



太阳能级多晶硅尾气回收液相二氧化硅提纯

铁生年, 李星, 马丽莉

青海大学先进材料与应用技术重点实验室, 西宁 810016

摘要 亚洲(青海)硅业引进西门子法生产多晶硅时所产生的尾气回收液相二氧化硅没有利用,而是直接被填埋,不仅浪费了能源和原材料,而且对环境造成污染。从节约能源和环保的角度考虑,必须对尾气进行回收再利用。本文对亚洲(青海)硅业引进西门子法生产太阳能级多晶硅尾气回收液相二氧化硅进行提纯实验。结果表明,影响二氧化硅纯度的主要因素是加热减量和灼烧减量;该样品除了含有一定量的水分外,还含有一定的灰分和挥发份,主要来源是除二氧化硅外四氯化硅的水解产物,还有部分硅胶,其在高温加热时失水产生二氧化硅粉,同时二氧化硅表面吸附了少量未水解的硅氯化物,在加热时挥发,本方法得到的二氧化硅含量均大于99.8%以上的粉体;从样品形貌可以看出,团聚使样品粒度增大。

关键词 液相二氧化硅;加热减量;灼烧减量;纯度;粒度

中图分类号 TB32

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)23-0104-04

Purification of Liquid Phase Silicon Dioxide from Reclaiming Tail Gas of Solar Polysilicon Production

TIE Shengnian, LI Xing, MA Lili

Key Laboratory of Advanced Materials and Applied Technology, Qinghai University, Xining 810016, China

Abstract Liquid phase silicon dioxide produced while reclaiming tail gas of solar polysilicon production by Siemens is not used in Asia Silicon industry (Qinghai), but directly put to landfill, which not only is a waste of energy and raw materials, but also pollutes the environment. Therefore, in view of energy conservation and environmental protection, the gas should be recycled. This paper studies the properties of liquid phase silicon dioxide produced while reclaiming tail gas of solar polysilicon production by Siemens in Asia Silicon Industry (Qinghai). It is shown that the major factors that influence the purity of silicon dioxide are the heating loss and the burning loss; in addition to an amount of water, the samples contain some amount of ash and volatile, coming mainly from the hydrolysis of silicon tetrachloride, as well as some silica-gel. The silica-gel will lose water and the product silicon dioxide powder when heated to a high temperature. When the silicon dioxide adsorbs a small amount of hydrolysis of silicon chloride on its surface, it will volatile when heated. With this kind of method one can get powders of 99.8% silicon dioxide. In the morphological observation, it can be seen that the particle size increases by agglomeration.

Keywords liquid phase silicon dioxide; heating loss; burning loss; purity; particle size

多晶硅是半导体工业、电子信息产业、太阳能光伏电池产业最主要且最基础的功能性材料。多晶硅太阳能电池生产需要多晶硅材料,集成电路用硅单晶材料的生产同样需要多晶硅,其重要性不言而喻^[1]。随着中国光伏产业近年来的超常规发展,生产多晶硅实际上是一个提纯过程,现有的提纯和制备技术主要有改良西门子法、硅烷热分解法、流化床法等^[2-3],

且世界上70%以上的多晶硅均采用改良西门子法,其主要机制是将金属硅转化成三氯氢硅,再用氢气进行一次性还原,这个过程中约有25%的三氯氢硅转化为多晶硅,其余大量进入尾气,形成的副产品主要有四氯化硅、三氯氢硅、二氯二氢硅和氯化氢。在制备过程中,如果回收工艺不成熟,上述有害物质极有可能外溢,存在重大的安全和污染隐患。一般国外

收稿日期:2009-08-10;修回日期:2010-10-19

基金项目:青海省高新技术项目(2008-J-16)

作者简介:铁生年,教授,研究方向为非金属材料,电子信箱:tieshengnian@163.com

利用多晶硅生产所产生的副产物生产气相白炭黑^[4-5],从根本上解决环境污染问题,实现多晶硅节能减排、清洁生产,是解决多晶硅副产物利用的途径之一,但投资成本高,回收反应条件苛刻。而国内一些生产多晶硅的公司也有采用常温常压下直接吸收尾气副产物得到液相二氧化硅,该技术投资成本低,回收产品利用价值低。二氧化硅作为一种重要的无机粉体材料,是国家高技术领域和国防工业急需的、必不可少的原材料,广泛用于橡胶、涂料、轮胎等领域。亚洲(青海)硅业引进西门子法生产多晶硅时所产生的尾气回收液相二氧化硅没有利用,而是直接被填埋,这样不仅浪费了能源和原材料,而且会对环境造成污染。因此从节约能源和环保的角度考虑,必须对尾气进行回收再利用。本研究对亚洲(青海)硅业引进西门子法生产太阳能多晶硅尾气回收的二氧化硅性能进行研究,分析其纯度、粒度及样品形貌。结果表明,影响二氧化硅纯度主要因素是加热减量和灼减量;从样品形貌可以看出,团聚使样品粒度增大;本研究提纯得到的二氧化硅粉可应用于高分子复合材料、橡胶、塑料、涂料、油漆、密封胶、陶瓷等诸多行业,提高了产品的附加值,实现多晶硅节能减排、清洁生产,为企业增加一定的经济效益。

1 材料和方法

1.1 主要原料和仪器

二氧化硅粉体(白色颗粒,亚洲(青海)硅业股份公司),激光粒度分析仪(MS2000,英国马尔文公司),扫描电子显微镜(JSM-5610LV,日本岛津公司),电热恒温干燥箱(101-2,上海娥江仪器设备有限公司),马弗炉(SSX-12-16,上海实验电炉厂)。

1.2 方法

1.2.1 测定样品加热减量

分别称取约 2g 的样品(精确至 0.1mg),放入已烘至恒重的称量瓶中,再将称量瓶放入已调好温度(105℃)的烘箱中,烘干 2h,取出称量瓶放入干燥器中冷却,待冷却完全后称重,再烘干 0.5h,于干燥器中冷却后并称重,如此反复直至样品恒重(2 次质量差值不超过 0.002g 即为恒重),计算加热减量。

1.2.2 测定干燥样品的灼烧减量

将 1.2.1 小节干燥样品放入已灼烧至恒重的瓷坩埚中,将坩埚放入马弗炉中,设置马弗炉的温度为 200℃,开始灼

烧,待温度升至 200℃后,恒温 30min,取出坩埚置于干燥器中冷却并称重;再将坩埚置于马弗炉中,设置温度为 300℃,待温度升至 300℃后,恒温 30min,取出坩埚置于干燥器中冷却并称重;如此每次增加 100℃,进行灼烧、恒温、冷却、称重直至 1000℃,记录各灼烧阶段样品的质量,并按下式计算灼烧减量

$$x_1 = \frac{m_1 + m(1 - x_0) - m_2}{m(1 - x_0)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, x_1 为干燥样品的灼烧减量,%; m 为样品质量,g; m_1 为空坩埚质量,g; m_2 为灼烧后(1000℃)试样和坩埚的质量,g; x_0 为样品的加热减量,%。

1.2.3 酸处理实验方法

分别称取在 1000℃灼烧冷却后的样品 2g(精确至 0.1mg),放入 400mL 烧杯中,加入不同浓度的盐酸(0.01, 0.05, 0.10, 0.15mol/L),并在不同温度下(25, 30, 60, 80, 100℃)做加热处理,最后用双蒸水洗涤、过滤、干燥后,在 1000℃马弗炉中灼烧 0.5h,自然冷却后称重。

2 结果与讨论

2.1 提纯实验分析

2.1.1 加热减量分析

按第 1.2.1 节实验方法测定样品的加热减量,结果见表 1。

表 1 样品的加热减量

Table 1 Heating loss of the samples

序号	烘干前样品质量/g	烘干后样品质量/g	加热减量/%
1	2.0753	0.5092	75.46
2	2.0001	0.4908	75.46
3	2.0736	0.5086	75.47
4	1.9356	0.4751	75.45

由表 1 可见,样品在 105℃烘干 2.5h 后,加热减量趋于稳定,主要挥发物为水分,此条件下水分全部挥发。

2.1.2 灼烧减量分析

按第 1.2.2 节实验方法测定数据并计算样品的灼烧减量,结果见表 2,并绘制曲线,观察其质量变化,见图 1。

表 2 干燥样品的灼烧减量

Table 2 Burning loss of the dry samples

序号	烘干后样品质量/g	不同灼烧温度下样品质量/g									灼烧减量/%
		200℃	300℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃	900℃	1000℃	
1	0.5092	0.4723	0.4720	0.4719	0.4704	0.4703	0.4702	0.4702	0.4701	0.4700	7.6980
2	0.4908	0.4638	0.4606	0.4605	0.4587	0.4567	0.4555	0.4543	0.4533	0.4530	7.7020
3	0.5086	0.4782	0.4778	0.4765	0.4755	0.4739	0.4727	0.4711	0.4702	0.4695	7.6880
4	0.4751	0.4541	0.4539	0.4522	0.4491	0.4467	0.4442	0.4421	0.4397	0.4385	7.7040

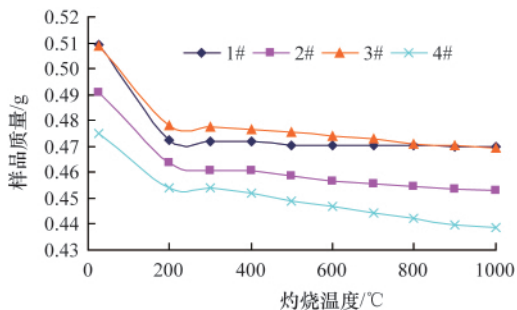


图 1 干燥样品灼烧后质量变化曲线

Fig. 1 Weight curve of the dry samples after burning

由图 1 可知,该样品除了有一定量的水分外,还有一定的灰分和挥发份,其主要来源是四氯化硅的水解首先产生原硅酸(H_4SiO_4),原硅酸不稳定,失水变成硅酸(H_3SiO_3),硅酸在空气中缓慢变成硅胶($mSiO_2 \cdot nH_2O$),硅胶在高温加热时会失

水产生二氧化硅粉体。其主要反应式为: $SiCl_4+4H_2O=H_4SiO_4+4HCl$, $H_4SiO_4=H_3SiO_3+H_2$, $H_3SiO_3 \rightarrow mSiO_2 \cdot nH_2O$, $mSiO_2 \cdot nH_2O = mSiO_2+nH_2O$ 。同时由于二氧化硅粉体表面吸附了少量的氯化物杂质,在加热时挥发。

2.1.3 酸处理实验分析

按 1.2.3 小节酸处理实验方法,对灼烧后二氧化硅粉体在不同浓度的盐酸、不同温度下处理,其质量变化见表 3,并绘制曲线,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,灼烧二氧化硅粉体经不同浓度的盐酸、在不同温度下处理后质量有微量变化,且在较高温度下,质量变化较大,说明该粉体物质中存在少量溶于酸的杂质。同时对提纯的二氧化硅用国家标准 GB/T 6901—2008^[6]进行分析,得到结果是二氧化硅含量均在 99.8%以上。经分析其杂质来源主要是水和提纯试剂,因此为获得高纯度的二氧化硅,应严格控制水的纯度和提纯试剂的纯度。

表 3 灼烧二氧化硅粉体在不同温度下酸处理质量变化

Table 3 Acid treatment of burning silicon dioxide powder at different temperature

序号	盐酸浓度 $/(mol \cdot L^{-1})$	灼烧后二氧化硅 质量/g	不同温度下样品质量/g				
			25℃	30℃	60℃	80℃	100℃
1	0.01	2.000	1.9998	1.9975	1.9743	1.9231	1.8907
2	0.05	2.000	1.9995	1.9963	1.9725	1.9112	1.8843
3	0.10	2.000	1.9991	1.9947	1.9711	1.9101	1.8675
4	0.15	2.000	1.9987	1.9932	1.9623	1.9071	1.8501

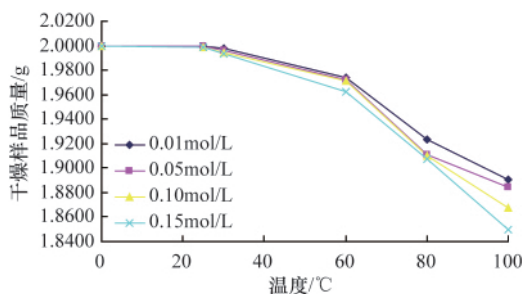


图 2 灼烧二氧化硅粉体酸处理试验曲线

Fig. 2 Acid treatment curve of burning silicon dioxide powder

2.2 粒度分析

用激光粒度分析仪测定样品的粒度及粒径分布, $d(0.1)$: $5.6\mu m$, $d(0.5)$: $30.1\mu m$, $d(0.9)$: $66.4\mu m$ 。样品的颗粒大小为微米级,中位径为 $30.074\mu m$,粒径分布范围较宽,这可能是由于样品中含有大量水分,使样品出现团聚现象,增大了样品的粒度,因此为了得到超细二氧化硅粉体,还需对样品进行进一步的粉碎和分级试验研究。

2.3 形貌分析

在扫描电镜下观察干燥试样和灼烧试样的形貌,见图 3~

图 4,可以看出,二氧化硅试样均呈块状、片状等不规则形状,且有明显的团聚现象,颗粒大小为微米级,为了得到分散性较好的二氧化硅粉体,还应对其进行适当的表面处理。

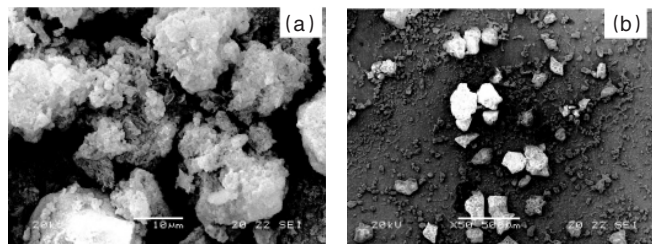


图 3 二氧化硅粉体 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of silicon dioxide samples

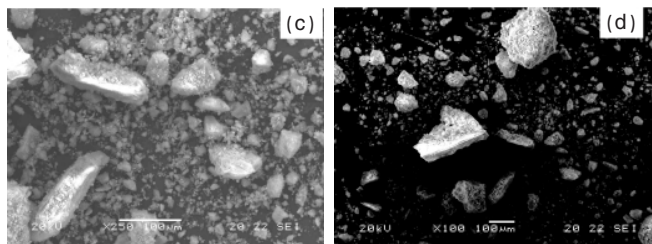


图 4 灼烧二氧化硅粉体 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrograph of burning silicon dioxide samples

3 结论

1) 影响二氧化硅纯度的原因是其具有加热减量和灼烧减量,该样品中除了有一定量的水分外,还有一定的灰分和挥发份,其来源是四氯化硅的水解产物还有部分硅胶,硅胶在高温加热时失水产生二氧化硅粉体,同时二氧化硅表面吸附了少量未水解的硅氯化物,在加热时挥发。

2) 进一步提高二氧化硅纯度,需对样品进行酸碱洗、水洗等以除去其中的金属离子和氯离子。本方法得到的二氧化硅粉体,其含量均大于 99.8%,可广泛应用于高分子复合材料、橡胶、塑料、涂料、油漆、密封胶、陶瓷等诸多行业。

3) 样品颗粒大小为微米级,是由于二氧化硅产生时出现团聚现象,增大了样品的粒度,为了制得超细二氧化硅粉体,还需对样品进一步的粉碎和分级及表面改性研究。

参考文献 (References)

- [1] 杨国鑫, 郑永孝. 多晶硅产业现状与发展趋势分析[J]. 煤, 2009, 16(3): 44-45.

- Yang Guoxin, Zheng Yongxiao. *Coal*, 2009, 16(3): 44-45.
- [2] 铁生年, 李星, 李昀珺. 太阳能多晶硅的发展现状 [J]. 青海大学学报: 自然科学版, 2009, 27(1): 34-35.
- Tie Shengnian, Li Xing, Li Yunjun. *Journal of Qinghai University: Natural Science Edition*, 2009, 27(1): 34-35.
- [3] 卢芳仪, 卢爱军. 高纯二氧化硅的研制[J]. 上海化工, 2000(16): 18-19.
- Lu Fangyi, Lu Aijun. *Shanghai Chemical Industry*, 2000(16): 18-19.
- [4] 邓忠生, 魏建东, 吴爱梅. 疏水型 SiO₂ 气凝胶[J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 381-384.
- Deng Zhongsheng, Wei Jiandong, Wu Aimei. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(2): 381-384.
- [5] 梁骏吾. 兴建年产一千吨电子级多晶硅工厂的思考[J]. 中国工程科学, 2000, 2(6): 33.
- Liang Junwu. *Engineering Science*, 2000, 2(6): 33.
- [6] 全国耐火材料标准化技术委员会. GB/T 6901—2008 硅质耐火材料化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- National Technical Committee on Refractory Materials of Standardization Administration of China. GB/T 6901-2008 chemical analysis of silica refractories[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.

(责任编辑 岳臣)

欢迎各全国学会、协会、研究会, 各省、自治区、直辖市科协学会部, 各计划单列市、副省级城市科协学会部积极参与中国科协学术文献收藏工作

为充分发挥文献在学术研究和信息交流中的作用,对学术资源进行整合和利用,促进科学研究事业的振兴和发展,为广大科技工作者提供更好的服务,使其能及时了解各专业领域和新兴学科的最新发展动态和研究成果,中国科协特建立学术文献收藏机制,委托北京理工大学图书馆收集、整理、收藏中国科协系统召开的各类学术会议文献,科技导报社组织辑录相应的学术文献题录,并刊载于其编辑、出版的《中国学术期刊文摘》上。

**请各学术活动组织单位
将会议论文集(纸质版和电子版)
直接邮寄或送到
北京理工大学图书馆**

通信地址: 北京海淀区中关村南大街5号北京理工大学图书馆参考咨询部
邮政编码: 100081
电话: 010-68914779 (北京理工大学图书馆)
电子信箱: lvrh@bit.edu.cn