

改良西门子法生产多晶硅氢

化工艺分隔壁塔 Aspen Plus 模拟与优化

刘 虎 (新疆戈恩斯能源科技有限公司, 新疆 昌吉 830034)

摘要: 本文基于 Aspen Plus 化工流程模拟软件对改良西门子法生产多晶硅冷氢化工艺中的精馏单元操作进行了模拟。采用了分隔壁塔模型, 对该塔进行参数优化, 确定了其最佳的理论塔板数, 摩尔回流比, 进料板位置与侧线出料板位置。对比了分隔壁塔精馏与多级精馏能耗, 发现分隔壁精馏冷凝器热负荷降低 23.87%, 再沸器热负荷降低 29.97%。在改良西门子法生产多晶硅工艺中, 分隔壁塔具有能耗低、设备费用低、单元操作简单等优点, 有着很好的应用前景。

关键词: Aspen Plus; 改良西门子法; 分隔壁塔; 优化; 降低能耗

1 前言

光伏与半导体行业的发展与多晶硅息息相关^[1], 改良西门子法在多晶硅产能中占比最大^[2]。多晶硅生产有着两大特点: ①多晶硅纯度极高, 太阳能级硅 6N 以上 (质量分数 0.999999), 电子级多晶硅 9N 以上^[3], 所以要求其中的物料四氯化硅、三氯氢硅等纯度也较高^[4]; ②能耗高, 其中精馏占据了一定的能耗比重^[5]。降低工艺流程中的能耗符合绿色化工的宗旨且能有效降低生产成本, 有利于促进光伏产业和中国半导体产业的发展^[6]。

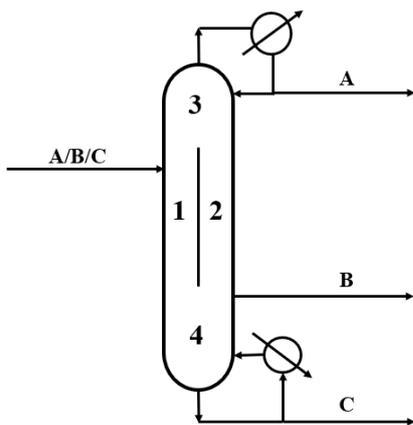


图1 分隔壁塔示意图

多晶硅生产中存在着许多精馏单元操作, 且精馏分离要求极高, 需要分离多个组分: SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 等^[7]。达到分离要求的前提下降低能耗意义重大。现阶段多晶硅生产中多为多级精馏, 多级精馏分离 $N+1$ 个组分需要 N 个精馏塔, 需要众多塔设备、冷凝器与再沸器等。分隔壁塔 (dividing wall column——

DWC) 是一种节能精馏, 最早由 Wright 与 1949 年提出^[8], 分隔壁塔一次可以分离多个组分, 能显著地降低能耗与设备费用。下图为 DWC 的示意图, 隔板将整个塔分为 4 个部分, 进料流股进入 1 进行预分离, 再进入 4、2、3 进行分离, 最终塔顶和塔釜两股出料再加一股侧线出料。

本文的分隔壁精馏塔属于改良西门子法生产多晶硅氢化工艺, 用于分离 SiCl_4 (STC)、 SiHCl_3 (TCS)、 SiH_2Cl_2 (DCS), 以及高沸物 Si_2Cl_6 (HB)。

2 分隔壁塔模型搭建及参数设定

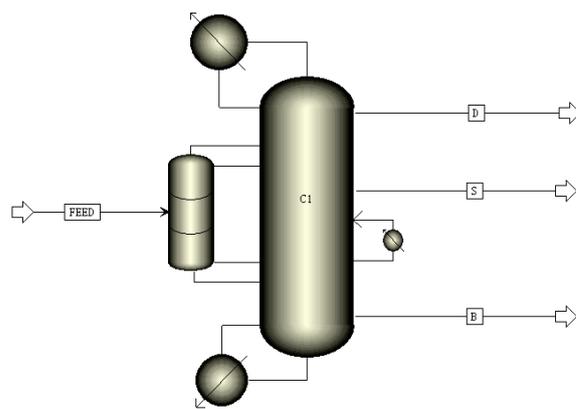


图2 分隔壁塔模型

物性方法选择 NRTL 方程^[9], 模型的选择为 Aspen Plus 中的精馏塔模块中的 MultiFrac 中的 PETLYUK 塔模型^[10], 组分: STC0.716、TCS0.2735、DCS0.01039、HB0.00011, 进料温度 45℃、压力 2bar、流量 149.7t/h。有 1 股进物流和 3 股出物流; 进物流 FEED 进入隔板塔进行预分离, D 流股为塔顶出料主要组分为 TCS 与 DCS, S

为测线采出流股组分主要为高纯度的 STC，B 流股为塔底出料组分主要为 HB。该隔板塔主要用于粗分离 TCS 与 DCS；精确分离 STC，其产品质量分数要求为 4N，STC、TCS 与 DCS 回收率达到 0.999。

分隔壁塔由于隔板的存在，可以等效为两个塔，进料流股先进入隔板区预分离该区域可看作一个没有冷凝器与再沸器的精馏塔，其他区域看作一座有侧线采出普通精馏塔，分别命名两座塔为塔 1（主塔），塔 2（无冷凝器与再沸器的预分塔）。需要对两个塔分别进行参数设定。

塔 1：塔板数为 68，回流比为 4.5，塔顶全凝器，塔底釜式再沸器，塔顶压力为 1.2bar，全塔压降 0.6bar，塔顶温度为 40℃，塔底温度 91℃。侧线采出为第 45 块塔板。

塔 2：塔板数为 30，无冷凝器与再沸器，塔顶压力 1.6bar，全塔压降 0.25bar，塔顶温度 60℃，塔底 91.5℃。塔 2 位于主塔的第 11 块塔板至第 40 块塔板。

3 分隔壁塔灵敏度分析及优化

塔的灵敏度分析主要包扩：塔板数的确定、回流比优化、进料位置优化与出料位置优化。这些参数皆对产品质量与能耗有着密切影响，模拟计算出最佳参数能够提升产品质量，降低能耗。

3.1 塔板数的确定

初步设定的塔板数为 68 块理论板数，但实际运行时出现了干塔错误。将 60-75 块理论板数逐步测试，发现能够实现分隔壁精馏塔稳定运行的最小理论板数为 70 块塔板。且增加塔板数会增加设备与操作费用故确定为 70 块理论板数。

3.2 摩尔回流比优化

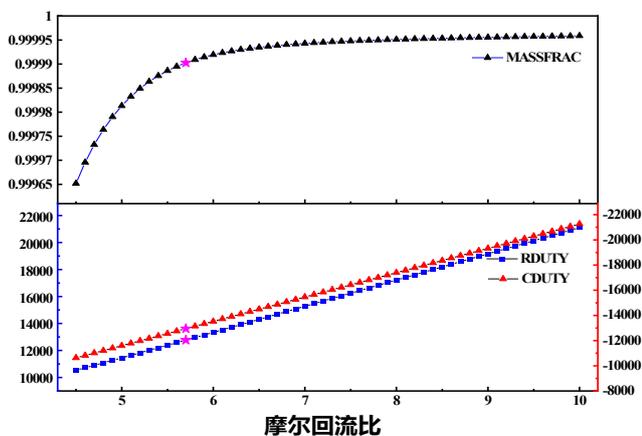


图3 摩尔回流比灵敏度分析图

摩尔回流比是精馏塔优化中一个极为重要的参

数，对产品质量与能耗影响巨大。图中可以看出出料流股中 SiCl_4 的质量分数 MASSFRAC 在摩尔回流比较小时提升明显，在较大回流比时增长趋于平缓。冷凝器热负荷 CDUTY 与再沸器热负荷 RDUTY 随着回流比的增大呈一次函数上升。在达到 5.7 时出料流股中 MASSFRAC（STC 的质量分数）为 0.999902607 达到了分离要求，考虑到回流比增大会极大增加能耗，故回流比选择 5.7。

3.3 进料板位置优化

优化进料板位置可以降低能耗，提升出料流股产品浓度。由于进料直接进入塔 2，故进料板数选取的范围为塔 2 从上至下所有塔板（主塔第 11 块塔板至第 40 块塔板）。MASSFRAC 在第 11 块 - 第 13 块塔板进料时提升明显，并在第 13 块后趋于平缓且均达到纯度要求。进料板数对 CDUTY 影响极小，仅有不到 0.2kW 的波动。在第 11 块 - 第 13 块塔板进料时 RDUTY 下降明显，13 块塔板后趋于平缓，选择第 13 块塔板进料。

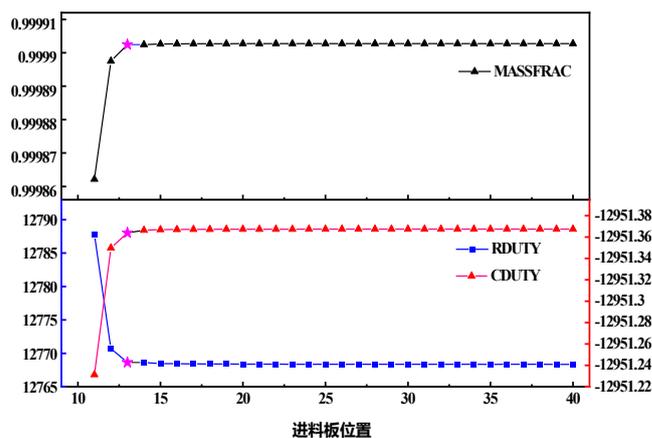


图4 进料板位置灵敏度分析

3.4 出料板位置优化

出料位置对产品纯度影响极大，由图可知在第 40 块至第 64 块塔板之间 MASSFRAC 逐渐增大，在第 64 块 MASSFRAC 达到最大 0.999902621，第 65 块塔板之后便下降。CDUTY 随着出料板数增大而增大，在第 52 块塔板后缓慢增大。RDUTY 在第 40 块塔板至第 48 块塔板之间明显增大并达到最值，随后在第 49 块塔板至第 64 块塔板逐渐下降，第 64 块后小幅增大。其中 64、65 块塔板均达到分离要求，MASSFRAC 分别为 0.999902621 与 0.999900174，比较两者 RDUTY 与 CDUTY，前者热负荷均小于后者，故选择第 64 块塔板出料。

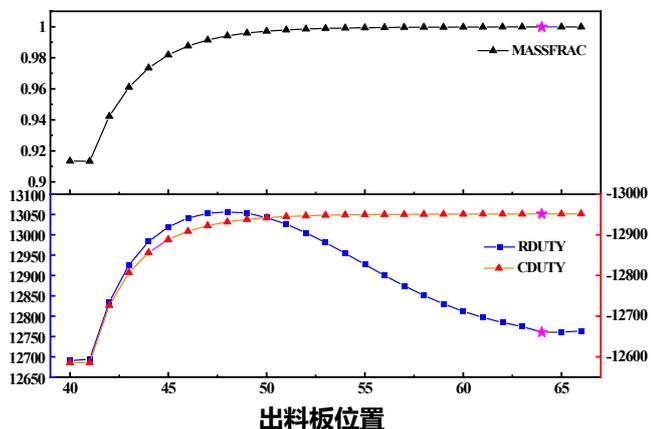


图5 出料板位置灵敏度分析

4 分隔壁塔模拟结果

模拟结果如下, 冷凝器与再沸器热负荷分别为 -12951.36kW 与 12766.38kW , 塔顶温度 35.58°C , 塔釜 108.55°C , 回流比 5.70。三股出料均为液相。侧线出料 S 流股 MASSFRAC 为 0.999902 达到了要求, 回收率为 0.99986, D 流股 TCS 与 DCS 质量分数为 0.97218 与 0.027544, 回收率分别为 0.99986 与 0.999999。可以得出该分隔壁塔不仅满足分离要求且关键组分回收率较高。

表1 各流股模拟结果

	单位	FEED	D	S	B
相态		液相	液相	液相	液相
温度	$^\circ\text{C}$	45	35.5799	76.71144	108.5455
压力	bar	2	1.2	1.83	1.89
质量流量	kg/hr	149685.5	35697.61	113967.8	20.07237
质量分率					
STC		0.761418	0.000276	0.999902	0.339355
TCS		0.231882	0.97218	4.31E-05	2.09E-07
DCS		0.006569	0.027544	4.65E-14	4.55E-18
HB		0.000131	3.68E-24	5.52E-05	0.660645

5 多级精馏与能耗比较

多级精馏为达到该分隔壁塔的效果至少需 2 座精馏塔, 建立多级精馏模型对比两者能耗。物性方法采用 NRTL, 相同的进料条件, 达到相同的分离要求, 搭建如下多级精馏模型, 并对其进行优化。1 流股为进料流股, 3、4、5 分别对应隔板塔中的塔底出料, 塔顶出料与侧线出料流股。多级精馏模拟达到了分离要求, 经过灵敏度优化后, 两座精馏塔冷凝器总负荷 -17012.79kW , 再沸器总负荷 18229.74kW 。分隔壁精馏相比于多级精馏冷凝器热负荷降低 23.87%, 再沸器热负荷降低 29.97%, 且相对于多级精馏节约了一套塔设备与若干管线设备等等。

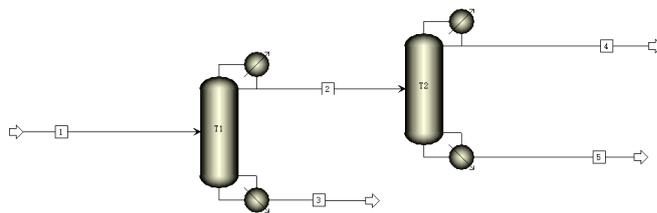


图6 多级精馏模型

6 结果

①对改良西门子法生产多晶硅氢化工艺分隔壁塔进行了灵敏度分析优化, 确定最佳设备参数: 70 块理论塔板, 摩尔回流比为 5.7, 第 13 块塔板进料, 第 64 块塔板侧线出料; ②分隔壁塔模拟效果很好, 不仅满足了产品纯度要求且各个关键组分回收率较高; ③对比多级精馏, 该分隔壁精馏塔降低 23.87% 冷凝器热负荷, 降低 29.97% 再沸器热负荷, 有效降低了能耗、设备及管线费用, 简化了单元操作。

参考文献:

- [1] 陈晓燕. 光伏产业国际竞争力研究 [D]. 天津: 南开大学, 2010.
- [2] 张侃. 新时期下我国产业发展的战略分析 [J]. 中国产经, 2021(04):29-30.
- [3] 陈斯琴. 中国光伏产业国际竞争力比较研究 [D]. 北京: 对外经济贸易大学, 2016.
- [4] 太阳能发展“十三五”规划 [J]. 太阳能, 2016(12):5-14+24.
- [5] 张远弟, 谢刚, 侯彦青. 尾气回收料精馏工艺的模拟研究 [J]. 现代化工, 2015, 35(02):152-155.
- [6] 周荔薇. 多晶硅还原尾气回收与精馏装置的节能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [7] 宋玲玲, 李世鹏, 刘金生, 宋艳丽. 多晶硅生产工艺的现状与发展 [J]. 化工管理, 2021(03):167-168.
- [8] Wright R O. Fractionation Apparatus [P]. US:US2471134, 1949-05-24.
- [9] 王丽洁. 改良西门子法多晶硅生产过程的模拟与分析 [D]. 北京: 中国海洋大学, 2013.
- [10] 叶青, 裴兆蓉, 施凤芹, 段红. 用分隔壁精馏塔分离三组分混合物的节能研究 [J]. 化学工程, 2007 (11):54-57.

作者简介:

姜洪涛 (1968-), 男, 汉族, 籍贯: 山东省无棣县, 硕士研究生, 职称: 工程师, 从事多晶硅生产、研发等工作。