

# 冶金法制备太阳能级多晶硅的原理 与生产工艺研究进展

念保义, 陈兴顺, 何绍福

(三明学院资源开发与规划研究所, 福建 三明 365004)

**摘要:**随着硅集成电路和器件以及太阳能电池产业的快速发展,导致了高纯多晶硅的严重脱销和价格暴涨,制约了光伏发电产业的发展。由于硅材料的成本约占太阳能电池总成本的50%左右,所以低成本提纯冶金级多晶硅至太阳能级硅工艺技术越来越受到广泛重视,成为研究开发热点。分析了全球光伏产业的发展现状和趋势,重点阐述了冶金法制备太阳能级多晶硅的原理,分析比较了几种典型低成本生产太阳能级多晶硅的技术工艺,并指出未来冶金法的发展趋势。

**关键词:**冶金法; 太阳能级多晶硅; 研究进展

**中图分类号:**TF111 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)03-0008-06

单晶硅(Si)是信息技术、电子技术和光伏技术的最重要的基础材料,是影响国家未来在高科技和能源领域的全局性利益和地位的战略资源。面对当前世界性传统能源的枯竭,石油价格持续攀升的形势,太阳能作为可再生的洁净能源的独特优势受到了世界各国的高度重视。近十年,半导体级和太阳能级硅的需求分别以每年5%和20%速度急剧递增<sup>[1]</sup>。图1为未来全球太阳能级硅的需求状况,从中可以看出世界对太阳能级硅的需求旺盛,由于Si材料的成本约占太阳能电池总成本的50%,所以,价格昂贵的Si材料成为制约光伏产业发展的重要因素<sup>[2]</sup>。在相同光致效率(conversion efficiency of light-induced)下,降低Si材料的成本是降低硅太阳能电池成本的关键措施。因此,为了满足光伏产业对多晶硅原材料的强大需求,大力开发针对太阳能用高纯多晶硅的低成本生产技术,已成为国际光伏产业竞争的焦点<sup>[3,4]</sup>。

高纯多晶硅的生产方法主要有化学法和冶金法两类。化学法主要采用日本的改良西门子法,该法通过控制SiHCl<sub>3</sub>纯度,不仅可生产太阳能级多晶硅(6~8N)而且还可生产半导体级多晶硅(9~11N),是目前化学法生产多晶硅最为成熟的工艺,其产品

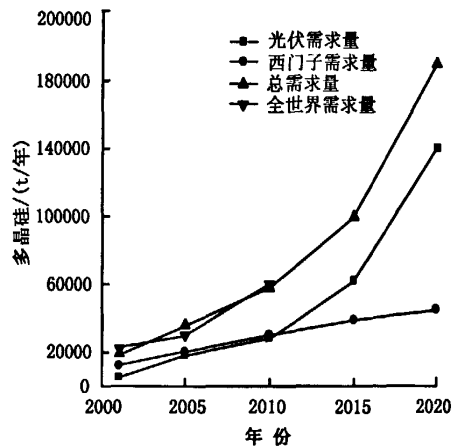


图1 未来全球太阳能级硅的需求状况

主要应用于高精密的电子芯片。但是,由于副产物SiCl<sub>4</sub>对环境产生严重的污染,能耗高,其中电力成本占总成本的70%,光致转化效率低于20%,工艺流程长而且投资巨大约10亿人民币<sup>[5]</sup>。冶金法也称物理法,从1996年起,在日本新能源和产业技术开发组织的支持下,日本川崎制铁公司(Kawasaki Steel)开发出了由冶金级硅生产太阳能级多晶硅的方法。该方法采用了电子束和等离子冶金技术并结

收稿日期:2010-11-10; 改回日期:2011-02-15

基金项目:福建省教育厅科技项目(JA09234);福建省高校服务海西重点项目(HX200806)资助

作者简介:念保义(1963-),男,教授,主要从事有机合成研究。

合了定向凝固方法,是世界上最早宣布成功生产出太阳能级多晶硅的冶金法(metallurgical method)<sup>[6]</sup>。冶金法的主要工艺是选择纯度较好的工业硅进行水平区熔单向凝固成硅锭,除去硅锭中金属杂质聚集的部分和外表部分后,进行粗粉碎与清洗,在等离子体融解炉中除去硼杂质,再进行第二次水平区熔单向凝固成硅锭,之后除去第二次区熔硅锭中金属杂质聚集的部分和外表部分,经粗粉碎与清洗后,在电子束融解炉中除去磷和碳杂质,直接生成出太阳能级多晶硅。冶金法具有节能环保、工序短、成本低,特别是投资少,可灵活根据资金状况,控制投资规模,但是冶金法提炼的多晶硅纯度低,通常只有4~6N,该纯度的多晶硅只能作为太阳能电池上应用,而无法应用于高端的电子芯片。通过多次凝固结晶提纯,再辅助等离子体、超声波和激光诱导等方法,虽然纯度有所提高,但能耗大,纯度提高有限,特别是无法根除多晶硅中硼、磷元素。本文系统地介绍冶金法太阳能级多晶硅的生产技术现状及有代表性的工艺、技术的研究动态,分析各种生产工艺的特点,为太阳能硅材料工艺研究提供参考。

## 1 冶金法提纯太阳能级多晶硅的原理

硅光伏电池衬底的杂质含量对电池性能起决定性作用。合格衬底中,除C、O、H三种杂质外,B、P、Fe、Ca、Ti、Al、C、Na等杂质浓度应低于 $1.0 \times 10^{-6}$ ,其他杂质浓度应低于 $1.0 \times 10^{-9}$ ,这种纯度多晶硅称为太阳能级硅(SOG-Si)。

工业金属硅的纯度约为95%~99%,又称为粗硅、冶金硅或工业硅,这种金属硅材料对太阳能光伏电池而言,含有过多的杂质,主要为非金属杂质C、B、P和金属杂质Fe、Al等。冶金法通过以下技术原理,将冶金硅提纯至太阳能级硅。

### 1.1 定向凝固原理

工业硅中含有多种金属杂质和非金属杂质,除B、P、As、O等几种杂质外,其他杂质在硅熔体结晶过程中的平衡分凝系数远小于1,利用这个特性,采用定向凝固使杂质原子不断从固-液界面偏析到硅熔体中,待硅熔体全部结晶完毕,采用机械切除杂质浓度高的部分,获得提纯多晶硅<sup>[7]</sup>。定向凝固工艺是一种去除杂质非常有效的方法,整个过程中没有任何化学反应,在理想的定向凝固条件下,除了P、B、O和C以外,大部分的杂质通过两次的定向凝固

精炼以后都能够满足太阳能级硅的要求。但是定向凝固工艺能耗高,成本比较高,通过减少定向凝固的次数,可大幅度的降低太阳能级硅的生产成本。根据晶体生长理论和杂质分凝原理,动态调整结晶速度、控制结晶过程中固-液界面的形状,是应用定向凝固原理提纯冶金硅、取得较高成品率的关键因素。

### 1.2 饱和蒸汽压原理

真空条件下除杂的效果主要取决于杂质的蒸汽压,炉内的真空度和熔炼的温度,是挥发去除杂质的主要途径,比基体饱和蒸汽压大的杂质元素容易除掉,但也有不利的一面,即基体由于挥发损失很大。利用硅中P、Al、Na、Mg、S、Cl等杂质具有远大于硅元素的饱和蒸汽压,在高温真空环境中更易以气体形态从硅熔体表面挥发出去的特性,应用高真空设备,抽出硅熔体中挥发的杂质气体达到去除杂质的目的。尤其是硅熔体中分凝系数较大,对硅材料性能影响很大的P杂质<sup>[8]</sup>。对于那些蒸汽压接近于或者高于硅的蒸汽压的杂质元素,利用真空条件下的蒸发技术去除是非常有效的。确定合适的蒸发温度、高温实现方式和成本是应用真空高温蒸发去杂必须考虑的重要方面。

### 1.3 酸洗原理

由于硅对所有的酸(除了HF酸以外)都具有较高的抗腐蚀性,所以利用酸洗来去除偏析在晶界处的杂质相是一种非常有效的方法。最近Sakata T等<sup>[9]</sup>对酸洗提纯硅进行了系统的基础研究,从本质上说,酸洗主要是利用了硅具有较小的分凝系数的特性,借助于富含杂质相的溶解,剩余的硅晶体得到了提纯。酸洗提纯结果与硅粉颗粒大小、酸的种类、酸的浓度、酸洗时间、酸洗温度以及搅拌条件等有密切关系。但是,酸洗采用主要是强酸(如Chu等<sup>[10]</sup>研究盐酸、王水、硫酸和硝酸的混合液的提纯金属硅工艺,甚至采用氢氟酸),这不仅造成环境污染,而且腐蚀硅表面的氧化层,反应生成水和气态的四氟化硅,这使得除杂的同时,损失了硅材料。同样,仅仅依靠酸洗并不能制备出高纯度的硅,还必须借助于其他的辅助提纯工艺才能生产出高纯硅。

### 1.4 造渣原理

造渣去杂利用硅熔体中某些不易挥发性杂质与加入硅熔体中的造渣剂发生化学反应,形成渣相上浮到硅熔体表面或下沉到硅熔体底部,凝固后与提纯硅结晶体分开,达到去杂效果。Morita K等<sup>[11]</sup>利

用生成易于被酸洗掉的富含杂质的相来去除一些比较难处理的金属元素,得到了比较好的效果。石湘波等<sup>[12]</sup>采用磷铝共吸杂的造渣原理,兼顾了磷吸杂要比铝吸杂快,而铝吸杂的吸杂稳定性又高于磷吸杂的两者优点,获得较满意结果。但是,选择合适的造渣剂,既可以和硅熔体中的杂质有效反应形成渣相,又不带入新杂质,并容易在硅熔体定向凝固完成后进行切除,还需要进行大量实验和研发。

### 1.5 吹气原理

以氩气作为载气,一定种类、数量的反应气体和反应物质粉末以一定流速和压力通入提纯炉,反应气体、反应物质,将粉末与坩埚中的硅熔体表面的杂质发生化学作用,生成挥发性气体或渣相,而真空系统不断抽走杂质气体而达到纯化目的。Kichiya Suzuki 等<sup>[13]</sup>对于氩气作为载体,氧气、水蒸气单独为反应气体或者二者混合气体作为反应气体的研究表明,反应气体中含有氧气和二氧化碳气体时,硅熔体的表面形成了一层 SiO<sub>2</sub> 薄膜,阻止了熔体内部的杂质元素与反应气体之间的相互作用,当反应气体中含有水蒸气的情况下,杂质去除的情况得到了明显的改善。因为水蒸气能够阻止 SiO<sub>2</sub> 薄膜的形成,使反应气体和熔体硅中的杂质元素进行充分的反应。在吹气过程中,通入的气体不断搅动硅熔体,不仅加速杂质扩散,而且可以使硅熔体表面不断更新,提高化学反应速率。整个吹气过程中应严格控制反应气体成分、吹气速度,保持炉内的真空度和热场温度分布等,使去杂效果达到最佳。

### 1.6 氧化原理

首先,大部分杂质都在硅颗粒的表面,通过氧化作用可以使表面的杂质及其氧化物存在于 SiO<sub>2</sub> 中,再通过氢氟酸腐蚀去除 SiO<sub>2</sub>,杂质将被溶解到溶液中去。其次,由于杂质在 Si 和 SiO<sub>2</sub> 中的固溶度不同,因此引起了杂质在 Si - SiO<sub>2</sub> 界面的重新分布,这种现象称为“分凝效应”(segregation coefficient)<sup>[14]</sup>。这种分凝效应的程度受 SiO<sub>2</sub> 的氧化速率、杂质的分凝系数、杂质在 Si 和 SiO<sub>2</sub> 中的扩散系数以及氧化温度和时间等因素的影响。

## 2 冶金法工艺进展

### 2.1 Elkem 工艺

Elkem 工艺是由挪威 Elkem 公司研发的,该方法是火、湿法联合工艺的代表。Elkem 是全球冶金

级硅的主要生产商和供应商,因此其开发的硅精炼工艺特别强调与冶金级硅生产过程的接轨:电炉炼出的冶金级硅直接进行火法精炼,即造渣精炼加上定向凝固,然后将多晶硅锭破碎后进行湿法酸浸除杂。Elkem 已于 2005 年完成中试工作,该工艺流程简单,生产成本较低,能耗仅为西门子法的 20% ~ 25%,但是产品必须与电子级 Si 掺杂才能用于制备太阳能电池<sup>[15]</sup>。

### 2.2 ARTIST 工艺

欧洲在 ARTIST 项目中研究开发了该工艺<sup>[16]</sup>。利用电磁感应等离子技术提纯的工艺中,金属硅的提纯分为两步,第一步是通过化学清洗、定向凝固、甚至吹气反应,来实现金属硅被提纯成较纯的金属硅;第二步利用等离子体电磁感应加热,以含氧的气体作为反应气体,通过和杂质的作用达到去除杂质的目的。这个工艺<sup>[17,18]</sup>包含几个主要的步骤:升级的金属硅原料首先被等离子体加热成熔体状态,并被放入坩锅;然后利用电磁感应,使坩锅中的硅熔体保持熔体状态;此时利用含有氧气和氢气的混合气体,和熔体硅中的杂质进行化学反应,生成挥发性气体或炉渣,达到去除杂质、提纯金属硅的目的。经过这样的工艺,B 的浓度可以低于  $2 \times 10^{-6}$ ,P 的浓度低于  $20 \times 10^{-6}$ ,其他金属杂质的浓度低于  $10 \times 10^{-6}$ 。

### 2.3 Carbothermic meth 工艺

西门子公司先进的碳热还原工艺:将高纯石英砂制团后用压块的炭黑在电弧炉中进行还原。炭黑是用热 HCl 浸出过,使其纯度和氧化硅相当,因而其杂质含量得到了大幅度的降低。目前存在的主要问题还是碳的纯度得不到保障,炭黑的来源比较困难。碳热还原方法如果能采用较高纯度的木炭、焦煤和 SiO<sub>2</sub> 作为原材料,非常有发展前景。碳热还原方法的重点研究方向包括:优化碳热过程、多晶硅提纯技术和中间复合物 SiO<sub>2</sub> 的研究。荷兰能源研究中心(ERCN)正在开发硅石碳热还原工艺<sup>[19]</sup>,使用高纯炭黑和高纯天然石英粉末作原材料,使原材料的 B、P 杂质含量降到  $1 \times 10^{-6}$  级以下,只是目前还处于实验室阶段。

### 2.4 HEM™ 工艺

美国国家可再生能源实验室研究开发了改进热交换炉法(Heat Exchanger Method - HEM™)法。其基本工艺流程:在真空环境下,在改进多晶硅铸锭炉

中将冶金硅加热熔融态后,先后向硅熔体吹入造渣剂、湿 Ar 气体,利用造渣、气体反应等步骤,对硅熔体进行精炼后进行定向凝固。试验结果表明,除 B 和 P 两种杂质略高于太阳能级硅要求外,其他杂质浓度都  $< 0.1 \times 10^{-6}$ 。HEM<sup>TM</sup>法可以有效降低 B 杂质浓度,通过增加精炼时间,可以 B 杂质浓度降低到  $0.3 \times 10^{-6}$ ,但 P 杂质浓度只降低到约  $10 \times 10^{-6}$ 。HEM<sup>TM</sup>法具有生产成本低、设备简单等特点,是目前最有工业化前景的提纯冶金硅至太阳能级硅的工艺技术之一。降低 P 杂质浓度,一方面可以选择合适的造渣剂;另一方面可以选用具有低 B、P 杂质浓度的冶金硅作为提纯的初始原料。与改良西门子法比较,精炼法提纯冶金硅至太阳能级硅工艺是一种低成本提纯方法。在低成本提纯冶金硅至太阳能级硅工艺中,还有直接采用高纯石英生产太阳能级硅的碳热还原高纯石英石法,降低提纯精度、简化西门子工艺步骤法以及用高纯 Zn、Al 等活泼金属还原四氯化硅法等工艺技术。美国道康宁公司(Dow Corning)2006 年投产了 1000t 利用冶金级硅制备太阳能级多晶硅的生产线,其投资成本低于传统工艺(改良西门子法)的  $2/3$ <sup>[20]</sup>。2006 年制备出了具有商业价值的 PV1101 太阳能级多晶硅材料。PV1101 太阳能级多晶硅材料是世界上第一个采用大规模制备技术生产出的多晶硅材料,是太阳能技术发展的一项重要里程碑。

### 2.5 Kawasaki Steel 工艺

日本 Kawasaki Steel 公司在 NEDO 的资助下开发了由以下两个阶段组成的提纯冶金硅至太阳能级硅工艺技术。

第一阶段,在真空环境下,首先将冶金硅料连续注入带有电子束发生装置的熔化炉内的坩埚中,同时,电子束发射装置发射的高密度电子束使硅熔化,在电子束和硅熔体液流过程共同作用下,P 等杂质快速从硅熔体表面蒸发,被真空系统排出炉外,持续进行一段时间处理后,将硅熔体倒入结晶器中,进行第一次定向凝固,去除金属杂质。对凝固后的硅锭进行机械破碎,使之达到一定粒度,进行酸洗。第二阶段,酸洗后的硅料在高频感应加热器和等离子枪的共同加热下熔化并维持熔融温度,离子枪发射 Ar 和等离子体,利用吹气除杂原理将硅熔体表面 B 等杂质不断被氧化成 BO 气体挥发出去,将处理后的硅熔体倒入结晶器中,进行第二次定向凝固,进一

步去除金属杂质并形成结晶。

试验结果表明,电子束蒸发和等离子氧化能够降低 B、P 杂质浓度到  $0.1 \times 10^{-6}$  水平,解决了提纯冶金硅至太阳能级硅的技术难点。两次定向凝固使金属杂质浓度大大降低,基本达到太阳能级硅的要求<sup>[21]</sup>。但电子束、等离子枪装置大大增加了生产成本和设备复杂性,而两次定向凝固工艺使生产效率受到不利影响。

## 3 存在问题和发展趋势

### 3.1 存在问题

当前硅太阳能电池的大规模生产和广泛应用,使得硅材料供需缺口日益明显,以往电子级多晶硅的生产技术如西门子法和硅烷热分解法改进工艺在一定程度上不能满足降低能耗和成本的要求,研发新的工艺和方法迫在眉睫。冶金法提纯工业硅制备太阳能级硅等低成本新工艺近年有新的突破,其光电转换效率达 18%,而且结合湿法精炼等常温预处理技术,将优化繁琐的生产流程,有利于降低生产成本,有可能成为今后发展的方向。虽然冶金法工艺已经得到了广泛的研究,但是大部分工艺仍然不成熟。目前冶金法多晶硅还面临以下难题:(1)产品质量不稳定;(2)成本高;(3)化学法的威胁。冶金法生产的太阳能级硅材料应用在太阳能电池中存在如下缺陷;第一,材料的稳定性较差,在第一批材料中甚至在一个硅锭中,材料的分布品质都不是很稳定,特别是磷和硼的分布不均匀,在硅晶体的制作过程中,难以控制产品的一致性,各种电性能的差异比较大,影响批量生产。第二,冶金法生产的太阳能级高纯硅制成的电池片在经过阳光的暴晒之后,衰减较为严重,最高可达 30%,这就严重影响了太阳能电池的使用寿命。

### 3.2 发展趋势

面对越来越紧张的能源短缺和枯竭问题以及太阳能电池材料研究领域的国际竞争,而目前多晶硅材料的生产技术长期以来被美、日、德等 3 个国家 7 家公司技术封锁,市场处于垄断的状况。要解决我国太阳能电池及其材料主要依赖进口的局面,必须研发出稳定、优良以及规模化的冶金级硅精炼制备太阳能级硅的工艺,形成精炼过程的基础理论,从而加快我国太阳能级硅产业化进程。未来冶金法发展趋势主要在如下几个方面。

(1) 借鉴转炉炼钢的原理, 形成冶金级硅吹气氧化精炼和等离子体精炼技术, 考察精炼温度、氧化性气体成分及组成对硅中 Al、Ca、B、P 等杂质元素去除效率的影响;

(2) 研究熔渣与吹气或等离子体氧化精炼结合使用的效果, 考察熔渣与气相组成对杂质去除的影响, 并开发出相应的精炼装置;

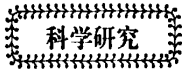
(3) 冶金级硅氧化精炼与定向凝固串联使用, 形成从冶金级硅到太阳能级硅规模化和连续化生产作业, 产品质量完全达到太阳能级硅国际标准;

(4) 当前必须要解决的问题是设备的制备、工艺的稳定的问题并且加强对物理法生产的太阳能级高纯硅制成的电池片的衰减性能的基础研究。

21 世纪是能源危机的世纪, 也是开创绿色能源革命的开端。我国作为能源生产和消耗大国, 应当大力支持冶金法多晶硅生产, 积极面对太阳能光伏发电产业的跨越式发展的挑战。未来冶金法多晶硅的生产工艺应当从提高生产规模, 进一步降低能耗, 提高产品品质和生产效益, 拓展应用领域等方面着手。采用多种提纯工艺相结合的方法, 成本低、安全且污染小, 能耗低的冶金法太阳能多晶硅制备新工艺的研发, 必将是我国多晶硅生产技术突破的根本途径。

### 参考文献:

- [1] A. Muller, M. Ghosh, R. Sonnenschein, P. Woditsch. Silicon for photovoltaic applications [J]. *Materials science and engineering*, 2006, 134: 257 - 262.
- [2] Jens Hanson. The Establishment of the solar cell industry in Norway - Systemic interaction and path dependency [R]. *Innovation and policy (University of Oslo)*, 2006.
- [3] 丘克强, 龙桂花, 陈少纯. 对发展我国太阳能级多晶硅低成本制备技术的战略思考与选择 [J]. *新材料产业*, 2008, (6): 20 - 28.
- [4] 伍继君, 戴永年, 马文会, 等. 冶金级硅氧化精炼提纯制备太阳能级硅研究进展 [J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(1): 18 - 23.
- [5] 冯瑞华, 马廷灿, 姜山, 等. 太阳能级多晶硅制备技术与工艺 [J]. *新材料产业*, 2007, (5): 59 - 62.
- [6] Gribov B G, Zinovev K V. Preparation of high - purity silicon for solar cells [J]. *Inorganic materials*, 2003, 39(7): 653 - 662.
- [7] Peter K, Kopecek R, Pemau T, et al. Analysis of multicrystalline solar cells from solar grade silicon feedstock [C]. The thirty - first IEEE photo voltaic specialist conference, 2005, 927 - 930.
- [8] 吴亚萍, 张剑, 高学鹏, 等. 多晶硅的真空感应熔炼及定向凝固研究 [J]. *特种铸造及有色金属*, 2006, (12): 792 - 794.
- [9] Yuge N, Hanazawa K, Nishikawa K, et al. Removal of phosphorus, aluminum and calcium by evaporation in molten silicon [J]. *Japan inst. metals*, 1997, 61: 1086.
- [10] 龙桂花, 吴彬, 韩松, 等. 太阳能级多晶硅生产技术的发展现状及展望 [J]. *中国有色金属学报*, 2008, (1): 386 - 392.
- [11] Morita K, Miki T. Thermodynamics of solar - grade silicon refining [C]. *Rome: International meeting on thermodynamics of alloys*, 2002, 5(6): 749 - 752.
- [12] Geerligs L J, Wyers G. P, Jensen R, et al. Solar - grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology.
- [13] Sakata T, Miki T, Morita K. Removal of iron and titanium in poly - crystalline silicon by acid leaching [J]. *Jpn. inst. metals*, 2002, 66: 459 - 465.
- [14] Stubergh J R. Process for preparing silicon and optionally aluminum and silumin (aluminum - silicon alloy) [P]. US: 20040108218, 2004.
- [15] Zhang J, Li T, Ma X, et al. Optimization of the acid leaching process by using an ultrasonic field for metallurgical grade silicon [J]. *Journal of semiconductors*, 2008, 30(5): 276 - 282.
- [16] Peter K, Enebak E, Friestad K, et al. Investigation of multicrystalline silicon solar cells from solar grade silicon feedstock [C]. *Spain: The 20th EUPVSEC*, 2005.
- [17] Einhaus R, Sarti D, Hassler C, et al. Purification of low quality silicon feedstock [J]. *AK: The 28th IEEE photovoltaic specialists conference*. 2000, 15 - 22.
- [18] Baba H, Hanazawa H, Yuge N. Development of NEDO melt - purification process for solar grade silicon by pilot plant [C]. *UK: Glasgow*, 2000, 1675 - 1678.
- [19] Yuge N, Hanazawa K, Kato Y. Removal of metal impurities in the molten silicon by direct solidification with electron beam heating [J]. *Materials transactions*, 2004, 45: 850 - 857.
- [20] 罗大伟, 张国梁, 张剑, 等. 冶金法制备太阳能级硅的原理及研究进展 [J]. *铸造技术*, 2008, 29(12): 246 - 250.
- [21] AFB Braga, S P Moreira, P R Zampieri, et al. New processes for the production of solar - grade polycrystalline silicon: A review [J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2008, 92(4): 418 - 424.



## 安徽某钼矿浮选工艺研究

杜淑华<sup>1,2</sup>, 骆振福<sup>1</sup>, 胡劲松<sup>2</sup>, 夏亮<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116; 2. 安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

**摘要:**根据安徽某钼矿的矿石性质,进行了选矿试验研究。针对该辉钼矿嵌布不均匀、解离比较困难的特点,试验采用了粗选磨矿细度-0.074mm75%,水玻璃分散抑制矿泥脉石,钼硫混合浮选的工艺流程。粗精矿分别经过一段再磨和两段再磨后五次精选对比,结果表明,粗精矿采用一段再磨精选后便可获得合格钼精矿。在优化多种工艺条件的基础上进行了闭路试验,采用一粗二扫,粗精矿再磨,六次精选工艺便可获得钼品位50.30%、回收率81.18%的钼精矿。

**关键词:**辉钼矿; 浮选; 再磨; 钼硫分离

**中图分类号:**TD952 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)03-0013-05

安徽某钼矿含MoO<sub>3</sub> 14%,该钼矿区按矿石的结构、构造划分为细脉浸染状辉钼矿石和分散浸染状辉钼矿石。该矿石物质组成研究结果表明,金属矿物主要为辉钼矿、黄铁矿、磁铁矿、黄铜矿、钛铁矿等,脉石矿物组成为长石、石英及云母等。长石和云母矿物在风化作用下,生成绢云母、水云母、高岭石、

绿泥石等次生矿物,在磨矿过程中容易产生泥化,影响选别效果,属于难选矿石。

### 1 矿石性质

#### 1.1 多元素化学分析及钼物相分析

为了了解该矿的性质,首先对矿石进行了多元

## Research Advance on the Principle and Processing Technology for Preparing Solar Grade Silicon by Metallurgic Method

NIAN Bao-yi, CHEN Xing-shun, HE Shao-fu

(Institute of Resources Development and Planning, Sanming University, Sanming, Fujian, China)

**Abstract:** The rapid development of the silicon integrated circuits, devices and solar battery industry results in the high-purity polycrystalline silicon being out of stock seriously and its price rising suddenly, which restricts photovoltaic power generation industry's development. Because the silicon material cost approximately accounts for 50% of the solar cell total cost, the technology of purifying metallurgical grade silicon to solar grade silicon with low cost receives more and more attention, becoming the research and development focus. The developing status and trend of the global photovoltaic industry were analyzed and the principle for preparing solar grade silicon by metallurgic method was emphasized in this paper. Also, some kinds of typical processing technologies for producing solar grade silicon with low cost were analyzed and compared. At the same time, it also pointed out the developing trend of metallurgic method.

**Key words:** Metallurgic method; Solar grade silicon; Research advance

收稿日期:2011-02-17

基金项目:国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金项目(50921002)

作者简介:杜淑华(1979-),女,博士研究生,工程师,主要从事复杂难选矿、资源综合利用研究。