

四氯化硅的制备工艺综述

刘邦煜¹, 刘涛泽², 叶春¹

(1. 贵州师范学院 地理与资源学院, 贵州 贵阳 550018;

2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 对 SiCl₄ 的传统工业生产方法(如工业硅氯化法、硅铁氯化法等)和新发展的制备方法(如硅藻土氯化法、工农业副产物制备 SiCl₄)进行了分析比较研究,展望了 SiCl₄ 制备工艺及应用的发展方向,指出利用硅藻土以及多晶硅副产物制备 SiCl₄ 的途径前景广阔,而 SiCl₄ 分离提纯技术是解决副产 SiCl₄ 出路的关键。

关键词: SiCl₄; 高纯 SiCl₄; 多晶硅; 硅藻土

中图分类号: TQ 127.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2019)08-1959-03

DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20190514.015

Review on preparation technique of silicon tetrachloride

LIU Bang-yu¹, LIU Tao-ze², YE Chun¹

(1. School of Geography and Resource, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China;

2. State Key Laboratory Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The industrial synthesis methods of SiCl₄ mainly include industrial silicon chlorination method, silicon-iron chlorination method and so on, and new synthesis methods of SiCl₄ include diatomite chlorination method, with the byproducts from the industry and agriculture, are analyzed and compared. A glimpse into the future of synthesis methods and market prospect of SiCl₄ are provided. It points out that SiCl₄ prepared by the diatomite chlorination method and by the byproducts from polysilicon production has bright prospects for development, separation and purification techniques is the key to resolve application of SiCl₄ prepared by the byproducts from the industry and agriculture.

Key words: silicon tetrachloride; high purity silicon tetrachloride; polysilicon; diatomite

SiCl₄ 是具有强烈窒息性气味的挥发性液体,可作为气相白炭黑、高纯硅及有机硅化物的生产原料,应用领域十分广泛^[1]。SiCl₄ 的传统生产方法主要有工业硅、硅铁、碳化硅氯化法,均存在能耗高、成本高、污染重的问题,随着国家对环境资源的重视,亟需研发具有资源节约、社会友好属性的 SiCl₄ 生产新方法^[2-3]。近年发展起来的利用硅藻土生产 SiCl₄ 的工艺,大幅降低生产成本,是硅工业的新突破^[4];多晶硅副产 SiCl₄ 由于产量巨大及环境污染问题突出,已成为工业获取 SiCl₄ 来源的主要关注方向^[5-6];为了实现富硅质废弃物的资源化利用,通过稻壳、废触体等工农业副产物制取 SiCl₄ 的方法已成为研究热点^[7-10]。本文对 SiCl₄ 的各种制备方法进行了综述,对比分析各自优缺点,展望了 SiCl₄ 制备工艺及应用的发展方向。

1 四氯化硅的制备工艺

1.1 工业硅氯化法

工业硅又称粗硅,硅含量在 95% ~ 99%。工业硅经酸洗提纯、干燥、破碎、球磨和筛分工序制成硅粉^[11-12],经干燥送入结晶炉,于 400 ~ 500 °C 的温度范围氯化,冷凝后得 SiCl₄,反应式如下: $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$ 。在氯化过程中应严格控制反应温度,如温度过高,则发生以下副反应: $\text{SiCl}_4 + \text{Si} = 2\text{SiCl}_2$,导致 SiCl₄ 产率降低。通过加入活性金属(如铜粉)催化剂可以降低反应合成温度,有效避免粗硅中部分杂质的氯化,保证 SiCl₄ 的质量。

1.2 硅铁氯化法

硅铁是以焦炭、钢屑、石英为原料,在高温下电炉冶炼而成,硅含量在 14% ~ 94%。硅含量较高的硅铁(含 Si > 70%)经氯化后可制得 SiCl₄。硅铁磨细后送入氯化反应炉,约 300 °C 时开始氯化反应,最

收稿日期: 2018-12-14 修改稿日期: 2019-01-09

基金项目: 贵州省科教青年英才培养工程项目(2012-159); 贵阳市科技计划项目(2012205)

作者简介: 刘邦煜(1982-),女,贵州遵义人,副教授,博士,从事固体废物资源化利用的研究。电话: 13984323616, E-mail: liubangyu1982@126.com

适宜氯化温度为 550 ~ 660 °C, 其反应式为: $\text{Fe-Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + \text{Fe}$ 。反应中严格把控温度, SiCl_4 产率能达到 90% 以上, 一旦反应温度低, 则会使六氯乙硅烷等氯的衍生物产率增大^[13]。

1.3 碳化硅氯化法

碳化硅的晶体结构和金刚石相近, 硬度近似于金刚石, 故又称为金刚砂。碳化硅与氯气在 700 ~ 750 °C 反应生成 SiCl_4 : $\text{SiC} + \text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + \text{C}$ 。反应器中积累的碳可通过定期通空气氧化形成 CO 或 CO_2 去除, 部分细小碳黑则被空气流带出。

1.4 硅藻土氯化法

用硅藻土制取 SiCl_4 是硅材料工业的新进展^[4]。硅藻土是一种生物成因的硅质沉积岩, 由古代硅藻遗体组成, 化学成分主要是无定形 SiO_2 , 含少量的 Al、Fe、Ca、Mg 等元素氧化物和有机质。硅藻土中的 SiO_2 呈松散、多孔结构, 具有活性, 可以和碳粉在 750 ~ 850 °C 温度进行氯化, 反应式如下: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$ 。在 750 °C 时氯化反应已发生, 但反应速率较慢, 而温度大于 900 °C 时, 氯化反应剧烈, 不利于反应控制, 有学者确立了 840 ~ 860 °C 的最佳温度。由于硅藻土中含有一定量的 Al、Fe 等杂质, 会形成相应元素氯化物的副产物, 为避免其冷凝聚集, 应在除杂器中充分沉集除去, 产品经精制后可得高纯 SiCl_4 。

1.5 工农业副产物制备四氯化硅

1.5.1 多晶硅副产四氯化硅 SiHCl_3 法生产电子级多晶硅具有产量大、质量高、成本低的优点, 是当今生产多晶硅的主流技术^[5]。 SiHCl_3 是由粗硅与干燥氯化氢在高温下反应制得, 实际反应极复杂, 除生成 SiHCl_3 外, 还可能生成 SiH_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 等各种氯化硅烷, 其中主要的副反应是: $2\text{Si} + 7\text{HCl} = \text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4 + 3\text{H}_2$, SiHCl_3 经提纯精制后可以得到副产物 SiCl_4 。高纯 SiHCl_3 在还原炉进行氢还原反应时, 也会发生如下副反应: $2\text{SiHCl}_3 = \text{Si} + \text{SiCl}_4 + 2\text{HCl}$, 这样还会副产少量 SiCl_4 , 据估算, 每产出一吨多晶硅要排出 SiCl_4 副产物 13 ~ 18 t^[6]。

1.5.2 稻壳制取四氯化硅 稻壳是稻谷加工的副产品, 约占稻谷重量的 20%, 稻壳经高温热解, 可得含硅 55%、炭 45% 的混合物。为了充分利用稻壳中的硅、碳资源, 国内外对稻壳的综合利用进行了大量的研究, 已经用稻壳为原料开发出了很多化工产品, SiCl_4 就是其中主要的一种^[14-17]。稻壳灰制取 SiCl_4 具体方法为: 首先, 用 30% 的盐酸浸洗稻壳, 以除去其中所含的碱性物质及某些可溶性的金属离子; 接着在无氧条件下对稻壳进行炭化处理, 温度为 500 °C 为宜; 最后, 在高温(600 ~ 1 100 °C) 下氯化炭

化生成物, 即得到 SiCl_4 产品^[16-17]。经过炭化处理后的混合物所含的 SiO_2 结构酥松, 孔结构发达, 氯化反应性高, 80% 以上能转化成 SiCl_4 。E S M Seo 等对反应过程中硅的转化率与氯化温度的关系进行了深入研究, 得出硅的转化率与氯化温度呈正相关^[17]。

1.5.3 冶金工业副产四氯化硅 SiCl_4 也可以在某些含硅矿物氯化时作为副产物得到。以锆英砂为例, 锆英砂是最主要的锆矿品种, 其中含有 31% ~ 33% 的 SiO_2 ^[8]。目前国外已经使用锆英砂直接氯化技术, 在生产 ZrCl_4 的同时, 能够得到副产 SiCl_4 , 不但能避免二步氯化法所产生的 SiO_2 排入空气带来污染, 还充分利用了锆英砂资源。将锆英砂和焦炭粉按碳过量 25% 配料, 在高温下往沸腾氯化炉通入氯气, 生成锆、硅的四氯化物气体, 反应式如下: $\text{ZrSiO}_4 + 4\text{C} + 4\text{Cl}_2 = \text{ZrCl}_4 + \text{SiCl}_4 + 4\text{CO}$ 。混合气体经除杂、分馏等过程分离成 ZrCl_4 和 SiCl_4 的混合物, 再利用 ZrCl_4 和 SiCl_4 物理性质的显著差异进行分离。此外, 在氯化法生产海绵钛工艺中, 钛原料(如高钛渣、金红石) 中的伴生杂质 Si 也相应氯化, 其中的硅大部分反应生成 SiCl_4 , 精制 TiCl_4 后会产生大量富含 SiCl_4 的副产物, 对这种副产物精馏提纯后可得到高纯 SiCl_4 ^[18]。

1.5.4 利用废触体生产四氯化硅 废触体是指有机氯硅烷单体合成过程中产生的以硅、铜、碳为主的废渣, 其不易储存, 环境污染严重。中国石油天然气公司采用废触体与 Cl_2 反应的方法来制备 SiCl_4 。反应为气固相反应, 不使用催化剂, 反应器用流化床, 用 SiCl_4 产品作载气以除去反应热, $n(\text{Cl}_2)/n(\text{SiCl}_4) = 1.76: (1.5 \sim 3.0)$, 气体流速 0.05 ~ 0.12 m/s, 反应温度 200 ~ 450 °C, 表压 0 ~ 0.3 MPa。生成的产物经除尘、冷凝, SiCl_4 纯度 > 90%, 硅转化率 > 85%, 氯气转化率 > 99%^[9]。

2 四氯化硅制备工艺讨论

2.1 工业生产 SiCl_4 工艺分析比较

工业硅氯化法制备 SiCl_4 工艺中, 对温度的要求较高, 若控制不当严重影响 SiCl_4 产率; 此外, 工业硅(单质硅) 多是通过硅石高温冶炼制得, 能耗大、成本高; 加上近些年来国家对矿产资源开发利用的严格控制, 硅石开采受限, 该方法已逐渐被淘汰。硅铁氯化法工艺成熟, 装置能力大, 但该工艺需在较高温度下进行, 能耗大, 设备腐蚀严重; 同时由于钢铁工业的迅猛发展对硅铁需求量增大, 硅铁价格较高, 导致工艺经济性降低, 发展受到一定限制。碳化硅氯化法工艺中最大的问题是碳单质会在反应器中积

累,增大反应器负荷,必须定期通入空气净化,这也会导致大量粉尘及有毒气体的排放,环保压力大;此外,制造碳化硅是一个高能耗的过程,成本较高,该方法现在已很少使用。用硅藻土生产 SiCl_4 是目前较有前途的方法,硅藻土含大量无定形 SiO_2 ,颗粒较细,比表面积大,氯化反应易进行完全;我国硅藻土资源相当丰富,易于开采、成本低廉;此外,硅藻土中常有一定的含碳量,可减少炭的用量及成本,该工艺生产 SiCl_4 可大幅降低生产成本。

2.2 工农业副产物制备 SiCl_4 各工艺分析比较

近年来,我国多晶硅产业发展迅速,改良西门子法生产多晶硅工艺中,随着多晶硅产量的提高,必然导致副产物 SiCl_4 的大量产生,若直接排放,对环境污染严重,企业在面临“清洁生产”要求日趋严峻的新形势下, SiCl_4 传统贴钱外包处理的方式必须改变,多途径资源化利用副产 SiCl_4 是企业实现节能减排的关键,随着国内 SiCl_4 提纯工艺的发展,多晶副产 SiCl_4 必将成为工业用 SiCl_4 的一个主要来源。利用稻壳制取 SiCl_4 工艺产品附加值高,虽然我国稻壳资源丰富,但该工艺较为复杂,目前全球只有日本实现了小规模工业化生产,我国的相关工作还处在实验室初级研究阶段,要实现大规模工业化生产还需要时间。对锆、钛等氯化冶金工业副产的 SiCl_4 进行回收利用,不但变废为宝、节约资源,还降低环境污染风险,但这种从矿物氯化尾气中分离富集回收的 SiCl_4 杂质种类多,含有 Fe、Al、V、Cr、Mn 等元素氯化物,成分非常复杂,对提纯工艺要求高,同样,利用废触体生产 SiCl_4 工艺也存在该问题。

综上所述,工业生产 SiCl_4 的传统方法,如工业硅氯化、碳化硅氯化及硅铁氯化法多存在能耗大、成本高、污染重等问题,会逐步被淘汰;用硅藻土制备 SiCl_4 具有成本低、反应易控制的优点,应用前景广阔。利用工农业副产物制备 SiCl_4 ,不仅能实现资源的高效利用,还降低环保压力,促进企业实现可持续发展,其中多晶硅副产 SiCl_4 由于产量巨大会成为工业获取 SiCl_4 来源的主要关注方向,但副产 SiCl_4 存在产品杂质种类多、分离提纯难度大的瓶颈问题,鉴于目前国内 SiCl_4 分离提纯技术相对落后的情况下,该领域发展受到一定制约。 SiCl_4 在应用中对其纯度要求较高,一般来说工业产品用 SiCl_4 纯度要求在 98.5% 以上,如生产白炭黑、硅酸乙酯等;光纤用 SiCl_4 纯度要求在 99.999 99% 以上;多晶硅用 SiCl_4 纯度也要求在 99.999 99% 以上^[19-20]。粗 SiCl_4 产品可根据其来源、纯度及杂质成分选择不同的利用路线,但目前国内对 SiCl_4 纯度要求低的白炭

黑、有机硅市场原料来源已趋于饱和,需求量不大,随着国内光伏产业和光纤通信技术的高速发展,高纯 SiCl_4 市场需求潜力巨大, SiCl_4 分离提纯技术的开发与应用是解决副产 SiCl_4 出路的关键。当前国际上只有日本、美国、德国等少数发达国家能够大规模生产高纯 SiCl_4 ,我国高纯 SiCl_4 生产工艺尚处于起步阶段,与国外技术相比差距较大,高纯 SiCl_4 原料大部分还依赖进口,受国外制约很大,中国 SiCl_4 产业面临巨大的生存压力与挑战。

3 结束语

SiCl_4 应用领域广泛,是一种极具市场发展前途的化工产品。传统的 SiCl_4 工业生产方法多存在能耗大、成本高、污染重等问题,在国家大力倡导“环境友好、资源节约”型工业生产新形势下,硅藻土氯化法和利用富硅工农业副产物制备 SiCl_4 的工艺方法应用前景广阔,其中,多晶硅副产 SiCl_4 由于产量巨大会成为 SiCl_4 的一个主要来源。我国高纯 SiCl_4 供应市场缺口很大, SiCl_4 分离提纯技术是解决副产 SiCl_4 出路的关键。目前,各企业正致力于高纯 SiCl_4 的研究及开发,个别企业(如峨眉半导体材料厂)在分离提纯关键技术上已有一定突破,但与国外先进水平相比仍有一定差距。在今后的研发工作中,应注重改善 SiCl_4 生产工艺,优化 SiCl_4 提纯技术,生产出光纤用高纯 SiCl_4 产品,满足市场需求;大力开发工农业副产制备高纯 SiCl_4 技术,降低产品成本,提高产品竞争优势,形成一个资源互补、共同发展的产业链。

参考文献:

- [1] 天津化工研究院. 无机盐工业手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [2] 继文. 四氯化硅 [J]. 大连化工, 1990(4): 30-31.
- [3] 杨春荣. 四氯化硅的性质、制法及其工业应用 [J]. 化工商品科技情报, 1991(2): 20-24.
- [4] 张若愚. 用硅藻土制取四氯化硅 [J]. 云南化工, 1994(4): 44-46.
- [5] 梁骏吾. 电子级多晶硅的生产工艺 [J]. 中国工程科学, 2000, 2(12): 35-39.
- [6] 丁国江. 改进型三氯氢硅合成工艺初探 [J]. 四川有色金属, 1998(4): 10-12.
- [7] 徐志勇. 稻壳化工利用的进展 [J]. 辽宁化工, 1994(1): 23-26.
- [8] 白鸿, 郑云江, 曹爱军, 等. 锆英砂直接氯化工艺 [J]. 沈阳化工, 2000, 29(3): 146-148.
- [9] 中国石油天然气股份有限公司. 一种利用废触体合成 SiCl_4 的方法: 中国, 1465524 A [P]. 2004-01-07.

(下转第 1965 页)

- [12] Hosseinzadeh H, Ramin S. Fast and enhanced removal of mercury from aqueous solutions by magnetic starch-g-poly (acryl amide) /graphene oxide nanocomposite superabsorbents [J]. *Polymer Science*, 2016, 58(4) : 457-473.
- [13] Yang Y T, Wei X Z, Wan J M, et al. Equilibrium and kinetic characteristic of adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , on a novel anionic starch microspheres [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2011, 219(1/2/3/4) : 103-112.
- [14] 张新娜, 陈志涛, 季金苟, 等. 双醛改性淀粉在重金属废水处理中的应用 [J]. *工业水处理*, 2016, 36(3) : 11-15.
- [15] 李天琪. 淀粉基重金属捕集材料的合成及捕集效能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [16] Cheng R, Ou S, Xiang B, et al. Adsorption behavior of hexavalent chromium on synthesized ethylenediamine modified starch [J]. *Journal of Polymer Research*, 2009, 16(6) : 703.
- [17] Bisht G, Neupane S. Arsenic removal through supercritical carbon dioxide-assisted modified magnetic starch (starch- Fe_3O_4) nanoparticles [J]. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2018, 3(1) : 8.
- [18] 闫正文, 廖传华, 廖玮, 等. 无机盐在超临界水中的溶解度研究 [J]. *应用化工*, 2018, 47(3) : 514-516.
- [19] 郭红梅. 新型高吸水树脂的制备及性能研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2006.
- [20] 李兆丰, 顾正彪, 洪雁. 淀粉接枝丙烯酸类超强吸水剂的制备及其研究进展 [J]. *化学与粘合*, 2004(2) : 105-108, 114.
- [21] 曹丽琴, 徐世美, 封顺, 等. 两性淀粉的取代度与吸湿保湿性能关系的研究 [J]. *日用化学工业*, 2004(2) : 97-99.
- [22] 崔亦华, 崔英德, 郭建维, 等. 番薯淀粉接枝丙烯酸盐吸水剂的制备及生物降解性能 [J]. *材料导报*, 2007(8) : 151-153.
- [23] 刘爱红, 姜发堂. 魔芋超强吸水剂(KSAP)的结构分析 [J]. *材料科学与工程学报*, 2007(6) : 826-829.
- [24] 孟娟, 金青, 刘晓伟. 药用淀粉接枝丙烯酸系超强吸水剂的研究 [J]. *西北药学杂志*, 2011, 26(2) : 134-137.
- [25] 杨振彦, 李巧玲. 壳聚糖膜的改性及在废水处理中的应用进展 [J]. *应用化工*, 2018, 47(9) : 1991-1995.
- [26] Zarei S, Sadeghi M, Rezanejade Bardajee G. Dye removal from aqueous solutions using novel nanocomposite hydrogel derived from sodium montmorillonite nanoclay and modified starch [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 15(11) : 2303-2316.
- [27] Choy S Y, Prasad K M, Wu T Y, et al. Isolation, characterization and the potential use of starch from jackfruit seed wastes as a coagulant aid for treatment of turbid water [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 24(3) : 2876-2889.
- [28] 任爱军, 孙传尧, 朱阳戈. 变性淀粉在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中的抑制性能 [J]. *工程科学学报*, 2017, 39(12) : 1815-1821.
- [29] 粟小斌, 郭盛. 纸尿裤和卫生巾中的甲醛检测 [J]. *中华纸业*, 2017, 38(12) : 28-30.
- [30] 郝志超. 浅析植树造林中的抗旱技术 [J]. *农民致富之友*, 2018(15) : 197.
- [31] 孙锦, 蒋文龙, 何会泉, 等. 淀粉纳米颗粒的制备及其作为药物载体的研究进展 [J]. *现代化工*, 2018, 38(2) : 61-65.
- [32] 李燕. 多孔淀粉微球的制备及性能研究 [D]. 大连: 大连工业大学, 2014.
- [33] 赵迎新, 王亚舒, 季民, 等. 吸附法去除水中药品及个人护理品(PPCPs)研究进展 [J]. *工业水处理*, 2017, 37(6) : 1-5.

(上接第1961页)

- [10] 王贤书. 氯化法钛生产中高纯四氯化硅分离提纯工艺研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- [11] 韩汉民. 工业硅的纯化 [J]. *陕西化工*, 1994(4) : 36-37.
- [12] 杨华. 工业硅生产三要素 [J]. *铁合金*, 2003, 173(6) : 10-16.
- [13] 于剑昆. 四氯化硅的合成和精制 [J]. *无机盐工业*, 2007, 39(12) : 5-8.
- [14] 周德凤, 郝婕, 巴晓微, 等. 稻壳的开发利用 [J]. *长春工业大学学报*, 2004, 25(1) : 59-62.
- [15] 卫延东, 朱永义, 朱春山, 等. 提高稻壳灰制备活性炭、白炭黑质量的方法 [J]. *郑州工程学院学报*, 2003, 24(1) : 21-23.
- [16] Andreoli M, Luca G T, Miyamaru Seo E S. Characteristics of rice husks for chlorination reaction [J]. *Materials Letters*, 2000, 44: 294-298.
- [17] Miyamaru Seo E S, Andreoli M, Chiba R. Silicon tetrachloride production by chlorination method using rice husk as raw material [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 141: 351-356.
- [18] 李珊珊. 海绵钛生产中超纯四氯化硅制取及微量 Fe、Mg 脱除的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- [19] 袁永春. 副产 SiCl_4 生产光纤用高纯 SiCl_4 [J]. *四川有色金属*, 1999(1) : 31-37.
- [20] 叶启亮, 于建国, 房鼎业. 通信光纤原料 SiCl_4 提纯 [J]. *化工生产与技术*, 2004(1) : 23-25.