



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103224240 B

(45) 授权公告日 2015.03.04

(21) 申请号 201310129807.0

[0004] — [0039] 段 .

(22) 申请日 2013.04.15

US 4414012, 1983.11.08, 说明书第13栏第35行至第14栏第36行 .

(73) 专利权人 清华大学

CN 101475176 A, 2009.07.08, 说明书第1页第3段至第3页第4段 .

地址 100084 北京市海淀区 100084 信箱 82
分箱清华大学专利办公室

CN 102107855 A, 2011.06.29, 说明书第[0004] — [0015] 段 .

(72) 发明人 蒋建国 陈雪景 颜枫

审查员 张营

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

代理人 贾玉健

(51) Int. Cl.

C01B 33/12(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56) 对比文件

CN 102351150 A, 2012.02.15, 说明书第
[0006] — [0016] 段 .

CN 101940898 A, 2011.01.12, 说明书第

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

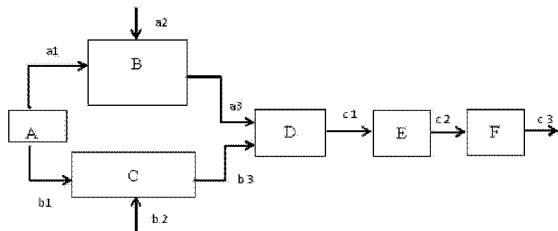
一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅
的方法

(57) 摘要

一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅
的方法，先将四氯化硅、超纯水的汽化，四氯化硅
蒸气和水蒸汽被载气带入水解反应器，反应形成
含有二氧化硅原生粒子的气固混合物，然后通过
收集器收集，并尾气处理，酸性气体溶于水形成盐
酸副产物，剩余气体经碱液吸收后排入大气，本发
明直接采用纯水作为原料，而不是传统的氢氧燃
烧产生水，反应能耗降低，安全性大大提高；四氯
化硅和水蒸汽在气相条件下发生反应，产品比表
面积大于 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，聚集粒径 $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$ ，达到
国际先进水平；反应条件安全可控，可通过控制
四氯化硅蒸气和水蒸汽的比例、停留时间、反应温
度等参数来控制产品性能，得到不同聚集粒径和
比表面积的二氧化硅产品。

B

CN 103224240 B



CN

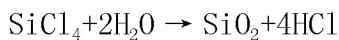
1. 一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 四氯化硅汽化:将载气预热到 100℃,以 1~3L/min 的速度通入到四氯化硅蒸发器 (B),同时将四氯化硅液体加到四氯化硅蒸发器 (B) 中,产生四氯化硅蒸气并由载气带入水解反应器 (D);

2) 超纯水的汽化:将超纯水置于纯水蒸发器 (C) 中,采用数显电加热套加热超纯水,并将温度控制在 90~100℃,用 3~5L/min 的载气将产生的水蒸汽的带入水解反应器 (D);

3) 四氯化硅蒸气和水蒸汽水解合成纳米级二氧化硅:四氯化硅蒸气和水蒸汽被载气带入水解反应器 (D),温度控制在 300℃,停留时间为 8~12s,四氯化硅与水蒸气体积比例为 1:10~50,反应形成含有二氧化硅原生粒子的气固混合物,原生粒子经碰撞聚集形成有聚集粒径的纳米级二氧化硅颗粒,反应时间为 15~45min,

化学反应方程式如下:



4) 二氧化硅产品收集:产生的聚集态二氧化硅气固混合物通过水解反应器 (D) 末端的收集器 (E),采用干法或湿法收集,干法收集时二氧化硅直接沉积在收集器底部,湿法收集时气固混合物通入水中,再经离心、干燥得到纳米二氧化硅产品;

5) 尾气处理:载气带着生成的氯化氢气体通入尾气回收系统 (F),酸性气体溶于水形成盐酸副产物,剩余气体经碱液吸收后排入大气。

2. 根据权利要求 1 所述的一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法,其特征在于:所述的载气为氮气。

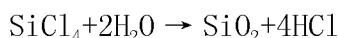
3. 根据权利要求 1 所述的一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 四氯化硅汽化:将氮气预热到 100℃,以 3L/min 的速度通入到四氯化硅蒸发器 (B),同时将四氯化硅液体加到四氯化硅蒸发器 (B) 中,产生四氯化硅蒸气并由氮气带入水解反应器 (D);

2) 超纯水的汽化:将超纯水置于纯水蒸发器 (C) 中,采用功率为 350W,容积为 1L 的数显电加热套加热超纯水,并将温度控制在 95℃,用 5L/min 的氮气将产生的水蒸汽的带入水解反应器 (D);

3) 四氯化硅蒸气和水蒸汽水解合成纳米级二氧化硅:四氯化硅蒸气和水蒸汽被氮气带入水解反应器 (D),温度控制在 300℃,停留时间为 10s,四氯化硅与水蒸气体积比例为 1:20,反应形成含有二氧化硅原生粒子的气固混合物,原生粒子经碰撞聚集形成有聚集粒径的纳米级二氧化硅颗粒,反应时间为 20min,

化学反应方程式如下:



4) 二氧化硅产品收集:产生的聚集态二氧化硅气固混合物通过水解反应器 (D) 末端的收集器 (E),采用干法收集,干法收集时二氧化硅直接沉积在收集器底部;

5) 尾气处理:氮气带着生成的氯化氢气体通入尾气回收系统 (F),酸性气体溶于水形成盐酸副产物,剩余气体经碱液吸收后排入大气。

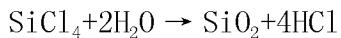
4. 根据权利要求 1 所述的一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 四氯化硅汽化 : 将氮气预热到 100℃, 以 1L/min 的速度通入到四氯化硅蒸发器 (B), 同时将四氯化硅液体加到四氯化硅蒸发器 (B) 中, 产生四氯化硅蒸气并由氮气带入水解反应器 (D) ;

2) 超纯水的汽化 : 将超纯水置于纯水蒸发器 (C) 中, 采用功率为 350W, 容积为 1L 的数显电加热套加热超纯水, 并将温度控制在 95℃, 用 3L/min 的氮气将产生的水蒸汽的带入水解反应器 (D) ;

3) 四氯化硅蒸气和水蒸汽水解合成纳米级二氧化硅 : 四氯化硅蒸气和水蒸汽被载气带入水解反应器 (D), 温度控制在 300℃, 停留时间为 10s, 四氯化硅与水蒸气体积比例为 1:50, 反应形成含有二氧化硅原生粒子的气固混合物, 原生粒子经碰撞聚集形成有聚集粒径的纳米级二氧化硅颗粒, 反应时间为 20min,

化学反应方程式如下 :



4) 二氧化硅产品收集 : 产生的聚集态二氧化硅气固混合物通过水解反应器 (D) 末端的收集器 (E), 采用干湿法收集, 湿法收集时气固混合物通入水中, 再经离心、干燥得到纳米二氧化硅产品 ;

5) 尾气处理 : 氮气带着生成的氯化氢气体通入尾气回收系统 (F), 酸性气体溶于水形成盐酸副产物, 剩余气体经碱液吸收后排入大气。

一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法

技术领域

[0001] 本发明属于光伏产业废物四氯化硅处理技术领域，具体涉及一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法。

背景技术

[0002] 随着世界范围内光伏产业的迅猛发展，光伏材料生产过程中产生的能源废弃物逐渐得到重视。四氯化硅是多晶硅生产过程中的一种副产物，每生产1吨多晶硅将产生18吨四氯化硅，2012年四氯化硅的年排放量以达135万吨。四氯化硅沸点仅有60℃，在空气中极易水解生成盐酸酸雾，具有极强的腐蚀性和毒性，被编入《危险化学品名录(2012)》第8类第1小类，是一种酸性腐蚀品。根据《国家危险废物名录(2008)》，危险化学品属于危险废物，所以四氯化硅是一种危险废物，需要按照危险废物的管理条例妥善处理，因此开发四氯化硅资源化技术迫在眉睫。目前，光伏产业产生的能源废弃物四氯化硅的综合利用技术长期以来掌握在美、日、德等10家公司手中，形成技术封锁、市场垄断的状况。国内目前对四氯化硅的利用主要集中在生产三氯氢硅、气相二氧化硅和光纤级四氯化硅等，存在转化效率低、能耗高等问题。

[0003] 气相二氧化硅是一种纳米材料，在工业上又被称为气相法白炭黑，主要作为补强填料和多功能添加剂在世界范围广泛使用。国内气相法白炭黑的制备采用氢氧燃烧法，即四氯化硅、氢气、氧气混合反应生成气相白炭黑的方法。国产气相法白炭黑的表面羟基分布、粒径、比表面积等性能指标与国际水平差距较大，因此在相关领域的应用存在一定的局限性。同时，氢氧燃烧法的需消耗大量的氢气和氧气，存在安全隐患且能耗巨大，使得气相法白炭黑产品的成本居高不下。

[0004] 采用水蒸汽代替氢气和氧气与四氯化硅反应，能够降低工艺能耗、减小安全隐患。并且合成的纳米级二氧化硅产品，聚集粒径小，比表面积大，产品品质能够达到国际先进水平。

[0005] 利用水蒸汽与四氯化硅发生气相水解反应制备纳米级二氧化硅产品，目前国内没有相关专利和研究报道。

发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的缺点，本发明的目的在于提供一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法，解决现有技术产品品质低、能耗高的问题。

[0007] 为了实现上述目的，本发明的技术方案是：

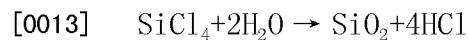
[0008] 一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法，包括以下步骤：

[0009] 1) 四氯化硅汽化：将载气预热到100℃，以1～3L/min的速度通入到四氯化硅蒸发器B，同时将四氯化硅液体加到四氯化硅蒸发器B中，产生四氯化硅蒸气并由载气带入水解反应器D；

[0010] 2) 超纯水的汽化：将超纯水置于纯水蒸发器C中，采用数显电加热套加热超纯水，

并将温度控制在 90 ~ 100℃,用 3 ~ 5L/min 的载气将产生的水蒸汽的带入水解反应器 D ;
[0011] 3) 四氯化硅蒸气和水蒸汽水解合成纳米级二氧化硅 : 四氯化硅蒸气和水蒸汽被载气带入水解反应器 D, 温度控制在 300℃, 停留时间为 8 ~ 12s, 四氯化硅与水蒸汽体积比例为 1 : 10 ~ 50, 反应形成含有二氧化硅原生粒子的气固混合物, 原生粒子经碰撞聚集形成有聚集粒径的纳米级二氧化硅颗粒, 反应时间为 15 ~ 45min,

[0012] 化学反应方程式如下 :



[0014] 4) 二氧化硅产品收集 : 产生的聚集态二氧化硅气固混合物通过水解反应器 D 末端的收集器 E, 采用干法或湿法收集, 干法收集时二氧化硅直接沉积在收集器底部, 湿法收集时气固混合物通入水中, 再经离心、干燥得到纳米二氧化硅产品 ;

[0015] 5) 尾气处理 : 载气带着生成的氯化氢气体通入尾气回收系统 F, 酸性气体溶于水形成盐酸副产物, 剩余气体经碱液吸收后排入大气。

[0016] 所述的载气为氮气。

[0017] 本发明的优点 :

[0018] (一) 直接采用纯水作为原料, 而不是传统的氢氧燃烧产生水, 反应能耗降低, 安全性大大提高。

[0019] (二) 四氯化硅和水蒸汽在气相条件下发生反应, 产品比表面积大于 300m²/g, 达到国际先进水平。

[0020] (三) 反应条件安全可控, 可通过控制四氯化硅蒸气和水蒸汽的比例、停留时间、反应温度等参数来控制产品性能, 得到不同聚集粒径和比表面积的二氧化硅产品。

附图说明

[0021] 附图为本发明反应设备连接示意图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图对本发明反应设备做详细描述。

[0023] 参照附图, 实现本发明的反应设备包括载气气瓶 A、四氯化硅蒸发器 B、纯水蒸发器 C、水解反应器 D、收集器 E 和尾气回收系统 F, 四氯化硅蒸发器 B 的载气入口和载气气瓶 A 的第一出口连接, 四氯化硅蒸发器 B 的原料入口和原料四氯化硅连通, 四氯化硅蒸发器 B 的出口和水解反应器 D 的第一入口连接, 纯水蒸发器 C 的载气入口和载气气瓶 A 的第二出口连接, 纯水蒸发器 C 的原料入口和超纯水连通, 纯水蒸发器 C 的出口和水解反应器 D 的第二入口连接, 水解反应器 D 的出口和收集器 E 的入口连接 ; 收集器 E 的出口和尾气回收系统 F 的入口连接, 尾气回收系统 F 出口与大气相通。

[0024] 图中 a1 为氮气、a2 为原料四氯化硅、a3 为四氯化硅蒸气 ;

[0025] b1 为氮气、b2 为超纯水、b3 为水蒸气 ;

[0026] c1 为二氧化硅、氯化氢、氮气的气固混合物, c2 为氯化氢、氮气混合气, c3 为剩余氮气。

[0027] 下面结合实施例对本发明做详细描述。

[0028] 实施例 1

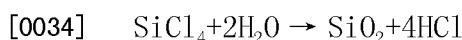
[0029] 一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法,具体包括以下步骤:

[0030] 1) 四氯化硅汽化:将氮气预热到 100℃,以 3L/min 的速度通入到四氯化硅蒸发器 B,同时将四氯化硅液体加到四氯化硅蒸发器 B 中,产生四氯化硅蒸气并由氮气带入水解反应器 D;

[0031] 2) 超纯水的汽化:将超纯水置于纯水蒸发器 C 中,采用功率为 350W,容积为 1L 的数显电加热套加热超纯水,并将温度控制在 95℃,用 5L/min 的氮气将产生的水蒸汽的带入水解反应器 D;

[0032] 3) 四氯化硅蒸气和水蒸汽水解合成纳米级二氧化硅:四氯化硅蒸气和水蒸汽被载气带入水解反应器 D,温度控制在 300℃,停留时间为 10s,四氯化硅与水蒸气体积比例为 1:20,反应形成含有二氧化硅原生粒子的气固混合物,原生粒子经碰撞聚集形成有聚集粒径的纳米级二氧化硅颗粒,反应时间为 20min,

[0033] 化学反应方程式如下:



[0035] 4) 二氧化硅产品收集:产生的聚集态二氧化硅气固混合物通过水解反应器 D 末端的收集器 E,采用干法收集,干法收集时二氧化硅直接沉积在收集器底部;

[0036] 5) 尾气处理:氮气带着生成的氯化氢气体通入尾气回收系统 F,酸性气体溶于水形成盐酸副产物,剩余气体经碱液吸收后排入大气。

[0037] 纳米级二氧化硅的测试表征:将收集的产品放在真空烘箱中 110℃烘干 2 个小时,测得比表面积为 403m²/g,聚集粒径为 470±3nm。

[0038] 实施例 2

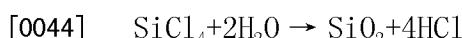
[0039] 一种四氯化硅气相水解合成纳米级二氧化硅的方法,具体包括以下步骤:

[0040] 1) 四氯化硅汽化:将氮气预热到 100℃,以 1L/min 的速度通入到四氯化硅蒸发器 B,同时将四氯化硅液体加到四氯化硅蒸发器 B 中,产生四氯化硅蒸气并由氮气带入水解反应器 D;

[0041] 2) 超纯水的汽化:将超纯水置于纯水蒸发器 C 中,采用功率为 350W,容积为 1L 的数显电加热套加热超纯水,并将温度控制在 95℃,用 3L/min 的氮气将产生的水蒸汽的带入水解反应器 D;

[0042] 3) 四氯化硅蒸气和水蒸汽水解合成纳米级二氧化硅:四氯化硅蒸气和水蒸汽被载气带入水解反应器 D,温度控制在 300℃,停留时间为 10s,四氯化硅与水蒸气体积比例为 1:50,反应形成含有二氧化硅原生粒子的气固混合物,原生粒子经碰撞聚集形成有聚集粒径的纳米级二氧化硅颗粒,反应时间为 20min,

[0043] 化学反应方程式如下:



[0045] 4) 二氧化硅产品收集:产生的聚集态二氧化硅气固混合物通过水解反应器 D 末端的收集器 E,采用干湿法收集,湿法收集时气固混合物通入水中,再经离心、干燥得到纳米二氧化硅产品;

[0046] 5) 尾气处理:氮气带着生成的氯化氢气体通入尾气回收系统 F,酸性气体溶于水形成盐酸副产物,剩余气体经碱液吸收后排入大气。

[0047] 纳米级二氧化硅的测试表征:将收集的产品放在真空烘箱中 110℃烘干 2 个小时,

测得比表面积为 $370\text{m}^2/\text{g}$, 聚集粒径为 $438\pm5\text{nm}$ 。

