

doi: 10.16112/j.cnki.53-1223/n.2019.05.001

工业硅品质对有机硅单体合成影响的研究进展

文建华^{1,3}, 邓小聪¹, 马文会^{1,2}, 魏奎先^{1,2}, 张忠益³, 徐福昌³

1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
3. 云南永昌硅业股份有限公司, 云南 保山 678300)

摘要: 有机硅是一种在工业、科技、国防军工等领域中不可或缺的重要新兴材料,然而,在长期的生产实践过程中,工业硅品质对主要单体产品二甲基二氯硅烷(以下简称M2)生产效率的影响日益凸显,严重阻碍了我国有机硅行业向高品质和高端化的发展。探索硅粉品质波动对有机硅单体合成反应中反应活性、产品选择性的影响机制,对有机硅产品生产效率的提高有着重要的意义。作者较为全面地综述了生产与研究工作者对这种作用机制的理解现状以及存在的问题,对硅粉理化特性变化对单体合成化学反应活性、选择性影响进行了归纳整理。结果表明,硅粉杂质含量、偏析相特征、形貌、粒径等因素的变化会对单体合成反应产生促进或毒害作用,强化冶炼和强化精炼是改善硅粉品质的有效手段。此外,如何通过对硅熔体凝固过程中析出物相的调控获得物理性能和化学反应活性俱佳的工业硅粉,需要对硅粉品质波动与单体合成反应过程中硅粉反应活性和M2产率的影响机制进行更加系统、深入的分析研究。

关键词: 有机硅; 工业硅; 强化精炼; 硅粉物理性能; 物相结构调控

中图分类号: TF114 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-855X(2019)05-0001-07

Research Progress on Influence of Metallurgical Grade Silicon Quality on Organosilicon Monomer Synthesis

WEN Jianhua^{1,3}, DENG Xiaocong¹, MA Wenhui^{1,2},

WEI Kuixian^{1,2}, ZHANG Zhongyi³, XU Fuchang³

1. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Key Laboratory (MOST) of Clean Utilization in Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Yunnan Yongchang Silicon Industry Co., Ltd., Baoshan, Yunnan 678300, China)

Abstract: Organic silicon is an indispensable new material in many fields, such as industry, science and technology, national defense and military industry. However, in the long-term production practice, the influence of metallurgical grade silicon quality on the production efficiency of dimethyldichlorosilane (hereinafter referred to as M2) has become increasingly prominent, which has seriously hindered the development of China's silicone industry towards high quality and high-end. To explore the mechanism of the effect of the quality fluctuation of silicon powder on the reactivity and product selectivity in the synthesis of organosilicon monomers is of great sig-

收稿日期: 2019-08-16. 基金项目: 国家自然科学基金项目(51461027); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目(2018HB009); 万人计划青年拔尖项目; 教育部创新团队项目.

作者简介: 文建华(1982-), 男, 博士研究生, 高级工程师. 主要研究方向: 硅冶金及硅材料.

E-mail: qjmlwjh@163.com

通信作者: 马文会(1973-), 男, 博士, 教授. 主要研究方向: 硅冶金及硅材料. E-mail: mwhsilicon@126.com

nificance to improve the production efficiency of organosilicon products. This paper gives a comprehensive overview of the current situation and existing problems of production and research workers' understanding of this mechanism. The effects of physical and chemical properties of silicon powder on the activity and selectivity of monomer synthesis were summarized, the results show that the change of impurity content, segregation phase characteristics, morphology and particle size of silicon powder can promote or poison the monomer synthesis reaction. Strengthening smelting and refining are effective means to improve the quality of silicon powder. In addition, it is necessary to conduct more systematic and in-depth study on the mechanism of the influence of the quality fluctuation of silicon powder on the reactivity and M2 yield of silicon powder in the process of monomer synthesis to find out how to obtain industrial silicon powder with good physical properties and chemical reactivity by controlling the precipitates in the solidification process of silicon melt.

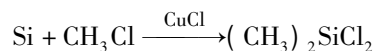
Key words: organic silicon; metallurgical grade silicon; enhanced refining; physical properties of silicon powder; phase structure regulation

1 有机硅行业发展对工业硅品质的新要求

有机硅被誉为“工业维生素”和“科技催化剂”。中国氟硅有机材料工业协会的研究报告^[1]认为:作为国防军工及战略性产业领域中不可或缺且无可替代的配套材料,有机硅对我国国民经济的发展起到了重要作用。有机硅单体作为硅油、硅橡胶、硅树脂以及硅烷偶联剂等新兴化工材料的制备原料,其中甲基氯硅烷是最为主要的有机硅单体产品,被列入国家《战略性新兴产业分类(2018)》目录和《增强制造业核心竞争力三年行动计划(2018-2020年)》。2018年,我国有机硅单体产能为309万t,超过全球的50%。我国是全球最大的有机硅消费国,2018年表观消费量为191.3万t左右,约占全球总消费量的45%^[2],中国有机硅行业消费工业硅约68万t,占到43.6%。随着国内有机硅单体产能扩产规划明显加速,预计2019年及2020年国内有机硅行业的工业硅消费量将分别达到74万t和80万t。

1.1 “精料原则”是有机硅单体合成的发展方向

有机硅单体是目前制造硅油、硅树脂、硅橡胶以及硅烷偶联剂等新兴化工材料的主要原料。甲基氯硅烷是制备各种有机硅材料最为主要的有机硅单体原料,其使用量占整个有机硅单体产品总量的90%以上^[3-5]。1941年,Rochow^[6]首次提出了固态的硅粉和气态的氯甲烷在铜催化剂和助催化剂的作用下,直接反应生成甲基氯硅烷(称之为Rochow反应),目前已成为工业上甲基氯硅烷生产的主要方法。其主反应为^[7]:



经过长达几十年的技术开发与优化,国外各大有机硅生产企业的单体合成技术已经很成熟,然而却高度保密^[8]。我国的甲基氯硅烷生产工艺生产效率较低、成本较高,产品质量不稳定,需自主进行技术优化开发。然而,我国对有机硅单体合成工艺的研究始终不够系统和透彻,尤其是对有机硅单体合成用硅粉(以下简称“有机用硅”)无明确质量指标管理体系,主要产品二甲基二氯硅烷(以下简称M2)的选择性始终不足^[9]。长期的有机用硅生产实践表明,工业硅冶炼工艺和精炼工艺的优化,是提高硅粉反应活性的重要手段,可以有效地提高有机硅单体合成反应过程的M2选择性^[10]。

1.2 有机硅单体合成需要高品质的工业硅粉

硅粉作为有机硅单体合成的主要原料和催化剂载体,其中微量杂质元素的种类及其含量、硅粉形态特征以及颗粒粒径分布等是影响有机硅M2单体合成反应动态平衡条件优化的关键因素^[11]。低杂质、粒径均一的硅粉是衡量其品质的关键参数。韩峰春^[12]通过实际生产总结认为硅粉的杂质含量及粒度和形貌是影响反应的重要因素。唐建东等^[13]认为加强对工业硅粉中微量杂质元素对M2合成反应效率的影响研究,将成为今后M2生产技术优化发展的一个重点突破方向。当前,我国还少有科研院所就硅粉质量对M2合成的影响进行过深入系统的研究^[14],硅粉质量的不稳定性极大地影响着我国M2生产技术的发展,其

主要原因就是尚未完全弄清硅中杂质、硅粉形貌、硅粉粒径及其分布特征等对合成反应的活性和选择性的明确影响。从表1给出的国内外硅粉标准可以看出,我国有机用硅要求中不仅是Al、Ca、Mg等元素的含量远远超过国外的标准,Pb、Bi等微量杂质对M2合成的影响根本没有考虑^[15-18]。再不采取有效措施研究硅粉质量对M2收率的影响,将会对我国有机硅单体工业的长期发展产生极为不利的影响^[19]。

表1 国内外有机用硅中杂质含量要求对比表(%)

Tab. 1 Comparison of impurity content requirements in industrial silicon for organic silicon synthesis at home and abroad (%)

	Dowcorning	GE	Shin - Etsu	国外企业一 般采购要求	中国国家标 准(高精级)	中国国家标 准(普精级)	国内企业一 般采购要求
ωFe	<0.4	<0.4	<0.26	<0.4	<0.6	<0.6	<0.4
ωAl	<0.18	<0.27	<0.13	0.08 ~ 0.18	<0.5	<0.5	<0.2
ωCa	<0.08	<0.016	<0.07	0.005 ~ 0.08	<0.29	<0.29	<0.1
ωTi	<0.04	<0.08	-	<0.04	<0.04	<0.05	<0.05
ωNi	<0.01	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.015	<0.01
ωMg	-	<0.02	-	<0.02	<0.2	<0.2	<0.2
ωPb	<0.0015	-	-	<0.001	-	-	-
ωBi	-	-	-	<0.002	-	-	-
ωAs	-	-	-	<0.01	-	-	-
ωCr	-	-	-	<0.03	-	-	-
ωP	<0.01	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ωB	-	-	-	<0.01	-	-	-

2 工业硅理化特性对单体合成反应活性和选择性的影响

2.1 硅中杂质的含量

M. Furuya^[17]、韩球^[18]等人研究发现,工业硅中的各杂质含量对有机硅单体合成反应会产生较大的影响。铁和钙在连续生产过程中逐渐累积,容易使流化床的进气孔堵塞,缩短流化床连续运行周期,一般要求铁含量低于0.5%,Ca含量低于0.1%^[19];少量的金属杂质Al可以有效强化触体的副反应活性,但活性改善的同时 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 产物的量会显著增加,从而导致M2产品的收率出现一定程度的下降;工业硅中金属杂质Pb对合成反应活性和M2的选择性有不利的影响,因此,原则上Pb含量越低越好,需将硅中Pb含量控制在 1×10^{-5} 以下^[20];非金属杂质P会破坏硅粉表面的氧化层,尽管单体M2产品的收率会明显提高,但同时硅粉的转化率也会下降,所以磷含量应小于0.05%^[19]。由于原料和技术的限制,国内生产的硅粉中的杂质含量远远超过国外所报道的杂质含量标准,对直接法合成M2有不良影响^[21-23]。欧洲专利^[24]对有机硅单体合成用硅粉质量给出了明确的要求:硅98.5%,铁少于0.50%,铝约0.2%~0.35%,钙0.02%~0.10%,铅少于 1×10^{-5} ,硼少于 2×10^{-5} 。

2.2 硅中杂质析出相特征

由于工业硅中的各金属杂质Fe、Al、Ca和Ti相互之间可以与硅形成金属化合物,单独讨论硅粉中各杂质含量对M2合成反应的影响时缺乏现实意义。J. M. Bablin等人^[25]认为,在有机硅单体合成反应中,如需提高反应活性,硅粉中 $\text{Al}_8\text{Fe}_5\text{Si}_7$ 、 Al_3FeSi_2 及 Al_2CaSi_2 相的含量应较高;如果需提高有机用硅的反应选择性,则硅粉中杂质赋存相应主要以 $\text{Al}_6\text{CaFe}_4\text{Si}_8$ 相形式存在,CaSi₂、 Al_2CaSi_2 相的含量则要尽量低;低反应活性的 FeSi_2 、Ti、FeSi₂相含量应该保持在一个极低的水平,从而大幅度地降低惰性化合物在连续反应器中的累积。需要使用各种特征分析手段,对硅粉中的金属杂质相进行分析表征,研究硅粉中杂质赋存特征对M2单体合成反应的影响,从而有效地促进我国有机硅行业技术的发展。硅粉中各主要金属杂质偏析相对M2单体合成过程的反应活性和反应选择性特征的影响以及与CuCl和 CH_3Cl 的反应性的特征如

表2所示^[26].

表2 工业硅中主要金属赋存相对M2单体合成反应的影响
Tab. 2 Effect of metallic phase in silicon on M2 synthesis reaction

金属物相	与 CuCl 的反应性	与 CuCl + CH ₃ Cl 的反应性	活性	选择性
FeSi ₂	不反应	不反应	无影响	无影响
CaSi ₂	很快	不反应	无影响	**
FeSi ₂ Ti	不反应	不反应	无影响	无影响
Al ₈ Fe ₅ Si ₇	不反应	很快	##	*
Al ₉ Fe ₅ Si ₈	不反应	很快	-	-
Al ₃ FeSi ₂	-	很快	-	-
Al ₂ CaSi ₂	快	很快	###	**
Al ₆ CaFe ₄ Si ₈	慢	慢	*	##
Al-Si 共晶	慢	很快	无影响	*

注: #为正效应, *为负效应.

2.3 硅粉的物理性能

有机用硅粉的物理性能主要包括粒度组成、比表面积和颗粒表面形貌等多种因素,综合各方面因素表征为颗粒的反应活性,而硅粉反应活性的改善对于进一步提高有机硅单体合成效果具有十分重要的作用^[27].在众多影响硅粉反应活性的物理性能中,硅粉比表面积产生的影响尤其明显^[28].根据直接法合成M2单体催化反应的原则,由于硅粉的反应活性与其比表面积成正比关系,硅粉比表面积对催化反应中原料的反应活性影响显著.因此,流化床工艺制备法要求硅粉拥有适宜的粒径^[27].《有机硅用硅粉》有色金属行业标准(YS/T 1109-2016)中要求有机硅用硅粉在化学成分满足《工业硅》国家标准(GB/T 2881-2014)的同时,还对粒度(平均粒径为120~200 μm,且粒度大于355 μm的≤1%、粒度小于45 μm的≤15%)进行了规定.众多工业硅企业的生产实践表明,不同生产方法所得的硅粉,用于有机硅单体M2合成反应时体现的效果也有明显的差异^[10].

综上所述,有机硅行业高端化发展迫切需要硅原料纯化、均化技术进行创新.

3 硅中杂质分离及微观结构调控研究现状

1) 原料精选.工业硅是以硅石为主要原料,以碳质还原剂为辅料,在矿热电炉内进行高温碳热还原冶炼所得,杂质也主要来源于硅石和碳质还原剂两种.在通过减少原料带入的杂质质量之外,为进一步提高工业硅产品的质量,国内外均通过炉外精炼技术去除Al、Ca等杂质^[29].陈志强等人^[30]利用富氧底吹精炼技术对工业硅进行提纯,可使硅中亲氧金属杂质Al、Ca含量分别下降70%和90%.为了进一步优化现有的工业硅生产过程的炉外精炼效果,魏奎先等人^[31-33]先后提出了多种炉外精炼设备的设计和优化方案,结合吹氧和造渣联合精炼,可除去工业硅中大部分Al、Ca以及部分微量金属杂质.

2) 工业硅熔体炉外精炼除硼.魏奎先等人^[34]在中频电磁感应炉中采用CaO-SiO₂渣系进行除硼研究,结果表明硅中的硼含量可以降低至 4.73×10^{-6} .Huang等人^[35]采用Si-50.%Cu进行合金化处理后,再结合45 wt.%CaO-45 wt.%SiO₂-10 wt.%CaCl₂作为造渣剂,在1550℃下对工业硅进行造渣精炼提纯30 min,可以将硼和磷分别从 3.12×10^{-6} 和 17.14×10^{-6} 降低到 0.35×10^{-6} 和 7.27×10^{-6} .Li等人^[36]利用Ga合金化结合酸浸对工业硅进行了提纯,杂质硼和磷的去除率分别达到83.28%和14.84%.Lai等人^[37]采用2 mol/L H₂O₂-1 mol/L HF体系对工业硅进行2 h的湿法浸出提纯,可以将硅的纯度从99.74%提高到99.99%.Xia等人^[38]利用CaO-CaCl₂渣结合Ar-O₂-H₂O混合气体精炼硅熔体,硼的去除率达到了94.5%.

3) 真空精炼去除工业硅中的挥发性杂质.针对硅中含有Al、Ca、P等易挥发性杂质的特点,国内外对硅的真空挥发精炼去除挥发性杂质进行了大量的研究.Safarian等人^[39]确定了1500℃和1600℃磷蒸发

的速率常数分别为 2.28×10^{-6} m/s 和 4.93×10^{-6} m/s, 并指出工业硅真空挥发除磷的过程受化学反应和气相传质混合控制. 魏奎先等人^[40-41]开展了真空挥发精炼硅除钙、铝的实验研究, 1823 K 真空挥发精炼 150 min, 杂质 Ca 的去除率可达到 55.3%; 真空挥发 90 min, 杂质 Al 含量从 1.12×10^{-3} 降低到 4.27×10^{-4} , 去除率达到 61.9%.

4) 定向凝固分离工业硅中金属杂质. 由于工业硅中绝大部分的金属杂质(包括 Fe、Al、Ca、V、Ti 等)都具有极小的分凝系数, 通过定向可控的凝固工艺条件, 促使硅中分凝系数较小的金属杂质向后凝固的液相中富集, 最终偏析赋存于硅锭的顶部, 通过切除硅锭的高杂质含量的顶部从而实现金属杂质的分离^[42]. Huang 等人^[43]提出了工业硅真空定向凝固精炼过程中金属杂质 Al 的扩散分布模型. 张慧星等人^[44]采用真空感应熔炼加定向凝固提纯硅, 一次精炼后硅中金属杂质 Fe、Cu、Ni 的去除率均可达到 90% 以上. Martorano 等人^[45]对工业硅的定向凝固精炼提纯结果表明, 硅中 Fe、Ti、Cu、Mn 和 Ni 等金属杂质的含量均可满足太阳能级硅的要求. Sun 等人^[46]在研究凝固速率对多晶硅铸锭时发现, 较低的凝固速率会使发生连续过冷位置点移动到铸锭顶端. 郑达敏等人^[47]采用定向凝固将硅中的 Al 从 1.54×10^{-6} 降低至 2.8×10^{-8} , 去除率达 98.2%, 同时发现 Al 的去除是通过定向凝固提纯过程中的分凝与真空挥发共同作用完成的.

5) 硅中微观结构调控. 工业硅中 Fe、Al、Ca 和 Ti 等杂质元素的含量以及工业硅熔体的凝固速率决定了工业硅产品中金属杂质偏析相的种类及其含量, 实现硅中金属杂质偏析相的调控就可以控制硅粉的质量. 硅粉中金属化合物晶相主要有 FeSi_2 (Al)、 CaSi_2 、 FeSi_2Ti 、 Al_2CaSi_2 、 $\text{Al}_8\text{Fe}_5\text{Si}_7$ 、 Al_3FeSi_2 、 $\text{Al}_6\text{CaFeSi}_8$ 、 Mg_2Si 等, 金属化合物晶相大小、分布及组成对合成反应有重要影响^[20]. Anglézio 等人^[48]总结发现, 工业硅熔体中杂质成分的组成和含量的变化会直接影响工业硅产品中各杂质元素的偏析赋存特征, 当工业硅中的 Fe/Ti 比(质量百分比)在 7 左右时, 金属杂质 Ti 主要以 Si_2FeTi 物相形式赋存. Margarido 等人^[49]的研究表明, 当工业硅中金属杂质 Fe/Al 比约为 1 左右, 且工业硅中 Ca 的含量较低时, Al、Fe 等杂质通过偏析富集形成 Al-Fe-Si 相. Meteleva-Fischer 等人^[50]对工业硅进行了 Si-Ca 合金精炼, 实验结果表明加入 Ca 后, Ca 与 Si、Al、Fe 等杂质元素形成的杂质相主要有 CaSi_2 、 AlCaFeSi 、 AlCaSi 等偏析赋存相.

综上所述, 通过炉外吹氧精炼处理后, 硅熔体中大部分亲氧杂质 Al、Ca 可得到有效分离, 且此工艺已在工业生产中得到了广泛的应用. 熔剂精炼、合金化精炼、造渣精炼等技术手段主要用于硅中杂质硼的去除, 湿法浸出、真空精炼、定向凝固精炼等主要用于金属杂质的去除, 并取得了较好的去除效果. Pb、Bi 杂质的熔点较低, 可以利用其易挥发和易氧化的性质, 采用蒸馏法或造渣精炼的方法去除, 然而由于 Pb、Bi 密度较大, 在有机用硅冶炼和炉外精炼过程中, Pb、Bi 元素更容易沉积导致杂质分布不均匀、表面杂质浓度低, 采用传统方法难以有效去除. 尽管 Ti 和 P 的去除开展了相应的研究工作, 但是 Ti 的去除主要是采用定向凝固, P 的去除主要是采用真空挥发精炼, 定向凝固和真空精炼主要是用于高纯硅的制备, 由于 Ti 和 P 的物性差异较大导致其无法在同一过程实现, 且现有的 Ti、P 分离工艺及其生产成本无法满足现有有机硅行业大规模生产的原料要求. 因此, 如何在满足有机硅行业对原料产能要求的基础上, 实现 Ti、P 的低成本有效去除是今后的一个研究重点. 此外, 目前一些研究成果表明, 硅粉的化学反应活性除受到其组成、粒径尺寸和配比的影响外, 同时还受到其晶相的影响^[22].

因此, 受现有工业硅冶炼和精炼制度限制, 难以实现对有机硅合成过程有毒害作用的硅中多元杂质的深度去除和金属化合物物相的定向调控. 有必要结合现有工业硅生产过程, 开展硅中微量杂质 Pb、Ti、Bi、P 去除以及硅中金属化合物物相调控的研究.

4 结论与展望

综合前述内容可知: 1) 有机硅行业的快速发展, 对杂质含量较低的硅原料的需求量也会逐步增加; 2) 硅中杂质元素的含量、化合物物相结构、硅粉物理性能等对现有合成有机硅单体的 Rochow 反应过程和有机硅的生产成本以及有机硅行业的健康发展存在较为显著的影响; 3) 现有的工业硅生产过程对有机用硅中微量杂质元素的控制主要是采用采购优质原料实现; 4) 现有的硅除杂技术主要集中在 Al、Ca 的去除,

尽管采用定向凝固和真空精炼可以有效去除 Ti、P,但同时将会大幅提高有机用硅的生产成本,也会显著增加有机硅单体合成的成本,因此现有技术不适宜有机用硅的生产中 Ti、P 杂质的有效去除;5) 国外对有机用硅的微量杂质含量、晶型结构等因素对有机硅单体合成过程的影响进行了系统的研究,并取得了较好的应用效果和技术指标,由于保密成为我国的“瓶颈”技术。

硅中杂质含量、晶相以及硅粉形貌、粒度分布等因素在很大程度上影响着 M2 合成^[24]。有机硅行业高质量、高端化发展迫切需要高品质的工业硅原料。随着优质原料越来越少,通过原料优选控制硅中微量杂质的含量也越来越难,迫切需要结合现有的工业硅生产工艺,采用强化冶炼和强化精炼技术研发工业硅生产过程微量杂质元素(尤其是 Ti、P)的控制和有效去除技术,以满足日益增长的有机用硅需求,保障有机硅行业的健康发展,促进工业硅生产技术水平的进步和提升。此外,研究硅熔体凝固过程中析出物相调控与获得硅粉的物理性能之间的内在规律,生产出低成本的有机用硅产品,对提高我国有机硅行业的整体技术水平,助力有机硅产业的崛起,提升我国有机硅产业及其相关产业链的国际竞争力具有重要意义。

参考文献:

- [1] 中国氟硅有机材料工业协会. 有机硅的社会经济影响评价以及有机硅在中国国民经济中的作用研究报告 [EB/OL]. 氟硅网, 2019 [2019-09-17]. <http://www.sif.org.cn/show-49-453-1.html>
- [2] 前瞻产业研究院. 中国化工新材料行业发展前景与投资战略规划分析报告 [EB/OL]. 前瞻产业研究院, 2019 [2019-09-17]. <http://bg.qianzhan.com/report/detail/a361895b54c64fb8.html>
- [3] 方江南. 对发展我国甲基氯硅烷生产的思考 [J]. 有机硅材料, 2003, 17(1): 1-4.
- [4] 田露露, 王嘉骏, 顾雪萍, 等. 有机硅单体合成工艺的研究进展 [J]. 现代化工, 2004, 23(12): 23-26.
- [5] 杨晓勇. 中国有机硅行业现状及可持续发展 [J]. 有机硅材料, 2010, 24(1): 5-8.
- [6] Rochow E G. Preparation of organosilicon halides: US, 2380995 [P]. 1945-8-7.
- [7] Rochow E G. The direct synthesis of organosilicon compounds [J]. Journal of the American Chemical Society, 1945, 67(6): 963-965.
- [8] 温景剑. 有机硅单体合成及表征 [D]. 北京: 北京交通大学, 2012.
- [9] 孟祥凤. 我国甲基氯硅烷生产水平及其差距浅析 [J]. 有机硅材料, 2000, 14(2): 1-6.
- [10] 梁卫华. 有机硅冷模研究 [D]. 北京: 清华大学, 2002.
- [11] Lorey L, Roewer G. The direct synthesis of methylchlorosilanes: New aspects concerning its mechanism [J]. Silicon Chemistry, 2002, 1(4): 299-308.
- [12] 韩峰春. 甲基氯硅烷单体合成技术分析 [J]. 化工科技, 1995, 1(4): 21-24.
- [13] 唐建东, 徐已林, 王自力, 等. 国内甲基氯硅烷生产技术进展 [J]. 弹性体, 2008, 18(3): 65-69.
- [14] 王刚, 黄英超, 盛哲, 等. 中国甲基氯硅烷合成技术进展 [J]. 弹性体, 2007, 17(6): 74-77.
- [15] Lewis K M, Childress T E. Tin containing activated silicon for the direct reaction: US, 4864044 [P]. 1989-9-5.
- [16] Ward III W J, Gaines Jr G L, Ritzer A. Method for making methylchlorosilanes: US, 4487950 [P]. 1984-12-11.
- [17] Furuya M, Ishizaka H, Aramata M. Preparation of organohalosilanes: US, 6768018 [P]. 2004-7-27.
- [18] 韩瑜, 王光润, 梁卫华, 等. 流化床直接法合成甲基氯硅烷的实验研究 [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(3): 287-292.
- [19] 贾玉珍, 周春艳, 张桂华. 硅粉质量对甲基氯硅烷合成反应的影响 [J]. 有机硅材料, 2007, 21(3): 134-137.
- [20] 崔英, 赵岩涛, 崔华, 等. 硅粉质量对甲基氯硅烷选择性的影响 [J]. 吉林化工学院学报, 2010, 27(3): 14-19.
- [21] 胡文斌, 崔英德, 廖列文, 等. 硅粉对直接合成三乙氧基硅烷的影响研究 [J]. 广东化工, 2007, 34(6): 25-27.
- [22] Lewis K M, Yu H. Activation of copper-silicon slurries for the direct synthesis of trialkoxysilanes: US, 5728858 [P]. 1998-3-17.
- [23] Standke B, Frings A, Horn M, et al. Process for preparing hydrogenalkoxysilanes: US, 5527937 [P]. 1996-6-18.
- [24] Mendioto F D. A process for trialkoxysilane/Trialkoxysilane mixtures from silicon metal and alcohol: US, 0311861A2 [P]. 1988.
- [25] Bablin J M, Crawford A C, DeMoulied D C, et al. Effect of low aluminum silicon on the direct process [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2003, 42(15): 3555-3565.
- [26] 王清元. 硅中金属相对甲基氯硅烷合成的影响 [J]. 吉化科技, 1996, 4(2): 37-41.

- [27] 常森, 韩荣生, 余敏, 等. 硅粉的活性及参考标准[J]. 有机硅材料, 2014, 28(6): 455-458.
- [28] 常森. 冲旋技术焕发硅的天然优质特性[J]. 太阳能, 2013, 225(13): 41-44.
- [29] 唐琳, 杨青平, 廖常见, 等. 优级工业硅的生产[J]. 铁合金, 2017, 260(3): 5-13.
- [30] 陈志强, 鲍文慧, 白玲梅, 等. 底吹富氧精炼工业硅的试验与实践[J]. 铁合金, 2014, 45(1): 18-26.
- [31] 马文会, 魏奎先, 周继红, 等. 一种炉外精炼提纯工业硅熔体的方法: 中国, CN103058200B[P]. 2016-03-30.
- [32] 魏奎先, 王杰, 马文会, 等. 一种工业硅熔体炉外精炼提纯的设备: 中国, CN207061882U[P]. 2018-03-02.
- [33] 魏奎先, 王杰, 马文会, 等. 一种硅熔体炉外精炼的装置: 中国, CN 207347178U[P]. 2018-05-11.
- [34] Wei K X, Lu H F, Ma W H, et al. Boron removal from metallurgical - grade silicon by CaO - SiO₂ slag refining[J]. Rare Metals, 2015, 34(7): 522-526.
- [35] Huang L, Lai H, Gan C, et al. Separation of boron and phosphorus from Cu - alloyed metallurgical grade silicon by CaO - SiO₂ - CaCl₂ slag treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 170: 408-416.
- [36] Li J, Ban B, Li Y, et al. Removal of impurities from metallurgical grade silicon during Ga - Si solvent refining[J]. Silicon, 2017, 9(1): 77-83.
- [37] Lai H, Huang L, Gan C, et al. Enhanced acid leaching of metallurgical grade silicon in hydrofluoric acid containing hydrogen peroxide as oxidizing agent[J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 103-110.
- [38] Xia Z, Wu J, Ma W, et al. Separation of boron from metallurgical grade silicon by a synthetic CaO - CaCl₂ slag treatment and Ar - H₂O - O₂ gas blowing refining technique[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187: 25-33.
- [39] Safarian J, Tangstad M. Vacuum Refining of Molten Silicon[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(6): 1427-1445.
- [40] 魏奎先, 郑达敏, 马文会, 等. 真空精炼提纯工业硅除钙研究[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(9): 978-983.
- [41] Wei K, Zheng D, Ma W, et al. Study on Al removal from MG - Si by vacuum refining[J]. Silicon, 2015, 7(3): 269-274.
- [42] Johnston M D, Khajavi L T, Li M, et al. High - temperature refining of metallurgical - grade silicon: A review[J]. Jom, 2012, 64(8): 935-945.
- [43] Huang S, Ma W, Wei K, et al. A model for distribution of aluminum in silicon refined by vacuum directional solidification[J]. Vacuum, 2013, 96: 12-17.
- [44] 张慧星, 谭毅, 孙世海, 等. 定向凝固提纯对工业硅杂质及电阻率的影响[J]. 机械工程材料, 2011, 35(3): 52-55.
- [45] Martorano M A, Neto J B F, Oliveira T S, et al. Refining of metallurgical silicon by directional solidification[J]. Materials Science and Engineering: B, 2011, 176(3): 217-226.
- [46] Sun S H, Tan Y, Zhang H X, et al. Effect of pulling rate on multicrystalline silicon ingot during directional solidification [C]//Materials Science Forum. Trans Tech Publications, 2011, 675: 53-56.
- [47] 郑达敏, 魏奎先, 马文会, 等. 真空定向凝固去除硅中杂质铝的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(4): 345-347.
- [48] Anglezio J C, Servant C, Dubrous F. Characterization of metallurgical grade silicon [J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(9): 1894-1899.
- [49] Margarido F, Bastos M H, Figueiredo M O, et al. The structural effect on the kinetics of acid leaching refining of Fe - Si alloys[J]. Materials chemistry and physics, 1994, 38(4): 342-347.
- [50] Meteleva - Fischer Y V, Yang Y, Boom R, et al. Microstructure of metallurgical grade silicon during alloying refining with calcium[J]. Intermetallics, 2012, 25: 9-17.