



Al-Si 合金熔渣精炼过程中 Al 和 B 在渣金两相间的迁移与分配规律

葛 治^{1,2}, 王 志², 孙丽媛², 谢克强¹, 马文会¹, 钱伟涛¹

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 中国科学院过程工程研究所, 绿色过程与工程重点实验室,
湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190)

摘 要: 在 1500 °C 下将 Al-Si 合金与 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 熔渣混合精炼, 考察了渣金比、精炼时间对体系中元素 Al 和 B 在渣金两相间分配的影响, 并解析了这两种元素的迁移过程。结果表明: 熔渣 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ 和 60%Al-Si 合金在渣金质量比为 5 时, 精炼硅中 B 含量由 302.74×10⁻⁶ 降至 23.37×10⁻⁶。元素 Al 和 B 在渣金两相间的迁移规律基本一致, 呈现出明显的阶段性特征。合金中 Al 元素在精炼 10 min 内相间迁移最为剧烈, Al 的转化率达到 96.52%, 剩余少量 Al 以 Al-Si 相或 Al-Si-Ca 相存在于硅晶界处; 而 B 元素在精炼 30 min 内向渣中迁移效果最为显著, 迁移比分别为 12.32、10.96, 继续延长二者含量均变化缓慢。Al 元素的氧化会改变精炼渣的组成, 精炼相同时间时, 随渣中 w(CaO+Al₂O₃)/w(SiO₂) 值增大, 精炼硅中 B 含量呈先下降后上升的趋势, B 含量在 w(CaO+Al₂O₃)/w(SiO₂) 值 1.24 附近有最小值 8.01×10⁻⁶, 此时 B 的迁移比达到 37.80。

关键词: 铝硅合金; B; 造渣精炼; 迁移; 分配

文章编号: 1004-0609(2018)-05-1016-08

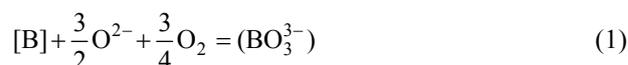
中图分类号: TF114

文献标志码: A

高纯硅是光电转换的重要材料, 目前全球约 80% 的太阳能级硅主要依靠改良西门子法工艺制备。但此工艺存在流程长、成本高、污染严重^[1-2]等问题在很大程度上限制了太阳能的广泛利用。为了能更加绿色、高效地获得太阳能级硅, 近些年来, 冶金法^[3-5]因其低成本、低能耗、低污染等优点开始受到国内外科科研工作者的关注。在冶金法制备高纯硅的过程中, 金属杂质依靠定向凝固^[6-9]、酸洗^[10-12]等手段可以实现有效去除, 但杂质 B 元素因其特殊的物理性质而去除效果不佳, 成为了限制冶金法制备高纯硅工艺推广的重要瓶颈。产生该现象的主要原因在于: 1) B 在硅熔体中的分凝系数大(0.8)^[13], 熔点和沸点高达 2300 °C 和 3658 °C; 2) 在硅熔体中 B 含量少, 组元活度低; 3) 硅熔体中 B 主要以固溶形式存在, 酸洗、定向凝固等方式对 B 元素的脱除效果甚微。

造渣精炼^[14-17]被认为是一种有效除硼方法, 其通过渣剂对 B 的氧化, 使硅溶体中的 B 转变成硼的氧化物进入到渣中, 从而达到除硼的目的。其除硼反应如式(1)所示。LUO 等^[18]研究了不同渣系的除硼效果,

其中 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣在 1823 K、渣硅比为 0.1 时有最佳除硼率为 86.67%; WU 等^[19]研究了 K₂CO₃-CaO-SiO₂ 渣, 在 1823 K、渣硅比为 1 时除硼率为 91.82%。在实验以及实际生产中为改善造渣精炼的除硼效果, 往往需要增大渣金比, 但在提高效率的同时却造成大量废渣亟需二次综合利用等问题^[20]。



合金熔析精炼^[21-25], 作为另外一种能有效去除硅熔体中 B 杂质的方法, 其利用合金在凝固过程中, 硅晶体优先结晶析出, 硅熔体中杂质元素由于在固体硅中的溶解度小而留在液态合金熔剂中或沉积在合金的晶界处, 从而达到提纯硅晶体的目的。

目前, Al、Sn、Fe 和 Cu 等金属作为熔析剂已经被科研工作者所关注。中科院过程工程研究所针对 Al 和 Sn 作为熔析剂开展了一系列的研究工作并取得了一定的研究成果。胡磊等^[26]采用 Sn-Si 和 Al-Si 两步熔析精炼其除硼率达到了 97.7%; 杜冰等^[27]采用 Sn-Si 合金与 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 熔渣混合精炼的方法其最高除

硼率达到了 93.3%, 但都存在溶剂分离困难以及合金熔剂再利用的问题。JUNEJA 等^[28]采用直接酸洗的办法分离合金熔剂与硅, 虽然该方法能够实现大部分合金熔剂的分离, 但酸液消耗量大, 且合金熔剂损失量也大, 因而导致生产成本的增加和资源的浪费。

本文作者提出以 Al-Si 合金熔剂和 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 熔渣为原料进行混合精炼制备高纯硅的新思路, 旨在解决造渣精炼和合金熔析精炼过程废渣剂与废合金的二次综合利用问题。由于在 Al-Si 合金中 Al、B 被氧化转移至熔渣中的同时, 熔渣中 Si 被部分还原并转移至合金中, 因此, 分别研究了渣金比、精炼时间和不同渣剂组成对体系中关键元素 Al 和 B 在渣金两相间迁移与分配的影响规律, 并解析了元素 Al 和 B 的氧化迁移过程与机理。

1 实验

1.1 实验方法

实验中所用的硅均为掺 B 约 300×10^{-6} 的高硼硅, 经 ICP-OES 分析后的实际 B 含量为 302.74×10^{-6} 。将此硅料与铝粉以预定的组成在 1500 °C 下恒温 1 h 预熔成铝硅合金。实验所用 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣用称重法配成预定的组分。同时, 为了使渣系成分尽量均匀, 减少成分偏析, 配好的渣经混匀后在 1500 °C 马弗炉内进行预熔, 经水淬后, 干燥破碎成小颗粒以便后续实验使用。将预熔后的铝硅合金与渣料按一定的比例放入尺寸为外径 40 mm × 内径 30 mm × 高 70 mm 的石墨坩埚中, 置于感应炉内, 在高纯氩气保护下, 加热至 1500 °C 恒温一定时间。精炼后的样品, 经切割破碎后即可得到产物合金。

1.2 实验设备与分析仪器

所用实验设备与分析仪器如下: 高频感应炉(苏克塞斯(长沙)成套设备有限公司, 如图 1 所示); 高温马弗炉(洛阳鲁威窑炉有限公司); 电子探针(JXA-8230, 日本电子株式会社 JEOL); 多功能切割机(SYJ-200, 沈阳科晶科学仪器有限公司); 电感耦合等离子体光谱仪(ICPA 6300, 美国 Thermo Scientific); X 射线荧光光谱仪(AXIOS-MAX, PANalytical B.V.)。

1.3 物理量定义及数据处理

为了准确表征精炼过程中 B 和 Al 元素的变化迁

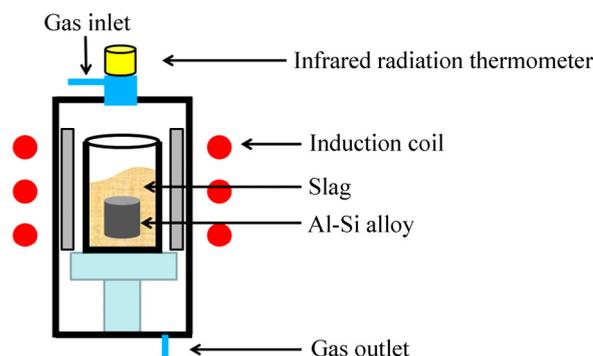


图 1 高频感应炉示意图

Fig. 1 Schematic of high frequency induction furnace

移程度, 定义了如下物理量。

B 元素的迁移比(Migration ratio)表示如下:

$$R_{m,B} = \frac{W_{B,0}}{W_{B,t}} \quad (2)$$

式中: $W_{B,0}$ 表示原料硅中 B 的含量, 10^{-6} ; t 表示精炼时间, min; $W_{B,t}$ 表示精炼后硅中 B 的含量, 10^{-6} 。

Al 元素的迁移比表示如下:

$$R_{m,Al} = \frac{W_{Al,0}}{W_{Al,t}} \quad (3)$$

式中: $W_{Al,0}$ 表示合金中 Al 的质量分数; $W_{Al,t}$ 表示精炼后合金中 Al 的质量分数。

实验中 Al 的转化率表示如下:

$$T_{Al} = \frac{m_{Al,0} - m_{Al,t}}{m_{Al,0}} \times 100 \quad (4)$$

式中: $m_{Al,0}$ 表示原料合金中 Al 的初始质量, g; $m_{Al,t}$ 表示精炼后合金中 Al 的质量, g。

2 结果与讨论

从热力学角度分析, 在 CaO-SiO₂ 基渣系中, B 的氧化反应方程如下:



$$\Delta G_1^\ominus = 48220 - 246.797T \text{ J/mol}$$

Al 与 B 为同族元素, 它们在化学性质上有一定的相似性, 且 Al 比 B 的还原性更强。本实验中, Al 主要与渣系中的 SiO₂ 反应, 转变成 Al₂O₃, 其氧化还原反应方程如下:



$$\Delta G_2^\ominus = -720680 + 1337T \text{ J/mol}$$

由反应式(5)、(6)的标准吉布斯自由能可知, 1500 °C时上述两个反应都满足热力学条件。为了尽可能地降低产物硅中元素 Al 和 B 的含量得到高纯硅, 需保证渣中含有足量 SiO_2 (以 60%Al-Si 合金与含 40% SiO_2 渣为例, 按化学当量计算可以得到该体系最小的理论渣金比应为 2.5) 参与元素 Al 和 B 的氧化反应, 从而促使二者最大限度的从硅相中迁移至渣相。

2.1 渣金比对 Al、B 元素在渣金两相分配的影响

为了研究渣金比对 Al、B 元素在渣金两相间的分配影响。本实验采用 40%CaO-40% SiO_2 -20% Al_2O_3 渣和 60%Al-Si 合金作为研究体系, 精炼时间 2 h, 精炼温度 1500 °C, 改变渣金比, 合金中 Al 以及渣中 Al_2O_3 含量与渣金比的关系如图 2 所示。由图 2 可以知, 随渣金比增大, 合金中的 Al 含量呈下降趋势。渣金比为 2 时, 合金中的 Al 含量由初始含量 60%降至 8.83%, 其迁移比为 6.80。继续增大渣金比, 当渣金比增至 5 时, 合金中 Al 含量降至 2.58%。根据 HSC 软件计算得到 1500 °C 反应(6)的平衡常数 K 值为 2.13×10^6 , 可知理论上 Al 几乎能够被完全转化。故渣中含有足量 SiO_2 时, 热力学上对铝转化的限制极小。

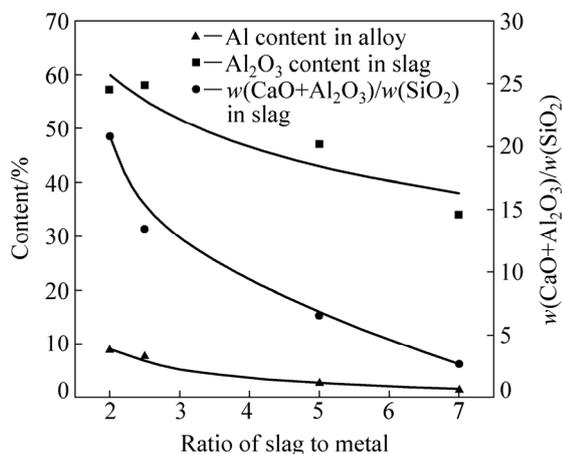


图 2 1500 °C 渣金比对合金中 Al 及渣中 Al_2O_3 含量、精炼后 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值的影响

Fig. 2 Effects of ratio of slag to metal on Al content in alloy, Al_2O_3 content in slag and $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ after refined at 1500 °C

根据反应前后合金中 Al 含量的质量变化, 可以计算得到 Al 转化率与渣金比的关系, 如图 3 所示。对比 Al 转化率实验值(图中实线)与利用 Factsage 软件计算值(图中虚线)可以看出, 实验结果与理论计算结果变

化趋势一致, 均随渣金比的增加而增大。其原因是随渣金比增大, 渣中 SiO_2 质量随之增加, 扩散至渣金界面处 SiO_2 的含量升高, 利于 Al 与 SiO_2 的反应进行。当渣金比增大至 5 时, Al 转化率能够达到 96.52%, 此时大部分 Al 元素已经从合金中迁移进入渣相。

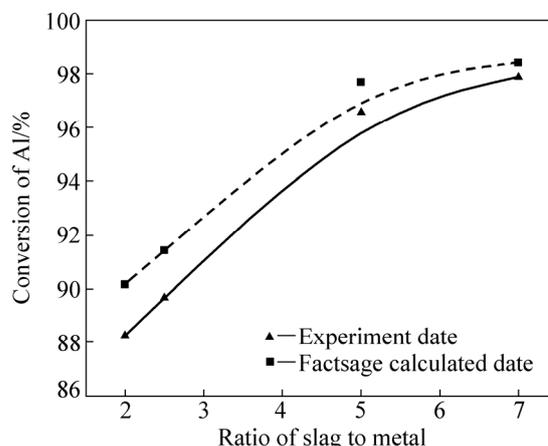


图 3 1500 °C 渣金比对 Al 转化率的影响

Fig. 3 Effects of ratio of slag to metal on conversion of Al at 1500 °C

图 4 所示为精炼硅中 B 含量及其迁移比与渣金比的关系。由图 4 可知, 精炼硅中 B 含量随渣金比的增大而降低, B 元素迁移比则随渣金比的增大而增大。在渣金比小于 5 时, B 含量降低的最为明显。当渣金比增至 5 时, B 含量降至 23.37×10^{-6} , 此时, B 的迁移比为 12.95。之后继续增大渣金比, B 含量未发生明显变化。根据造渣精炼除 B 的研究可知, 熔渣的氧势对 B 的迁移至关重要。在一定范围内, 熔渣中提供自由氧(O)的 SiO_2 含量越高, 熔渣氧势越大, 硅熔体中

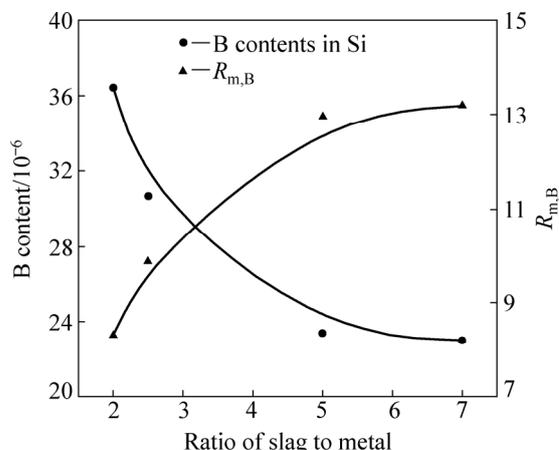


图 4 渣金比对精炼硅中 B 含量及其迁移比的影响

Fig. 4 Effects of ratio of slag to metal on B content in Si and migration ratio of B at 1500 °C

的 B 越容易被氧化成 B_2O_3 进入到渣中。在渣金比较小时, 渣中大部分 SiO_2 主要与还原性强的 Al 反应, 只有少部分的 SiO_2 参与 B 的氧化, 此时在渣金界面处主要是 Al 元素发生迁移运动。随着渣金比的增大, Al 元素的迁移逐步趋于平衡状态, 此时渣中方有足够的 SiO_2 提供氧势来保证 B 的氧化, 从而促使 B 元素继续由合金向渣系迁移。当渣金比由 2 增至 5 时, 检测得到精炼后渣系中 SiO_2 的含量由 4.59% 升至 13.24%。精炼硅中 B 含量则由 36.43×10^{-6} 降至 23.37×10^{-6} 。此后继续增大渣金比, 精炼硅中 B 含量基本保持不变。

2.2 精炼时间对 Al、B 元素迁移分配的影响

为了研究精炼时间对铝硅合金中元素 Al 和 B 迁移与分配的影响, 采用 40%CaO-40% SiO_2 -20% Al_2O_3 渣和 60%Al-Si 合金作为研究对象, 精炼温度 1500 °C, 渣金比为 5。合金中 Al 含量、渣中 Al_2O_3 含量以及 Al 元素迁移比随精炼时间的关系如图 5 所示, 从图中 Al 含量和 Al_2O_3 含量的变化趋势可知: 随精炼时间延长, Al 元素不断由合金向渣中迁移, 导致合金中 Al 含量不断下降, 渣中 Al_2O_3 含量不断上升。与之对应的合金中 Al 元素的迁移比也在不断增大。在 1500 °C 下恒温 10 min, 合金中 Al 含量由初始的 60% 下降至 4.87%, 迁移比达到 12.32, 说明在此过程中, Al 元素的迁移变化十分明显, 渣金界面处元素迁移交换最为剧烈。

图 6 所示为精炼硅与渣中 B 含量以及 B 元素迁移比随精炼时间的关系。由图 6 可知, 随精炼时间的延长, 精炼硅中 B 含量逐渐降低, 渣中 B 含量随之升高, 与之对应 B 元素的迁移比也呈上升趋势, 说明在此过

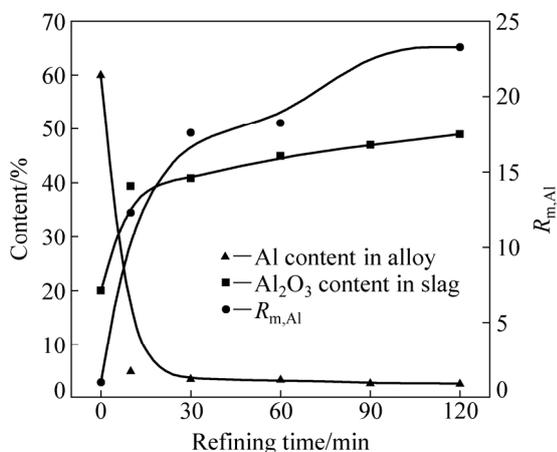


图 5 1500 °C 合金中 Al 含量和渣中 Al_2O_3 含量及 Al 元素迁移比随精炼时间的关系

Fig. 5 Relationships among Al content in alloy, Al_2O_3 content in slag, migration ratio of Al and refining time at 1500 °C

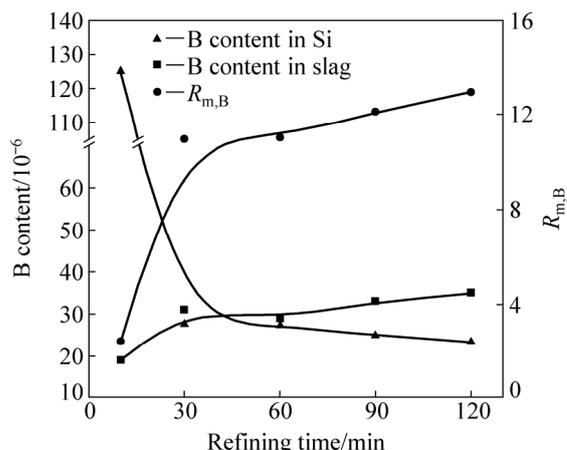


图 6 1500 °C 精炼硅和渣中 B 含量以及 B 元素迁移比随精炼时间的关系

Fig. 6 Relationships among B contents in Si and slag, migration ratio of B and refining time at 1500 °C

程中 B 元素发生由硅熔体向渣中的迁移运动。在升温至 1500 °C 并且恒温 30 min 期间内, B 含量的变化幅度最为显著, 硅熔体中 B 含量由初始值 302.74×10^{-6} 降至 27.63×10^{-6} , B 元素迁移比达到 10.96。

对比图 5 和 6 可知, 合金中 Al 与精炼硅中 B 含量均随精炼时间的延长逐渐降低, 在 90 min 后该降低趋势趋于平缓, 此后继续延长精炼时间对 Al 和 B 元素的迁移效果作用不明显, 反而会增加精炼产生的能耗以及对设备的负担。从动力学角度考虑, 随精炼时间延长, 硅熔体中的 B 和 Al 含量逐渐降低, 导致其与渣金反应界面的浓度梯度减小, 传质速率下降。

随精炼时间的延长, 合金中的 Al 不断向渣中迁移, 导致在精炼过程中渣系组分不断改变。结合反应式(6)可知, 固定初始渣组成随着精炼时间的延长渣中 $w(CaO+Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 值呈上升趋势。精炼硅中 B 含量以及合金中 Al 含量与经不同精炼时间后渣中 $w(CaO+Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 值的关系如图 7 所示。由图 7 可知, 在 $w(CaO+Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 值小于 3.5 时, 随 $w(CaO+Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 值增大, 精炼硅中 B 与合金中 Al 含量均急剧下降。此后, $w(CaO+Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 值继续增大时, B 与 Al 含量变化较小。

2.3 Al 元素迁移对 B 元素迁移的影响

在该变碱度体系中, 为了进一步研究 Al 元素迁移对 B 元素迁移的影响规律, 在 1500 °C 下, 固定合金初始成分为 60%Al-Si, 渣金比为 5, 精炼时间为 2 h, 改变初始渣组成, 考察 Al 元素的迁移对 B 元素迁移的影响研究。渣的初始组成成分及精炼前后渣系的

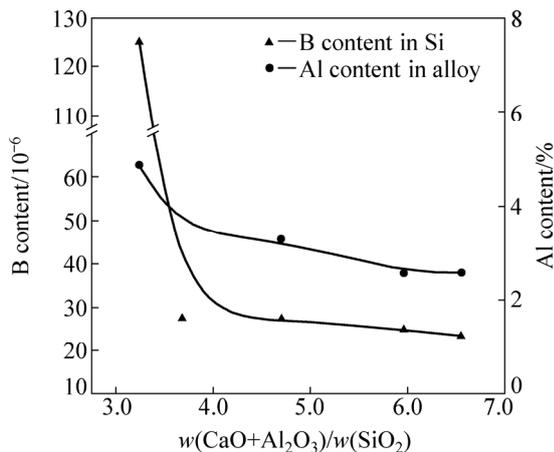


图7 1500 °C时 B 和 Al 含量与经不同时间精炼后渣中 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值的关系

Fig. 7 Relationships among B content, Al content and $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ after different refining times at 1500 °C

$w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值变化如表 1 所示。精炼硅中 B 含量、合金中 Al 含量与精炼后渣中 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值的关系如图 8 所示。结合图 8 和表 1 可知, 随渣中初始 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值增大, 精炼后各组合金中 Al 含量差异不明显, 均在 1.5% 左右, 说明当初渣中 SiO_2 过量时, 合金中的 Al 元素基本能够被氧化并以 Al_2O_3 形式迁移进入渣相。此外, 由于初始渣中各组分含量不同, Al 元素的迁移对渣系碱度和氧势的调节程度会有所差异, 从而导致 B 在渣金界面的迁移程度不同。由图 8 可知, 精炼硅中 B 含量随渣中 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值呈先下降后上升的趋势。B 含量在 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值为 1.24 附近时有最小值 8.01×10^{-6} , 此时最大 B 元素迁移比为 37.80。

由反应(1)可知, B 的氧化与 O^{2-} 浓度/活度和氧分压 p_{O_2} 有关, 该渣系中 O^{2-} 由离子化合物 CaO 和 Al_2O_3

表 1 1500 °C 精炼 2 h 前后渣中 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值变化
Table 1 Variation of $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ in slag before and after refined at 1500 °C for 2 h

Component of slag	$w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$	
	Before refined	After refined
65% SiO_2 -30%CaO-5% Al_2O_3	0.54	1.17
65% SiO_2 -35%CaO	0.54	1.24
60% SiO_2 -30%-CaO-10% Al_2O_3	0.67	1.99
50% SiO_2 -40%CaO-10% Al_2O_3	1.00	2.88
40% SiO_2 -40%-CaO-20% Al_2O_3	1.50	6.55

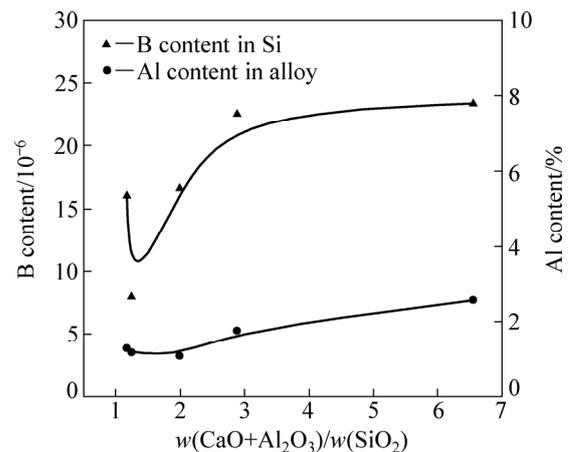


图8 1500 °C 精炼硅中 B 含量、合金中 Al 含量与精炼后渣中 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 的关系

Fig. 8 Relationships among B content in Si, Al content in alloy and $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ after refined at 1500 °C

提供, 氧分压由 Si 和 SiO_2 之间的平衡反应决定^[29-30]。Al 元素向渣中迁移的过程中会导致渣中 Al_2O_3 含量升高 SiO_2 含量降低, 从而引起 O^{2-} 和 O_2 两者活度发生变化。当 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值小于 1.24 时, O^{2-} 浓度偏小。随着 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值增大, O^{2-} 浓度增大, 反应(1)继续向右进行, B 元素向渣中迁移量增多; 当 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值大于 1.24 时, O^{2-} 过量, Al 元素继续迁移反而会阻碍反应(1)向右进行, 导致硅熔体中 B 元素迁移受阻, 精炼硅中 B 含量开始出现升高趋势。

对比图 7 和 8 结果可知, 当精炼后渣中 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值大于 3 后, 两者 B 含量变化呈现出相反的变化趋势。在图 7 中, 精炼硅中 B 含量随 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值增大而降低, 而在图 8 中, 精炼硅中 B 含量呈升高趋势。其主要是因为当 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值相同时, 图 7 与图 8 中精炼硅在精炼时间上存在差异。当 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值均为 3.24 时, 图 7 中精炼时间为 0.1 h, 精炼硅中 B 含量为 125.03×10^{-6} ; 图 8 中精炼时间为 2 h, 精炼硅中 B 含量为 21.43×10^{-6} , 二者 B 含量相差较大, 达到了 103.60×10^{-6} 。当 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值为 6 时, 图 7 中精炼时间为 1.5h, 精炼硅中 B 含量为 24.47×10^{-6} ; 图 8 精炼时间为 2 h, 精炼硅中 B 含量为 23.11×10^{-6} , 此时二者的 B 含量之差仅为 1.36×10^{-6} 。该结果同时也说明 B 元素在硅熔体与渣金界面处的迁移扩散很有可能是限制冶金法除 B 的关键性环节。

2.4 元素铝和硼迁移过程表征及机理分析

为了进一步探明元素 Al 和 B 在精炼时的迁移过

程, 利用电子探针(EPMA)对精炼后样品进行分析。图 9(a)所示为精炼后渣金界面处 EPMA 图, 图 9(b)所示为元素 Al 和 B 在渣金界面处线扫描图。由渣金界面附近处的线扫描图可知, 在合金相中, B 元素含量分布比较平均, 而在靠近渣金界面处, B 含量有明显升高趋势。说明在精炼过程中元素 B 发生由合金内部向渣金界面处的迁移运动, 从而在渣金界面处出现 B 含量升高的现象。界面处的硼被渣系氧化成硼的氧化物呈酸性, 与碱性氧化物 CaO 结合迁移进入到渣相中, 故在线扫描结果的渣相中也发现较多的 B 元素。

由图 9(a)和(b)可知, 精炼后合金中 Al 元素基本由合金迁移至渣相中, 剩余少量铝元素以 Al-Si 相或 Al-Si-Ca 相存在于硅晶界处, 后期通过酸洗能够实现有效去除。

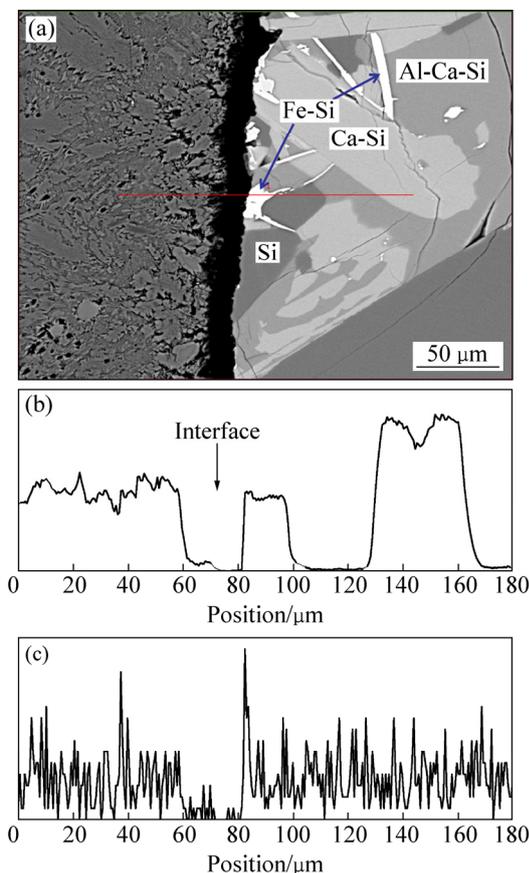


图 9 产物的渣金界面处形貌图和元素 Al 和 B 在渣金界面处 EPMA 线扫描图

Fig. 9 Morphology of refined product with interface between slag and metal (a) and EPMA line scanning maps of elements Al (b) and B (c) at interface between slag and metal

综合元素 Al 和 B 在渣金相里面的分布情况以及二者在体系中经历的反应历程, 获得了该体系中元素 Al 和 B 在渣金反应界面处的迁移机理如图 10 所示。

合金中的 Al 原子向反应界面处迁移与渣相中迁移过来的 SiO₂ 分子在反应界面处发生碰撞并反应, 生成的硅进入合金相中, 使得硅的产量增加, 而 Al₂O₃ 则进入渣相。Al 元素的这种短程无序, 长程有序运动, 会使得在合金相和渣相之间产生定向的原子迁移, 从而增大硅中杂质元素与渣系的接触机会。而且铝热还原反应为剧烈放热反应, 会产生局部过热现象, 为界面层其他反应的进行创造有利条件。精炼过程中 B 元素的迁移主要经历了如下几个过程: 1) 合金硅中 B 杂质在浓度梯度和电磁搅拌作用下, 从熔体中扩散到近两相界面处; 2) 近两相界面处 B 杂质越过合金相界面到达两相界面处; 3) 在两相界面处 B 杂质与渣系发生氧化反应, 生成硼氧化物; 4) 生成的硼氧化物穿过渣相界面进入渣相; 5) 穿过渣相界面的硼氧化物进一步扩散至渣系中, 形成更加稳定的硼酸盐状态。此外, B 与 Al 为同族元素, 二者在结构和性质上有许多相似之处, Al 元素的迁移在一定程度上会带动 B 元素的运动, 从而提高 B 的迁移效果。

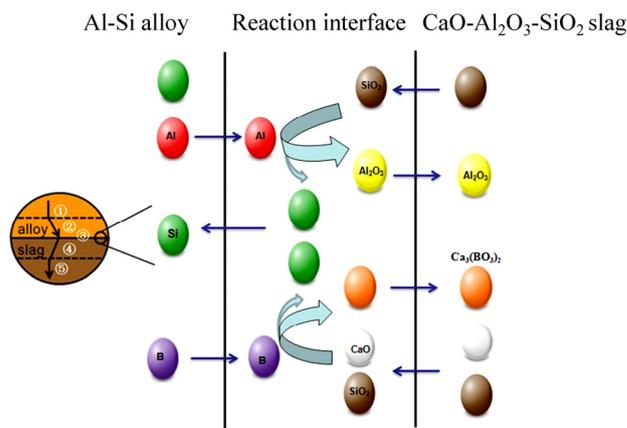


图 10 渣金反应界面元素迁移过程原理图

Fig. 10 Schematic diagram of migration process of elements at reaction interface between slag and alloy

3 结论

1) 利用 Factsage 软件模拟计算与实验结果相结合, 得到 40%CaO-40% SiO₂-20%Al₂O₃ 渣和 60%Al-Si 合金体系的最佳渣金比为 5, 此时合金中 Al 的转化率达到 96.52%, 硅熔体中 B 含量由 302.74×10⁻⁶ 降至 23.37×10⁻⁶, 此后增大渣金比 Al 和 B 的迁移变化均不明显;

2) 随精炼时间延长, 元素 Al 和 B 均不断由合金相向渣相迁移。Al 元素在精炼 10 min 内迁移运动最

为剧烈, 迁移比达到 12.32; B 元素在精炼 30 min 内迁移运动最为显著, 迁移比达到 10.96。精炼 90 min 后, 合金中 Al 元素含量由初始的 60% 降至 2.56%, B 元素由初始 302.74×10^{-6} 降至 24.96×10^{-6} 。此后, 继续延长精炼时间, 合金中元素 Al 和 B 的含量变化均不明显;

3) Al 元素的迁移会影响渣的组成, 改变渣的碱度与氧势, 从而影响 B 元素的迁移。随精炼后渣中 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值增大, 精炼硅中 B 含量呈先下降后上升的趋势, B 含量在 $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 值 1.24 附近有最小值 8.01×10^{-6} , 此时 B 的迁移比为 37.80;

4) 解析了 Al-Si 合金和 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣体系中元素 Al 和 B 的迁移过程与机理。

REFERENCES

- PEZZINI S. Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(9): 1528-1533.
- 温 雅, 胡仰栋, 单廷亮. 改良西门子法多晶硅生产中分离工艺的改进[J]. *化学工业与工程*, 2008, 25(2): 154-159.
WEN Ya, HU Yang-dong, SHAN Ting-liang. Improvements of separating process in polycrystalline Si production by modified Siemens arts and crafts[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2008, 25(2): 154-159.
- 龙桂华, 吴 彬, 韩 松, 邱克强. 太阳能级多晶硅生产技术的发展现状及展望[J]. *中国有色金属报*, 2008, 18(1): 386-392.
LONG Gui-hua, WU Bin, HAN Song, QIU Ke-qiang. Development status and prospect of solar grade silicon production technology[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(1): 386-392.
- YUGE N, ABE M, HANAZAWA K, BABA H, NAKAMURA N, KATO Y, SAKAGUCHI Y, HIWASA S, ARATANI F. Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2001, 9(3): 203-209.
- JOINSTON M D, KHAJAVI L T, Li M, SOKHANVARAN S, BARATI M. High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: A review[J]. *JOM*, 2012, 64(8): 935-945.
- 巫 剑, 王 志, 胡晓军, 郭占成, 范占军, 谢永龙. Si-Sn 合金精炼-定向凝固过程硅的分离和提纯[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(7): 1871-1877.
WU Jian, WANG Zhi, HU Xiao-jun, GUO Zhan-cheng, FAN Zhan-jun, XIE Yong-long. Separation and purification of silicon by combined Si-Sn alloy refining and directional solidification process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(7): 1871-1877.
- ARAFUNE K, OHISHI E, SAI H, OHSHITA Y, YAMAGUCHI M. Directional solidification of polycrystalline silicon ingots by successive relaxation of supercooling method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 308(1): 5-9.
- 李亚琼, 张立峰, 马玉升. 凝固精炼, 造渣精炼提纯冶金硅的研究进展[J]. *功能材料*, 2017, 48(3): 3028-3034.
LI Ya-qiong, ZHANG Li-feng, MA Yu-shen. Recent developments in metallurgical grade silicon purification by solidification refining and slag refining process[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(3): 3028-3034.
- SUN J, JIE J C, ZOU Q, GUO L L, CAO Z Q, WANG T M, LI T J. Boron removal from molten silicon using $\text{CaO-SiO}_2\text{-BaO-CaF}_2$ slag[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(12): 3299-3304.
- SAKATA T, MIKI T, MORITA K. Removal of iron and titanium in poly-crystalline silicon by acid leaching[J]. *Journal-Japan Institute of Metals*, 2002, 66(5): 459-465.
- 李成义, 赵立新, 王 志, 郭占成, 王永刚. 酸洗去除冶金硅中典型杂质[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(8): 1988-1996.
LI Cheng-yi, ZHAO Li-xin, WANG Zhi, GUO Zhan-cheng, WANG Yong-gang. Removal of representative impurities from metallurgical grade silicon by acid leaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8): 1988-1996.
- ZHANG H, WANG Z, MA W, XIE K Q, HU L. Chemical cracking effect of aqua regia on the purification of metallurgical-grade silicon[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(22): 7289-7296.
- KHATTAK C P, JOYCE D B, SCHMID F. A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 74(1): 77-89.
- LI M, UTIGARD T, BARATI M. Removal of boron and phosphorus from silicon using $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ flux[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2014, 45(1): 221-228.
- CAI Jing, LI J T, CHEN W H, CHEN C, LUO X T. Boron removal from metallurgical silicon using $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ slags[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(6): 1402-1406.
- SAFARIAN J, TRANELL G, TANGSTAD M. Boron removal from silicon by $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ ternary slag[J]. *Metallurgical and Materials Transactions E*, 2015, 2(2): 109-118.
- JUNG E J, MOOM B M, SEOK S H, MIN D J. The mechanism of boron removal in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag system for SoG-Si [J]. *Energy*, 2014, 66: 35-40.
- LUO D W, LIU N M, LU Y P, ZHANG G L, LI T J. Removal of boron from metallurgical grade silicon by electromagnetic induction slag melting[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(5): 1178-1184.
- LI Y L, WU J J, MA W H, YANG B. Boron removal from metallurgical grade silicon using a refining technique of calcium silicate molten slag containing potassium carbonate[J]. *Silicon*, 2014, 7(3): 247-252.
- 谢永龙, 盛之林, 范占军. 冶金法制备太阳能级多晶硅技术进展[J]. *材料导报: 纳米与新材料专辑*, 2015, 29(1): 163-167.
XIE Yong-long, SHENG Zhi-lin, FAN Zhan-jun. Technical

- progress for preparing solar grade silicon using metallurgical route[J]. *Material Guide: Nanoscale and New Materials Album*, 2015, 29(1): 163–167.
- [21] KHAJAVI L T, MORITA K, YOSHIKAWA T, BARATI M. Removal of boron from silicon by solvent refining using ferrosilicon alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2014, 46(2): 615–620.
- [22] MA X D, LEI Y, YOSHIKAWA T, ZHAO B, MORITA K. Effect of solidification conditions on the silicon growth and refining using Si-Sn melt[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 430: 98–102.
- [23] MITRASINOVIC A M, UTIGARD T A. Refining silicon for solar cell application by copper alloying[J]. *Silicon*, 2009, 1(4): 239–248.
- [24] YOSHIKAWA T, MORITA K. Removal of B from Si by solidification refining with Si-Al melts[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2005, 36(6): 731–736.
- [25] GUMASTE J L, MOHANTY B C, GALGALI R K, SYAMAPRASAD B B, SINGH S K, JENA P K. Solvent refining of metallurgical grade silicon[J]. *Solar Energy Materials*, 1987, 16(4): 289–296.
- [26] HU L, WANG Z, GONG X Z, ZHANG H. Impurities removal from Metallurgical-Grade Silicon by combined Sn-Si and Al-Si refining processes[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(4): 828–836.
- [27] 杜 冰, 王 志, 孙丽媛, 马文会, 葛 治, 陈 杭. 复合熔析精炼去除工业硅中的非金属杂质硼[J]. *过程工程学报*, 2015, 15(3): 393–399.
- DU Bing, WANG Zhi, SUN Li-yuan, MA Wen-hui, GE Zhi, CHEN Hang. Research on removal of boron impurity from metallurgical grade silicon by composite solvent refining[J]. *Journal of Process Engineering*, 2015, 15(3): 393–399.
- [28] JUNEJA J M, MUKHERJEE T K. A study of the purification of metallurgical grade silicon[J]. *Hydrometallurgy*, 1986, 16(1): 69–75.
- [29] JOHNSTON M D, BARATI M. Effect of slag basicity and oxygen potential on the distribution of boron and phosphorus between slag and silicon[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(3): 970–975.
- [30] JOHNSTON M D, BARATI M. Distribution of impurity elements in slag-silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(12): 2085–2090.

Migration and distribution of Al and B between slag and metal phase in process of Al-Si alloy slag refining

GE Zhi^{1,2}, WANG Zhi², SUN Li-yuan², XIE Ke-qiang¹, MA Wen-hui¹, QIAN Wei-tao¹

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology,

Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Al-Si alloy and CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag were mixed and refined at 1500 °C. The effects of ratio of slag to metal, refining time on the distribution of Al and B in the system between the slag and metal phase were investigated. Also, the migration process of Al and B in the system was analyzed. The results show that, the B content in the refining Si decreases from 302.74×10^{-6} to 23.37×10^{-6} , when the ratio of 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ slag to 60% Al-Si alloy is 5. The migration patterns between the slag and metal phase of Al and B are almost the same, both of which change with stages. For Al, it is the most violent in the first 10 min, the transformation rate of Al reaches up to 96.52%, and the remaining amount of aluminum exists at the silicon grain boundary in the form of Al-Si phase or Al-Si-Ca phase. While for B, the most violent migration into slag happens in the first 30 min. And their migration ratios (R_m) are 12.32 and 10.96, respectively. Further increasing time will only bring a slow change of their content. The refining slag is changed by the oxidation of Al, and Al content will be enhanced with the increase of $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ under the same refining time. However, B content decreases at first and then increases, whose minimum value is 8.01×10^{-6} when $w(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ is 1.24, and now the migration ratio of B is 37.80.

Key words: Al-Si alloy; boron; slag refining; migration; distribution

Foundation item: Projects(51422405, 51404229) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-03-02; **Accepted date:** 2018-01-19

Corresponding author: WANG Zhi; Tel: +86-10-82544818; E-mail: zwang@ipe.ac.cn

(编辑 何学锋)