、结构优化和工艺调控三个层面的协同强化，以保证设备在强腐蚀环境下的长周期稳定运行。在选材层次上，根据不同部位的腐蚀危险程度进行分级选择；采用镍基合金管束，基体为碳钢，内壁堆焊哈氏合金C-276，堆焊层厚度大于3mm，能有效抗氯离子点蚀。深冷分离装置采用奥氏体不锈钢作为塔体和贮罐，重点焊缝采用双面氩弧焊，焊接后通过固溶处理消除晶间腐蚀。

在结构优化方面，通过对内壁进行镜面抛光处理，使壁面粗糙度小于0.4 μm，降低腐蚀性介质对壁面的黏附力。管路系统采用大曲率半径弯头代替直角弯头，并在管路底部设置排气口，方便停车时将残余介质完全排出。法兰连接部位设有泄漏孔，对其密封性能进行定期检测。在过程控制方面，制定严格的干燥工艺规程；在第一次投入使用之前，先用高温氮气进行循环吹扫，使露点温度低于-50℃，然后再投入使用。在生产过程中，对系统的露点进行连续监测，设置在线湿度分析仪，一旦发现湿度超标，立即发出报警信号，紧急排出被污染的介质，并补充干氮隔离。为了防止氯硅烷的水解产物在设备内部沉积，在易堵塞的部位设置在线冲洗装置，定期用高纯硅烷反冲洗换热器管束和过滤器，清洗液回精馏系统回收。通过以上三种防腐措施的协同实施，实现年腐蚀率小于0.1mm，保证还原尾气处理设备长期稳定运行<sup>[5]</sup>。

### 3.3 集成能量耦合，降低系统综合能耗

还原车间尾气回收过程中，低温分离和压缩是高能耗环节，能量耦合整合的核心是构建冷热股匹配网络，实现系统内热量梯级利用和冷循环再利用。在冷量整合方面，低温分离单元设置三级冷箱，利用混合制冷剂循环为不同温度位提供冷量；混合制冷剂经过压缩机压缩后进入空气冷却器，再通过节流膨胀进入各级冷箱，与尾气和凝结液交换。两个冷箱之间设置有中间换热器，将上一级冷箱的冷量传给下一级尾气，从而实现冷量梯级利用。低温分离装置尾气出口温度在-65℃左右，将其引入变压吸附装置进口换热器，与进入变压吸附装置前的尾气进行换热，实现冷量回收。

从热量整合层面看，还原炉排出的高温尾气温度在200-250℃之间，蕴含着丰富的余热。因此，利用废热锅炉对尾气进行余热回收，得到0.5兆帕低压蒸汽供精馏塔再沸器使用。同时，在压缩装置上加装余压回收装置，膨胀机对解吸塔出口的高压气压力能进行回收，带动压缩机电动机，减少外部电源消耗。在流程模拟和优化方面，利用流程仿真软件建立低温余

热回收系统模型，以系统综合能耗最低为目标函数，优化运行压力、凝结温度梯度、压缩比等关键参数，确定最佳运行参数组合。在此基础上，通过冷、热两股深度耦合和运行参数协同优化，大幅降低还原尾气回收系统能耗，提高过程经济和可持续发展<sup>[6]</sup>。

#### 4 结语

综上所述，多晶硅还原车间尾气回收技术是联系生产和资

源循环的重要环节，其技术水平的提高对降低生产成本、降低资源浪费和实现清洁生产意义重大。在此基础上，通过分离顺序的优化，提高氯硅烷的回收效率；强化防腐设计，保证设备长期运行；集成能源耦合，降低系统综合能耗，构建高效、稳定、低能耗的还原尾气回收系统。展望未来，随着多晶硅产能的不断扩大和环保要求的提高，还原尾气回收技术将不断向回收效率更高、能耗更低、稳定性更好的方向发展。

#### 参考文献：

- [1] 孙学敏.多晶硅项目还原尾气回收吸附柱段管道设计[J].硫磷设计与粉体工程,2025,(06):29-31+37+6.
- [2] 史明珍.多晶硅生产工艺中氢气回收利用的深入研究[J].世界有色金属,2025,(22):196-198.
- [3] 杜盼等.多晶硅装置尾气回收工艺研究进展[J].现代化工,2024,44(04):70-74.
- [4] 沙亚峰.多晶硅尾气中回收高纯氢气技术[J].化工管理,2023,(35):61-63.
- [5] 袁川江,周万礼,乔云.晶硅生产中尾气分置回收及应用[J].云南化工,2023,50(01):122-124.
- [6] 薛红权,王忠渊,杨聪,等.多晶硅太阳能装置用洁净球阀的设计、仿真及质量控制[J].阀门,2024,(07):810-814.