

湿法冶金去除太阳能级硅中硼的研究

汤培平¹, 刘瑞聪¹, 陈晓敏¹, 陈云霞¹, 朱 丽¹, 刘宏宇¹, 王文宾¹, 金燕红²
(1. 厦门大学化学化工学院, 福建厦门 361005; 2. 厦门大学资产管理有限公司)

摘 要: 湿法提纯作为冶金法制备太阳能级硅的前处理工序, 可以去除大部分金属和硼杂质。研究了以氢氟酸-硫酸混合酸为浸出剂, 有机溶剂甲醇作为后处理剂, 去除硅粉中硼杂质的方法。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)等产品进行表征。酸浸过程优化工艺条件: 硫酸质量分数为 55%, 氢氟酸质量分数为 7%, 酸浸温度为 70 °C、酸浸时间为 4 h、液固质量比为 8:1。酸浸后可使硅粉中的硼杂质质量分数由 6.893×10^{-6} 降至 3.867×10^{-6} , 去除率为 41.9%。在酸浸基础上采用有机溶剂甲醇作为后处理剂, 杂质硼质量分数降至 3.84×10^{-6} , 去除率为 44.29%。从硼酸浸后形成的产物入手探索提高硼去除率的方法, 实验验证了该方法的可行性, 为研究湿法冶金预处理太阳能级硅提供了新的参考。

关键词: 太阳能硅; 湿法冶金; 有机溶剂; 提纯

中图分类号: TF111.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2011)03-0027-04

Study on removal boron from solar-grade silicon with hydrometallurgy

Tang Peiping¹, Liu Ruicong¹, Chen Xiaomin¹, Chen Yunxia¹, Zhu Li¹, Liu Hongyu¹, Wang Wenbin¹, Jin Yanhong²
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. Xiamen University Assets Management Co., Ltd.)

Abstract: As a pre-treatment unit for preparing solar-grade silicon (SG-Si) by metallurgic method, wet purification could remove most metallic impurities and non-metallic impurities, such as boron. Experiment researched a new method to remove boron from SG-Si with mixed hydrofluoric acid-sulfuric acid as leaching agent and with organic solvent methanol as post-treatment agent. Samples were characterized by ICP and other analysis methods. When SG-Si powder had been leached at optimized conditions as follows: mass fraction of sulfuric acid was 55%, mass fraction of hydrofluoric acid was 7%, reaction temperature was 70 °C, reaction time was 4 h, and liquid-solid mass ratio 8:1, it was found that mass fraction of impurity boron in SG-Si was reduced to 3.867×10^{-6} from 6.893×10^{-6} and the removal rate was 41.9% after acid leaching; on the basis of the former procedure, mass fraction of impurity boron was reduced to 3.84×10^{-6} and the removal rate was 44.29% when treated with organic solvent. Experiment proved the feasibility of the method and provided a new reference for researching on the pre-treatment of SG-Si by hydrometallurgy.

Key words: solar-grade silicon; hydrometallurgy; organic solvent; purification

硼是太阳能多晶硅材料中一种严格控制的非金属杂质, 高温熔融单质硅体系中由于硼的分凝系数趋于 1^[1], 单纯采用冶金法除硼难度大。如何低成本、高效率地去除硼杂质, 成为冶金法制备太阳能多晶硅的主要技术难点之一。目前主要的除硼工艺有定向凝固、区域熔融、等离子体精炼、湿法冶金等。其中, 湿法冶金提纯加火法冶金过程具有设备简单、能耗低、周期短等独特优势, 研究简单、经济的湿法前置除硼处理对后续火法冶金过程提高成品收率具有重要意义。笔者以氢氟酸-硫酸混合酸为处理剂, 探索了去除工业级硅粉中硼杂质的方法, 讨论了酸浸后硼在体系中的存在形式; 结合硼酸可与羟基

形成较大解离度络合物的特性, 进一步讨论了以有机溶剂作为后处理剂, 使硼形成硼的络合物进而深度除硼的方法及效果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: 玻璃蒸馏装置, 聚四氟乙烯带压容器, DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器, SHB-A 循环水式多用真空泵, YP202N 型电子天平, DNG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES6300)。原料及试剂: 硅粉, 冶金级, 粒径为

0.075 mm 硼质量分数为 6.893×10^{-6} ; 氢氟酸 (HF)、硫酸 (H_2SO_4) 等试剂均为分析纯。去离子水, 电导率小于 $1.0 \mu S/cm$ 。

1.2 实验方法

酸浸: 硅粉用混酸(硫酸-氢氟酸)在适当条件下浸取, 然后用去离子水洗涤、抽滤、干燥, 测试硅粉中硼的质量分数, 考察各因素, 如: 氢氟酸质量分数、硫酸质量分数、酸浸时间、液固质量比、酸浸温度, 对硼杂质去除率的影响。

醇洗: 硅粉经酸浸, 进一步在体系(硅粉和酸液)中加入有机溶剂(甲醇)进行洗涤, 然后水洗、抽滤、干燥, 测试硅粉中硼杂质的质量分数, 考察醇洗过程各因素, 如: 甲醇溶液体积分数、静置时间, 对硼杂质去除率的影响。

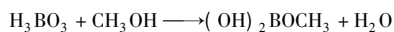
1.3 实验原理

1.3.1 酸浸

实验所用硅粉是采用碳热还原工艺制成, 过程中因使用木炭、焦煤等还原剂带入杂质。随着熔体硅的凝固, 绝大部分分凝系数低的杂质沉积在固体硅晶体界面或其裂缝处, 当将硅料粉碎成某一粒径后, 这些杂质暴露在硅晶粒表面, 通过酸洗可以除去^[2]。硫酸可将硼酸盐和氧化硼转化为可溶性离子和硼酸, 而氢氟酸既可除去硅粉表面的 SiO_2 和金属杂质氧化膜^[3], 又可与硫酸一起缓慢腐蚀碳化硼^[4]。因此实验选择氢氟酸-硫酸混合酸为浸出剂, 考察混合酸除硼的优化工艺。

1.3.2 醇洗

酸浸 4 h 后, 反应趋于平衡, 大部分杂质从金属硅晶粒表面经惰性固体物料层扩散至溶液中。硼在溶液中的主要存在形式为 H_3BO_3 ^[5-7]。硼酸是一种难溶于水的物质, 水洗时附着在硅的表面, 不易被洗掉^[8]。硼酸的价电子结构为 $2s^2 2p^1$, 陈经涛^[9]通过实验论证了硼酸可与多羟基化合物形成很大解离度的络合物。因此, 笔者选择甲醇与硼酸反应生成硼酸甲酯的方式除硼, 反应式如下:



甲醇和硼酸甲酯均为极性分子, 易溶于水, 通过水洗即可除去。预计采用醇洗将比直接用去离子水洗涤得到更好的实验结果。

1.4 有机溶剂浸出过程动力学模型讨论

该反应为固态中存在的硼(包括金属硼化物、氧化物、碳化硼等)通过酸浸转化为可溶于液态的硼, 是典型的液固相反应。酸浸前后金属硅的粒径并没有大的变化, 硼在原料硅粉中为微量, 质量分数

为 $(6 \sim 7) \times 10^{-6}$ 。浸出剂中的有效组分大大过量, 浸出过程中浸出剂有效组分的浓度设为恒定, 可采用核收缩模型来近似描述浸出过程动力学。若为内扩散控制过程, 则反应动力学方程见式(1):

$$\int_{c_s}^{c_s^0} dc = (j/4\pi D) \int_{r_1}^{r_0} dr/r^2 \quad (1)$$

对于内扩散而言 $c_s \approx c_0$, $c_s^0 \approx 0$, 由浸出杂质与浸出剂的计量关系可得:

$$j = 4\pi D [r_0 r_1 / (r_0 - r_1)] c_0 = - (4\pi \rho r_1^2 / M) (dr_1 / dt) \quad (2)$$

在任意时刻 t , 未反应核的物质的量 N 为:

$$dN/dt = (dN/dr_1) (dr_1/dt) = (4\pi \rho r_1^2 / M) (dr_1/dt) \quad (3)$$

将 r_1 用分解分数 h 表示, 即 $r_1 = r_0(1-h)^{1/3}$

$$- (MDc_0/\rho) t = (1/2)(1-h)^{2/3} - 1/6 - (1/3)(1-h) = 1 - (2/3)h - (1-h)^{2/3} \quad (4)$$

式(4)即为内扩散控制时的动力学方程。而反应若是化学控制, 可推出动力学方程为:

$$(kc_0^0 M / r_0 \rho) t = 1 - (1-h)^{1/3} \quad (5)$$

实验通过测定不同时间下的去除率, 讨论除杂过程的动力学控制类型。

符号说明: j 为单位时间内通过固体产物层的浸出剂的物质的量; r 为固体硅粒的半径; D 为浸出剂在固体产物层中的扩散系数; c 代表浸出剂浓度; c_0 为浸出剂在溶液中的浓度; c_s 为浸出剂在固体表面处的浓度; c_s^0 为浸出剂在反应区的浓度; r_0 为致密的固体产物层半径; r_1 为未反应核半径; n 为反应级数; k 为化学反应常数; h 为浸出分数; ρ 为固体密度; M 为固体质量分数; t 为酸浸时间。

2 结果与讨论

2.1 酸浸

2.1.1 硫酸质量分数、氢氟酸质量分数对硼去除率的影响

氢氟酸是低沸点酸, 利用氢氟酸并采用加热的方法去除硅粉中的杂质会造成酸性气体的挥发, 对环境影响较大, 因此实验采用较低质量分数的氢氟酸, 设定为 3%。其他条件: 液固质量比为 8:1, 酸浸温度为 $100^\circ C$, 搅拌转速为 $150 r/min$, 酸浸时间为 4 h。考察硫酸不同质量分数对硼去除率的影响, 结果见图 1。由图 1 可知: 当硫酸质量分数低于 55% 时, 主要表现为强酸性, 硼杂质去除率随着硫酸质量分数的增大而缓慢上升; 高于 55% 时则表现出更强的氧化性, 其与晶粒表面的其他金属杂质形成钝化膜, 阻止了内部杂质与酸液的接触, 溶液黏度的增大和致密覆盖膜的生成导致扩散阻力增大^[10], 硼杂质去除率减小。因此, 硫酸质量分数选择 55%。

固定条件:硫酸质量分数为55%,液固质量比为8:1,酸浸温度为100℃,搅拌转速为160 r/min,酸浸时间为4 h。考察氢氟酸质量分数对硼杂质去除率的影响,结果见图2。由图2看出:氢氟酸为弱酸,在质量分数低于4%时表现出弱酸电离的规律,随着质量分数的升高,解离程度增大,反应速率加快,硼杂质去除率提高;当质量分数高于4%以后,随着质量分数的增大,氢氟酸弱酸效应不断减弱,解离程度变大,在溶液中的浓度不断升高,当质量分数大于5%时其性质已接近强酸,硼杂质的去除率升高很快;当质量分数超过7%以后,硼杂质的去除率不再提高。因此,选择氢氟酸质量分数为7%。

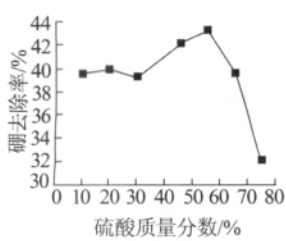


图1 硫酸质量分数对硼杂质去除率的影响

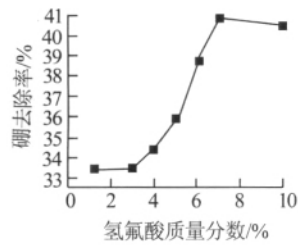


图2 氢氟酸质量分数对硼杂质去除率的影响

2.1.2 酸浸时间、酸浸温度对硼去除率的影响

固定条件:硫酸质量分数为55%,氢氟酸质量分数为7%,液固质量比为8:1,酸浸温度为100℃,搅拌转速为160 r/min。考察酸浸时间对硼去除率的影响,结果见图3。由图3看出:随着反应时间的延长,杂质去除率逐步提高,4 h以后硼杂质去除率趋于平缓。因此,反应时间选择4 h。

固定条件:硫酸质量分数为55%,氢氟酸质量分数为7%,液固质量比为8:1,搅拌转速为160 r/min,酸浸时间为4 h。考察酸浸温度对硼去除率的影响,结果见图4。由图4可以看出:当温度低于70℃时,随着温度的升高,硼杂质去除率不断增大;当温度超过70℃以后,硼杂质去除率逐渐减小。同时也看到,温度超过70℃以后,氢氟酸在溶液中的浓度不断减小。因此,酸浸温度选择70℃。

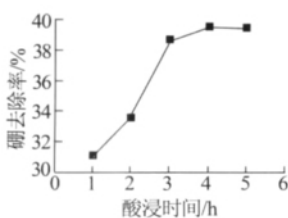


图3 酸浸时间对硼杂质去除率的影响

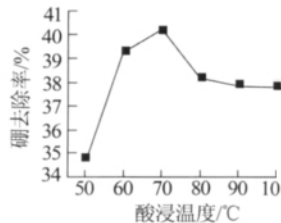


图4 酸浸温度对硼杂质去除率的影响

2.2 醇洗

将硅粉及酸液移至50 mL聚乙烯烧杯中,加入一定体积的不同质量分数的甲醇溶液,静置10 min,然后真空抽滤。重复上述处理过程5次,然后烘干,考察甲醇体积分数对硼去除率的影响,结果见图5。由图5可以看出,在甲醇体积分数<30%时,硼杂质去除率随着甲醇体积分数的提高而增加;当体积分数>30%时,硼杂质去除率变化不大,反应接近平衡。因此,选择甲醇体积分数为30%。

在酸浸优化条件下对硅粉进行酸浸,醇洗条件选择甲醇体积分数为30%,静置时间为6 min,结果表明,酸浸过程硅粉中硼杂质的质量分数由最初的 6.893×10^{-6} 降至 3.867×10^{-6} ,经醇洗降至 3.84×10^{-6} ,硼杂质去除率可达44.29%。

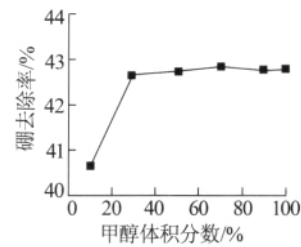


图5 甲醇体积分数对硼杂质去除率的影响

2.3 动力学模型验证

表1为酸浸提纯冶金级硅粉的实验结果。图6为浸出1~4 h过程动力学曲线拟合图。由图6看出: $y_2 = 1 - (1 - h)^{1/3}$ 与t的关系虽是一条直线但不通过原点, $y_1 = 1 - (2/3)h - (1 - h)^{2/3}$ 与t的关系为直线且通过原点。因此金属硅中硼杂质的浸出过程应属于固膜扩散控制而非化学反应控制。

表1 酸浸提纯冶金级硅粉的实验结果

t/h	h	动力学函数	
		$y_1 = 1 - (2/3)h - (1 - h)^{2/3}$	$y_2 = 1 - (1 - h)^{1/3}$
1	0.260	0.008 539	0.095 496
2	0.296	0.011 293	0.110 408
3	0.336	0.014 894	0.127 586
4	0.354	0.024 652	0.166 524

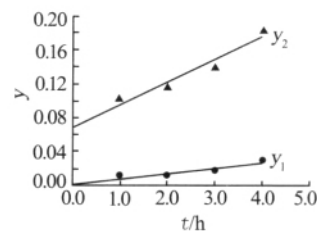


图6 浸出1~4 h的过程动力学曲线拟合图

3 结论

1) 采用硫酸-氢氟酸混合酸浸取工业级硅粉中的硼杂质,在优化条件下,即:硫酸质量分数为 55%、氢氟酸质量分数为 7%、酸浸温度为 70 °C、液固质量比为 8:1、搅拌转速为 160 r/min,可使硅粉中硼杂质的质量分数由 6.893×10^{-6} 降至 3.867×10^{-6} ,去除率达 41.9%,如果采用多步酸浸,预计硼杂质的去除率会更高。2) 采用有机溶剂法进一步处理酸浸后的浸出液,在优化条件下,即甲醇体积分数为 30%、静置 6 min,可使硅粉中硼杂质的质量分数降至 3.84×10^{-6} ,硼杂质的去除率可达 44.29%。实验结果是基于硼酸与羟基的反应,推测多羟基醇除硼效率将高于单羟基醇。3) 数据处理分析验证酸浸过程动力学模型为固膜扩散控制,非化学反应控制。4) 从硼酸浸后形成的产物入手探索提高硼去除率的方法,实验验证了该方法的可行性,为研究湿法冶金预处理太阳能级硅提供了新的参考。

参考文献:

[1] 庞爱锁,潘森,郭生士,等.金属硅的酸洗和氧化提纯[J].厦门

大学学报,2009,48(7):543-546.

- [2] 汤培平,徐敏,王宝璐,等.冶金法制备太阳能硅过程的湿法提纯研究[J].精细化工,2009,26(8):733-737.
- [3] 颜颖,彭继霆,周浪,等.冶金级硅中杂质的表面吸附与去吸附除杂[J].南昌大学学报(理科版),2008,32(2):170-172.
- [4] 谢洪勇.机械化学法制备碳化硼及其晶体结构的研究[J].上海第二工业大学学报,2006,23(2):122-125.
- [5] 闫春燕,邓小川,孙建之,等.硼的分离方法研究进展[J].海湖盐与化工,2005,34(5):27-30.
- [6] 刘茹.海水淡化后处理吸附法除硼研究[D].大连:大连理工大学,2006.
- [7] 朱屯.萃取与离子交换[M].北京:冶金工业出版社,2005.
- [8] 唐中杰,钟辉.萃取法在盐湖卤水提硼中的应用进展[J].中国陶瓷,2009,45(10):7-9.
- [9] 陈经涛.硼酸与多羟基醇反应机理研究[J].中国西部科技(学术),2007(11):1-2.
- [10] 黄芳,王华,李军旗,等.高镁磷尾矿中磷和镁在硫酸中的溶解动力学[J].过程工程学报,2009,9(6):1121-1125.

收稿日期:2010-09-14

作者简介:汤培平(1956—)男,大学本科,教授,主要从事化工过程开发与设计研究,已发表论文 10 余篇。

联系方式:pp_tang@xmu.edu.cn

(上接第 10 页)

- [2] Fuji Electrochemical Co. Preparation of highly activated MnO_2 : JP, 81164017 [P]. 1981-12-16.
- [3] 邹兴,邹洁钢.高视密度化学二氧化锰的制备[J].中国锰业,2009,27(2):20-23.
- [4] 贺周初,彭爱国,余长艳,等.新型电池正极材料化学二氧化锰的重质化[J].精细化工中间体,2009,39(1):56-58.
- [5] 范拴喜.活性二氧化锰的制备及对亚甲基蓝脱色研究[J].无机盐工业,2009,41(11):15-17.
- [6] 韩恩山,陈佳宁,宋芸聘,等.硫脲作还原剂制备二氧化锰及其电化学性能[J].电子元件与材料,2009,28(5):62-64.
- [7] 刘灿波,吕谋,杨威,等.新生态二氧化锰混凝特性及机制研究[J].青岛理工大学学报,2008,29(5):99-103.
- [8] 刘丽英,张海燕,曹培健,等.超级电容器用无定形 MnO_2 的制备及性能[J].广东化工,2008,35(6):23-25.
- [9] 张启卫,钟建生,黄行康,等. δ - MnO_2 的制备与性能[J].应用化学,2005,22(8):908-911.
- [10] 赵丽丽,王榕树,牛文泰,等.用于筛膜反应器的 γ - MnO_2 纳米粉的合成[J].物理化学学报,2002,18(3):197-200.
- [11] 李东升,王文亮,王振军.纳米 MnO_2 的制备与表征[J].化学研究与应用,2002,14(5):583-586.
- [12] 努尔买买提,夏熙.纳米 α - MnO_2 的制备及其性能研究[J].无机材料学报,2000,15(5):802-806.
- [13] 王晓慧,王子忱,李熙,等.超微粒 MnO_2 的合成[J].吉林大学自然科学学报,1992(1):99-102.
- [14] 韩恩山,张小平,许寒.纳米二氧化锰超级电容器电极材料的制备及改性[J].无机盐工业,2008,40(6):34-36.
- [15] 李娟,李清文,夏熙,等.纳米 MnO_2 粉末的固相合成及其电化学性能的研究[J].应用科学学报,1999,17(2):245-249.
- [16] 李亚栋,李成伟,李龙泉. γ - MnO_2 纳米晶的水热合成及表征[J].高等学校化学学报,1997,18(9):1436-1437.
- [17] 余鹏,马衍伟,张熊,等.一种 ϵ - MnO_2 层状结构纳米球的制备方法[P].中国,101327959.2008-12-24.
- [18] 刘玲,夏熙.纳米电极材料的制备及其电化学性能研究(III)[J].电化学,1998,4(3):328-333.
- [19] 余鹏,张熊,罗万居,等.一种层状 δ - MnO_2 纳米颗粒的制备方法[P].中国,101402471.2009-04-08.
- [20] 李青.二氧化锰超细粉体的合成[J].中南林学院学报,2006,26(3):87-93.

收稿日期:2010-09-23

作者简介:彭爱国(1968—)男,学士,副研究员,主要从事无机功能材料的研究与开发,已发表论文 16 篇。

联系方式:pengaiquo88@sina.com