

光纤原料四氯化硅精制工艺研究进展

徐昊旻, 黄国强*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:介绍了 SiCl_4 提纯精制的各种先进方法, 主要有物理方法和化学方法 2 类, 包括精馏法、吸附法、部分水解法、光化反应法、低温等离子反应法等。考察了各种工艺的优缺点, 展望了未来 SiCl_4 提纯精制工艺的前景。

关键词: 光纤; SiCl_4 ; 金属杂质; 含氢杂质; 提纯

中图分类号: TQ028.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0027-05

Research progress in refining techniques of SiCl_4 for optical fiber

XU Hao-min, HUANG Guo-qiang*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The advanced refining methods of silicon tetrachloride are introduced, including physical method and chemical method. Then can be subdivided into distillation method, adsorption method, partial hydrolysis method, photochemistry method, cold plasma method, and so on. The advantages and disadvantages of the existing methods are pointed out. The purification process of SiCl_4 in the future is also prospected.

Key words: optical fiber; SiCl_4 ; metallic impurities; hydrogen-containing impurities; purification

光纤通信作为一种新型通信技术, 具有传输频带宽、通信容量大、中继距离长、传输损耗低、抗干扰能力强、保密性强、敷设方便、节约金属材料等优点^[1], 随着 Internet 的迅速普及和宽带综合业务数字网(B-ISDN)的快速发展, 人们对信息的需求呈现爆炸性的增长, 作为信息高速公路的核心和支柱的光纤通信技术更是成为重中之重。近几年, 受 4G 网络建设、“宽带中国”战略以及数据中心对于高速连接需求的拉动, 国内光缆需求量逐年上升。作为光纤光缆产业链的上游核心材料, 光纤预制棒占据整个产业链利润 70% 左右, 我国的光棒从原来的完全依赖进口, 到现在自给率已经大大提升。据统计, 中国、日本、美国是全球前三大光纤预制棒生产国和需求国, 2013 年其产量和需求量合计分别占到全球的 84.1% 和 83.3%。其中, 中国位居首位, 占比分别为 32.9% 和 59.8%^[2]。

光纤预制棒主要成分是高纯 SiO_2 , 其制备工艺普遍采用气相沉积法, 具体分为 VAD(轴向气相沉积法)、MCVD(改进的化学气相沉积法)和 PCVD(等离子体化学气相沉积法), 高纯 SiCl_4 作为气相沉积法生产光纤的基本原料^[3], 占光纤成分总量的 85%~95%, 其质量的高低决定着光纤的传输性能。目前, 由于光纤原料 SiCl_4 提纯工艺受到欧美等国的技术封锁, 我国的光纤原料大部分仍需要进口, 因此, 研究 SiCl_4 提纯精制技术, 实现光纤原料的

自给自足, 具有十分重要的应用价值。

光纤原料 SiCl_4 中的杂质主要分为过渡金属杂质和含氢化合物杂质, 微量的杂质都会显著影响光纤产品的性能, 因此必须经过严格提纯。目前, 工业上 SiCl_4 的提纯精制工艺主要有精馏法、吸附法及反应法等。其中, 精馏法操作简单, 但需要很高的塔板数, 能耗高。吸附法能耗低, 除杂效果好, 但是吸附剂的选择和再生是个难题。反应法除杂效果好, 但是操作复杂, 工艺尚不成熟。通过查阅和总结国内外文献, 详细阐述了国内外各种 SiCl_4 精制工艺, 并比较各工艺优缺点, 同时对今后研究方向进行了展望。

1 光纤原料 SiCl_4 中杂质影响及其来源

光纤作为长距离传输信息的媒介, 传输损耗是考察其性能最主要的质量标准。光纤传输损耗的主要影响因素有吸收损耗、散射损耗及其他损耗。其中, 杂质吸收引起的吸收损耗是光纤损耗的关键因素, 主要是由于光纤原料(主要是 SiCl_4)中的过渡金属杂质和含氢化合物杂质在生产光纤预制棒的过程中分别氧化为过渡金属离子和 OH^- 离子。其中对光有强烈吸收的过渡金属离子, 如铁(Fe^{3+})、铜(Cu^{2+})、锰(Mn^{3+})、镍(Ni^{3+})、钴(Co^{3+})、铬(Cr^{3+})、钒(V^{5+})等, 它们都有各自的吸收带, 杂质含量越高, 引起的损耗越严重。 OH^- 离子尤其需要

收稿日期: 2015-01-04; 修回日期: 2015-05-05

作者简介: 徐昊旻(1990-), 男, 硕士生; 黄国强(1973-), 男, 博士, 副教授, 主要从事多晶硅精馏领域的研究、开发与工程设计, 通讯联系人, 022-27891125, hgq@tju.edu.cn。

注意,它的吸收峰分别位于 950、1 240、1 390 nm,对光纤通信系统影响较大^[4]。为保证光纤产品质量,20 世纪 80 年代,德国 Merck 公司制订了光纤原料 SiCl₄ 的质量标准^[5],详见表 1、表 2。

表 1 Merck 公司用高纯原料的质量标准

原料	金属杂质最高质量分数/10 ⁻⁹							非金属杂质最高 质量分数/10 ⁻⁶
	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	SiHCl ₃
SiCl ₄	<1	<2	<1	<5	<0.5	<1	<2	<5

表 2 德国 Merck 公司光纤用高纯 SiCl₄ 透过率标准

波长/cm ⁻¹	透过率/%	杂质
3666	>90	SiOH
3100 ~ 3020	>99	Aromatic -CH
2970 ~ 2925	>95	Aliphatic -CH
2860 ~ 2830	>95	HCl
2338	>95	CO ₂
2295	>97	SiNCO
2257	>99	SiHCl ₃
2023	>99	SiCH ₃
1540	>99	Si ₂ OCl ₆

光纤级高纯 SiCl₄ 是由粗 SiCl₄ 提纯后获得,粗 SiCl₄ 原料来源主要有 2 种:①直接法生产^[6],使用工业硅粉与氯气在 400 ~ 500℃ 下发生合成反应,因为工业硅粉杂质含量很高,氯气中混有部分氯化氢,所以该法生产的 SiCl₄ 中主要有金属氯化物杂质及部分含氢氯硅烷、有机氯硅烷等含氢化合物杂质;②多晶硅生产副产物^[7],目前国内生产多晶硅主要采用改良西门子工艺,该工艺副产大量 SiCl₄,经简单精馏分离后可得到粗 SiCl₄,该法产生的粗 SiCl₄ 中杂质种类与直接法类似,主要有含氢氯硅烷、有机氯硅烷等含氢杂质及部分金属氯化物。粗 SiCl₄ 中可能存在组分及性质见表 3 (主要列出对光纤生产有影响的组分)。

表 3 光纤用 SiCl₄ 中主要杂质及其沸点 °C

序号	化合物	沸点	序号	化合物	沸点
1	SiCl ₄	57.6	11	CrCl ₃	1200
2	HSiCl ₃	31.8	12	CrCl ₂	1500
3	H ₂ SiCl ₂	8.2	13	MnCl ₂	1190
4	H ₃ SiCl	-10	14	CoCl ₂	1049
5	SiH ₄	-111.8	15	Cu ₂ Cl ₂	1366
6	FeCl ₃	315	16	CuCl	1490
7	FeCl ₂	1030	17	CuCl ₂	993
8	NiCl ₂	973	18	CH ₃ SiCl ₃	66.1
9	VCl ₄	148.5	19	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	70.2
10	VCl ₅	127	20	(CH ₃) ₃ SiCl	57.3

综合表 1 ~ 表 3 可以看出,粗 SiCl₄ 中,过渡金属杂质与 SiCl₄ 沸点相差较大,但对纯度要求较高,部分过渡金属杂质质量分数要求小于 10⁻⁹,而含氢化合物杂质与 SiCl₄ 沸点较为接近,尤其是 (CH₃)₃SiCl 与 SiCl₄ 沸点仅差 0.3℃,因此,采用一般的精馏方法需要很高的理论板数和较高的分离能耗。目前,光纤级 SiCl₄ 除杂精制方法主要有物理法和化学法 2 类,前者利用被分离组分宏观性质的差异进行分离;后者则通过化学反应使部分难除去的杂质转化为新的化合物,增大杂质的相对挥发度,再通过精馏达到分离提纯的目的。

2 光纤级 SiCl₄ 的提纯精制方法介绍与讨论

2.1 物理法除杂

物理法是利用提纯物质与杂质组分宏观性质差异进行提纯除杂的方法,由于不涉及化学反应,具有操作成本低廉、过程简单、适合连续操作等优点,因此工业中优先使用物理方法进行除杂精制。对于 SiCl₄,物理法除杂主要分为精馏法和吸附法 2 种。

2.1.1 精馏法

精馏法利用 SiCl₄ 与各种杂质相对挥发度差异进行分离提纯。工业中 SiCl₄ 提纯一般采用二级精馏的方法,即原料经过脱轻塔脱轻,塔顶采出低沸物,塔釜出来的重组分进入脱重塔脱重,塔釜采出高沸物,在脱重塔塔顶得到高纯 SiCl₄ 产品。该法具有操作简单、易于实现连续化及自动化、生产能力大等优点,是目前精制光纤级 SiCl₄ 应用最广泛的一种方法。目前精馏法提纯 SiCl₄ 主要面临的问题是,由于产品要求高,杂质沸点与 SiCl₄ 相近,因此分离需要很高的理论板数和较高的分离能耗。如何合理设计操作参数,优化各塔之间的连接方式,从而达到降低设备投资,节约能耗的目的,是目前精馏法提纯 SiCl₄ 研究的重点。

许春建等^[8]报道了一种双效精馏提纯 SiCl₄ 的方法。该方法采用热耦合技术,原料先经过喷淋塔除去不凝气,部分采出进入脱轻塔脱轻,脱轻塔塔顶气相采出作为热源进入脱重塔塔釜冷凝再沸器,换热后成为液相热源,部分作为脱轻塔塔顶回流液回流,部分采出。脱轻塔釜采出粗 SiCl₄ 部分进入塔釜再沸器,部分采出进入脱重塔脱重,脱重塔塔顶采出气相进入脱重塔塔顶全凝得到液相,部分回流,部分以产品 SiCl₄ 出料。采用该方法在保证 SiCl₄ 精制纯度的前提下节能 30% ~ 50%,具有很高的应用前景。

裴艳红等^[9]提出了一种利用隔板精馏塔

(DWC)提纯 SiCl_4 的方法。粗 SiCl_4 作为原料进入隔板精馏塔的隔板进料侧,经分离后在隔板侧线采出段得到高纯 SiCl_4 产品。该法不仅实现塔内完全热耦合,降低精馏过程能耗,还缩短工艺流程,节约土地及设备成本。与传统两塔精馏工艺相比,节约设备投资 30% 以上,降低能耗 30% ~ 50%。由于目前国内 DWC 技术研究尚在起步阶段,对于 DWC 的模拟及结构设计还不成熟,该法距离实际工业应用尚有一定距离。但随着国内 DWC 技术的不断完善,该方法将会得到广泛的应用。

传统的氯硅烷提纯工艺一般采用板式塔,具有理论板数低、压降大、能耗高等问题。周连会^[10]改进了 SiCl_4 精馏塔,将传统的板式塔改装成填料塔,并使用钢丝波纹型填料,增加了精馏塔的理论板数,降低了塔压降,提高 SiCl_4 精制效率。黄国强等^[11]发明了一种新型多层丝网填料 PACTU-800,该填料具有理论板数高、操作弹性大、持液量大、通量大、效率高等优点,并在工业上得到成功应用。

2.1.2 吸附法

由于 SiCl_4 是一种非极性分子,而大部分杂质具有一定的极性,工业上也常采用吸附法对 SiCl_4 进行除杂精制。吸附法与传统方法相比具有效率高、降低精馏工作负荷、节约操作成本等优点。

传统用于 SiCl_4 精制的常用吸附剂有活性炭、硅胶、沸石分子筛等。例如,戴百雄等^[12]及 Mykrolis 公司^[13]分别介绍了用硅胶和 Y 型沸石分子筛 CBV400 及 CBV780 作为吸附剂精制光纤级 SiCl_4 的方法,都获得了很好的杂质吸附效果。

目前,随着氯硅烷反歧化反应研究的深入和新型离子交换树脂的开发,作为反歧化催化剂的弱碱性阴离子交换树脂,不仅具有优秀的歧化催化效果,其对于氯硅烷中的金属杂质也有很好的吸附作用。Ekkehard 等^[14]发现反歧化催化剂 Amberlyst A21 和 Amberlyst A26 对于氯硅烷体系中的金属杂质具有很好的吸附效果。氯硅烷通过这 2 种阴离子交换树脂后,金属杂质及硼杂质质量分数均降低到 10^{-8} 以下。这个发现对于光纤级 SiCl_4 的生产与多晶硅生产工艺相结合提供了一个思路,可通过工艺优化及新型树脂的开发,在原料阶段将粗 SiCl_4 中金属杂质去除,为光纤级 SiCl_4 提纯提供便利。

2.2 化学法除杂

粗 SiCl_4 中,过渡金属杂质以氯化物形式存在,沸点较高,通过物理方法能够基本除去,但含氢杂质主要以 HSiCl_3 、 CH_3SiCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

等形式存在,沸点与 SiCl_4 接近,分离难度较大。因此,国内外专家学者希望能通过化学反应的方式,将难以除去的杂质转化为易分离的物系,再通过简单的精馏操作进行除杂精制。目前化学法除杂主要有部分水解法、光化反应法、低温等离子体反应法等。

2.2.1 部分水解法

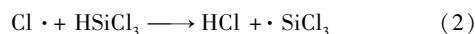
粗 SiCl_4 中的 HSiCl_3 及 TiCl_4 、 AlCl_3 、 FeCl_3 等金属氯化物杂质比 SiCl_4 更容易水解或与水络合,形成易分离化合物,且 SiCl_4 能与少量水反应生成硅胶,硅胶对大部分杂质有很强的吸附效果,所以工业上也使用部分水解的方法对 SiCl_4 进行提纯除杂。

Darwin 等^[15]和张严^[16]分别介绍了 2 种部分水解对 SiCl_4 除杂精制的方法,核心主要是向粗 SiCl_4 中通过湿 N_2 夹带加入少量水分,发生部分水解反应,再经后续的过滤、精馏提纯,最后得到纯的 SiCl_4 。经过该法处理的 SiCl_4 中金属杂质和含氢化合物杂质含量均能满足光纤原料质量要求。

部分水解法综合化学反应和硅胶吸附 2 方面优点,对 SiCl_4 能够取得很好的除杂效果,但水解法缺点是生成硅胶,易堵塞设备,不能连续操作,并且加入水分会在 SiCl_4 中引入 $-\text{OH}$ 基团,如不能完全除尽,对光纤性能影响较大,这些都是工艺应用水解法除杂所必须重视的问题。

2.2.2 光化法

光化反应利用自由基反应,在光照条件下, Cl_2 分子解离为氯自由基,含氢杂质与氯自由基发生反应转化为 SiCl_4 及其他高沸化合物,再通过精馏精制,达到将杂质除去的目的。光化反应机理如下^[17](以 HSiCl_3 、 CH_3SiCl_3 为例):



对于有机氯硅烷,由于甲基上的氢被氯所取代,使其沸点升至 110°C 以上,通过精馏方法可以简单除去。

信越公司^[17]提出了一种光化反应方法,该方法使用波长为 $200 \sim 380 \text{ nm}$ 的水银灯或氙气灯,在大于 20 W/cm^2 的光照强度下,光化反应 1 h,反应后精馏提纯。通过这种方法能将 SiCl_4 中的 HSiCl_3 、有机氯硅烷等含氢杂质质量分数降低至 10^{-6} 以下。缺点是该法仅停留在实验室阶段,且耗能较大。

Edwin 等^[18]提出了光化反应法提纯 SiCl_4 的工

艺。向 SiCl_4 原料中通入氯气,使用波长为 240 ~ 400 nm 的紫外光源,在大于光照强度,停留时间为 2 000 ~ 5 000 s 的条件下,原料中 HSiCl_3 、有机氯硅烷与氯气发生光化反应,反应后在气提塔中用 N_2 逆流气提脱除反应生成的大部分 HCl ,接着再经过二级精馏获得高纯 SiCl_4 。特别的,当原料中 C—H 组分含量过高,可通过增加氯气浓度、提高光照强度、提高停留时间的方式提高 C—H 去除率。该法可将粗 SiCl_4 中 Si—H、C—H、OH、 HCl 杂质质量分数降低到 5×10^{-6} 以下,金属杂质质量分数降低到 2×10^{-9} 以下,除杂效果优秀。

相比国外,国内有关光化法去除 SiCl_4 中杂质的研究起步较晚,工艺还不成熟。苏小平等^[19-20]提出并改进了光化反应精馏提纯 SiCl_4 工艺,光化反应与精馏除杂过程耦合在一个透明材质的精馏塔内进行,将粗 SiCl_4 与相应比例的氯气加入塔釜进料,使用波长为 200 ~ 500 nm 的光源,控制精馏塔温度,在气相或液相中进行光化反应,中间馏分作为产品采出,其产品能满足光纤原料要求。但是该工艺仍停留在实验室阶段,对精馏塔要求高,难以实现工业化生产。此外,毛威等^[21]考察了 SiCl_4 光化反应中光照时间、光照强度、原料流量、原料配比等条件对反应结果的影响,优化了 SiCl_4 光化反应的条件。

光化反应法虽然对于粗 SiCl_4 中含氢组分杂质(HSiCl_3 、有机氯硅烷等)的去除十分有效,但是由于光化反应器建造复杂,设备投资大,且氯气容易腐蚀设备及管路增加设备维护费用,该法尚得不到工业应用,相信随着反应器设计的成熟、耐腐蚀塔器的开发、反应工艺的完善,该法将会具有较高的应用价值。

2.2.3 低温等离子体法

低温等离子体法是一种新型 SiCl_4 精制技术,一般采用介质阻挡放电技术(DBD),由于 DBD 在放电过程中会产生大量的自由基和准分子,如 OH、O 等,这些自由基化学性质十分活泼,很容易与 SiCl_4 中含氢杂质发生反应,使其分解或形成稳定的高沸物,再通过精馏的方法有效地将其除去,得到高纯 SiCl_4 。

Hanns 等^[22]和 Jurgen 等^[23]分别介绍了应用管式和平板式结构的低温等离子体反应器除去 SiCl_4 中含氢组分的工艺。这 2 种工艺都是先将原料 SiCl_4 加热气化,接着进入低温等离子体反应器,反应完成后气体依次通过 1#精馏塔脱轻,2#精馏塔脱重,最后得到高纯的 SiCl_4 。2 种方法都具有很好的除杂效果,能将 SiCl_4 中含氢组分杂质质量分数降低至 10^{-6} 以下。

低温等离子法虽然对去除 SiCl_4 中含氢组分有很好的效果,但是由于低温等离子体法属于一种新型工艺,各方面的技术水平都不是特别成熟,设备较为复杂,操作能耗高,目前难以获得工业推广。

2.2.4 其他反应方法

早期的文献[24]还介绍了加入浓 H_2SO_4 对 SiCl_4 进行除杂的方法。加入浓 H_2SO_4 有 3 方面作用:① SiCl_4 会与 H_2SO_4 中的少量水分反应,水解生成硅胶,吸附杂质。且由于 H_2SO_4 的作用,水解反应温和,硅胶颗粒分散,吸附效率高,同时硅胶易与 SiCl_4 分层,便于分离。②加入的浓 H_2SO_4 会与 SiCl_4 溶液中存在的碳氢杂质发生反应,使其碳化,便于分离。③ H_2SO_4 能将 SiCl_4 中的金属离子杂质萃取,达到除杂的目的。但是由于工业上浓 H_2SO_4 存在对设备腐蚀性较大、环保安全性较差等缺点,该工艺难以推广。

Satoshi 等^[25]提出了一种用加氧催化反应除去 SiCl_4 中有机硅组分的方法。将 SiCl_4 气化并通入氧气混合,混合气体通过承载催化剂的触媒层进行反应将 SiCl_4 中的有机硅化合物除去,之后进行冷却并加以收集,进而进行精馏。该法中活性炭不仅作为反应催化剂,还充当杂质的吸附剂,因此其对有机硅杂质的去除效果很好,通过吸附及精馏也能将大部分金属杂质除去,对工业应用具有较高的参考价值。但该法对于 HSiCl_3 并没有很好的选择性,有一定的局限。

Hans 等^[26]报道了一种在实验室条件下除去 SiCl_4 中有机氯硅烷的方法。将 SiCl_4 气化,与少量氯气混合,通入填满石英拉西环填料的反应管,在 1 000 ~ 1 100℃ 条件下氯化反应数秒,之后进行冷却收集。实验表明,该法能较好地除去 SiCl_4 中有机杂质,但是该法反应温度较高,能耗大,工业放大困难,对于实际应用参考价值有限,仅提供一种反应除杂的思路。

3 总结与展望

光纤技术是一种新型通信技术,自 20 世纪 70 年代进入实用以来发展势头迅猛,光纤产业也逐渐成为国民经济的支柱产业。目前,中国是世界上光纤预制棒的第一大消费国和第一大进口国,受制于生产预制棒的原料 SiCl_4 提纯技术的落后,光纤用 SiCl_4 大量依赖进口。此外,随着多晶硅行业的发展,副产物 SiCl_4 的利用也成为难题。综合 2 方面因素,加快光纤用高纯 SiCl_4 提纯工艺研究,特别是利

表4 各种SiCl₄提纯工艺的对比

方法	精馏法	吸附法	部分水解法	光化法	低温等离子体法
优点	操作简单、易于实现连续化及自动化、生产能力大	效率高、精馏工作负荷低、节约操作成本	除杂效果好,能耗低	对含氢杂质除杂效果好	对含氢杂质除杂效果好
缺点	理论板数高,能耗高	吸附剂的选择和再生困难	生成硅胶,易堵塞设备,间歇操作,易引入新杂质	设备复杂,氯气容易腐蚀设备及管路	设备复杂,操作能耗高

用多晶硅生产过程中副产的SiCl₄生产光纤用高纯SiCl₄的研究,让资源得到合理利用,实现光纤行业原料的自给自足具有巨大战略意义。表4对现有几种主要的SiCl₄提纯工艺进行总结,并比较其优缺点。

在未来光纤高纯SiCl₄精制工艺研究中,应该着重于以下几个方面。

(1)注重SiCl₄精馏过程的节能技术和高效耐腐蚀塔器的开发,降低能耗和设备费用。

(2)开发新型高效可循环的吸附剂,提升除杂效率,降低能耗。

(3)加快技术攻关,实现反应与分离过程的耦合,设计出能耗低、处理量大的反应精馏工艺。

(4)优化杂质分析检测技术,建立严格的痕量杂质分析控制系统。

尽管目前国内光纤级SiCl₄生产工艺尚处于起步阶段,与国外技术差距较大,但随着国内多晶硅行业的高速发展,原料SiCl₄成本的不断降低,经过技术的不断革新,假以时日,必将形成以多晶硅为依托,消化吸收副产物SiCl₄,生产高附加值光纤级高纯SiCl₄的光伏-光纤产业集群。

参考文献

- [1] 毕鸿章. 玻璃光纤及其应用[J]. 高科技纤维与应用, 2001, 26(2): 33-34.
- [2] 徐珊珊. 上半年业绩飘红 光纤市场进入“流量驱动期”[N/OL]. 通信产业网. [2014-09-03]. <http://www.ccid.com/html/chanpinjishu/guangtongxin/guangxianguanglan/201409/03-232426.html>.
- [3] 蒋荣华, 张翔, 肖顺珍. 国内外光纤光棒及相关产业最新状况[J]. 光机电信息, 2003, (8): 12-21.
- [4] 孙福星, 王铁艳, 袁琴, 等. 国内外光纤用SiCl₄研究进展[J]. 稀有金属, 2008, 32(4): 513-517.
- [5] 袁永春. 副产SiCl₄生产光纤用高纯SiCl₄[J]. 四川有色金属, 1999, (1): 31-37.
- [6] 于剑昆. 四氯化硅的合成与精制[J]. 无机盐工业, 2007, 39(12): 5-8.
- [7] 王跃林. 多晶硅副产物四氯化硅的综合利用[J]. 应用科技, 2009, 17(2): 22-24.
- [8] 许春建, 何勇超. 双效精馏提纯四氯化硅方法: CN, 101920964A [P]. 2010-12-22.

- [9] 裴艳红, 李强, 马国栋, 等. 一种四氯化硅提纯方法: CN, 102807222A [P]. 2012-12-05.
- [10] 周连会. 一种改进的四氯化硅精馏塔: CN, 202942670U [P]. 2013-05-22.
- [11] 黄国强, 石秋玲, 王红星. 一种用于催化反应精馏的新型填料[J]. 化学工程, 2012, 40(5): 15-18.
- [12] 戴百雄, 宫廷, 吴勇, 等. 一种四氯化硅的提纯方法及其设备: CN, 102530959A [P]. 2012-07-04.
- [13] Scoggin, Tory. Method and apparatus for purifying inorganic halides and oxyhalides using zeolites; WO, 2005092790A2 [P]. 2005-10-06.
- [14] Ekkehard Mush, Hartwig Rauleder, Jaroslaw. Process and use of amino-functional resins for dismutating halosilanes and for removing extraneous metals; US, 20120183464A1 [P]. 2012-07-19.
- [15] Darwin L, Wood Thomas Y, Kometani. Method of preparing optical fibers of silica; US, 4282196 [P]. 1981-09-04.
- [16] 张严. 光纤级高纯度四氯化硅生产方法: CN, 1958445A [P]. 2007-05-09.
- [17] Ogihara Tsutomu, Shimizu Takaaki, Naruse Masahiko. Purification of silicon tetrachloride; EU, 0488765A [P]. 1991-11-29.
- [18] Edwin A Chandross, Robert L Barns, Daniel L Flamm, et al. purification process for compounds useful in optical fiber manufacture; US, 4372834 [P]. 1983-02-08.
- [19] 苏小平, 王铁艳, 袁琴, 等. 光纤用四氯化硅制备方法: CN, 102107875 [P]. 2011-06-29.
- [20] 苏小平, 王铁艳, 袁琴, 等. 一种四氯化硅中三氯氢硅杂质的去除方法: CN, 102557042A [P]. 2012-07-11.
- [21] 毛威, 苏小平, 王铁艳, 等. SiCl₄中SiHCl₃的去除及检测方法研究进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(1): 143-149.
- [22] Rainer Hanns Peter, Hartwig, Jurgen. Fremgangsmade til at oprense silicium tetrachlorid-eller germanium tetrachlorid-indeholdende hydrogen-forbindelser; EP, 1786731A0 [P]. 2004-08-04.
- [23] Rainer Nicolai Jurgen Lang, Hartwig Rauleder. Reactor, plant and industrial process for the continuous preparation of high-purity silicon tetrachloride or high-purity germanium tetrachloride US, 20080197014A1 [P]. 2008-08-21.
- [24] Martin Benedict, Towanda. Method of production high purity silicon tetrachloride; US, 2977198 [P]. 1961-05-28.
- [25] Wataru Kato Satoshi Hayashida. High purity crystalline silicon, high purity silicon tetrachloride and processes for producing the same; US, 20110158885A1 [P]. 2011-06-30.
- [26] Hans Rau. Process for the removal of hydrogen from hydrogen compounds dissolved in silicon tetrachloride or germanium tetrachloride; US, 4842839 [P]. 1989-06-27. ■