

学校编码: 10384  
学号: 20620091151281

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

太阳能硅制备过程湿法提纯石英的  
工艺优化

Optimization of Hydrometallurgical Purification for  
Quartz in the Process of Preparing Solar-Grade Silicon

林康英

指导教师姓名: 汤培平 教授  
专业名称: 化学工艺  
论文提交日期: 2012年 月  
论文答辩时间: 2012年 月  
学位授予日期: 2012年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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

太阳能电池发展的最主要制约因素是成本，其中材料费用是最大的支出。同时，半导体材料的选择、制备工艺与质量直接影响太阳能电池的转换效率和成品率。在太阳能级多晶硅（SoG-Si）制备的多种工艺中，冶金法在节能与环保方面体现了极大的优势。将湿法冶金作为火法制备 SoG-Si 的预处理工序，能够大幅降低杂质含量，提高火法冶金的成品率。若改传统的湿法提纯冶金级硅（MG-Si）为湿法提纯原料石英，不仅能有效避免杂质引入，还能实现生产过程的“连铸”，极大降低 SoG-Si 的制备成本和能耗。

本课题根据石英中杂质的分布特性，系统地研究了湿法提纯石英的工艺过程条件。该工艺作为冶金法制备 SoG-Si 前处理工序，可以去除大部分杂质，结合高纯还原碳以及后续火法冶金工序，使低成本制备 SoG-Si 材料具有广阔前景的工艺路线。

实验考察了氢氟酸浓度、草酸浓度、硝酸浓度、酸浸时间、石英粒径、液固比等因素对酸法提纯石英工艺过程的影响，利用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）、X 射线荧光光谱仪（XRF）、场发射扫描电子显微镜（SEM）进行表征。结果表明最佳工艺条件为： $w(\text{HF}) = 2\%$ 、 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3\%$ 、 $w(\text{HNO}_3) = 30\%$ 、酸浸时间 4 h、石英粒径 100 目 ~ 120 目、液固比 4 : 1、酸浸温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。Fe、Al、Ca、P 杂质的去除率分别达到 99.99 %、35.37 %、78.61 %、90.00 %，经酸法处理后石英中杂质总量的质量分数降至  $1.102 \times 10^{-4}$ ，杂质总量下降一个数量级，除杂效果明显。

同时，实验研究了酸浸提纯石英工艺中除 Al 过程的动力学模型，在最佳工艺条件下由实验结果推测该过程适用于基于界面反应模型的微粒模型，Al 杂质的去除率  $X(\text{Al})$  对反应时间  $t$  的关系式为  $1 - [1 - X(\text{Al})]^{1/3} = k_2''t$ ，浸出过程频率因子  $A = 58204.04\text{ s}^{-1}$ ，反应表观活化能  $E = 44.5881\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，属于化学反应控制。

**关键词：**太阳能硅；石英；湿法冶金；动力学

厦门大学博硕士学位论文摘要库



## Abstract

The most important constrain of the solar cell development is the cost. Among these, the cost of materials is the largest one. The choice, fabrication technology and quality about semiconductor materials directly affect the conversion efficiency and yield of the solar cells. Among a variety of technologies about preparing solar grade silicon (SoG-Si), metallurgy takes a great advantage in energy-saving and environmental protection. Treating hydrometallurgy as a pretreatment process of pyrometallurgy for preparing SoG-Si, it can significantly reduce the impurity content and improve the yield of the pyrometallurgy. As a pre-treatment unit for preparing solar-grade silicon, hydrometallurgical route can remove most metallic impurities in quartz, prevent the system from impurities and raise the final product yield. Acid leaching of quartz can reduce the cost and energy consumption of industrialized development. Combined with high purity of reducing agent, the successor process of pyrometallurgy can achieve “continuous casting”.

This topic based on the distribution of impurities in the quartz properties, and the process conditions for the hydrometallurgy of quartz was studied systematically. By combining the high purity carbon and follow-up pyrometallurgical processes, it will become a low-cost route for SoG-Si preparation and has a broad prospect.

Factors such as the mass fraction of acid, acid leaching time, the particle size of quartz and the liquid-solid ratio were investigated, and the samples were characterized by ICP-OES, XRF, SEM, etc. The optimal reaction conditions were as follows:  $w(\text{HF}) = 2\%$ ,  $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3\%$ ,  $w(\text{HNO}_3) = 30\%$ , acid leaching time 4h, the average size of quartz powder particle 100 mesh ~ 120 mesh, the liquid-solid ratio 4 : 1, and temperature 60 °C. It was found that the final removal rates of Fe, Al, Ca, P impurities could reach 99.99 %、35.37 %、78.61 %、90.00 % respectively and the mass fraction of total amount of impurities could be reduced to  $1.102 \times 10^{-4}$ .

On the basis of previous experiment, the dissolved rate of Al from quartz with hydrometallurgical purification unit was studied. Under the optimal reaction conditions, this paper speculated that the kinetics of Al conformed to corpuscular model which was based on the interface reaction model  $1-[1-X(\text{Al})]^{1/3} = k_2''t$  with the

frequency factor of  $58204.04 \text{ s}^{-1}$  and the apparent activation energy of  $44.5881 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The overall leaching rate appeared to be controlled by the chemical reaction.

**Key words:** solar-grade silicon; quartz; hydrometallurgy; kinetics

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目 录

前 言 .....	1
第一章 文献综述.....	3
1.1 硅及其性质介绍 .....	3
1.2 太阳能光伏产业中的硅材料 .....	3
1.2.1 SoG-Si材料的制备工艺 .....	4
1.2.2 发展 SoG-Si材料所遇到的挑战 .....	8
1.3 石英及其性质介绍 .....	9
1.3.1 石英在自然界的分布 .....	9
1.3.2 石英的物理化学性质 .....	10
1.3.3 石英材料的应用 .....	11
1.4 高纯石英的制备工艺 .....	12
1.4.1 物理法提纯石英 .....	12
1.4.2 微生物法提纯石英 .....	14
1.4.3 化学法提纯石英 .....	14
1.4.4 湿法提纯工艺路线原理、研究及应用 .....	16
1.5 本课题研究的目的、意义、方法 .....	26
1.5.1 湿法提纯工艺路线的研究目的及意义 .....	26
1.5.2 湿法提纯工艺路线的研究内容和方法及改进 .....	26
第二章 石英湿法提纯工艺条件研究.....	28
2.1 石英杂质特性分析 .....	28
2.1.1 化学分析步骤 .....	28
2.1.2 化学分析结果 .....	28
2.2 石英湿法提纯实验 .....	31
2.2.1 实验目的及实验方案设计 .....	31
2.2.2 正交实验结果与讨论 .....	33
2.2.3 工艺优化实验结果与讨论 .....	39
2.3 小结 .....	46
第三章 酸浸过程的动力学分析和验证.....	47

<b>3.1 常用流-固相非催化反应模型介绍</b> .....	<b>47</b>
3.1.1 容积反应模型.....	47
3.1.2 界面反应模型.....	48
3.1.3 有限厚度反应区模型.....	48
3.1.4 微粒模型.....	49
3.1.5 单孔模型.....	49
3.1.6 破裂芯模型.....	49
3.1.7 酸浸过程其他反应模型.....	49
<b>3.2 验证实验目的及方案设计</b> .....	<b>50</b>
3.2.1 实验目的.....	50
3.2.2 实验试剂.....	50
3.2.3 实验仪器.....	51
3.2.4 实验流程.....	51
<b>3.3 结果与讨论</b> .....	<b>52</b>
3.3.1 影响去除率的主要因素.....	52
3.3.2 杂质去除率表达式.....	52
3.3.3 表观活化能及频率因子的确定.....	57
3.3.4 湿法提纯石英过程的机理研究.....	58
<b>3.4 小结</b> .....	<b>58</b>
<b>第四章 总结</b> .....	<b>59</b>
4.1 结论.....	59
4.2 展望.....	59
<b>参 考 文 献</b> .....	<b>60</b>
攻读硕士期间发表的论文.....	68
致 谢.....	69

## Table of Contents

<b>Perface</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapter 1 Literature review</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1 Introduction to silicon and its property</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 Application of silicon materials in PV industry</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Preparation technologies of SoG-Si .....	4
1.2.2 Challenges countered for preparing SoG-Si .....	8
<b>1.3 Introduction to quartz and its property</b> .....	<b>9</b>
1.3.1 Distribution of quartz in nature .....	9
1.3.2 Physicochemical property of quartz .....	10
1.3.3 Application of quartz materials .....	11
<b>1.4 Preparation technologies of high-purity quartz</b> .....	<b>12</b>
1.4.1 Physical methods for quartz purification .....	12
1.4.2 Microbiological methods for quartz purification .....	14
1.4.3 Chemical methods for quartz purification .....	14
1.4.4 Principle, research and applications of hydrometallurgical purification process routes .....	16
<b>1.5 Motivation, objective and method the study</b> .....	<b>26</b>
1.5.1 Motivation and objective .....	26
1.5.2 Content, method and improvment .....	26
<b>Chapter 2 Study of acid leaching for quartz</b> .....	<b>28</b>
<b>2.1 Characteristics of impurity in quartz</b> .....	<b>28</b>
2.1 Procedure of chemical analysis .....	28
2.2 Results of chemical analysis .....	28
<b>2.2 Study of acid leaching for quartz</b> .....	<b>31</b>
2.2.1 Experimental purpose and design .....	31
2.2.2 Results and discussion of orthogonal experiment .....	33
2.2.3 Results and discussion of optimization experiment .....	39
<b>2.3 Summary</b> .....	<b>46</b>
<b>Chapter 3 Kinetics analysis and verification of acid leaching process</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1 Flow - solid-phase non-catalytic reaction models</b> .....	<b>47</b>
3.1.1 The volume reaction model .....	47

3.1.2 The interface reaction model .....	48
3.1.3 The finite thickness reaction zone model .....	48
3.1.4 The particle model .....	49
3.1.5 The single-hole model .....	49
3.1.6 The ruptured core model .....	49
3.1.7 Other models about acid leaching process .....	49
<b>3.2 Experimental purpose and design .....</b>	<b>50</b>
3.2.1 Experimental Purpose .....	50
3.2.2 Experimental reagent .....	50
3.2.3 Experimental instruments and equipments .....	51
3.2.4 Experimental procedure .....	51
<b>3.3 Results and discussion of dynamics experiment .....</b>	<b>52</b>
3.3.1 The main factors affecting the removal rate .....	52
3.3.2 Impurity removal rate expressions .....	52
3.3.3 Apparent activation energy and frequency factor .....	57
3.3.4 Study on mechanism of hydrometallurgical purification unit for quartz ..	58
<b>3.4 Summary .....</b>	<b>58</b>
<b>Chapter 4 Conclusion .....</b>	<b>59</b>
4.1 Conclusion .....	59
4.2 Prospect .....	59
<b>Reference .....</b>	<b>60</b>
<b>The Publication in the time of studying for master's degree .....</b>	<b>68</b>
<b>Acknowledgement .....</b>	<b>69</b>

## 前 言

能源与人类社会的生存发展休戚相关，目前传统矿物燃料面临枯竭，其燃烧造成的环境污染不容小觑，与此同时人类的能源消费需求持续增长，使得人类对新能源的关注与推动应运而生<sup>[1,2]</sup>。

在数十种可再生能源中，太阳能来源最充沛、最清洁、最安全可靠，应用技术成熟，还可以通过抽水、超导、蓄电池、制氢等多种方式储存。我国76%的国土光照充沛，光能资源分布较为均匀，它将成为解决我国未来能源问题的最佳途径。

利用太阳能的最佳方式是光伏转换。以硅材料的应用开发形成的产业链条称之为光伏产业，包括高纯多晶硅原材料生产、太阳能电池生产、太阳能电池组件生产、相关生产设备的制造等。

光伏产业正日益成为国际上继IT、微电子产业之后又一爆炸式发展的行业。在各国扶持光伏产业的长期政策的鼓励下，全球光伏产业未来市场需求保持高速增长。据欧洲光伏工业协会2011年5月发布的《Global Market Outlook for Photovoltaic until 2015》，全球光伏累计装机量从2000年的1.5 GW增至2010年的39.5 GW，年均增长率高达40%。预计2012年，全球光伏市场仍将保持增长，全年装机量可达24 GW，同比增长14%<sup>[3]</sup>。2020年全球光伏发电的发电量将占总发电量的11%，2040年这一比例将提高到20%<sup>[2,4]</sup>

在我国，20世纪80年代末，国内先后引进了多条太阳能电池生产线，年生产能力达4.5 MW。2010年末，国内光伏电力装机容量达到893 MW，同比增长139.4%，占世界光伏电力装机容量的2.2%。截止目前，全国涉及太阳能的生产企业已达3000多家，500多家光伏企业和研发单位，从事光伏组件生产的企业近400家，其中多晶硅材料企业超20家，从业人员超过10万人。已有11家光伏企业在境外上市，12家在国内上市<sup>[5]</sup>。近几年，虽然受欧美债务危机和欧洲光伏补贴持续下调影响，国外市场增速趋缓，但国内市场将迅速崛起。

太阳能电池根据所用材料的不同可分为：硅太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池、聚合物多层修饰电极型太阳能电池、纳米晶太阳能电池、有机太阳能电池、塑料太阳能电池。晶体硅太阳能电池是目前市场上的主导产品，占

80 %以上。晶体硅太阳能电池分为单晶硅太阳能电池、多晶硅薄膜太阳能电池和非晶硅薄膜太阳能电池。这类电池稳定性高、资源丰富、无毒性，电池效率可达一定水平<sup>[1]</sup>。

太阳能电池发展的最主要制约因素之一是成本，通常认为太阳能电池的基板材料费用是最大的支出。以晶体硅太阳能电池为例：晶体硅材料费约占成品总成本60 % ~ 80 %。同时，材料特别是半导体材料的选择、制备工艺与质量直接影响太阳能电池的转换效率和成品率。由于多晶硅太阳能电池的出现大大降低了晶体硅太阳能电池在材料、设备、能耗等方面的成本，因此，虽然多晶硅太阳能电池的光电转换效率不及单晶硅太阳能电池，其光电转换效率约12 %左右，但仍被大量生产<sup>[1]</sup>。

我国已成为多晶硅生产大国，多晶硅生产技术持续进步，产业自给能力迅速提高。2009年，全国多晶硅产量已达到1.8万吨 ~ 2万吨，形成15万吨 ~ 20万吨左右的产能<sup>[6]</sup>。国内多晶硅已建、在建或拟建项目超过50个，投资规模达1300亿元，产能超过23万吨<sup>[3,6]</sup>。2012年，中国万吨级多晶硅生产线将投产，低能耗还原、冷氢化、高效提纯等关键技术环节进一步提高，副产物综合利用率进一步增强。预计2012年中国投产的多晶硅企业将达到60家以上，产能超过16万吨，产量达到13万吨，可满足国内80 %以上的市场需求，形成约占世界市场40 %的良好态势。

但我国的光伏产业依然存在着“两头在外”的局面，即95 %的原材料需要进口，95 %的太阳能电池出口<sup>[3]</sup>。一方面国内太阳能企业高价进口多晶硅等原材料，另一方面生产出的太阳能电池大部分平价销往国外。同时多晶硅核心技术被垄断在美国、德国、日本等国家少数企业手中，产能主要技术在全球七大生产商中。中国企业由于不掌握核心技术，在国际市场上没有竞争力，使得国内光伏产业大部分利润被成本抵消，耗费国内能源和人力只能换取到微薄的“代工费”。因此，多晶硅技术弱势这一问题如果不及时解决的话，会动摇整个中国光伏产业的根基。而想要改变现状，就要提高技术自主创新，专注技术创新、环境污染小、附加值高的多晶硅项目<sup>[5,7,8]</sup>。

本文主要研究光伏产业基础材料——太阳能多晶硅制备过程湿法提纯石英的工艺优化。



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库