

# 四氯化硅综合利用现状及发展趋势

李爱民<sup>1,2</sup> 郭树虎<sup>1,2</sup> 袁振军<sup>2</sup> 刘见华<sup>1,2</sup> 赵雄<sup>1,2</sup> 赵宇<sup>2</sup>  
常欣<sup>2</sup> 万焯<sup>1,2</sup>

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 471023)

**[摘要]** 介绍了西门子法多晶硅的副产物四氯化硅的综合利用技术及其现状, 从原理、工艺优缺点、存在问题、改进方向等方面介绍了四氯化硅制备气相白炭黑、硅酸乙酯、光纤预制棒及三氯氢硅的应用, 重点介绍了四氯化硅氢化技术的最新进展, 指出了氢化技术上的难题, 并提出解决建议, 为国内多晶硅技术开发提供了方向和指导。

**[关键词]** 多晶硅; 气相白炭黑; 硅酸乙酯; 光纤预制棒; 冷氢化; 热氢化; 氯氢化; 改良西门子法

**[中图分类号]** TQ116 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2021)06-0064-04

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2021.06.014

## Present Situation and Development Trend of Comprehensive Utilization of SiCl<sub>4</sub>

LI Ai-min, GUO Shu-hu, YUAN Zhen-jun, LIU Jian-hua, ZHAO Xiong, ZHAO Yu, CHANG Xin, WAN Ye

**Abstract:** This paper introduced the comprehensive utilization technology of SiCl<sub>4</sub>, a byproduct from polysilicon production by Siemens process, and its status quo. Specifically, this paper elaborated on how SiCl<sub>4</sub> is used to produce fumed silica, ethyl silicate, optical fiber and trichlorosilane from aspects of principles, strengths and shortcomings, issues and improvement, focused on the latest progress in SiCl<sub>4</sub> hydrogenation technology, and put forth suggestions and solutions to difficulties in hydrogenation, pointing out the direction and providing guidance for polysilicon technology development in China.

**Key words:** polysilicon; fumed silica; ethyl silicate; optical fiber perform; cold hydrogenation; thermal hydrogenation; hydrochlorination; improved Siemens process

## 0 前言

多晶硅具有良好的光学、电学性能,用途广泛,是当今电子信息行业和半导体行业中最主要和最基

础的功能性材料<sup>[1-3]</sup>。按照纯度的不同,多晶硅可以分为冶金级硅、太阳能级硅和电子级硅三个等级。多晶硅的生产技术工艺较多,物理法主要为冶金法,化学法主要包括硅烷法、改良西门子法、流化床法、氯硅烷还原法等<sup>[4-5]</sup>,但在目前工业应用中,改良西门子法应用最广泛。

西门子法经过多年的发展,共经历了三次变革,成为当今全闭路循环的改良西门子技术。改良西门子法是目前多晶硅生产最为普遍、成熟、投资风险最小的工艺。其工艺流程如图1所示。

1) 采用 H<sub>2</sub> 和 Cl<sub>2</sub> 为原料,首先完成 HCl 原料的合成。

2) 以 HCl 和工业硅为原料,在流化床反应器中完成 SiHCl<sub>3</sub> 的合成。

3) 以 SiHCl<sub>3</sub> 为原料,在精馏塔中不断脱轻脱

**[收稿日期]** 2021-10-25

**[基金项目]** 工业和信息化部工业强基工程项目(0714-EMTC02-5593/13); 郑洛新国家自主创新示范区创新引领型产业集群专项(18100212700)

**[作者简介]** 李爱民(1963—),男,甘肃武威人,本科,高级工程师,主要从事硅基材料的工艺设计及研发工作。

**[通讯作者]** 郭树虎(1986—),男,硕士,高级工程师,主要从事硅基材料的工艺设计及研发工作。

**[引文格式]** 李爱民,郭树虎,袁振军,等. 四氯化硅综合利用现状及发展趋势[J]. 有色冶金节能,2021,37(6):64-67.

重,完成 $\text{SiHCl}_3$ 的提纯。

4) 在还原炉中实现 $\text{SiHCl}_3$ 的还原, $\text{SiCl}_4$ 重新与冶金级硅、氢气反应,进行氢化分离生产 $\text{SiHCl}_3$ ,完成回收利用。

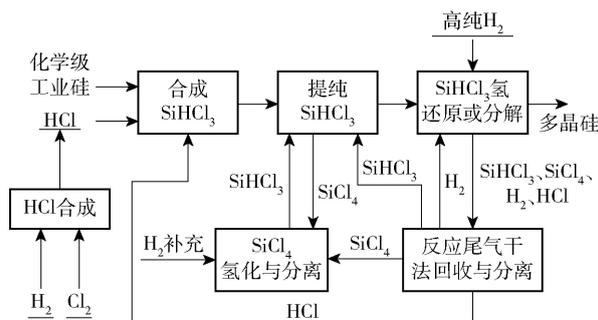


图1 改良西门子法工艺流程

在改良西门子法生产多晶硅的过程中,每制备1 t多晶硅会产生近20 t的副产品四氯化硅。常温下,四氯化硅为液态,有一定的毒性和刺激性,且储运成本较高;同时,四氯化硅的市场容量有限,这些原因造成了四氯化硅处理困难的局面。随着多晶硅产业化规模的扩大,四氯化硅副产物的处理问题日益显现。

如何妥善处理副产物四氯化硅,减少环境污染,成为了多晶硅生产企业提高产能以及实现光伏产业可持续发展迫切需要解决的难题。目前,副产物四氯化硅的综合利用方法主要包括制备气相白炭黑、硅酸乙酯、光纤预制棒以及还原制备三氯氢硅。

## 1 四氯化硅的综合利用

### 1.1 制备气相白炭黑

气相白炭黑的主要成分是水合二氧化硅( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ),它是一种补强型粉体材料<sup>[6]</sup>。气相白炭黑具有纯度高、稳定性和分散性良好、耐高温、绝缘度高、表面羟基少等优点,广泛应用于医药、环保、化工、半导体等领域。

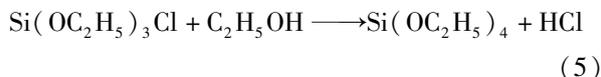
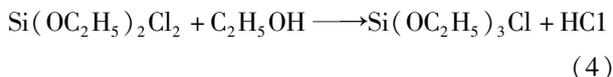
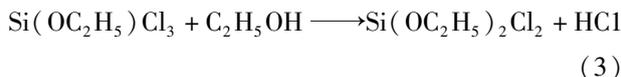
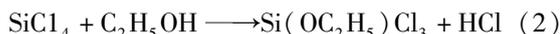
四氯化硅生产气相白炭黑的原理是将四氯化硅在氢气、氧气连续火焰中发生高温水解反应,其反应方程式如下:



四氯化硅生产气相白炭黑的技术难点为合成炉高温散热、高效分离器控制和HCl解吸等几个方面。目前该工艺技术仍掌握在国外多晶硅生产公司手中,如瓦克、三菱等。气相法制备白炭黑需要在高温和高压条件下进行,由于前期设备投入大、市场容量小,该工艺只能转化少量的副产物四氯化硅,无法彻底解决四氯化硅过量问题。

### 1.2 制备硅酸乙酯

四氯化硅可以通过水解、醇解等反应来制备其他附加值高的有机硅产品,其中四氯化硅与醇类进行酯化反应是生产硅酸乙酯(TEOS)的常用方法<sup>[7]</sup>。反应方程式如下:



由于硅酸乙酯主要用于有机高分子、建材等领域,如橡胶的交联剂、模型黏结剂等,而这些材料的市场消耗量比较少,每制备1 t硅酸乙酯只能消耗1 t左右 $\text{SiCl}_4$ 。因此,该方法消耗的 $\text{SiCl}_4$ 量较小,有一定的局限性。

### 1.3 制备光纤预制棒

随着“宽带中国”、5G网络建设的日益推进,作为信息传递载体的光纤光缆需求量逐年上升。目前我国光纤预制棒因制造水平较低,大部分仍然依赖国外,尤其是外包层。高纯四氯化硅是生产光纤预制棒的主要原料,主流生产工艺包括棒外气相沉积法、轴向气相沉积法、改进的化学气相沉积法、等离子体化学气相沉积法四种<sup>[8-9]</sup>。无论采用何种方法,原料中杂质的质量分数需小于 $10^{-7}$ ,但目前高纯四氯化硅的纯化工艺仍受到国外封锁,一般企业较难掌握,仍需进口。另外,根据市场调查,目前凭借制备光纤消耗大量副产物 $\text{SiCl}_4$ 在国内也是不切实际的。

### 1.4 制备三氯氢硅

在一定条件下, $\text{SiCl}_4$ 与 $\text{H}_2$ 可发生还原反应生成三氯氢硅( $\text{SiHCl}_3$ )。此工艺不仅避免了 $\text{SiCl}_4$ 的二次污染,还获得了制备多晶硅的原料( $\text{SiHCl}_3$ 和HCl),实现了物料的闭循环,大幅减少了多晶硅企业原料采购成本。

四氯化硅制备三氯氢硅的工艺主要包括热氢化(直接氢化)、冷氢化(添加硅粉氢化)、氯氢化(添加氯化氢和硅粉)等技术。

#### 1.4.1 热氢化

四氯化硅的热氢化基本反应方程式如下:



此技术是以四氯化硅和氢气为原料,按一定物质的量比预热后送入氢化炉中,在加热材料表面进行反应,反应产物主要包括三氯氢硅、氯化氢、四氯

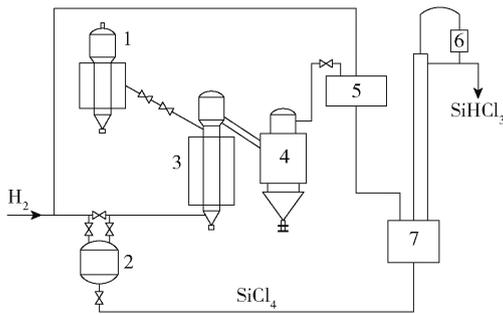
化硅、氢气等,然后氯化氢和氢气经干法回收系统后重新回到系统中,四氯化硅与三氯氢硅通过精馏塔实现分离,其中四氯化硅回收再利用,提纯后的三氯氢硅可作为制备多晶硅的原料。

该技术存在几个较大的问题:1) 备品备件昂贵,维护费用高;2) 尾气处理系统复杂,系统庞大;3) 转化率不高,一般都在 20% 左右,且电耗高;4) 加热件为炭材,对多晶硅最终产品质量有较大影响。

## 1.4.2 冷氢化

### 1.4.2.1 工艺原理

该技术在热氢化的基础上,添加催化剂(故该技术又叫催化氢化),减少反应过程的能垒和所需能量,使得反应温度大幅降低,提高  $\text{SiCl}_4$  转化率,反应产物较易分离。在低温和高压条件下,四氯化硅、氢气、硅粉等原料,通过装填催化剂的固定床或流化床发生反应,反应温度为  $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应压力为  $1.5 \sim 3.5 \text{ MPa}$ ,四氯化硅的转化率可达到 25% 左右。冷氢化工艺流程如图 2 所示。



1 - 活化器; 2 - 四氯化硅储槽; 3 - 氢化反应器; 4 - 收尘器; 5 - 冷凝器; 6 - 精馏塔; 7 -  $\text{SiHCl}_3$  储槽

图 2 冷氢化生产工艺流程

首先将触媒与硅粉进行活化,然后下料至氢化反应器。控制一定的温度、压力,使得  $\text{H}_2$  与  $\text{SiCl}_4$  混合气体与硅粉在氢化反应器内以沸腾状态接触进行氢化,部分四氯化硅转化为三氯氢硅,其产物经过除尘后,提纯分离,分离出的三氯氢硅为产品,而四氯化硅经分离后进行循环转化重复利用。

其反应方程式为:



该反应同时会发生副反应,会产生  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  副产物,其反应方程式为:



二氯二氢硅是一种易燃的刺激性气体,爆炸极限低,沸点为  $8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,在温度  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  下就可发生分解。在改良西门子法多晶硅生产中,二氯二氢硅会对各工序产生一定的影响。

1) 还原工序:二氯二氢硅加大了参数控制难度,其分解生成的无定形硅会使得还原炉急停,并会导致管道和过滤器发生阻塞现象。

2) 尾气回收工序:阻塞管道和设备;若操作不当或置换不彻底,取样检测或检修时易发生着火。

3) 精馏工序:运行参数较难控制,波动较大;塔顶不凝气含量高低不定,易造成火灾和爆炸。

4) 废气淋洗工序:废气中若  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  含量较高,易造成火灾和爆炸,并同时阻塞管道和设备。

因此,利用冷氢化技术制备多晶硅时,一般需配套  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  歧化反应装置,使其转化为三氯氢硅。

### 1.4.2.2 工艺优缺点及改进

与热氢化工艺相比,冷氢化装置简单、占地少、成本低,同时反应温度低、操控稳定,原料纯度要求不严格,转化率高(20% ~ 22%),能耗低。

冷氢化工艺技术缺点为:反应条件为高压,会加快设备磨损,存在安全隐患。同时,高压会加大硅粉加料难度,可操作性较低。

目前,冷氢化工艺的改进可从以下方面进行:

1) 将电动葫芦吊装硅粉更改为密相输送。与传统硅粉吊装相比,输送时间大大降低,且劳动强度降低。

2) 采用铜基触媒取代镍基触媒,不需活化,只需干燥,缩短时间。

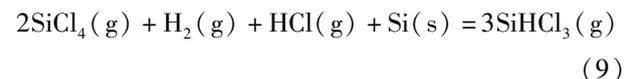
3) 降低活化干燥温度和减少活化干燥时间。

4) 热能回收利用,如增加气气换热器、气液换热器,回收氢化高温尾气热能。

5) 在经济允许的情况下,分析新建流化床冷氢化系统的可行性,从而取代固定床,实现四硅的连续转化。

### 1.4.3 氯氢化

氯氢化技术对冷氢化技术作了进一步的改进:在其基础上引入  $\text{HCl}$ ,使得反应温度再次降低,同时提升三氯氢硅的产率。氯氢化技术以四氯化硅、氢气、硅粉、氯化氢为原料,在催化剂条件下发生分解反应和加氢反应,而副产物  $\text{HCl}$  会与硅粉进一步反应,从而生成三氯氢硅<sup>[10-11]</sup>。反应方程式如下:



此方法的优点为:装置简单、成本低、占地小、反应温度低、原料纯度要求不高,副产物  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  进一步歧化生成三氯氢硅,转化率较高(25% 以上)、能耗低,实现了多晶硅生产的密闭循环,避免了污染排放。

此方法的缺点为:氯氢化操作压力高,进料困难,

开车难度大,现场环境差。由于原料选用硅粉,将其彻底分离的难度较大,后续易阻塞系统设备和管道,并且产品中金属氯化物含量会随硅粉增多,导致进入多晶硅系统中的金属杂质增加,造成转化率降低。

#### 1.4.4 几种氢化工艺的比较

热氢化的工艺条件为高温、低压,需要配置三氯氢硅生产装备,因此,热氢化工艺耗能和成本高、转化率低、操作简单;传统冷氢化的工艺条件为低温、高压,也需要配置三氯氢硅生产装备,具有耗能低、成本高、转化率高等特点;而在冷氢化工艺上改进的氯氢化工艺具有耗能低、成本低、转化率较高等特点<sup>[12-13]</sup>。三种氢化方式的对比结果见表1。

表1 不同氢化工艺的优缺点对比

氢化工艺	耗能	转化率	成本费用	操作性
热氢化	高	较低	高	易操作
冷氢化	低	较高	高	较难操作
氯氢化	低	较高	低	较难操作

## 2 结束语

随着全球光伏产业的迅速发展,对多晶硅材料的需求也逐渐上升,而采用西门子法生产多晶硅过程中会产生大量的四氯化硅。目前,四氯化硅综合应用于生产气相白炭黑、硅酸乙酯、光纤预制棒和三氯氢硅。由于气相白炭黑、硅酸乙酯、光纤预制棒在国内市场需求量较小,前3种工艺消耗的四氯化硅较少,无法彻底消化现有副产物四氯化硅存量。

与其他应用相比较,生产三氯氢硅是解决四氯化硅存量难题的最高效方法,不仅可大量消耗四氯化硅,而且反应产物三氯氢硅为制备多晶硅原料,可极大地减少企业的原料采购成本。但是,先进的氢化技术被国外少数多晶硅巨头封锁<sup>[14]</sup>,国内热氢化、冷氢化工艺和国外技术相比仍具有较大的差距,尤其在成本控制和安全稳定运行方面。因此,推进四氯化硅氢化技术研发,尤其冷氢化技术研发是国内企业开发的重心。

研发氢化技术可从以下几点着手:

1)改进工艺运行条件。在氢化技术研究中,进料物质的量比例、反应压力和温度均是关乎氢化转化效果的关键点,研究其最优参数是提升氢化效率的有效方式。例如冷氢化,尽可能在较低的反应压力下获得较高的转化率。

2)进一步探究氢化机理。 $\text{SiCl}_4$ 氢化机理涉及复杂的热力学理论,通过进一步分析与研究可以形

成新颖的技术路线,如选择合理的催化剂以提升氢化转化率。

3)构建新型反应系统装备。可优化改进冷氢化的进料形式,提高设备的使用寿命等。

4)开发创新发热材料。目前,石墨加热体在氢化反应中有一定的缺陷,根据 $\text{SiCl}_4$ 的物化性能,研发新型的发热材料(耐腐蚀性良好、与进料不反应、杜绝石墨发热体之间放电的问题)。

### [参考文献]

- [1] 徐远志. 改良西门子法制备工艺及其生产技术现状[J]. 云南冶金, 2011, 40(1): 52-55.
- [2] 杨涛. 改良西门子法生产多晶硅工艺设计探讨[J]. 贵州化工, 2009, 34(3): 7-11.
- [3] PRIYA A S, KUMAR V S, MATHEW S, et al. Design and Process control of Siemens polysilicon CVD reactor [C] // Power, Control, Communication & Computational Technologies for Sustainable Growth, 2015.
- [4] 冯瑞华, 马廷灿, 姜山, 等. 太阳能级多晶硅制备技术与工艺[J]. 新材料产业, 2007(5): 10-13.
- [5] 徐华毕, 沈辉, 梁宗存. 太阳能级多晶硅生产与发展概况[J]. 材料导报, 2008(9): 86-90.
- [6] 张晓薇, 顾克军, 殷恒志. 四氯化硅综合利用的现状与发展趋势[J]. 上海化工, 2012, 37(12): 21-25.
- [7] 周彩荣, 严华, 岳钟贤, 等. 连续反应精馏合成正硅酸乙酯的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 1998, 14(3): 73-77.
- [8] 何方容, 魏忠诚. 光纤预制棒制造技术最新发展趋势[J]. 光通信研究, 2002(4): 44-48.
- [9] STEWART W. Optical fiber and preform profiling technology[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2003, 18(10): 1451-1466.
- [10] 陈旭日, 朱慧芳, 张建利, 等. 四氯化硅氢化工艺研究与探讨[J]. 石油化工应用, 2013, 32(3): 81-85.
- [11] IVANOV V M, TRUBITSIN Y V. Approaches to hydrogenation of silicon tetrachloride in polysilicon manufacture [J]. Russian Microelectronics, 2011, 40(8): 559-561.
- [12] 刘继三, 姚又省, 柯曾鹏. 四氯化硅氢化制备三氯氢硅的研究进展[J]. 广州化工, 2010, 38(1): 7-9.
- [13] GUSEV A V, KOMEV R A, SUKHANOV A Y. Preparation of trichlorosilane by plasma hydrogenation of silicon tetrachloride [J]. Inorganic Materials, 2006, 42(9): 1023-1026.
- [14] 潘红星, 曾亚龙, 朱明, 等.  $\text{SiCl}_4$ 氢化技术的应用现状及研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(S1): 154-156, 163.