

电磁悬浮下氢还原气氛 对硅铁合金脱磷的影响研究

张桂芳^{1,2*}, 杨睿潇¹, 姜琦¹, 刘宇¹, 张培培¹, 潘哲儒¹

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093;

2. 云南省高校复杂铁资源清洁冶金重点实验室, 云南昆明 650093)

摘要:磷杂质的去除是生产纯净度高的冶金级硅的关键。相对于传统方法, 电磁悬浮精炼技术具有避免坩埚污染、使材料内部成分均匀、高温快速熔炼等特点, 该方法可以实现硅铁合金中磷杂质的去除。通过控制悬浮氢还原气氛的浓度、悬浮时间及悬浮温度, 探索了脱除硅铁合金中磷杂质的机理及效果。结果表明, 当氢还原气氛为 50% Ar-50% H₂、气体流量为 1 000 mL/min、悬浮时间为 2 700 s、悬浮温度为 1 750℃时, 硅铁合金的脱磷效果最好。

关键词:脱磷; 氢气还原气氛; 电磁悬浮; 硅铁合金

中图分类号: TQ02

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)02-0133-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.026

Effect of hydrogen reducing atmosphere on dephosphorization from ferrosilicon alloy by electromagnetic levitation

ZHANG Gui-fang^{1,2,*}, YANG Rui-xiao¹, JIANG Qi¹, LIU Yu¹, ZHANG Pei-pei¹, PAN Zhe-ru¹

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Complex Iron Resources for Clean Metallurgy, Kunming 650093, China)

Abstract: Removal of phosphorus impurities is important in producing metallurgical grade silicon with high purity. Compared with traditional metallurgical methods, the electromagnetic levitation refining technology can avoid crucible pollution, and make the material internal composition uniform, high temperature and fast melting, etc. This method can realize the removal of phosphorus impurities from ferrosilicon alloys. The mechanism and effect of removing phosphorus impurities from ferrosilicon alloys are explored through controlling the concentration of the hydrogen-reducing atmosphere, levitation time and levitation temperature. Results indicate that the best dephosphorization effect of ferrosilicon alloy is achieved when the hydrogen reducing atmosphere is 50% Ar-50% H₂, the gas flow is 1 000 mL·min⁻¹, the levitation temperature is at 1 750℃, and levitation time is 45 min.

Key words: dephosphorization; hydrogen reducing atmosphere; electromagnetic levitation; ferrosilicon alloy

随着全球化石能源的枯竭以及我国提出的“碳达峰”和“碳中和”发展目标, 新能源发展的重点之一—光伏产业受国内外学者的广泛关注。光伏材料的主要成分是硅料^[1], 而硅料的纯净度对太阳能电池的性能有重要影响^[2], 其中影响较大杂质为磷^[3]。磷的存在会影响硅片的电阻率并缩短少子寿命^[4], 从而影响最终产品的品质。目前硅料中磷杂质的去除方法包括定向凝固法、湿法除磷、真空熔炼法、造渣精炼法及电磁悬浮精炼法等^[5]。相对于其他方法, 电磁悬浮精炼法可以使悬浮金属材料呈球状悬浮于通有保护性气氛的石英管中^[6-7], 悬浮过程中无坩埚污染^[8], 同时熔滴内受电磁搅拌作用, 元素成分均匀^[9], 是一种具有良好动力学条件的方法^[10]。目前国内外关于电磁悬浮金属熔滴的研究

包括金属熔滴的悬浮震荡行为^[11]、金属熔滴的受力及变形行为^[12-13]等, 但很少有学者对电磁悬浮条件下硅铁合金中磷的去除进行报道。因此, 笔者对不同电磁悬浮气氛条件下悬浮硅铁合金熔滴内磷杂质的去除展开研究, 探索实现悬浮硅铁合金熔滴内最好除磷效果的工艺条件, 为冶金法去除硅铁合金中的磷杂质提供新思路。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

悬浮试样为硅铁合金, 其质量为(0.600±0.5)g。采用化学滴定法及电感耦合等离子体质谱仪对硅铁合金原料成分进行检测, 其主要元素 Si 的质量分数为 74.42%、Fe 的质量分数为 21.4%、P 的质量分数

收稿日期: 2022-01-16; 修回日期: 2022-11-28

基金项目: 国家自然科学基金(52074140)

作者简介: 张桂芳(1965-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事复杂铁资源清洁冶金方面研究, 通讯联系人, guifangzhang65@163.com。

为 0.028 5%。

1.2 试验原理与方法

1.2.1 脱磷原理

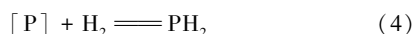
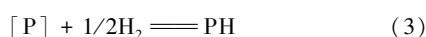
当悬浮气氛为 0% H₂-100% Ar 时,脱磷机理为磷的挥发,其原理为:



式(1)中,[P]表示硅铁合金熔滴中的磷;P₂表示双原子磷。熔融硅中的单原子磷的去除原理为:



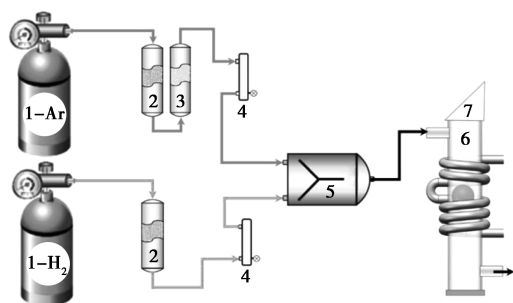
式(2)中,P表示单原子磷。当悬浮气氛为氩气与氢气混合气体时,既存在硅铁合金中的磷在熔滴表面蒸发,也存在磷在熔滴表面与氢气发生反应。磷与氢气的反应原理为:



式中:H₂表示氢气,PH表示磷化氢,PH₂表示二磷化氢,PH₃表示三磷化氢。根据式(3)、式(4)及式(5)可知,磷原子与氢同时发生 3 个反应,随着温度的降低,PH 与 PH₂ 继续与氢气反应生成 PH₃,所以磷与氢气反应后最终生成 PH₃ 随气体排出石英管。且氢气体积分数增大有助于硅铁合金中的磷与氢气发生反应,加快反应速率,降低硅铁合金熔滴中的磷的质量分数。

1.2.2 试验方法与过程

试验流程图如图 1 所示。试验装置包括电磁悬浮精设备、还原气氛控制系统和温度测量系统,其中电磁悬浮精设备由昆明理工大学与湖南中科电气股份有限公司联合设计。电磁悬浮设备的电源参数设置为:频率为 280 kHz、电流为 300~400 A。试验条件为:悬浮时间为 900~3 300 s;悬浮气氛为氢气与氩气混合气体,其中氢气体积分数分别为 0%、10%、25% 和 50%;悬浮气氛流量为 1.0 L/min。



1—气瓶;2—干燥器;3—脱氧器;4—流量计;5—气体混合器;
6—电磁悬浮反应室;7—IR 双色测温仪

图 1 试验流程图

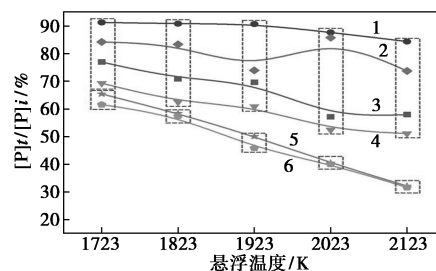
由图 1 可知,金属试样悬浮前检查设备的气密性,通入还原气氛 3 min,排出石英管中的空气,同时通入冷却水,降低设备及感应线圈的温度。试验时,先将金属材料送至感应线圈中心,接通电源开关并调整功率使金属试样稳定悬浮并熔化。同时根据试验条件通入不同氢气体积分数的还原性悬浮气氛,金属熔滴的温度通过双色 IR 测温仪进行测量,当达到悬浮时间时,关闭设备电源,熔滴滴落至铜坩埚中冷却,然后关闭气体流量计,待熔滴完全冷却后将悬浮后试样进行成分检测。

2 结果与讨论

2.1 电磁悬浮因素对硅铁合金脱磷影响分析

2.1.1 悬浮温度对硅铁合金中脱磷的影响

当悬浮气氛为无氢还原气氛、气体流量为 0.5 L/min 时,悬浮时间及悬浮温度对硅铁合金中磷的脱除的影响如图 2 所示。



1—300 s;2—900 s;3—1 500 s;4—2 100 s;5—2 700 s;6—3 300 s

图 2 无氢还原气氛下硅铁合金脱磷的试验结果

注:[P]_t/[P]_i为熔滴内剩余的磷质量分数,[P]_t为悬浮时间为 *t* s 时硅铁中的磷的质量分数,[P]_i为初始磷的质量分数。

从图 2 中可以看出,当悬浮温度和还原气氛不变时,悬浮时间的延长有利于硅铁合金熔滴中磷的去除,且悬浮温度越高,悬浮时间对硅铁合金熔滴除磷效果的影响越明显。悬浮时间在 300~3 300 s 的区间内,硅铁合金熔滴在 1 723、1 823、1 923、2 023、2 123 K 时的脱磷率分别增长了 29.7%、32.5%、44.8%、47.7%、52.8%。当悬浮温度从 1 723 K 增加到 2 123 K 过程中,熔滴中磷质量分数在悬浮时间为 2 700 s 和 3 300 s 时的差值逐渐减小,当悬浮温度为 2 123 K 时,熔滴中剩余磷质量分数非常接近。当悬浮温度为 2 023 K 和 2 123 K 时,脱磷率都增加了 0.5%,其原因为当熔滴温度较高时,磷在熔滴内的传质过程无限制性环节,熔滴界面处磷的蒸发速度很快,同时熔滴内磷质量分数逐渐降低,熔滴截面处磷质量分数的梯度降低,因此悬浮时间从

2 700 s 延长到 3 300 s 时磷的去除率变化微弱。

2.1.2 还原气氛中不同氢气体积分数对硅铁合金脱磷的影响

向悬浮室内通入氩气与氢气混合气体,气体流量为 1.0 L/min,氢气体积分数分别为 0%、10%、25%和 50%。硅铁合金试样的悬浮时间为 900 s 时,不同氢还原气氛对电磁悬浮精炼硅铁合金脱磷的影响如表 1 所示。从表 1 中可以看出,保持钛铝合金熔滴悬浮温度和悬浮时间不变,当还原气氛中的氢气体积分数增加时,硅铁合金中剩余磷质量分数从 78.3%降低到 52.3%。

表 1 不同氢气体积分数对硅铁合金脱磷的影响结果

氢气体积分数	悬浮温度/K	[P] _t /[P] _i /%
0% H ₂ -100% Ar	2023	78.3
10% H ₂ -90% Ar	2023	65.2
25% H ₂ -75% Ar	2023	60.9
50% H ₂ -50% Ar	2023	52.3

2.1.3 悬浮时间对硅铁合金脱磷的影响

向悬浮室内通入氩气与氢气混合气体,氢气体积分数分别为 0%、10%、25%和 50%、流量为 1.0 L/min、悬浮时间分别为 1 500、2 100、2 700 s 时,不同氢气体积分数的还原气氛对硅铁合金熔滴脱磷的影响如表 2、表 3 及表 4 所示。氢还原气氛对硅铁合金熔滴脱磷影响的试验结果如图 3 所示。

表 2 悬浮时间为 1 500 s 时不同氢气体积分数的还原气氛对脱磷的影响

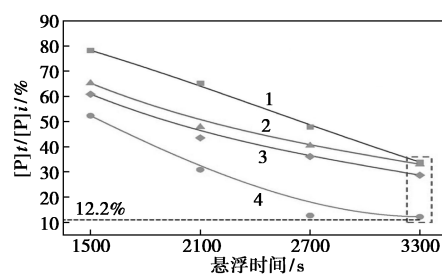
氢还原气氛	悬浮温度/K	[P] _t /[P] _i /%
0% H ₂ -100% Ar	2023	65.2
10% H ₂ -90% Ar	2023	47.8
25% H ₂ -75% Ar	2023	43.5
50% H ₂ -50% Ar	2023	30.9

表 3 悬浮时间为 2 100 s 时不同氢气占比的还原气氛对脱磷的影响

氢还原气氛	悬浮温度/K	[P] _t /[P] _i /%
0% H ₂ -100% Ar	2023	47.8
10% H ₂ -90% Ar	2023	40.4
25% H ₂ -75% Ar	2023	36.1
50% H ₂ -50% Ar	2023	12.7

表 4 悬浮时间为 2 700 s 时不同氢气体积分数的还原气氛对脱磷的影响

氢还原气氛	悬浮温度/K	[P] _t /[P] _i /%
0% H ₂ -100% Ar	2023	33.9
10% H ₂ -90% Ar	2023	33.0
25% H ₂ -75% Ar	2023	28.7
50% H ₂ -50% Ar	2023	12.2



1—0% H₂-100% Ar; 2—10% H₂-90% Ar;
3—25% H₂-75% Ar; 4—50% H₂-50% Ar

图 3 氢还原气氛对硅铁合金熔滴脱磷影响的试验结果

从表 2、表 3、表 4 及图 3 可知,还原气氛中氢气体积分数从 0% 增加到 50%,硅铁合金熔滴中磷质量分数均呈下降趋势。当悬浮时间为 2 700 s、还原气氛分别为 0% H₂-100% Ar、10% H₂-90% Ar、25% H₂-75% Ar、50% H₂-50% Ar 时,悬浮后硅铁合金熔滴中磷质量分数分别达到 0.007 8%、0.007 6%、0.006 6%、0.002 9%。由图 3 可知,还原气氛中氢气体积分数为 10% 和 25% 时,熔滴中磷质量分数的降低趋势相似,且氢气体积分数为 25% 时熔滴内磷质量分数更低。当还原气氛为 50% H₂-50% Ar 时,相较于其他还原气氛,硅铁合金熔滴中剩余磷质量分数的降低趋势骤增,且在 3 300 s 时熔滴内剩余磷质量分数最低,为 12.2%。

2.2 除磷传质系数分析

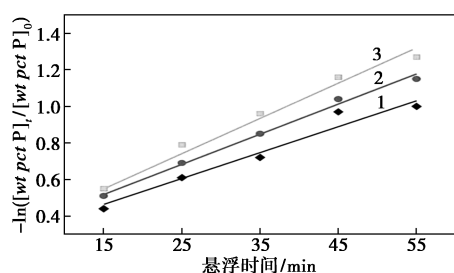
基于不同条件下的除磷实验结果,为直观地分析不同条件对除磷效果的影响,进行 $-\ln([wt\ pct\ P]_t/[wt\ pct\ P]_0)$ 对悬浮时间的对应关系绘图,同时对函数进行拟合求解;假设脱磷过程以单原子磷为主,满足一级反应动力学规律的反应速率方程为^[14]:

$$\ln([wt\ pct\ P]_t/[wt\ pct\ P]_0) = -k'(A/V) \times t \quad (6)$$

式(6)中:[wt pct P]_t 为悬浮熔炼时间 t 后熔体中磷的质量分数,%; [wt pct P]₀ 为初始熔体中磷的质量分数,%; k' 为传质系数,m/s; A 为熔体的蒸发表面积,m²; V 为熔体的体积,m³; t 为熔炼的时间,s。

气体流量对于杂质元素磷的传质系数有一定的影响。增大气体流量有利于杂质元素磷传质系数的提高,从而提高磷从硅熔体中挥发效果。选用悬浮温度 2 023 K、纯氩气条件下,气体流量为 0.5、1.0 和 1.5 L/min 时的电磁悬浮除磷效果对比如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,气体流量对于硅铁合金悬浮精炼的脱磷速率有一定影响,随着气体流量的增加,脱磷速率得到一定提升,但幅度有限;因此,某一



1—0.5 L/min; 2—1.0 L/min; 3—1.5 L/min

图 4 不同气体流量下硅铁合金除磷效果

确定悬浮时间内,随着气体流量的增加,磷的去除率提高。

悬浮试样质量为 (0.600 ± 0.5) g 的硅铁合金,假设熔滴为球形,其熔滴半径近似为 3.5 mm,综合图 2、图 3 及图 4 的不同条件下的脱磷结果,根据式(6)计算得到总的传质系数 k' ,结果如表 5 所示。

表 5 不同氢还原条件下的硅铁合金电磁悬浮精炼除磷总传质系数

序号	氢还原气氛条件			总传质系数 $k'/(m \cdot s)$
	温度/ K	气氛类别	气氛流量/ ($L \cdot min^{-1}$)	
1	1723	100% Ar	0.5	1.02×10^{-6}
2	1823	100% Ar	0.5	1.06×10^{-6}
3	1923	100% Ar	0.5	1.34×10^{-6}
4	2023	100% Ar	0.5	1.68×10^{-6}
5	2123	100% Ar	0.5	1.71×10^{-6}
6	2023	100% Ar	0.5	1.68×10^{-6}
7	2023	100% Ar	1.0	1.20×10^{-6}
8	2023	100% Ar	1.5	1.42×10^{-6}
9	2023	10% H ₂ -90% Ar	0.5	2.08×10^{-6}
10	2023	25% H ₂ -75% Ar	0.5	2.74×10^{-5}
11	2023	50% H ₂ -50% Ar	0.5	3.71×10^{-5}

从表 5 中可以看出,当悬浮材料为硅铁合金时,不同的悬浮气氛、悬浮温度及其流量对整个电磁悬浮精炼过程中的传质过程有影响,特别是反应气氛中氢气分压增加,对于提高整个过程总传质系数具有明显的效果。当悬浮温度为 2023K、悬浮气氛为 50% H₂-50% Ar 和 25% H₂-75% Ar 时,整个脱磷过程传质系数为 10^{-5} 数量级。

3 结论

(1) 脱磷机理研究表明,当试验用悬浮气氛为纯氩气时,脱磷机理为磷的蒸发;当试验用悬浮气氛为氢气与氩气混合气体时,脱磷机理为磷蒸发及磷与氢之间的反应,悬浮气氛中氢气体积分数越大越有利于硅铁合金熔滴中磷与氢气反应,降低熔滴中

剩余磷质量分数。当氢还原气氛为 50% H₂-50% Ar 和 25% H₂-75% Ar 时,整个脱磷过程传质系数数量级为 10^{-5} 。

(2) 氢还原气氛有利于硅铁合金中磷的脱除。当试验用悬浮氢还原气氛为 10% H₂-90% Ar、25% H₂-75% Ar、50% H₂-50% Ar 时,随着氢气体积分数的增加,悬浮时间延长、悬浮温度的提高有利于磷的脱除。硅铁合金的脱磷效果最好的工艺条件为氢还原气氛 50% H₂-50% Ar、气体流量为 1.0 L/min、悬浮温度 2 023 K、悬浮时间为 2 700 s,此时 $[P]_i/[P]_0$ 磷元素残留率最低,为 12.1%。

参考文献

- [1] Yan P, Zhang G F, Yang Y D, *et al.* Numerical investigation of the position and asymmetric deformation of a molten droplet in the electromagnetic levitation system [J]. *Metall Mater Trans B*, 2020, 51: 247-257.
- [2] 罗大伟, 刘宁, 卢一平, 等. 等离子体提纯太阳能级硅材料的工艺进展 [J]. *铸造技术*, 2009, 30(7): 945-948.
- [3] 杨德仁. 太阳能电池材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [4] Braga A F B, Moreira S P, Zampieri P R, *et al.* New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92: 418-424.
- [5] Paul Wu, Yang Y D, Mansoor Barati, *et al.* Electromagnetic levitation of silicon and silicon-iron alloy droplets [J]. *High Temperature Material and Process*, 2014, 33(5): 477-483.
- [6] Zhang G F, Yang Y D, Paul Wu, *et al.* Refining of liquid stainless steel with CO₂-Ar gas mixture [C]. AIST 2011 Annual Conference, Indianapolis, Ind., USA., May 2-5, 2011.
- [7] Gao L, Shi Z, Li D, *et al.* Applications of electromagnetic levitation and development of mathematical models: A review of the last 15 years (2000 to 2015) [J]. *Metall Mater Trans B*, 2015, 47: 537-547.
- [8] 马伟增. 电磁悬浮熔炼 Tb-Dy-Fe 和 Fe-Ga 磁致伸缩材料 [D]. 上海: 上海交通大学材料科学与工程学院, 2004.
- [9] Gao L, Shi Z, Yang Y D, *et al.* Mathematical modeling of decarburization in levitated Fe-Cr-C droplets [J]. *Metall Mater Trans B*, 2018, 49(4): 1985-1994.
- [10] Le K, Yang Y, Barati M, *et al.* Dephosphorization of levitated silicon-iron droplets for production of solar-grade silicon [J]. *Metall Mater Trans B*, 2018, 49(4): 1658-1664.
- [11] Miki T, Morita K, Sano N. Thermodynamic properties of aluminum, magnesium, and calcium in molten silicon [J]. *Metall Mater Trans B*, 1998, 29: 1043-1049.
- [12] Suzuki K, Sakaguchi K, Nakagiri T, *et al.* Gaseous removal of phosphorus and boron from molten silicon [J]. *J Jpn I Met*, 1990, 54: 161-167.
- [13] Krishnan S, Hansen G P, Hauge R H, *et al.* Observations on the dynamics of electromagnetically levitated liquid metals and alloys at elevated temperatures [J]. *Metall Mater Trans A*, 1988, 19: 1939-1943.
- [14] Jiang Q, Zhang G, Yang Y, *et al.* Dephosphorization of metallurgical-grade silicon by electromagnetic levitation [J]. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52: 305-313. ■