

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720091150055

UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

硅中杂质赋存分布特性及酸浸选择性分离研究

Research on Impurities Distribution Characteristics and Its

Selective Separation by Acid Leaching

张蓉

指导教师姓名: 罗学涛 教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 5 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学材料学院罗学涛教授)课题(组)的研究成果,获得(罗学涛教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(材料学院罗学涛教授课题组)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

湿法提纯可以有效的选择性去除硅中的有害杂质,是冶金法制备太阳能级多晶硅的典型技术,具有设备简单、可规模化操作,能耗低,对大多数金属杂质元素去除效果好等优点。

基于硅中杂质赋存分布特性的系统分析,研究了酸浸工艺对杂质选择性分离的影响规律,并优化酸浸工艺。主要结果如下:

1、工业硅中杂质主要以颗粒团和杂质带的形式存在,其中主要化合物相是 Si-Fe 相和 Si-Fe-Al 相,还有部分 Si-Fe-Al-M(Ca/Mn/Ti/Ni)相、Fe-Si-M(Ti/Mn)相和 Al-Si-V-Mn 相。HF 酸对化合物相的腐蚀效果较 HCl 酸和 HNO₃ 酸更好, Si-Fe 相、Si-Fe-Mn 相和 Si-Fe-Al-Mn 相不与 HCl 酸、HNO₃ 酸反应,但能被 HF 酸洗去。HCl+HF 混合酸、HF 酸、HCl 酸、王水和 HNO₃ 酸对 Si-Fe-Al 相和 Si-Fe-Al-Ni 相均有较好的洗去效果。HCl+HF 混合酸、HCl 酸和王水对 Si-Fe-Al-Ca 相有很好的洗去作用。

2、经 CaO-SiO₂-CaF₂ 渣系造渣精炼后的硅中杂质以长线条状存在,主要包括四种化合物相 Si-Ca 相、Si-Ca-Ni 相、Si-Ca-Fe-Mn 相和 Si-Ca-Ti-Fe 相。HF+HCl 混合酸和 HF 酸对杂质化合物中的 Si-Ca 相、Si-Ca-Ni 相、Si-Ca-M(Mn/Ti)-Fe 相都有较好的洗去效果,但 HF+HCl 混合酸洗去更彻底。HCl 酸和王水对造渣冶金硅有很好的破碎作用, HNO₃ 酸对造渣冶金硅中杂质化合物相的洗去不明显。

3、通过大量实验确定了酸浸的步骤和最佳工艺参数,即:第一步,王水浓度 1+1, 70℃恒温水浴,浸出 10h;第二步, HF+HCl 混合酸浓度 1+3, HF 酸与 HCl 酸体积比 1:1, 70℃恒温水浴,浸出 1h。两步浸出后工业硅粉中 Fe、Al 杂质的去除率分别为 99.64%和 90.84%。

4、HCl+HF 混合酸、HF 酸、HCl 酸、王水和 HNO₃ 酸对工业硅中杂质化合物相的选择性分离和对杂质元素的浸出率变化规律是一致的。综合考虑, HCl+HF 混合酸是本论文所考察的五种酸中最理想的。

关键词: 工业硅; 湿法冶金; 杂质分布及形态; 分离行为;

Abstract

As a typical technology of metallurgical method for solar grade silicon fabrication, acid leaching can remove the harmful impurities, especially most of the metal impurity elements in silicon efficiently with simple equipment, scale operation and low energy consumption.

Based on the system analysis of the impurities distribution characteristics in silicon, the influence of acid leaching process to the separation of impurities had been studied. At the same time, the acid leaching process also had been optimized. The main results were summarized as follows:

1. Impurities in metallurgical silicon existed in the form of particle groups and impurities belt. The mainly intermetallic phases was Si-Fe phase and Si-Fe-Al phase, and a small amount of Si-Fe-Al-Ca/Mn/Ti/Ni phase, Fe-Si-Ti/Mn, Al-Si-V-Mn phase. The corrosion effect of HF acid to the intermetallic was better than HCl and HNO₃. The Si-Fe, Si-Fe-Ti and Si-Fe-Al-Mn phases, which could not react with HCl acid and HNO₃ acid, can be removed by HF acid. Si-Fe-Al phase and Si-Fe-Al-Ni phase could be successfully removed by the mixture of HCl+HF acid, HF acid, HCl acid, aqua regia and HNO₃ acid. Si-Fe-Al-Ca phase performed good solution in the mixture of HCl+HF acid, HCl acid and aqua regia.

2. The impurities in silicon, including Si-Ca phase, Si-Ca-Ni phase, Si-Ca-Fe-Mn and Si-Ca-Ti-Fe phase, existed as long strips after slag refining by CaO-SiO₂-CaF₂ slag systems. Si-Ca, Si-Ca-Ni, Si-Ca-Mn-Fe and Si-Ca-Ti-Fe phases could be easily removed by HF acid and the mixture acid of HF+HCl acid. The mixture acid had better results. HCl acid and aqua regia had good effect in breaking slag-refined silicon. No obviously effect could be observed in HNO₃ acid to the impurities in slag-refined silicon.

3. The steps and the technology parameters were confirmed and optimized after a large number of experimental examinations. The optimum parameters could be as follows: first, aqua regia concentration 1+1, 70°C water-bath, leaching for 10h; and

then, HF+ HCl mixed acid concentration 1+3, HF+HCl mixed in the volume ratio of 1:1, 70°C water-bath, leaching for 1h. The removal rate of Fe, Al impurities in metallurgical silicon were 99.64% and 90.84% respectively after acid leaching.

4. The acid leaching effect of HCl+HF mixed acid, HF acid, HCl acid, aqua regia and HNO₃ acid to intermetallics phases in metallurgical silicon were consistent with the law of changeable leaching results. HCl+HF mixed acid was the best one among the five acids in this paper.

Key word: Metallurgical silicon; hydrometallurgy; Impurities distribution and form; Separation behavior;

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 太阳能级多晶硅产业技术发展现状.....	1
1.2 太阳能级多晶硅的制备方法.....	2
1.2.1 化学法.....	2
1.2.2 物理法.....	5
1.3 工业硅中杂质来源、存在状态及其偏析原理.....	10
1.3.1 工业硅中杂质来源及存在状态.....	10
1.3.2 工业硅冷凝过程中杂质偏析原理.....	12
1.4 多晶硅湿法提纯工艺.....	14
1.4.1 湿法提纯工艺的研究及发展现状.....	14
1.4.2 湿法提纯工艺的影响因素.....	17
1.4.3 湿法提纯工艺的优点及局限性.....	20
1.5 本课题研究的目的和主要内容.....	21
第二章 实验方案及研究方法	23
2.1 主要仪器设备及耗材.....	23
2.2.1 实验试剂.....	23
2.1.2 实验原料.....	23
2.1.3 实验仪器及设备.....	25
2.2 湿法提纯原理及主要工艺流程.....	29
2.2.1 湿法提纯原理.....	29
2.2.2 酸洗实验工艺流程.....	30
2.3 研究方法.....	30
2.3.1 杂质含量测试.....	30
2.3.2 电子探针分析.....	32
2.3.3 X射线衍射分析.....	32
第三章 工业硅中杂质的赋存分布规律及分离行为研究	34
3.1 工业硅中杂质分布特点.....	34

3.2 工业硅中杂质存在形态研究.....	34
3.3 工业硅于不同酸中浸出其杂质分离行为研究.....	35
3.3.1 工业硅于 HCl+HF 混合酸中浸出其杂质分离行为.....	35
3.3.2 工业硅于 HF 酸中浸出其杂质分离行为.....	37
3.3.3 工业硅于 HCl 酸中浸出其杂质分离行为.....	40
3.3.4 工业硅于王水中浸出其杂质分离行为.....	42
3.3.5 工业硅于 HNO ₃ 酸中浸出其杂质分离行为.....	44
3.4 本章小结.....	46
第四章 造渣冶金硅中杂质的赋存分布规律及分离行为研究.....	47
4.1 造渣冶金硅中杂质分布特点.....	47
4.2 造渣冶金硅中杂质存在形态研究.....	48
4.2.1 渣样分析.....	48
4.2.2 造渣冶金硅中杂质存在形态.....	49
4.3 造渣冶金硅于不同酸中浸出其杂质分离行为研究.....	50
4.3.1 造渣冶金硅于 HF+HCl 混合酸浸出其杂质分离行为.....	50
4.3.2 造渣冶金硅于 HF 酸中浸出其杂质分离行为.....	52
4.3.3 造渣冶金硅于 HCl 酸中浸出其杂质分离行为.....	54
4.3.4 造渣冶金硅于 HNO ₃ 酸中浸出其杂质分离行为.....	56
4.3.5 造渣冶金硅于王水中浸出其杂质分离行为.....	58
4.4 本章小结.....	60
第五章 湿法冶金提纯工艺研究.....	62
5.1 预实验确定酸种类和酸洗流程.....	62
5.2 正交试验考察影响浸出结果的因素.....	63
5.3 工艺优化实验结果与讨论.....	65
5.3.1 王水浓度对浸出结果的影响.....	65
5.3.2 HCl+HF 混合酸浓度对浸出结果的影响.....	66
5.3.3 HCl 酸和 HF 酸的配比对浸出结果的影响.....	66
5.3.4 温度对浸出结果影响.....	67
5.3.5 时间对浸出结果的影响.....	68
5.3.5.1 王水浸出时间对杂质浸出率和硅粉损失率的影响.....	68
5.3.5.2 HF+HCl 混合酸浸出时间对杂质浸出率和硅粉损失率的影响.....	69

5.4 工业硅和造渣冶金硅在最佳工艺参数下的浸出效果.....	70
5.5 湿法浸出动力学分析.....	71
5.6 本章小结.....	74
第六章 结论与展望.....	76
6.1 结论.....	76
6.2 展望与建议.....	77
参考文献.....	78
硕士期间的研究成果.....	84
致谢.....	85

Content

Chapter 1 Literature Review	1
1.1 The Status Of Development On Solar Grade Silicon technology.....	1
1.2 Preparation Of Solar Grade Silicon.....	2
1.2.1 Chemical Method.....	2
1.2.2 Metallurgical Method.....	5
1.3 Source, State And Segregation Principle Of Impurities In MG-silicon	10
1.3.1 Source And State.....	10
1.3.2 Segregation Principle.....	12
1.4 Wet Purification Process Of Polycrystalline Silicon	14
1.4.1 Status Of Development And Research.....	14
1.4.2 Influence Factors.....	17
1.4.3 Advantages And Limitations	20
1.5 Objective And Main Contents Of The Subject.....	21
Chapter 2 Experiment and Research Methods.....	23
2.1 The Main Laboratory Equipment And Consumables.....	23
2.2.1 Experimental reagent	23
2.1.2 Raw Materials.....	23
2.1.3 Laboratory Equipment and Experimental Procedures	25
2.2 The Principle And The Main Process Of Acid Leaching.....	29
2.2.1 Principle.....	29
2.2.2 Main Process.....	30
2.3 Research Method	30
2.3.1 Impurity Content Testing	30
2.3.2 EPMA.....	32
2.3.3 XRD.....	32
Chapter 3 Research On The Impurities Separation Behavior And Distribution Of Metallurgical Grade Silicon	34

3.1 Impurities Distribution Characteristics	34
3.2 Impurities Existing Form	34
3.3 Research On The Impurities Separation Behavior	35
3.3.1 Impurities Separation Behavior In HCl+HF Acid	35
3.3.2 Impurities Separation Behavior In HF Acid.....	37
3.3.3 Impurities Separation Behavior In HCl Acid.....	40
3.3.4 Impurities Separation Behavior In Agua Regia.....	42
3.3.5 Impurities Separation Behavior In HNO ₃ Acid	44
3.4 Summary	46
Chapter 4 Research On the impurities Separation Behavior And Distribution Of Slagging Refined Silicon	47
4.1 Impurities Distribution Characteristics	47
4.2 Research On Impurities Existing Form	48
4.2.1 Analysis Of Slag Samples.....	48
4.2.2 Impurities Existing Form	49
4.3 Research On The Impurities Separation Behavior	50
4.3.1 Impurities Separation Behavior In HCl+HF Acid	50
4.3.2 Impurities Separation Behavior In HF Acid.....	52
4.3.3 Impurities Separation Behavior In HCl Acid.....	54
4.3.4 Impurities Separation Behavior In HNO ₃ Acid	56
4.3.5 Impurities Separation Behavior In Agua Regia.....	58
4.4 Summary	60
Chapter 5 Research On Wet Purification Process	62
5.1 Preliminary Experiment And Acid Leaching Process	62
5.2 Orthogonal Experiments	63
5.3 Results And Discussion Of Optimization Experiment	65
5.3.1 Effect Of Agua Regia Concentration For Acid Leaching.....	65
5.3.2 Effect Of HCl+HF Concentration For Acid Leaching.....	66
5.3.3 Effect Of HCl And HF Ratio For Acid Leaching.....	66
5.3.4 Effect Of Leaching Temperature For Acid Leaching.....	67

5.3.5 Effect Of Leaching Time For Acid Leaching.....	68
5.3.5.1 Effect Of Agua Regia Leaching Time For Acid Leaching.....	68
5.3.5.2 Effect Of HCl+HF Leaching Time For Acid Leaching.....	69
5.4 Optimized Leaching Results.....	70
5.5 Kinetics Of Acid Leaching.....	71
5.5 Summary.....	74
Chapter 6 Conclusion and Outlook.....	76
6.1 Main Conclusion of the Pape.....	76
6.2 Outlook and Suggestion.....	77
References.....	78
Acknowledgement.....	84
Publications.....	85

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 文献综述

1.1 太阳能级多晶硅产业技术发展现状

20世纪以来,社会经济不断发展和人民生活水平日益提高,能源的需求量不断增加。传统能源的有限性,使得开发、利用新能源和可再生能源,成为是未来能源发展的必然趋势。而在新能源和可再生能源领域中,太阳能开展的研究最多,应用最广,太阳能光伏发电是全球发展最快的新兴产业和最具潜力的电力来源。因此,开发低成本太阳能用高纯多晶硅的生产工艺技术就成为世界各国争相研究的焦点。

国际多晶硅生产采用多种工艺路线并存,产业化技术相互封锁和垄断。传统工艺主要有改良西门子法、硅烷法、流化床法和冶金法,其中改良西门子工艺生产多晶硅的产能占世界总产能的85%。冶金法生产的多晶硅纯度多达不到太阳能级多晶硅要求。硅烷流化床法成本低,能耗低,可大规模连续化工业生产,目前被行业专家看好,一致认为是未来生产太阳能级多晶硅的理想工艺,但技术仍然掌握在少数国际巨头手中,国内采用此技术路线的厂家依然步履维艰,没有量产。世界多晶硅主要生产企业Hemlock、Wacker、REC、MEMC、德山、三菱、住友中,除MEMC和REC采用硅烷法生产多晶硅,其余都是采用改良西门子法。

我国多晶硅产业于20世纪50年代中期起步,60年代中期实现工业化生产。国内现在量产的多是改良西门子法生产的,而冶金法主要是针对提纯制造太阳能级多晶硅的,目前国内千吨级的大规模产业化的企业以宁夏银星和南安三晶为代表,提纯的硅纯度在4~5N,达不到太阳能级要求。2011年中国多晶硅产业犹如坐过山车,多晶硅价格由最高每吨75万元跌至每吨20万元^[1]。2012年,中国的多晶硅行业还将面临欧债危机、美国“双反”、美国和韩国低价倾销、国内电价上涨等问题。

中国光伏发电领域的技术和应用目前还处于世界下游水平,主要原因是国内还没有掌握太阳能光伏电池所需要的多晶硅提纯技术,该技术被国外大型企业所垄断,国内太阳能光伏电池的生产成本还很高。中国光伏产业原料与市场“两头在外”的被动发展局面,在金融危机之后变得更加严峻^[2]。目前,中国的多晶硅

产业面临严重的供大于求，多晶硅产业的经济性已经存在潜在的巨大风险。积极开发低成本太阳能多晶硅创新性、自主知识产权产业化研究和开发，加大力度启动国内光伏市场，变最大光伏生产国为最大应用国已迫在眉睫。

1.2 太阳能级多晶硅的制备方法

多晶硅材料是太阳能光伏产业发展的重要基础材料，是制备单晶硅和太阳能电池的原材料。多晶硅是用金属硅（工业硅）经化学反应、提纯再还原得到的高纯度材料（还原硅）。目前，世界上生产多晶硅的方法主要有化学法和物理法（冶金法）。

1.2.1 化学法

化学法多晶硅生产工艺有多种路线，主要有改良西门子法（ SiHCl_3 ）、新硅烷法（ SiH_4 ）、流化床等。

1、改良西门子法（ SiHCl_3 法）

1955年西门子公司研究成功在硅棒发热体上用 H_2 还原 SiHCl_3 制备多晶硅，并于1957年开始大规模工业生产，这就是通常所说的西门子法。在生产多晶硅厂中，该方法的应用最多。在传统西门子法工艺的基础上，通过增加还原尾气干法回收系统、 SiCl_4 氢化工艺，实现了闭路循环，于是形成了改良西门子法—闭环式 SiHCl_3 氢还原法^[3]。改良西门子法主要工艺包括 SiHCl_3 合成、 SiHCl_3 精馏提纯、 SiHCl_3 的氢还原、尾气的回收和 SiCl_4 的氢化分离^[4]，其生产工艺流程^[5,6]如图1.1所示。

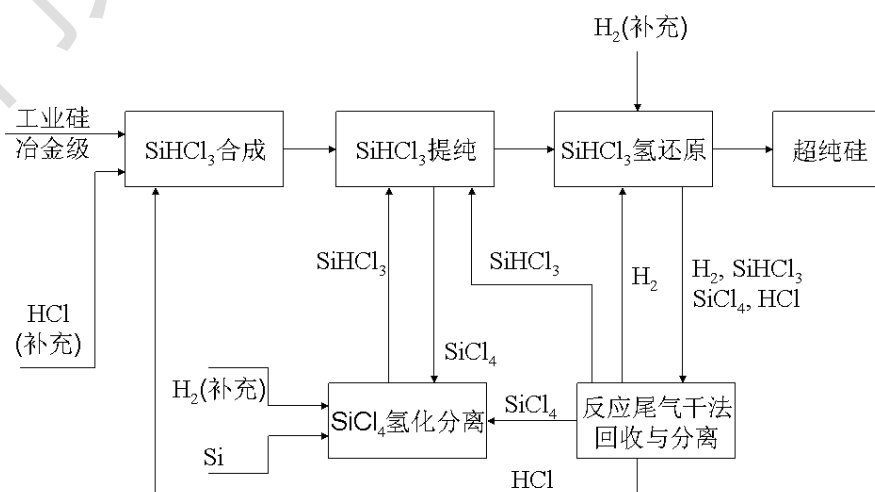


图1.1 改良西门子法生产工艺流程图

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库