



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113292075 A

(43) 申请公布日 2021.08.24

(21) 申请号 202110422249.1

C01G 21/16 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.20

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路932号

(72) 发明人 王亲猛 张倍恺 郭学益 姜保成

李中臣 王松松 田苗 田庆华

(74) 专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务

所(普通合伙) 43213

代理人 钱朝辉

(51) Int. Cl.

C01B 33/021 (2006.01)

C01B 33/033 (2006.01)

C01B 33/037 (2006.01)

C01B 7/03 (2006.01)

C01G 3/05 (2006.01)

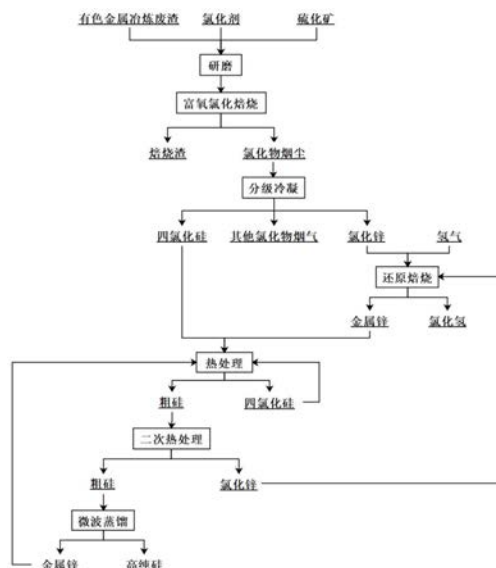
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,包括以下步骤:(1)将含有锌与硅的有色金属冶炼废渣进行氯化焙烧,分区收集氯化焙烧过程中产生的氯化物烟气得到氯化锌烟尘和液态四氯化硅;(2)还原焙烧处理步骤(1)中得到的氯化锌烟尘,得到金属锌;(3)将步骤(1)中得到的液态四氯化硅与步骤(2)中得到的金属锌混合,再进行热处理,得到粗硅;(4)将步骤(3)中得到的粗硅进行蒸馏处理得到高纯硅。本发明利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,该方法可以由有色金属冶炼废渣得到高纯硅和渣中其他价组分,实现有色金属冶炼废渣的资源化利用。



1. 一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将含有锌与硅的有色金属冶炼废渣进行氯化焙烧,分区收集氯化焙烧过程中产生的氯化物烟气得到氯化锌烟尘和液态四氯化硅;

(2) 还原焙烧处理步骤(1)中得到的氯化锌烟尘,得到金属锌;

(3) 将步骤(1)中得到的液态四氯化硅与步骤(2)中得到的金属锌混合,再进行热处理,得到粗硅;

(4) 将步骤(3)中得到的粗硅进行蒸馏处理得到高纯硅。

2. 根据权利要求1所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,将含有锌与硅的有色金属冶炼废渣进行氯化焙烧包括以下步骤:将有色金属冶炼废渣、氯化剂、硫化矿混合研磨、干燥得到预处理矿料;再将预处理矿料放入焙烧炉内,向焙烧炉内通入富氧空气,升温进行氯化焙烧。

3. 根据权利要求2所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,所述氯化剂包括 CaCl_2 、 NaCl 和 AlCl_3 中的至少一种,所述氯化剂的加入量为有色金属冶炼废渣质量的10-30%;所述硫化矿包括硫元素质量含量不小于30%的黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿或方铅矿中的至少一种,所述硫化矿的加入量为有色金属冶炼废渣质量的5-10%。

4. 根据权利要求2所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,所述氯化焙烧时,控制所述富氧空气的流量为2-10L/min,控制焙烧温度为500-700℃,焙烧时间为10-20min,所述富氧空气中氧气的体积占比不小于30%。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,所述含有锌与硅的有色金属冶炼废渣包括铜熔炼渣、锌浸出渣和铅熔炼渣中的一种或多种,所述铜熔炼渣、锌浸出渣和铅熔炼渣中含锌量大于3wt.%,含硅量大于12wt.%。

6. 根据权利要求1-4中任一项所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,分区收集氯化焙烧过程中产生的氯化物烟气是指利用氯化物烟气的凝固点不同分区收集氯化物烟气,氯化焙烧所用的焙烧炉为多温区加热炉,所述多温区加热炉包括焙烧段和三段氯化物收集段,所述三段氯化物收集段包括第一氯化物固态收集段、第二氯化物固态收集段和第三氯化物液态收集段收集,所述焙烧段产生的氯化物烟气依次经过第一氯化物固态收集段、第二氯化物固态收集段和第三氯化物液态收集段收集。

7. 根据权利要求6所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,所述第一氯化物固态收集段的温度控制为300-400℃,所述第二氯化物固态收集段的温度控制为50-250℃,所述第三段氯化物液态收集段的温度控制为0-50℃。

8. 根据权利要求1-4中任一项所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,所述还原焙烧处理过程中的还原剂为氢气,所述还原焙烧处理为在800-1000℃下保温20-40min;所述热处理为在100-200℃下保温20-40min。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,所述粗硅进行蒸馏处理之前还经过二次热处理,所述二次热处理为在750-900℃下保温20-40min。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,其特征在于,所述蒸馏处理为在微波场强化蒸馏设备内,微波升温进行蒸馏处理,并控制微波功率为500-700W,升温至1000-1500℃,控制微波辐射时间为1-5h。

一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金渣资源利用领域,尤其涉及一种利用冶金渣制备高纯硅的方法。

背景技术

[0002] 有色金属是社会经济发展的基础性材料,是国防军工和新科技革命的战略物资。2020年,我国十种有色金属产量达到6168万吨,位居世界第一。我国作为有色金属生产大国,每年产生数千万吨的有色金属冶炼废渣。这些渣中富含硅、铁、铝等元素,是重要的二次矿产资源。目前,我国缺乏高效且环保的废渣利用技术,主要通过露天堆置的方法处理废渣,会严重污染环境。有色金属冶炼废渣结构稳定且成分复杂,常规方法难以解离,渣中元素分离富集难度大。因此,研发无害化、资源化水平高的有色金属冶炼废渣资源利用技术,将推动循环经济的发展。

[0003] 硅材料具有优异的理化性能,是一种应用广泛的元素半导体,在半导体工业、微电子工业和太阳能光伏工业中起到关键作用。而各类有色金属冶炼废渣中含有可观的硅含量,从有色金属冶炼废渣中高效回收硅组分具有重要经济意义。如CN110540207A公开了“一种利用工业废料制备高纯纳米硅材料的方法”,该发明首先对工业固废氯化钠进行电解,得到氯气和氢氧化钠,将所得氢氧化钠熔融电解制备金属钠,然后将氯气与硅物料进行还原反应制得四氯化硅,最终将四氯化硅与金属钠进行高温还原反应,制得纳米硅材料。上述现有的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法具有废渣利用率不高、回收产物单一、工艺流程复杂等问题。有色金属冶炼废渣中含有多种有价元素,利用废渣中的金属元素(如锌)直接还原制备高纯硅将提升废渣资源化利用水平。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,该方法可以由有色金属冶炼废渣得到高纯硅和渣中其他有价组分,实现有色金属冶炼废渣的资源化利用。为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0005] 一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将含有锌与硅的有色金属冶炼废渣进行氯化焙烧,分区收集氯化焙烧过程中产生的氯化物烟气得到氯化锌烟尘和液态四氯化硅,焙烧结束后,得到焙烧渣;上述不同氯化物烟气在焙烧过程中,通过炉内不同温区段实现分段收集;其他温区段收集的氯化物烟尘可作为附加产品回收利用;

[0007] (2) 还原焙烧处理步骤(1)中得到的氯化锌烟尘,得到金属锌和气态氯化氢(附属产品);可将上述金属锌研磨成细粉,提高后续与液态四氯化硅的接触面积以提高还原效果;

[0008] (3) 将步骤(1)中得到的液态四氯化硅与步骤(2)中得到的金属锌混合,再进行热处理,得到粗硅;收集上述热处理过程中产生的烟气得到四氯化硅,焙烧结束后,由于四氯

化硅挥发,最终得到含有硅单质、锌单质(微量)、氯化锌的粗硅;

[0009] (4)将步骤(3)中得到的粗硅进行蒸馏处理得到5N高纯硅,蒸馏过程中收集产生的烟气回用。可直接将步骤(3)中未经冷却的粗硅进行蒸馏处理以节约能耗。

[0010] 一般来说,有色金属冶炼废渣中除了Zn以外,可能还有Cu、Pb等金属成分可以用于还原制Si,本发明利用氯化锌与四氯化硅相互作用最终得到高纯硅是基于以下考虑:Zn金属的沸点较低(907℃)容易蒸馏去除,而Cu和Pb沸点较高,分别为2562℃和1740℃,不易蒸馏去除。步骤(4)中粗硅蒸馏处理时,Zn更加容易与硅分离,硅的纯度更高。

[0011] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,将含有锌与硅的有色金属冶炼废渣进行氯化焙烧包括以下步骤:将有色金属冶炼废渣、氯化剂、硫化矿混合研磨(研磨至200目)、干燥得到预处理矿料;再将预处理矿料放入焙烧炉(如管式炉)内,向焙烧炉内通入富氧空气,升温进行氯化焙烧。

[0012] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,所述氯化剂包括 CaCl_2 、 NaCl 和 AlCl_3 中的至少一种,所述氯化剂的加入量为有色金属冶炼废渣质量的10-30%;所述硫化矿包括硫元素质量含量不小于30%的黄铁矿(FeS_2)、黄铜矿(CuFeS_2)、闪锌矿(ZnS)或方铅矿(PbS)中的至少一种,所述硫化矿的加入量为有色金属冶炼废渣质量的5-10%。

[0013] 上述各类氯化物中,较 NaCl 、 AlCl_3 、 FeCl_3 等氯化剂相比, CaCl_2 成本低廉且氯化效果良好。此外,氯化焙烧所得焙烧渣通常可以做为建筑材料,选用 CaCl_2 做为氯化剂可以增加焙烧渣中的钙含量,这部分钙可降低建材制备过程中石灰的消耗。因此,更优选的,所述氯化剂为 CaCl_2 ,所述 CaCl_2 的加入量为有色金属冶炼废渣质量的10-30%。本发明中,适当增加氯化剂的含量可以提升氯供体与金属相之间的接触率,在动力学角度可以促进氯化反应的进行,但考虑到有色金属冶炼废渣中易氯化元素含量有限,氯源过多无法保证废渣氯化效果的提升。本发明选用 CaCl_2 作为焙烧过程中的氯化剂,高温焙烧过程中 CaCl_2 在氧气作用下,与硫化矿和渣中二氧化硅形成稳定的硅酸盐和氯气等,氯气再与有色金属冶炼渣中的易氯化物相发生反应,生成低沸点的氯化物(如 ZnCl_2 、 SiCl_4 、 PbCl_2 等)。

[0014] 本发明中,更优选的,所述氯化剂与硫化矿的质量比为5:1。本发明中,我们研究表明,氯化焙烧过程中添加硫化矿可以促进氯化剂的分解生成氯气。从热力学上分析,这是因为硫化矿中的S成分在参与有色金属冶炼废渣氯化挥发焙烧过程中,可以降低氯化剂受热分解为氯气的吉布斯自由能,间接促进氯气与渣中易氯化组分的氯化反应过程。在硫化矿参与的焙烧过程中,硫化矿中的S元素以 Ca_2SO_4 的形式得到富集,不产生其他含硫废气。反应体系中S含量过低,反应过程促进效果不明显,S含量过高,会导致废渣氯化率降低,这是因为硫化物具有一定还原性,过量的硫化物会降低氯气对易氯化物相的氯化反应效率。综合考虑,硫化矿的加入量为有色金属冶炼废渣质量的5-10%。更优选的,考虑到硫化矿与氯化剂之间具有协同作用,前期研究表明,氯化剂(以 CaCl_2 为例)与硫化矿的质量比为5:1时,废渣氯化挥发焙烧效果相对更优。更优选的,采用闪锌矿作为主要氯化添加剂,可以提升氯化物烟尘中的含锌量,有利于后续锌还原硅的过程。

[0015] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,所述氯化焙烧时,控制所述富氧空气的流量为2-10L/min,控制焙烧温度为500-700℃,焙烧时间为10-20min,所述富氧空气中氧气的体积占比不小于30%。若焙烧温度过低,无法保证渣中金属氯化效果,若

焙烧温度过高,会使渣烧结甚至熔化,降低金属氯化率。若焙烧时间过短,渣中金属元素无法充分氯化,若焙烧时间过长,会提高工序成本。

[0016] 本发明中,采用富氧条件进行氯化焙烧。根据氯化焙烧原理可知,焙烧过程中氯化反应分为两步进行,首先是氯化剂反应分解出氯气,然后在氯气的作用下,对有色金属冶炼废渣中的易氯化组分进行氯化反应,形成气相氯化物。有氧环境中,在有色金属冶炼废渣 SiO_2 组分作用下,氯化剂可解离产生氯气,并进而实现对废渣的氯化。富氧空气流量过低无法使得氯化剂充分解离,但富氧空气流量过高,会导致加热炉炉膛承受过大压应力,对加热炉的耐压要求更高,同时增加能耗。综合考虑,富氧氯化焙烧体系的富氧空气引入量为2-10L/min最佳。

[0017] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,所述含有锌与硅的有色金属冶炼废渣包括铜熔炼渣、锌浸出渣和铅熔炼渣中的一种或多种,所述铜熔炼渣、锌浸出渣和铅熔炼渣中含锌量大于3wt.%,含硅量大于12wt.%。

[0018] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,分区收集氯化焙烧过程中产生的氯化物烟气是指利用氯化物烟气的凝固点不同分区收集氯化物烟气,氯化焙烧所用的焙烧炉为多温区加热炉,所述多温区加热炉包括焙烧段和三段氯化物收集段,所述三段氯化物收集段包括第一氯化物固态收集段、第二氯化物固态收集段和第三氯化物液态收集段收集,所述焙烧段产生的氯化物烟气依次经过第一氯化物固态收集段、第二氯化物固态收集段和第三氯化物液态收集段收集。

[0019] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,所述第一氯化物固态收集段的温度控制为300-400℃,所述第二氯化物固态收集段的温度控制为50-250℃,所述第三段氯化物液态收集段的温度控制为0-50℃。

[0020] 本发明中,有色金属冶炼废渣氯化挥发工序主要将渣中Si和Zn组分进行各自的分离富集,由于废渣中可能同时含有Cu、Pb等易氯化元素,在氯化焙烧过程中,还将产生 CuCl 、 PbCl_2 等挥发烟气。本发明中,氯化焙烧过程中所采用的加热炉为多温区加热炉,包括焙烧段和三段氯化物收集段,焙烧段产生的氯化物烟气依次经过第一氯化物固态收集段、第二氯化物固态收集段和第三氯化物液态收集段。更优选的,所述第一氯化物固态收集段的温度控制为300-400℃,所述第二氯化物固态收集段的温度控制为50-250℃,所述第三氯化物液态收集段的温度控制为0-50℃。进一步优选的,所述第一氯化物固态收集段的温度控制为300℃,所述第二氯化物固态收集段的温度控制为50℃,所述第三氯化物液态收集段的温度控制为25℃(即室温)。上述加热炉炉腔内具有可控多温段,升温过程可保持炉腔内压力不变,焙烧段主要负责高温氯化挥发,氯化物固态/液态收集段主要用于分段进行氯化烟气的收集,根据四氯化硅、氯化锌、氯化铅、氯化亚铜等不同熔点及不同挥发性能和凝固特性确定温度,其中,第一氯化物固态收集段,温度约控制为300℃,冷凝回收 CuCl (熔点426℃,沸点1490℃)、 PbCl_2 (熔点501℃,沸点951℃)等烟气,第二氯化物固态收集段温度约控制为50℃,冷凝回收 ZnCl_2 (熔点283℃,沸点732℃)烟气,第三氯化物液态收集段温度约控制为25℃,冷凝回收 SiCl_4 (熔点-70℃、沸点58℃)。

[0021] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,所述还原焙烧处理过程中的还原剂为氢气,所述还原焙烧处理为在800-1000℃下保温20-40min;所述热处理为在100-200℃下保温20-40min。热力学计算表明, CO 、 CH_4 等还原剂无法直接实现氯化锌还

原,还需配入其他反应物。本发明利用氢气为还原剂,还原效果更好,更加清洁,无污染物排放,减小氯化锌还原过程中带入的杂质,更加利于制备得到高纯硅。热处理一方面保证四氯化硅与锌的反应,另一方面保证多余四氯化硅的挥发除去,挥发的四氯化硅用于再次返回热处理工序回收利用。在上述热处理温度范围内,四氯化硅(沸点为57.6℃)呈现气态,其挥发过程中与金属锌粉充分接触,形成气-固反应体系,改善了还原反应的动力学条件,有利于反应得到硅单质。过高的热处理温度使得四氯化硅优先挥发,无法保证还原反应的进行,过高的保温时间将提升工艺成本,过低的热处理温度无法满足还原反应起始的热力学条件,过低的保温时间无法保证化学反应完全进行且无法有效去除残余四氯化硅。

[0022] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,所述粗硅进行蒸馏处理之前还经过二次热处理,所述二次热处理为在750-900℃下保温20-40min。由于经过热处理后的粗硅中还含有一定量的氯化锌和微量的锌单质,若直接将此粗硅进行蒸馏处理,蒸馏收集的烟气会含有锌与氯化锌,难以实现蒸馏烟气的直接返回步骤(3)中与四氯化硅反应。经过二次热处理后,首先将氯化锌除去用于步骤(2)中进行还原焙烧处理,有利于蒸馏处理得到纯净的锌单质。另外,二次热处理也相当于对粗硅进行预热,减少蒸馏过程的能耗,实质整个工艺流程的能耗并没有增加很多。过高的二次热处理和保温时间将提升工艺成本且有可能导致单质锌的挥发,过低的焙烧温度无法达到氯化锌沸点(732℃),过短的焙烧时间无法有效分离氯化锌。

[0023] 上述利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法中,优选的,所述蒸馏处理为在微波场强化蒸馏设备内,微波升温进行蒸馏处理,并控制微波功率为500-700W,升温至1000-1500℃,控制微波辐射时间为1-5h。采用微波蒸馏手段对粗硅进行除锌处理,利用锌和硅沸点的不同进行锌硅分离(金属锌沸点为907℃,单质硅沸点为2355℃)。利用微波辐射将物料加热至1000-1500℃,该温度高于单质硅的熔点(2355℃)。在此条件下,可以获得纯度超过5N的硅。微波蒸馏技术可实现蒸馏分离过程的强化,提高分离效率。有研究表明,微波辐射具有选择性加热的特点,不同介电常数的物质吸收微波能力不同,使得微波辐射下共沸体系的共沸点温度及组成发生改变,以Zn-Si体系为例,在金属锌组成小于共沸点组成时,微波加热可以使金属锌与单质硅的相对挥发度增加,有利于高效节能的实现锌硅分离。微波蒸馏后,得到纯度超过5N的高纯硅。上述微波功率、蒸馏温度、辐射时间过低无法起到强化蒸馏的效果,微波功率、蒸馏温度、辐射时间过高会提高工艺能耗。

[0024] 本发明利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法属于火法冶金范畴,首先利用硅及重金属氯化物熔沸点低、挥发性高等特点,使渣中易氯化组分以氯化物形式从伴生矿物中分离出来,利用氯化物间不同的凝固特性进行分级冷凝收集得到氯化锌和四氯化硅。然后将所收集的氯化锌进行氢气还原制备金属锌和氯化氢(附加产品),所得金属锌作为四氯化硅的硅还原剂,利用金属锌与四氯化硅进行热处理,得到粗硅(含硅单质、氯化锌和微量未反应的锌单质)和未反应的四氯化硅(回用与锌反应)。再将粗硅进行二次热处理,挥发除去氯化锌(回用与氢气反应),最后通过微波强化蒸馏技术蒸馏除去微量锌(回用与四氯化硅反应),实现高纯硅的制备。上述整个工艺流程中没有物质的浪费,所有物质基本都纯净分离后得到了有效的利用,实现了锌、硅的闭路循环,有利于减少整个反应体系中的中间产物处理过程,实现资源的循环利用,具有资源利用高的优点。

[0025] 本发明在富氧条件下,利用硫化矿作为氯化焙烧辅助添加剂,采用富氧条件进行

有色金属冶炼废渣氯化焙烧,氧气可以与硫化矿协同促进氯化反应的进行。此外,富氧条件下可以明显减少气相产物分压,降低氯化反应吉布斯自由能变化,有利于氯化反应进行。富氧条件降低了氯化挥发重金属元素的焙烧温度,缩短了焙烧时间。采用硫化矿作为焙烧添加剂,硫化物具有活化、降低氯化反应吉布斯自由能的作用。使用本发明所提供的硫化矿作为焙烧添加剂对有色金属冶炼废渣进行氯化挥发焙烧,可促进有色金属冶炼废渣中重金属元素的氯化挥发,同时可降低氯化挥发重金属元素的焙烧温度,缩短焙烧时间,提高金属氯化率,节约工艺成本。总的来说,在富氧条件、硫化矿下进行氯化焙烧,各因素相互配合,协同作用,可以大大降低焙烧温度,缩短焙烧时间,提高金属元素的回收率,能够在低温环境下,节能高效地回收有色金属冶炼废渣中的所有有价金属,充分利用有色金属冶炼废渣,创造可观的经济效益。

[0026] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0027] 1、本发明的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法以有色金属冶炼渣原料进行氯化焙烧,烟气收集工序中采用分区冷凝工艺,高效分离回收渣中的硅及重金属组分,缩短了废渣资源化利用的工艺流程,降低了经济成本。

[0028] 2、本发明的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法以有色金属冶炼渣原料,原料成本低,且能够充分利用有色金属冶炼废渣中的关键组分,制备得到高纯硅产品的同时,还可以得到氯化铜、氯化铅等附加金属产品,实现有色金属冶炼废渣的高效回收利用,不仅解决了有色金属冶炼废渣的回收处理问题,同时,还得到高附加值的产品,资源重复利用率高的同时,还避免有色金属冶炼废渣造成环境污染,具有广阔的应用前景。

[0029] 3、本发明的利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法对废渣原料要求低,只要废渣原料中含有锌硅即可,具有原料适用性好的优点。

[0030] 4、本发明完成达产时,以处理铜熔炼渣为例,我国每年铜熔炼渣产生量约为2000万吨,通过本发明方法,每年可制备13.4万吨5N高纯硅,创造巨大经济效益。此外,通过本发明方法处理过的有色金属冶炼渣,重金属含量远低于国家《危险废物填埋污染控制标准(GB18598-2019)》,实现了有色金属冶炼渣清洁化处理。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0032] 图1为本发明利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0033] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0034] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0035] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0036] 下述实施例、对比例中所用铜熔炼渣、锌浸出渣、铅熔炼渣和硫化矿(以黄铁矿为例)的重要化学组成分别为表1、表2、表3和表4所示。

[0037] 表1:铜熔炼渣化学组成(% , ω)

[0038]	名称	Pb	Zn	Cu	SiO ₂
	质量分数(%)	0.39	3.12	0.47	12.91

[0039] 表2:锌浸出渣化学组成(% , ω)

[0040]	名称	Pb	Zn	Cu	SiO ₂
	质量分数(%)	4.72	5.82	0.12	17.42

[0041] 表3:铅熔炼渣化学组成(% , ω)

[0042]	名称	Pb	Zn	SiO ₂
	质量分数(%)	3.82	8.21	12.39

[0043] 表4:黄铁矿化学组成(% , ω)

[0044]	名称	Fe	S	SiO ₂
	质量分数(%)	43.71	42.96	11.37

[0045] 实施例1:

[0046] 如图1所示,一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,包括以下步骤:

[0047] (1) 将100g铜熔炼渣(成分如表1所示,下同)、20gCaCl₂和4gFeS₂(黄铁矿,成分如表4所示,下同)混匀后研磨至200目后,放入刚玉舟中,干燥60min后得到预处理矿料;

[0048] (2) 将预处理矿料放入多温区加热炉中,将炉内引入6L/min的富氧空气(富氧空气中氧气的体积占比为40%,下同),以10℃/min的升温速率使物料升温至600℃,随后进行氯化挥发焙烧,保温时间为15min,焙烧处理过程中分区收集产生的烟气,最终可回收36.43gSiCl₄、6.53gZnCl₂和1.25g其他金属氯化物烟尘。

[0049] (3) 将所收集的6.53gZnCl₂放入高温加热炉,炉内引入氢气(纯度约为99.999%),以10℃/min的升温速率使物料升温至900℃,随后进行氢气还原焙烧,焙烧时间为30min。得到约3.12g金属锌,并将锌研磨成锌粉末。

[0050] (4) 将得到的36.43g液态四氯化硅与得到的3.12g金属锌粉末混合,控制炉内温度为150℃,保温30min进行热处理,多余的未反应的四氯化硅回用至本工序;然后控制炉内温度为850℃,保温30min,得到粗硅(约0.76g锌硅混合物),挥发的氯化锌(约6.3g氯化锌)回用至氢气还原工序。

[0051] (5) 将所得粗硅放入微波场强化蒸馏设备内,以600W微波功率将物料升温至1500℃,控制微波辐射时间为3h,最终得到高纯硅和锌烟气,此锌烟气可回用至锌还原四氯化硅工序。经测定,本实施例中,可制备约0.65g纯度为99.9993%的硅。

[0052] 本实施例中,多温区加热炉包括焙烧段和三段氯化物收集段,焙烧段产生的氯化物烟气依次经过第一氯化物固态收集段、第二氯化物固态收集段和第三氯化物液态收集段。第一氯化物固态收集段的温度控制为300℃,第二氯化物固态收集段的温度控制为50℃,第三氯化物液态收集段的温度控制为25℃(即室温)。其中,第一氯化物固态收集段冷凝

回收CuCl和/或PbCl₂烟气,第二氯化物固态收集段冷凝回收ZnCl₂烟气,第三氯化物液态收集段冷凝回收SiCl₄。以下实施例中的多温区加热炉的结构与温度控制同本实施例。

[0053] 实施例2:

[0054] 如图1所示,一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,包括以下步骤:

[0055] (1) 将100g铜熔炼渣(成分如表1所示,下同)、20gCaCl₂和4gFeS₂(黄铁矿,成分如表4所示,下同)混匀后研磨至200目后,放入刚玉舟中,干燥60min后得到预处理矿料;

[0056] (2) 将预处理矿料放入多温区加热炉中,将炉内引入6L/min的富氧空气(富氧空气中氧气的体积占比为40%,下同),以10℃/min的升温速率使物料升温至600℃,随后进行氯化挥发焙烧,保温时间为15min,焙烧处理过程中分区收集产生的烟气,最终可回收49.36gSiCl₄、12.18gZnCl₂和6.52g其他金属氯化物烟尘。

[0057] (3) 将所收集的12.18gZnCl₂放入高温加热炉,炉内引入氢气(纯度约为99.999%),以10℃/min的升温速率使物料升温至900℃,随后进行氢气还原焙烧,焙烧时间为30min。得到约5.82g金属锌,并将锌研磨成锌粉末。

[0058] (4) 将得到的49.36g液态四氯化硅与得到的5.82g金属锌粉末混合,控制炉内温度为150℃,保温30min进行热处理,多余的未反应的四氯化硅回用至本工序;然后控制炉内温度为850℃,保温30min,得到粗硅(约1.41g锌硅混合物),挥发的氯化锌回用至氢气还原工序。

[0059] (5) 将所得粗硅放入微波场强化蒸馏设备内,以600W微波功率将物料升温至1500℃,控制微波辐射时间为1h,最终得到高纯硅和锌烟气,此锌烟气可回用至锌还原四氯化硅工序。经测定,本实施例中,可制备约1.21g纯度为99.9991%的硅。

[0060] 实施例3:

[0061] 如图1所示,一种利用有色金属冶炼废渣制备高纯硅的方法,包括以下步骤:

[0062] (1) 将100g铜熔炼渣(成分如表1所示,下同)、20gCaCl₂和4gFeS₂(黄铁矿,成分如表4所示,下同)混匀后研磨至200目后,放入刚玉舟中,干燥60min后得到预处理矿料;

[0063] (2) 将预处理矿料放入多温区加热炉中,将炉内引入6L/min的富氧空气(富氧空气中氧气的体积占比为40%,下同),以10℃/min的升温速率使物料升温至600℃,随后进行氯化挥发焙烧,保温时间为15min,焙烧处理过程中分区收集产生的烟气,最终可回收35.1gSiCl₄、17.39gZnCl₂和5.13g其他金属氯化物烟尘。

[0064] (3) 将所收集的17.39gZnCl₂放入高温加热炉,炉内引入氢气(纯度约为99.999%),以10℃/min的升温速率使物料升温至900℃,随后进行氢气还原焙烧,焙烧时间为30min。得到约8.31g金属锌,并将锌研磨成锌粉末。

[0065] (4) 将得到的35.1g液态四氯化硅与得到的8.31g金属锌粉末混合,控制炉内温度为150℃,保温30min进行热处理,多余的未反应的四氯化硅回用至本工序;然后控制炉内温度为850℃,保温30min,得到粗硅(约1.91g锌硅混合物),挥发的氯化锌回用至氢气还原工序。

[0066] (5) 将所得粗硅放入微波场强化蒸馏设备内,以600W微波功率将物料升温至1500℃,控制微波辐射时间为5h,最终得到高纯硅和锌烟气,此锌烟气可回用至锌还原四氯化硅工序。经测定,本实施例中,可制备约1.76g纯度为99.9996%的硅。

[0067] 以上实施例中,将中间产物氯化锌、单质锌、四氯化硅等可回用至相应工序,实现

连续生产,整个工艺过程没有物料浪费。

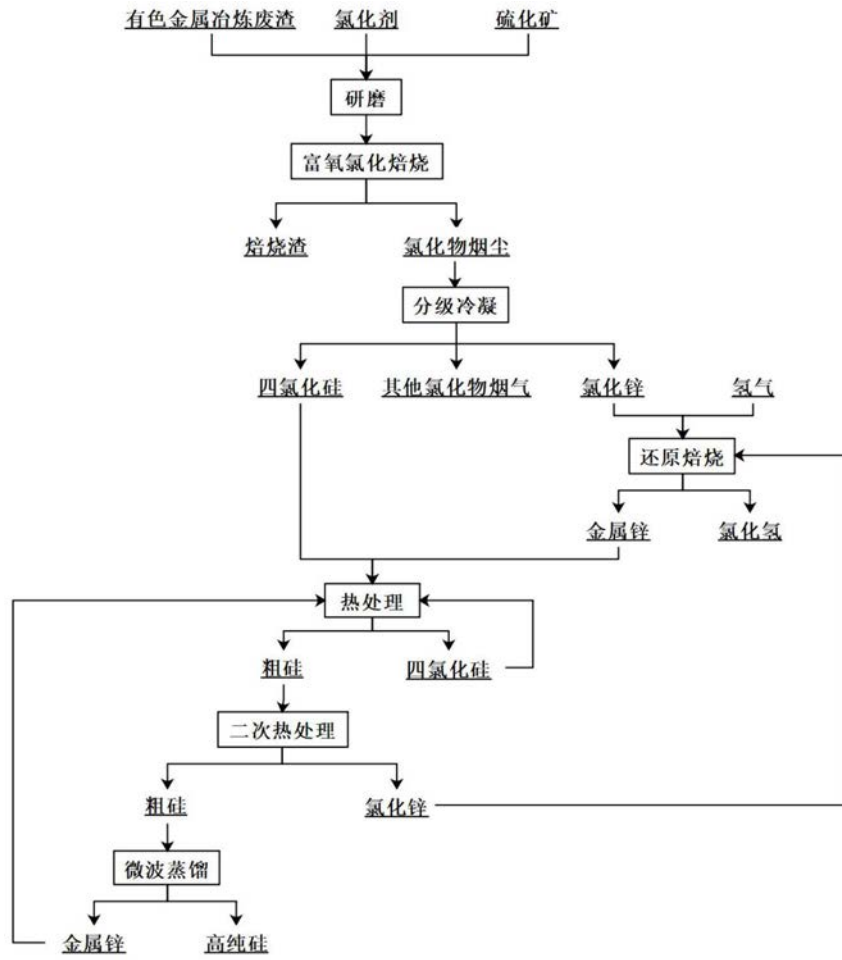


图1