

三氯氢硅节能精馏工艺模拟研究

韩金豆*, 梁世民

(黄河水电光伏产业技术有限公司, 青海 西宁 810007)

摘要:将差压热集成技术和热泵精馏技术用于三氯氢硅精馏工段,利用模拟软件 Aspen Plus,热力学模型采用 NRTL-RK 进行优化模拟计算。结果显示,与常规精馏工艺相比,差压热集成工艺可以降低加热能耗 47%、冷量消耗 45%。热泵精馏工艺可以降低加热能耗 50%、冷量能耗 50%,增加的压缩机功率为 73.5 kW。

关键词:多晶硅;三氯氢硅;热泵精馏;差压热集成

中图分类号:TQ051.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0207-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.07.044

Simulation on energy-saving distillation technology of trichlorosilane

HAN Jin-dou*, LIANG Shi-min

(Huanghe Hydropower Photovoltaic Industry Technology Co., Ltd., Xining 810007, China)

Abstract: The differential pressure heat integration technology and the heat pump distillation technology are respectively employed to reduce the energy consumption in the trichlorosilane distillation section. Both two processes with alternative energy-saving technology are optimized and simulated by means of Aspen Plus software and NRTL-RK thermodynamic model. It is found through comparing with conventional distillation process that the differential pressure heat integration technology can reduce the energy consumption in heating by 47% and cut down the consumption of cold energy by 45%; the heat pump distillation technology can decrease the energy consumption in heating by 50%, decrease the consumption of cold energy by 50% and increase the power of the compressor by about 73.5 kW.

Key words: polysilicon; trichlorosilane; heat pump distillation; different pressure thermally integrated distillation

多晶硅是太阳能电池与半导体设备的主要原材料,在光伏产业发展过程中发挥着极其重要的作用。近几年,随着太阳能行业和电子信息技术快速发展,其需求量也迅速增长。目前,我国的多晶硅生产主要是采用改良的西门子法。该工艺主要包括在氯化反应工段合成三氯氢硅,然后对合成的三氯氢硅进行精馏提纯,提纯后的高纯三氯氢硅气化后在氢还原炉内进行 CVD 反应得到高纯硅^[1-2]。其中,三氯氢硅是多晶硅生产的重要中间产品,即使其含有痕量的杂质,也会影响最终的多晶硅产品的纯度,所以三氯氢硅产品的分离是多晶硅生产中最为关键的环节^[3-4]。

目前,工业上三氯氢硅的提纯精制技术主要有精馏法、吸附法、反应法,或者是几种技术的组合等,但最普遍和最通用的方法是精馏技术。现有的精馏工艺主要采用多个常规塔顺序分离流程,能耗可占整个分离过程能耗的 50%~70%,存在投资高、能耗大等缺点,所以改进三氯氢硅分离工艺对多晶硅行业的提质降耗尤为重要^[5]。目前,国内科研工作者在改进三氯氢硅分离工艺方面开展了大量的工作,这些工作主要集中在通过流股能量的合理匹配,提高系统的热回收能力,从而提高系统的能量利用率和经济性。按照冷热物流匹配方式的不同,耦合节

能技术主要包括多效精馏、热泵精馏和热耦合精馏等几种。如,宗文婷等^[6]在三氯氢硅提纯中使用多效精馏工艺;黄国强等^[7]和袁野等^[8]将三塔差压耦合节能工艺用于三氯氢硅精馏过程;黄国强等^[9]将热泵技术用于三氯氢硅的精制;胡雨奇等将隔壁塔技术用于三氯氢硅的分离^[10-12],甚至还有几种方法的结合使用,李洪等^[13]开发了一种新型的差压热耦合蒸馏节能新技术,实现塔顶蒸汽与塔底再沸器的热量耦合匹配,如刘春江等^[14]将热泵技术和隔壁塔技术结合用于三氯氢硅提纯。通过上述几种改进的工艺,通过流股间热量的匹配,能耗都得到了大大的降低。

某多晶硅生产企业采用改良西门子法工艺,在氯化反应工段将工业硅粉和氯化氢在流化床反应器中合成三氯氢硅,然后再对三氯氢硅进行分离精制。该生产企业的三氯氢硅精馏工段仍采用传统的精馏流程,即采用多个常规精馏塔的顺序精馏序列。为了降低产品能耗,提高竞争力,拟对该工艺进行节能改造。主要工艺方案考虑采用差压热集成和热泵精馏技术。所以,本文中利用 Aspen Plus 软件,热力学方程选择 NRTL-RK,分别对三氯氢硅常规顺序精馏工艺、差压热集成工艺和热泵精馏等工艺的能量消耗进行模拟和讨论。

收稿日期:2018-11-27;修回日期:2019-05-07

作者简介:韩金豆(1994-),男,学士,研究方向为多晶硅生产工艺优化、提质降耗,通讯联系人,Xming_92@163.com。

1 常规三塔顺序精馏流程

1.1 原料组成及产品要求

模拟计算以该多晶硅生产企业三氯氢硅精馏工段的现场数据作为模拟计算的集成基础。进料含有 B、P、Fe 等痕量杂质,但为了讨论方便,这里仅考虑二氯氢硅(DCS)、三氯氢硅(TCS)和四氯氢硅(STC)等主要组分。为了满足多晶硅最终产品质量要求,要求精制后的三氯氢硅质量分数(下同)大于 99.999 9%,DCS 小于 10×10^{-6} ,STC 小于 10×10^{-6} ,其他杂质微量元素为 10^{-9} 级。原料组成与产品要求如表 1 所示。

表 1 原料及产品分离要求

参数	进料	DCS 产品	TCS 产品	STC 产品
温度/°C	70	42	68	94
压力/MPa	0.3	0.25	0.2	0.2
流量/(kg·h ⁻¹)	5858.0	29.5	5762.0	66.47
质量分数				
DCS	0.005	0.99	$\leq 10 \times 10^{-6}$	—
TCS	0.984	0.01	≈ 1	≤ 0.01
STC	0.011		$\leq 10 \times 10^{-6}$	0.99

1.2 常规三塔顺序精馏流程模拟结果

该生产企业的现场流程为常规三塔顺序精馏流程,如图 1 所示。

由图 1 可以看出,原料首先进入脱轻塔 C1,脱轻塔 C1 为一常规精馏塔,塔顶设置全凝器,由全凝器冷凝下来的液相主要为二氯氢硅及低沸物,部分作为脱轻塔的回流返回脱轻塔顶部,部分作为 DCS

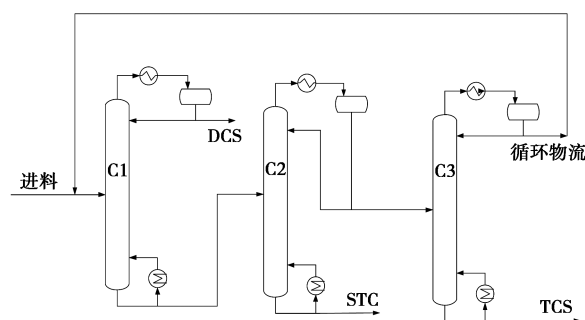


图 1 常规顺序分离流程示意图

产品采出;脱轻塔 C1 的塔釜产品进入到脱重塔 C2。脱重塔 C2 塔顶采出较高纯度的三氯氢硅送至次脱轻塔 C3,塔釜采出产品 STC 和高沸物。塔 C3 塔底采出高纯 TCS 产品,塔顶产品循环至脱轻塔 C1。

根据进料条件和产品要求,模拟计算得到了较为优化的常规流程工艺数据,结果如表 2 所示。

表 2 常规顺序分离流程中精馏塔的设备参数及能耗

参数	C1	C2	C3
进料流量/(kg·h ⁻¹)	5858.00	5851.76	5785.29
循环进料/(kg·h ⁻¹)	23.29	—	—
塔顶采出/(kg·h ⁻¹)	29.53	5785.29	23.29
塔釜采出/(kg·h ⁻¹)	5851.76	66.47	5762.00
塔顶温度/°C	46.80	67.15	54.38
塔釜温度/°C	76.16	98.83	70.68
塔顶压力/MPa	0.25	0.20	0.20
塔釜压力/MPa	0.28	0.23	0.23
冷凝器/kW	251.81	691.04	435.78
再沸器/kW	248.61	674.04	440.59

(上接第 206 页)

量的影响显著性大小顺序为:水蒸汽耗量>原料气 H₂S 含量>处理量>胺液循环量>原料气进塔压力>胺液质量分数>原料气 CO₂ 含量>原料气进塔温度>贫液进料位置。

(4) 利用 spss 完成极差分析,最终确定对 H₂S 净化效果最优运行方案为原料气进塔温度 17.5°C,胺液循环量 140 m³/h,胺液质量分数 45%,水蒸汽耗量 0.18 t/m³,贫液进料位置 22 层,原料气进塔压力 4.8 MPa。能耗最低运行方案为原料气进塔温度 10°C,胺液循环量 110 m³/h,胺液质量分数 41%,水蒸汽耗量 0.14 t/m³,贫液进料位置 24 层,原料气进塔压力 6 MPa。

参考文献

[1] 汪瑾,李珍,范峥,等.天然气脱硫装置的系统模拟与优化[J].化

学工程,2013,41(1):74-78.

- [2] 范峥,刘向迎,黄凤林,等.天然气中酸性组分含量升高的脱硫系统优化研究[J].石油与天然气化工,2014,43(5):467-471,477.
- [3] 陈庚良,李劲.天然气脱硫脱碳工艺的选择[J].天然气与石油,2014,32(6):29-34.
- [4] Chunxi L, Fürst W. Representation of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state[J]. 2000,55(15):2975-2988.
- [5] 邱奎,吴基荣,雷文权,等.高含硫天然气脱硫装置操作条件的优化[J].石油化工,2013,42(2):166-174.
- [6] 夏勇,钟伟,张超,等.天然气脱硫脱碳装置优化改造运行效果分析[J].石油与天然气化工,2013,42(4):353-360.
- [7] 王治红,商丽,夏勇,等.净化厂脱除 H₂S 的工艺模拟与优化[J].现代化工,2017,37(3):191-195.
- [8] 诸林.天然气加工工程[M].2 版.北京:石油工业出版社,2008.
- [9] 姚淑鹏,李玉星,王武昌,等.立管内水合物浆液流动特性及正交实验研究[J].石油化工,2018,47(6):568-574. ■

由表2可以看出,在常规顺序分离流程中,精馏塔C1、C2、C3的热负荷相差较大。其中,C2的热负荷最大,为691.04 kW,近似等于C1塔和C2塔的能耗之和。为了降低产品能耗,可以考虑将差压热耦合技术和热泵精馏技术等节能工艺用于三氯氢硅精馏中。

2 节能工艺流程模拟

2.1 差压热集成流程

差压热集成精馏工艺是通过将能位(压力)较高的塔排出的能量用于能位(压力)较低的塔,同时自身也被冷凝,从而达到节能目的。为了充分利用两股物料间的匹配换热,从而实现两塔的完全热量集成,有时会利用辅助冷凝器和再沸器实现整个精馏过程能耗的完全匹配。差压热集成精馏工艺节能效果好,设备简单。

由表2可以看出,在常规流程中,能量消耗较大的塔为脱重塔C2,其能量消耗基本为脱轻塔C1和次脱轻塔C3的能量之和,所以,可考虑适当改变各塔的操作压力,利用脱重塔塔顶加热脱轻塔和次脱轻塔的再沸器,使热量充分利用。三氯氢硅差压热集成工艺流程如图2所示。

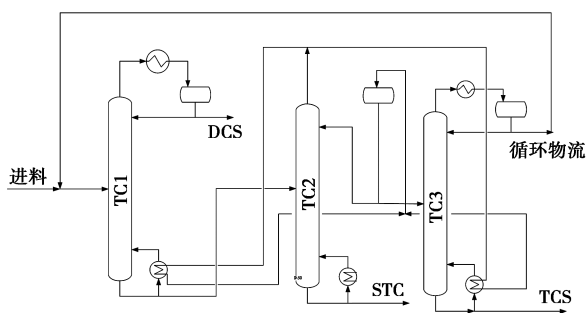


图2 三氯氢硅差压热集成流程

根据进料条件和产品要求,模拟计算得到优化后的差压热集成工艺中各塔的操作条件和能量消耗,结果如表3所示。

由表3可以看出,当脱重塔TC2的操作压力提高至0.4 MPa,脱轻塔TC1的操作压力为0.25 MPa,次脱轻塔TC3的操作压力为0.2 MPa时,三塔之间可以满足热量集成的要求。在三氯氢硅差压热集成工艺中,对于塔TC2来说,塔顶蒸汽用于塔TC1和TC3的塔釜加热,所以不需要为其冷凝器提供冷量,而仅需要为再沸器提供加热量。对于塔TC1和TC3来说,不需要为再沸器提供额外的加热量,而只需要为冷凝器提供冷量。

表3 差压热集成工艺主要设备参数及能耗

参数	TC1	TC2	TC3
进料流量/(kg·h ⁻¹)	5858.00	5851.76	5785.29
循环进料/(kg·h ⁻¹)	23.29	—	—
塔顶采出/(kg·h ⁻¹)	29.53	5785.29	23.29
塔釜采出/(kg·h ⁻¹)	5851.76	66.47	5762.00
塔顶温度/℃	46.80	87.01	54.38
塔釜温度/℃	76.16	119.27	70.68
塔顶压力/MPa	0.25	0.40	0.20
塔釜压力/MPa	0.28	0.43	0.23
冷凝器/kW	268.08	—	463.92
再沸器/kW	—	747.73	—

2.2 热泵精馏工艺

热泵精馏是通过机械功的补偿和消耗,将精馏塔顶部的低温区域内的热量传递到塔釜的高温区域,使塔顶区域的低温蒸汽转换为塔底再沸器的热源。热泵精馏技术特别适用于塔顶和塔釜之间温差小、被分离的混合物沸点接近等工况。由表2可知,在常规工艺中塔C2的能耗最高,塔顶温度67.15℃与塔C1塔釜温度76.16℃和塔C2塔釜温度70.65℃相差较小,理论上可以实施热泵精馏技术实现能耗的降低。所以可考虑利用塔C2塔顶的蒸汽通过压缩机用于加热塔C1和塔C2的塔釜再沸器。通常,热泵精馏可以分为直接塔顶式热泵精馏和间接式热泵精馏。直接塔顶式热泵精馏是指以塔顶蒸汽为再热介质,不需要使用其他载热介质。同时由于该系统只需要一个热交换器交换热量,压缩机的压缩比通常较低,可以大大降低压缩机功耗,提高压缩效率。另外,直接塔顶式热泵精馏系统整体的结构较为简单,易于维护。所以,这里选择直接式热泵精馏技术用于三氯氢硅精馏工艺中。三氯氢硅热泵精馏工艺流程如图3所示。

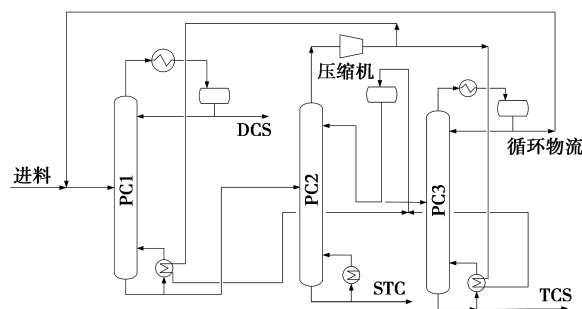


图3 三氯氢硅热泵精馏工艺流程

同样,根据进料条件和产品要求,模拟计算得到

优化后的直接热泵精馏工艺中各个塔的主要操作条件和能量消耗,结果如表 4 所示。

表 4 热泵精馏工艺主要设备参数及能耗

参数	PC1	PC2	PC3
进料流量/(kg·h ⁻¹)	5858.00	5851.76	5785.29
循环进料/(kg·h ⁻¹)	38.92	—	—
塔顶采出/(kg·h ⁻¹)	29.53	5785.29	23.29
塔釜采出/(kg·h ⁻¹)	5867.40	66.47	5762.00
塔顶温度/℃	46.80	67.15	54.38
塔釜温度/℃	76.16	98.83	70.68
塔顶压力/MPa	0.25	0.20	0.20
塔釜压力/MPa	0.28	0.23	0.23
冷凝器/kW	251.81	—	435.78
再沸器/kW	—	674.04	—
压缩机出口压力/MPa	—	0.50	—
压缩机出口温度/℃	—	104.00	—
压缩机/kW	—	73.50	—

由表 4 可知,将脱轻塔 C2 塔顶蒸汽通过压缩机加压至出口压力为 0.5 MPa,温度达到 104℃。压缩蒸汽一部分用于脱重塔塔釜再沸器加热热源,一部分作为次脱轻塔塔釜加热热源。

2.3 不同工艺能耗对比

对比三氯氢硅精馏工段不同工艺所需的主要冷、热量,结果如表 5 所示。

表 5 常规蒸馏工艺、差压热集成工艺和热泵精馏工艺主要能耗 kW

设备名称	常规工艺	差压热集成工艺	热泵精馏工艺
塔顶冷凝器	1378.63	732.00	687.59
塔釜再沸器	1363.24	747.73	674.04
辅助换热器	—	—	—
辅助冷凝器	—	—	—
压缩机	—	—	73.50

由表 5 可以看出,与常规顺序分离流程相比,差压热集成工艺和热泵精馏工艺可以有效降低能耗。对于差压热集成工艺来说,加热能耗减少 47%,冷量减少 45%。对于热泵精馏工艺来说,加热能耗减少 50%,冷量减少 50%,但是由于压缩机的增加,还需要增加一部分电耗。

3 结论

在三氯氢硅精馏工段中,由于产品纯度要求非

常高,回流比大,所以各个塔的能耗都较高。通过利用差压热集成工艺和热泵精馏技术,将各个塔间的流股能量得到有效利用,从而可以大大降低整个精馏过程的能耗。本文中通过利用 Aspen Plus 模拟软件,选择热力学模型 NRTL-RK 进行模拟计算,结果显示,在常规工艺中,脱重塔能耗最高,所以分别利用差压热集成技术和热泵精馏技术将该塔的热量得到充分利用。与常规精馏工艺相比,差压热集成工艺可以降低加热能耗 47%、冷量消耗 45%。热泵精馏工艺可以降低加热能耗 50%、冷量消耗 50%,但是由于压缩机的增加,还需要增加一部分电耗。在差压热集成工艺中,由于采取了提高脱重塔操作压力的措施,一定程度上降低了产品间的相对挥发度,增加了分离难度,在操作上也较为复杂。热泵精馏工艺的操作相对简单,塔的操作压力相对较低,安全可靠,但是由于要增加气体压缩机,所以在设备投资方面较大。

参考文献

- [1] 侯彦轻,谢刚,陶东平,等.太阳能级多晶硅生产工艺[J].材料学报,2010,24(7):31-34.
- [2] 四季春,梁利镛.多晶硅生产的节能降耗[J].现代化工,2010,30(9):5-7.
- [3] 钱浩,黄国强.高效除三氯氢硅中痕量硼、磷工艺研究进展[J].化学工业与工程,2018,35(2):42-48.
- [4] 黄国强,赵虎勇,杨劲.多晶硅生产过程中氯硅烷精制技术研究进展[J].现代化工,2013,33(11):14-18.
- [5] 张远弟,谢刚,余小花.国内三氯氢硅精馏节能技术应用进展[J].化学工业与工程技术,2013,34(4):62-65.
- [6] 宗文婷,柯曾鹏.氯硅烷加压多效精馏及过程模拟[J].化工设计,2010,20(4):8-11.
- [7] 黄国强,石秋玲,王红星.多晶硅生产中三氯氢硅精馏节能工艺[J].化工进展,2011,30(12):2601-2605.
- [8] 袁野,袁希钢,罗祎青,等.减少气相耦合流股隔板塔的严格模拟研究[J].化学工业与工程,2017,34(1):71-74.
- [9] 黄国强,赵虎勇,孙帅帅.热泵精馏在三氯氢硅提纯过程中的模拟[J].化工进展,2013,32(6):1448-1452.
- [10] 胡雨奇,方静,李春利.用于分离三氯氢硅合成过程中主副产品的隔壁塔模拟[J].化工进展,2015,34(5):1488-1492.
- [11] 王素贤,何银凤,高亚丽,等.四组分隔板塔用于三氯氢硅分离的模拟研究[J].化学工业与工程,2018,35(5):1-5.
- [12] 何银凤,吴良,王燕,等.Kaibel 隔板塔用于多晶硅还原工段三氯氢硅分离的模拟研究[J].化学工业与工程,2018,35(6):72-78.
- [13] 李洪,李鑫钢,罗铭芳.差压热耦合蒸馏节能技术化工进展,2008,27(7):1125-1128.
- [14] 刘春江,段长春,李雪,等.一种热泵精馏与多效精馏集成的三氯氢硅提纯装置及工艺:CN,201110107817.5[P].2011-08-17.■