

氢化料精馏工艺的模拟研究

张远弟¹, 谢刚², 侯彦青²

(1. 昆明理工大学城市学院, 云南 昆明 650051;

2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:针对改良西门子法精馏过程能耗较高的问题,模拟和优化了四氯化硅氢化料精馏过程中脱轻-脱重和脱重-脱轻2种工艺路线,比较2种了工艺路线的综合热负荷。结果表明,在相同进料组成、操作压力、分离要求前提下,脱轻-脱重工艺的综合热负荷明显大于脱重-脱轻工艺的综合热负荷,进料1时高出19%,进料2时高出24%,进料3时高出20.1%,平均高出21%。原因是与脱重-脱轻工艺中脱轻塔相比,脱轻-脱重工艺中脱轻塔需要处理的物料流量大,而且其塔底温度要更高一些,导致后一个塔的总热负荷明显高于前一个塔的总热负荷。

关键词:多晶硅;三氯氢硅;精馏;模拟和优化

中图分类号:TQ028.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0144-04

Simulation of hydrogenated material distillation process

ZHANG Yuan-di¹, XIE Gang², HOU Yan-qing²

(1. City College, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China; 2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Aiming at reducing the cost of polysilicon distillation process, the process of removing light components after heavy components removal and the process of removing heavy components after light components removal for hydrogenated material distillation are studied. The results show that, under the same feed composition, separation requirements and operating pressure, the comprehensive heat duty of the former process is larger 21% than that of the latter one, which attributes to the larger material flow and higher bottom temperature of the light components removal tower in the former process.

Key words: polysilicon; trichlorosilane; distillation; simulation and optimization

随着能源危机和全球变暖的加剧,清洁又可持续的太阳能越来越受到重视^[1-2]。基于多晶硅晶片的太阳能电池在市场上占据了主导地位,因此,多晶硅就成了光伏产业中最重要的原材料。为了推广太阳能技术,光伏产业面临的挑战之一是降低制造成本,尤其是太阳能级硅原料的成本。

多晶硅生产方法主要有西门子法^[3-4]、冶金法^[5-6]、硅烷法^[7]、锌还原法^[8]、高纯二氧化硅的碳热还原法^[9]等。目前,最主流的化工途径还是改良西门子法,其中精馏环节主要包括3个方面:三氯氢硅合成料精馏、四氯化硅氢化料精馏和尾气回收料精馏。

在四氯化硅氢化料精馏方面,针对SiCl₄、PCl₃等杂质,先后进行脱除轻组分和脱除重组分的精馏处理。而脱除轻、重组分的先后顺序的不同,就区分出先脱除轻组分再脱除重组分(简称脱轻-脱重)和先脱除重组分再脱除轻组分(简称脱重-脱轻)2种工艺路线。

到目前为止,专门针对四氯化硅氢化料精馏和尾气回收料精馏开展的研究很少。周齐领等^[10]提出将氢化氯硅烷冷凝液经过两级精馏,分离出供循环使用的多晶硅级的精制三氯氢硅和粗四氯化硅。氢化精馏一级塔将氯硅烷中的三氯氢硅与四氯化硅分离;氢化精馏二级塔塔顶冷凝液是精制三氯氢硅,作为还原反应的原料;塔釜液是含有高沸点杂质的三氯氢硅,可回收利用。

最近,林冲等^[11]提出了一种氢化还原尾气回收的氯硅烷精馏并联装置,可以共享还原精馏和氢化精馏的原料;同时可根据整个生产系统的负荷大小,选择只运行还原精馏或只运行氢化精馏,或者同时运行还原精馏和氢化精馏,增强了整个精馏系统的操作弹性。

为了降低改良西门子法精馏过程的能耗,本文中针对四氯化硅氢化料精馏工艺,分别模拟和优化了脱轻-脱重和脱重-脱轻2种精馏工艺路线,分析和比较2种了工艺路线的综合热负荷;在此基础上,

找出四氯化硅氯化料精馏适合的工艺路线。

1 2 种精馏工艺模型

脱轻-脱重工艺的模块图如图 1 所示。一级塔脱除沸点比 SiHCl_3 低的组分,富集到塔顶馏出,塔底物料进入二级塔。在二级塔,沸点比 SiHCl_3 高的组分富集到二级塔塔底,塔顶得到高纯三氯氢硅产品。

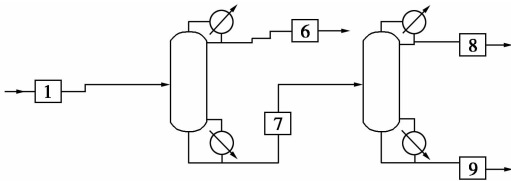


图 1 脱轻-脱重工艺模块

脱重-脱轻工艺的模块图如图 2 所示,一级塔脱除沸点比 SiHCl_3 高的组分,富集到塔釜,塔顶物料进入二级塔。沸点比 SiHCl_3 低的组分由二级塔塔顶馏出,塔釜得到高纯三氯氢硅产品。

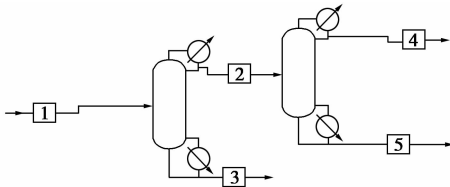


图 2 脱重-脱轻工艺模块

2 模型计算过程

对四氯化硅氯化料精馏中的 2 种工艺路线的每一个精馏塔模型,先用 Winn-Underwood-Gilliland 简捷法进行估算。根据进料组成、操作压力和分离要求,计算出最小回流比、最小塔板数,以及给定回流比下的塔板数和进料板位置。之后,将估算得到

的塔板数和回流比代入严格法模型,同时联立求解物料平衡、能量平衡和相平衡关系,用逐板计算法求解给定精馏塔的分离结果。在分离要求得到满足的前提下,对进料板位置、回流比和塔顶(塔底)采出率进行优化,得到热负荷更低、采出量更高的操作方案。

在脱轻-脱重和脱重-脱轻 2 种工艺的一级塔进料组成方面,给出了 3 种不同组成的进料,对应于进料在较大范围变化时的典型情况。这样做的目的在于,既能考察单一工艺进料组成中三氯氢硅质量分数从小到大变化时各个精馏塔进料板位置、回流比和冷凝器负荷、再沸器负荷等关键参数的变化趋势,又能对比 3 种进料组成下 2 种工艺的综合热负荷大小,为四氯化硅氯化料精馏的工艺路线选择提供指导。

3 模拟和优化结果及分析

为了观察大范围进料情形下氯化料精馏工艺的效果,在常见进料组成的基础上,设定了 3 种氯化料精馏工艺的进料组成,如表 1 所示。进料温度 40°C ,进料压力 200 kPa,塔顶压力 150 kPa,塔底压力 170 kPa。分离要求为产品物流中 TCS 质量分数在 0.999 9 以上,STC 质量分数在 0.000 1 以下。

表 1 氯化料精馏进料组成及质量流量 kg/h

分子式	进料组成 1	进料组成 2	进料组成 3
SiHCl_3	260	560	860
SiCl_4	3700	3100	3100
SiH_2Cl_2	40	40	40
PCl_3	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}

经过计算,3 种进料的脱轻-脱重和脱重-脱轻工艺的分离结果如表 2 所示。

(上接第 143 页)

[12] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, et al. A small scale Multi-effect Distillation (MED) unit for rural micro enterprises: Part I—design and fabrication[J]. Desalination, 2011, 279(1): 15–26.

[13] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, et al. A small scale multi-effect distillation (MED) unit for rural micro enterprises: Part II—Parametric studies and performance analysis[J]. Desalination, 2011, 279(1): 27–37.

[14] Sen P K, Sen P V, Mudgal A, et al. A small scale multi-effect distillation (MED) unit for rural micro enterprises: Part III—Heat transfer aspects[J]. Desalination, 2011, 279(1): 38–46.

[15] Ameri M, Mohammadi S S, Hosseini M, et al. Effect of design parameters on multi-effect desalination system specifications[J]. De-

salination, 2009, 245(1): 266–283.

[16] Kamali R K, Abbassi A, Sadough Vanini S A. A simulation model and parametric study of MED-TVC process[J]. Desalination, 2009, 235(1): 340–351.

[17] Shakib S E, Amidpour M, Aghanajafi C. A new approach for process optimization of a METVC desalination system[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 37(1/2/3): 84–96.

[18] 王彬, 崔东胜, 刘立强, 等. 多效膜蒸馏技术浓缩回收废水中的二甲亚砷[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1091–1098.

[19] Kouhikamali R, Mehdizadeh M S. Process investigation of different locations of thermo-compressor suction in MED-TVC plants[J]. Desalination, 2011, 280(1): 134–138. ■

表 2 3 种进料经过脱轻-脱重和脱重-脱轻工艺处理后的分离结果

组分	脱轻-脱重			脱重-脱轻		
	进料 1	进料 2	进料 3	进料 1	进料 2	进料 3
	二级塔塔顶	二级塔塔顶	二级塔塔顶	二级塔塔底	二级塔塔底	二级塔塔底
SiHCl ₃	0.99994593	0.99991527	0.99996683	0.99992618	0.99994403	0.99992139
SiCl ₄	9.9208 × 10 ⁻⁵	9.9255 × 10 ⁻⁵	9.0223 × 10 ⁻⁵	9.9 × 10 ⁻⁵	9.9017 × 10 ⁻⁵	9.8798 × 10 ⁻⁵
SiH ₂ Cl ₂	9.8562 × 10 ⁻⁵	8.9596 × 10 ⁻⁵	9.6457 × 10 ⁻⁵	9.0548 × 10 ⁻⁵	9.8185 × 10 ⁻⁵	9.7901 × 10 ⁻⁵
PCl ₃	2.9105 × 10 ⁻¹⁴	7.1228 × 10 ⁻¹⁴	1.6455 × 10 ⁻¹⁵	8.56 × 10 ⁻¹¹	6.9039 × 10 ⁻⁹	2.8068 × 10 ⁻⁸

由表 2 可知,3 种进料经过脱轻-脱重和脱重-脱轻工艺处理后,二级塔产品物流中三氯氢硅质量分数高于 0.999 9,四氯化硅质量分数低于 0.000 1,完全满足分离要求。相应的 3 种进料情形下满足分离要求的 2 种工艺两级精馏塔的操作方案总结如表 3 所示。

表 3 2 种精馏工艺路线操作方案汇总

进料参数	进料 1	进料 2	进料 3
TCS 质量分数/%	6.5	14	21.5
脱轻-脱重工艺			
脱轻塔			
塔顶温度/°C	19.31	19.31	19.32
塔底温度/°C	71.08	67.94	65.15
塔板数	45	45	45
回流比	21.5	31.5	39.5
冷凝器负荷/kW	60.7	87.7	109.4
再沸器负荷/kW	106	130.3	149.6
总负荷/kW	166.7	218	259
脱重塔			
塔顶温度/°C	43.79	43.77	43.76
塔底温度/°C	74.13	74.13	74.13
塔板数	60	60	60
回流比	12	5	3.3
冷凝器负荷/kW	171.7	177.4	195.2
再沸器负荷/kW	217.9	221.5	237.2
总负荷/kW	245.6	270.6	303.1
综合热负荷/kW	526.3	616.9	691.4
脱重-脱轻工艺			
脱重塔			
塔顶温度/°C	40.8	42.27	40.76
塔底温度/°C	74.13	74.13	74.13
塔板数	60	60	60
回流比	9.5	4.5	3.25
冷凝器负荷/kW	174.5	178.6	205.4

再沸器负荷/kW	220.4	222.4	247
总负荷/kW	394.9	401	432.4
脱轻塔			
塔顶温度/°C	19.3	19.32	19.34
塔底温度/°C	47.66	47.65	47.64
塔板数	45	45	45
回流比	7.5	16.25	24.5
冷凝器负荷/kW	22.9	46.5	68.9
再沸器负荷/kW	24.5	50	74.2
总负荷/kW	47.4	96.5	143.1
综合热负荷/kW	442.3	497.5	575.5

至此,在相同进料组成、操作压力、分离要求前提下,使 2 种工艺中的脱轻塔塔板数相同,脱重塔塔板数相同,针对 3 种不同进料情形下的脱轻-脱重和脱重-脱轻 2 种三氯氢硅精馏工艺的模拟和优化已完成。由表 3,可得到以下结果。

(1)对 2 种精馏工艺的各级精馏塔来说,进料中的三氯氢硅质量分数越大,则实现分离要求所需的总热负荷越高;但同时,进料中的三氯氢硅质量分数越大,脱重塔的塔顶采出率越高,脱轻塔的塔底采出率越高。

(2)脱重-脱轻工艺的脱重塔的回流比和脱轻-脱重工艺的脱重塔的回流比均很小,但对应的总热负荷均很大。因此,对 2 种精馏工艺来说,适当增加脱重塔的塔板数,以减小其回流比,从而减小其热负荷是可以考虑的改进方案。

(3)脱重-脱轻工艺脱轻塔的总热负荷显著小于脱轻-脱重工艺的脱轻塔的总热负荷。进料 1 时前者不到后者的 1/3,进料 2 时不到一半,进料 3 时一半多一点。

(4)脱重-脱轻工艺的脱重塔的总热负荷与脱轻-脱重工艺的脱重塔的总热负荷很接近,3 种进料情形最大偏差不到 5 kW。

(5)脱重-脱轻工艺的综合热负荷明显小于脱轻-脱重工艺的综合热负荷。进料1时后者比前者高出19%,进料2时高出24%,进料3时高出20.1%。原因是,对脱重-脱轻工艺而言,先脱除占据进料物流大部分质量分数的四氯化硅重组分,再脱除轻组分,不但使得进入脱轻塔的物料流量大大减小,而且使得脱轻塔塔底温度只要高于三氯氢硅的沸点即可;相比之下,对于脱轻-脱重工艺来说,先脱除轻组分,使得脱轻塔不但需要处理的物料流量最大,而且其塔底温度要高于四氯化硅的沸点才可以。这样,造成脱重-脱轻工艺的脱轻塔的总热负荷显著小于脱轻-脱重工艺脱轻塔的总热负荷,并最终导致脱重-脱轻工艺的综合热负荷明显小于脱轻-脱重工艺的综合热负荷。

因此,可得出结论,对于四氯化硅氯化料精馏而言,脱重-脱轻工艺是更好的工艺路线。

4 结论

(1)对2种精馏工艺的各级精馏塔来说,进料中的三氯氢硅质量分数越大,则实现分离要求所需的总热负荷越高;但同时,进料中的三氯氢硅质量分数越大,脱重塔的塔顶采出率越高,脱轻塔的塔底采出率越高。

(2)脱重-脱轻工艺的脱重塔的回流比和脱轻-脱重工艺的脱重塔的回流比均很小,但对应的总热负荷均很大。因此,对2种精馏工艺来说,适当增加脱重塔的塔板数,以减小其回流比,从而减小其热负荷是可以考虑的改进方案。

(3)对于四氯化硅氯化料精馏而言,在相同进料组成、操作压力、分离要求前提下,脱重-脱轻工艺的综合热负荷明显小于脱轻-脱重工艺的综合热负荷,进料1时后者比前者高出19%,进料2时高出24%,进料3时高出20.1%,平均高出21%。脱重-脱轻工艺是更好的精馏工艺路线。

参考文献

- [1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. Nature, 2012, 488: 294 - 299.
- [2] Parida B, Iniyar S, Goic R. A review of solar photovoltaic technologies[J]. Renew Sust Energ Rev, 2011, 15: 1625 - 1636.
- [3] 马文会, 戴永年, 杨斌, 等. 太阳能级硅制备新技术研究进展[J]. 新材料产业, 2006, (10): 12 - 16.
- [4] Balaji S, Du J, Whit C M, et al. Multi-scale modeling and control of fluidized beds for the production of solar grade silicon[J]. Powder Technology, 2010, 199(1): 23 - 31.
- [5] Mukashev B N, Abdullin K A, Tamendarov M F, et al. A Metallurgical route to produce upgraded silicon and monosilane[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, 93(10): 1785 - 1791.
- [6] 吕东, 马文会, 伍继君, 等. 冶金法制备太阳能级多晶硅新工艺原理及研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(3): 30 - 33.
- [7] 侯彦青, 谢刚, 陶东平, 等. 太阳能级多晶硅生产工艺[J]. 材料导报, 2010, 24(7): 31 - 34.
- [8] 龙桂花, 吴彬, 韩松, 等. 太阳能级多晶硅生产技术的发展现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(s1): 387 - 392.
- [9] 张鸣剑, 李润源, 代红云. 太阳能多晶硅制备新技术研发进展[J]. 新材料产业, 2008, (6): 29 - 34.
- [10] 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.
- [11] 林冲, 范协诚, 李刚, 等. 一种氯化还原尾气回收的氯硅烷精馏并联装置: CN, 201110225443. 7[P]. 2011-08-08. ■

UOP 净化和分离技术的应用

UOP 是霍尼韦尔国际公司的全资子公司, 隶属于霍尼韦尔特性材料和技术集团。是国际领先的专门向炼油、石化和天然气加工行业提供工艺技术、催化剂、吸附剂、加工设备和咨询服务的供应商和授权商。在 UOP 创建 100 周年之际, UOP 在北京召开新闻发布会, 通过小组采访的形式, 共同探讨清洁能源的应用、空气治理等全球性问题。霍尼韦尔 UOP 高级副总裁、UOP 气体处理和氢气业务总经理李蓓凯 (Rebecca Liebert) 介绍了其与环保息息相关的工业气体治理、回收等核心业务和创新业务。

UOP GP&H 气体处理及氢气部门的业务主要包括天然气杂质脱除、天然气轻烃分类回收、压缩解决方案、氢气提纯、中小型的液化天然气等。净化和分离技术是 UOP 最核心的技术, 同时 UOP 也将这些技术纳入到模块化的设备当中。

UOP 在烃类回收业务, 项目遍布全球 20 个国家, 总数

约超过 300 个, 每年的处理能力超过 6 000 亿 m^3 。UOP 利用其变压吸附技术和膜分离技术, 从含氢废气中将氢气分离提纯, 提存后的氢纯度能够达到 99.9% 以上, 该技术在清洁燃料领域具有极高的应用价值, 因为炼厂需要氢气将原油进行脱硫及油品升级。吸附剂也是 UOP 重要业务组成部分, 主要用于石化、精炼、化工的气体处理等领域, 现在也已经开始用于清洁空气, 改善空气质量。

UOP 一直保持技术创新, 除专注于气体处理和回收技术, 在水处理方面也开始致力于一些具有技术难度的特殊市场。日本福岛核事故之后, UOP 的吸附剂在吸附放射性物质发挥了很好的作用, 为吸附剂开辟了一个非常重要的新的应用领域。今年 8 月 UOP 正式推出了一个集成生物反应器的系统, 专门用于去除各类工业废水中的有机和无机污染物的。UOP 技术将在中国的大气治理、清洁能源、环境保护中发挥作用。(本刊记者: 张立萍)