

太阳能硅制备过程湿法提纯 SiO₂ 的研究

刘宏宇, 汤培平*, 王文宾, 徐敏, 朱丽, 陈云霞

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了 SiO₂ 体系中去除金属和非金属杂质的方法, 考察了浸出剂浓度、温度、反应时间、搅拌等因素的影响, 采用 ICP、SEM 等产品进行了表征, 分析了不同工艺条件对杂质去除率的影响程度. 当工艺条件为: $w(\text{HF})=1.0\%$ 与 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=1.5\%$ 在 100 °C 温度下处理 60~150 目的石英粉 4 h, Fe、Ca 和 P 的去除率分别达到了 99.8%, 72.7% 和 67.8%, 湿法冶金可以去除 SiO₂ 中的绝大部分 Fe 杂质和大部分 Ca 和 P 杂质, 反应前 30 min 为化学反应控制, 后转为内扩散控制.

关键词: 太阳能硅; SiO₂; 湿法冶金; 酸浸; 提纯

中图分类号: TQ 050

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)05-0873-05

太阳能是人类取之不尽, 用之不竭的可再生能源, 太阳能电池的性能一直是制约人类开发利用太阳能的一大瓶颈, 而作为太阳能电池核心部件的多晶硅, 其品质的好坏, 决定了太阳能电池的性能. 多晶硅中过高的杂质含量严重影响太阳能电池中的少子寿命, 进而影响其光电转化效率, 所以, 一般要求太阳能级硅中杂质的总摩尔分数低于 0.01%^[1].

目前冶金法太阳能硅的生产工艺主要是将 SiO₂ 经碳热还原成金属硅, 湿法处理金属硅以提纯, 高纯金属硅再进行区域熔炼等后续火法处理, 达到太阳能级硅所要求的纯度. 当改湿法提纯金属硅为湿法提纯 SiO₂ 时, 可优化处理条件. 在 SiO₂ 还原过程中, 通过采用高纯原料 SiO₂ 和高纯的碳还原剂, 可以直接还原制备出高纯度的金属硅, 使其在后续区域熔炼精制过程中, 减少熔炼次数, 实现“连铸”工艺, 极大地降低能耗, 符合绿色过程原则. 利用高纯碳还原高纯 SiO₂ 相比于传统的化学法在节能和环保方面都具有更大的优势和发展前景^[2]. Aulich 等^[2-3]报道了 Siemens 公司的碳热还原(ACR)工艺: 将高纯石英砂制团后用压块的碳黑进行还原, 其中碳黑先用热 HCl 去除杂质使其达到和 SiO₂ 相当的纯度.

文献报道酸浸法提纯 SiO₂ 的实验研究^[4-14], 由于各研究者采用酸的种类、实验方法以及操作条件的不同, 所得到的提纯效果和对反应机理解释都有所差异.

本文结合酸浸法和络合法, 通过正交试验考察了

草酸浓度、氢氟酸浓度、时间、温度、搅拌等因素对 SiO₂ 体系中 Fe、Ca、P 去除率的影响; 通过进一步试验对草酸浓度、氢氟酸浓度、时间、温度、搅拌等因素进行了工艺优化, 大幅度降低了原料 SiO₂ 中的杂质含量, 为后续降低金属硅中杂质含量, 实现金属硅连铸工艺、提高产品得率、降低冶金法制备太阳能级多晶硅成本提供了参考. 本过程酸浓度低, 草酸对环境影响小, 工人操作安全, 能耗低, 具备良好的产业化前景.

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

德国里奥 LEO-1530 场发射扫描电子显微镜; 美国 Thermo Fisher 公司 ICAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪, 中国欧美克 LS908 激光粒度分析仪, 聚四氟乙烯带压容器, DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, SNB-III A 循环水式多用真空泵, YP202N 电子天平, DNG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱.

原料石英粉由石英岩经球磨粉碎后获得, 粒度 60~150 目, 杂质 $w(\text{Fe})=1.208 \times 10^{-3}$, $w(\text{Ca})=2.2 \times 10^{-5}$, $w(\text{P})=1.2 \times 10^{-6}$. 氢氟酸、草酸均为分析纯. 去离子水电导率小于 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

1.2 实验方法

氢氟酸、草酸配制成不同浓度的溶液, 液固比 4:1, 在不同的时间、温度下与石英粉进行浸出反应, 搅拌转速 150 r/min, 反应完成后用真空泵抽滤、洗涤, 洗净后固体于 80 °C 恒温烘干, 用 ICAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪分析杂质质量分数.

收稿日期: 2010-08-09

* 通信作者: pp_tang@xmu.edu.cn

1.3 酸浸原理

石英粉中大部分 Fe 杂质来自于石英岩破碎时的机械混入,易于去除,其余的 Fe 以及 Ca、P 等杂质则来自于石英内部的晶格间,粉碎后也基本暴露在外面,少部分还夹藏在石英粉内部.控制适当条件,氢氟酸能在石英粉表面发生刻蚀,使包裹在石英中和裂缝中的杂质充分暴露于表面,有利于杂质的溶解. Knottter^[15]研究了氢氟酸与石英反应的机理.草酸在反应中不但起到与氢氟酸一起提供 H⁺,置换杂质离子的作用,同时,C₂O₄²⁻对系统中杂质离子有络合作用,能够大幅度降低杂质的含量.相关文献^[9-10,16]报道了草酸与 Fe 络合反应的机理,可以生成 5 种络合物:[Fe²⁺(C₂O₄)₂]²⁻、[Fe³⁺(C₂O₄)₃]³⁻、[Fe³⁺(C₂O₄)₂]⁻、[Fe³⁺C₂O₄]⁺、[Fe³⁺HC₂O₄]²⁺.本研究认为,草酸与 Ca、P 具有同样的络合作用.

图 1 和 2 分别是石英粉酸浸前和酸浸后场发射扫描电子图像,对比后发现:1)酸浸后的石英粉表面变得明显光泽、纯净许多,大部分杂质被去除;2)机械杂质和碎屑绝大部分被去除;3)酸浸后 SiO₂ 在扫描电镜下的“喷金”效果更加明显,导电性明显增强.

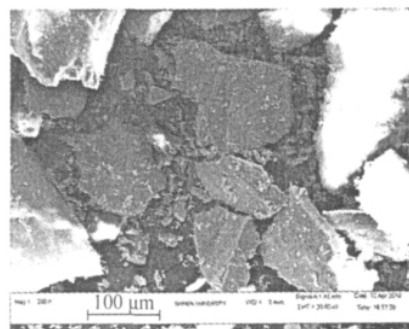


图 1 酸浸前 SiO₂ 的 SEM 图
Fig. 1 SEM micrograph of SiO₂ before leached

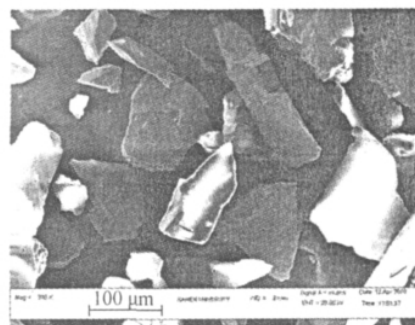


图 2 酸浸后 SiO₂ 的 SEM 图
Fig. 2 SEM micrograph of SiO₂ after leached

2 结果与讨论

2.1 各参数对杂质去除率的影响

采用正交试验,分析了不同浸出剂浓度、浸出时间、反应温度对杂质去除率的影响,结果见表 1 和 2.

试验结果的计算分析说明反应时间是影响 Fe 去除率的主要因子,温度次之,氢氟酸浓度再次之,草酸浓度对 Fe 去除率影响最小.草酸浓度是影响 Ca 去除率的主要因子,时间次之,氢氟酸浓度再次之,温度对 Ca 去除率影响最小.反应时间是影响 P 去除率的主要

表 1 正交试验的结果
Tab. 1 Result of orthogonal test

试验号	A w(H ₂ C ₂ O ₄)/%	B w(HF)/%	C t/°C	D t/h	去除率/%		
					Fe	Ca	P
1	1.5	1	20	1	77.1	63.6	58.3
2	1.5	2	40	2	90.3	81.8	83.3
3	1.5	3	80	4	96.4	68.2	66.7
4	3.0	1	40	4	91.6	59.1	66.7
5	3.0	2	20	1	82.1	68.2	25.0
6	3.0	3	80	2	98.8	68.2	58.3
7	6.0	1	80	2	95.9	59.1	50.0
8	6.0	2	20	4	91.8	54.5	50.0
9	6.0	3	40	1	86.8	59.1	16.7

表 2 正交试验的离差分析
Tab. 2 Dispersion analysis of orthogonal test

杂质	S _A	S _B	S _C	S _D
Fe	7.3	22.8	88.8	99.9
Ca	92.9	29.1	11.0	43.0
P	476.6	61.7	78.5	570.4

因子, 草酸浓度次之, 反应温度再次之, 氢氟酸浓度对 P 去除率影响最小。

2.2 反应时间的影响

$w(\text{HF}) = 2\%$ 与 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3.0\%$ 的混合溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下酸浸石英粉 2~10 h, 搅拌转速 150 r/min, 反应结果如图 3 所示。试验表明, 石英粉中杂质的去除率随着酸浸时间的延长呈上升趋势, Fe、Ca 和 P 杂质的去除率都至 4 h 之后趋于平稳。说明 4 h 为达到 3 种杂质理想去除效果的最优浸出时间。

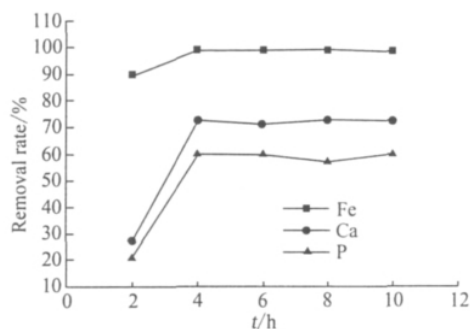


图 3 酸浸时间对杂质去除率的影响

Fig. 3 Removal rate of impurities after leached for different times

2.3 反应温度的影响

$w(\text{HF}) = 2\%$ 与 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3.0\%$ 的混合溶液酸浸石英粉 4 h, 搅拌转速 150 r/min, 温度范围 $20\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$, 反应结果如图 4 所示。试验表明, 石英粉中杂质的去除率随着酸浸温度的提高呈上升趋势, Fe 杂质的去除率至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 之后趋于平稳。说明 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 为达到 Fe 杂质理想去除效果的最优浸出温度。而 Ca 和 P 杂质则分别在 80 和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 达到去除的最优温度。

2.4 草酸浓度的影响

$w(\text{HF}) = 2\%$ 与 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.25\%\sim 3.0\%$ 的混合溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下酸浸石英粉 4 h, 搅拌转速 150 r/min, 反应结果如图 5 所示。可知, Fe 杂质的去除率至 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 为 0.75% 后趋于平稳,

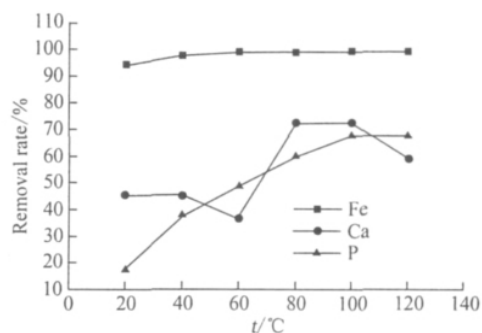


图 4 酸浸温度对杂质去除率的影响

Fig. 4 Removal rate of impurities after leached at different temperatures

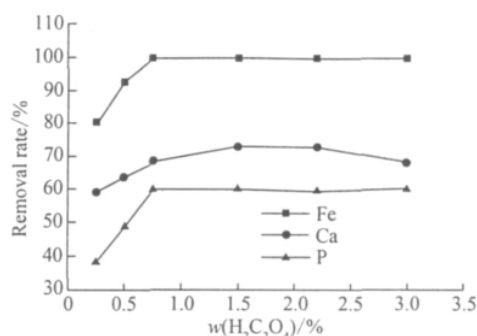


图 5 草酸质量分数对杂质去除率的影响

Fig. 5 Removal rate of impurities after leached with various mass concentration of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

说明 0.75% 为除 Fe 的最优草酸质量分数。而除 Ca 和 P 的最优草酸质量分数分别为 1.5% 和 0.75% 。

2.5 氢氟酸浓度的影响

$w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3.0\%$ 与 $w(\text{HF}) = 0.2\%\sim 2\%$ 的混合溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下酸浸石英粉 4 h, 搅拌转速 150 r/min, 反应结果如图 6 所示。可知, Fe 杂质的去除率至 $w(\text{HF})$ 为 0.6% 后趋于平稳, 说明 0.6% 为除 Fe 的最优氢氟酸质量分数。而除 Ca 和 P 的最优氢氟酸质量分数分别为 0.8% 和 1.0% 。

2.6 搅拌时间的影响

$w(\text{HF}) = 2\%$ 与 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 3.0\%$ 的混合溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下酸浸石英粉 4 h, 搅拌转速 150 r/min, 4 组试验分别搅拌 0, 15, 30, 120 min, 试验结果如表 3 所示。可知, 反应的前 30 min, 搅拌的作用明显, 反应应为化学反应控制, 酸与固体充分接触, 反应剧烈, H^+ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在溶液中的扩散速率及与杂质的反应速率决定反应的快慢。反应 30 min 之后, 搅拌的作用不再明显, 说明离子需要通过硅粉表面裂缝扩散到内部与杂质进行反应, 扩散速率决定反应的快慢, 反应

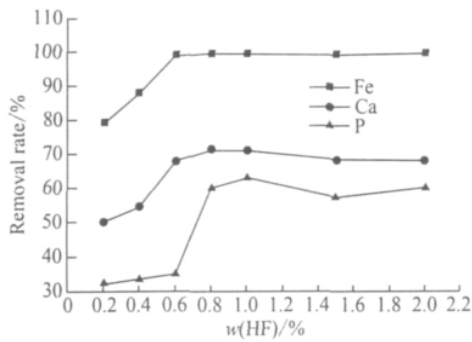


图 6 氢氟酸质量分数对杂质去除率的影响

Fig. 6 Removal rate of impurities after leached with various mass concentration of HF

表 3 不同搅拌条件下的纯化效果

Tab. 3 Removal rates of impurities after leached under different stirring conditions

搅拌时间/min	去除率/%		
	Fe	Ca	P
0	97.8	40.9	50.4
15	99.3	45.5	57.3
30	99.8	59.1	63.1
120	99.8	61.7	60.1

已经趋于内扩散控制。

2.7 优化条件下的纯化结果

根据以上试验及分析,选择最优实验条件: $w(\text{HF}) = 1.0\%$ 与 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.5\%$ 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 60~150 目的石英粉 4 h,反应前 30 min 保持 150 r/min 的搅拌转速,结果如表 4 所示。

表 4 优化条件下的纯化结果

Tab. 4 Purification of SiO_2 under optimum condition

杂质种类	质量分数/ 10^{-6}		去除率/%
	酸浸前	酸浸后	
Fe	1208	2	99.8
Ca	22	6	72.7
P	1.2	0.3864	67.8

3 结 论

1) 湿法提纯工艺可以去除粒度 60~150 目的石英粉中的绝大部分 Fe 杂质和大部分的 Ca 和 P 杂质。

酸浸作用与络合作用的配搭使得在相对较低的酸浓度下即可实现较好的杂质去除效果,大幅降低了产业化成本,且草酸对环境的影响相对较小,操作安全。

2) 对于 60~150 目的石英粉,最优反应条件为: $w(\text{HF}) = 1.0\%$ 与 $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.5\%$ 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 4 h,反应前 30 min 保持 150 r/min 的搅拌。

3) 反应的前 30 min 为化学反应控制,后转变为内扩散控制。

参考文献:

- [1] Morita K, Miki T. Thermodynamics of solar-grade-silicon refining[J]. Intermetallics, 2003, 11(11/12): 1111-1117.
- [2] 于站良, 马文会, 戴永年, 等. 太阳能级硅制备新工艺研究进展[J]. 轻金属, 2006(3): 43-47.
- [3] Aulich H A, Scgulze F W. Crystalline silicon feedstock for solar cells[J]. Progress in Photovoltaics, 2002, 10(2): 141-147.
- [4] 周永恒. 高纯度石英的酸浸实验研究[J]. 矿物岩石, 2005, 25(3): 23-26.
- [5] 郑翠红, 孙颜刚, 杨文雁, 等. 石英砂提纯方法研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008(5): 16-18.
- [6] 朱伟长, 杨文雁, 闫勇. 酸浸法去除石英粉中铁杂质[J]. 安徽工业大学学报, 2008, 25(3): 267-269.
- [7] 闫勇, 卢义飞, 郑翠红, 等. 石英砂除铁钛杂质的新工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2009(1): 16-18.
- [8] Taxiarchou M, Panias D, Douni I, et al. Removal of iron from silica sand by leaching with oxalic acid[J]. Hydrometallurgy, 1997, 46(1/2): 215-227.
- [9] Veglio F, Passariello B, Barbaro M, et al. Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids[J]. Miner Process, 1998, 54(3/4): 183-200.
- [10] Taxiarchou M, Panias D, Douni I, et al. Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions[J]. Hydrometallurgy, 1997, 44(3): 287-299.
- [11] Arslan V, Bayat O. Iron removal from Turkish quartz sand by chemical leaching and bioleaching[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2009, 26(1): 35-40.
- [12] Tarasova I I, Dudeney A W L, Pilurzu S. Glass sand processing by oxalic acid leaching and photocatalytic effluent treatment[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(6): 639-646.
- [13] Veglio F, Passariello B, Abbruzzese C. Iron removal process for high-purity silica sands production by oxalic acid leaching[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, 11(38): 4443-4448.
- [14] Abdelkrim K. Acid leaching technology for obtaining a high-purity of silica for photovoltaic area[C]//9th In-

- ternational Conference on Chemical and Process Engineering. Rome, Italy; Aidic Servizi Srl, 2009; 197-202.
- [15] Knotter D M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions[J]. J Am Chem Soc, 2000, 122(18): 4345-4351.
- [16] Panias D, Taxiarchou M, Douni I. Thermodynamic analysis of the reactions of iron oxides; dissolution in oxalic acid[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1996, 35(4): 363-373.

Study of Hydrometallurgical Purification of SiO_2 in the Process of Preparing Solar-grade Silicon

LIU Hong-yu, TANG Pei-ping*, WANG Wen-bin, XU Min, ZHU Li, CHEN Yun-xia
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A hydrometallurgical method to remove the metallic and nonmetallic impurities in SiO_2 was demonstrated. The operation conditions including the mass fraction of leaching agent, the temperature, the stirring time, and the reaction time were investigated, and the samples were characterized by ICP, SEM, etc. When the leaching SiO_2 powder was 60-150 mesh, $w(\text{HF}) = 1.0\%$, $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1.5\%$, the temperature $100\text{ }^\circ\text{C}$ and the reaction time 4 h, the final removal rate of Fe, Ca and P could reach 99.8%, 72.7% and 67.8%, respectively, demonstrating the high efficiency of this method in removing those impurities. Additionally, it was also found that in the first 30 min, the reaction rate was controlled by chemical reaction, and afterward, it turned to internal diffusion control.

Key words: solar-grade silicon; SiO_2 ; hydrometallurgy; acid leaching; purification