

На правах рукописи



Киселёв Александр Дмитриевич

**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ С НИЗКИМ
СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В АППАРАТАХ СТЕСНЕННОГО
ПАДЕНИЯ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск-2014

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук,
Крайденко Роман Иванович

Официальные оппоненты:

Сачков Виктор Иванович доктор химических наук, заведующий
лабораторией Сибирского
физико-технического института имени
академика В.Д. Кузнецова, НИ ТГУ, г. Томск

Русаков Игорь Юрьевич кандидат технических наук, заведующий
кафедрой Машины и аппараты химических и
атомных производств, СТИ НИЯУ МИФИ,
г. Северск

Ведущая организация: ОАО «Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии», г. Москва

Защита состоится «25» декабря 2014 года в 16 ч. 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, аудитория 117.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан: «05» ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.08,
доктор технических наук, доцент

Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Солнечная энергетика является одной из перспективных и бурно развивающихся отраслей современной промышленности. Экологические проблемы, связанные с традиционными источниками энергии, программы правительственной поддержки и целый ряд преимуществ, характерных для фотоэнергетики, определяют все возрастающий спрос и обеспечивают стабильный рост объемов производства кремния.

Несмотря на огромные возможности солнечной энергетики, использование модулей для преобразования солнечной энергии в электрическую занимает только часть существующих мощностей по выработке электроэнергии. Одним из основных факторов, сдерживающих рост фотоэлектрической промышленности, является высокая стоимость кремния, используемого для производства солнечных модулей.

В этой связи возникает необходимость в организации новых энергосберегающих и технологически простых процессов получения высокочистого кремния, способных удовлетворить растущие потребности солнечной энергетике.

Анализ литературных данных показывает, что получение чистого кремния методами прямого восстановления кремнесодержащего соединения (металлотермия и карботермия) – перспективная технология, но до сих пор не нашедшая широкого применения в промышленности, поскольку высокое содержание примесей в исходных реагентах не позволяет получать кремний заданной чистоты. На базе Томского политехнического университета разработана фтороаммонийная технология получения диоксида кремния чистотой 5N, который можно применить в производстве кремния методом прямого восстановления, в частности, магниетермией. Предлагается удалить примеси бора, фосфора, мышьяка и др. неметаллов до стадии получения кремния. Если получить исходное сырье необходимой чистоты с суммарным содержанием примесей неметаллов менее 1 ppm, то и конечный продукт можно получить чистотой 5N.

Поскольку проблема получения высокочистого оксида кремния 5N была решена, то металлотермия стала представляться наиболее актуальным процессом производства кремния.

Работа выполнена в рамках хозяйственного договора № 0-14/2010 от 24.11.2010 «Разработка технологии получения кремния» с ООО «Фторидные технологии» и х.д. № 0-55/2010 «Разработка технологии получения кремния высокой чистоты» с UNID CO., LTD. Южная Корея.

Целью работы является разработка технологического процесса получения кремния с низким содержанием примесей с использованием метода магнийтермического восстановления диоксида кремния.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовать процесс восстановления диоксида кремния металлическим магнием термообработкой смеси исходных реагентов в статических условиях и в условиях отдельной подачи реагентов в реакционную зону аппарата.

2. Исследовать процесс получения кремния из силицида магния.
3. Исследовать процесс разделения продуктов магниетермического восстановления диоксида кремния.
4. Разработать технологическую последовательность операций и аппаратного оформления процесса получения кремния методом магниетермического восстановления диоксида кремния с низким содержанием примесей.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что процесс магниетермического восстановления диоксида кремния в интервале температур 1050...1150 °C протекает с образованием двухкомпонентной смеси: MgO и Si ; снижение температуры проведения процесса ниже 1050 °C смещает термодинамическое равновесие в сторону образования силикатов магния (Mg_nSiO_m), увеличение температуры проведения процесса выше 1150 °C смещает равновесие в сторону образования силицида магния (Mg_2Si).
2. Установлено, что при окислительном обжиге силицида магния процесс взаимодействия кислорода с Mg_2Si протекает через стадию образования оксида магния и кремния (510 °C), который с увеличением температуры (710 °C) окисляется с образованием диоксида кремния.
3. Установлено, что при хлороаммонийном разделении продуктов магниетермического восстановления диоксида кремния процесс взаимодействия хлорида аммония с оксидом магния протекает через стадию образования хлороманганата аммония $NH_4[MgCl_3]$ (190 °C), который при 290 °C разлагается на хлорид магния и газообразные NH_3 и HCl .

Практическая значимость результатов работы

1. Разработана и предложена технологическая и аппаратная схемы получения кремния с низким содержанием примесей с использованием парообразного магния в процессе металлотермического восстановления диоксида кремния.
2. Предложена технология окисления силицида магния для получения элементного кремния, которая может быть применена для совершенствования существующих методов получения материалов из их силицидов.
3. Разработанная технологическая схема магниетермического способа получения кремния может быть рекомендована для предприятий осуществляющих получение материалов из их оксидов методами металлотермии. Подготовлено бизнес предложение для реализации способа в отечественных и зарубежных фирмах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамических расчетов и кинетических исследований процесса магниетермического восстановления диоксида кремния парообразным магнием.
2. Кинетические параметры и схема процесса хлороаммонийного разделения продуктов магниетермического восстановления диоксида кремния.
3. Положение о формировании элементного кремния из силицида магния в условиях окислительного обжига.

4. Положение о технологии получения кремния из диоксида кремния методом металлотермического восстановления с использованием парообразного магния.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, отработке методик измерений, выбора теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, разработке исследовательского оборудования, личном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации докладов и статей.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных химических и инструментальных методов анализа с применением сертифицированных методик и оборудования, соответствием теоретических расчетов результатам экспериментальных работ, а также практической реализацией разработанного метода.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены на международных и всероссийских научно-технических и научно-практических конференциях: Региональная научно-практическая студенческая конференция «Химия и химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» – Томск, 2010; V Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» – Томск, 2010; II Международная научно-практическая конференция молодых ученых Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений – Томск, 2010; II Всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии» – Томск, 2011; XII Всероссийская конференция молодых ученых «Наука и инновации XXI века» – Сургут, 2011; IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием ХТ'12 – Москва, 2012; XIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2012.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 5 статьях, 4 из которых в журналах, входящих в перечень рецензируемых журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертации, 9 тезисах докладов в Международных и Российских конференциях. По результатам работы получен патент на полезную модель Российской Федерации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы (135 источников). Материал работы изложен на 155 страницах, включая 50 рисунков, 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, изложены цели диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора в исследования.

В первой главе проведен аналитический обзор работ, посвященных процессам получения технического и полупроводникового кремния из различного кремнесодержащего сырья. По литературным данным выяснено, что наиболее

широко распространенными способами получения высокочистого продукта является подходы, основанные на получении кремния из металлургического кремния с переводом форму трихлорсиланов и моносиланов с последующей очисткой и восстановлением (Simens процесс), а также методы доочистки металлургического кремния до необходимой чистоты (зонная перекристаллизация, метод Чохральского). Установлено, что, несмотря на свою отлаженность и распространенность, существующие процессы получения особо чистого кремния являются многостадийными, науко- и энергоёмкими.

Выявлено, что самой дорогостоящей стадией в существующих способах производства кремния является очистка кремнийсодержащего соединения от примесей, которая достигается сублимацией-десублимацией, либо ректификацией его летучего соединения. Удобным соединением кремния для очистки от примесей является гексафторосиликат аммония, который можно получить фторированием оксида кремния в расплаве фторида или гидродифторида аммония. Аммиачным осаждением из гексафторосиликата аммония можно получить оксид кремния, который и применить для получения кремния, например, методами металлотермии. Сделано предположение о перспективности металлотермического метода получения кремния при использовании в качестве восстановителя магния.

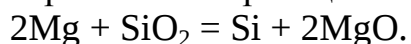
Обзор литературы завершает обоснование цели и задач исследований, в которой подробно описан выбор объектов исследования, основные направления работы и методы их выполнения.

Во второй главе дана характеристика используемых в работе материалов и реактивов, приведено описание приборов и методов проведения анализов, освещены аспекты методологического обеспечения экспериментальных исследований.

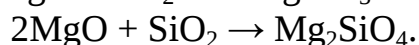
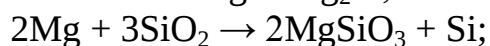
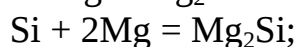
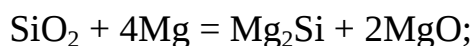
В третьей главе приведено поэтапное исследование процессов восстановления высокочистого диоксида кремния (полученного с использованием фтороаммонийной технологии) магнием в зависимости от условий инициации, от агрегатного состояния исходных веществ и от способа их подачи в реакционную зону.

Первый этап исследований посвящен изучению процесса восстановления диоксида кремния магнием в статических условиях в смеси исходных порошкообразных реагентов.

В основе процесса магниетермии лежит реакция:



Возможно протекание побочных реакций с образованием силицида и силикатов магния:



По результатам термодинамического расчета (таблица 1) можно сделать вывод о возможности протекания реакции магниетермического восстановления уже при комнатной температуре, с ростом температуры вероятность протекания реакции уменьшается, но одновременно с этим уменьшается вероятность

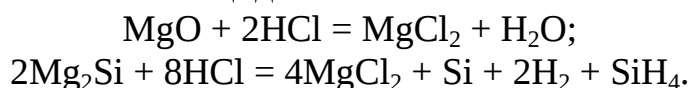
протекания побочных реакции образования силицида и силикатов кремния.

Таблица 1 – Результаты термодинамических расчётов взаимодействия диоксида кремния и магния находящегося в газовой фазе (пары)

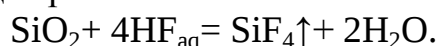
T, K	298	400	500	600	700	800	900
$2\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$							
ΔG , кДж/моль	-503	-477	-451	-425	-399	-373	-347
Кр	$4,98 \cdot 10^{87}$	$2,07 \cdot 10^{62}$	$1,30 \cdot 10^{47}$	$9,86 \cdot 10^{36}$	$5,99 \cdot 10^{29}$	$2,37 \cdot 10^{24}$	$1,51 \cdot 10^{20}$
$4\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{MgO}$							
ΔG , кДж/моль	-805	-755	-705	-655	-606	-556	-508
Кр	$1,64 \cdot 10^{140}$	$3,81 \cdot 10^{98}$	$4,40 \cdot 10^{73}$	$1,11 \cdot 10^{57}$	$1,63 \cdot 10^{45}$	$2,25 \cdot 10^{36}$	$2,97 \cdot 10^{29}$
$2\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}$							
ΔG , кДж/моль	-301	-278	-254	-230	-207	-183	-160
Кр	$3,29 \cdot 10^{52}$	$1,84 \cdot 10^{36}$	$3,39 \cdot 10^{26}$	$1,13 \cdot 10^{20}$	$2,73 \cdot 10^{15}$	$9,51 \cdot 10^{11}$	$1,97 \cdot 10^9$
$2\text{Mg} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgSiO}_3 + \text{Si}$							
ΔG , кДж/моль	-595	-568	-541	-514	-488	-461	-435
Кр	$4,71 \cdot 10^{103}$	$1,60 \cdot 10^{74}$	$3,52 \cdot 10^{56}$	$6,15 \cdot 10^{44}$	$2,52 \cdot 10^{36}$	$1,31 \cdot 10^{30}$	$1,73 \cdot 10^{25}$

Проведена серия экспериментов по восстановлению диоксида кремния магнием в смеси исходных реагентов. Определено, что для снижения вероятности протекания побочных реакций необходимо: инертная атмосфера; гомогенизация исходных продуктов; избегать саморазогревания шихты более 800 °С.

Разделение продуктов магниетермии осуществляется солянокислым выщелачиванием с переводом оксида магния в растворимое соединение, с последующим фильтрационным отделением нерастворимого остатка. Параллельно протекает реакция разложения силицида магния:



Твердый остаток растворяли в плавиковой кислоте для удаления непрореагировавшего диоксида кремния.



Нерастворимый остаток (элементный кремний) промывали бидистиллированной водой, отфильтровывали, сушили при 200 °С и прокаливали при 600 °С.

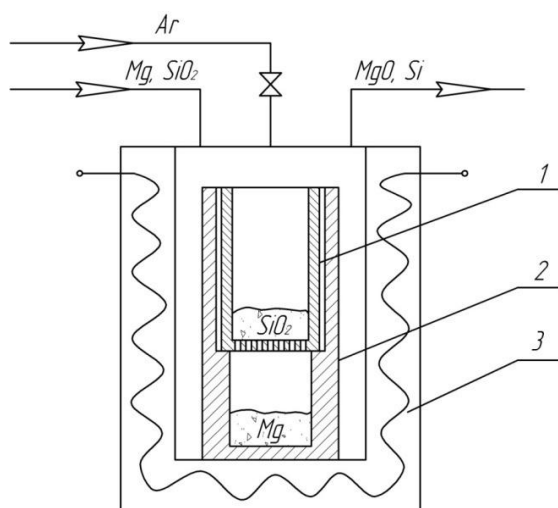
Получены результаты выхода кремния и содержание силицида магния при проведении процесса магниетермического восстановления диоксида кремния в зависимости от соотношения исходных реагентов.

Наибольший выход по кремнию составил 28,3 % при избытке диоксида кремния 10 % от стехиометрически необходимого для протекания реакции восстановления. Установлено, что с увеличением количества диоксида кремния в исходной смеси уменьшается содержание силицида магния в конечном продукте.

На основании проведенных исследований и с учетом их результатов сделан вывод, что процесс магниетермического восстановления в смеси порошкообразных магния и диоксида кремния характеризуется низкой степенью выхода кремния и высоким содержанием силицида магния в продуктах магниетермии. Указанные недостатки способствуют увеличению затрат на

последующую очистку кремния и себестоимость получаемого продукта.

Второй этап исследований посвящен изучению процесса восстановления диоксида кремния парообразным магнием. Разработана лабораторная установка (рисунок 1), состоящая из электрического нагревателя, за счет которого осуществлялся нагрев реакционной зоны до заданной температуры, и двух соосных графитовых тиглей, в которых помещались навески исходных реагентов, и осуществлялся процесс магниетермии.



- 1 – графитовый тигель с перфорированным дном,
- 2 – графитовый тигель,
- 3 – электрический нагреватель.

Рисунок 1 – Схема лабораторной установки магниетермического восстановления

Объектом исследования выбран процесс восстановления неподвижного слоя порошкообразного диоксида кремния парами магния.

Перевод магния в парообразное состояние осуществлялся за счет электрического нагрева: при достижении температуры плавления металла ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) на поверхности расплава начинался процесс парообразования. Пары магния, проходя через отверстия в тигле, вступали в реакцию со слоем диоксида кремния.

Проведены серии экспериментов и получены результаты, позволяющие определить зависимость степени выхода кремния от заданных технологических параметров, варьируемые параметры: температурный диапазон $1000 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, избыток магния $0 - 20\text{ }\%$ и толщина насыпного слоя диоксида кремния $7,5$ (рисунок 2) и 10 мм .

Определено, что при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ наибольший выход кремния от теоретического составил $38\text{ }\%$ при толщине слоя SiO_2 $7,5\text{ мм}$ и избытке Mg $20\text{ }\%$, при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ наибольший выход кремния от теоретического составил $59\text{ }\%$ при толщине слоя SiO_2 $7,5\text{ мм}$ и избытке Mg $20\text{ }\%$, при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ наибольший выход кремния от теоретического составил $27\text{ }\%$ при толщине слоя SiO_2 10 мм и содержанию магния согласно стехиометрии.

Согласно данным рентгенографического исследования продуктов восстановления диоксида кремния, полученных при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, установлено, что основу продуктов процесса магниетермии составляют кремний и оксид магния. В составе продукта, полученного при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, обнаружен силицид магния. Во всех исследуемых образцах отмечено наличие непрореагировавшего диоксида кремния.

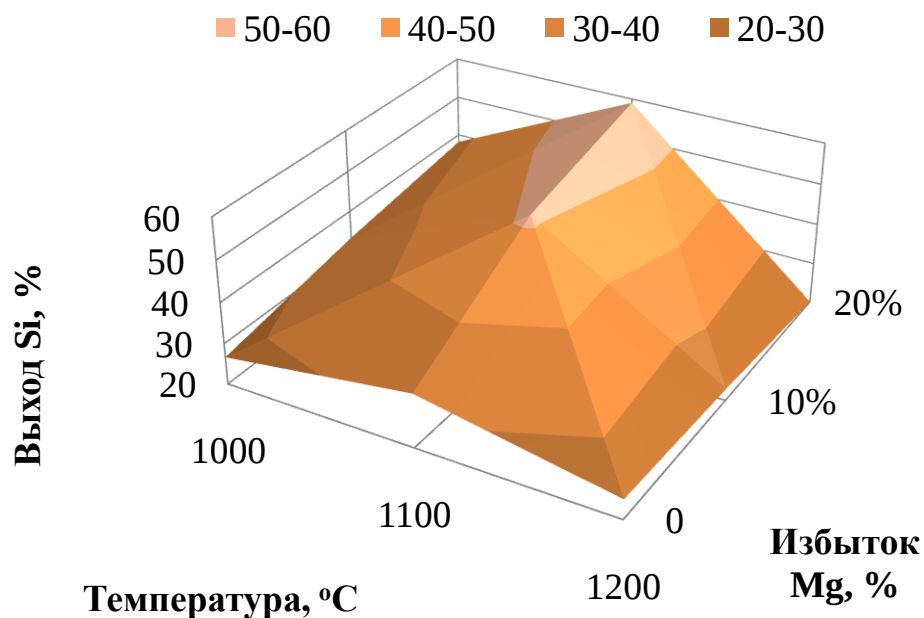


Рисунок 2 – Диаграмма поверхности зависимости выхода элементарного кремния от избытка магния и температуры при толщине насыпного слоя 7,5 мм

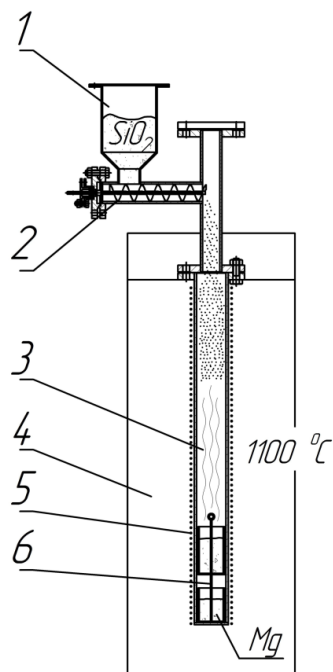
Показано, что увеличение толщины насыпного слоя восстанавливаемого диоксида кремния препятствует прохождению паров магния, в результате извлекаемый продукт имеет слоистую структуру: верхний слой – непрореагировавший диоксид кремния, средний слой – продукты магниетермического восстановления (элементарный кремний и оксид магния); нижний слой – оксид и силицид магния.

На выход кремния оказывали влияние не только технологические параметры, но и конструкционные особенности аппарата. Выявлены недостатки, уменьшающие выход кремния: не герметичность системы и забивание технологических отверстий перфорированного тигля продуктами магниетермического восстановления.

С целью устранения несовершенства лабораторной установки, предлагается использовать реактор свободного пространства, конструкционные особенности которого лишены упомянутых недостатков.

Третий этап исследований посвящен магниетермическому восстановлению диоксида кремния парообразным магнием в условия стесненного падения. Разработана лабораторная установка (рисунок 3) – реактор свободного пространства, предназначенный для восстановления диоксида кремния парообразным магнием.

Процесс магниетермического восстановления протекает в объеме реактора между порошкообразным диоксидом кремния, подача которого осуществляется шнековым питателем в верхней части установки, и парообразным магнием, поступающий из тигля в нижней части реактора при нагревании. Продукты магниетермического восстановления, падая, скапливаются в верхней части тигля.



- 1) бункер загрузки диоксида кремния;
- 2) шнековый питатель;
- 3) зона восстановления;
- 4) теплоизоляция;
- 5) электрообогрев;
- 6) тигель для загрузки восстановителя (магния) и приема продукта реакции.

Рисунок 3 – Схема экспериментальной установки магнитермического восстановления диоксида кремния

Была изучена степень выхода кремния в зависимости от температуры проведения процесса восстановления (таблица 2).

Таблица 2 – Выход кремния при магнитермическом восстановлении диоксида кремния в реакторе свободного пространства

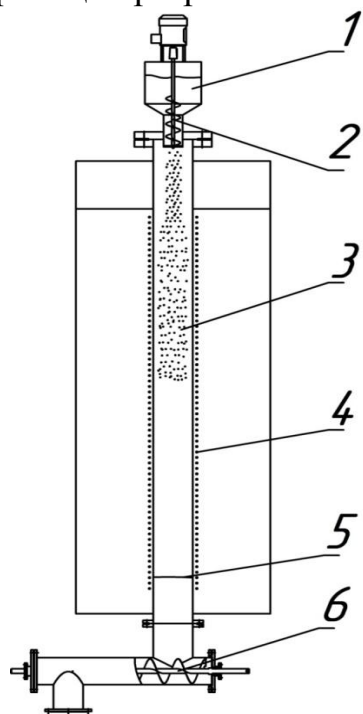
Опыт, №	Температура, °C	Выход Si, %	
1	1100	88,2	89,3
2		89,5	
3		90,1	
4	1200	75,9	76,6
5		77,1	
6		76,9	

Анализ продуктов магнитермии показал, что средний выход кремния в образцах, полученных при 1100 °C, составил 89,2 %. При 1200 °C средний выход кремния составил 76,6 %, уменьшение выхода кремния при увеличении температуры связано с образованием силицида магния в продуктах магнитермического восстановления.

Установлено, что способ организации подачи магния в реакционную зону не влияет на выход кремния. Исследованы процессы восстановления диоксида кремния при подаче магния из: тигля, расположенного в нижней части реактора; выносной обогреваемой камеры, соединенной с реактором газоподводной трубкой; шнекового питателя, расположенного в верхней части реактора (при условии дисперсности исходного магния, частицы металла, попадая в нагретую зону реактора, под действие температуры переходят в газообразное состояние).

В результате исследований сделан вывод о перспективности магнитермического метода получения кремния в реакторе свободного пространства. Для оптимизации процесса магнитермии и определения оптимальных технологических параметров непрерывного получения кремния, был

разработан лабораторный реактор свободного пространства непрерывного действия (рисунок 4) с подачей исходных реагентов через объединенный шнековый питатель, на котором получена опытная партия кремния и проведена апробация разрабатываемой технологии.



- 1) узел загрузки исходных реагентов;
- 2) шнековый питатель;
- 3) зона магнитермического восстановления;
- 4) электрообогрев;
- 5) граница слоя продуктов;
- 6) узел разгрузки продуктов реакции.

Рисунок 4 – Схема лабораторной установки магнитермического восстановления диоксида кремния

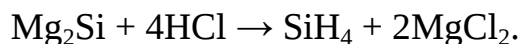
Смесь порошкообразного диоксида кремния и магния шнековым питателем подается в предварительно нагретый реактор. Процесс восстановления протекает в объеме между твердым SiO_2 и парами Mg.

Изучена степень выхода кремния в зависимости от соотношения реагентов при температуре 1100 °С (таблица 3), при стехиометрическом соотношении исходных реагентов выход кремния составил – 72,1 %, при избытке магния 20 % выход кремния – 91,1 % от теоретически возможного, содержание силицида магния 7,6 %.

Таблица 3 – Выход кремния при магнитермическом восстановлении диоксида кремния в реакторе свободного пространства

Опыт	Температура, °С	Избыток Mg, %	Выход Si, %	
1	1100	0	71,9	72,1
2			72,1	
3			72,3	
4		20	91,3	91,1
5			90,5	
6			91,3	

Сделан вывод, что при использовании избытка магния в процессе магнитермии образуется трехкомпонентная система, состоящая из кремния, оксида магния и силицида магния, который при солянокислом выщелачивании разлагается с образованием хлорида магния и газообразного силана.



Задачей четвертого этапа исследования являлось изучение способа предотвращения потери кремния, за счет использования в разрабатываемой технологической последовательности стадии разложения силицида магния, предваряющей стадию солянокислого выщелачивания.

В основе метода лежит процесс термического окисления силицида магния в кислородсодержащей атмосфере с образованием кремния и оксида магния.

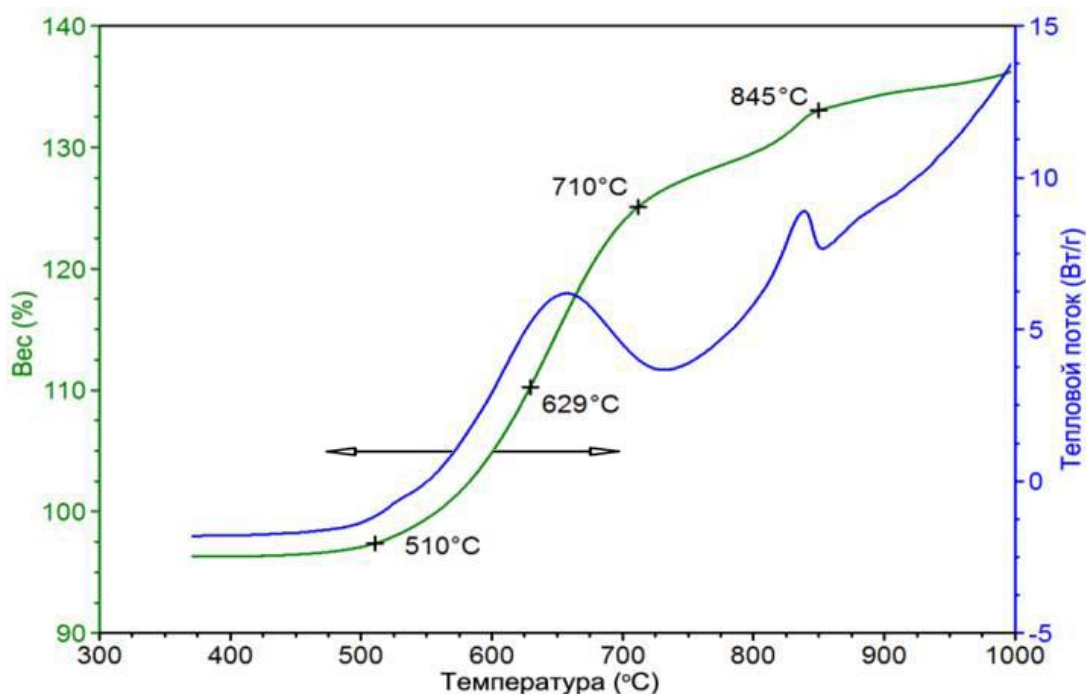
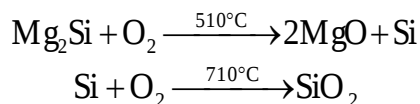


Рисунок 5 – Термограмма разложения Mg_2Si на воздухе

Согласно дериватографическому исследованию (рисунок 5) установлено, что термическое разложение силицида магния на воздухе начинается при 510 °C с образованием оксида магния и кремния, который при температуре 710 °C окисляется до диоксида кремния.



Кинетические исследования разложения силицида магния в кислородсодержащей атмосфере проводились в температурном интервале 520...620 °C (рисунок 6). Энергия активации процесса в указанном интервале составила 58,25 кДж/моль.

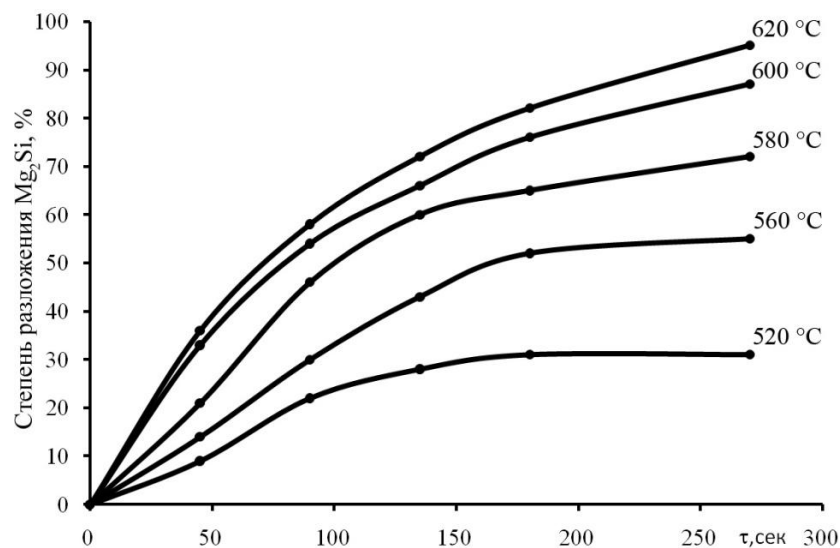


Рисунок 6 – Зависимости степени превращения силицида магния (II) от времени для процесса окисления силицида магния в интервале температур 520...620 °C

Определено, что процесс разложения силицида магния возможно проводить в статических (муфельная печь) и в динамических условиях (барабанно-вращающаяся печь, реактор свободного пространства и т.д.). Оптимальной температурой проведения процесса получения кремния из силицида магния в статических и динамических условиях является 660 °C.

Предложена принципиальная схема получения кремния через стадию термического разложения силицида магния, которая позволит увеличить выход готового продукта и избежать потерь чистого кремния в виде силанов на стадии кислотного выщелачивания.

При внедрении в технологическую последовательность магниетермического способа получения кремния стадии разложения силицида магния достигается выход кремния 98,6 %.

Исследования по четвертому этапу завершаются наработкой опытной партии порошкообразного кремния из продуктов магниетермического восстановления, полученных на лабораторном реакторе свободного пространства.

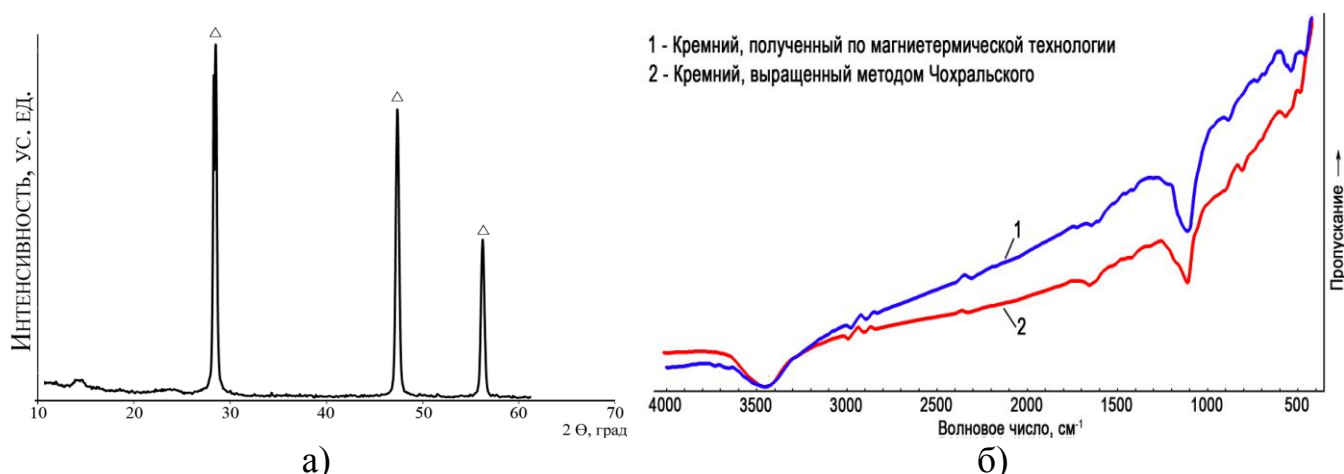


Рисунок 7 – Рентгенограмма (а) и ИК-спектры (б) продукта магниетермического восстановления диоксида кремния в реакторе свободного пространства после стадий выщелачивания, Δ – Si

Из анализа рентгенограммы образца (рисунок 7 – а), взятого из опытной партии, установлено, что полученный продукт – элементный кремний.

ИК-спектры (рисунок 7 – б) образцов порошкообразного кремния и кремния выращенный методом Чохральского характеризуются идентичными полосами поглощения и имеют фононные пики абсорбции. Кремний, выращенный методом Чохральского и полученного магнитоермическим восстановлением, имеет пики на длинах волн 1150 см^{-1} , индуцированные кислородным поглощением.

Таблица 4 – Элементный анализ образцов исходных реагентов и кремния, полученного методом магнитоермии

Определяемый элемент	Содержание в образце, % масс		
	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	SiO_2	Si
Al	$6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
As	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
B	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ca	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Cr	н/о ($2 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($2 \cdot 10^{-6}$)	$8 \cdot 10^{-6}$
Cu	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Fe	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
K	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Na	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Ni	$3 \cdot 10^{-5}$	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	$6 \cdot 10^{-4}$
P	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Ti	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Zn	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Σ	$2,17 \cdot 10^{-5}$	$5,47 \cdot 10^{-5}$	$9,45 \cdot 10^{-5}$
Si	99,9978	99,99453	99,9905

Согласно результатам проведенных исследований: из исходного сырья – гексафторосиликата аммония чистотой 4 N, получен конечный продукт – кремний чистотой 4 N (таблица 4).

Сделан вывод о перспективности магнитоермического способа получения кремния при использовании в качестве восстановителя парообразного магния.

По результатам исследований, проведенных во 2 главе, получены и определены основные положения и предпосылки для разработки последовательности процессов получения высокочистого кремния методом магнитоермического восстановления диоксида кремния.

Заключительный этап исследований магнитоермического восстановления диоксида кремния, приведенных в третьей главе, посвящен вопросу разделения продуктов магнитоермического восстановления химическими методами: солянокислое выщелачивание и хлороаммонийное разделение.

Сущность солянокислого метода разделения заключается в стадийном выщелачивании продуктов магниетермического восстановления, в частном случае – оксида магния, раствором соляной кислоты с переводом оксида магния в раствор в виде хлорида магния.

Изучено влияние концентрации HCl на растворение оксида магния в продуктах магниетермического восстановления, полученных в реакторе свободного пространства. Результаты показали, что высокая степень растворения (96,9 %) достигалась при 2М концентрации раствора HCl , с последующим уменьшением степени растворения 94,3 % и 91,5 % для 1М и 4М раствора соляной кислоты (рисунок 9).

Растворение оксида магния чувствительно к температуре процесса выщелачивания, что подтвердили результаты исследования по вскрытию оксида магния 2 М соляной кислотой в диапазоне температур 30..60 °С. Так при повышении температуры от 30 до 60 °С растворимость оксида магния повышается с 83 % до 94 % (рисунок 10).

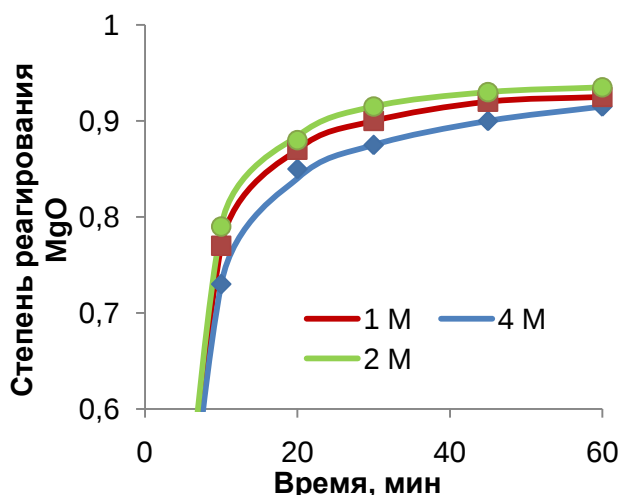


Рисунок 9 – Зависимость степени реагирования оксида магния от времени процесса обработки MgO раствором соляной кислоты заданной концентрацией (1...4М) при 60 °С

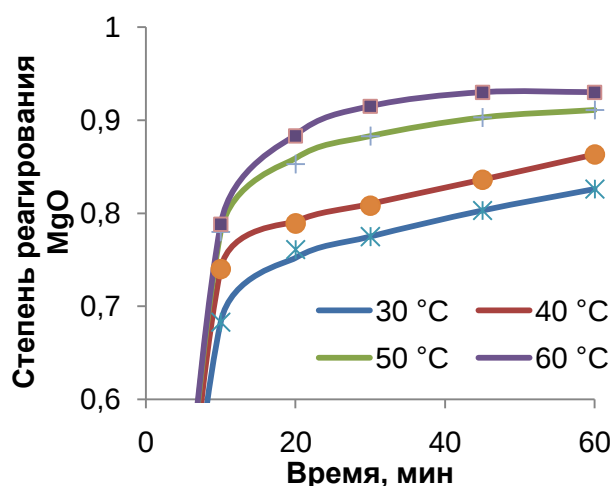
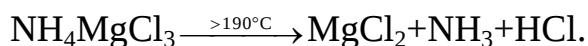


Рисунок 10 – Влияние температуры выщелачивания на растворение оксида магния содержащего в продуктах магниетермического восстановления диоксида кремния (2М HCl)

Хлороаммонийный процесс разделения продуктов магниетермии, рассматривается как альтернативный способ ранее предложенному солянокислому выщелачиванию. В основе разделения лежит реакция взаимодействия хлорида аммония с оксидом магния с образованием продуктов, удаляемых водным выщелачиванием

Деривотографическим исследованием взаимодействия хлорида аммония с оксидом магния установлено, что при 190 °С протекает реакция взаимодействия NH_4Cl и MgO с образованием хлорида магния, параллельно происходит разложение хлорида аммония с выделением газообразного аммиака и хлороводорода:



В ИК-спектре продукта взаимодействия MgO и NH₄Cl присутствуют полосы пропускания, характерные для иона аммония [NH₄]⁺: 1404, 1745, 2003 см⁻¹. Полосы пропускания 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.

На спектре продукта взаимодействия MgO и NH₄Cl обнаружены полосы поглощения 624 и 479 см⁻¹, характерные для связи Mg–Cl.

Рентгенограмма продукта взаимодействия NH₄Cl с MgO показала, что основными компонентами продукта являются трихлороманганат аммония и хлорид аммония.

Экспериментальное исследование влияния температуры на скорость взаимодействия оксида магния и хлорида аммония, с целью определения константы скорости и энергии активации, проводили в интервале температур 290 – 360 °С. Энергия активации процесса в указанном температурном интервале составила 23,4 кДж/моль.

Таблица 5 – Технические характеристики солянокислого и хлороаммонийного способа разделения продуктов магниетермии

Способ разделения	Солянокислый	Хлороаммонийный
Исходные реагенты	HCl	NH ₄ Cl
Продукты разделения	MgCl ₂ , H ₂ O	MgCl ₂ , NH ₃ , H ₂ O
Соотношение масс. тв / ж фаза	1 : 10	1 : 5
Эффективность одного цикла, %	96,9	98,6
Температура процесса, °С	60	350
Энергетические затраты, (кВт·ч)/кг Si	-	6
Время проведение процесса, мин.	30	120

На основании проведенных исследований сделан вывод о перспективности солянокислого и хлороаммонийного процессов разделения продуктов магниетермического восстановления.

Процесс солянокислого разделения продуктов магниетермического разделения сопряжен с меньшими энергетическими затратами, временем проведения и организацией процесса (таблица 5), по сравнению с хлораммонийным разделением, однако количество жидкой фазы (H₂O), участвующей в процессе выше, что влечет увеличение затрат на регенерирование вскрывающего агента.

Для дальнейших исследований и разработки технологической схемы получения кремния с низким содержанием примесей предлагается использовать солянокислый способ разделения, ввиду его простоты внедрения и аппаратурного оформления.

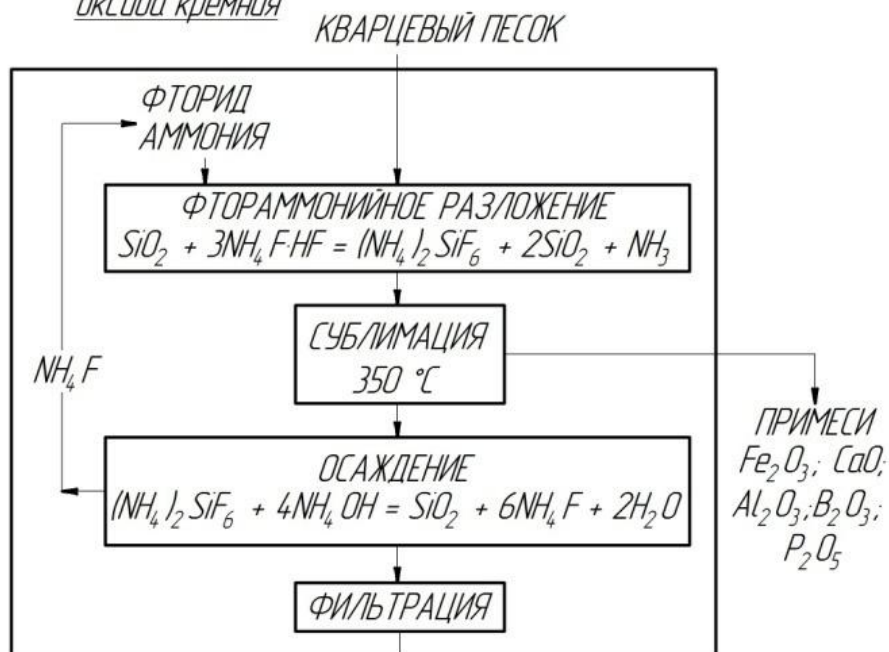
Глава 4 посвящена разработке технологической и аппаратурной схемы промышленного получения кремния методом магниетермического восстановления

диоксида кремния.

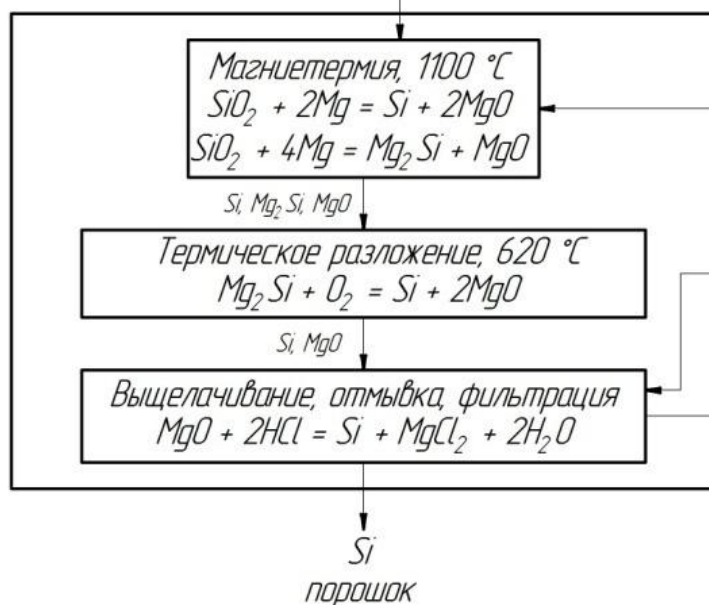
Предложенная технологическая схема магниетермического метода получения кремния из диоксида кремния (рисунок 11) состоит из трёх основных участков:

- 1) участок производства высокочистого оксида кремния;
- 2) участок магниетермического восстановления;
- 3) участок регенерации магния.

1. Производство высокочистого оксида кремния



2. Магниетермическое получение кремния



3. Производство высокочистого магния

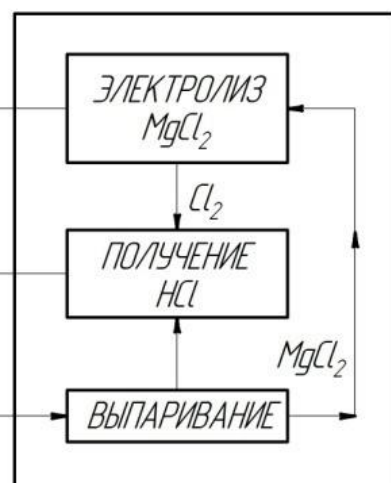


Рисунок 11 – Технологическая схема получения высокочистого кремния методом магниетермического восстановления диоксида кремния

Проведённая лабораторная апробация показала возможность осуществления, всех стадий показанных на схеме.

Аппаратурная схема для получения высокочистого кремния (рисунок 12) выполнена на основе стандартных аппаратов, используемых в химической промышленности, и может быть применена, для проведения всех процессов, рассматриваемых в этой работе.

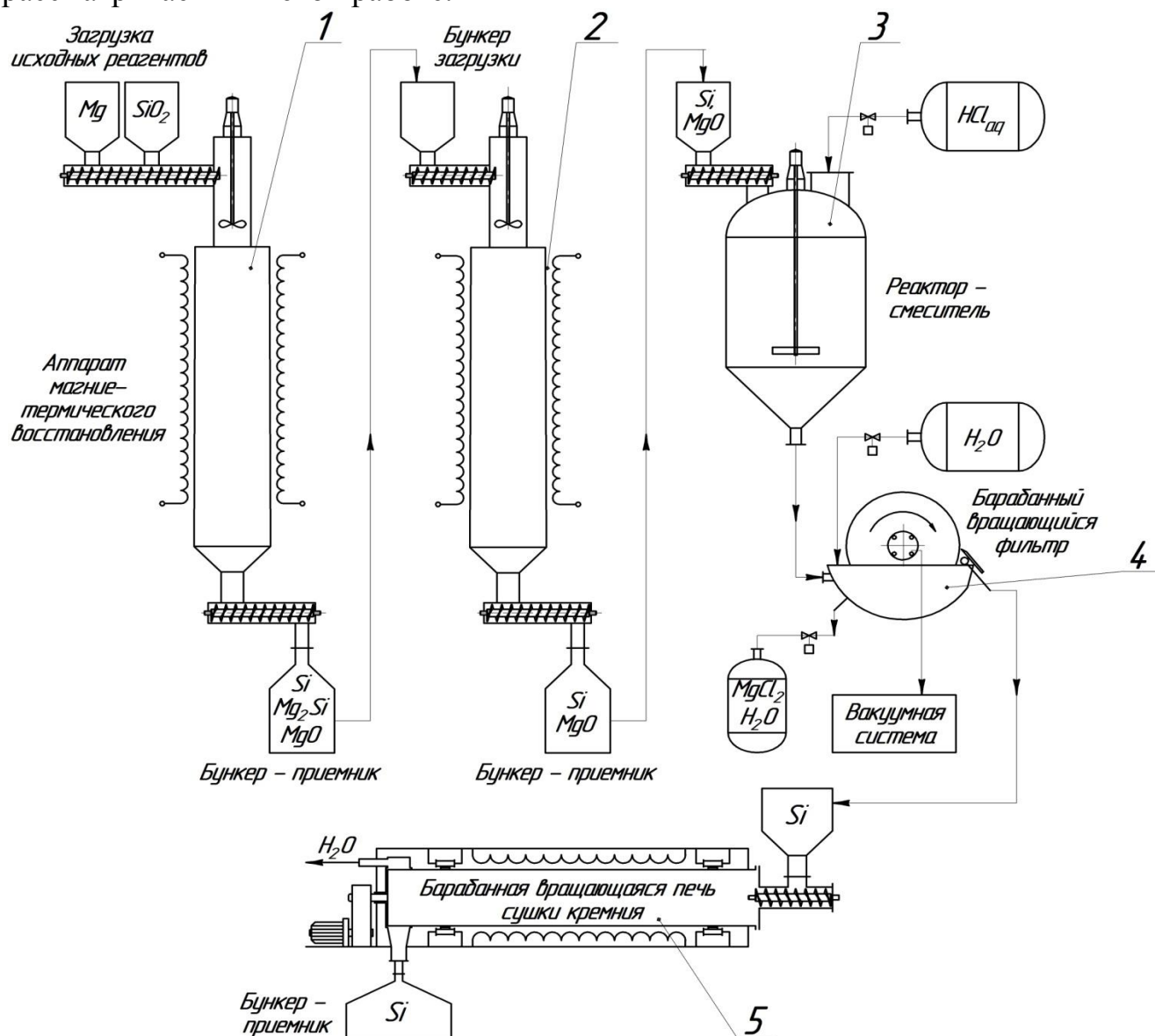


Рисунок 12 – Аппаратурно-технологическая схема процесса получения кремния методом магнито-термического восстановления диоксида кремния

- 1) аппарат магнито-термического восстановления, 2) аппарат окислительного обжига силицида магния, 3) реактор-смеситель, 4) барабанный вращающийся фильтр
5) барабанная вращающаяся печь

Исходные вещества: порошкообразный диоксид кремния и металлический магний в соотношении 1:1,2, через объединенный шнековый питатель поступают в аппарат магнито-термического восстановления 1. Реактор оснащен электрическим обогревом, за счет которого исходную шихту нагревают до температуры начала реакции – $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом металлический магний переходит в газообразное состояние. Реакция восстановления диоксида кремния протекает с выделением тепла, за счет которого происходит нагрев и поддержание температуры в реакторе в интервале $1100 - 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Продуктами реакции являются кремний, оксид магния

и силицид магния, которые через узел разгрузки аппарата 1 подаются в бункер приемник. Из бункера приемника полупродукты поступают в реактор разложения силицида магния 2, где в интервале температур 600 – 650 °С в противотоке кислорода производится разложение силицида магния с образованием кремния и оксида магния.

Из аппарата разложения 2 смесь твердых продуктов поступает в аппарат 3, представляющий собой ёмкость (бак) с мешалкой, на растворение и солянокислородное выщелачивание, где под действием соляной кислоты происходит реакция с образованием хлорида магния.

Полученная суспензия направляется в аппарат на фильтрационное отделение твердого остатка кремния от раствора хлорида магния. Аппарат фильтрации представляет собой барабанно-вакуумный фильтр с намывным слоем, позволяющий совместить в себе стадии фильтрации, репульпации и промывки. Раствор хлорида магния направляется в отделение кристаллизации на упаривание и сушки для дальнейшей регенерации металлического магния методами электролиза. Паста кремния поступает в аппарат 6, который является печью сушки, где происходит дегидратация пасты кремния. При температуре 200 °С за 1,5 часа получается продукт - порошок кремния. Товарный кремний имеет чистоту не ниже 99,99 %, и может быть использован для изготовления солнечных элементов, как для наземного, так и для космического использования. Энергозатраты на получение 1 кг кремния по предложенной магниетермической схеме составляют 51,8 кВт (таблица 6).

Таблица 6. – Энергоемкость процессов замкнутого цикла магниетермического получения кремния

№	Передел	Энергоемкость на 1 кг продукта, кВт	Количество для получения 1 кг Si, кг	Энергоемкость на 1 кг Si, кВт
1	Получение диоксида кремния 5N	10,2	2,2	22,5
2	Получение кремния	1,4	–	1,4
3	Разделение MgO и Si	–	–	–
4	Получение магния	13,4	2	26,8
6	Переплавка кремния	1,1	–	1,1
ИТОГО				51,8

Отличительной особенностью рассматриваемого технологического комплекса получения кремния методом магниетермии от существующих аналогов (таблица 7) является экологическая безопасность: в технологии не используются токсичные химические реагенты; организовано применение чистых замкнутых технологических режимов, как в процессе получения кремния, так и на промежуточных участках.

Таблица 7 – Характеристика технических показателей производства кремния методом магнитермии и Siemens процесс

Процесс	Магнитермия	Siemens
Эффективность одного цикла, %	95,6	35
Содержание примесей, ppm	5	2
Энергетические затраты, (кВт·ч)/кг Si	51,8	80
Температура процесса, °С	1100	1100
Отходы	H ₂ O	Cl ₂ , HCl
Сырье	Природный песок	Высокоочищенный кварц
Себестоимость, долл/кг	9,2	18

Для способа получения поликристаллического кремния в соответствии с осуществлением аппаратурно-технологической схемы необходимо использовать реактор свободного пространства (рисунок 13), в котором реакционная труба заключена в корпус реактора так, что пространство внутри корпуса реактора разделяется реакционной трубой на внутреннюю зону и внешнюю зону.

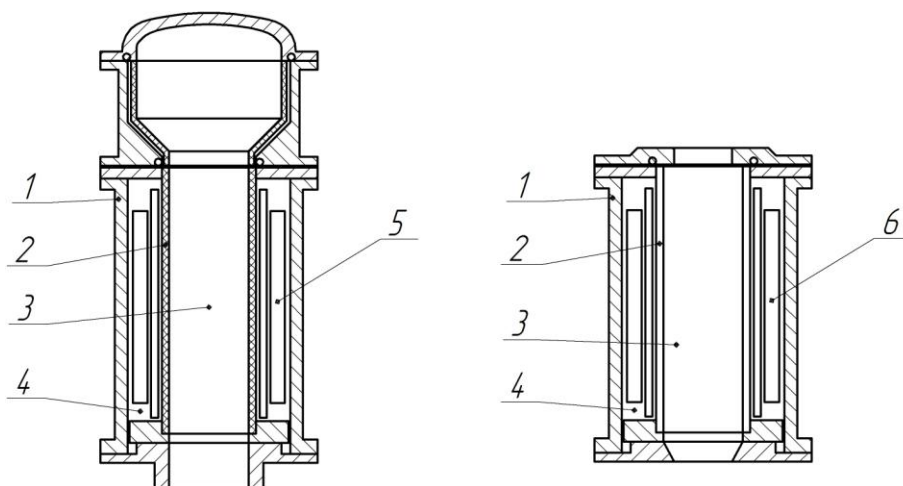


Рисунок 13 – Конструктивная схема аппарата свободного пространства, используемого для магнитермического восстановления диоксида кремния

Реакционная труба 2 (рисунок 13) расположена вертикально внутри корпуса 1 реактора, тем самым разделяя внутреннее пространство аппарата на внутреннюю зону 3, и внешнюю зону 4, в которой устанавливаются нагревательные элементы 5, таким образом, процесс магнитермии с образованием частиц кремния осуществляется во внутренней зоне, тогда как во внешней зоне процесс магнитермии не осуществляется.

Корпус реактора предпочтительно изготовлен из металлического материала с высокой механической прочностью (углеродистая сталь, нержавеющая сталь). Реакционная труба 2 изготавливается из жаростойкого неорганического материала: кварц, диоксид кремния, нитрид кремния, карбид кремния, кремний, углерод и т.д.

В случае если реакционная труба выполнена из углеродсодержащего материала, являющегося потенциальным источником загрязнения продуктов магнитермии, стенки трубы покрывают такими материалами, как кремний, диоксид кремния или нитрид кремния.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Оптимальными технологическими параметрами процесса магниетермического восстановления диоксида кремния, обеспечивающее эффективное (98,6 %) получение элементного являются: температурный интервал 1050...1150 °С, избыток магния от стехиометрически необходимого для проведения реакции восстановления 10...20 %. Способ организации подачи исходных реагентов в аппарат магниетермического восстановления не влияют на качество и содержание элементного кремния в продуктах магниетермии.

2. Окислительный обжиг продуктов магниетермического восстановления диоксида кремния (Mg_2Si , MgO , Si) в интервале температур 500 – 600 °С обеспечивает разложение силицида магния: процесс протекает с образованием оксида магния и элементного кремния, что предотвращает потери кремния при последующих операциях разделения продуктов магниетермии.

3. Продукт магниетермического восстановления диоксида кремния представлен агломератами с размером частиц 0,5 до 5 мкм, трудноотделимых традиционными физическими методами (грохочение, воздушная классификация, магнитная сепарация и т.д.)

4. Наиболее эффективными способами химического разделения продуктов магниетермического восстановления являются хлороаммонийное и солянокислотное выщелачивание:

- при хлороаммонийном разделении магниевая составляющая продуктов выделяется в виде твердофазного хлорида магния, с последующим отделением от кремния водным выщелачиванием или переплавкой при 720 °С

- при солянокислотном выщелачивании оксид магния переводят в растворимое соединение (MgCl_2) раствором 2 М соляной кислоты с последующим фильтрационным отделением кремния.

5. Эффективность извлечения кремния из высокочистого диоксида кремния (4N) составляет 98,6 % с использованием предложенной технологической последовательности операций: магниетермическое восстановление, окислительный обжиг, солянокислотное разделение. Содержание примесей в полученном продукте составляет 0,0048 % (4 N).

6. Разработанный технологический комплекс получения кремния методом магниетермии за счет организации замкнутого цикла и использования нетоксичных химических реагентов позволяет сократить отходы производства и избежать загрязнения окружающей среды. Рассмотренная технологическая последовательность является экономически выгодным внедрением, результатом которого является снижение суммарной энергоемкости процессов в 1,5 раза и себестоимости кремния в 1,95 раза по сравнению с существующим производством кремния по технологии Siemens.

Список трудов опубликованных по теме диссертации

Статьи в центральной печати

1. **Киселёв, А.Д.** Получение кремния из силицида магния / В.М. Борщев, А.Н. Дьяченко, А.Д. Киселёв, Р.И. Крайденко // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 530 – 535.
2. **Kiselev, A.D.** Production of silicon from magnesium silicide / V.M. Borshchev, A.N. D'Yachenko, A.D. Kiselev, R.I. Kraidenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – Volume 86. – Issue 4. – April 2013. – Pages 493-497.
3. **Киселёв, А.Д.** Хлораммонийное разделение оксида магния и кремния, полученных методом магниетермии диоксида кремния / О.В. Гринева, И.С. Кантаев, А.Д. Киселёв, Р.И. Крайденко // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – №. 3. – С. 66 – 69.
4. **Киселёв, А.Д.** Получения кремния для солнечной энергетики / А.Н. Дьяченко, А.Д. Киселёв, Р.И. Крайденко // В мире научных открытий, 2010. – № 6(1). – С. 165 – 168.
5. **Киселёв, А.Д.** Получение кремния методом механохимического синтеза / А.Н. Дьяченко, А.Д. Киселёв, Р.И. Крайденко, В.М. Борщев, Д.Д. Щербаков // Химическая технология. – Москва. – 2012. – № 9. – С. 513 – 516.

Патенты и заявки на изобретение

6. Технологический комплекс для получения монокристаллического кремния: пат. на полезную модель № 128874. Российская Федерация: МПК С01В 33/039 / **А.Д. Киселёв, Р.И. Крайденко, А.Н. Дьяченко**; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ». – 2012154139/05, заявл. 13.12.2012, опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16 – 2 с.

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 23.10.2014. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 9,01. Уч.-изд.л. 8,16.
Заказ Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru