

УДК 546.46;546.281;546.28–121

ХЛОРАММОНИЙНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОКСИДА МАГНИЯ И КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНИЙТЕРМИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

О.В. Гринева*, И.С. Кантаев, А.Д. Киселев, Р.И. Крайденко

Томский политехнический университет

*Томский государственный университет

E-mail: Kantaev@tpu.ru

Методами кинетических исследований и термогравиметрии исследован процесс взаимодействия хлорида аммония с оксидом магния в интервале температур 20...600 °С. Продукты реакции идентифицированы методом ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом. Установлено, что в ходе реакции образуется хлорид магния через стадию разложения хлоромagnesита аммония.

Ключевые слова:

Кремний, оксид магния, хлораммонийное разделение, диоксид кремния, магнийтермия, хлорид аммония, хлорид магния, хлоромagnesит.

Key words:

Silicon, magnesium oxide, ammonium chloride separation, silicon dioxide, magnesiumthermy, ammonium chloride, magnesium chloride, chloromagnesite.

Исходным сырьем для производства поликристаллического кремния является диоксид кремния (кремнезем). Кремнезем широко распространен в природе в виде кварцевого песка и кварцитов. Для получения поликристаллического кремния солнечного качества используются чистые кварциты, при этом применяются различные подходы, основанные на [1, 2]:

- переводе металлургического кремния в форму трихлорсиланов или моносиланов с последующей очисткой и восстановлением (традиционные);
- доочистке металлургического кремния до необходимой чистоты;
- получении кремния из особо чистого кварца путем его восстановления с последующей доочисткой.

Наиболее распространенным являются первый и второй из этих подходов. Первая стадия, описанных подходов получения кремния, заключается в реализации карботермического восстановления диоксида кремния в дуговой печи при температуре около 2000 °С. В результате получается технический (металлургический) кремний, который в дальнейшем используется либо для производства поликристаллического кремния с использованием процесса и реактора Сименс (Siemens), либо в технологии прямой очистки технического (металлургического) кремния с получением улучшенного металлургического кремния (Metallurgical Grade).

Первая стадия получения поликристаллического полупроводникового кремния, применяемая фирмой Komatsu Electronic Metals [1], заключается в получении силицида магния, сплавлением технического кремния и магния в атмосфере водорода. Вторая стадия — разложение силицида магния раствором хлорида аммония в аммиаке по реакции:



В технологии производства металлического магния хлорид аммония применяют на второй стадии обезвоживания одноводного хлорида магния во избежание гидролиза MgCl_2 [2].

Несмотря на свою распространенность и отлаженность техпроцессов, Сименс-процесс и процесс прямой очистки являются энергозатратными технологиями.

Таким образом, использование очищенных диоксида кремния и магния, с последующим разделением, позволит получить кремний высокой чистоты [3].

В патенте [4] предложен способ получения кремния методом магнийтермии с последующим разделением продуктов реакции. Разделение кремния и оксида магния осуществляется кислотным выщелачиванием с использованием соляной кислоты. Наряду с растворением оксида магния происходит разрушение силицида с образованием паров силана (SiH_4). Силан при взаимодействии с водой, содержащейся в соляной кислоте, самовоспламеняется с взрывными хлопками. В конечном итоге вновь образуется SiO_2 . Для отделения кремния от SiO_2 в патенте применяется растворение последнего кислотой HF с образованием газообразного SiF_4 и воды. Подобные потери недопустимы при восстановлении чистого и весьма дорогостоящего оксида.

Нами проведена апробация способа получения кремния методом магнийтермического восстановления SiO_2 . Продуктом восстановления является двухкомпонентная система, состоящая из MgO и кремния [4]. Для разделения данной системы возможно использование NH_4Cl . В основе разделения лежит реакция взаимодействия хлорида аммония с оксидом магния с образованием продуктов, легко удаляемых водным выщелачиванием. Кремний с хлоридом аммония не взаимодействует [5].

Цель настоящей работы — изучить взаимодействие оксида магния с твердым хлоридом аммония и идентифицировать продукты реакции.

Дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ и дифференциальный термический анализ проводились на

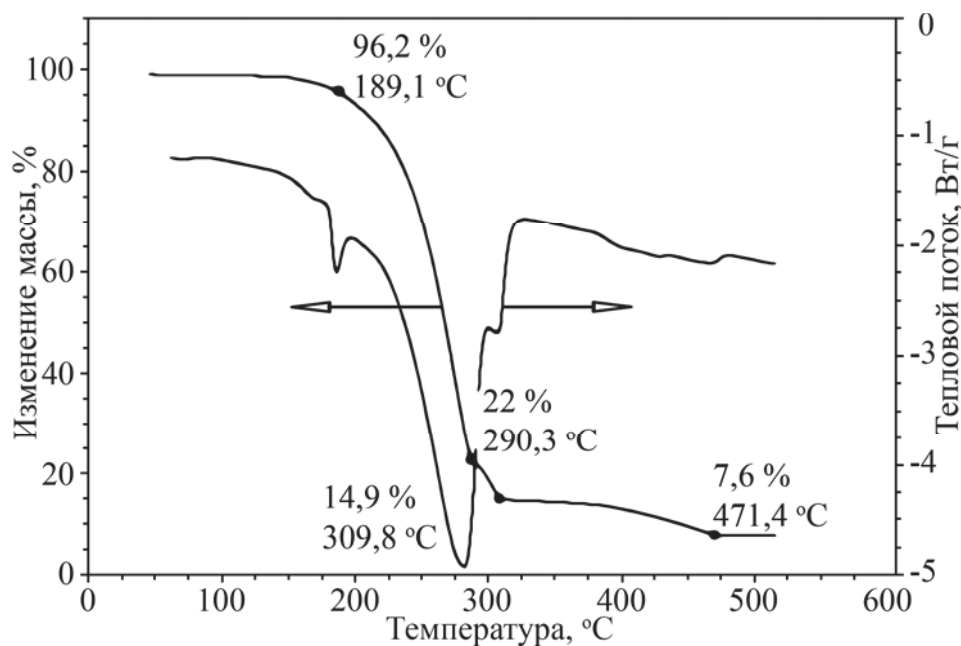


Рис. 1. Термогравитационная диаграмма взаимодействия хлорида аммония с оксидом магния

совмещённом анализаторе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA Instruments Universal V4.2E в токе атмосферного воздуха. Нагрев осуществлялся со скоростью 5 °/мин в корундовых тиглях и интервале температур 20...600 °C. Для анализа использовали смесь, состоящую из 0,5 г MgO и 2,66 г NH₄Cl. Масса навески составляла 20 мг.

В ходе работы проводилась серия из трех опытов с калориметрической воспроизводимостью ±2 % и гравиметрической ±0,1 мкг, используемые реактивы соответствовали квалификации «ч.д.а.».

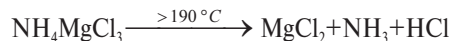
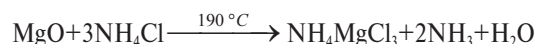
Кинетический эксперимент проводился методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы. Степень превращения определяли по потере массы, которая обусловлена образованием газообразных соединений. Предварительно экспериментально определили скорость разложения хлорида аммония при этих же температурах, соответствующие поправки внесены в конечные результаты. Температура поддерживалась с точностью ±2 °C. Для проведения кинетического эксперимента использовали навеску, содержащую оксид магния и двойной избыток хлорида аммония согласно стехиометрическому расчету при условии, что образуется трихлороманат аммония, аммиак и вода.

Синтез продукта взаимодействия хлорида аммония с оксидом магния. Смесь оксида магния массой 4 г с хлоридом аммония массой 22 г спекали в муфельной печи, при температуре 210 °C в течение 7 ч. Теоретический состав продукта NH₄MgCl₃.

ИК-спектры фиксировали на Фурье-спектрометре NICOLET 6700 Thermo Electron Corporation в диапазоне волновых чисел 400...4000 см⁻¹, предел допустимой погрешности шкалы волновых чисел ±0,5 см⁻¹. Образцы готовили прессованием таблеток, соотношение исследуемое вещество: KBr — 1:300.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-3М с медным антикатодом. Условия съемки: сила тока — 25 мА, напряжение — 35 кВ. Результаты обработки данных рентгенофазового анализа сопоставляли с базой данных по кристаллическим структурам неорганических соединений NBSCR.

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 1) в результате нагревания навески, содержащей хлорид аммония и оксид магния, при 190 °C начинается разложение хлорида аммония с выделением газообразных аммиака и хлороводорода, параллельно протекает реакция взаимодействия NH₄Cl и MgO с образованием хлорсодержащего продукта магния. Избыточный хлорид аммония возгоняется до 290 °C, хлорсодержащий продукт разлагается с образованием хлорида магния:



Для идентификации хлорсодержащего продукта магния проведена реакция твердофазного спекания хлорида аммония с оксидом магния.

В ИК-спектре продуктов взаимодействия MgO и NH₄Cl (рис. 2) присутствуют полосы поглощения, характерные для иона аммония [NH₄]⁺: 1404, 1745, 2003 см⁻¹. Полосы поглощения 1745 и 2003 см⁻¹ относятся к колебаниям решетки NH₄Cl, а в диапазоне 3600...3750 и 1639 см⁻¹ к связям, образованным в молекулах воды.

В ИК-спектре продуктов взаимодействия MgO и NH₄Cl обнаружены полосы поглощения 624 и 479 см⁻¹, характерные для связи Mg—Cl [6].

Рентгенограмма продуктов взаимодействия NH₄Cl с MgO (табл. 2) показала, что основными их компонентами являются трихлороманат аммония и избыток хлорид аммония. Других фаз не обнаружено.

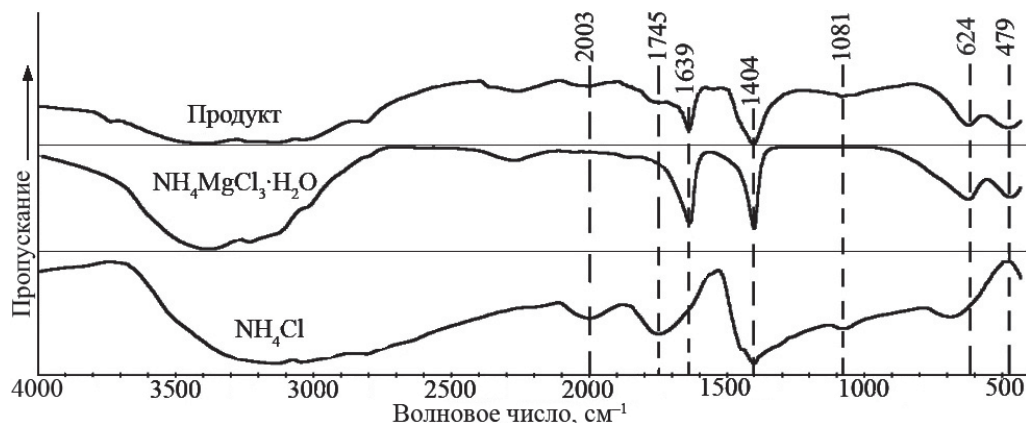


Рис. 2. ИК-спектр продуктов взаимодействия MgO и NH_4Cl

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа продукта взаимодействия хлорида аммония с оксидом магния

Образец ($\text{MgO}+\text{NH}_4\text{Cl}$)		$\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		NH_4Cl	
$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$
6,6762	13	6,7063	18	—	—
4,7563	17	4,7541	3	—	—
3,8719	49	—	—	3,8727	25
3,3326	31	3,3327	99	—	—
2,9717	16	2,9726	50	—	—
2,7380	100	—	—	2,7420	99
2,4894	22	2,4821	74	—	—
2,3551	12	2,1016	13	—	—
2,2366	14	—	—	2,2397	4
1,9363	22	—	—	1,9405	8
1,7312	14	—	—	1,7344	6
1,5804	31	—	—	1,5831	25

d – межплоскостное расстояние, $\text{\AA}$; I – интенсивность рентгеновского излучения, %.

Математическая обработка кинетических данных взаимодействия оксида магния с хлоридом аммония была проведена по уравнениям Гистлинга, сокращающейся сферы и Яндера. Применимость представленных уравнений определялась по максимальному коэффициенту корреляции зависимостей $k=f(\alpha, \tau)$, где α – степень превращения, τ – время.

На практике чаще для описания кинетики твердофазной реакции используется формула «сокращающейся сферы» (Грея–Веддингтона):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau.$$

Формула описывает модель сокращающейся сферы, т. е. может применяться в процессах горения или растворения, когда частица реагирующего вещества, теряя массу, уменьшается в размере. При взаимодействии хлорида аммония с соединениями металлов на поверхности частиц оксида идет реакция взаимодействия, сопровождающаяся уменьшением размера частиц. Обычно уравнение сокращающейся сферы хорошо описывает процессы, протекающие в кинетической области реагирования.

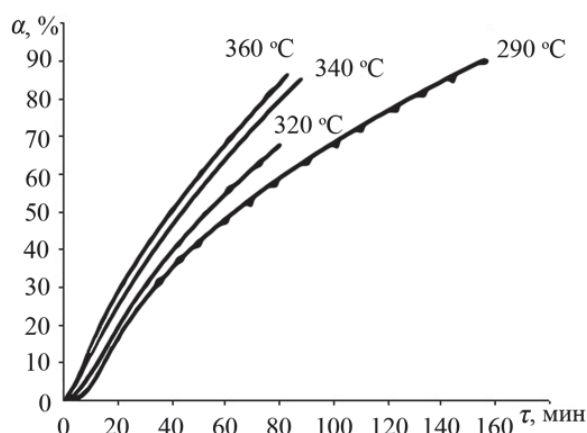


Рис. 3. Зависимости степени превращения оксида магния (α) от времени для процесса хлорирования

Экспериментальные данные (рис. 3) обработаны по уравнению сокращающейся сферы (коэффициенты корреляции составляют 0,95...0,98).



Рис. 4. Принципиальная схема получения кремния и отделения его от оксида магния при магнийтермии диоксида кремния

Энергия активации процесса составила 23,4 кДж/моль. Процесс лимитируется диффузией и скоростью химической реакции, что предполагает влияние на протекание процесса не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы.

Получена зависимость степени превращения от времени и температуры (диапазон температуры 290...360 °С):

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,01 \cdot e^{-\frac{23400}{8,31 \cdot T} \tau} \right)^3.$$

При магниитермическом восстановлении кремния (рис. 4) образуется двухкомпонентная система, состоящая из оксида магния и кремния. Разделение смеси осуществляется через стадии гидрохлорирования и водного выщелачивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червонный И.Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. — М.: Металлургия, 1992. — 408 с.
2. Лебедев О.А. Производство магния электролизом. — М.: Металлургия, 1988. — 284 с.
3. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. — М.: Высшая школа, 1966. — 463 с.

В процессе гидрохлорирования образуются твердый хлорид магния, а также газообразные аммиак и вода. Выделенный водным выщелачиванием хлорид магния можно использовать для регенерации металлического магния [2].

Выводы

1. Взаимодействие хлорида аммония с оксидом магния протекает через стадию образования хлоромagnesата аммония $\text{NH}_4[\text{MgCl}_3]$, который разлагается под действием температуры, конечным продуктом реакции является хлорид магния.
2. Энергия активации процесса в температурном интервале 290...360 °С составляет 23,4 кДж/моль.
3. Предложена принципиальная схема отделения кремния от оксида магния путем хлораммонийного вскрытия продуктов магниитермического восстановления диоксида кремния.

4. Способ восстановления кремния: пат. 2036143 Рос. Федерация. № 5029853/26; заявл. 27.02.92; опубл. 27.05.95, Бюл. № 14. — 3 с.
5. Мельник Б.Д., Мельников Е.Б. Краткий инженерный справочник по технологии неорганических веществ. — М.: Химия, 1968. — 301 с.
6. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 536 с.

Поступила 19.04.2011 г.

УДК 543.063

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула, Э.А. Захарова, В.М. Пичугина,
О.Г. Филичкина, Е.Г. Черемпей, Т.И. Щукина, Н.М. Дубова

Томский политехнический университет
E-mail: microlab@tpu.ru

На основе литературных источников рассмотрены возможности применения вольтамперометрических методов для контроля биологических объектов на содержание основных микроэлементов. Приведены результаты исследования по разработке вольтамперометрических условий многоэлементного определения Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Fe, Ni, Hg, As, U, Se, I. Предложен алгоритм предварительной пробоподготовки проб биоматериалов. Разработаны и метрологически аттестованы вольтамперометрические методики контроля крови, урины, волос, грудного молока и штаммов опухолевых клеток на содержание микроэлементов.

Ключевые слова:

Вольтамперометрия, биологические объекты, пробоподготовка, микроэлементы, методика, метрологические характеристики.

Key words:

Voltammetry, biological objects, probes pretreatment, microelements, procedure, metrological characteristics.

Актуальной задачей для обеспечения профилактических мер по сохранению здоровья населения и лечения заболеваний является контроль за содержанием токсичных (уран, ртуть, мышьяк, кадмий, свинец и др.) и жизненно важных (медь, селен, йод, железо и т. д.) микроэлементов в пищевых продуктах, экологических и биологических

объектах. Эти элементы поступают в организм человека с продуктами растительного и животного происхождения, с питьевой водой, в раннем детстве с грудным молоком матери, а в последнее время с химически обогащенными продуктами питания и биологическими добавками. Количество этих элементов, поступивших в организм человека