

ШЛАКОВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

А.А. Бетекбаев, Д.М. Скаков, В.С. Тимошенко, А.А. Павлов

В статье представлены результаты проведения промышленных испытаний по очистке металлургического кремния с помощью специальных добавок (флюсов). Показано, что степень очистки металлургического кремния от таких примесей как Al и Ca может составлять более 95-97%. Показано влияние соотношения масс шлак/расплав кремния.

Ключевые слова: металлургический кремний, шлаковое рафинирование, шлак, оксиды, UMG кремний.

ВВЕДЕНИЕ

Поступающий из печи кремний нуждается в дополнительной очистке. Одним из вариантов очистки металлургического кремния может являться газошлаковое рафинирование, т.е. продувка жидкого кремния специальным составом газов в сочетании с добавлением флюсов. Подобная пост-обработка жидкого кремния повсеместно практикуется для очистки металлургического кремния. Этот способ как правило требует малых эксплуатационных затрат. В статье А. Истратова и др. [1] сообщается о продувке расплава кремния такими газами как Cl_2 , SiCl_4 , CO_2 , водяным паром или их комбинациями. Эти газы вступают в реакцию с растворенными примесями в кремнии и образуют летучие соединения, которые испаряются из расплава. Например, хлориды многих металлов и VOH являются летучими. Как сообщают авторы, этот метод эффективен в удалении Al, Ca, C, Mg, Fe, B, P, и Ti.

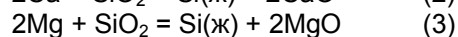
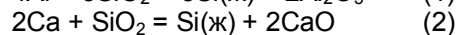
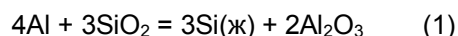
Удаление бора в чистом кремнии при помощи газовых смесей проводилось и в лабораторных условиях [2]. Водород, насыщенный водяным паром, использовался для удаления из кремния электронного качества специально легированного бора в индукционной вакуумной печи. Концентрации бора в кремнии были снижены с 52 ppm до 0,7 ppm и 3,4 ppm при 1450°C и 1500°C соответственно при продувке H_2 -3,2% газовой смеси с парами H_2O в течение 180 мин.

В качестве флюсов используются смеси SiO_2 , CaO, CaCO_3 , Na_2O , Na_2CO_3 , Al_2O_3 , MgO, BaO, V_2O_5 и CaF_2 , и прочие оксиды и фториды. Оптимальный состав шлаков имеет широкий диапазон, поэтому состав выбирают из экономических соображений, температуры

жидкой фазы, при обеспечении высокой текучести шлака. Во время процесса очистки, при высоких температурах флюсы вступают в реакцию и создают сложную стеклофазу – шлаковую фазу, которая может вступать в реакцию с примесями в расплаве Mg-Si и создавать совокупность оксидов. Данные оксиды могут быть твердыми, жидкими или газообразными и их можно уловить в шлаковой фазе или выпустить их в газовой фазе из расплава Mg-Si.

Используя SiO_2 в основе шлака, поскольку он более стабилен чем примеси B и P (или их оксиды) в расплаве Mg-Si, как показано на диаграмме Эллингема (рисунок 1), все другие элементы, такие как Al, Mg, Ba и Ca в шлаковой смеси и в расплаве Mg-Si (или в форме оксидов) можно удалить посредством газа. Образующийся шлак аккумулирует 30...40% всего алюминия и 50% кальция из расплава кремния [3].

Такие элементы как Al, Ca и Mg окисляются и степень очистки определяется равновесным распределением:



Теоретически это позволяет удалять Al, Ca и Mg до очень низких уровней, но на практике этому мешают большие потери тепла, происходящие во время данной операции. Чтобы избежать кристаллизации расплава осуществляют продувку кислородом, в результате чего происходит экзотермическая реакция окисления кремния до диоксида.

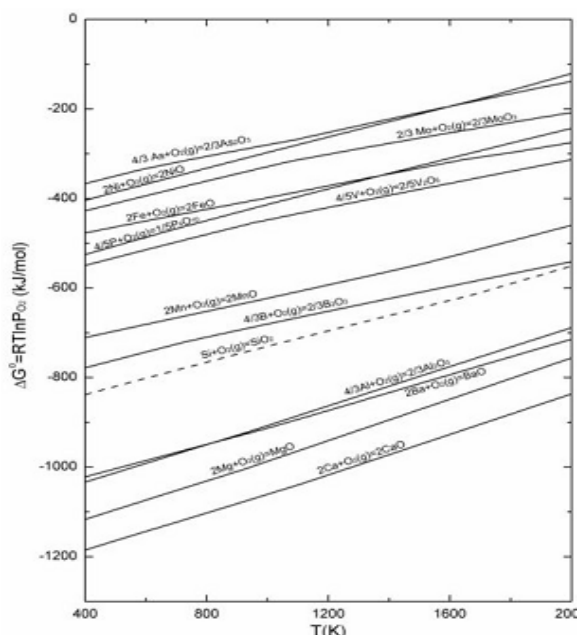


Рисунок 1. Диаграмма Эллингема, график зависимости изменения свободной энергии Гиббса процесса от температуры для различных оксидов в кремнии.

После завершения окислительного рафинирования в ковше, шлак, который содержит в себе часть примесей, удаляется механически, либо оседает на дно, а жидкий кремний выливается в специальную изложницу. Разделение шлака от кремния связано с разностью плотности и вязкости самого шлака и кремния, благодаря чему возможно разделение. Так, высокое содержание CaO будет приводить к низкой вязкости шлака, который будет опускаться на дно ковша, в то время как для CaF₂ вязкость будет увеличиваться, что приведет к его всплыванию в расплаве кремния. Таким образом, условие разности свойств по плотности и вязкости для шлакообразующих добавок обязательны для достижения хорошего разделения [4].

При использовании кремния в приложениях фотовольтаики особое внимание уделяется таким примесям как бор и фосфор, поскольку эти элементы являются основными легирующими элементами в кремнии р-типа и n-типа. В металлургическом кремнии данные примеси содержатся в концентрациях на 1 – 2 порядка превышающие необходимый уровень.

Эксперименты по удалению бора с помощью шлака проводились многими компаниями, в числе которых такие поставщики как Keta Nord, Wacker, Elkem и др. Изучить их деятельность возможно только

по патентам, поскольку компании держат в секрете многие свои разработки. В патенте Японии [5] – способе получения кремния высокой чистоты для солнечных батарей – предлагается использование флюсов, в состав которых входят силикаты (более 5% SiO₂), а также компонент, содержащий один из оксидов (Al₂O₃, MgO, CaO или ZrO₂) в количестве 0,1...20%. Флюс в расплавленный кремний вводят в форме гранул диаметром 0,01...10 мм или волокон длиной 10...500 мм.

Шлаковая очистка металлургического кремния, проводимая на ТОО «МК «KazSilicon», основана на флюсе содержащем SiO₂. Проведение экспериментов по шлаковой очистке заключалось в добавлении нескольких компонентов, соответствующих флюсов, в расплав MG-Si для удаления примесей из расплава MG-Si за счет подбора состава шлаковой смеси. Данное удаление формируется за счет химических реакций и процесса массообмена в высокотемпературной среде от 1450 до 1600 °C, (согласно шлаковой смеси), как указано на рисунке 2.

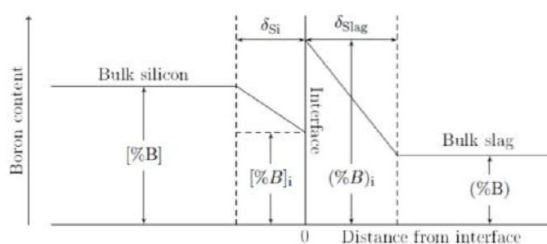


Рисунок 2. Поведение бора в интерфазе между шлаковой смесью и расплавом MG-Si. δ_{Si} и δ_{Slag} являются пограничными слоями фазы расплава MG-Si и шлаковой смеси.

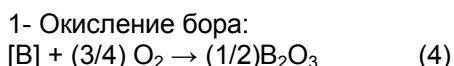
Во время процесса очистки, скорость реакции окисления контролируется прежде всего, за счет химической реакции в интерфазе в начале реакции; затем происходит эффект смешанного процесса между химической реакцией и процессом массообмена, и в конце процесс массообмена в жидком состоянии в фазе жидкого шлака. Во время очистки, при достижении баланса, снижается содержание данных примесей в расплаве MG-Si и одновременно увеличивается в шлаковой смеси; при использовании данного метода, большинство примесей переходят из расплава MG-Si в шлаковую смесь, разницу по перемещению примесей можно увидеть по значениям очистки.

ШЛАКОВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В данном случае наиболее важные явления, которые происходят это:

1. Переход примесей из массы MG-Si в приграничный слой MG-Si
2. Диффузия примесей через приграничный слой MG-Si
3. Окисление примесей в интерфазе смеси MG-Si/Шлак
4. Диффузия окисленных примесей через пограничный слой шлаковой смеси
5. Переход окисленных примесей из пограничного слоя шлаковой смеси в шлаковую смесь.

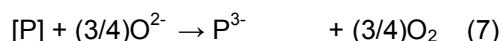
Процесс удаления бора. Процесс очистки от бора происходит за счет окисления элементов бора в расплаве MG-Si согласно двум химическим реакциям:



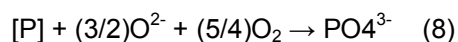
2- Поглощение оксида бора, появившегося в результате первой реакции:
 $(1/2) B_2O_3 + (3/2) O_2 \rightarrow BO_3^{3-} \quad (5)$

3-Окончательный ожидаемый результат по очистке бора:
 $[B] + (3/2) O_2 + (3/4) O_2 \rightarrow BO_3^{3-} \quad (6)$

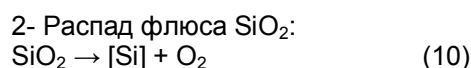
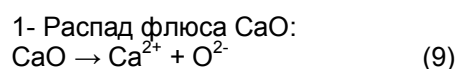
Процесс реакции удаления фосфора. Что касается фосфора, возможно очистить расплав MG-Si за счет перехода фосфора в шлак согласно двум следующим реакциям:



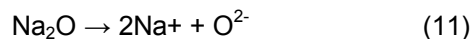
или



Кислород, необходимый для окислительных реакций шлаковой смеси. Ионы кислорода, необходимые для реакции окисления, будут поставлены в шлаковую фазу за счет распада простых оксидов, шлаковых компонентов, которые используются для очистки. Например, для шлака SiO₂-CaO, кислород будет поставлен согласно следующим реакциям:



Что касается других шлаков, упомянутых выше, таких как BaO, Na₂O, Na₂CO₃, и т.д., те же самые реакции распада будут происходить во время процесса очистки. Например, для Na₂O происходит следующая реакция:



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении экспериментов на ТОО «МК «KazSilicon» флюсовая смесь добавлялась непосредственно в процессе выливки жидкого кремния из печи в металлургический ковш. Средняя масса выливки составляла порядка 1 тонны.

После окончания выливки ковш отгонялся в отстойник для продолжения рафинирования, время которого составляло порядка 60 минут. Ввиду того, что за данное время существовала возможность кристаллизации расплава кремния, ковш загонялся под специальный нагреватель, сконструированный для этих целей.

Образующийся в результате рафинирования шлак образует на поверхности жидкого металла шлаковую корку, которая удаляется механически после слива рафинированного жидкого кремния в изложницу.

Для проведения экспериментов по удалению примесей бора и фосфора использовалось несколько смесей флюсовых компонентов, представляющие собой 2, 3 или 4-х компонентные системы, такие как, например, SiO₂-Na₂CO₃, SiO₂-CaO-Al₂O₃, CaO-CaF₂-BaCO₃ и др.

Исходя из того, что испытания производились сразу в промышленном масштабе и учитывая экономический фактор, массовое содержание смеси флюсовых компонентов к массе жидкого кремния было взято примерно равным 10%. Очевидно, что процесс удаления примесей может быть более эффективным при использовании большего количества флюсовых компонентов, что будет апробировано в дальнейших исследованиях.

Во время выливки металлургического кремния в ковш из печи и проведения рафинирования производилась подача кислородно-воздушной смеси. Диапазон расхода кислорода и воздуха составлял 1,43 – 2,18 м³/с и 5,18 – 9,83 м³/с соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Влияние шлаковой обработки. Чтобы определить эффективность шлаковой очистки, было проведено несколько испытаний, где время рафинирования было таким же как и при очистке с помощью только одной газозвушной смеси. В таблице 1 указано среднее значение по удалению Al и Ca в процентах, для нескольких выпусков как с использованием флюсов так и без.

Таблица 1. Влияние флюсов на удаление примесей Al и Ca.

	Удаление алюминия, %	Удаление кальция, %
Без флюсов	77,73	91,82
С флюсом (SiO ₂ -Na ₂ CO ₃)	94,75	94,63

Влияние соотношения масс шлак/расплав кремния. Было выявлено, что процент удаления Al, так и процент удаления Ca увеличивается с увеличением массового соотношения шлак/расплав кремния. На рисунках 3 и 4 показано различие эффекта соотношения масс в разных системах флюсовой смеси. Процент удаления Ca в шлаке SiO₂-Na₂CO₃ не увеличивается настолько, насколько в шлаке CaO-CaF₂-BaCO₃, но процент удаления Al показывает обратное в этих двух шлаковых системах.

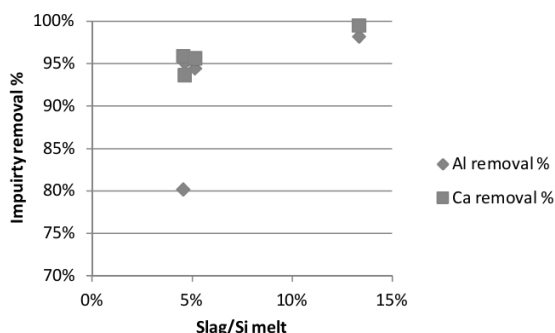


Рисунок 1. Процент удаления Al и Ca в кремнии за счет шлаковой обработки в сравнении с соотношением масс шлак/расплав. Шлак SiO₂-Na₂CO₃, время рафинирования 45 минут, температура 1750⁰С.

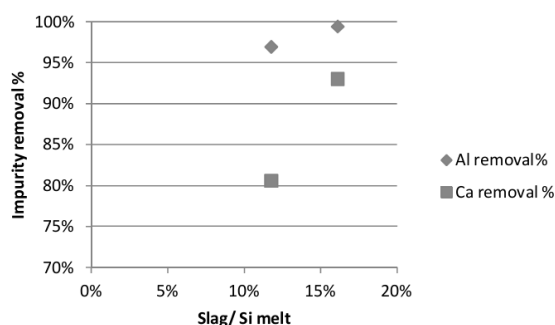


Рисунок 2. Процент удаления Al и Ca в кремнии за счет шлаковой обработки в сравнении с соотношением масс шлак/расплав. Шлак CaO-CaF₂-BaCO₃, время рафинирования 45 минут, температура 1740⁰С.

Эффект от добавления CaF₂ в шлак на удаление примесей. CaF₂ может снижать температуру плавления и вязкость шлака и обычно он добавляется при низкой рабочей температуре. Было проведено рафинирование с флюсовыми смесями, содержащими одинаковое количество флюсов SiO₂, Na₂CO₃ и CaO, но разное количество CaF₂. Во время слива в изложницу, было обнаружено, что в ковше с использованием смеси с большим содержанием CaF₂ меньше настыли, однако кроме снижения температуры плавления шлака и вязкости, увеличение содержания CaF₂ в шлаке не влияет на удаление примесей (рис. 3).

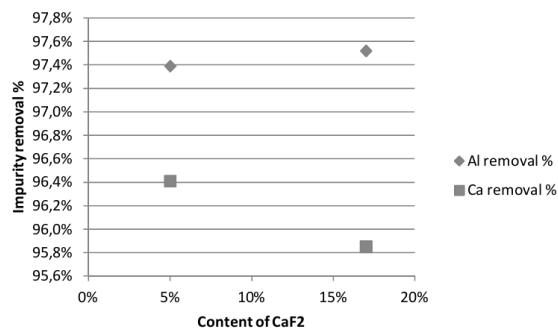


Рисунок 3. Процент удаления Al и Ca в сравнении с изменением CaF₂ в шлаке. Шлак CaO- Na₂CO₃-BaCO₃-CaF₂, температура 1770⁰С.

Влияние температуры на удаление примесей. В результате проведенных экспериментов было выявлено, что процент удаления Al и Ca за счет шлака, содержащего Na₂CO₃ очень высок при температуре до 1770⁰С. Однако, из-за того, что печь ТОО «МК «KazSilicon» является высокоэффективной, ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2015

ШЛАКОВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

температура жидкого кремния достигает 1800⁰С. В этом случае процент удаления Al и Ca в Si за счет шлака содержащего Na₂CO₃ начинает снижаться. Это частично вызвано испарением Na₂O при высокой температуре, что уменьшает основность шлака, в результате чего значительно снижается процент удаления Al и Ca.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.A. Istratov a,b,*, T. Buonassisi a,b,1, M.D. Pickett a,b, M. Heuer a,b, E.R. Weber. Materials Science and Engineering B 134 (2006) 282–286.
2. K. Tang, S. Andersson, E. Nordstrand, M. Tangstad. JOM, Vol. 64, No. 8, 2012.
3. Колобов Г.А., Критская Т.В. Рафинирование кремния (Сообщение 1) / Г. А. Колобов, Т. В. Критская // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: ЗДІА, 2009. – Вип. 20. – С.77-83.

4. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition, edited by Antonio Luque and Steven Hegedus. Second edition.

5. Patent. Tokumaru et al. Nippon Steel Materials. US7662356B2.

Бетекбаев А.А. – Председатель Наблюдательного Совета ТОО «МК «KazSilicon», АО «НАК «Казатомпром.

E-mail: abetekbaev@kazatomprom.kz

Скаков Д.М. – Генеральный Директор ТОО «МК «KazSilicon».

E-mail: skakovdm@kazsilicon.kz

Тимошенко В.С. – и.о. технического директора ТОО «МК «KazSilicon».

E-mail: vtimoshenko@kazsilicon.kz

Павлов А.А. – инженер ПТО ТОО «МК «KazSilicon», e-mail: apavlov@kazsilicon.kz