# 尾气回收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**:为了降低改良西门子法精馏过程的能耗,模拟和优化了尾气回收料精馏过程中脱重-脱轻和脱轻-脱重2种工艺路线,比较了2种工艺路线的综合热负荷。结果表明,脱重-脱轻工艺脱轻塔的总热负荷小于脱轻-脱重工艺的脱轻塔的总热负荷,进料1时小了约43 kW,进料2时小了约34 kW,进料3时小了14 kW。脱重-脱轻工艺的脱重塔的总热负荷则明显大于脱轻-脱重工艺的脱重塔的总热负荷,进料1时高出约50 kW,进料2时高出约41 kW,进料3时高出约34 kW。对于尾气回收料精馏而言,脱重-脱轻工艺的综合热负荷大于脱轻-脱重工艺的综合热负荷,脱轻-脱重工艺是更好的精馏工艺路线。原因是,相对于脱轻-脱重工艺,脱重-脱轻工艺脱重塔需要处理的物料流量更大,塔顶温度要更低。

**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(2015)02-0152-04

## Simulation of distillation process for recycled material from exhaust gas

*ZHANG Yuan-di*[1], *XIE Gang*[2], *HOU Yan-qing*[2]
(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**: To lower the energy consumption in the modified Siemens process, the simulation and optimization of the distillation process for recycled materials from exhaust gas, including the process of removing light components after removal of heavy components and the process of removing heavy components after removal of light components, are performed. The results show that, under the same feed composition, separation requirements and operating pressure, the total heat duty of the column removing light components of the former process is lower than that of the column removing light components of the latter process for three kinds of feed composition. Meanwhile the total heat duty of the column removing heavy components of the former process is considerably higher than that of the column removing heavy components of the latter process. The latter process is suitable for the distillation of recycled material from exhaust gas because of its lower comprehensive heat duty, which is due to the larger material flow volume and lower overhead temperature of the column removing heavy components of 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]。多晶硅行业经历了大起大落,现在进入缓慢的复苏时期[3]。要想继续生存和发展,节能降耗是企业的必由之路。目前,生产多晶硅的最主流的化工途径是改良西门子法[4-6],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。

工业实际精馏过程中,通常对尾气回收料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。

周齐领等[7]提出将还原尾气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。还原精馏一级塔将从还原工序循环的氯硅烷中的三氯氢硅与四氯化硅分离。还原精馏二级塔塔顶冷凝液是精制三氯氢硅,作为原料输送至还原工序;塔釜液是含有高沸点杂质的三氯氢硅,可回收利用。

宗文婷等[8]基于多效精馏的原理,对尾气回收氯硅烷加压普通和加压三效精馏工艺进行了模拟,结果表明,尾气回收氯硅烷的双效精馏流程冷却循环水用量减少,可节能约48.6%,加热蒸汽用量减少46.7%。最近,林冲等[9]提出了一种氢化还原尾气回收的氯硅烷精馏并联装置,可以共享进还原精馏和氢化精馏的原料;同时根据整个生产系统的负荷大小,可以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。

**收稿日期**:2014-09-04
**基金项目**:云南省人才培养项目(kksy201356060);云南省人才启动经费资助项目(kksy201352109)
**作者简介**:张远弟(1975-),男,博士生,讲师,研究方向为化工分离过程,0871-63307031,zzhangyuandi@sina.com。

到目前为止,缺乏对改良西门子法尾气回收料精馏工艺的脱轻-脱重和脱重-脱轻 2 种工艺路线的系统性研究,也没有这 2 种工艺路线的能耗比较。显然,这对该物料精馏工艺的路线选择是极为不利的,直接影响到了改良西门子法精馏环节的节能降耗。

为了降低改良西门子法精馏过程的能耗,本文中针对尾气回收料精馏工艺,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,分析和比较了 2 种工艺路线的综合热负荷;在此基础上,找出尾气回收料精馏所适合的工艺路线。

## 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。

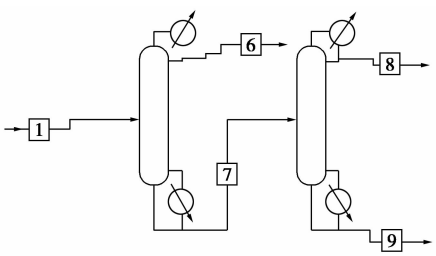


图 1　脱轻-脱重工艺模块图

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。

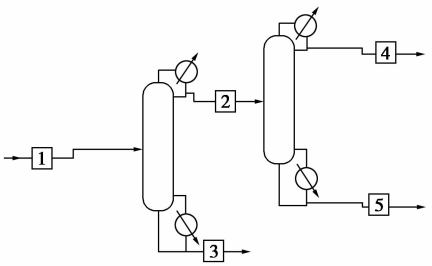


图 2　脱重-脱轻工艺模块图

## 2　模型计算过程

对三氯氢硅精馏、四氯化硅氢化料精馏和尾气回收料精馏中的脱轻-脱重和脱重-脱轻 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,对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等情形,均给出了 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

(上接第 151 页)

(2)通过校验苯加氢制环己烯反应的主副反应动力学方程系数,得出了比较接近真实情况的动力学方程。在 DSAS 系统中运行良好,参数指标比较稳定准确。

(3)针对反应器设立 3 个故障,并模拟了故障发生时反应器的动态响应。结果表明,该模型对故障响应合理,对数据的分析和预测有一定的作用。

### 参考文献

[1] 马继勇,王健红,李慎彬,等. 液相苯加氢工艺的动态仿真[J]. 计算机仿真,2006,26(4):97-100.

[2] 贾国栋. 苯加氢生产过程危险性分析及自控安全措施[J]. 科技视界,2013,(33):76-77.

[3] 王树杰. 精馏塔动态模型建立及故障模拟[D]. 青岛:青岛科技大学,2008.

[4] 田文德,张军. 化工安全分析中的过程故障诊断[M]. 北京:冶金工业出版社,2008.

[5] 宋颖. 钌基催化剂上苯选择加氢过程及动力学研究[D]. 天津:河北工业大学,2009.

[6] 周志明,程振民,李卓,等. 在 Pd/γ-$Al_2O_3$ 催化剂上液相苯加氢的反应动力学[J]. 华东理工大学学报,2004,30(1):1-5.

[7] 李绍芬. 反应工程[M]. 北京:化学工业出版社,2011.

[8] 田文德,于子平,孙素莉. 基于动态模拟的精馏塔故障诊断[J]. 计算机与应用化学,2011,28(12):1569-1572.

[9] Yu D. Fault diagnosis for a hydraulic drive system using a pammeter-estimation methods[J]. Control Engineering Practice,1997,5(9):1283-1291.

[10] Berton A,Hodouin D. Linear and biliner fault detection and diagnosis based on mass and energy balance equations[J]. Control Engineering Practice,2003,11:103-113. ■

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尾气回收料精馏工艺的效果，在常见进料组成的基础上，设定了 3 种尾气回收料精馏工艺的进料组成，如表 1 所示。进料温度 40℃，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 尾气回收料精馏进料组成**

| 进料组成 1 | | 进料组成 2 | | 进料组成 3 | |
|---|---|---|---|---|---|
| 分子式 | 质量流量/(kg·h$^{-1}$) | 分子式 | 质量流量/(kg·h$^{-1}$) | 分子式 | 质量流量/(kg·h$^{-1}$) |
| $SiHCl_3$ | 1300 | $SiHCl_3$ | 1800 | $SiHCl_3$ | 2300 |
| $SiCl_4$ | 1400 | $SiCl_4$ | 900 | $SiCl_4$ | 400 |
| $SiH_2Cl_2$ | 285 | $SiH_2Cl_2$ | 285 | $SiH_2Cl_2$ | 285 |
| HCl | 15 | HCl | 15 | HCl | 15 |

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。

**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 二级塔塔顶 | 进料 2 二级塔塔顶 | 进料 3 二级塔塔顶 | 进料 1 二级塔塔底 | 进料 2 二级塔塔底 | 进料 3 二级塔塔底 |
| $SiHCl_3$ | 0.99992141 | 0.99994502 | 0.99995755 | 0.99991656 | 0.99992551 | 0.99992505 |
| $SiCl_4$ | $9.8867\times10^{-5}$ | $9.231\times10^{-5}$ | $9.5547\times10^{-5}$ | $9.82\times10^{-5}$ | $9.83\times10^{-5}$ | $9.85\times10^{-5}$ |
| $SiH_2Cl_2$ | $9.3915\times10^{-5}$ | $9.8371\times10^{-5}$ | $9.8623\times10^{-5}$ | $8.9136\times10^{-5}$ | $9.6978\times10^{-5}$ | $9.2525\times10^{-5}$ |
| HCl | $1.1814\times10^{-35}$ | $4.3851\times10^{-35}$ | $3.0964\times10^{-35}$ | $9.6184\times10^{-35}$ | $1.4566\times10^{-35}$ | $1.9105\times10^{-35}$ |

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优化操作方案总结如表 3 所示。

**表 3 2 种精馏工艺路线操作方案汇总**

| | 进料 1 | 进料 2 | 进料 3 |
|---|---|---|---|
| TCS 质量分数/% | 43.33 | 60 | 76.66 |
| 脱重-脱轻工艺 | | | |
| 脱重塔 | | | |
| 塔顶温度/℃ | 38.76 | 39.95 | 40.68 |
| 塔底温度/℃ | 74.13 | 74.12 | 74.11 |
| 塔板数 | 40 | 40 | 40 |
| 回流比 | 1.5 | 1.3 | 1.2 |
| 冷凝器负荷/kW | 257.8 | 301.4 | 348.8 |
| 再沸器负荷/kW | 253.8 | 291.7 | 333.8 |
| 总负荷/kW | 511.6 | 593.1 | 682.6 |
| 脱轻塔 | | | |
| 塔顶温度/℃ | 15.54 | 15.55 | 15.55 |
| 塔底温度/℃ | 47.64 | 47.64 | 47.64 |
| 塔板数 | 45 | 45 | 45 |
| 回流比 | 4.4 | 5.5 | 7 |
| 冷凝器负荷/kW | 136 | 163.6 | 201.4 |
| 再沸器负荷/kW | 125.4 | 169.3 | 210.2 |
| 总负荷/kW | 261.4 | 332.9 | 411.6 |
| 综合热负荷/kW | 773 | 926 | 1094.2 |
| 脱轻-脱重工艺 | | | |
| 脱轻塔 | | | |
| 塔顶温度/℃ | 15.55 | 15.55 | 15.59 |
| 塔底温度/℃ | 57.42 | 53.31 | 49.94 |
| 塔板数 | 45 | 45 | 45 |
| 回流比 | 4.7 | 6 | 7.2 |
| 冷凝器负荷/kW | 143.5 | 176.2 | 206.4 |
| 再沸器负荷/kW | 160.7 | 191 | 219.2 |
| 总负荷/kW | 304.2 | 367.2 | 425.6 |
| 脱重塔 | | | |
| 塔顶温度/℃ | 42.48 | 42.84 | 43.05 |
| 塔底温度/℃ | 73.25 | 73.29 | 73.31 |
| 塔板数 | 40 | 40 | 40 |
| 回流比 | 2.2 | 1.8 | 1.6 |
| 冷凝器负荷/kW | 219.6 | 266 | 315.6 |
| 再沸器负荷/kW | 243.3 | 286.2 | 332.4 |
| 总负荷/kW | 462.9 | 552.2 | 648 |
| 综合热负荷/kW | 767.1 | 919.4 | 1073.6 |

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-脱轻的 2 种尾气回收料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小于脱轻-脱重工艺的脱轻塔的总热负荷。进料 1 时前者比后者小了约 43 kW,进料 2 时小了约 34 kW,进料 3 时小了 14 kW。

(4)脱重-脱轻工艺的脱重塔的总热负荷则明显大于脱轻-脱重工艺的脱重塔的总热负荷。进料 1 时前者比后者高出约 50 kW,进料 2 时高出约 41 kW,进料 3 时高出约 34 kW。

(5)脱重-脱轻工艺的综合热负荷稍大于脱轻-脱重工艺的综合热负荷。原因是,对于脱重-脱轻工艺来说,先脱除重组分,不但使得脱重塔需要处理的物料流量最大,而且由于轻组分的显著存在,使得脱重塔塔顶温度要更低一些才行;相比之下,对脱轻-脱重工艺而言,先脱除轻组分,再脱除重组分,不但使得进入脱重塔的物料流量减小了一些,而且使得脱重塔塔顶温度只要高于三氯氢硅的沸点即可。这样,造成脱重-脱轻工艺的脱重塔的总热负荷明显大于脱轻-脱重工艺脱重塔的总热负荷,并最终导致脱重-脱轻工艺的综合热负荷大于脱轻-脱重工艺的综合热负荷。

因此,可得出结论,对于尾气回收料精馏而言,脱轻-脱重工艺是更好的精馏工艺路线。

## 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)对于尾气回收料精馏而言,在相同进料组成、操作压力、分离要求前提下,脱重-脱轻工艺的脱重塔的总热负荷则明显大于脱轻-脱重工艺的脱重塔的总热负荷。进料 1 时前者比后者高出约 50 kW,进料 2 时高出约 41 kW,进料 3 时高出约 34 kW。脱重-脱轻工艺脱轻塔的总热负荷小于脱轻-脱重工艺的脱轻塔的总热负荷。进料 1 时前者比后者小了约 43 kW,进料 2 时小了约 34 kW,进料 3 时小了 14 kW。脱重-脱轻工艺的综合热负荷稍大于脱轻-脱重工艺的综合热负荷,脱轻-脱重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 - 298.

[2] Parida B, Iniyan S, Goic R. A review of solar photovoltaic technologies[J]. Renew Sust Energ Rev, 2011, 15: 1625 - 1636.

[3] Ciszek T F. Photovoltaic materials and crystal growth research and development in the Gigawatt era[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 393: 2 - 6.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 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.

[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优化[J]. 化工设计, 2010, 20(3): 11 - 14.

[8] 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.

[9] 林冲,范协诚,李刚,等. 一种氢化还原尾气回收的氯硅烷精馏并联装置: CN, 201110225443.7[P]. 2011 - 08 - 08. ■