

Study of the Removal of Aluminum from Metallurgical Grade Silicon by Oxidation Slagging Method

Yu-yan Hu^{1,2,3}, Dong-liang Lu^{1,2,3}, Tao Lin^{1,2,3},

Yan-hui Sun^{1,2,3}, Chang-juan Guo^{1,2,3}, Qian-shu Li^{1,2,3}, Hong-yu Chen^{*1,2,3}

¹School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China

²Base of Production, Education & Research on Energy Storage and Power Battery of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510006, P. R. China

³Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage of Ministry of Education, Guangzhou 510006, P. R. China

*Email: battery@sncu.edu.cn

Abstract: The removal of aluminum of metallurgical grade silicon were researched by choosing $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ as the slagging agents. And then the influence factors on the removal efficiency of aluminum such as the composition of SiO_2 and Na_2CO_3 , the ratio of slag to silicon and the refining time were investigated by the orthogonal experiment. The microstructure and purity of silicon were characterized and detected by electron microscope analysis, energy dispersive X-ray spectrometers analysis and inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis. The results showed that the optional parameters of the oxidation refining for removing aluminum were as follows: the main composition of the oxidant is $\text{SiO}_2\text{: Na}_2\text{CO}_3 = 60\% : 40\%$, the slag/silicon ratio is 0.3 and the time for refining is 60 min at 1550°C . The results indicated that the removal efficiency of aluminum was 99.26%, and the content of aluminum in MG-Si can be reduced to 8.78 ppmw under the best refining process.

Keywords: metallurgical grade silicon; oxidation refining; slagging; removing aluminum

氧化造渣法提纯冶金硅除铝的研究

胡玉燕^{1,2,3}, 卢东亮^{1,2,3}, 林涛^{1,2,3},

孙艳辉^{1,2,3}, 郭长娟^{1,2,3}, 李前树^{1,2,3}, 陈红雨^{*1,2,3}

¹华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006

²广东高校储能与动力电池产学研结合示范基地, 广东 广州 510006

³电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 广东 广州 510006

Email: battery@sncu.edu.cn

摘要: 本文以 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 为氧化造渣剂对冶金硅进行了脱铝试验, 采用正交实验方法优化了渣相组分配比、渣金比、保温熔炼时间等工艺参数。利用扫描电镜、X 射线能谱仪和电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 对硅的结构组织和纯度进行表征和分析。实验结果表明, 当温度为 1550°C 、渣相组分配比 $\text{SiO}_2\text{: Na}_2\text{CO}_3 = 60\% : 40\%$ 、渣金比 0.3、保温熔炼时间 60 min 时, 杂质元素 Al 的去除率达到最高 99.26%, 元素 Al 的含量仅为 8.78ppmw, 达到了较好的精炼效果。

关键词: 冶金级硅; 氧化精炼; 造渣; 除铝

1 引言

随着太阳能光伏产业在全球范围内的迅猛发展, 作为太阳能电池最重要的原材料多晶硅在全球范围内严重短缺。据估计, 到 2020 年世界太阳能光伏产量将达到每年 18GW 的水平, 比 2005 年的 1787 MW 将高出十

几倍^[1-3]。目前, 太阳能级硅材料 (SOG-Si) 没有独立的供应系统, 90%来源于电子级硅 (EG-Si) 的废料及单晶硅的头尾料^[4,5], 远远不能满足快速发展的光伏产业需求, 原料的供不应求已成为制约光伏产业发展的重要瓶颈之一。

太阳能级多晶硅的制备方法主要包括化学法和物理冶金法两大类。比较来看, 化学法制备多晶硅发展早,

基金来源: 国家重点基础研究发展计划资助课题 (2009CB226109)。
*通讯作者

技术相当成熟。目前,世界上约 80%的多晶硅是由改良西门子法生产得到的,但由于美、日、德等国家一直对我国实行技术封锁,我国至今未掌握改良西门子法的关键技术^[6-7]。我国化学法生产多晶硅能耗大、污染重且产能小,极不适应我国飞速发展的光伏产业需求。故发展一种新的专门定位于太阳能级多晶硅的物理冶金工艺迫在眉睫。

本研究采用氧化造渣法提纯工业硅,氧化造渣法是一种洁净的熔炼方法,其实质是将液态硅中的杂质元素氧化,使其进入渣相,金属与炉渣达到热力学平衡,从而完成脱除杂质的目的。铝作为工业硅中最主要的杂质元素之一,其含量约为 1180ppm。本文以 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 为造渣剂对冶金硅进行氧化精炼,研究其除铝的效果。实验结果表明,氧化造渣法除去工业硅中的铝是可行的,杂质铝的含量从 1180ppmw 降至 8.78ppmw,达到 99.26% 的去除率。

2 实验原理和方法

2.1 实验原理

氧化造渣除杂主要利用杂质铝与氧的亲合力大于熔体硅与氧的亲合力,即 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3} < \Delta G_{\text{SiO}_2}$, 通过加入氧化剂将杂质铝氧化形成氧化渣而与熔体硅分离。选择合适的造渣剂是氧化精炼的关键问题。通常造渣剂的选择,主要满足以下五点:(1)造渣剂具有较低的液相线温度,保证硅熔化过程中造渣剂与硅充分反应;(2)造渣剂与硅的密度有一定差别,使产生的炉渣能浮于液态硅表面或沉于底部,以便于渣金分离;(3)造渣剂的粘度不要太高,提供较好的流动性,改善反应的动力学条件,利于精炼反应的顺利进行;(4)保证足够的氧化性;(5)避免引入过多的杂质。

本文以 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 为精炼渣系,当 $w(\text{Na}_2\text{O}) > 25\%$, 即 $w(\text{SiO}_2) < 75\%$ 时,该渣系不但具有足够氧化性,还具有较低的液相线温度,较低的密度及较小的粘度等优点,是合适的精炼渣系。

2.2 实验方法

2.2.1 实验原料

实验采用冶金硅样品均为浙江开化元通硅业有限公司提供。冶金硅型号为 441# 硅块,纯度约为 99%。实验使用造渣剂为分析纯 SiO_2 和 Na_2CO_3 , 实验设备为普通的感应熔炼炉。

2.2.2 氧化造渣

为了保证较低的实验成本,获得更多的实验数据,1 号~9 号实验采用正交实验设计,选择了 3 因素 3 水平(表 1),由此来优化设计脱铝渣的渣相组分配比、渣金比和保温精炼时间,为取得进一步的脱铝效果指明研究方向。本文中的所有实验都是在 1550°C 进行保温熔炼。

Table 1. Orthogonal experiment
表 1. 正交试验表

水平	因素		
	A($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ 配比)	B(渣 金比)	C(保温时间 / min)
1	60% : 40%	0.1	30
2	50% : 50%	0.3	60
3	70% : 30%	0.5	120

2.2.3 取样及检测

硅锭经 SYJ-150 低速金刚石切割机进行渣金分离,采用 JSM-6330F 热场扫描电镜及 X-射线能谱联用仪观察硅锭的微观组织及形貌。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)对提纯前后的硅块进行纯度分析。

3 结果与讨论

3.1 微观组织分析及表征

3.1.1 能谱分析

图 1、2 分别为分层后的炉渣和硅晶体的能谱图。上层炉渣(图 1)表面疏松,多孔,主要为 Si、Ca、O 等各种杂质元素组成的氧化物炉渣。下层硅晶体(图 2)表面致密、平整,主要由硅组成,纯度在 99% 以上。实验开始时,加入的造渣剂放于硅块的底部,当温度达到硅的熔点后,造渣剂与熔体硅充分反应,使硅中的杂质元素氧化进入渣层,由于密度差异炉渣与熔体硅很好的分离。过程中需要给熔体一个保温熔炼的时间,保证炉渣与熔体硅充分反应并分离,但保温时间也不能过长,否则反应达到平衡后,又发生了杂质的重新分布-扩散作用。

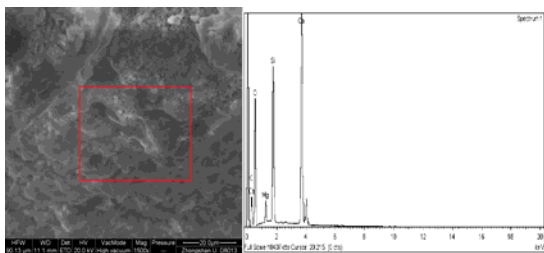


Figure 1. EDX analysis of the upper slag
图 1. 上层炉渣能谱图

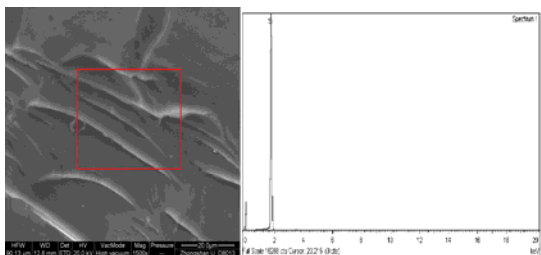


Figure 2. EDX analysis of the lower layer silicon crystals
图 2. 下层硅晶体能谱图

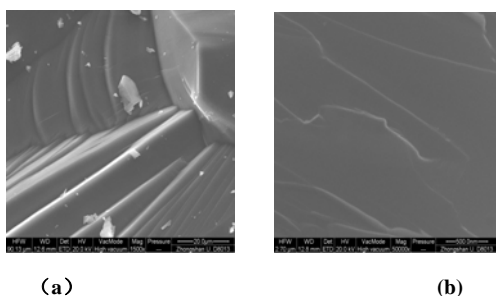


Figure 3. SEM of silicon before and after purification
(a) before purification and (b) after purification
图 3. 提纯前后硅扫描电镜图
(a)提纯前 (b)提纯后

3.1.2 扫描电镜观察

图 3(a)、3(b)分别为提纯前后样品扫描电镜图。提纯前的样品(图 3(a))在 1500 倍的电镜下观察,可发现未提纯的工业硅块上附有许多杂质小颗粒。提纯后的样品(图 3(b))在 50000 倍的电镜下观察,工业硅上几乎没有杂质颗粒,说明氧化造渣提纯工业硅可以有效降低杂质含量。

3.2 正交试验结果

表2为硅中杂质Al去除率的正交试验结果。由表2可知,冶金硅经过氧化造渣后,杂质铝的含量相对于原始样品都有明显的降低。杂质元素Al的最高去除率为99.26%,即由最初的1180ppmw,降到精炼后的8.78ppmw。由计算的综合平均值K1、K2、K3分析可知,平均最优化的条件为A1B2C2,即为2号实验。由计算的极差R值的大小分析可知,影响提纯效果的最主要因素是渣相组分配比,其次为渣金比,次要因素为保温精炼时间。对于杂质元素Al的去除率来看,渣相组分配比是关键因素,配比1(SiO₂:Na₂CO₃=60%:40%)相对于配比2(SiO₂:Na₂CO₃=50%:50%)来说平均去除率高出8.59%,配比1(SiO₂:Na₂CO₃=60%:40%)相对于配比3(SiO₂:Na₂CO₃=70%:30%)来说平均去除率高出5.31%,说明配比1对Al的去除效果是相当好的。渣金比与保温精炼时间对Al的去除率的影响没有前者显著,所以为了节约原料、节省能源、保护炉龄等,可以适当选用较小的渣金比及较短的保温精炼时间,这样对于Al的去除率虽然有所影响,但影响不大。

Table 2. Results of orthogonal experiment
表 2. 正交试验结果表

因 素 试 验	A(SiO ₂ : Na ₂ CO ₃ 配比)	B(渣金比)	C(精炼时间/ min)	Al 去除率(%)
1	A1 (60% : 40%)	B1 (0.1)	C1 (30)	97.41
2	A1 (60% : 40%)	B2 (0.3)	C2 (60)	99.26
3	A1 (60% : 40%)	B3 (0.5)	C3 (120)	97.08
4	A2 (50% : 50%)	B1 (0.1)	C2 (60)	90.56
5	A2 (50% : 50%)	B2 (0.3)	C3 (120)	89.03
6	A2 (50% : 50%)	B3 (0.5)	C1 (30)	88.39

7	A3 (70% : 30%)	B1 (0.1)	C3 (120)	92.46
8	A3 (70% : 30%)	B2 (0.3)	C1 (60)	93.58
9	A3 (70% : 30%)	B3 (0.5)	C2 (60)	91.78
K1	97.92%	93.48%	93.13%	
K2	89.33%	93.56%	93.87%	
K3	92.61%	92.42%	92.86%	
R	0.0859	0.0114	0.0101	

3.3 讨论

3.3.1 渣相组分配比对 Al 去除率的影响

由图 4 渣相组分配比对 Al 去除率的影响可看出, 渣相组分配比 1 ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 60\% : 40\%$) 对杂质元素 Al 的去除效果最好, 去除率为 97.92%; 渣相组分配比 3 ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 70\% : 30\%$) 效果稍差, Al 的去除率为 92.61%, 可能由于渣中的 SiO_2 含量过高, 形成了聚合阴离子 SiO_4^{4-} 基团, 结构复杂, 质点大, 所以黏度也较大, 反应的动力学条件不好; 渣相组分配比 2 ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 50\% : 50\%$) 效果差, Al 的去除率为 89.33%, 可能由于加入的 SiO_2 初渣量不够, 不能使足量的渣与杂质元素 Al 发生反应 $3(\text{SiO}_2) + 4[\text{Al}] = 2(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3[\text{Si}]$ 。所以最佳的渣相组分配比为 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 60\% : 40\%$ 。

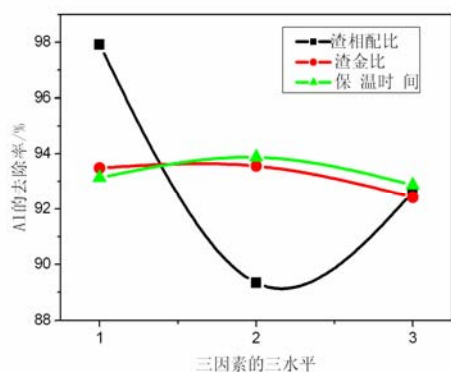


Figure 4. The optimized parameters of the oxidation refining for removing aluminum
图 4. 氧化精炼除铝的最佳工艺参数

3.3.2 渣金比对 Al 去除的影响

图 4 给出了渣金比对 Al 去除率的影响。由图可知, 渣金比为 0.3 时, 对杂质元素 Al 的去除效果最好, 去

除率达到 93.56%。渣金比为 0.1 时效果稍差, Al 的去除率为 93.48%, 可能由于加入的初渣量不够, 不能使足量的渣与杂质元素 Al 反应; 渣金比为 0.5 时效果差, Al 的去除率为 92.42%, 可能因为炉渣加入量太多, 不利于反应平衡后的渣金分离, 且反应的流动性不好, 所以 Al 的去除率低。所以最佳的渣金比为 0.3, 但渣金比 0.1 与 0.3 对杂质 Al 的去除率相差不是很大, 所以为了从节省原料的角度考虑可以选择 0.1 的渣金比。

3.3.3 保温熔炼时间对 Al 去除的影响

图 4 给出了保温熔炼时间对 Al 去除率的影响。由图可看出, 保温熔炼时间为 60 min 时, 对杂质元素 Al 的去除效果最好达到 93.87%。保温熔炼时间为 30min 时效果稍差为 93.13%, 可能因为 Al 与精炼体系还没有充分的反应时间; 保温熔炼时间为 120 min 时, Al 的去除率为 92.86%, 去除率不高, 可能由于反应达到了最大平衡后, 又发生了杂质的重新分布-扩散作用, 所以延长并不利于杂质元素 Al 的去除。所以最佳的反应时间为 60min, 如果从节省能源的角度考虑, 可以选择 30min 的精炼时间。

综合起来, 即在温度为 1550°C 、渣相组分配比 ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 60\% : 40\%$)、渣金比 0.3、保温熔炼时间 60 min 时, 脱除 Al 的效果最好。试验中 2 号实验符合这个工艺条件, 精炼后 Al 的含量从 1180ppmw 降为 8.78ppmw, 脱铝率为 99.26%。

另外, 对硅中的其他元素, 该精炼渣系也都有一定的脱除能力, 尽管在精炼过程中, 可能由于渣系中含有 Na_2CO_3 , 会使硅中的钠含量有所增加, 但其在后续的处理过程中很容易去除, 对应用不构成大的危害。

4 结论

氧化造渣法可以有效的去除金属硅中的杂质元素 Al, 选用的 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 氧化精炼体系具有较低的液相

线温度、较低的黏度及密度，所以有利于精炼反应的顺利进行及精炼后的渣金分离。

在渣金比、保温时间和渣相组成诸因素中，渣相组成配比是最关键的影响因素。在温度 1550℃、精炼体系配方为 ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 60\% : 40\%$)、渣金比 0.3、保温熔炼时间 60min 时，杂质元素 Al 去除率为 99.26%，含量从 1180ppmw 降为 8.78ppmw，达到了很好的精炼效果。

References (参考文献)

- [1] US Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory. Photovoltaics energy for the new millennium [R]. The National 2000-2004 Photovoltaics Program Plan. 2000.
- [2] Chandra P K, David B J, Frederick S. A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002, 74(1/4): 77-89.
- [3] Rousseau S, Benmansour M, Morvan D, Amouroux J. Purification of MG silicon by thermal plasma process coupled to DC bias of the liquid bath [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91(20): 1906-1915.
- [4] Luo Qiwen, Chen Hongyu, Tang Mingcheng. Development of metallurgy purification technology for solar grade silicon[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2008, 1: 12-15.
罗绮雯, 陈红雨, 唐明成. 冶金法提纯太阳能级硅材料的研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2008, 1: 12-15.
- [5] William O'Mara, Robert B. Herring Lee P. Hunt. Handbook of semiconductor silicon technology [M]. Noyes Pub. New Jersey, 1990: 33-35.
- [6] Yaws C L, Li K Y, Hopper J R, et al. Process feasibility study in support of silicon material Task I [C]. Dept. of Chemical Engineering, Lamar Univ., Beaumont, TX (USA), 1981.