

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102358620 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 22

(21) 申请号 201110278875. 4

(22) 申请日 2011. 09. 16

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 罗学涛 黄平平 吴浩 傅翠梨

张蓉 李锦堂

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C01B 33/037(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种金属硅中除硼的方法

(57) 摘要

一种金属硅中除硼的方法, 涉及一种金属硅除硼方法。提供一种造渣与酸洗工艺相结合, 使其满足太阳能级多晶硅要求的金属硅中除硼的方法。将造渣剂与金属硅混合后碾压成球形硅料, 再装入熔炼炉, 在氩气氛围下进行造渣处理; 将造渣处理后的硅料粉碎、研磨、过筛, 得到硅粉; 将所得硅粉加入到盐酸和氢氟酸的混合液中浸泡; 将所得硅粉加入到硝酸和双氧水的混合液中浸泡; 将所得硅粉加入到氢氟酸和有机胺的混合液中浸泡, 冲洗、抽滤, 得到冲洗干净的硅粉; 将所得到的硅粉进行喷雾干燥, 得到低硼的冶金硅粉。工艺简单、质量稳定、成本低, 便于产业化推广。

1. 一种金属硅中除硼的方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将造渣剂与金属硅混合后碾压成球形硅料,再装入熔炼炉,在氩气氛围下进行造渣处理;

2) 将步骤 1) 造渣处理后的硅料粉碎、研磨、过筛,得到硅粉;

3) 将步骤 2) 所得硅粉加入到盐酸和氢氟酸的混合液中浸泡;

4) 将步骤 3) 所得硅粉加入到硝酸和双氧水的混合液中浸泡;

5) 将步骤 4) 所得硅粉加入到氢氟酸和有机胺的混合液中浸泡,冲洗、抽滤,得到冲洗干净的硅粉;

6) 将步骤 5) 所得到的硅粉进行喷雾干燥,得到低硼的冶金硅粉。

2. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述造渣剂为 $K_2O-MgCl_2-SiO_2-CaO$,渣的质量配比为 $K_2O : MgCl_2 : SiO_2 : CaO = 11 : 10 : 43 : 36$;所述金属硅为块状或粉状,其中硼的含量可为 8ppmw。

3. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述造渣剂与金属硅的质量比为 0.05 ~ 0.5。

4. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述碾压的条件为:碾压时间为 1 ~ 4h,最合适的时间 1.5 ~ 2h,碾压压力为 10 ~ 25MPa,最合适的压力为 15 ~ 18MPa。

5. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述球形硅料的大小为 10 ~ 50mm,最合适的大小为 20 ~ 30mm;所述熔炼炉采用真空熔炼铸锭炉;所述熔炼炉的加热反应温度为 1450 ~ 1750℃。

6. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述过筛后的硅粉粒度为 50 ~ 120 目筛的颗粒料。

7. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述盐酸浓度为 1 ~ 4mol/L;所述氢氟酸浓度为 0.5 ~ 2mol/L;所述浸泡的时间为 4 ~ 8h。

8. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 4) 中,所述混合液中硝酸与双氧水的体积比为 1 : 1;所述浸泡的时间为 6 ~ 12h。

9. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 5) 中,所述氢氟酸浓度为 1.5 ~ 4.5mol/L,所述有机胺选自二乙醇胺或乙二胺,所述有机胺的质量浓度为 0.1% ~ 3%,所述浸泡的时间为 18 ~ 24h。

10. 如权利要求 1 所述的一种金属硅中除硼的方法,其特征在于在步骤 6) 中,所述喷雾干燥的温度为 250 ~ 650℃,比较合适的温度为 300 ~ 550℃,最佳的温度为 485 ~ 520℃。

一种金属硅中除硼的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属硅除硼方法,尤其是涉及一种多晶硅提纯的火法冶金和湿法冶金,去除金属硅中杂质硼的冶金提纯方法。

背景技术

[0002] 全球能源行业正面临着一次能源的枯竭与环境保护的双重压力。积极发展可再生能源已成为世界共识,太阳能电池是利用太阳光与材料相互作用直接产生电能的,是对环境无污染的可再生能源。制作太阳能电池主要是以半导体材料为基础,其中,每年超过90%的太阳能电池产品是用晶体硅片制造的。可见,晶体硅片的生产技术在光伏产业链中具有极重要的意义。降低太阳能硅材料的制备成本是降低太阳能电池价格的最有效方法之一。

[0003] 金属硅是生产有机硅、太阳能级硅、半导体级硅的初级原料,广泛应用于合金、耐火、耐高温材料中,不同的用途需要用不同的纯度级别的硅材料,金属硅中典型的杂质有 Fe、Al、Ca 等金属杂质和 B、P 等非金属杂质。金属硅作为太阳能电池用硅的原材料时,杂质元素 Al、Ca、Ti、V、Fe、C 等会降低硅晶粒界面处光生载流子的复合程度,而光生载流子的复合程度又决定了太阳能电池的光电转换效率,因此太阳能级硅用于生产太阳能电池,需要金属硅的纯度至少为 6N 左右。

[0004] 太阳能电池一般要求高纯冶金硅中硼的含量必须小于 0.3ppmw。由于硼在硅中的分凝系数较大,为 0.8,远高于金属元素(金属元素在硅中的分凝系数一般为 $10^{-2} \sim 10^{-7}$ 数量级),所以,在常规的定向凝固提纯过程中,留在固体硅中硼仍然很多,提纯效果差。此外,在温度 1823K 时硅的蒸汽压为 0.4Pa,硼的饱和蒸气压为 6.78×10^{-7} Pa,远远低于硅,因此,无法采用真空冶炼的方法去除硼。

[0005] 造渣提纯是目前物理法去除 B 最常用的方法。融硅中的 B 杂质与造渣剂发生氧化反应,生成的硼氧化物很容易进入渣相,然后将渣从融硅中分离出来,可以有效的降低硼含量。

[0006] 美国专利 US5788945 公开一种向融硅中连续不断地加入 60% CaO-40% SiO₂ 造渣剂的方法,渣处理是通过渣和硅在一个容器中对流,或通过二个或二个以上容器来实现融渣和融硅的对流,原料硅中的 B 含量可从 40ppmw 降至 1ppmw。厦门大学冶金实验室采用 CaO-SiO₂-CaF₂-BaO 造渣体系的中试试验表明,在渣硅比 2:1 ~ 2:1、温度 1650 ~ 1750℃ 下成功的将 B 含量降低到 0.15 ~ 0.7ppmw(蔡靖,陈朝,罗学涛,高纯冶金硅除硼的研究进展,材料导报,2009 年第 23 卷第 12 期,81-84)。以上造渣工艺中助渣剂的用量相对过高,从而导致成本有所提高,限制了大规模生产,同时硅也会产生一定污染。

[0007] 酸洗提纯是物理冶金除硼的另一种。中国专利 200810068907.6(吴展平,一种湿法冶金除多晶硅中硼的方法)公开了一种酸洗硅粉的方法,首先经过盐酸和氢氟酸混合液,然后将酸洗后的硅粉用氯化铵和氟化铵的混合液浸泡,过滤、烘干,得到的硅粉硼含量从 18ppmw 降低到 1ppmw。

[0008] 本申请人在中国专利 201010177776.2 中公开一种造渣与酸洗结合除硼磷的方

法,先通过造渣剂为 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 对工业硅进行造渣精炼,然后经盐酸、稀王水、氢氟酸分别酸洗,最终硅中硼从 7.29ppmw 降到 0.65ppmw。以上工艺硼的含量都相对较高,还未能到达太阳能级硅的要求。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种造渣与酸洗工艺相结合,使其满足太阳能级多晶硅要求的金属硅中除硼的方法。

[0010] 本发明包括以下步骤:

[0011] 1) 将造渣剂与金属硅混合后碾压成球形硅料,再装入熔炼炉,在氩气氛围下进行造渣处理;

[0012] 2) 将步骤 1) 造渣处理后的硅料粉碎、研磨、过筛,得到硅粉;

[0013] 3) 将步骤 2) 所得硅粉加入到盐酸和氢氟酸的混合液中浸泡;

[0014] 4) 将步骤 3) 所得硅粉加入到硝酸和双氧水的混合液中浸泡;

[0015] 5) 将步骤 4) 所得硅粉加入到氢氟酸和有机胺的混合液中浸泡,冲洗、抽滤,得到冲洗干净的硅粉;

[0016] 6) 将步骤 5) 所得到的硅粉进行喷雾干燥,得到低硼的冶金硅粉。

[0017] 在步骤 1) 中,所述造渣剂可为 $\text{K}_2\text{O-MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 等,渣的质量配比可为 $\text{K}_2\text{O} : \text{MgCl}_2 : \text{SiO}_2 : \text{CaO} = 11 : 10 : 43 : 36$;所述金属硅可为块状或粉状,其中硼的含量可为 8ppmw 左右;所述造渣剂与金属硅的质量比可为 0.05 ~ 0.5;所述碾压的条件可为:碾压时间为 1 ~ 4h,最合适的时间 1.5 ~ 2h,碾压压力为 10 ~ 25MPa,最合适的压力为 15 ~ 18MPa;所述球形硅料的大小可为 10 ~ 50mm,最合适的大小可为 20 ~ 30mm;所述熔炼炉可采用真空熔炼铸锭炉;所述熔炼炉的加热反应温度可为 1450 ~ 1750℃。

[0018] 在步骤 2) 中,所述过筛后的硅粉粒度可为 50 ~ 120 目筛的颗粒料。

[0019] 在步骤 3) 中,所述盐酸浓度可为 1 ~ 4mol/L;所述氢氟酸浓度可为 0.5 ~ 2mol/L;所述浸泡的时间可为 4 ~ 8h。

[0020] 在步骤 4) 中,所述混合液中硝酸与双氧水的体积比可为 1 : 1;所述浸泡的时间可为 6 ~ 12h。

[0021] 在步骤 5) 中,所述氢氟酸浓度可为 1.5 ~ 4.5mol/L,所述有机胺可选自二乙醇胺或乙二胺等,所述有机胺的质量浓度可为 0.1% ~ 3%,所述浸泡的时间可为 18 ~ 24h。

[0022] 在步骤 6) 中,所述喷雾干燥的温度可为 250 ~ 650℃,比较合适的温度可为 300 ~ 550℃,最佳的温度可为 485 ~ 520℃。

[0023] 本发明通过添加 K_2O 可以提高钙硅酸盐造系中的碱度和造渣剂对硅中的硼的氧化能力,当硅中硼化合价从 0 到 +3 变化时, MgCl_2 中 Cl^- 与 B^{3+} 结合形成挥发性的氯化硼,氯化硼进入渣相形成稳定的化合物。另外,本发明在酸洗过程中添加有机胺二乙醇胺或乙二胺可以腐蚀硅粉,在硅表面产生微小孔洞结构,有利于表面硅原子吸附氢氟酸中的 H^+ ,同时有机胺二乙醇胺或乙二胺可以与硼酸结合形成稳定的胺盐。

[0024] 本发明的突出优点:通过高效造渣剂 $\text{K}_2\text{O-MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 中的 K_2O 对硼的强氧化性和 Cl^- 与 B^{+3} 化合作用,在于造渣剂的用量较低,能够有效地将硅中硼去除,然后在经过一系列酸洗,进一步去除硅中的硼。采用这种造渣与酸洗工艺,可以将硅中的 B 含量从 8ppmw

稳定地降低到 0.3ppmw 以下。本发明工艺简单、质量稳定、成本低,便于产业化推广。

具体实施方式

[0025] 实施例 1

[0026] 1) 将 25kg 金属硅粉和渣金比为 0.05 的造渣剂 $K_2O-MgCl_2-SiO_2-CaO(11:10:43:36)$ 充分混合,在 20MPa 下碾压 1h,制成 30mm 左右的压球,装入多用真空熔炼铸锭炉中熔炼,在惰性 Ar 气体氛围下,升温 1h 后,在反应温度为 1500℃ 下保温 2h,冷却。

[0027] 2) 将步骤 1) 造渣所得硅锭粉碎、研磨、过筛得到 50 ~ 120 目的硅粉,硅粉进行清洗,过程为:丙酮-乙醇-去离子水。

[0028] 3) 将步骤 2) 处理后的硅粉加入到浓度为 2mol/L 的盐酸和浓度为 1mol/L 的氢氟酸混合液中浸泡,在温度为 60 ~ 70℃ 的水浴锅中浸泡同时搅拌 5h,用去离子水冲洗 3 次。

[0029] 4) 将步骤 3) 酸洗后的硅粉加入到体积比为 1 : 1 的浓硝酸与双氧水混合液中浸泡,在温度为 60 ~ 70℃ 的水浴锅中浸泡同时搅拌 8h,用去离子水冲洗 5 次。

[0030] 5) 将步骤 4) 酸洗后的硅粉加入到浓度为 2mol/L 的氢氟酸和质量浓度为 1% 的二乙醇胺或乙二胺混合液中浸泡,在温度为 60 ~ 70℃ 的水浴锅中浸泡同时搅拌 20h,用去离子水冲洗,直至水的 pH 值为 6,抽滤、将冲洗干净的硅粉在 500℃ 下喷雾干燥得到去除硼的硅粉。

[0031] 6) 将步骤 5) 所得的硅样用等离子电感耦合质谱仪 (ICP-MS) 测得硅中的 B 含量为 0.26ppmw。

[0032] 实施例 2

[0033] 工艺过程同实施例 1。金属硅原料 25kg,渣金比为 0.1。粉末在 15MPa 下碾压 2h,制成 25mm 左右的压球。造渣过程中的反应温度为 1500℃;硅粉浸泡在盐酸和氢氟酸的混合液中盐酸浓度为 3mol/L,氢氟酸为 1mol/L,浸泡时间为 7h;硅粉浸泡在浓硝酸与双氧水混合液中浸泡时间 10h;硅粉浸泡在氢氟酸和二乙醇胺或乙二胺的混合液中氢氟酸浓度为 3mol/L,二乙醇胺或乙二胺质量浓度为 1.5%,浸泡时间为 18h;高温喷雾干燥的温度 300℃;所得的硅样用等离子电感耦合质谱仪 (ICP-MS) 测得硅中的 B 含量为 0.18ppmw。

[0034] 实施例 3

[0035] 工艺过程同实施例 1。金属硅原料 25kg,渣金比为 0.2。粉末在 10MPa 下碾压 4h,制成 40mm 左右的压球。造渣过程中的反应温度为 1600℃;硅粉浸泡在盐酸和氢氟酸的混合液中盐酸浓度为 3mol/L,氢氟酸为 0.5mol/L,浸泡时间为 4h;硅粉浸泡在浓硝酸与双氧水混合液中浸泡时间 6h;硅粉浸泡在氢氟酸和二乙醇胺或乙二胺的混合液中氢氟酸浓度为 2mol/L,二乙醇胺或乙二胺质量浓度为 0.5%,浸泡时间为 18h;高温喷雾干燥的温度 250℃;所得的硅样用等离子电感耦合质谱仪 (ICP-MS) 测得硅中的 B 含量为 0.25ppmw。

[0036] 实施例 4

[0037] 工艺过程同实施例 1。金属硅原料 20kg,渣金比为 0.3。粉末在 18MPa 下碾压 2h,制成 20mm 左右的压球。造渣过程中的反应温度为 1600℃;硅粉浸泡在盐酸和氢氟酸的混合液中盐酸浓度为 2mol/L,氢氟酸为 2mol/L,浸泡时间为 6h;硅粉浸泡在浓硝酸与双氧水混合液中浸泡时间 12h;硅粉浸泡在氢氟酸和二乙醇胺或乙二胺的混合液中氢氟酸浓度为 4mol/L,二乙醇胺或乙二胺质量浓度为 2%,浸泡时间为 18h;高温喷雾干燥的温度 480℃;

所得的硅样用等离子电感耦合质谱仪 (ICP-MS) 测得硅中的 B 含量为 0.17ppmw。

[0038] 实施例 5

[0039] 工艺过程同实施例 1。金属硅原料 20kg, 渣金比为 0.4。粉末在 25MPa 下碾压 1.5h, 制成 20mm 左右的压球。造渣过程中的反应温度为 1700℃; 硅粉浸泡在盐酸和氢氟酸的混合液中盐酸浓度为 4mol/L, 氢氟酸为 0.5mol/L, 浸泡时间为 8h; 硅粉浸泡在浓硝酸与双氧水混合液中浸泡时间 12h; 硅粉浸泡在氢氟酸和二乙醇胺或乙二胺的混合液中氢氟酸浓度为 4mol/L, 二乙醇胺或乙二胺质量浓度为 1.5%, 浸泡时间为 20h; 高温喷雾干燥的温度 500℃; 所得的硅样用等离子电感耦合质谱仪 (ICP-MS) 测得硅中的 B 含量为 0.12ppmw。

[0040] 实施例 6

[0041] 工艺过程同实施例 1。金属硅原料 20kg, 渣金比为 0.5。粉末在 10MPa 下碾压 4h, 制成 30mm 左右的压球。造渣过程中的反应温度为 1700℃; 硅粉浸泡在盐酸和氢氟酸的混合液中盐酸浓度为 4mol/L, 氢氟酸为 1.5mol/L, 浸泡时间为 5h; 硅粉浸泡在浓硝酸与双氧水混合液中浸泡时间 12h; 硅粉浸泡在氢氟酸和二乙醇胺或乙二胺的混合液中氢氟酸浓度为 3mol/L, 二乙醇胺或乙二胺质量浓度为 0.5%, 浸泡时间为 22h; 高温喷雾干燥的温度 550℃; 所得的硅样用等离子电感耦合质谱仪 (ICP-MS) 测得硅中的 B 含量为 0.15ppmw。