

光伏厂氮气管道污染探究

吴龙海 张琳 钟金枝 吴志强
连云港太瓦新能源有限公司 江苏 连云港 222000

摘要: 光伏厂经常发生氮气管道污染事件,影响光伏电池片的大规模生产。我们通过多种检测仪器,如满足ISO 8573标准的希尔斯仪表、ICP-MS、液相质谱仪、电子内窥镜、特气侦测器等,最终发现罪魁祸首是工艺设备经常缺失单向阀设计,造成氮气主管道互通污染,碎片率上升,也带来火灾风险,危害生产人员的职业健康。^[1]

关键词: 氮气管道;单向阀;颗粒物;化学污染

1 现象及调查过程

2023年4月安徽某光伏厂出现氮气管道污染事件,影响工期1个多月,损失1个多亿,据统计,光伏厂发生氮气管道污染的案例数远多于同期半导体工厂,引起业内人士重视。经过调查分析和研究,我们成功锁定元凶。

调查过程如下:

1.1 采用电子内窥镜检查氮气二次配管道,如图1所示,发现管道腐蚀呈现沿工艺设备至厂务方向,螺旋生长的现象,提示污染来自工艺设备。



图1 不同位置氮气管道内部锈蚀情况

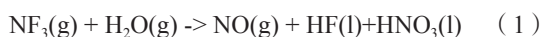
1.2 我们使用ICP-MS的方式进行成分分析。ICP-MS是通过离子的质荷比(m/z)不同,分离不同分子量的分子,测定分子量并进行成分和结构分析。结果显示黄色锈迹主体成分是氧化铁。

1.3 另外通过离子色谱(Ion Chromatography)方法,将样品在超纯水中电离,在色谱分离过程中,样品中的离子与流动相对应离子进行交换,在一个短的时间,样品离子会附着在固定相中的固定电荷上。由于各种样品待测离子和固定相树脂间的亲和力不同,吸附在固定相上的离子和流动相的离子发生竞争交换反应,各种离子按先后顺序被洗脱出来。^[2]

表1 液相质谱数据

检测项目	检测方法	单位	检测结果	检出限
F ⁻	IC	ppm	0.0493	0.0001
NO ₃ ⁻		ppm	1.0304	0.0001

检测结果如表1所示,液相质谱显示NO₃⁻离子浓度是1.0304 ppm,即检出NO₃⁻离子,而F⁻离子较弱。



1.4 特气侦测器检查氮气管道,发现NF₃最高值1.3 ppm,与液相质谱数据相近;硅烷最高值0.1 ppm。其中

硅烷0.1 ppm在物理上较好解释的是,硅烷易与氮气中的微量氧、水分发生自燃反应,残留在气体中的含量即在0.1 ppm级别。



1.5 使用气体分析仪的测试情况

1.5.1 颗粒浓度测试:基于ISO 8573一级标准利用狭窄的激光束穿过样品流中的颗粒物,测量颗粒物的散射光和透射光,然后根据这些数据计算出颗粒物的大小和分布情况,并依据ISO 21501-4标准,进行分类统计。

1.5.2 露点测试:采用其创新的多传感器技术,测量范围:-100到+20℃_{TD},精度达到±2℃。^[3]

1.5.3 油蒸气测量:采用光离子化检测计数(Photoionization Detection, PID)用于检测和测量空气中挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)浓度。基于光电离原理,通过使用紫外线光源将空气中的VOCs光离化产生离子,然后测量和计数离子的数量来估计VOCs的浓度。油蒸气传感器分辨率:0.001 mg/m³,油蒸气测量精度:5% 测量值±0.003 mg/m³。

通过大量点位的连续检测,我们发现,自厂务主管到二次配方向,颗粒物明显增加,露点也变得“更

好”，即从-40℃提高到-50℃~-60℃。众所周知，厂务一次配到二次配端没有配置吸干机、冷干机等能提高氮气露点的设备，三氟化氮和硅烷等都是强亲水物质，与氮气中的微量水分子（< 50 ppm）反应生成氢氟酸（化学反应式1），氢氟酸和硝酸对不锈钢管道（304或316）都具有腐蚀作用；硅烷与氮气中的微量水分子（< 50 ppm）反应生成二氧化硅的颗粒物（化学反应式2）。氮

气中水分子被二者反应后支管中测试的露点比主管的露点更低（< 50℃），即含水量下降到 < 25 ppm，颗粒物剧增十多倍。

1.5.4 使用希尔斯仪表固定在某台真空工艺设备氮气二次配处做连续监测，我们发现工艺设备开腔会立即带来颗粒物的巨大变化，同时露点也发生变化，与前文所述现象一致。

表2 希尔斯仪表连续监测工艺设备数据

项目	0.1 < d ≤ 0.5 μm	0.5 < d ≤ 1.0 μm	1.0 < d ≤ 5.0 μm	d > 5.0 μm	露点	油蒸汽/mg/m ³
标准限	≤ 20000	≤ 400	≤ 10	0	≤ -40	≤ 0.01
开腔前	163	0	0	0	-47.4	0.001
开腔后	5795	380	194	18	-52.7	0.001

结果提示，该设备在工艺生产环节严重产尘，特别是5微米以上的大颗粒物，在前面工段，包括洁净室环境一直未发现，这与该设备自身工艺特点所决定的。

1.6 不使用管道氮气供应，使用杜瓦罐液氮替换供应试验中，连接给工艺设备的PU管内壁出现黄色类油状污染物。希尔斯仪表检测露点在-53℃左右，0.1-0.5μm颗粒物在10万颗水平。^[4]

2 原因分析

从设备工艺原理分析，工艺设备腔体容积约为200L，连接了一个50L的气罐，在工艺生产中，200L的腔体需要在10秒钟内完成“破真空”，瞬间50L的气罐被减压

释放，50L的气罐与20L的厂务分气包连接处并没有单向阀，因此分气包形成了回路，把同一分气包下面每一个设备50L气罐都连通（①）。当一个50L气罐瞬间放空时，20L的分气包无法短时间内满足快速用气需求，最近的一个50L气罐（①）就被动补充了分气包的气体消耗，直到厂务氮气供应达到5-8 Bar为止；另外，同一分气包的下支同时用气严重情况下，也会将相邻分气包的下支50L气罐（②、③）吸气过来，从而使腔体内的残留有害气体反向进入主管路，这也是氮气环网主管也发现反向腐蚀的原因。

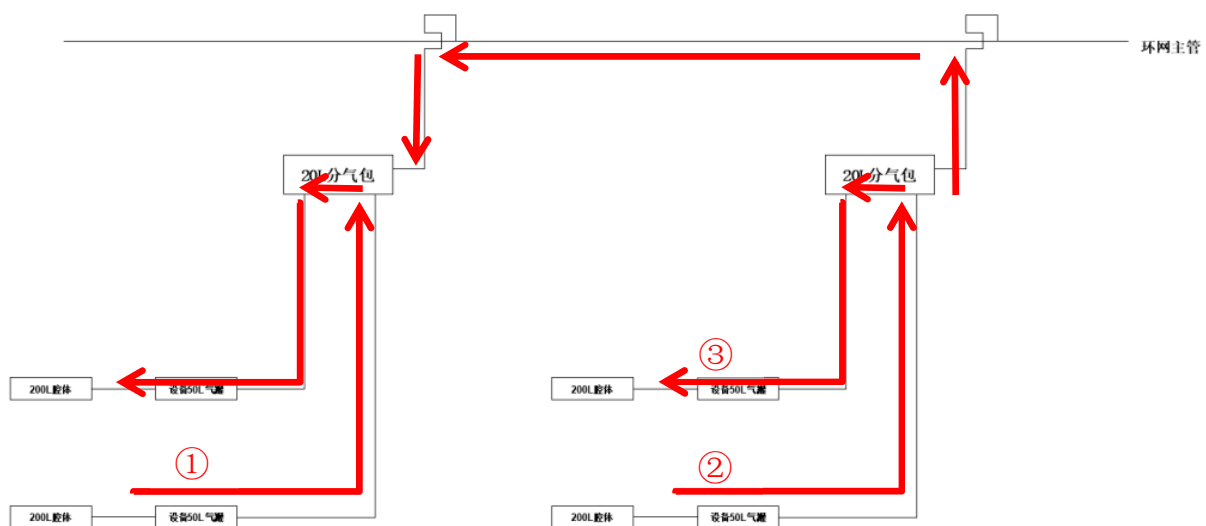


图2 工艺设备反向窜气原理

从产气原理来看，PSA制氮的供气能力是固定的，一般是1分钟再生，由最终产气气罐释压供气；而液氮汽化供气，则由汽化器的最大能力决定。我们观察到，在上

述高峰用气时刻，小型液氮汽化器容易出现结霜现象，并随供气管道延续到工艺设备内部。

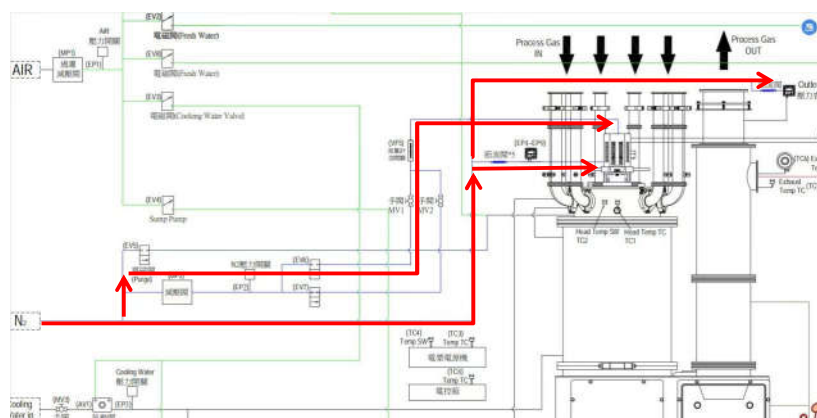


图3 等离子尾气机气路图

以等离子体尾气机为例,如图3所示,氮气主要作用是在火炬头(plasma torch)里点火,以及尾排中的稀释作用。从此PID图中可以看出,氮气管路并没有设置单向阀。所以当所用氮气的管路与工艺设备形成环网时,工艺设备在“破真空”的时候,也会将尾排中稀释氮气反吸回环网中,导致管路被各种化学气体腐蚀。很多光伏真空工艺设备也未设计和使用单向阀,这是造成氮气管道污染的根本原因。

文丘里管(Venturi tube)广泛应用于工程领域,它基于伯努利原理和连续性方程。文丘里管由一个收缩管道和一个扩张管道组成,中间连接着一个狭窄的喉部。当流体通过文丘里管时,由于喉部的存在,流速增加,从而根据伯努利原理,压力降低。在使用过程中对其尾气处理使用不当也会造成氮气管道的污染。

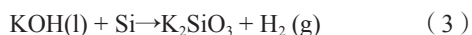
3 后果

氮气管道污染,带来以下危害:

3.1 氮气经常用于氮封水箱、化学品氮封、清洗机纯水清洗的氮气鼓泡等场合,由于前述ppm级别的污染,我们会发现纯水电导率达不到16 MΩ.cm,影响少子寿命等工艺表现。

3.2 由于前述氮气的用气峰值影响,氮气主管压力不稳定,在使用氮气的伯努利吸盘(Bernoulli Chuck)吸附硅片时,如果工艺设备也在进行“破真空”操作造成的氮气流体不稳定,易产生碎片事件。

3.3 氮气管道污染,常常伴随化学反应生成氢气,这是光伏厂火灾隐患的重要来源之一,另一个火灾重要来源是KOH腐蚀硅片产生的氢气,排气不畅。



我们通过环境中的特气侦测器发现, H₂环境侦测器也侦测到过H₂的泄漏,并且读值达到336 ppm。H₂的爆炸

极限是4%-75.6%(体积浓度),洁净室内换气次数>25次/h。这种环境下仍然达到336 ppm,说明漏气点的浓度更大,是存在火灾、爆炸的风险隐患。

3.4 氮气管道的化学污染,使在现场的工作人员带来一定的安全隐患,生产人员长期暴露在只有几个ppm级别的有毒环境中,给光伏厂生产人员的职业健康带来压力。

4 改善措施

根据前述分析,解决氮气管道污染的方法比较简单,主要是在必要位置增设单向阀,比如使用1 psi灵敏度的单向阀,能有效关断反向窜气,其它方式需要优化真空工艺设备“破真空”的工艺细节,如在“破真空”同时,利用真空泵多次间断排气的方式,起到降低颗粒物产污作用,减缓反向污染。

为缓解用气高峰,一般通过增设气罐的方式;PSA和液氮汽化器联用,也有助于发挥各自优势。

根据《特种气体系统工程技术标准》(GB 50646-2020)4.3.1规定“吹扫气体管线应设置止回阀。”该条文已黑体加粗,代表必须遵守。在工艺设备运行时“破真空”操作可视为使用氮气作为吹扫,这类氮气管路应设置单向阀。

参考文献

- [1]温杰贵. PSA变压吸附制氮工艺[J]. 油气储运, 2012,31(z1):52-56.
- [2]吴琼. 含导流体的旋流非接触吸盘的内部流场研究及其优化设计[D]. 上海:上海交通大学,2013.
- [3]郭欣. 基于ansys的文丘里管原理分析[J]. 环球人文地理,2016(8):330-331.
- [4]翟志勇. 氢气爆炸极限实验的探究与启示[J]. 教学仪器与实验,2010(9):13-15.