

引文格式:庾文庆,查鸿凯,史剑,等.铜硅合金-冰晶石低温复合精炼去除硅中硼杂质机理研究[J].中国有色冶金,2024,53(6):120-128.

YU Wenqing, ZHA Hongkai, SHI Jian, et al. Removal mechanism of born from silicon by Si-Cu- Na_3AlF_6 composite refining at low temperature[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6):120-128.

铜硅合金-冰晶石低温复合精炼去除硅中硼杂质机理研究

庾文庆¹, 查鸿凯¹, 史剑², 李京伟¹, 林银河³, 李军成⁴, 汤文明¹

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院 高性能铜合金材料及成形加工教育部工程研究中心, 安徽 合肥 230009;

2. 阜阳师范大学 化学化工学院, 安徽 阜阳 236037;

3. 长江师范学院 化学化工学院, 重庆 涪陵 408100;

4. 云南师范大学 能源与环境科学学院, 云南 昆明 650500)

[摘要] 太阳能级硅制备过程中B杂质难以去除,合金-造渣复合精炼具有较好除B效果,但因渣系中均含有氧化物,精炼温度需要控制在1500℃以上,能耗较高。本研究采用冰晶石(氟铝酸钠)作为渣系材料,利用氟铝酸钠低熔点与良好的流动性,将冶金级硅与铜结合,通过合金造渣法实现低温下高效复合精炼除B,并考察了不同冷却速率、水淬温度和渣金比条件下铜硅合金-冰晶石熔盐体系中杂质B的含量变化及赋存状态。试验结果表明,在3~0.05℃/min范围内,冷却速率越低,B平衡分配系数越大,硼由合金相偏析到冰晶石相中的能力越强,越有利于硼杂质的去除;在共晶点(810℃)到液相点(910℃)范围内,水淬温度越低,B平衡分配系数越大,B去除效果越好;在渣金比1:2到10:1范围内,渣金比越高,B平衡分配系数越大;样品渣相中含有B化合物,说明B杂质由合金偏析至渣相中,低温下复合精炼可以有效去除B杂质。

[关键词] 铜硅合金造渣;冰晶石渣剂;硼杂质;平衡分配系数;硅提纯

[中图分类号] TF803.11; TF304.1+2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)06-0120-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.014

0 引言

根据中国有色金属工业协会硅业分会的预测,2023年底国内硅料产能将达到240.4万t,全年新

增硅料产能约120.1万t^[1]。针对近几年我国日益增长的硅料产能,如何降低硅料的制备成本成为光伏行业发展面临的重要问题^[2]。太阳能级硅中杂质含量对太阳能电池的电池效率具有显著的影响^[3],因此,在制备太阳能级硅的过程中,必须对硅中的杂质含量进行严格的控制,特别是B等元素含量^[4]。

目前主流的太阳能级硅(6N~9N)制备方法是“改良西门子法”^[5],该方法主要通过超纯电子级硅(9N~11N)进行掺杂B以获得太阳能级硅,但其具有投资大、能耗高、污染大等缺点。过高的成本和环保问题使得开发低成本的太阳能级硅制备技术成为目前的热点和难点。

冶金法直接采用冶金级硅作为原料,通过分离

[收稿日期] 2024-06-21 [修订日期] 2024-07-25

[录用日期] 2024-07-28 [出版日期] 2024-12-01

[第一作者] 庾文庆(1999—),男,安徽马鞍山人,主要从事高纯硅材料制备。

[通信作者] 李京伟(1985—),男,研究员,主要从事硅材料高纯化制备、矿物资源综合利用。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51874272);凉山州重点研发计划(23ZDYF0173,23ZDYF0156);西昌市科技项目(JSYJ-2023-16)。

提纯的方法直接将硼杂质含量控制到太阳能级硅的纯度要求,整个提纯过程不改变硅的形态,工序流程短,避免后续硼元素的掺杂工序,是一种低成本太阳能级硅的新型技术路线。目前冶金法制备太阳能级硅的方法主要有造渣精炼法^[6]、真空精炼法^[7]、等离子体精炼法^[8]、酸洗法^[9]、定向凝固法^[10]、合金法^[11]等,其中造渣精炼法与合金法对冶金级硅中 B 杂质均表现出良好的去除效果。近年来,国内外学者提出将合金法和造渣法相结合的方法,即合金造渣法^[12],来进一步提高除杂效果。Huang Liuqing 等^[13]采用 Si-50% Cu 合金体系结合 45% CaO-45% SiO₂-10% CaCl₂ 在 1 550 ℃ 下保温 0.5 h 混合熔炼,提纯后 Si 中 B 质量分数从 3.12×10^{-6} 降低到 0.25×10^{-6} 。Fang Ming 等^[14]采用 Cu-Si 合金法结合定向凝固提纯冶金级硅,结果表明该方法对 B 元素去除率达到 88.76%。Deng Rong 等^[15]在 1 500 ℃ 下,采用 40% CaO-40% SiO₂-20% Al₂O₃ 与 Al-40% Si 合金进行复合精炼,样品中 B 去除率为 92.28%,提纯后样品中杂质 B 在渣相与合金相的界面处富集。Qiao Dan 等^[16]先将冶金级硅与铜合金化,再结合液态 CaO-SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ 渣系在 1 500 ℃ 下进行复合精炼,并讨论渣系碱度和氧势对炉渣和合金中 B 分布的影响,得到 B 最高平衡分配系数为 47。Wang Zhi 等^[17]提出了在熔渣和合金之间施加电势来提高熔渣精炼提纯硅合金的效果,结果表明 B 去除率随着外部电压的增加而显著提高;当外加电压增加到 6 V 时,B 平衡分配系数可以达到 5.7,相较于未施加外加电压提升了 10 倍。Huang Liu-qing 等^[18]利用 65% Na₂O-35% SiO₂ 渣系在 1 650 ℃ 对硅料精炼 0.5 h,硅中硼质量分数从 8.6×10^{-6} 降低到 1.0×10^{-6} ,B 去除效率高达 88%,并算出 B 在硅和渣中传质系数分别为 $3.6 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $5.8 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Rowaid Al-khazraji 等^[19]等将 Si 与 Sn 合金化,并结合 CaO-SiO₂-CaCl₂ 渣系去除 B 杂质,结果表明,Sn 含量增加到 50% 时,B 去除效率为 93.9%。

综上所述,合金-造渣复合精炼具有较好的除 B 效果,但是渣系中均含有氧化物,为保证氧化物渣系熔融相,精炼温度需要控制在 1 500 ℃ 以上,能耗较高且难以发挥合金化法低温精炼的优点。本研究采用氟铝酸钠作为渣系材料,利用氟铝酸钠的低熔点与良好的流动性,将冶金级硅与铜结合,通过合金造

渣法,实现低温下高效复合精炼除杂。

1 试验介绍

本试验采用的原料主要有纯度 99.999% 多晶硅、纯度 99.998% 铜粒、纯度 99% 六硼化硅和氟铝酸钠(Na₃AlF₆)等。

先将多晶硅与六硼化硅按照 Si 与 B 质量比 20:1 混合,氩气保护气氛下加热到 1 500 ℃,保温 4 h,冷却后获得 Si-B 母合金;再将 Si-B 母合金与铜粒按照 Cu-20% Si-1% B 的比例制备成合金体系。渣相是纯氟铝酸钠。

按照表 1 配比将原料混合均匀,装入石墨坩埚中,再将石墨坩埚整体置于井式炉中(图 1),在氩气气氛下升温到 1 150 ℃,保温 4 h,再按照不同的冷却速率冷却到相应的水淬温度,将样品连同石墨坩埚整体进行水淬处理。水淬后烘干可得到上层渣相、

表 1 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 试验参数

Table 1 Experimental parameters of Cu-20% Si-1% B + Na ₃ AlF ₆					
样品 编号	渣金比	精炼温 度/℃	保温 时间/h	水淬 温度/℃	冷却速率/ (℃·min ⁻¹)
T1	1:1	1 150	4	1 150	0.5
T2	1:1	1 150	4	1 000	0.5
T3	1:1	1 150	4	910	0.5
T4	1:1	1 150	4	890	0.5
T5	1:1	1 150	4	870	0.5
T6	1:1	1 150	4	850	0.5
T7	1:1	1 150	4	830	0.5
T8	1:1	1 150	4	810	0.5
Z1	1:2	1 150	4	910	0.5
Z2	1:1	1 150	4	910	0.5
Z3	2:1	1 150	4	910	0.5
Z4	3:1	1 150	4	910	0.5
Z5	4:1	1 150	4	910	0.5
Z6	5:1	1 150	4	910	0.5
Z7	10:1	1 150	4	910	0.5
V1	1:1	1 150	4	850	3
V2	1:1	1 150	4	850	0.5
V3	1:1	1 150	4	850	0.2
V4	1:1	1 150	4	850	0.1
V5	1:1	1 150	4	850	0.05

下层合金相的块状样品。采用金相显微镜与扫描电子显微镜观察渣相和合金相的微观形貌,利用 X 射线衍射仪(XRD)与 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析合金相和渣相的组成及杂质含量。

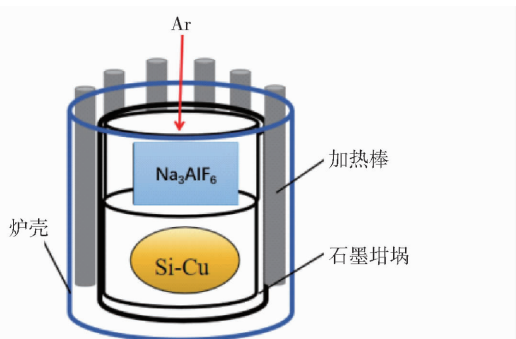


图1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic of the experimental apparatus

2 试验机理

铜硅合金-冰晶石复合精炼涉及到两个除杂过程,分别是 Cu-Si 合金精炼和造渣精炼。

Cu-Si 合金精炼是利用铜作为熔剂金属与硅结合进行合金化除杂。图2为 Cu-Si 二元合金相图。选择 Cu-Si 过共晶区间作为研究对象,随着合金熔体的冷却,初晶硅相从 Cu-Si 熔体相中偏析凝固析出,而硅中大多数杂质元素与铜合金熔体相具有良好的亲和力,故在 Cu-Si 合金凝固过程中这些杂质更多的偏析到合金熔体中,进而达到除杂的目的,合金凝固后会产生初晶硅相和 Cu-Si 合金相,初晶硅相即为最终的高纯硅产品。

造渣精炼则是利用造渣剂(冰晶石)与 Cu-Si 合金相之间杂质浓度的差异性和硼杂质在不同物相之间结合性的差异,在熔融状态下,液态冰晶石渣相与 Cu-Si 熔体在相界面发生硼原子的迁移扩散,使硼杂质原子(相)由合金熔体相进入到液态渣相中,进而实现硼杂质的去除,样品凝固后会产生渣相和合金相。

复合造渣精炼充分发挥了合金精炼与造渣精炼除杂的优势,利用两者的协同效应,提高杂质的去除效率。

3 结果与讨论

3.1 样品宏观形貌

图3为 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 复合精炼

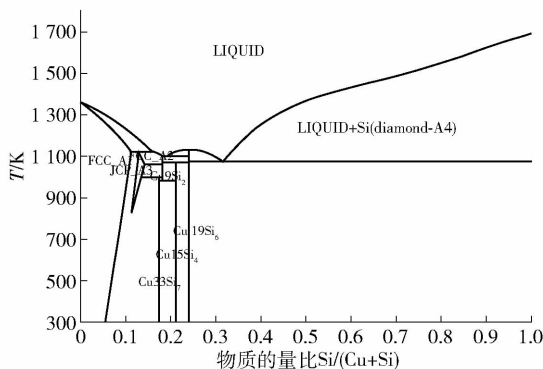


图2 Cu-Si 二元相图

Fig.2 Cu-Si binary phase diagram

后的样品俯视图和剖面图。由图3(b)可知,样品分为上层渣相(Na₃AlF₆)与下层合金相(Cu-Si)两部分;除了下层合金相外,上层渣相又分为顶层白色相与中层灰色相,上层白色相是纯冰晶石相,中层灰色相中含有少量氧化硅相。

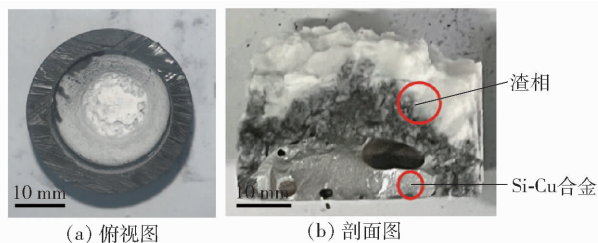


图3 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 样品

Fig.3 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ sample

3.2 不同冷却速率对除杂的影响

图4为 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ (渣金比 1:1) 的样品在 3 °C/min、0.5 °C/min、0.2 °C/min、0.1 °C/min 和 0.05 °C/min 速率下冷却到 850 °C 并水淬后样品中 B 平衡分配系数的变化曲线。B 平衡分配系数(L_B)为渣相中 B 含量与合金相中 B 含量的比值, $L_B = w_{B(\text{渣})}/w_{B(\text{合金})}$ 。B 平衡分配系数越大,说明有更多的杂质 B 从合金中迁移到冰晶石中,即 B 的除杂效果越好。由图4可知,随着冷却速率减小,B 平衡分配系数总体呈现上升趋势。3 °C/min 冷却速率下的样品中 B 平衡分配系数为 0.64;当冷却速率降至 0.2 °C/min 时,B 平衡分配系数分别为 2.89;当冷却速率进一步降低至 0.05 °C/min 时,B 平衡分配系数升高到 5.56,与 3 °C/min 时 B 的分配系数相比,提升了 769%。以上结果表明,在 3 ~ 0.05 °C/min 范围内,冷却速率越低,B 平衡分配系

数越大,硼由合金相偏析到冰晶石渣相中的能力越强,越有利于硼杂质的去除。

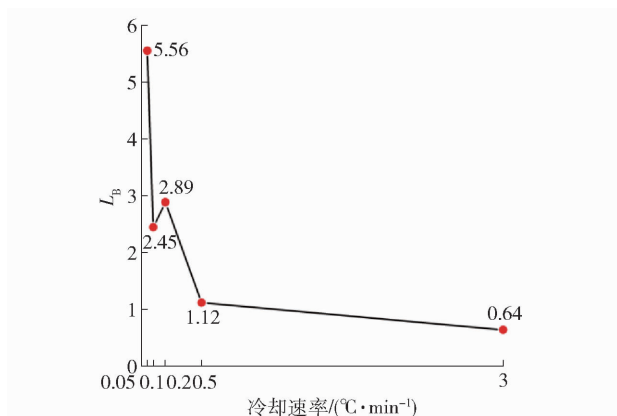


图 4 不同冷却速率样品的 B 平衡分配系数

Fig. 4 B equilibrium partition coefficient of samples with different cooling rates

3.3 不同水淬温度对除杂的影响

图 5 为 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ (渣金比 1:1) 的样品在 0.5 °C/min 速率下冷却到 910 °C、890 °C、870 °C、850 °C、830 °C 和 810 °C 并水淬后样品中 B 的平衡分配系数的变化曲线。由图 5 可知,随着水淬温度减小,B 平衡分配系数总体呈现上升趋势。910 °C 水淬后样品的 B 平衡分配系数为 0.46;850 °C 和 830 °C 水淬后样品中 B 平衡分配系数分别为 1.12 和 1.50;当水淬温度进一步降低至 810 °C 时,B 平衡分配系数升高到了 1.97,与 910 °C 时的硼分配系数相比,提升了 328%。以上结果表明,在共晶点(810 °C)到液相点(910 °C)范围内,水淬温度越低,B 平衡分配系数越大,越有利于硼杂质的去除。

3.4 不同渣金比对除杂的影响

图 6 为不同渣金比的 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 的样品在 0.5 °C/min 速率下冷却到 850 °C 并水淬后样品中 B 平衡分配系数的变化曲线。由图 6 可知,随着渣金比提高,B 平衡分配系数总体呈现上升趋势。渣金比 1:2 的样品 B 平衡分配系数为 0.58;渣金比 4:1 的样品的 B 平衡分配系数分别为 2.06;当渣金比提高到 10:1 的样品时,平衡分配系数升高到了 5.9,与渣金比为 1:2 时的硼分配系数相比,提升了 917%。以上结果表明,在渣金比 1:2 到 10:1 范围内,渣金比越高,B 平衡分配系数越大,越有利于硼杂质的去除。

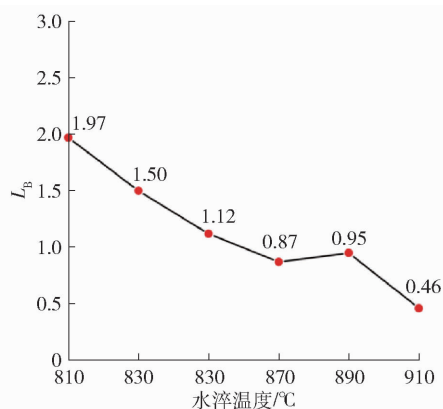


图 5 不同水淬温度样品的 B 平衡分配系数

Fig. 5 B equilibrium partition coefficient of samples with different quenching temperature

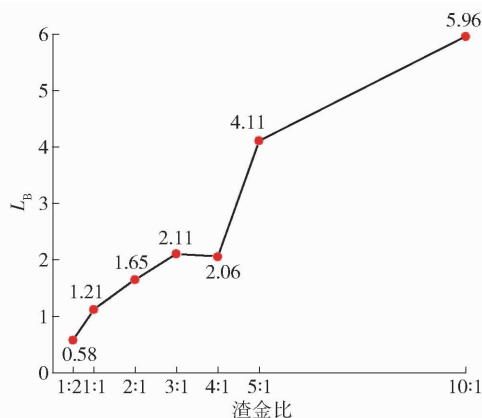


图 6 不同渣金比样品的 B 平衡分配系数

Fig. 6 B equilibrium partition coefficient of samples with different ratio of slag to alloy

3.5 杂质相的赋存状态及形成机制

图 7 是 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 复合体系在渣金比 1:1、810 °C 水淬条件下精炼后样品的面扫描形貌图,通过 Cu、Si、Na、Al、F 的元素分布可以观察到合金相(Cu-Si)与渣相(Na₃AlF₆)之间存在明显晶界,这说明两者是互不相融的,便于渣相与合金相的分离。

图 8 为 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 复合体系在渣金比 1:1、910 °C 水淬条件下精炼后合金相的面扫描分布图。由图 8(a)可知,合金基体相为铜硅相,在基体相中有深灰色片状与黑色块状物质,结合 C、Si、Cu、B 的元素分布图可知,深灰色片状为初晶硅相,黑色块状为含 B 相。图 9 为 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 复合精炼后样品中合金相的线扫元素含

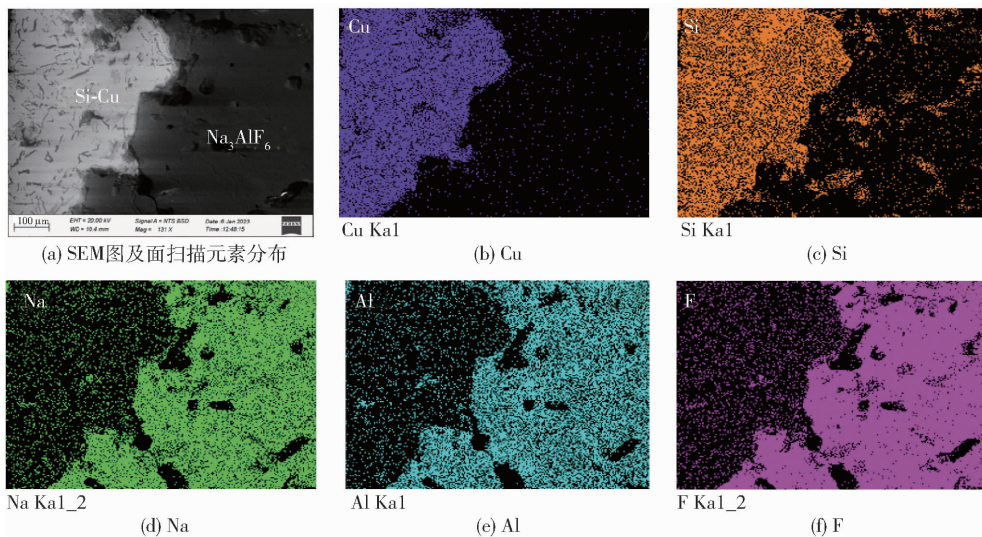


图7 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆精炼后样品 SEM 图及面扫描元素分布

Fig.7 SEM image and surface scanning element distribution of Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ sample

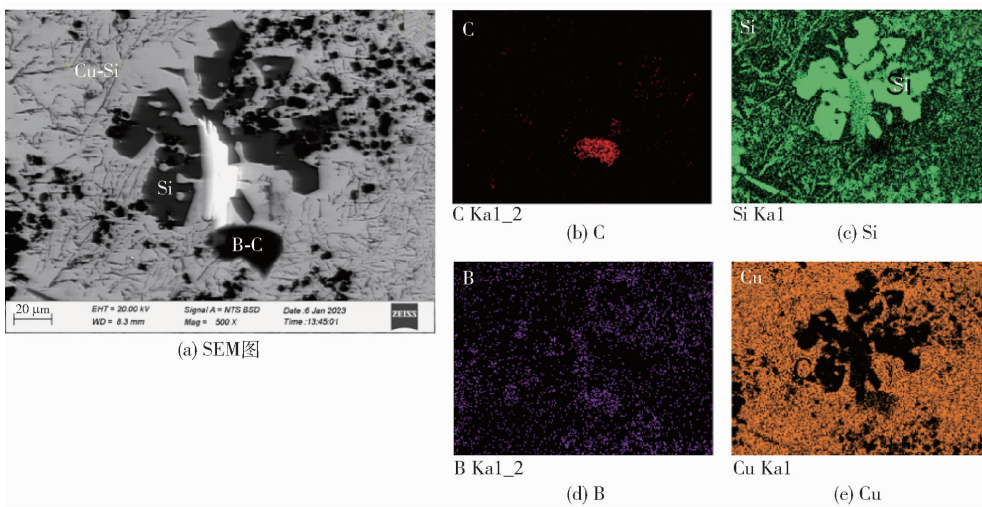


图8 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆精炼后合金相 SEM 图及面扫描元素分布

Fig.8 SEM image and surface scanning element distribution of Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ alloy

量分布图,由图9可知,B与C、Cu、Si元素的峰部分重叠,表明B以含B化合物的形式分布在样品的合金相中。

图10(a)、(b)分别为910℃和810℃水淬样品合金相的扫描电镜图。在图10(a)和(b)的黑色块状物质中分别选取3个点进行能谱分析,其分别对应的原子百分比数据见表2。由表2可知,含B相的元素组成为B与微量的C、O、Si、Cu,其以化合物的形式分布在样品中。在810℃下水淬后,合金相中1[#]~3[#]点的B含量分别为77.71%、74.95%和

75.62%;而在910℃下水淬后,合金相中1[#]~3[#]点的B含量分别为46.18%、46.15%和45.02%。相比于810℃、910℃条件下水淬后B含量少了约30%,这说明810℃水淬后样品的合金相中B含量更高。

图11为Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆精炼后渣相的面扫描分布图。由图11可知,在冰晶石基体相中有合金相嵌入,结合图7也进一步证实了冰晶石相与合金相不互融。同时由面扫描分布图11(g)可以看出,在球形Si-Cu合金相与冰晶石相的边界上有一层黄色的B元素分布,表明B元素在合金相与

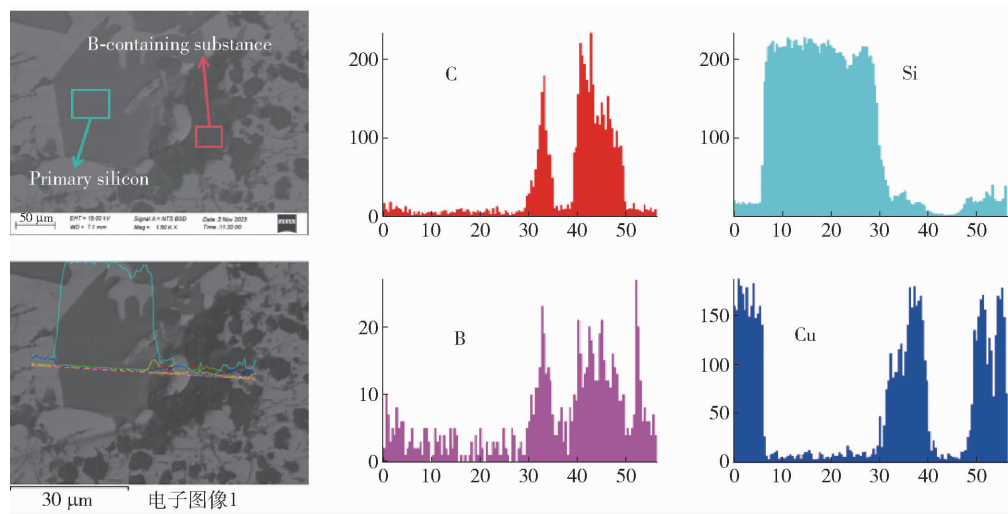


图 9 样品合金线扫描元素含量分布图

Fig. 9 Line scan element content distribution map of Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ alloy

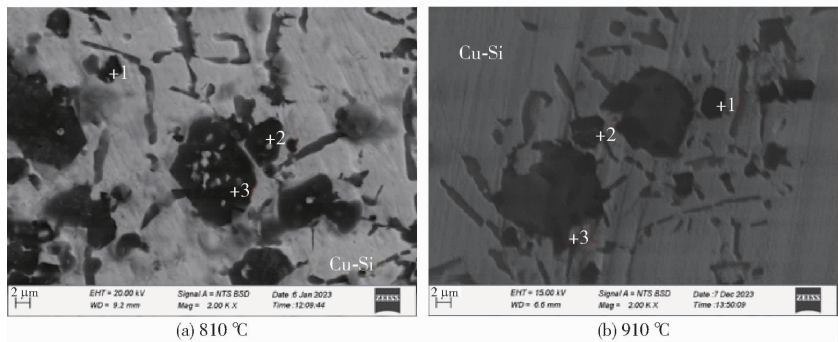


图 10 不同水淬温度下合金扫描电镜

Fig. 10 Micromorphology of alloy at different water quenching temperatures

冰晶石相的边界产生了富集,也为 B 杂质的去除提供了可能。

表 2 不同水淬温度下合金相对应点的元素原子百分比

Table 2 Elemental atomic percentage of alloy relative response point at different water quenching temperatures %

元素	810℃ - 810℃ - 810℃ -			910℃ - 910℃ - 910℃ -		
	1#	2#	3#	1#	2#	3#
B	77.71	74.95	75.62	46.18	46.15	45.07
C	10.72	17.22	8.73	11.77	12.05	12.33
O	1.25	0.21	2.60	2.96	5.37	5.88
Si	8.98	6.08	8.79	11.14	16.3	16.55
Cu	2.47	1.54	4.26	27.95	20.13	20.17

图 12 为 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 样品精炼后渣相扫描电镜照片,在其冰晶石基体上的黑色块状物质中分别选取 3 个点进行能谱分析,对应的原子百分比数据见表 3。由表 3 可知,含 B 相的元素组成为 B 与微量的 C、O、Si、Cu,其以化合物的形式分布在冰晶石中,1[#] ~ 3[#] 点的 B 含量分别为 27.83%、21.11% 和 18.40%。

图 13 为 Cu-20% Si-1% B + Na₃AlF₆ 复合精炼后样品渣相的 XRD 谱图。由图 13 可知,精炼后样品渣相中除了 Na₃AlF₆ 外还存在着 Na₅Al₃F₁₄、SiO₂ 与 B₃₁Si₁₁ 等物质,渣相中含 B 物质的存在说明合金相(Cu-Si)中 B 元素迁移到了渣相(Na₃AlF₆)中。图 14 为试验除杂原理示意图。由图 14 可知,精炼开始前,杂质 B 存在于合金中,而渣相不含 B,高温精炼过程中,合金与渣均为液态,B 与其他元素结

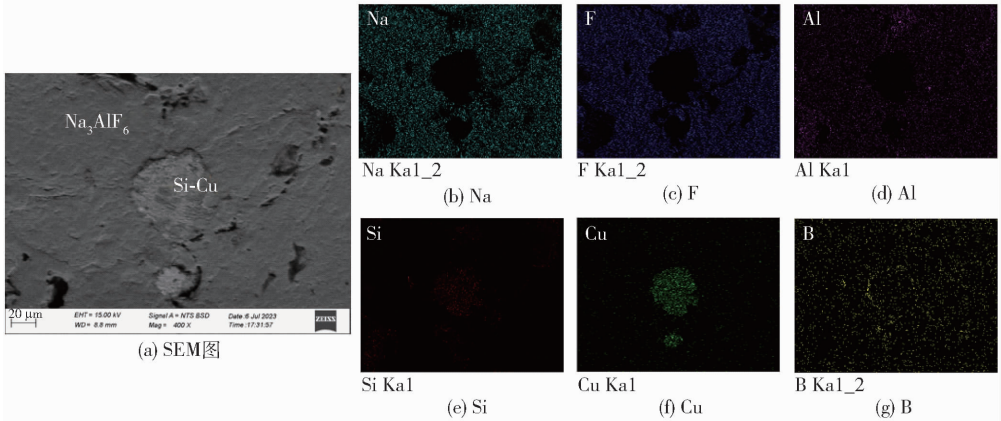


图 11 Cu-20%Si-1%B + Na₃AlF₆渣相 SEM 图及面扫描元素分布

Fig. 11 SEM image and surface scanning element distribution of Cu-20%Si-1%B + Na₃AlF₆ slag

合,以含 B 化合物的形式从高浓度的合金相向低浓度的渣相中迁移,部分随着渣相挥发,部分存在冷却凝固后的渣相中,由于 Si 具有更高的凝固温度,在冷却过程中,有初晶硅在合金中析出。

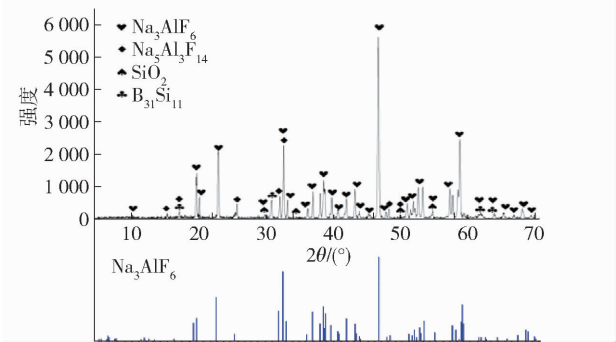
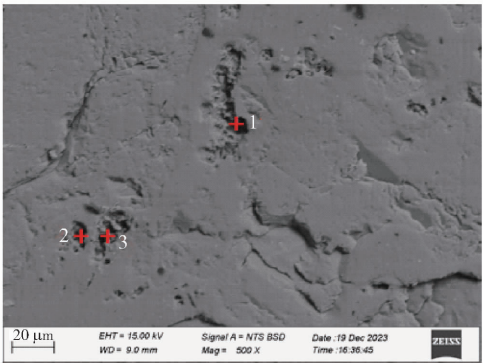


图 13 Cu-20%Si-1%B + Na₃AlF₆复合精炼后样品渣相 XRD 谱图

Fig. 13 XRD pattern of the slag phase of Cu-20%-Si-1%B + Na₃AlF₆ after composite refining

图 12 Cu-20%Si-1%B + Na₃AlF₆渣相扫描电镜图片

Fig. 12 Micromorphology of Cu-20%Si-1%B + Na₃AlF₆ slag

表 3 Cu-20%Si-1%B + Na₃AlF₆渣相对应点的元素原子百分比

Table 3 Elemental atomic percentage of the Cu-20%Si-1%B + Na₃AlF₆ slag %

元素	1 [#]	2 [#]	3 [#]
B	27.83	21.11	18.40
C	12.61	19.73	16.41
F	38.26	27.87	32.18
Na	15.37	22.95	25.68
Al	5.96	8.34	7.33

4 结论

本研究采用氟铝酸钠作为渣系材料,利用氟铝酸钠的低熔点与良好的流动性,将冶金级硅与铜结合,通过合金造渣法实现低温下高效复合精炼除 B,并考察不同冷却速率、水淬温度、渣金比条件下杂质 B 的含量变化及赋存状态,得到以下主要结论。

1) 在 3 ~ 0.05 °C/min 范围内,冷却速率越低,B 平衡分配系数越大,硼由合金相偏析到冰晶石相中的能力越强,越有利于硼杂质的去除。3 °C/min 冷却速率下的样品 B 平衡分配系数为 0.64,当冷却速率降至 0.05 °C/min 时,B 平衡分配系数升至 5.56。

2) 在共晶点(810 °C)到液相点(910 °C)范围内,水淬温度越低,B 平衡分配系数越大,B 去除效果越好。910 °C 水淬后样品 B 平衡分配系数为 0.46,当水淬温度降至 810 °C 时,B 平衡分配系数升

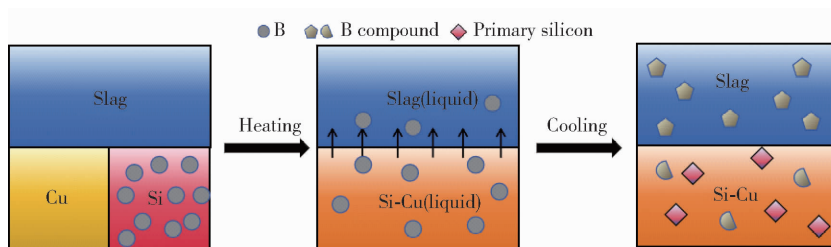


图 14 除杂原理示意图

Fig. 14 Schematic illustration of impurity removal

至 1.97。

3) 在渣金比 1:2 到 10:1 范围内, 渣金比越高, B 平衡分配系数越大。渣金比 1:2 的样品 B 平衡分配系数为 0.58, 当渣金比提高到 10:1 时, B 平衡分配系数升至 5.9。

4) 铜硅合金造渣复合精炼后, 样品渣相中含有 B 化合物, 说明 B 杂质由合金偏析到渣相中, 低温下复合精炼可以有效去除 B 杂质。

[参考文献]

- [1] International Renewable Energy Agency. Renewable capacity statistics 2023[R]. 2023.
- [2] IEA PVPS Snapshot: IEA PVPS task 1 strategic PV analysis and outreach[R]. 2023.
- [3] LEI Yun, MA Xiaodong, WANG Ye, et al. Recent progress in upgrading metallurgical-grade silicon to solar-grade silicon via pyrometallurgical routes[J]. International Journal Minerals Metallurgy and Material, 2022, 29: 767–782.
- [4] WEI Donghui, KONG Jian, ZHANG Zhaoyang, et al. Study on recycling Si from silicon diamond-wire saw cutting waste by a slag refining process in industrial scale[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 398.
- [5] THOMAS S, BARATI M, MORITA K, et al. A review of slag refining of silicon alloys[J]. JOM, 2021, 73: 282–292.
- [6] 梁金山, 叶宇融, 吴昊天, 等. 冶金硅造渣精炼制备太阳能级硅研究进展[J]. 中国有色金属学报. 2023, 33(2): 504–520.
LIANG Jinshan, YE Yurong, WU Haotian, et al. Research progress in preparation of solar grade silicon from metallurgical silicon slagging refining[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(2): 504–520.
- [7] 曾毅, 任永生, 马文会, 等. 冶金法生产太阳能级硅的除硼方法、技术及工艺[J]. 化学进展, 2022, 34(4): 926–947.
ZENG Yi, REN Yongsheng, MA Wenhui, et al. Method, technique and process of boron removal for producing solar grade silicon by metallurgical process[J]. Progress in chemistry, 2022, 34(4): 926–947.
- [8] CHEN Hui, MORITA Kazuki, MA Xiaodong, et al. Boron removal for solar-grade silicon production by metallurgical route: A review[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 203:

110169.

- [9] ZHANG Chaofan, MA Qiang, CAI Muya, et al. Recovery of porous silicon from waste crystalline silicon solar panels for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Waste Manag, 2021, 135: 182–189.
- [10] JIN Mei, KIM Min Soo, KIM Tae Yun, et al. Upcycling of silicon scrap collected from photovoltaic cell manufacturing process for lithium-ion batteries via transferred arc thermal plasma[J]. Energy. 2023, 262.
- [11] CHEN Chen, BAN Boyuan, SUN Jifei, et al. Mechanism of boron removal of primary Si phases and morphology evolution of impurity phases during slow cooling solidification refining of Al–30wt.% Si alloy with Zr additions[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2020, 860: 158517.
- [12] CHEN Chen, LI Jingwei, ZUO Qiuxia, et al. Simultaneously removal of P and B from Si by Sr and Zr co-addition during Al–Si low-temperature solvent refining, International Journal of Minerals[J]. Metallurgy and Materials, 2023, 30: 365–377.
- [13] HUANG Liuqing, LAI Huixian, GAN Chuanhai. Separation of boron and phosphorus from Cu–alloyed metallurgical grade silicon by CaO–SiO₂–CaCl₂ slag treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 170: 408–416.
- [14] HEATH G A, SILVERMAN T J, KEMPE M, et al. Research and development priorities for silicon photovoltaic module recycling to support a circular economy[J]. Nature Energy, 2020, 5: 502–510.
- [15] DENG Rong, ZHUO Yuting, SHEN Yansong. Recent progress in silicon photovoltaic module recycling processes[J]. Resource, Conservation and Recycling, 2022, 7: 187.
- [16] QIAO Dan, LIANG Shuai, ZHAO Jian, et al. Study on the composition and interface of waste silicon slag after secondary refining[J]. Silicon 2021, 14: 5029–5034.
- [17] WANG Zhi, GE Zhi, LIU Junhao. et al. The mechanism of boron removal from silicon alloy by electric field using slag treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 199: 134–139.
- [18] HUANG Liuqing, CHEN Juan, FANG Ming, et al. Clean enhancing elimination of boron from silicon kerf using Na₂O–SiO₂ slag treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2018,

186; 718 – 725.

Journal Minerals, Metallurgy, and Materials, 2018, 25: 1439 –

- [19] ROWAID Alkhazraji, LI Yaqiong, ZHANG Lifeng. Boron separation from Si – Sn alloy by slag treatment[J]. International

1446.

Removal mechanism of born from silicon by Si – Cu – Na₃AlF₆ composite refining at low temperature

YU Wenqing¹, ZHA Hongkai¹, SHI Jian², LI Jingwei¹, LIN Yinhe³, LI Juncheng⁴, TANG Wenming¹

- (1. Engineering Research Center of High Performance Copper Alloy Materials and Forming Processing(Ministry of Education) ,
School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuyang Normal University, Fuyang 236037, China;
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China;
4. School of Energy and Environment Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: B impurity is difficult to remove during the preparation of solar grade silicon, and alloy-slag composite refining has a good effect on B removal. However, because the slag system contains oxides, the refining temperature needs to be controlled above 1 500 °C, and the energy consumption is high. In this study, sodium fluoroaluminate was used as a slag material. Using the low melting point and good fluidity of sodium fluoroaluminate, metallurgical grade silicon and copper were combined to achieve high-efficiency composite refining and B removal at low temperature by alloy slagging method. The content change and occurrence state of impurity B in copper-silicon alloy-cryolite molten salt system under different cooling rates, water quenching temperatures and slag-to-metal ratios were investigated. The experimental results show that in the range of 3 ~ 0.05 °C/min, the lower the cooling rate is, the larger the equilibrium distribution coefficient of B is, and the stronger the ability of boron to segregate from the alloy phase to the cryolite phase is, which is more conducive to the removal of boron impurities. In the range of eutectic point (810 °C) to liquid point (910 °C), the lower the water quenching temperature, the greater the B equilibrium distribution coefficient, and the better the B removal effect. In the range of slag-to-metal ratio from 1:2 to 10:1, the higher the slag-to-metal ratio, the greater the equilibrium distribution coefficient of B. The slag phase of samples contains B compound, indicating that B impurity is segregated from alloy to slag phase, and B impurity can be effectively removed by compound refining at low temperature.

Key words: Cu – Si alloy slagging; cryolite slag agent; boron impurities; equilibrium distribution coefficient; silicon purification