

# To study the influence of acid leaching to metallurgical grade silicon purification

尤仁志、廖芳俊

E-mail: 321436@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

The purpose of this study is using 2202 metallurgical-grade silicon as raw material, after being crushed by crusher and separated by power magnetic separator, silicon powder by the diameter of 0.2~0.5 and 0.5~0.7 mm would be sieved for the usage of this experiment. Under the condition of ultrasonic vibration, by changing the acid types and concentration, leaching time and different particle sizes, to study the effect of removing metal impurities from silicon powder. After leached by HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF and the different ratios of combined acid, the equipment of ICP-OES is used to analyze the composition of leaching powder, which compared the variation of Fe, Al and Ca impurities. From experimental results showed that with a single type of acid (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) using, the removal rate of Al, Ca, Ti is less effective than HF, which also showed outstanding results in removing all other metallic impurities. Therefore, the HF exist the best leaching efficiency than any other types of acid. With increased the leaching time, the tendency of total impurities content decreased, the purity of silicon powder up to 99.96 wt.%. If want to lower the content of Fe, Al and Ca without using the HF acid, we can select the combined acids with the mixing ratio of 1 HNO<sub>3</sub> and 5 HCl which have the best efficiency of removing the impurities, up to the 99.9 wt.% grade(3N).

Keywords : 2202 Metallurgical Grade Silicon、Ultrasonic Vibration、Acid Leaching Process、ICP-OES Analysis、Impurity Purification Ratio

## Table of Contents

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iv	英文摘要.....	v
誌謝.....	vi	目錄.....	vii	簽名頁.....	vii
圖目錄.....	x	第一章 前言.....	1	第二章 國內外文獻回顧.....	2
2.1 全球太陽能光電產業概況.....	2	2.2 冶金級矽生產.....	3	2.3 多晶矽應用領域.....	4
2.3.1 改良西門子法.....	4	2.3.2 矽烷熱分解法.....	6	2.3.3 流化床法.....	6
2.3.4 物理冶金提純法.....	7	2.4 粉碎機處理.....	8	2.5 超音波震盪機處理.....	9
2.6 酸洗原理.....	9	2.7 相關酸洗研究之文獻回顧.....	10	第三章 實驗步驟與方法.....	29
3.1 實驗材料.....	29	3.2 實驗規劃.....	29	3.3 實驗步驟.....	30
3.4 實驗前處理.....	31	3.5 單一酸的配製.....	32	3.6 混合酸的配製.....	33
3.7 超音波震盪酸洗製程.....	34	3.8 感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)實驗前處理.....	37	3.9 感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)檢測.....	38
3.10 核子級超純水系統.....	41	3.11 排煙櫃.....	42	3.12 高溫反應烘箱.....	43
第四章 實驗結果分析與討論.....	44	4.1 大粒徑0.5-0.7 mm矽粉酸洗效果分析.....	44	4.1.1 大粒徑0.5-0.7 mm " 硫酸 " 酸洗效果分析.....	44
4.1.2 大粒徑0.5-0.7 mm " 硝酸 " 酸洗效果分析.....	47	4.1.3 大粒徑0.5-0.7 mm " 鹽酸 " 酸洗效果分析.....	49	4.1.4 大粒徑矽粉使用單一酸酸洗結果比較.....	52
4.2 小粒徑0.2-0.5 mm矽粉酸洗效果分析.....	54	4.2.1 小粒徑0.2-0.5 mm " 硫酸 " 酸洗效果分析.....	55	4.2.2 小粒徑0.2-0.5 mm " 硝酸 " 酸洗效果分析.....	57
4.2.3 小粒徑0.2-0.5mm " 鹽酸 " 酸洗效果分析.....	60	4.2.4 小粒徑矽粉使用單一酸酸洗結果比較.....	63	4.2.5 小粒徑0.2-0.5mm與大粒徑0.5-0.7mm矽粉酸洗效果比較.....	65
4.3 酸洗溫度80 之不同酸洗時間及濃度之氫氟酸分析.....	66	4.3.1 單一酸種酸洗效果的比較分析.....	68	4.4 使用固定4M濃度、不同比例混合酸之酸洗分析.....	70
4.4.1 於1份鹽酸中添加硝酸之混合酸酸洗結果分析.....	70	4.4.2 於1份硝酸中添加鹽酸之混合酸酸洗結果分析.....	72	4.4.3 最佳混合酸之酸洗結果比較.....	74
4.5 於2M氫氟酸中添加不等比例2M鹽酸之混合酸酸洗結果.....	76	4.5.1 混合酸整體表現之比較分析.....	79	4.6 矽粉酸洗回收率的檢測.....	81
4.6.1 使用單一酸對矽粉回收率的觀察.....	81	4.6.2 使用混合酸對矽粉回收率的觀察.....	83	4.6.3 回收率結果分析與討論.....	84
第五章 結論.....	85	參考文獻.....	88		

## REFERENCES

[1]王旭昇, " 太陽能光電產業二 ", 台灣工業銀行, 2007。

- [2]鐘啟東，“太陽能電池用多晶硅原料製程技術展望”，台肥季刊，第49卷，第二期，2008。
- [3]新餘日報，2008年11月1日。
- [4]LONG Gui-hua, WU Bin, HAN Song, QIU Ke-qiang，“Development status and prospect of solar grade silicon production technology”，The Chinese Journal of Nonferrous Metals，Vol.18 Special 1，2008。
- [5]龐愛鎖，“金屬硅的酸洗和氧化提純”，廈門大學學報，第48卷，第四期，2009。
- [6]張斌，陳啟元，“超聲波在濕法冶金中的應用發展”，濕法冶金，第20卷，第三期，2001。
- [7]張娥，周小菊，“微細硅微粉的混酸法純化條件研究”，西南民族大學學報，第30卷，第六期，2004。
- [8]朱慧仙，朱利文，王力，“工業微硅粉除鐵試驗研究”，化工礦物與加工，第十二期，2008。
- [9]J. Dietl，“Hydrometallurgical Purification of Metallurgicalgrade Silicon”，Solar, Cells, pp.145~154，1983。
- [10]馬曉東，張劍，吳亞萍，李廷舉，“超聲場濕法提純冶金級硅的研究”，功能材料，第39卷，第七期，2008。
- [11]伊盛，何笑明，“用冷等離子體結合濕法冶金製備太陽能級硅材料”，功能材料，第33卷，第三期，2002。
- [12]I.C Santosl, A.P Goncalvesl, C.Silva Santosl, M Almeidal, M.Joaquina Cruz，“Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching”，Hydrometallurgy，pp.237~246，1990。
- [13]鄭維中，“感應耦合電漿放光光譜儀（ICP-OES）檢測都蘭地下水之研究”，黃埔學報，第四十八期，pp.83~87，2005。
- [14]李珠，“感應耦合電漿質譜儀在材料分析的應用”，工業材料雜誌201期，pp.117~121，2003。
- [15]MA Xiaodong, ZHANG Jian, WANG Tongmin, and LI Tingju，“Hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon”，RARE METALS，Vol.28，No.3，Jun 2009。