

电磁感应辅助等离子体熔炼去除金属硅中的硼

蔡靖¹, 卢成浩¹, 李锦堂¹, 马文会², 罗学涛¹

(1. 厦门大学 材料学院, 厦门 361005;

2. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093)

摘要: 采用自主设计的转移弧等离子体发生装置, 对金属硅进行电磁感应加热辅助等离子体熔炼除硼的研究; 探索不同工艺条件如反应气体、熔炼时间和初始硼含量对除硼效果和硅损失的影响。结果表明: 采用氩气和水蒸气混合气体(Ar+H₂O)作为反应气体比氩气和氧气混合气体(Ar+O₂)具有更好的除硼效果; 随 H₂O 含量的增加, 硼的去除率与硅损失率都呈线性增加; 采用 Ar+1.5%H₂O(体积分数)等离子体时, 硼的去除率在 30 min 后达到最大值, 其含量从 22×10^{-6} 降至 0.2×10^{-6} (质量分数), 硅损失率约为 0.5%/min; 初始硼含量对除硼效果和硅损失率基本无影响。

关键词: 太阳能级多晶硅; 电磁感应; 等离子体熔炼; 除硼

中图分类号: TF111

文献标志码: A

Boron removal from metallurgical silicon by plasma melting using electromagnetic induction

CAI Jing¹, LU Cheng-hao¹, LI Jin-tang¹, MA Wen-hui², LUO Xue-tao¹

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The removal of boron from metallurgical silicon was studied by plasma melting using electromagnetic induction heating with the independently designed transfer arc plasma generator. The effects of boron removal and silicon loss were investigated under different technological conditions of reacting gas, melting time and initial boron content. The results show that a mixture of argon and water vapor (Ar+H₂O) as reaction gas is more effective for the boron removal than a mixture of argon and oxygen (Ar+O₂), and both the boron elimination rate and silicon loss rate increase with the H₂O content increasing; the boron elimination rate increases to the maximum by using Ar+1.5%H₂O(volume fraction) plasma for 30 min, and the boron content is reduced from 22×10^{-6} to 0.2×10^{-6} (mass fraction), the silicon loss rate is about 0.5%/min, the initial boron content has no effects on the boron removal rate and silicon loss rate.

Key words: solar grade polycrystalline silicon; electromagnetic induction; plasma melting; boron removal

伴随太阳能电池产业的迅速发展, 太阳能级多晶硅(Solar grade polycrystalline silicon, SOG-Si)的市场需求日益增加^[1-2]。由于传统的西门子法工艺复杂、能耗大、存在污染与安全等问题, 因此, 开发冶金法制备

太阳能级多晶硅更具有现实意义^[3]。在冶金法制备太阳能级多晶硅的过程中, 杂质硼的去除一直是一大难题。这是因为硼在硅中的分凝系数较大, 饱和蒸气压较低, 难以通过传统的定向凝固和真空冶炼除去^[4-5]。

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划资助项目(2011BAE03B01); NSFC-云南联合基金重点项目(U1137601); NSFC-云南联合基金资助项目(U137601)

收稿日期: 2011-11-08; 修订日期: 2012-06-26

通信作者: 罗学涛, 教授, 博士; 电话: 0592-2184881; E-mail: xuetao@xmu.edu.cn

目前,等离子体熔炼是一种有效的除硼方法。

等离子体熔炼是利用等离子弧作为热源来熔化、精炼金属的一种冶炼方法。由于等离子弧属于压缩电弧,能量高度集中,是一个高热、高温的能量源。等离子体熔炼除硼正是基于等离子体的超高温,在氧化性气体作用下,使硼活性氧化形成易挥发的化合物从硅液中逸出^[6],从而达到有效去除硼的目的。

基于上述原理,世界各国都在竞相开发等离子体熔炼除硼的新工艺^[7-9]。LEE等^[10]采用Ar+H₂+H₂O等离子体熔炼30 min,损失了约8%的硅,硼去除率约为65%。SUZUKI等^[11]采用Ar+1.24% H₂O(体积分数)等离子体,将金属硅(MG-Si)中的硼含量从 35.7×10^{-6} 降至 0.4×10^{-6} (质量分数,下同)。IKEDA等^[12]通过旋转等离子体技术进一步提高了硼去除率,硼含量可由 12×10^{-6} 降至 1×10^{-6} 以下。NAKAMURA等^[13]则采用Ar+H₂O+O₂等离子体,研究不同实验规模下(0.6~300 kg)等离子体熔炼除硼的效果。WU等^[14]对等离子体熔炼中的反应动力学与机理进行了研究,得出气态硼氢氧化物比硼氧化物更易挥发。

虽然等离子体熔炼具有很好的除硼效果,但易导致硅在高温下同时被氧化,从而造成硅损失。在产业化应用中,若直接采用等离子体加热熔化、精炼,势必导致加热不均匀、成本过高等问题。为此,ALEMANY等^[15-16]将电磁感应加热搅拌与等离子体熔炼相结合,硼含量可由 15×10^{-6} 降至 2×10^{-6} 以下,但因采用非转移弧等离子体,其有效功率较低。

为进一步提高熔炼功率、降低能耗和成本,减少硅损失,本文作者采用电磁感应加热辅助转移弧等离子体熔炼除硼,即通过电磁感应加热搅拌,使硅熔化,并加速杂质硼向硅液表面的迁移,使其在等离子体熔炼过程中与反应气体充分接触,从而达到更有效的除硼效果。

1 实验

原料硅分为两种,一种是低硼含量(8.6×10^{-6})的金属硅,另一种是高硼含量(22×10^{-6})的金属硅。实验采用自主设计的等离子体熔炼系统,其结构示意图如图1所示,主要包括等离子体发生装置、感应加热装置和工作电源(未标出)3大部分。

其中,等离子体发生装置包括转移弧等离子枪与引弧装置。感应加热装置主要由感应线圈和石墨坩埚组成。转移弧等离子枪位于石墨坩埚上方,并可垂直升降。转移弧等离子枪的示意图如图2所示,等离子枪主要由阴极、辅助阳极、气路系统和水冷系统组成。

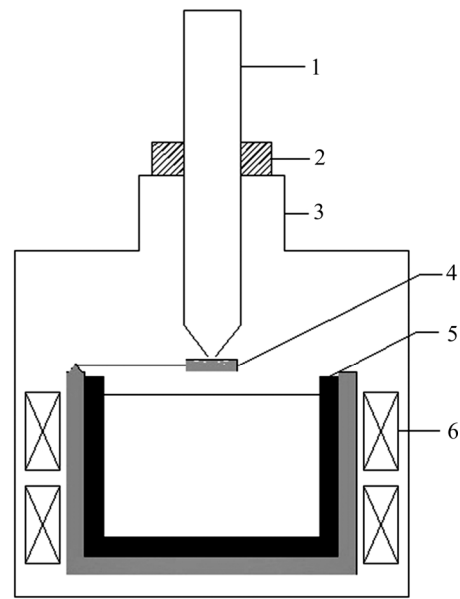


图1 等离子体熔炼系统示意图

Fig. 1 Schematic drawing of plasma melting system: 1—Transfer arc plasma torch; 2—Lifting device; 3—Furnace body; 4—Arc initiating device; 5—Graphite crucible; 6—Induction coil

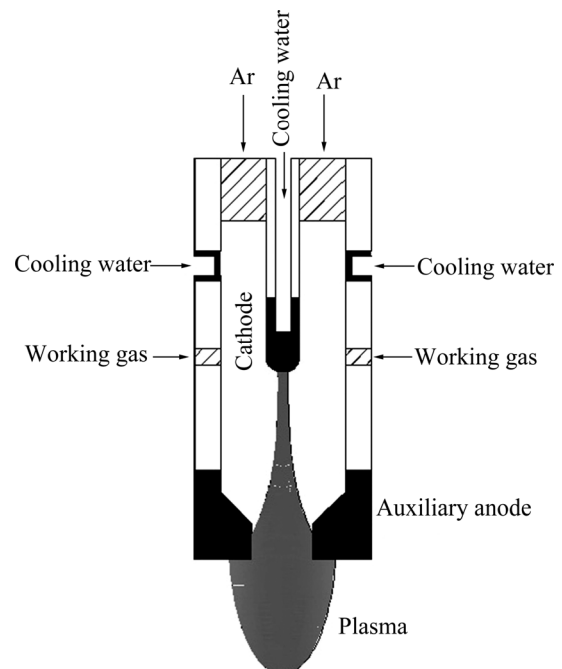


图2 转移弧等离子枪示意图

Fig. 2 Schematic drawing of transfer arc plasma torch

其中,阴极为难熔的钨金属棒,辅助阳极用导热性能良好的紫铜管焊接而成。气路系统包括工作气体和载气气路,前者包括水蒸气(H₂O)与氧气(O₂)等氧化性气

体, 氩气(Ar)为载气。通常采用水冷来防止枪体过热, 并减小阴极材料的烧蚀率。

实验中, 先采用电磁感应加热熔化石墨坩埚中的金属硅。待硅完全熔化后, 提高电源功率, 使硅液温度保持在 1 773~1 973 K。启动等离子体熔炼系统, 将等离子枪降至引弧装置上方, 通入气体, 开始引弧。当引弧完成后, 移开引弧装置, 调节给定电流, 调整等离子弧长度, 对硅液表面进行等离子体熔炼。相关实验参数如表 1 所列。熔炼完成后, 将给定电流调零, 断开等离子弧, 升起等离子枪, 并停止通气。最后, 关闭感应线圈电源, 将硅液倒入浇注用石墨坩埚中, 进行定向凝固。采用二次离子质谱(SIMS, TOF. SIMS 5, ION-TOF)测量熔炼前后硅中的硼杂质含量。

表 1 等离子体熔炼实验参数

Table 1 Experimental parameters of plasma melting

Induction heating power/kW	20~35
Plasma torch power/kW	30~100
Given current/A	150~555
Plasma arc length/mm	50~200
Furnace pressure/kPa	5
Gas composition/%	Ar+O ₂ (0~1.5%); Ar+H ₂ O (0~1.5%, volume fraction)
Gas flow/(L·min ⁻¹)	25
Melting time/min	10~30

2 结果与讨论

2.1 反应气体对除硼效果的影响

为研究不同反应气体的除硼效果, 在其他实验条件不变的情况下, 比较了分别采用 Ar+0.75%O₂ 和 Ar+1.5%H₂O 熔炼 10 和 20 min 后硼的去除效果, 如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 不同的熔炼时间内(10 min 和 20 min), Ar+1.5%H₂O 等离子体的硼去除率比 Ar+0.75%O₂ 等离子体均高出 9%~10%, 由此可以认为在相同的氧含量下, 采用 H₂O 作为反应气体可能具有更好的除硼效果。

这是由于等离子体熔炼时, 阳极(硅液表面)可达 3 600~4 000 K, 在该高温下, 当通入 H₂O 或 O₂ 作为反应气体时, B 很容易氧化, 并分别以气态硼氢氧化物或硼氧化物的形式逸出^[14]。根据热力学计算, 气态硼氢氧化物的蒸气压要高于硼氧化物的, 如在

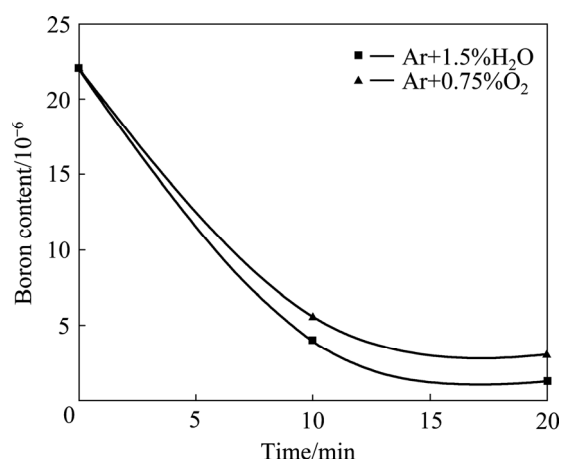
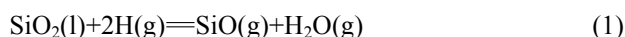


图 3 初始硼含量为 22×10^{-6} 时不同反应气体除硼效果的比较

Fig. 3 Comparison of removal efficiency of boron by different reacting gases at initial boron content of 22×10^{-6}

1 850 K 时 BOH 的挥发性约是 BO 的 10 倍^[15], 因此, 采用 Ar+H₂O 等离子体除硼时, 硼具有更好的挥发性。

另一方面, 由于采用 O₂ 作为氧化性气体时, 硅液表面会形成一层 SiO₂ 膜, 这层膜限制了硼元素从硅液向外的扩散, 从而限制了硼的挥发。当通入 H₂O 时, 它会分解成不稳定的 H 和 O, 与 SiO₂ 膜发生如下反应^[11-12]:



生成的 SiO 以气态形式挥发, 从而有利于硼在反应过程中的不断逸出, 提高了除硼效果。图 4 所示为采用不同组成的 Ar+H₂O 熔炼 10 min 后硼去除率与硅损失率。由图 4 可以看出, 伴随 H₂O 含量的增加, 硼

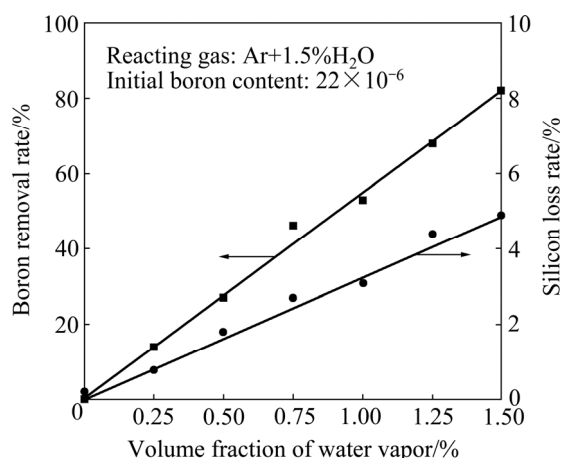


图 4 不同水蒸气含量对除硼率和硅损失率的影响

Fig. 4 Effects of water vapor content on boron removal rate and silicon loss rate

去除率与硅损失率都呈线性增加。

2.2 熔炼时间对除硼效果的影响

采用 Ar+1.5% H_2O 作为反应气体，研究不同熔炼时间对硼去除率和硅损失率的影响，其结果如图 5 所示。

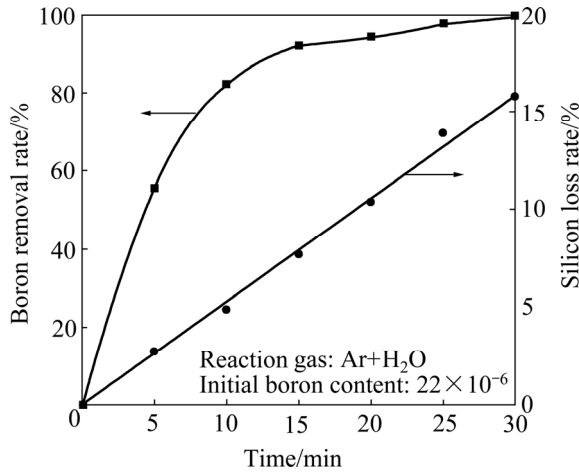


图 5 熔炼时间对除硼率和硅损失率的影响
Fig. 5 Effects of melting time on boron removal rate and silicon loss rate

由图 5 可以看出，在熔炼初期，硼去除率迅速增加，熔炼 15 min 时，硼去除率达到约 91.8%。随后，硼去除率增加趋势变缓，这是由于硅液中硼含量限制了反应速率的变化，熔炼 30 min 左右，硼去除率达到最大值，约为 99.1%，硅中的硼含量从初始的 22×10^{-6} 降至约 0.2×10^{-6} 。随着熔炼时间的增加，硅损失率一直呈线性增加，熔炼 30 min 后，达到 15.7% 左右。由于太阳能电池对硼杂质含量要求是低于 0.3×10^{-6} ，因此，为了提高硅的产率，应合理安排等离子体熔炼时间，在保证除硼效果的同时，尽可能减少硅的损失。

当总的反应速度是由硅液中硼的扩散传质控制时，有如下关系：

$$\frac{d[B]}{dt} = -k([B] - [B]_i) \tag{2}$$

$$\ln \frac{([B] - [B]_i)}{([B]_0 - [B]_i)} = -kt \tag{3}$$

式中： k 是反应的表现速率常数， s^{-1} ； $[B]$ 、 $[B]_i$ 和 $[B]_0$ 分别为不同熔炼时间时硅液内部硼含量、硅液表面硼含量和硅液初始硼含量。

假设硅液表面的硼含量 $[B]_i$ 由于不断被反应消

耗，接近于 0，则式(3)可写作：

$$\ln\left(\frac{[B]}{[B]_0}\right) = -kt \tag{4}$$

根据图 5 数据，可得 $\ln([B]/[B]_0)$ 与熔炼时间 t 的关系，结果如图 6 所示。

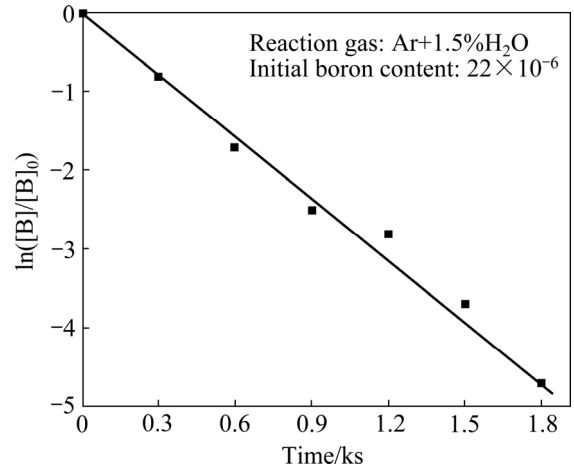


图 6 $\ln([B]/[B]_0)$ 与熔炼时间的线性关系
Fig. 6 Linear relationship between $\ln([B]/[B]_0)$ and melting time

从图 6 可以看出， $\ln([B]/[B]_0)$ 与 t 基本呈线性关系，式(4)中的 k 值可由图中直线斜率求出，约为 $2.6 \times 10^{-3} s^{-1}$ 。由以上结果，可以通过式(5)计算出硼在硅液中的传质系数 k' [11-12]：

$$k' = \frac{k}{(A/V)} \tag{5}$$

式中： A 为硅液的反应面积， m^2 ； V 为硅液的体积， m^3 。根据坩埚尺寸， A 可估算为 $0.031 m^2$ 。当硅的质量为 3 kg 时，根据液态硅的密度 [17]，可计算出 V 约为 $1.17 \times 10^{-3} m^3$ ，将以上数值代入式(5)，得出 k' 约为 $9.8 \times 10^{-5} m/s$ 。该值是以一维状态下的线性计算为基础推导出的，近似认为传质反应在整个硅液表面均匀进行，忽略了实际熔炼中等离子弧有效范围、坩埚和气体环境等因素的影响。例如，在实际熔炼中，等离子弧的范围较集中， A 要远低于理论估算的数值，所以，实际的传质系数要大于理论计算结果。

2.3 初始硼含量对除硼效果的影响

图 7 所示为低硼金属硅和高硼金属硅在相同工艺条件下经过等离子体熔炼后 $\ln([B]/[B]_0)$ 与熔炼时间 t 的关系。

从图 7 可以看出, 采用不同初始硼含量的金属硅进行等离子体熔炼, $\ln([B]/[B]_0)$ 与 t 一直呈线性关系, 但当初始硼含量降低时, 直线斜率, 即反应的表观速率常数 k 也相应减小。初始硼含量由 22×10^{-6} 降至 8.6×10^{-6} 时, k 由 $2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 降低至 $1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。值得注意的是, 无论采用何种原料硅, 当熔炼时间超过 25 min 后, 硅中硼含量最低均可降至 $0.2 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$ 。

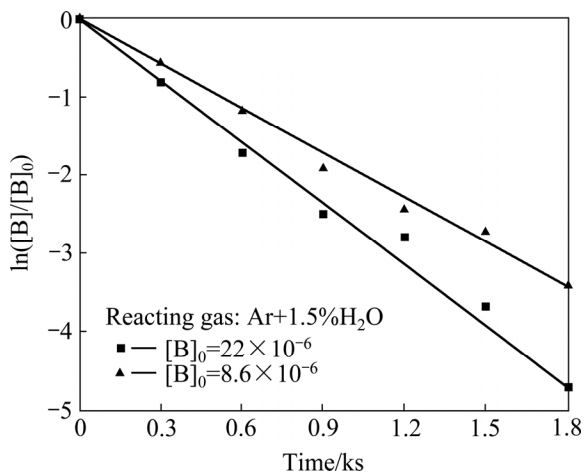


图 7 不同初始硼含量下 $\ln([B]/[B]_0)$ 与熔炼时间的线性关系
Fig. 7 Linear relationship between $\ln([B]/[B]_0)$ and melting time at different initial boron contents

改变初始硼含量对除硼效果无明显影响, 但熔炼过程中, 硅损失率随时间一直呈线性增加, 其结果如图 8 所示。当采用 Ar+1.5% H_2O 等离子体时, 硅损失率约为 0.5%/min。

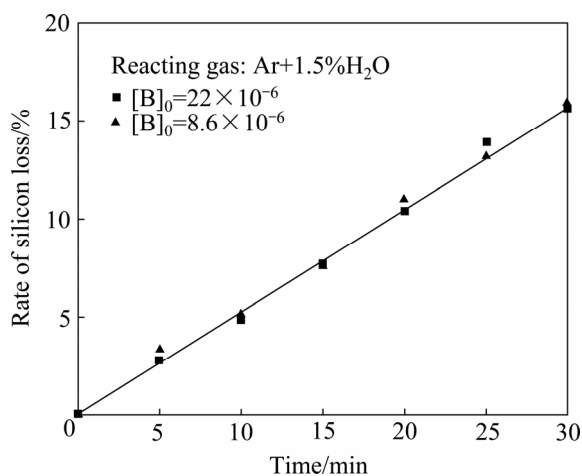


图 8 不同初始硼含量下硅损失率与熔炼时间的关系
Fig. 8 Relationship between silicon loss rate and melting time at different initial boron contents

3 结论

1) 当采用不同反应气体时, Ar+ H_2O 的硼去除率比 Ar+ O_2 的硼去除率提高了 9%~10%, 这是因为 H_2O 可以有效抑制硅液表面 SiO_2 膜的形成, 同时, 硼以硼氢氧化物的形式逸出, 具有更好的挥发效果。 H_2O 含量从 0 增加至 1.5%, 硼去除率与硅损失率也相应呈线性增加。

2) 采用 Ar+1.5% H_2O 等离子体时, 随熔炼时间的增加, 硼去除率在前 15 min 迅速增加, 30 min 后达最大值 99.1%, 硼在硅液中的传质系数约为 $9.8 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, 硅损失率约为 0.5%/min。

3) 除硼效果与硅损失率和初始硼含量基本无关, 并且 $\ln([B]/[B]_0)$ 与 t 一直呈线性关系。

REFERENCES

- [1] DESPOTOU E, GAMMAL A E. Global market outlook for photovoltaics until 2014[R]. Brussels: The European Photovoltaics Industry Association (EPIA), 2010.
- [2] STEVENS C. Global PV market[R]. San Francisco: Solarbuzz, 2010.
- [3] 蔡 靖, 陈 朝, 罗学涛. 高纯冶金硅除硼的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(12): 81-100.
CAI Jing, CHEN Chao, LUO Xue-tao. Research progress on boron removal of UMG silicon[J]. Materials Review, 2009, 23(12): 81-100.
- [4] MORITA K, MIKI T. Thermodynamics of solar-grade silicon refining[J]. Intermetallics, 2003, 11: 1111-1117.
- [5] STALL D R, PROPHET H. JANAF Thermochemical tables[M]. Washington, DC: US Department of Commerce, 1995: 286.
- [6] BRAGA A F B, MOREIRA S P, ZAMPIERI P R, BACCHIN J M G, MEI P R. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(4): 418-424.
- [7] YUGE N, BABA H, ARATANI F. Method and apparatus for purifying silicon. US 5182091[P]. 1993-01-26.
- [8] 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.
- [9] 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 and Solar Cells, 2007, 91(20): 1906-1915.

- [10] LEE B P, LEE H M, PARK D H, SHIN J S, YU T U, MOON B M. Refining of MG-Si by hybrid melting using steam plasma and EMC[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(1): 56–58.
- [11] SUZUKI K, KUMAGAI T, SANO N. Removal of boron from metallurgical-grade silicon by applying the plasma treatment[J]. *ISIJ International*, 1992, 32(5): 630–634.
- [12] IKEDA T, MAEDA M. Elimination of boron in molten silicon by reactive rotating plasma arc melting[J]. *Materials Transactions*, 1996, 37(5): 983–987.
- [13] NAKAMURA N, BABA H, SAKAGUCHI Y, KATO Y. Boron removal in molten silicon by a steam-added plasma melting method[J]. *Materials Transactions*, 2004, 45(3): 858–864.
- [14] WU Ji-jun, MA Wen-hui, YANG Bin, DAI Yong-nian, MORITA K. Boron removal from metallurgical grade silicon by oxidizing refining[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(2): 463–467.
- [15] ALEMANY C, TRASSY C, PATEYRON B, LI K I, DELANNOY Y. Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 72: 41–48.
- [16] DELANNOY Y, ALEMANY C, LI K I, PROULX P, TRASSY C. Plasma-refining process to provide solar-grade silicon[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 72: 69–75.
- [17] MILLS K C, COURTNEY L. Thermophysical properties of silicon[J]. *ISIJ International*, 2000, 40: 130–138.

(编辑 龙怀中)