



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102134076 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 201110025809.6

审查员 李欣玮

(22) 申请日 2011.01.25

(73) 专利权人 云南乾元光能产业有限公司

地址 650106 云南省昆明市高新技术开发区  
科技路 988 号

(72) 发明人 张济祥 汪云华 许金泉 李柏榆  
王钟钰 李海燕 陈小番 王春琴

(74) 专利代理机构 昆明慧翔专利事务所 53112  
代理人 周一康 程韵波

(51) Int. Cl.

C01B 33/037(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101671023 A, 2010.03.17, 实施例 1-5.

US 4304763, 1981.12.08, 实施例 1-3.

CN 101423221 A, 2009.05.06, 权利要求  
1-5.

CN 101255598 A, 2008.09.03, 说明书第 3 页  
第 2 段 - 第 5 页第 2 段.

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种去除冶金硅中硼杂质的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种去除冶金硅中硼杂质的方法,这是一种造渣法与湿法提纯相结合的除硼工艺。先用 HF 和 HCl 的混合酸液进行酸洗,酸洗过程中保持搅拌,然后进行脱水和真空干燥,在中频感应炉中加热,当金属硅完全熔化后加入氧化剂反应,将硅中的硼杂质转化为氧化态,部分在熔炼过程中挥发,再加入造渣剂反应,通过一次造渣结合酸洗工艺即可将冶金硅中的硼杂质降至 0.3ppmw 以下。

1. 一种去除冶金硅中硼杂质的方法,其特征在于:其按以下步骤完成,

1)、首先将金属硅破碎至粒度为  $74 \sim 165 \mu\text{m}$  的粉料;

2)、用混合酸液对硅粉进行酸洗,酸洗过程中保持搅拌或在超声波条件下进行,酸洗完毕后反复用去离子水清洗至中性,再用离心机进行脱水,再将硅料烘干;

所述的混合酸液为 10wt% 的 HF+10wt% 的 HCl,按 1 : 1 的体积比配制;

所述的酸洗条件为温度  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ ,固液比为 1 : 3-4,时间为 4-5h;

3)、将烘干后的硅料装入石墨坩埚,通过中频炉感应电源加热,当金属硅完全熔化,使硅液温度保持在  $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ ,加入氧化剂混合物反应  $30 \sim 50\text{min}$ ,其目的在于将 Si 中的硼杂质转化为氧化态,部分在熔炼过程中挥发,此外,有利于下一步造渣反应中硼杂质进入渣相中而去除和后续的湿法提纯;

所述氧化剂为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KClO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  混合物,其中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  占  $45 \sim 100\text{wt}\%$ , $\text{KClO}_4$  占  $0 \sim 55\text{wt}\%$ , $\text{KMnO}_4$  占  $0 \sim 55\text{wt}\%$ ,氧化剂总量为硅料量的  $5 \sim 10\text{wt}\%$ ;

4)、加入造渣剂后进行熔炼反应  $50 \sim 60\text{min}$ ,造渣完成后静置缓慢冷却,待硅渣分层后,取出浮在上层的硅并铸锭;

所述造渣剂为 CaO、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的混合物,其中 CaO 占  $35\% \sim 45\text{wt}\%$ , $\text{CaF}_2$  占  $5\% \sim 15\text{wt}\%$ , $\text{SiO}_2$  占  $40\% \sim 50\text{wt}\%$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$  占  $5 \sim 10\text{wt}\%$ ,造渣剂与金属硅的质量比为  $1 \sim 1.5 : 1$ ;

5)、取出硅锭破碎到  $165 \mu\text{m}$  以下,用浓度为  $65 \sim 68\text{wt}\%$  的硝酸常温下进行搅拌或超声波条件下酸洗 24h,固液比为 1 : 3-4,再用去离子水反复清洗至中性,再用 20wt% HF 进行搅拌或超声波条件下进行酸洗 5-6h,温度为  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ ,固液比为 1 : 3-4,然后,用去离子水清洗至中性后烘干,得到去除硼杂质后的成品。

2. 根据权利要求 1 所述的去除冶金硅中硼杂质的方法,其特征在于:加入造渣剂时,首先将造渣剂中的各成分按配比混合均匀,然后压制成粒径为  $2 \sim 3$  厘米的球状。

3. 根据权利要求 1 所述的去除冶金硅中硼杂质的方法,其特征在于:所述的硅料烘干及硅锭破碎、酸洗后的烘干是在真空干燥箱中进行,控制真空度 0.1MPa,温度  $110\text{--}120^\circ\text{C}$ ,时间 20-24h,烘干至水分含量为 5wt% 以下。

## 一种去除冶金硅中硼杂质的方法

### 技术领域

[0001] 本发明一种去除冶金硅中硼杂质的方法,属于用化学方法提纯太阳能硅材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 制作太阳能电池所使用的高纯硅纯度一般要求达到 6N(99.9999%) 左右,其中硼含量低于 0.3ppmw,磷含量低于 0.5ppmw,Fe、Al、Ca 等金属杂质的总量低于 0.2ppmw。对于金属杂质,绝大部分在硅中的分凝系数小,结合酸洗和定向凝固的方法可以将金属杂质从硅中分离出来;对于 P,沸点仅为 435℃,且高温下其饱和蒸汽压高于硅,在高温真空熔炼条件下 P 先于 Si 挥发而得到去除。运用冶金法提纯多晶硅的过程中,最难去除的是硼元素,由于硼在 Si 中的分凝系数较大,为 0.8,所以无法通过定向凝固的方法去除,此外硼的熔点约 2300℃ 高于硅,且其在高温下的饱和蒸汽压远远低于硅,无法运用真空熔炼的手段来去除。

[0003] 公知的冶金法除硼的主要手段有酸洗法除硼、等离子体除硼、吹气造渣法除硼等。酸洗虽然可以将硅中的硼有所降低,但效果并不明显,远远达不到太阳能电池的要求;等离子体除硼工艺因其产生高温,使硼易挥发,除硼效果较好,但工艺复杂,成本较高,产业化困难;吹气造渣除硼成本相对较低,其原理是利用反应气体和熔渣与硅液中的硼发生氧化反应,反应产物将以含硼的气体形式从体系中排出,或生成硼氧化物进入熔渣体系中,通过渣金分离除去,但对渣系的选择,提高渣金分离系数、避免造渣剂带入新的污染以及渣金的分离方面仍是公认的难题。

[0004] 公开号为 CN101671027A,名称为《一种冶金硅提纯方法及一种在线造渣除硼方法》的中国发明专利所公开的技术方案为:将吹氧与造渣除硼有机结合起来,添加的造渣剂为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{NaCl}$  的混合物,质量为金属硅的一半,该法可以有效的将金属硅中的硼含量由 28ppmw 降至 12ppmw,但造渣过程中进行吹氧对设备要求较高,具有一定的危险性,且不能将硼一次降到比较低的水平。公开号为 CN101475174A,名称为《一种提纯工业硅制备太阳能级硅的方法》的中国发明专利通过高温固相反应炉在高温下与活性气体进行气—固反应,及采用活性气氛等离子体进行进一步的提纯,多晶硅的纯度可达 7N,但等离子体装置与气体吹入设备,价格昂贵且需要复杂的操作,且在熔炼过程中硅的蒸发损失大,从经济效率来看,该技术难以实现工业化生产。公开号为 CN101362600A,名称为《一种湿法冶金除多晶硅中硼的方法》的中国发明专利,运用酸与无机盐结合的湿法处理进行除硼,该发明虽然能耗低,对设备要求不高,但最多能得到硼含量低于 3ppmw 的多晶硅,无法满足制备太阳能电池对硼指标的要求。公开号为 CN101597063A,名称为《冶金硅中杂质硼的去除方法》的中国专利,运用酸洗结合通入氧化性气体的工艺进行除硼,通氧过程中在较低的温度下进行,操作简单,但该发明仅仅是为后道进一步的提纯工序提供优质的原料,提纯后硼的含量相对较高。公开号为 CN1926062A,名称为《从硅中除去硼的方法》的日本专利,通过向金属 Si 中添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  形成炉渣,可将 Si 中的硼含量由 12ppmw 降低至 0.3ppmw 左

右,但该工艺重复进行 3 次造渣,成本高,且 Si 损失较高,实际工业化中基本不可取。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种去除冶金硅中硼杂质的方法,这是一种造渣法与湿法提纯相结合的除硼工艺。先用 HF 和 HCl 的混合酸液进行酸洗,酸洗过程中保持搅拌,然后进行脱水和真空干燥,在中频感应炉中加热,当金属硅完全熔化后加入氧化剂反应,将硅中的硼杂质转化为氧化态,部分在熔炼过程中挥发,再加入造渣剂反应,通过一次造渣结合酸洗工艺即可将冶金硅中的硼杂质降至 0.3ppmw 以下。

[0006] 本发明按以下步骤完成

[0007] 1、首先将金属硅破碎至粒度为 74 ~ 165  $\mu\text{m}$  的粉料;

[0008] 2、用混合酸液对硅粉进行酸洗,酸洗过程中保持搅拌或在超声波条件下进行,酸洗完毕后反复用去离子水清洗至中性,再用离心机进行脱水,烘干;

[0009] 所述的混合酸液为 10wt% 的 HF+10wt% 的 HCl,按 1 : 1 的体积比配制;

[0010] 所述的酸洗条件为温度 50-60 $^{\circ}\text{C}$ ,固液比为 1 : 3-4,时间为 4-5h;

[0011] 所述的烘干是在真空干燥箱中,条件为真空度 0.1MPa,温度 110-120 $^{\circ}\text{C}$  下干燥 20-24h,将硅料烘干至水分含量为 5wt% 以下;

[0012] 3、将烘干后的硅料装入石墨坩埚,通过中频炉感应电源加热,当金属硅完全熔化,使硅液温度保持在 1500 ~ 1600 $^{\circ}\text{C}$ ,加入氧化剂混合物反应 30 ~ 50min,其目的在于将 Si 中的硼杂质转化为氧化态,部分在熔炼过程中挥发,此外,有利于下一步造渣反应中硼杂质进入渣相中而去除和后续的湿法提纯;

[0013] 所述氧化剂为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{KClO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  的混合物,其中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  占 45 ~ 100wt%, $\text{KClO}_4$  占 0 ~ 55wt%, $\text{KMnO}_4$  占 0 ~ 55wt%,氧化剂总量为硅料量的 5 ~ 10wt%;

[0014] 4、加入造渣剂后进行熔炼反应 50 ~ 60min,造渣完成后静置缓慢冷却,待硅渣分层后,取出浮在上层的硅并铸锭;

[0015] 所述造渣剂为  $\text{CaO}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的混合物,其中  $\text{CaO}$  占 35% ~ 45wt%, $\text{CaF}_2$  占 5% ~ 15wt%, $\text{SiO}_2$  占 40% ~ 50wt%, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  占 5 ~ 10wt%,造渣剂与金属硅的质量比为 1 ~ 1.5 : 1,加入造渣剂时,首先将造渣剂中的各成分按配比混合均匀,然后压制成粒径为 2 ~ 3 厘米的球状,以免在熔炼过程中向坩埚中添加时发生飞溅;

[0016] 5、取出硅锭破碎到 165  $\mu\text{m}$  以下,用浓度为 65 ~ 68wt% 的硝酸常温下进行搅拌或超声波条件下酸洗 24h,固液比为 1 : 3-4,再用去离子水反复清洗至中性,再用 20wt% HF 进行搅拌或超声波条件下进行酸洗 5-6h,温度为 50-60 $^{\circ}\text{C}$ ,固液比为 1 : 3-4,然后,用去离子水清洗至中性后烘干,得到去除硼杂质后的成品。

[0017] 本发明的优点

[0018] 针对单独靠造渣熔炼进行除硼工艺中,造渣量大,需要反复造渣造成硅损失严重,成本较高的特点,本工艺在造渣前进行高温氧化熔炼,使部分硼发生氧化进入空气挥发,部分被氧化的硼在后续的湿法提纯中得到去除,仅仅需要一次造渣并结合湿法工艺即可将硼降低至 0.3ppmw 的水平。本发明造渣除硼过程中渣金分离效果好,硅回收率高,所需要的原料来源丰富,价格低廉,能耗低,仅仅需要常规的中频炉设备即可,容易产业化实施。

### 具体实施方式

[0019] 实施例 1:取 800g 破碎至  $74 \sim 165 \mu\text{m}$  粒度的金属硅粉,硼的浓度为 3.2ppmw,按体积比 1 : 1 进行配制 10% wt HF+10wt% HCl 的混合酸液,于  $50^\circ\text{C}$  条件下搅拌酸洗 5h,用去离子水清洗至中性后烘干,具体操作为:真空度 0.1MPa,  $120^\circ\text{C}$  下保温 24h。将硅料放入石墨坩埚,用中频感应电源加热到熔融状态,使硅液温度保持在  $1600^\circ\text{C}$ ,加入 80g $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的氧化剂,进行反应 30min,再加入 800g 造渣剂 ( $\text{CaO}330\text{g}$ ,  $\text{CaF}_290\text{g}$ ,  $\text{SiO}_2320\text{g}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_360\text{g}$ ),进行造渣熔炼 60min,熔炼完毕后,缓慢冷却,取出硅锭后破碎至粒径小于  $165 \mu\text{m}$ ,用浓度为 65 ~ 68wt% 的硝酸常温下进行搅拌或超声波条件下酸洗 24h,固液比为 1 : 3,再用去离子水反复清洗至中性,再用 20wt% HF 进行搅拌或超声波条件下进行酸洗 5h,温度为  $50^\circ\text{C}$ ,固液比为 1 : 3,然后,用去离子水清洗至中性后在真空干燥箱中烘干,具体操作为:真空度 0.1MPa,  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  下干燥 20-24h,得到去除硼杂质后的成品。检测样品中硼的含量为 0.28ppmw。

[0020] 实施例 2:取 800g 破碎至  $74 \sim 165 \mu\text{m}$  粒度的金属硅粉,硼的浓度为 3.2ppmw,按体积比 1 : 1 进行配制 10% wt HF+10wt% HCl 的混合酸液,于  $60^\circ\text{C}$  条件下搅拌酸洗 4h,用去离子水清洗至中性后烘干,将硅料放入石墨坩埚,用中频感应电源加热到熔融状态,使硅液温度保持在  $1500^\circ\text{C}$ ,加入 40g $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +40g $\text{KMnO}_4$  的氧化剂,进行反应 40min,再加入 1000g 造渣剂,包括  $\text{CaO}440\text{g}$ ,  $\text{CaF}_260\text{g}$ ,  $\text{SiO}_2400\text{g}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3100\text{g}$ ,进行造渣熔炼 60min,熔炼完毕后,缓慢冷却,取出硅锭后破碎至粒径小于  $165 \mu\text{m}$ ,用浓度为 65 ~ 68wt% 的硝酸常温下进行搅拌或超声波条件下酸洗 24h,固液比为 1 : 4,再用去离子水反复清洗至中性,再用 20wt% HF 进行搅拌或超声波条件下进行酸洗 5h,温度为  $60^\circ\text{C}$ ,固液比为 1 : 3,然后,用去离子水清洗至中性后在真空干燥箱中烘干,具体操作为:真空度 0.1MPa,  $110^\circ\text{C}$  下保温 24h,得到去除硼杂质后的成品,检测样品中硼的含量为 0.21ppmw。

[0021] 实施例 3:在其它条件与例 1 相同的情况下,取 800g 破碎至  $74 \sim 165 \mu\text{m}$  粒径的金属硅粉,加入 40g $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +40g $\text{KClO}_3$  的氧化剂,进行反应 30min,再加入 1000g 造渣剂 ( $\text{CaO}410\text{g}$ ,  $\text{CaF}_2100\text{g}$ ,  $\text{SiO}_2410\text{g}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_380\text{g}$ ),进行造渣熔炼 60min,熔炼完毕后,缓慢冷却,最后得到去除硼杂质后的成品,,检测样品中硼的含量为 0.23ppmw。