

CS 13.100
CCS C65

AQ

中华人民共和国安全生产行业标准

AQ XXXX—20XX

多晶硅安全生产规范

Safety specification for polycrystalline silicon production

(再次征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国应急管理部发布

目 录

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 基本要求 2

 4.1 设计要求 2

 4.2 管理要求 3

5 生产安全 3

 5.1 硅块研磨和输送 3

 5.2 三氯氢硅合成 3

 5.3 冷氢化和精馏提纯 4

 5.4 三氯氢硅还原和尾气干法回收 5

 5.5 二氯二氢硅反歧化 5

 5.6 硅烷制备 6

 5.7 硅烷还原 6

 5.8 粗品后处理 6

 5.9 氯硅烷和硅烷尾气处理 7

6 储存安全 7

 6.1 一般要求 7

 6.2 氯硅烷储存 7

 6.3 硅烷储存 7

 6.4 回收硅粉储存 8

7 应急处置 8

附录 A（资料性）多晶硅生产工序说明 9

附录 B（资料性）主要物料危险特性 12

前 言

本文件的全部技术内容为强制性。

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国应急管理部提出，危险化学品安全监督管理局一司业务管理、政策法规司统筹管理。

本文件由全国安全生产标准化技术委员会化学品安全分技术委员会（SAC/TC 288/SC 3）归口及咨询。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

多晶硅安全生产规范

1 范围

本文件规定了采用三氯氢硅还原法、硅烷流化床法生产多晶硅的企业在设计、管理等方面的基本要求以及在生产、储存、应急处置环节的安全要求。

本文件适用于采用三氯氢硅还原法工艺、硅烷流化床法工艺生产多晶硅的企业。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 11984 化工企业氯气安全技术规范
- GB 15577 粉尘防爆安全规程
- GB 15603 危险化学品仓库储存通则
- GB 17681 危险化学品重大危险源安全监控技术规范
- GB 17914 易燃易爆性商品储藏养护技术条件
- GB 18218 危险化学品重大危险源辨识
- GB/T 29639 生产经营单位生产安全事故应急预案编制导则
- GB 30077 危险化学品单位应急救援物资配备要求
- GB 30871 危险化学品企业特殊作业安全规范
- GB/T 38144.1 眼面部防护 应急喷淋和洗眼设备 第1部分：技术要求
- GB/T 38144.2 眼面部防护 应急喷淋和洗眼设备 第2部分：使用指南
- GB/T 44394 化学品粉尘爆炸危害识别和防护指南
- GB 50052 供配电系统设计规范
- GB 50160 石油化工企业设计防火标准
- GB/T 50493 石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准
- GB 51034 多晶硅工厂设计规范
- AQ 3059 化工企业液化烃罐区安全管理规范
- HG/T 30024 合成盐酸安全技术规范
- SH 3009 石油化工可燃性气体排放系统设计规范

3 术语和定义

GB 51034界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

三氯氢硅还原法 trichlorosilane hydrogen reduction process

在一定温度下的高纯硅芯上用高纯氢还原高纯三氯氢硅，在硅芯上沉积生长多晶硅；同时回收、利用生产过程中伴随产生的氢气、氯化氢、四氯化硅等副产物以及副产热能的多晶硅生产工艺。

（来源：GB 51034-2014，2.0.1，有改动）

3.2

硅烷流化床法 silane fluidized bed process

在一定温度和压力条件下，将高纯硅烷通入装有颗粒硅籽晶的流化床反应器，以氢气作为载气，使颗粒硅籽晶在床内呈流化状态，硅烷分解生成多晶硅；同时有效回收、循环利用生产过程中产生的氢气、未反应的硅烷以及副产热能的多晶硅生产工艺。

3.3

二氯二氢硅反歧化 dichlorodihydrosilicon anti-disproportionation reaction

二氯二氢硅和四氯化硅在一定温度和催化剂作用下生成三氯氢硅的反应。

（来源：GB 51034-2014，2.0.11，有改动）

3.4

回收硅粉 Recycled silicon powder

四氯化硅冷氢化工序和三氯氢硅合成工序产生的含有一定催化剂的二次硅粉，以及还原工序等副产的微硅粉。

4 基本要求

4.1 设计要求

4.1.1 多晶硅生产工艺总体设计应满足 GB 51034 要求。

4.1.2 多晶硅生产工艺设计应本着机械化换人、自动化减人、智能化无人的原则，从设计源头提升建设项目本质安全水平。

4.1.3 存在硅粉爆炸风险的下列区域或设备应采取满足 GB 15577 和 GB/T 44394 要求的惰化、抗爆、泄爆、隔爆、消除静电等预防措施：

- a) 硅块研磨和硅粉作业区域；
- b) 冷氢化和三氯氢硅合成工序中的硅粉罐、硅粉过滤器、集尘罐、回收硅粉罐等设备；
- c) 三氯氢硅还原炉底盘硅粉清理区域和粗品后处理工序的除尘器、粉尘收集等区域。

4.1.4 三氯氢硅合成、冷氢化、渣浆处理、硅块研磨工序输送硅粉的管道应采用大半径弯头，且管道加厚或选用内衬耐磨材料。

4.1.5 氢气排气筒、放空管的设置应满足 GB 50160 的相关要求，放空管应选用金属材质，设置阻火器或可靠的液封装置，管口应有防雨雪侵入和杂物堵塞的措施。

4.1.6 可能超压的工艺系统、设备应按照 GB 50160 要求设置相应的泄压设施。

4.1.7 涉及硅烷的设备事故泄放气应排放至硅烷事故排气系统，硅烷紧急排放管口高度和辐射半径应满足 SH 3009 要求。

4.1.8 液态硅烷输送应采用无泄漏泵，硅烷管道阀门应采用隔膜阀或波纹管密封阀门。

4.1.9 采用循环水、脱盐水、蒸汽等水介质与氯硅烷物料换热的热交换器，当水介质侧压力低于氯硅烷物料侧压力时，应在水介质侧出口管道上设置 pH 计或电导仪等泄漏检测仪表，并设置参数超限报警。

4.1.10 存在氮气或惰性气体保护且可能造成人员缺氧窒息的封闭式场所应设置氧气浓度检测报警器。

4.1.11 氯硅烷的储存应采用压力储罐，储罐区应按照单个最大储罐的容积设置事故储罐。

4.1.12 储罐区含二氯二氢硅（质量分数含量 $\geq 10\%$ ）的储罐、硅烷储罐的工艺设计应满足 AQ 3059 要求。

4.1.13 构成重大危险源的生产装置和储存设施应按照 GB 17681 要求设计紧急切断装置，其中构成一级或二级危险化学品重大危险源的二氯二氢硅储罐区、硅烷储罐区应配备安全仪表系统。

4.1.14 下列设备、系统的供电负荷应满足 GB 50052 的相关要求，一级供电负荷中的特别重要负荷要求，除应由双电源供电外，还应增设应急电源：

- a) 三氯氢硅还原炉体冷却水泵、还原炉底盘冷却水泵和还原炉电极冷却水泵；
- b) 棒状硅、颗粒硅粗品后处理装置尾气洗涤系统；
- c) 工艺尾气洗涤循环泵；
- d) 硅烷尾气淋洗系统；
- e) 事故氯回收系统的碱液循环泵。

4.1.15 企业新建控制室、交接班室不应布置在生产装置区内，布置在生产装置区内的在役控制室、交接班室，应按照要求进行抗爆设计和加固。

4.2 管理要求

4.2.1 企业应按照 GB 18218 要求开展危险化学品重大危险源辨识，对构成重大危险源的场所应配置相应的安全监控设施，确定监控参数，并将监测报警数据和视频监控图像接入危险化学品安全生产风险监测预警系统。建设基于工业互联网的人员定位系统，加强关键装置、重点部位的作业风险管控。

4.2.2 构成危险化学品重大危险源的企业应按照要求明确并落实重大危险源安全包保责任。

4.2.3 企业应开展安全生产标准化建设，建立安全风险分级管控和隐患排查治理双重预防机制，并依托数字化平台录入重大危险源包保责任人履职信息。

4.2.4 企业应建立防腐（磨）蚀、防泄漏管理制度，重点加强对氢气、氯气、硅粉、氯硅烷、硅烷的设备、仪表、管线的泄漏管理，确定检测部位、检测频次和检测方式。定期对涉及硅粉的管线、设备内壁和承插管磨损情况进行检查，根据设备壁厚减薄情况评估防腐效果、核算设备剩余使用寿命。

4.2.5 企业开展动火、受限空间等特殊作业时应满足 GB 30871 要求。

4.2.6 企业应每三年对涉及“两重点一重大”的生产装置和储罐区开展一次 HAZOP 分析和 SIL 定级，并落实提出的建议措施。

4.2.7 涉及氯化氢、氯硅烷、硅烷介质的管道、设备投用前应采用高纯氮气置换，满足氧含量不大于 50×10^{-6} （体积分数）、露点不大于 -40°C 要求。

4.2.8 企业应全面辨识装置、设备设施的异常工况情形，开展安全风险评估，明确处置措施和处置程序，处置过程中应严格管控现场人员数量。

5 生产安全

5.1 硅块研磨和输送

5.1.1 工业硅块的研磨应在氮气或惰性气体保护的密闭条件下进行，硅块投料口应采取防止氮气或惰性气体外逸的措施，研磨厂房应采用轻质泄压屋面。

5.1.2 硅块破碎、研磨的除尘系统应进行氧浓度监测，氧含量不大于 7%（体积分数）。

5.1.3 硅粉布袋除尘器应采用氮气或惰性气体反吹，进出口应设置压力监测，并配置泄爆口、隔爆阀，向室外安全方向泄爆。不能向室外泄爆的室内容器设备，应安装无焰泄爆设施。

5.1.4 采用罐车或管输方式转运硅粉的，应采用氮气或惰性气体输送。采用气流输送硅粉时，应设置硅粉受料罐压力高高或料位高高停止硅粉输送的连锁。

5.2 三氯氢硅合成

5.2.1 氯化氢合成

5.2.1.1 氯化氢合成炉应配备火焰检测，并设置炉内熄火或合成炉爆破片爆破中断氢气、氯气供给的联锁。

5.2.1.2 氯化氢合成炉点火前应按照 HG/T 30024 要求对炉内气体进行置换和检测，氢气浓度应不大于 0.5%（体积分数），氧气含量和露点指标应满足本文件 4.2.7 的要求。

5.2.1.3 进入氯化氢合成炉内的氢气与氯气体积流量比值应不小于 1.10，保持氢气过量。

5.2.1.4 应设置氯化氢合成炉内压力和炉顶温度的监测，并设置高限报警。

5.2.1.5 氯气的使用管理应满足 GB 11984 要求：

a) 氯气设备、管道应使用专用阀门，并使用耐氯、耐压、耐温性能的密封垫片，使用与氯气不发生反应的润滑剂；

b) 氯气设备、管道的安全阀前应设置爆破片，安全阀和爆破片之间设压力监测，安全阀放空线引至事故氯吸收系统；

c) 氯气场所应设置氯气检测器，氯气检测器量程应为 $0 \sim 10 \times 10^{-6}$ （体积分数），一级报警值应不大于 1×10^{-6} （体积分数），二级报警值应不大于 3×10^{-6} （体积分数），其他设置应满足 GB/T 50493 的要求；

d) 应配备事故氯应急吸收系统并具备 24h 连续运行能力。

5.2.1.6 氯化氢合成工序应设置除酸系统或对输送氯化氢的管道和设备选用钢衬四氟、钢骨架衬 PE（聚乙烯）等耐腐蚀材料。

5.2.1.7 氯化氢合成炉应设置应急氮气充入设施，并能实现远程控制。

5.2.1.8 氯化氢合成炉应设置紧急停车系统，并能在控制室实现远程操作。

5.2.2 三氯氢硅合成

5.2.2.1 硅粉加料缓冲罐应有氮气或惰性气体保护，并设置为上罐、下罐组合形式，上罐与下罐之间应有防止高低压系统互窜的措施。

5.2.2.2 三氯氢硅合成炉应设置炉内温度、压力监测和高限报警，并设置炉内温度高高或压力高高切断氯化氢和硅粉进料的联锁。

5.2.2.3 三氯氢硅合成炉冷却系统应设置温度、压力监测和冷却系统出口压力高限报警，并设置压力高高时打开放空阀门的联锁，设置泄压安全阀。

5.2.2.4 三氯氢硅合成洗涤塔应设置温度、压力、液位监测，具备温度、压力高限报警和液位高、低限报警，并设置温度高高时能切断物料的联锁。

5.2.2.5 三氯氢硅合成炉首次开车升温时，侵入式电加热器的操作应按照先通入物料后启动电加热器顺序，停止升温时应先停止电加热器后再切断物料进入。

5.2.2.6 三氯氢硅合成炉内应设置应急氮气充入设施，并能实现远程控制。

5.2.2.7 三氯氢硅合成炉应设置紧急停车系统，并能在控制室实现远程操作。

5.2.2.8 回收硅粉外排后，应在氮气或惰性气体保护下水解处理或直接装袋。

5.3 冷氢化和精馏提纯

5.3.1 供冷氢化用的硅粉加料缓冲罐应设置为上罐、下罐组合形式，并有氮气或惰性气体保护，上罐与下罐之间应有防止高低压系统互窜的措施。

5.3.2 应对四氯化硅汽化器的压力进行监测，并设置压力高限报警和压力高高切断热源并停车的联锁。

5.3.3 应对四氯化硅汽化器的液位进行监测，并设置液位高、低限报警以及液位高高切断四氯化硅进料和液位低低关闭底部排残、热源阀门的联锁。

5.3.4 对氢气压缩机的安全监控、联锁设置应至少包括：

a) 压缩机排气温度监测和高限报警；

b) 压缩机排气压力监测和高限报警以及压力高高停止压缩机运行的连锁；

c) 压缩机入口前缓冲罐液位监测和高限报警以及液位高高停止压缩机运行的连锁。

5.3.5 应对冷氢化炉或其入口电加热器的温度进行监测，并设置炉内温度高限报警、温度高高停止电加热器运行的连锁。

5.3.6 冷氢化系统开停车时，应控制电加热器出口物料温度升降速度不大于 50℃/h。

5.3.7 进入冷氢化炉内检修和炉内硅粉清理作业，应确保炉内温度下降至满足人员作业条件且置换合格后进行，并执行受限空间作业管理要求。

5.3.8 氯硅烷精馏塔应设置温度、压力、液位的监测，设置温度、压力的高限报警和液位的高低限报警，设置温度、压力高高切断再沸器热源蒸汽进入和物料进入并增大尾气排放的连锁，设置液位高高时切断进入精馏塔物料的连锁以及液位低低时停止塔底物料排出的连锁。

5.3.9 氯硅烷精馏塔内应设置应急氮气充入设施，并能实现远程控制。

5.3.10 冷氢化炉、氯硅烷精馏塔应设置紧急停车系统，并能在控制室实现远程操作。

5.4 三氯氢硅还原和尾气干法回收

5.4.1 三氯氢硅汽化器应设置液位高限报警和液位高高切断三氯氢硅进料的连锁。

5.4.2 三氯氢硅还原炉各冷却水系统的安全监测、连锁设置至少应包括：

a) 还原炉冷却上水总管压力低限报警；

b) 还原炉冷却回水温度高限报警，温度高高切断电源并切断三氯硅烷和氢气进料的连锁；

c) 还原炉冷却回水流量低限报警，流量低低切断电源并切断三氯硅烷和氢气进料的连锁。

5.4.3 三氯氢硅还原炉内应设置应急氮气充入设施，并能实现远程控制。

5.4.4 三氯氢硅还原炉应设置紧急停车系统，并能在控制室实现远程操作。

5.4.5 三氯氢硅还原炉尾气回收系统的安全监测、连锁设置应至少包括：

a) 尾气回收压缩机排气温度、压力的监测和高限报警；

b) 尾气回收压缩机排气温度、压力高高停止压缩机运行的连锁；

c) 尾气回收压缩机进气缓冲罐液位高限报警和液位高高停止压缩机运行的连锁。

5.4.6 还原炉尾气总管应设置压力高限报警和压力高高切断汽化器热源的连锁。

5.4.7 还原炉尾气中细硅粉的排放操作应在氮气或惰性气体正压保护下进行。

5.4.8 用于尾气干法回收的活性炭吸附塔在使用前应使用热氮气干燥至露点不大于-40℃。

5.4.9 还原炉钟罩拆卸前，连接钟罩的上、回水管线应加装盲板或采取其他有效的能量隔离措施。

5.4.10 打开还原炉钟罩前，应用氮气或惰性气体置换合格；还原炉钟罩回装再次投料运行前，应进行气密试验和气体置换。

5.4.11 人员进入还原炉钟罩内作业前，应检测其中氧气含量，并保持通风，防止氮气窒息。

5.4.12 还原炉钟罩清洗间和磁环清洗间内应有强制抽风系统，设置可燃气体检测报警器，并接入可燃气体集中报警系统。

5.5 二氯二氢硅反歧化

5.5.1 二氯二氢硅反歧化反应器使用的树脂催化剂不应与工艺物料发生剧烈放热反应，树脂催化剂不应含有酰胺肟等受热易分解基团。

5.5.2 反应器内树脂催化剂的装填系数应不大于 0.85，使用前应对其充分干燥，去除树脂中的游离水和结合水。

5.5.3 采用反应器内干燥法干燥树脂催化剂时，应按下列要求进行：

a) 反应器气密试验合格；

b) 通入高纯氮气置换，检测氧含量和露点温度应满足本文件 4.2.7 要求；

c) 装填树脂催化剂进反应器并封装装填口；

d) 再次气密试验合格后, 通入高纯热氮气并保持干燥温度不大于 100℃, 氧含量和露点温度应满足本文件 4.2.7 要求;

e) 待干燥温度稳定后, 应缓慢通入液相四氯化硅浸泡并保持 24h 以上。

5.5.4 采用干燥罐内干燥法干燥树脂催化剂时, 应按下列要求进行:

a) 干燥罐气密试验合格;

b) 通入高纯氮气置换, 检测氧含量和露点温度应满足本文件 4.2.7 要求;

c) 装填树脂催化剂进干燥罐并封装装填口;

d) 再次气密试验合格后, 通入高纯热氮气并保持干燥温度不大于 100℃, 氧含量和露点温度应满足本文件 4.2.7 要求;

e) 待干燥温度稳定后, 应缓慢将树脂从干燥罐移至含有液相四氯化硅的树脂反应器中, 按照温度不大于 60℃, 温升不大于 20℃/h 速率进行浸泡并保持 24h 以上。

5.5.5 反应器进料温度应控制在不大于 70℃, 反应温度应控制在不大于 90℃。

5.5.6 反应器进料罐应设置液位监测、高低限报警和液位高高切断进料的联锁。

5.5.7 反歧化反应器的安全监测、联锁设置应至少包括:

a) 反应器内树脂柱温度、压力的监测和高限报警;

b) 树脂柱温度高高切断物料进入反应器的联锁;

c) 设置反应器紧急停车按钮。

5.6 硅烷制备

5.6.1 硅烷制备反应使用的树脂催化剂不应与工艺物料发生剧烈放热反应, 不应含有羟基、酰胺类等不稳定基团, 树脂催化剂在制造过程不得使用腈类、酯类原料。

5.6.2 催化剂装填应满足产品说明书要求, 装填催化剂后应采用高纯氮气置换干燥, 干燥后露点应不大于-40℃; 投用前应使用四氯化硅活化, 活化过程中温度不大于 100℃。

5.6.3 应对进入硅烷制备反应精馏塔的三氯氢硅等物料流量和温度、压力进行监测, 严格控制进入反应精馏塔的物料温度不大于其运行压力下的泡点温度, 并设置下列报警和联锁:

a) 反应精馏塔温度、压力的高限报警;

b) 反应精馏塔床层压差的高限报警;

c) 反应精馏塔温度、压力高高关闭三氯氢硅进料阀的联锁;

d) 反应精馏塔温度、压力高高关闭再沸器蒸汽进口阀和三氯氢硅进料阀的联锁;

e) 设置反应精馏塔一键停车功能或紧急停车按钮, 并能在控制室实现远程操作。

5.7 硅烷还原

5.7.1 硅烷还原流化床反应器应设置温度、压力监测和高限报警, 以及温度、压力高高停止硅烷、氢气等物料供给的联锁。

5.7.2 流化床反应器出口尾气管线应设置过滤器, 去除夹带的硅粉。

5.7.3 流化床反应器内应设置应急氮气充入设施, 并能实现远程控制。

5.7.4 流化床反应器应设置紧急停车系统, 并能在控制室实现远程停车操作。

5.8 粗品后处理

5.8.1 多晶硅粗品后处理过程中涉及硅粉的工序应在微正压、氮气或惰性气体保护下进行, 并设置氧气检测器和氧气浓度高限报警。

5.8.2 多晶硅粗品采用酸、碱清洗时, 清洗设备内应设置强制排风, 保持设备内部为微负压。输送强酸的管道应采用双层套管, 外层应采用透明聚氯乙烯(PVC)管材。

5.8.3 颗粒硅抛光处理和包装应在氮气或惰性气体保护下进行, 设置氧气浓度高高停止抛光机运

行的联锁。

5.9 氯硅烷和硅烷尾气处理

5.9.1 氯硅烷尾气处理

5.9.1.1 尾气缓冲罐应设置液位、压力监测和高限报警。

5.9.1.2 尾气系统硅粉过滤器应设置压力、温度监测以及进出口压差高限报警。

5.9.1.3 尾气压缩机的安全监测、联锁设置应至少包括：

- a) 压缩机出口温度高限报警；
- b) 压缩机出口压力高限报警和压力高高停止压缩机运行的联锁；
- c) 压缩机入口缓冲罐液位高限报警；
- d) 压缩机吸气压力低限报警和压力低低停止压缩机运行的联锁；
- e) 压缩机后缓冲罐压力和液位高限报警。

5.9.1.4 事故紧急排放气应设置应急喷淋系统，并与事故紧急排放气管网压力联锁。当采用吸收池处置紧急排放气时，安全泄放气管线末端应设置于吸收池液面下，吸收池液面应设置喷淋系统。

5.9.2 硅烷尾气处理

5.9.2.1 硅烷尾气输送管道和淋洗系统应设有氮气持续注入设施，并保持系统正压。

5.9.2.2 硅烷尾气淋洗处理系统应独立设置，配备反冲洗设施，并至少设置 2 套可单独停车检修的设施，具备单独停车检修的条件。

5.9.2.3 硅烷尾气淋洗处理系统应采用碱液作为淋洗介质，并定期检测淋洗液的 pH 值、硅酸钠含量，严格控制运行指标。

5.9.2.4 硅烷尾气淋洗处理系统应设置液位监测和高低限报警、循环液温度监测和高限报警、流量监测和低限报警。

5.9.2.5 硅烷尾气淋洗系统排放口着火时，应立即切至备用淋洗系统，同时将运行系统的保护氮气开大并提高碱液循环量。

5.9.2.6 应采取防止碱液倒灌至硅烷尾气管道的措施。

6 储存安全

6.1 一般要求

6.1.1 氯硅烷和硅烷罐组设置应满足 GB 50160 要求，其中硅烷储罐应按照半冷冻式液化烃储罐确定与其它设施的防火间距。

6.1.2 氯硅烷、硅烷储罐应设置温度、压力、液位监测仪表，并具备高限报警。其中构成重大危险源的氯硅烷、硅烷储罐应设置液位连续监测仪表以及高高液位报警关闭储罐进料管道上的紧急切断阀、低低液位报警关闭出料管线紧急切断阀的联锁。

6.2 氯硅烷储存

6.2.1 采用氢气保护的氯硅烷储罐，应同时设置应急氮气充入系统，并实现紧急情况下的远程控制氮气通入。

6.2.2 氯硅烷事故储罐日常应保持空罐备用，配备倒罐管线。

6.2.3 氯硅烷单罐储存系数应不大于 0.9。

6.2.4 氯硅烷的装卸应使用万向管道充装系统，并设置卡件防脱设施。

6.3 硅烷储存

6.3.1 生产装置内硅烷储罐单罐容积应不大于 35m³，新建硅烷罐组单罐容积应不大于 60m³，罐组

总容积应不大于 480m³。

6.3.2 硅烷单罐储存系数应不大于 0.6。

6.3.3 硅烷储罐顶部应设置不凝气排放管线和冷凝器等稳压设施,并具备远程紧急泄压排放功能。

6.3.4 硅烷储罐泄放操作时,应确保泄放量不大于硅烷淋洗系统的处理能力。

6.3.5 露天硅烷储罐区应设置火焰探测系统。

6.3.6 封闭式硅烷储罐区、充装间应按 GB/T 50493 要求设置硅烷气体检测报警器,检测器采用电化学式,一级报警值不大于 5×10^{-6} (体积分数),二级报警值不大于 10×10^{-6} (体积分数)。

6.4 回收硅粉储存

6.4.1 回收硅粉应存放在专用仓库或专用区域内。

6.4.2 回收硅粉应采用完好的吨袋或广口铁桶包装,并采取充氮或惰性气体保护等防止自反应放热措施。

6.4.3 回收硅粉的储存仓库应为乙类仓库、封闭结构、单层独立建造,建筑耐火等级不低于二级。仓库内部应保持干燥、通风良好,地面防潮、平整,不产生火花,且坡向室外,储存条件应满足 GB 15603、GB 17914 的相关要求。

6.4.4 储存仓库内应配备机械通风设施和火灾烟雾探测报警系统等安全设施。

7 应急处置

7.1 企业应按照 GB/T 29639 要求,编制应急救援预案。现场应急处置方案应至少包括:

- a) 三氯氢硅还原炉靠壁应急处置方案;
- b) 三氯氢硅还原炉倒炉应急处置方案;
- c) 三氯氢硅还原炉接地电流异常应急处置方案;
- d) 三氯氢硅还原炉冷却水超温、汽化或上水中断应急处置方案;
- e) 三氯氢硅还原炉或硅烷还原反应器晃电应急处置方案;
- f) 硅烷泄漏火灾事故应急处置方案;
- g) 氯硅烷储罐泄漏应急倒罐处置方案。

7.2 企业应按照 GB 30077 要求配备必要的应急器材。在涉氯气场所配备正压式空气呼吸器,涉及酸碱和其他有腐蚀性介质的场所设置洗眼器,洗眼器配备应满足 GB/T 38144.1 和 GB/T 38144.2 要求。

7.3 企业应建立异常信息推送处置机制和异常工况下的应急授权机制,根据实际情况和操作经验建立并完善各类异常工况处置程序,至少应明确出现以下异常工况时的应急处置方法:

- a) 氯硅烷、硅烷、氢气、氯气等物料泄漏;
- b) 硅粉管道、弯头磨损穿孔泄漏;
- c) 三氯氢硅还原炉冷却水流量低报警;
- d) 公辅工程停运。

7.4 硅粉仓库应配备干砂。硅粉发生火灾应采用避免引起粉尘飞扬的灭火措施和方法。

7.5 二氯二氢硅、三氯氢硅球罐应按照 GB 50160 要求设置消防冷却水系统,罐区配备灭火毯和消防砂。

7.6 氯硅烷发生火灾时,应选用干粉、干砂、二氧化碳灭火剂,严禁直接用水和泡沫灭火。

7.7 硅烷发生火灾时,应紧急切断硅烷气源,在未切断气源的情况下,严禁扑灭硅烷火焰;系统压力接近微正压时,应用氮气进行置换,防止回火风险。

7.8 硅烷发生火灾时,应使用水对钢瓶、储罐进行冷却,严禁使用卤代烷类和二氧化碳灭火器灭火。

附录 A

(资料性)

多晶硅生产工序说明

A.1 三氯氢硅还原法生产工序说明

A.1.1 生产工序概述

三氯氢硅还原法生产多晶硅工艺主要包括冷氢化、精馏提纯、二氯二氢硅反歧化、三氯氢硅还原、还原尾气的分离、回收以及工艺尾气处理、三氯氢硅合成、粗品后处理等工序。

A.1.2 冷氢化

冷氢化是将四氯化硅、硅粉和氢气在冷氢化炉中于一定温度、压力和催化剂作用下发生反应得到三氯氢硅和少量二氯二氢硅副产物的过程。

A.1.3 精馏提纯

精馏提纯分为三氯氢硅合成料的精馏提纯和回收料的精馏提纯。

(1) 合成料的精馏提纯

来自冷氢化、反歧化的三氯氢硅或外购的三氯氢硅进入合成料精馏提纯塔，逐级分离。四氯化硅先从初馏塔的下部侧线采出，作为冷氢化原料；塔顶采出的三氯氢硅和二氯二氢硅进入精馏塔，精馏塔底采出的四氯化硅再送往脱高一塔进一步提纯。初馏塔顶采出去的一部分二氯二氢硅作为反歧化的原料。提纯脱除低沸物和高沸物的三氯氢硅作为合成精馏工序的最终产品送至还原工序。塔底产生的含高沸物的三氯氢硅返回合成料精馏塔循环利用。

(2) 回收料的精馏提纯

氯硅烷通过尾气回收系统回收后，进入分离塔分离，塔底采出四氯化硅，作为冷氢化和反歧化的原料，塔顶气经过冷凝器冷凝后，变成液态氯硅烷进入回流罐，一部分作为塔顶回流，塔顶采出的主要是三氯氢硅和二氯二氢硅。再依次经过脱轻塔和脱重塔，分离出的二氯二氢硅去反歧化，塔底组分三氯氢硅去还原工序。

A.1.4 二氯二氢硅反歧化

自精馏提纯工序分离出的二氯二氢硅和四氯化硅进入反歧化原料罐，在控制反应器二氯二氢硅和四氯化硅进料一定摩尔比的条件下，使二氯二氢硅和四氯化硅在反歧化反应器内发生反应生成三氯氢硅。

A.1.5 三氯氢硅还原

来自精馏提纯工序的高纯三氯氢硅，经汽化器汽化过热后，同高纯氢气在静态混合器中进行混合并升温进入还原炉进行反应。在炉内通电的高温硅芯（硅棒）的表面，三氯氢硅被氢气还原成晶体硅沉积于硅芯（硅棒）表面，使硅棒直径不断长大，直至达到规定的尺寸后，打开还原炉钟罩卸出棒状多晶硅成品。炉内清理完毕后复原钟罩，重新安装硅芯后再进入下一轮还原反应操作。

还原反应配套的冷却系统有四套，分别为炉体冷却水系统、底盘冷却水系统、电极调功冷却水系统、停炉冷却水系统。

A.1.6 还原尾气的分离、回收

还原尾气的分离、回收主要是将三氯氢硅还原工序产生的含有四氯化硅、三氯氢硅、氯化氢、二氯二氢硅、氢气、硅粉的还原尾气进行分离、净化、回收。

还原尾气首先进入硅粉过滤器，通过过滤的方式除去尾气中的硅粉，过滤后的还原尾气依次经过换热器冷却，冷凝下来的氯硅烷送入回收精馏提纯工序，不凝气送至氢气压缩机压缩，氯化氢经精馏提纯工序后送回冷氢化工序循环使用。

A.1.7 工艺尾气处理

不含硅粉的工艺尾气主要是来自各工序排放的二氯二氢硅、三氯氢硅、四氯化硅、氯化氢、氢气等混合尾气。尾气经缓冲后进入两级冷凝器冷凝，回收的氯硅烷汇入冷凝液罐定期排往罐区氯硅烷储罐。深冷后的不凝气送入文丘里洗涤器，尾气中的氯硅烷和氯化氢与水发生反应而被除去。洗涤后从塔顶逸出的气体，主要是氢气与氮气，经液封槽送往高点排放。

A.1.8 三氯氢硅合成

来自氢气、氯气生产装置的氢气、氯气或外购的氢气、氯气经气化、压缩等工序，提升相应压力后，以一定的体积配比进入氯化氢合成炉内，在保持氢气过量的条件下，通过燃烧合成氯化氢气体。

从氯化氢合成或尾气回收来的氯化氢气体经过缓冲后，与合成炉内的硅粉充分混合进行气固相合成反应，生成三氯氢硅，同时生成四氯化硅、二氯二氢硅、金属氯化物、聚氯硅烷等副产物。夹带有硅粉的混合气体从合成炉出来后进入旋风分离器，气体中大部分硅粉被分离下来，返回合成炉循环使用。

A.1.9 粗品后处理

还原炉卸下的棒状多晶硅粗品，经过分类破碎后，包装成客户需要的型式，得到多晶硅产品。

A.2 硅烷流化床法生产工序说明

A.2.1 生产工序概述

硅烷流化床法生产多晶硅工艺主要包括三氯氢硅合成、冷氢化、硅烷制备、硅烷还原、工艺尾气处理、硅烷尾气处理、粗品后处理等工序。

A.2.2 三氯氢硅合成

从尾气回收来的氯化氢气体经过缓冲后，与合成炉内的硅粉充分混合进行气固相合成反应，生成三氯氢硅，同时生成四氯化硅、二氯二氢硅、金属氯化物、聚氯硅烷等副产物。夹带有硅粉的混合气体从合成炉出来后进入旋风分离器，气体中大部分硅粉被分离下来，返回合成炉循环使用。

A.2.3 冷氢化

冷氢化是将四氯化硅、硅粉和氢气在反应炉中于一定温度、压力和催化剂作用下发生反应得到三氯氢硅和少量二氯二氢硅副产物的过程。

A.2.4 硅烷制备

冷氢化工序生成的三氯氢硅和少量二氯二氢硅进入反应精馏塔内，在反应段经歧化反应生成硅烷和四氯化硅，四氯化硅返回冷氢化工序作为原料，同时在精馏段对硅烷进行精馏提纯。

A. 2. 5 硅烷还原

制得的硅烷通入加有晶种（小颗粒硅籽晶）的流化床反应器内进行连续热分解反应，以氢气作为载气，使颗粒硅籽晶在床内呈流化状态，硅烷分解生成的多晶硅沉积在籽晶表面，达到一定的粒径后排出反应器作为颗粒状多晶硅产品。

A. 2. 6 工艺尾气处理

工艺尾气主要是来自各工序排放的二氯二氢硅、三氯氢硅、四氯化硅、氢气等混合尾气经缓冲后进入洗涤塔，尾气中的氯硅烷和氯化氢与水发生反应而被除去。洗涤后从塔顶逸出的气体，主要是不溶性的氢气与氮气，经液封槽、阻火器送往高点排放。

A. 2. 7 硅烷尾气处理

硅烷尾气主要是来自硅烷制备、硅烷还原、硅烷储罐等工序排放的硅烷、氯硅烷、氯化氢、氢气、氮气等混合尾气。尾气进入洗涤塔内洗涤，其中的部分物质与碱溶液发生反应而被除去。洗涤后从塔顶逸出的气体，主要是不溶性的氢气与氮气，经液封槽或阻火器送往高点排放。

A. 2. 8 粗品后处理

制得的颗粒状多晶硅粗品，经过分选、抛光后，包装成客户需要的产品规格。

附录 B

(资料性)

主要物料危险特性

B.1 硅粉主要危险特性

硅粉的主要危险特性见表 B.1。

表 B.1 硅粉的主要危险特性

特别 警示	易燃固体，易在空气中形成爆炸性粉尘。
GHS 危险性 类别	易燃固体, 类别 2 严重眼损伤/眼刺激, 类别 2B
理化 特性	硅粉是黑褐色无定形非金属粉末或硬而有光泽的晶体，密度 2.30 (20℃)。与钙、碳化铯、氯、氟化钴、氟、三氟化碘、三氟化锰、碳化铷、氟化银、钾钠合金剧烈反应。
危害 信息	硅粉属易燃固体，遇火焰或氧化剂发生化学反应，空气中浓度达到爆炸极限时可以引发粉尘爆炸。爆炸下限：125g/m ³ 。
应急 处置 原则	隔离泄漏区域，消除所有点火源。建议应急处理人员戴防尘面罩进入现场清理。少量泄漏时用干净铲子回收至干燥、洁净、有盖的容器中，避免扬尘。大量泄漏时用水润湿收集。

B.2 二氯二氢硅主要危险特性

二氯二氢硅的主要危险特性见表 B. 2。

表 B. 2 二氯二氢硅的主要危险特性

特别 警示	易燃、有毒、有腐蚀性。
GHS 危险性 类别	易燃气体, 类别 1 加压气体 急性毒性-吸入, 类别 2 皮肤腐蚀/刺激, 类别 1 严重眼损伤/眼刺激, 类别 1 特异性靶器官毒性—一次接触, 类别 2
理化 特性	无色气体, 有特征气味。相对密度 (水=1) 1.26, 相对蒸气密度 (空气=1) 3.59, 爆炸极限 (%) 4.1%~96.0%。
危害 信息	危险特性: 易燃, 其蒸气能与空气形成范围广阔的爆炸性混合物。遇热源和明火有燃烧爆炸的危险。与卤素及其它氧化剂剧烈反应。遇水或水蒸汽剧烈反应, 生成盐酸烟雾。 健康危害: 对上下呼吸道、皮肤和眼睛有腐蚀性和刺激性。本品遇水或空气中的水分迅速水解形成氯化氢 (盐酸)。盐酸可致皮肤灼伤和粘膜刺激。接触后表现有流泪、咳嗽、咳痰、呼吸困难、流涎等。可引起肺炎或肺水肿。眼接触可致灼伤, 导致失明。 燃爆危险: 本品易燃, 有毒, 具腐蚀性、刺激性, 可致人体灼伤。
应急 处置 原则	泄漏应急处理: 消除所有点火源。根据气体的影响区域划定警戒区, 无关人员从侧风、上风向撤离至安全区。建议应急处理人员穿内置正压自给式呼吸器的全封闭防化服。如果是液化气体泄漏, 还应注意防冻伤。作业时使用的所有设备应接地。禁止接触或跨越泄漏物。尽可能切断泄漏源。使用抗溶性泡沫抑制蒸气。若可能翻转容器, 使之逸出气体而非液体。防止气体通过下水道、通风系统和密闭性空间扩散。隔离泄漏区直至气体散尽。

B.3 三氯氢硅的主要危险特性

三氯氢硅又名三氯硅烷，其主要危险特性见表 B. 3。

表 B. 3 三氯氢硅的主要危险特性

特别 警示	遇湿易燃，有腐蚀及强烈刺激作用。
GHS 危险性 类别	自燃液体, 类别 1 皮肤腐蚀/刺激, 类别 1A 严重眼损伤/眼刺激, 类别 1 特异性靶器官毒性—一次接触, 类别 3（呼吸道刺激）
理化 特性	密度 1.37，沸点 31.8℃，闪点-13.9℃，爆炸极限 1.1%~90.5%。
危害 信息	危险特性：遇明火强烈燃烧。受高热分解产生有毒的氯化物气体。与氧化剂发生反应，有燃烧危险。极易挥发，在空气中发烟，遇水或水蒸汽能产生热和有毒的腐蚀性烟雾。 健康危害：对眼和呼吸道粘膜有强烈刺激作用。高浓度下，引起角膜混浊、呼吸道炎症，甚至肺水肿。并可伴有头昏、头痛、乏力、恶心、呕吐、心慌等症状。溅在皮肤上，可引起坏死，溃疡长期不愈。动物慢性中毒见慢性卡他性气管炎、支气管炎及早期肺硬化。 燃爆危险：本品易燃，具强腐蚀性、强刺激性，可致人体灼伤。 急性毒性：毒性等级Ⅲ级，中度危害。
应急 处置 原则	泄漏应急处置：消除所有点火源。建议应急处理人员穿正压自给式呼吸器的全封闭防化服，从上风向进入现场。尽可能切断泄漏源，防止流入下水道、排洪沟和密闭性空间。少量泄漏用沙土或其他不燃材料吸附或吸收，大量泄漏时构筑围堤或挖坑收容。

B.4 硅烷的主要危险特性

硅烷的主要危险特性见表 B.4。

表 B.4 硅烷的主要危险特性

特别 警示	与空气接触可以自燃。
GHS 危险性 类别	易燃气体, 类别 1 加压气体 皮肤腐蚀/刺激, 类别 2 严重眼损伤/眼刺激, 类别 2A 特异性靶器官毒性—一次接触, 类别 3 (呼吸道刺激) 特异性靶器官毒性—反复接触, 类别 2
理化 特性	无色气体, 有大蒜恶臭气味, 密度 1.114。
危害 信息	接触硅烷会导致眼睛受到刺激, 吸入高浓度的硅烷会引起头痛、恶心、粘膜和呼吸道的刺激, 过度吸入还可能引发肺炎和肾病。此外, 暴露于高浓度硅烷气体的环境中还可能因自燃而造成热灼伤。
应急 处置 原则	从泄漏区疏散所有人员。在没有危险的情况下应先切断气源之后再灭火。用水雾减少空气中形成的燃烧产物, 严禁用卤化物类灭火剂。如有可能, 阻止泄漏。小量泄漏时用大量的水为周围的钢瓶喷淋降温, 直到火焰自然熄灭。大量泄漏处理初起火灾时, 要对眼睛进行保护。如果是大火, 需要自给式呼吸器和全身防护服, 包括防火服。如有必要, 用肥皂水刷洗灭火设备。

B.5 氯化氢的主要危险特性

氯化氢的主要危险特性见表 B.5。

表 B.5 氯化氢的主要危险特性

特别 警示	对眼和呼吸道粘膜有强烈的刺激作用。
GHS 危险性 类别	加压气体 急性毒性-吸入, 类别 3* 皮肤腐蚀/刺激, 类别 1A 严重眼损伤/眼刺激, 类别 1 危害水生环境-急性危害, 类别 1
理化 特性	氯化氢（无水）为无色有刺激性气味的气体，不燃。
危害 信息	危险特性：无水氯化氢无腐蚀性，但遇水时有强腐蚀性。能与一些活性金属粉末发生反应，放出氢气。遇氰化物能产生剧毒的氰化氢气体。 健康危害：本品对眼和呼吸道粘膜有强烈的刺激作用。 急性中毒：出现头痛、头昏、恶心、眼痛、咳嗽、痰中带血、声音嘶哑、呼吸困难、胸闷、胸痛等。重者发生肺炎、肺水肿、肺不张。眼角膜可见溃疡或混浊。皮肤直接接触可出现大量粟粒样红色小丘疹而呈潮红痛热。 慢性影响：长期较高浓度接触，可引起慢性支气管炎、胃肠功能障碍及牙齿酸蚀症。 环境危害：对环境有危害，对水体可造成污染。 燃爆危险：本品不燃，具强刺激性。 急性毒性：毒性等级III级，中度危害。
应急 处置 原则	根据气体扩散的影响区域划定警戒区，无关人员从侧风、上风向撤离至安全区。建议应急处理人员穿内置正压自给式呼吸器的全封闭防化服，戴橡胶手套。禁止接触和跨越泄漏物。尽可能切断泄漏源。防止气体通过下水道、通风系统和限制性空间扩散。喷氨水或其他稀碱液中和、稀释，构筑围堤或挖坑收容产生的废水。隔离泄漏区直至气体散尽。