

合成氯硅烷精馏工艺改造

王恒孝, 胡小冬, 黎展荣, 唐猷成

(新光硅业科技有限责任公司, 四川 乐山 614000)

摘要:针对多晶硅生产中合成氯硅烷精馏工艺存在的问题, 对其工艺进行了改造, 采用 Aspen Plus 软件对改造后的工艺进行了模拟计算, 并结合生产实际确定了较优的操作条件。与原工艺相比, 工艺流程简单, 设备数量减少, 塔釜再沸器能耗减少 23.56%, 塔顶冷凝器能耗减少 24.68%, 合成精制三氯氢硅及多晶硅产品的合格率分别由改造前的 92.1% 和 86.4% 提高至 97.5% 和 92.1%。

关键词:氯硅烷; 多晶硅; 精馏; 工艺改造; 流程模拟
中图分类号: TQ127.2 **文献标识码:** A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0071-03

Modification of distillation process for synthesis of chlorosilanes

WANG Heng-xiao, HU Xiao-dong, LI Zhan-rong, TANG You-cheng

(Xinguang Silicon-tech Co., Ltd., Leshan 614000, China)

Abstract: To solve the problem existing in the distillation process of synthesis of chlorosilanes for polysilicon production, the original process is modified. The optimal operating parameters of the modified process are obtained by simulation and calculation of the new process with Aspen Plus software, in combination with the practical production. Comparing with the original process, the new process is simplified. The quantity of the equipment is reduced. Refrigeration duty of condenser is saved 23.56%. Heat duty of reboiler is saved 24.68%. The qualified productivity of refined trichlorosilane and polysilicon increase from 92.1% and 86.4% to 97.5% and 92.1%, respectively.

Key words: chlorosilanes; polysilicon; distillation; process modification; process simulation

多晶硅是半导体工业、电子信息产业、太阳能光伏产业的最重要、最基础的功能性材料。随着信息技术和太阳能产业的飞速发展, 多晶硅的需求将持续以 40% 左右的速度增长^[1-2]。

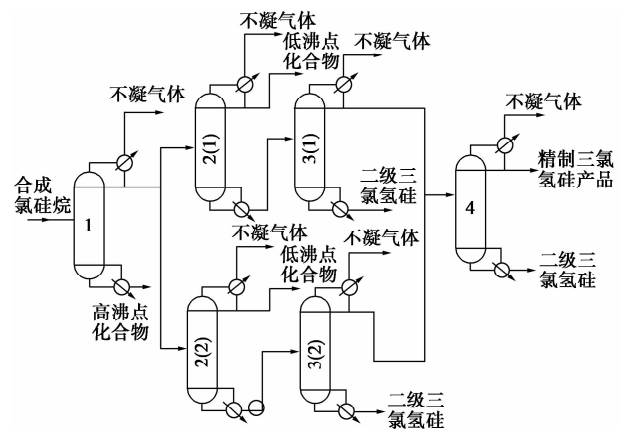
改良西门子法能兼容电子级和太阳能级多晶硅的生产, 具有技术成熟、适合产业化生产等特点, 是目前生产多晶硅最为成熟的工艺, 所生产的多晶硅占当今世界生产总量的 70% ~ 80%^[3-4]。多晶硅的产品质量与三氯氢硅的纯度紧密相关, 三氯氢硅的提纯是多晶硅生产的关键环节^[5-7]。精馏法是三氯氢硅提纯的主要方法^[8], 其原理是利用氯硅烷中不同组分的相对挥发度的差异进行多级精馏直至达到太阳能级或电子级的高纯度三氯氢硅产品。

目前, 国内一些企业的多晶硅生产工艺技术从国外引进, 从运行情况来看, 精馏工艺并不完善。为了降低生产成本, 减少环境污染, 提高竞争力, 各企业均在不断对工艺进行优化和改造。本文以某公司 1 000 t/a 多晶硅生产的合成氯硅烷精馏工序技术改造为例进行介绍。

1 原合成氯硅烷精馏工艺流程及存在的问题

1.1 工艺流程

原合成氯硅烷精馏工艺流程如图 1 所示。合成氯硅烷(原料)经湿法除尘, 冷凝后的液体进入预精馏塔分离出四氯化硅、聚硅烷等高沸点化合物, 塔顶



1—预精馏塔; 2(1), 2(2)—脱轻精馏塔;
3(1), 3(2), 4—三氯氢硅精馏提纯塔

图 1 原合成氯硅烷精馏工艺流程

收稿日期: 2011-03-22

作者简介: 王恒孝(1977-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为化工传质和分离; 胡小冬(1983-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为化工分离过程, 通讯联系人, 0833-2595587, huxiaodong0770@163.com。

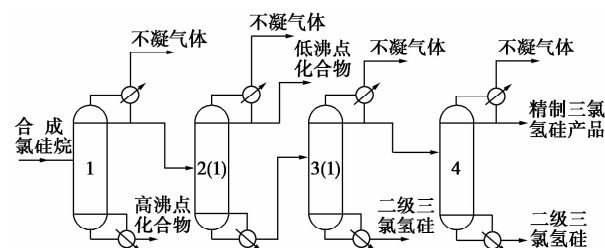
产品经 2(1) 和 2(2) 级精馏塔除去二氯二氢硅、三氯化硼等低沸点化合物, 2(1) 和 2(2) 级精馏塔塔底釜液分别进入 3(1) 和 3(2) 级精馏塔进行提纯, 3(1) 和 3(2) 级精馏塔塔顶产品送至 4 级精馏塔进一步提纯, 4 级精馏塔塔顶产品为精制三氯氢硅, 送至还原车间生产多晶硅产品, 塔底釜液二级三氯氢硅返回至原料储罐循环利用, 塔顶不凝气体经收集后送至尾气处理系统。

1.2 存在的问题

原工艺存在以下几个问题: (1) 流程的投资大, 生产操作费用高; (2) 为了生产高纯度多晶硅, 原工艺采用过大的回流比以提高三氯氢硅的纯度, 生产实践证明, 过大的回流比对产品质量作用并不明显, 而加热水蒸汽及循环冷却水的消耗量会相应地增加, 使得生产成本升高; (3) 精馏塔及相关设备和管线多, 工艺流程复杂, 不利于生产操作和系统的稳定运行, 对精制三氯氢硅及多晶硅产品的质量造成影响。

2 工艺流程的改造

鉴于原工艺存在的问题, 对其进行了改造。去掉 2(2) 和 3(2) 精馏塔, 合成氯硅烷冷凝液经 1 级精馏塔分离出四氯化硅、聚硅烷等高沸点化合物后, 塔顶产品进入 2(1) 级精馏塔除去二氯二氢硅、三氯化硼等低沸点化合物, 塔底釜液再经 3(1) 级和 4 级精馏塔进行提纯, 改造后工艺的其他部分与改造前相同(见图 2)。



1—预精馏塔; 2—脱轻精馏塔; 3, 4—三氯氢硅精馏提纯塔

图 2 改造后合成氯硅烷的精馏工艺流程

3 原料特点及工艺要求

在精馏过程中, 进入精馏系统的氯硅烷为三氯氢硅合成炉的反应产物。在合成炉内, 以粗硅粉和氯化氢为原料, 反应生成三氯氢硅和四氯化硅为主要成分的氯硅烷混合物, 生成的混合物经旋风分离器、袋式过滤器、湿法除尘和深冷处理后, 其主要成分分为三氯氢硅、四氯化硅和二氯二氢硅, 少量的三氯

化硼和三氯化磷等组分。原料组成见表 1。

表 1 合成精馏系统的原料组成

组分名称	分子式	质量分数/%	沸点/°C
三氯氢硅	SiHCl ₃	88.00	31.85
四氯化硅	SiCl ₄	10.00	56.87
二氯二氢硅	SiH ₂ Cl ₂	1.90	8.30
三氯化硼	BCl ₃	0.03	12.50
三氯化磷	PCl ₃	0.07	76.10

为满足多晶硅品质的要求, 精制三氯氢硅的质量分数应大于 99.9%, 其中杂质元素质量分数(%): $w(\text{B}) \leq 1 \times 10^{-10}$, $w(\text{C}) \leq 1 \times 10^{-6}$, $w(\text{Fe}) \leq 2 \times 10^{-9}$, $w(\text{Cr}) \leq 1 \times 10^{-10}$, $w(\text{Cu}) \leq 1 \times 10^{-10}$, $w(\text{Ni}) \leq 1 \times 10^{-10}$, $w(\text{Zn}) \leq 1 \times 10^{-10}$, 剩余金属杂质质量分数 $\leq 5 \times 10^{-11}$ 。

4 流程模拟

本文拟对某公司 1 000 t/a 多晶硅生产的合成氯硅烷精馏工序及改造过程进行模拟。利用 Aspen Plus 软件中的简捷法模型(DSTWU)进行估算, 根据规定各塔轻重组分的回收率, 得到最小塔板数、最小回流比或实际回流比、实际塔板数, 然后进行灵敏度分析。利用 Aspen Plus 软件中的严格法模型(RADFRAC)对合成氯硅烷体系的精馏过程进行静态模拟, 选用 NRTL 物性方法进行计算, 通过 Sensitivity 功能完成对工艺的模拟和优化。

在高纯多晶硅生产中, 精馏过程为微量的杂质分离, 为了提高产品的纯度, 采取加大回流比以取得高质量的精制三氯氢硅产品。本文在模拟优化的基础上, 结合实际生产情况确定改造后各精馏塔的操作参数见表 2。

表 2 改造后各精馏塔的操作参数

精馏塔	1	2(1)	3(1)	4
塔板数	60	60	60	60
进料流量/kg·h ⁻¹	3000	2676	2593	2568
尾气流量/kg·h ⁻¹	22	17	8	8
塔顶采出/kg·h ⁻¹	2676	66	2568	2542
塔釜采出/kg·h ⁻¹	302	2593	17	18
塔顶温度/°C	72	52	73	73
塔釜温度/°C	108	83	83	83
塔顶压力/MPa	0.35	0.35	0.35	0.35
塔底压力/MPa	0.41	0.45	0.45	0.45

利用 Aspen Plus 对改造前后的工艺进行模拟,比较塔顶冷凝器和塔釜再沸器的能耗负荷状况,见表 3。

表 3 改造前后合成氯硅烷精馏工艺能耗 kW

精馏塔	1		2(1)和2(2)	
	改造前	改造后	改造前	改造后
冷凝器负荷	332	332	772	405
再沸器负荷	183	183	782	414

精馏塔	3(1)和3(2)		4	
	改造前	改造后	改造前	改造后
冷凝器负荷	3024	1891	1996	1996
再沸器负荷	3018	1883	1997	1997

5 改造结果

与原工艺相比,改造后的工艺流程简单,精馏塔等设备数量少,同时解决了原工艺中因回流比过大造成的能耗高的问题,通过 Aspen Plus 软件模拟计算和结合生产实测数据可得出改造前后合成氯硅烷精馏工艺的能耗,分别用循环冷却水和 0.5 MPa 加热水蒸气消耗的减少量表示塔顶冷凝器和塔釜再沸器的实际节能效率,如表 4 所示。

表 4 改造前后合成氯硅烷工艺能耗

名称	改造前	改造后	节能效率/%
塔顶			
冷凝器负荷计算值/kW	6124	4624	24.49
循环冷却水量实测值/ $m^3 \cdot h^{-1}$	955	730	23.56
塔釜			
再沸器负荷计算值/kW	5980	4477	25.13
0.5 MPa 加热水蒸汽量实测值/ $kg \cdot h^{-1}$	11720	8828	24.68

从表 4 可以看出,改造后塔顶冷凝器能耗减少 23.56%,塔釜再沸器能耗减少 24.68%。

从长期的运行情况来看,改造后的工艺运行稳定,合成精制三氯氢硅及多晶硅产品的质量均得到有效提高(见表 5)。由表 5 可知,改造后合成精制三氯氢硅中的 B、Cr、Fe、Ni 等杂质的含量均得到有效控制,三氯氢硅、多晶硅产品的合格率分别由改造前的 92.1% 和 86.4% 提高至 97.5% 和 92.1%。

表 5 改造前后产品质量统计结果

名称	杂质名称	杂质质量分数/%	改造前	改造后	合格率提高/%
合成精制三氯氢硅	B	$\leq 1 \times 10^{-10}$	91.1	100	8.9
硅合格率/%	Cr	$\leq 1 \times 10^{-10}$	95.6	97.3	1.7
	Fe	$\leq 2 \times 10^{-9}$	86.4	94.7	8.3
	Ni	$\leq 1 \times 10^{-10}$	93.3	100	6.7
	Cu	$\leq 1 \times 10^{-10}$	96.7	100	3.3
	Zn	$\leq 1 \times 10^{-10}$	89	92.1	3.1
	C	$\leq 1 \times 10^{-6}$	100	100	0
合成精制三氯氢硅产品总合格率/%			92.1	97.5	5.4
多晶硅产品合格率/%			86.4	92.1	5.7

6 结论

(1) 针对原工艺存在的问题进行改造,将原工艺中 2(2) 和 3(2) 精馏塔去掉,简化了工艺流程,减少了精馏塔等设备的使用数量。

(2) 在模拟优化的基础上,结合生产实际数据确定改造后各精馏塔的操作参数,并对改造前后精馏塔塔顶冷凝器和塔釜再沸器的能耗进行模拟计算,得到的数据与生产实测数据基本吻合,证明模拟操作结果可以用于指导工业生产,同时为氯硅烷精馏系统的进一步优化和改造提供可靠的依据。

(3) 改造结果表明,塔顶冷凝器能耗减少 23.56%,塔釜再沸器能耗减少 24.68%;合成精制三氯氢硅中的 B、Cr、Fe、Ni 等杂质的含量均得到了有效控制,三氯氢硅及多晶硅产品的合格率分别由改造前的 92.1% 和 86.4% 提高到 97.5% 和 92.1%。

参考文献

- [1] 梁骏吾. 兴建年产一吨电子级多晶硅工厂的思考[J]. 中国工程科学, 2000, 2(6): 33.
- [2] 卜新平. 国内外多晶硅行业现状与发展趋势[J]. 化学工业, 2008, 26(7): 32-41.
- [3] 梁骏吾. 电子级多晶硅的生产工艺[J]. 中国工程科学, 2000, 2(12): 34-39.
- [4] 何丽雯. 太阳能多晶硅的制备生产工艺综述[J]. 化学工程与装备, 2010, (2): 117-120.
- [5] 孙学政, 刘奋宙. 三氯氢硅生产技术及市场[J]. 中国氯碱, 2008, (8): 15-17.
- [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] 周齐领, 张晓辉. 电子级多晶硅生产中氯硅烷精馏工艺的设计和優化[J]. 化工设计, 2010, 20(3): 11-13.
- [8] 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. ■