

光纤级四氯化硅精制工艺

孙雪婷*

(北京世纪隆博科技有限责任公司, 北京 100020)

摘要:根据多晶硅产业副产物四氯化硅的组成特性,提出一套精制工艺流程,可以得到光纤级四氯化硅。对于年产1万t光纤级四氯化硅,对流程中的精馏塔设计差压多效节能精馏方式,装置可以比普通精馏节约50%以上的蒸汽和循环水用量,节能效果明显。

关键词:光纤;四氯化硅;多效精馏;节能;多晶硅

中图分类号:TQ028.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0211-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.044

Refining process for optical fiber-grade silicon tetrachloride

SUN Xue-ting*

(Beijing Century Robust Technology Co., Ltd., Beijing 100020, China)

Abstract: According to the composition and characteristics of silicon tetrachloride, which is a byproduct of polysilicon industry, a complete set of refining process is built to obtain optical fiber-grade silicon tetrachloride. A differential pressure multi-effect energy-saving distillation method is designed for the distillation column in the process. As for a 10,000 tons/year of optical fiber-grade silicon tetrachloride plant, this process can save more than 50% of steam and circulating water compared with ordinary distillation process, showing an obvious energy-saving effect.

Key words: optical fiber; silicon tetrachloride; multi-effect distillation; energy-saving; polysilicon

目前采用改良的西门子方法生产多晶硅产业在我国迅速发展,文献报告生产1t多晶硅可副产13~20t四氯化硅,可见多晶硅产业的副产物四氯化硅产量巨大^[1-2]。随着我国光伏产业和光纤通信技术的快速发展,高纯度的四氯化硅市场需要潜力巨大,从多晶硅产业副产物四氯化硅精制高纯度光纤级四氯化硅的发展迅猛。这一发展趋势的关键是四氯化硅分离提纯技术的开发和应用^[3]。

精制四氯化硅的工艺方法^[4-5]主要有精馏法、吸附法、部分水解法、络合法和光化法等,这些方法具有不同的提纯分离效果和选择性,可以具体根据粗四氯化硅的组成选择合适的方法,单独使用或是组合使用都可以。

一般多晶硅产业的副产物四氯化硅的质量分数在98.5%以上,而光纤用四氯化硅质量分数在99.999 999 9%以上。针对多晶硅产业的副产物四氯化硅制备光纤级四氯化硅,通过分析和参阅文献,本文中提出光化反应-精馏-吸附-精馏的工艺方式,用来制备光纤级四氯化硅。采用Aspen模拟软件对工艺流程中的精馏塔提出差压多效的节能精馏方式进行模拟优化。

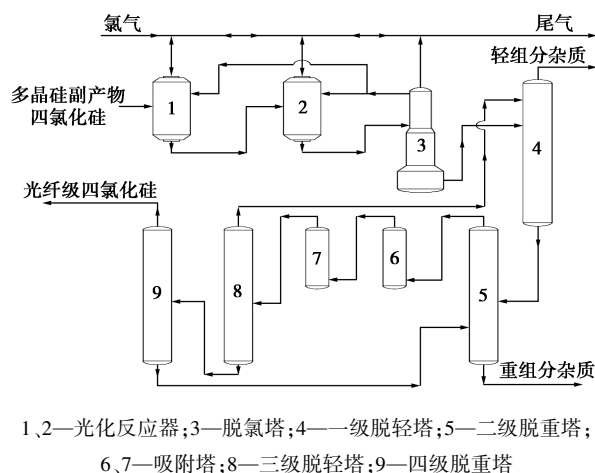
1 光纤级四氯化硅精制工艺简述

多晶硅工厂的副产物四氯化硅,其中含有质量分数0.05%左右的三氯氢硅。首先在光化反应器中发生光化反应,光化反应器的氯气来自钢瓶。光化反应器中主要的反应是三氯氢硅光化后生成四氯化硅和氯化氢。从光化反应器出来的物料输送到脱氯塔,在脱氯塔塔顶脱出含有大量氯气和氯化氢的尾气,输送到尾气处理装置处理;脱氯塔顶含有较高浓度氯气的液相四氯化硅,输送回前面的光化反应器进一步反应。从脱氯塔釜出来的不含氯气的物料输送到一级脱轻塔进行精馏,在一级脱轻塔顶脱除物料中的轻组分,塔釜物料输送到二级脱重塔;在二级脱重塔釜脱除重组分,二级脱重塔顶的物料经过冷凝后,输送到吸附塔下部进料,物料在吸附塔中脱除三氯化铝、三氯化硼、三氯化铁、二氯化亚铁、三氯化磷等杂质,从吸附塔上部出来输送到三级脱轻塔,在三级脱轻塔顶脱除的轻组分输送到一级脱轻塔回收其中的四氯化硅,三级脱轻塔釜的物料输送到四级脱重塔,在四级脱重塔塔釜脱除的重组分输送回二级脱重塔回收其中的四氯化

收稿日期:2020-04-21;修回日期:2021-02-06

作者简介:孙雪婷(1987-),女,硕士,工程师,研究方向为化工工艺,通讯联系人,sunxueting.snow@163.com。

硅,在四级脱重塔顶得到光纤级四氯化硅产品。流程简图见图 1。



1、2—光化反应器;3—脱氯塔;4—一级脱轻塔;5—二级脱重塔;
6、7—吸附塔;8—三级脱轻塔;9—四级脱重塔

图 1 光纤级四氯化硅精制工艺流程简图

2 光纤级四氯化硅精制工艺分析

本工艺可以分为 4 个部分:两级光化反应器和脱氯塔为光化反应工段;一级脱轻塔和二级脱重塔为初步脱轻脱重工段;两级吸附塔为吸附工段;三级脱轻塔和四级脱重塔最终脱轻脱重工段,最后从四级脱重塔顶得到光纤级四氯化硅产品。

2.1 光化反应工段分析

光化反应器是利用光照条件将氯分子解离为氯自由基,取代三氯氢硅及其他含有氢杂质含氯化合物上的氢原子,三氯氢硅(SiHCl_3)上的氢原子被氯原子取代,可以得到四氯化硅(SiCl_4)和氯化氢(HCl),其他含有氢杂质的含氯化合物如有机硅氯烷(CH_3SiCl_3),其中的 1 个氢原子被氯原子取代,生成 $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$ 和氯化氢。通过精馏方式可以将氯化氢以轻组分杂质形式脱除,而 $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$ 沸点在 110°C 以上,比 CH_3SiCl_3 ($T_b = 66.1^\circ\text{C}$) 的沸点高很多,光化反应将某些杂质转化为沸点更高的杂质,可以通过精馏方式以重组分杂质形式脱除^[6-7]。光化反应对除去三氯氢硅杂质极为有效^[8]。根据文献^[9]确定光化反应器可以在常温常压下瞬间完成,并且氯气和三氯氢硅的摩尔比至少大于 22:1,同时可以确定光化时间和光照强度等。光化反应器中气相含有少量的氯化氢,及时同脱氯塔顶的尾气一起输送到尾气处理装置去处理,以防影响光化反应;而反应后液相物料输送到脱氯塔去脱除氯气和氯化氢。由于在光化反应器中的物料溶有大量氯气,氯气是光化反应物,所以在光化反应器设计外

循环的泵,用来循环光化反应器中的物料,回收反应物氯气。

有专利^[10]采用汽提塔去处理光化反应器之后物料,即采用氮气逆流汽提物料中的氯化氢,但是这种方法处理的物料含有大量的氯化氢。针对本工艺情况,物料中的氯化氢含量较少,若采用该方法会引入氮气杂质,对产品质量有影响,所以采用传统四氯化硅生产工艺中的脱氯塔处理方法^[11],其原理是游离氯在不同温度下的溶解度不同,提高物料的温度,降低游离氯的溶解度,塔顶温度低可以得到较高浓度的四氯化硅物料,从而可以分离四氯化硅中游离氯。从脱氯塔顶出来的不凝气含有大量的氯气和极少量的氯化氢,一部分可以输送到光化反应器中进一步反应,一部分输送到尾气处理装置去处理放空。脱氯塔塔顶的液相含有大量的溶解氯气,一部分给脱氯塔打回流,另一部分输送到光化反应器中进一步反应。从脱氯塔塔釜出来的物料不含氯气,直接输送到一级脱轻塔去精馏。

2.2 初步脱轻脱重工段分析

在初步脱轻脱重工段,来自光化反应工段的物料在一级脱轻塔内进行初步的脱轻,轻组分主要包括一氯三氢硅 ($T_b = -10^\circ\text{C}$)、二氯二氢硅 ($T_b = 8.2^\circ\text{C}$)、三氯氢硅 ($T_b = 31.8^\circ\text{C}$)、四氯化硅 ($T_b = -111.8^\circ\text{C}$) 以及极少量不凝气氯化氢等,一级脱轻塔釜出来的物料输送到二级脱重塔,在二级脱重塔塔釜脱除重组分,主要包括甲基三氯硅烷 ($T_b = 66.1^\circ\text{C}$)、二甲基二氯硅烷 ($T_b = 70.2^\circ\text{C}$) 和一些金属杂质。精馏法主要是根据四氯化硅与各种杂质沸点不同来实现分离,可以将四氯化硅中的低沸点组分和高沸点组分分离出来。但是这种方法对去除三氯化铝、三氯化硼、三氯化铁、三氯化磷、二氯化铜等极性的重金属氯化物难度很大,尤其是杂质三氯化硼、三氯化磷难度更大,主要是因为这类极性杂质氯化物有可能形成配合物,挥发度同四氯化硅相接近,所以再多精馏也不能达到理想效果^[12-14]。所以精馏提纯在四氯化硅达到某一较高浓度后,再要提高其浓度十分困难。而吸附法对于杂质的浓度越低越有效,所以在四氯化硅杂质浓度极低的情况下,可应用吸附法进一步提高四氯化硅浓度。同时光纤级四氯化硅的生产对吸附剂的要求较高,活化处理十分繁杂,费用高。所以应该尽量降低吸附剂处理物料中杂质的浓度,主要是由于这些轻重杂质具有一定

的极性,很容易被吸附剂吸附,影响后续工段中吸附剂的生产能力,所以在初步脱轻脱重工段将其脱除。初步脱轻脱重工段不仅提高四氯化硅的浓度,同时可以降低后续吸附工段的负荷。

2.3 吸附工段分析

吸附工段主要包括两级吸附塔,物料从吸附塔下部进入,塔顶部出来。来自二级脱重塔顶液相物料在两级吸附塔中可以有效地将精馏难以分离的杂质脱除,这些杂质主要是三氯化磷、三氯化硼等金属杂质以及可能存在的含氢化合物的氯化物等。吸附法是根据不同组分化合物的化学键极性不同进行除杂分离。四氯化硅是无电偶极矩的对称分子,而其中所含有的杂质如三氯化铝、三氯化硼、三氯化铁、二氯化亚铁、三氯化磷等是具有相当大的偶极矩不对称分子,容易被吸附。本文中根据四氯化硅中物料情况采用组合吸附剂,一级吸附器填充硅胶和氧化铝,二级吸附器填充Y-型分子筛^[15-16]。虽然这种方法可以去除前面初步脱轻脱重工段不能分离的杂质,弥补初步脱轻脱重工段的不足,但是吸附工段极有可能引入其他杂质,致使四氯化硅二次污染^[17],所以增加最终脱轻脱重工段,将吸附工段有可能进入的杂质去除。

2.4 最终脱轻脱重工段分析

将吸附工段出来的物料输送到最终脱轻脱重工段,该工段设计2个塔器:三级脱轻塔和四级脱重塔。在三级脱轻塔顶将四氯化硅中的轻组分杂质脱除,塔釜物料输送到四级脱重塔,在四级脱重塔釜脱除重组分杂质,四级脱重塔顶得到光纤级四氯化硅产品。

3 工艺中节能措施

工艺中需要耗蒸汽的设备主要是脱氯塔、一级脱轻塔、二级脱重塔、三级脱轻塔和四级脱重塔,针对这5台塔器,本文中提出差压多效节能精馏方式,流程详见图2。一级脱轻塔顶气相输送到二级脱重塔再沸器,给二级脱重塔加热;二级脱重塔顶气相输送到三级脱轻塔再沸器,给三级脱轻塔加热;三级脱轻塔顶气相一部分输送到四级脱重塔再沸器,给四级脱重塔加热;同时三级脱轻塔顶另一部分气相输送到脱氯塔再沸器,给脱氯塔加热;一级脱轻塔釜再沸器采用水蒸汽提供热源。

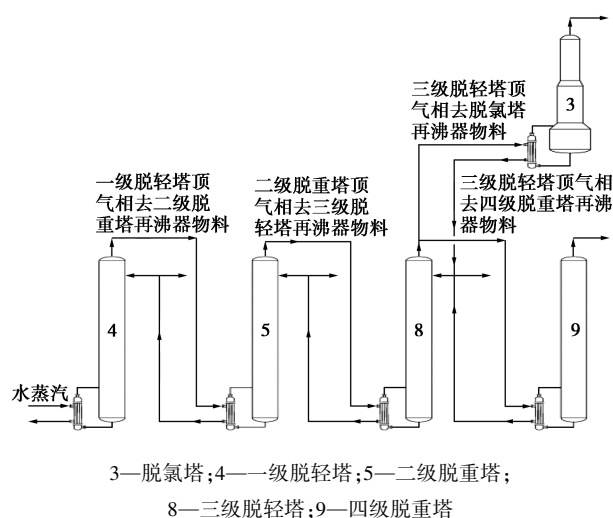


图2 差压多效精馏节能工艺流程简图

表1是这5台塔器的操作温度和压力。从表中可以看出,二级脱重塔再沸器的温差是15.9℃,三级脱轻塔再沸器的温差是14.9℃,四级脱重塔再沸器的温差是21.2℃,脱氯塔再沸器的温差是13℃,这些均满足设计再沸器时换热温差要求。

表1 差压多效精馏节能塔器操作条件

| 设备名称 | 塔顶温度/℃ | 塔釜温度/℃ | 塔顶压力/MPa | 塔釜压力/MPa |
|-------|--------|--------|----------|----------|
| 一级脱轻塔 | 129.2 | 131.4 | 0.55 | 0.58 |
| 二级脱重塔 | 110.3 | 113.3 | 0.33 | 0.36 |
| 三级脱轻塔 | 91.3 | 95.4 | 0.17 | 0.20 |
| 四级脱重塔 | 62.8 | 70.1 | 0.02 | 0.05 |
| 脱氯塔 | 76.4 | 78.3 | 0.08 | 0.09 |

表2是差压多效节能精馏塔器能量负荷,从表中可以看出,一级脱轻塔顶的能量足够给二级脱重塔塔釜再沸器供热,二级脱重塔顶的能量足够给三级脱轻塔塔釜再沸器供热,三级脱轻塔顶的能量足够给四级脱重塔塔釜再沸器和脱氯塔塔釜再沸器供热。

表2 差压多效节能精馏方式塔器能量负荷 kW

| 设备名称 | 塔顶冷能 | 塔釜热能 |
|-------|-------|-------|
| 一级脱轻塔 | 702.0 | 724.4 |
| 二级脱重塔 | 702.2 | 693.9 |
| 三级脱轻塔 | 693.0 | 687.3 |
| 四级脱重塔 | 619.6 | 608.6 |
| 脱氯塔 | 53.3 | 68.3 |

通过表2可以计算,年产1万t光纤级四氯化

硅工艺消耗的蒸汽量是 1.242 t/h; 消耗循环水的量是 72.272 t/h。

若采用普通精馏方式, 这 5 台塔器的能量负荷见表 3。由表 3 可以算出, 普通精馏方式消耗的蒸汽量是 2.787 t/h, 循环水量是 172.83 t/h。

表 3 普通精馏方式塔器能量负荷 kW

| 设备名称 | 塔顶冷能 | 塔釜热能 |
|-------|-------|-------|
| 一级脱轻塔 | 178.4 | 174.4 |
| 二级脱重塔 | 672.4 | 669.4 |
| 三级脱轻塔 | 94.7 | 96.8 |
| 四级脱重塔 | 619.6 | 617.0 |
| 脱氯塔 | 44.1 | 68.3 |

差压多效精馏方式同普通精馏方式进行对比, 结果表明, 差压多效精馏方式可节约蒸汽、循环水量分别为 1.5、100.6 t/h, 即节约了 55.4% 的蒸汽和 58.2% 的循环水。为了匹配能量, 采用差压多效精馏方式, 一级脱轻塔的回流比增加了 3.87 倍, 二级脱重塔的回流比增加了 0.20 倍, 三级脱轻塔的回流比增加了 7.07 倍。总而言之, 差压多效精馏方式不仅可以提高产品的质量, 同时节约蒸汽和循环水的使用量。

4 总结

采用本文中提供的工艺可以用于制备光纤级四氯化硅, 本工艺采用差压多效精馏方式, 对于年产 1 万 t 光纤级四氯化硅项目, 可节约 55.4% 蒸汽和 58.2% 的循环水使用量。使用本工艺需要注意以下几点。

(1) 工艺整体流程长; 采用四级差压多效精馏方式, 设备布置限制较多, 占地面积大; 开车相对复杂。

(2) 四氯化硅具有强烈的腐蚀性, 所用设备材料的选择要求高, 一般采用不锈钢材质; 由于生产光纤级四氯化硅产品质量要求严格, 所以设备需要抛光或是其他类似处理。

(3) 对于工艺中管路系统, 焊接质量要求严格, 避免管道对产品化学污染。

(4) 本工艺中的尾气具有较强的酸性, 需设置专门的尾气处理装置, 可与电石渣综合处理。

(5) 目前由于光纤级四氯化硅不能在线分析, 所以本工艺需要建立相应的在线密闭取样系统和分析控制系统, 同时对杂质检测分析技术要求较高, 才

能分析出光纤级四氯化硅的组成。

(6) 光化反应装置要求耐腐蚀、不能引入金属杂质、密封好、耐压、可以提供充分接触的光照反应环境。

(7) 吸附工段中对吸附剂的要求严格, 同时吸附剂的活化处理过程繁杂、要求高; 当吸附剂吸附的杂质达到一定程度需要及时更换, 或是在线再生, 否则会影响产品质量。更换后的吸附剂可以返回原厂去再生。在线再生则需要增加 1 套再生装置, 设备投资高, 再生过程操作复杂。

参考文献

- [1] 丁国江. 改进型三氯化硅合成工艺初探[J]. 四川有色金属, 1998, (4): 10-12.
- [2] 姜利霞, 万焯, 司文学, 等. 一种用于处理冷氢化料的低能耗精馏工艺[J]. 化工管理, 2014, (12): 91-92.
- [3] 刘邦焯, 刘涛泽, 叶春. 四氯化硅的制备工艺综述[J]. 应用化工, 2019, 48(8): 1959-1965.
- [4] 吕永梅, 罗鹏举, 姚德祎. 四氯化硅工业应用研究进展[J]. 氯碱工业, 2008, 44(5): 25-31.
- [5] 周玲英, 相文强. 工业四氯化硅四级精馏的研究[J]. 当代化工, 2016, 45(3): 599-601.
- [6] Ogihara Tsutomu, Shimizu Takaaki, Naruse Masahiko. Purification of silicon tetrachloride; EU, 0488765A[P]. 1991-11-29.
- [7] Edwin A Chandross, Robert L Barns, Daniel L Flamm, et al. Purification process for compounds useful in optical fiber manufacture; US, 4372834[P]. 1983-02-08.
- [8] 莫杰, 袁琴, 武鑫萍, 等. 光纤用四氯化硅提纯技术的研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(4): 379-384.
- [9] 毛威, 苏小平, 王铁艳, 等. 光化法去除四氯化硅中三氯氢硅的实验研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(12): 37-39.
- [10] Barns. Purification progress for compounds useful in optical fiber manufacture; US, 4372834[P]. 1983-02-08.
- [11] 井元和, 高晓丹, 单龙玉, 等. 分布式控制系统在四氯化硅生产中的应用[J]. 仪表和自动化, 2004, (10): 42-45.
- [12] Kokai Tokkyo Koho. Purification of silicon tetrachloride; JP, 59-013618[P]. 1984-01-24.
- [13] Koetsch Hans Joachim. Purification of chlorosilanes; EP, 54650[P]. 1982-06-30.
- [14] Ogihara Tsutomu. Purification of silicon tetrachloride; EP, 488765[P]. 1992-06-03.
- [15] 戴百雄, 宫廷, 吴勇, 等. 一种四氯化硅的提纯方法及其设备; CN, 102530959A[P]. 2012-07-04.
- [16] Scoggin, Tory. Method and apparatus for purifying inorganic halides and oxyhalides using zeolites; WO, 2005092790A2[P]. 2005-10-06.
- [17] 郭树虎, 赵雄, 万焯, 等. 光纤用四氯化硅制备研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(7): 1370-1373. ■