

Кремний из песка – перспективная технология получения кремния полупроводникового качества

Татьяна Критская¹, Михайло Сукач², Євген Баженов³

¹ Национальный университет «Запорожская политехника»
ул. Жуковского 66, Запорожье, Украина, 69006
krytskaja2017@gmail.com, orcid.org/0000-0001-6933-0460

² Киевский национальный университет строительства и архитектуры
Воздухофлотский просп. 31, Киев, Украина, 03037
msukach@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-0485-4073>

³ Национальный университет «Запорожская политехника»
ул. Жуковского 64, Запорожье, Украина, 69063
bazeugen@gmail.com, orcid.org/0000-0002-2889-788X

Received 08.10.2022, accepted 20.12.2022
<https://doi.org/10.32347/tit.2022.51.0203>

Аннотация. Анализ методов получения кремния полупроводникового качества определил актуальность вопросов соответствия современных технологий экологическим требованиям сего дня, а также возможностям сырьевого и энергетического обеспечения потенциального роста объемов производства. Развития производства требует поиска компромиссов потребностей общества и последствий, выраженных в экологическом влиянии на природу, росте потребления сырья и энергии. Предложение использования кварцевого песка взамен кварцитов перспективно в силу решения проблем сырьевого обеспечения производства кремния полупроводникового качества на перспективу многих лет. Предложенная к реализации технология хлорирования кварцевых песков опробована в промышленных условиях и позволяет, помимо проблем сырьевого обеспечения, в значительной степени решить проблемы экологического и энергетического обеспечения.

В рамках поставленной экологической задачи в первую очередь решаются проблемы декарбонизации производства путем исключения энергозатратного высокотемпературного процесса карботермического восстановления кремния. В предлагаемом технологическом решении обеспечен компромисс экологичности и энергетической эффективности путем вовлечения в физико-химические процессы в качестве “энергодоноров” кремнийсодержащих материалов



Татьяна Критская
заведующая кафедры электроники, информационных систем и программного обеспечения Инженерного учебно-научного института им. М.Ю. Потемни, д.т.н., проф.



Михайло Сукач
профессор кафедры строительных машин д.т.н., проф.



Євген Баженов
с.н.с. кафедры оборудования и технологии сварочного производства, к.т.н.

– отходов техногенного происхождения. Хлорирование подготовленного сырья ведется в твердой фазе, что является энергоэффективным решением – так как исключает затраты энергии на компенсацию скрытой энергии плавления. Исходная подготовка сырья предполагает процедуру механоактивации – энергоэффективной ак-

тивизации сырьевого материала путем разрушения межкристаллических связей. Использование “энергодоноров” в шихтовке обеспечивает ведение процесса хлорирования в режиме автотермичности, уменьшая удельные затраты хлора на процесс. Проблемы высокой энергоемкости производства кремния полупроводникового качества решаются так же корректировкой технологической схемы с исключением энергозатратных низкотемпературных процессов.

Реализация предложенных технологических решений ориентирована на максимальное использование известного технологического оборудования, что минимизирует затраты проектирования и производственного освоения технологии. На основании полученных практических данных предложены системные решения интеграции новой технологии в схемы действующих предприятий – обеспечивая вариативность адаптации по сырьевому обеспечению и номенклатуре производимого поликристаллического кремния как “электронного”, так и “солнечного” качества.

Ключевые слова: кварцевый песок, поликристаллический кремний, механоактивация; энергоемкость, хлорирование.

ВВЕДЕНИЕ

Мировые тенденции развития технологии отражают цели развития – экологическая безопасность, гарантии сырьевого и энергетического обеспечения. Перспективы кварцевого песка как сырья, замещающего кварцит, объективно предопределены высокой схожестью физико-химических характеристик этих материалов. Возможности прямого получения силанов из кварцевого песка открывают значительные перспективы этого направления в развитии технологии сырьевого и энергетического обеспечения производства полупроводникового кремния. В статье [1] были изложены предложения авторов по развитию технологии получения кремния полупроводникового качества путем замены кварцита на кварцевый песок

Проблемы наметившегося дефицита кварцитов – исходного сырья в обеспечении производства поликристаллического крем-

ния – определили задачи поиска альтернативного сырьевого источника. Отсюда внимание к кварцевыми пескам.

Вследствие близости физико-химических свойств с кварцитом, кварцевый песок может быть использован в концептуальной схеме получения поликристаллического кремния (далее – ПКК). Предложена технологическая схема получения ПКК с получением промежуточного продукта – тетрахлорида кремния (SiCl_4 , далее – ТК) из кварцевого песка путем хлорирования в шахтном хлораторе. Схема приемлема по энергетическими и экономическими показателями.

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

На Рис.1 приведена принципиальная схема получения ПКК с получением ТК хлорированием. ТК используется как исходный продукт для получения трихлорсилана (SiHCl_3 , далее – ТХС) и моносилана (SiH_4 , далее – МС) – по схеме технологии низкотемпературного каталитического гидрирования.

Предлагаемое решение основано на интеграции в единую схему известных и широко применяемых технологических процессов промышленного получения ПКК, что обеспечивает благоприятные условия адаптации решений в действующие производства. Интеграция решений получения ТК из кварцевого песка в существующие концептуальные схемы получения ПКК обеспечивает исключение карботермического передела получения металлургического кремния (далее MG-Si) – при сохранении преимуществ очистки и сепарации хлорсиланов [2]. При этом нивелируется ряд технологических недостатков и обеспечивается расширение сырьевой базы (отказ от дефицитных и дорогих кварцитов, древесного угля).

Энергетическая и экологическая эффективность предлагаемого решения усиливается возможностью ввода в шихту в каче-

стве так называемого «энергодонора» кремнийсодержащих материалов техногенного происхождения:

- отработанная контактная масса процесса прямого синтеза органосиланов (Si ~ 70%);

- отходы переработки кускового черного карбида кремния (SiC ~ 85%, SiO₂ ~ 8%, C ~ 3%);

- отходы процессов производства карбида кремния (в печах Ачесона) – частично прореагировавшая шихта, сrostки (SiC ~ 50...70%, SiO₂ ~ 13%, C ~ 5%).

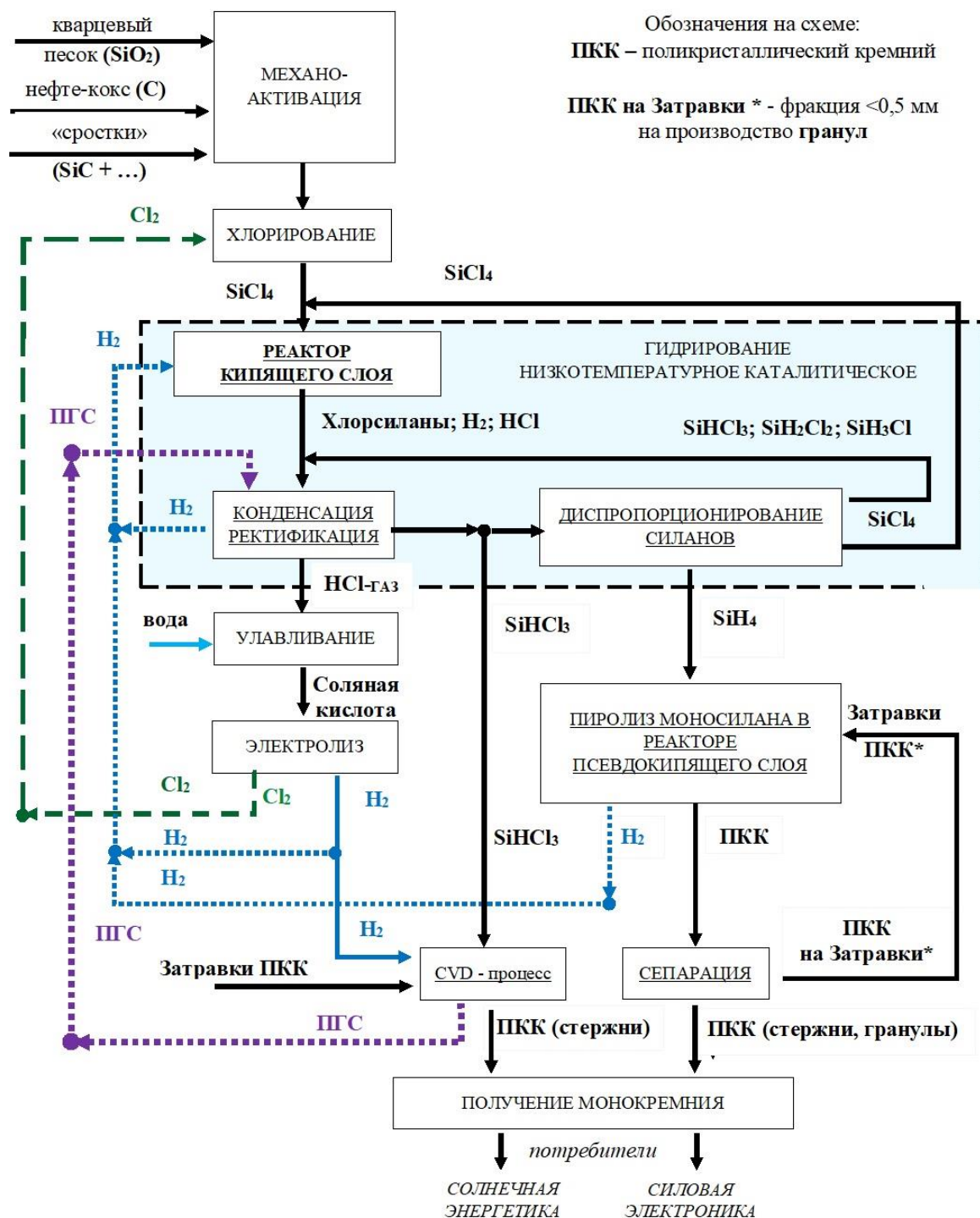


Рис.1. Принципиальная схема интеграции процесса хлорирования кварцевого песка в схему получения ПКК

Fig. 1. Schematic diagram of the integration of the chlorination process of quartz sand to the PKS

Дополнительные требования к предложению состоят в целесообразности максимального использования известного промышленного оборудования, обеспечивающего минимизацию энергозатрат при максимальном извлечении полезных компонентов.

Решение поставленных задач энергоэффективности и декарбонизации обеспечивается:

- исключением передела карботермического получения металлургического кремния (температура ванны 1800...2400°C);
- исключением взрывоопасного высокотемпературного передела получения хлористого водорода (~2300°C в факеле) для гидрохлорирования металлургического кремния;
- сокращением количества энергозатратных процессов ректификации хлорсиланов (синтезированных и оборотных);
- введением процесса механоактивации компонентов шихты.

Процедура *механоактивации* в предлагаемом решении реализует идею максимального использования ведения процессов в твердой фазе, избегая энергозатрат на компенсацию скрытой теплоты плавления компонентов. *Механоактивация* реагентов в твердой фазе в достаточной степени обеспечивает возможность энергоэффективного ведения процессов подготовки кремниевого песка к хлорированию и непосредственно процесса хлорирования в шахтном хлораторе.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ

В технологической схеме (см. Рис. 2) приведена процедура энергетически малоэнергетической активации реагентов в твердой фазе – *механоактивация* (механическая активация) – что минимизирует энергозатраты на ведение химических процессов без, как минимум, уменьшения скорости их протекания.

Решается задача путем подготовки условий для ведения химических процессов в твердой фазе, исключая затраты энергии на скрытую теплоту плавления шихтовых материалов. Цель процедуры состоит путем

механического воздействия разрушить межмолекулярные связи для активации молекулярных частиц. В пределе цель достигается при размере полученных частиц, при котором поверхностная энергия частицы сопоставима с теплотой ее плавления – оценочно это 1 нм [3, стр.12]. При этом уменьшение частиц не является главной целью процесса, так как реакционная способность определяется не только, и не столько размером частиц, а в большей степени накоплением дефектов структуры твердого тела. Для кремнезема это подразумевает в первую очередь накопление дефектов кристаллической решетки.

На данном этапе рассмотрен режим предварительной механоактивации, обеспечивающий накопление в шихтовом материале энергии, достаточной для интенсификации последующих химических реакций. Сопоставление затрат механической энергии и изменение энергозатрат на обеспечение последующих переделов определяет эффективность введения механоактивации.

Существующее положение объективного оценивания энергии активации, соответственно эффективности работы реакторов активации, обычно ограничено критериями соотношения удельной поверхности порошка, его гистограммы и энергии, затраченной на измельчение. Наличие количественных характеристик механических активаторов используется для выбора наиболее эффективного. Например, наращивание реакционной способности кварца путем генерации структурных нарушений и измельчения наиболее эффективно выполнить на планетарной мельнице, Рис.2. Из графика можно определить повышение оценки активности в 2,5 раза при помоле кварцита на планетарной мельнице до получения удельной поверхности 500 м²/кг.

Введя параметр активации, пусть k – константа активирования, определяющей интенсивность процесса накопления энергии в зависимости от времени (τ) процесса будет определяться [3, стр. 27]:

$$\Delta E = \Delta E_{\infty} * (1 - e^{-k\tau}), \quad (1)$$

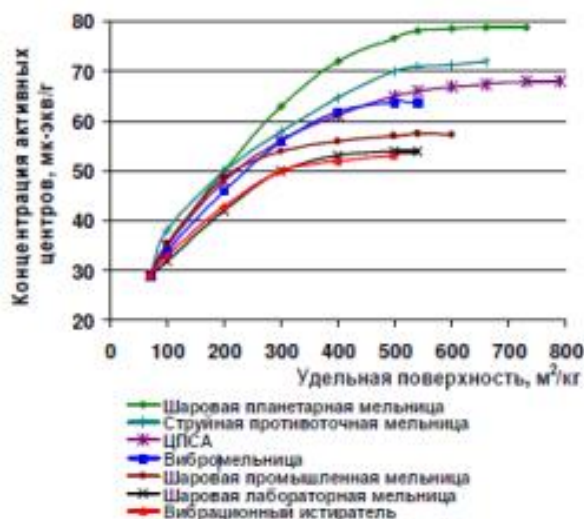


Рис.2. Зависимость концентрации активных центров от удельной поверхности кремнеземсодержащих материалов, измельченных в различных мельницах – заимствовано в [3, стр. 26]

Fig. 2. The dependence of the concentration of active centers on the specific surface of silica-containing materials ground in various mills is borrowed from [3, page 26]

где ΔE – количество усвоенной материалом энергии за время τ при ΔE_{∞} – максимально возможном уровне усвоения энергии.

Время процесса активации материала:

$$\tau = -\ln(1 - \Delta E / \Delta E_{\infty}) / k. \quad (2)$$

При наличии экспериментальных данных представленная методика позволяет обеспечить возможность получения числовых характеристик k и ΔE_{∞} соответствующего состава шихтового материала на основе кварцевого песка. Наличие указанных оценок позволяет управлять процессом предварительной *механоактивации*.

Предельно упрощенным способом оценивания энергии активации может быть использовано время активации. В соответствии с графиком на Рис.2 определение оценок зависит от используемого типа активатора.

На основании графика в качестве самого эффективного активатора определена пла-

нетарная центробежная мельница. Преимущества выделенного активатора обеспечены его часовой производительностью до 6 тонн по кварцевому песку и высокой ударной нагрузкой на материал, создаваемой ускорением в 20...25 g. Электрическая мощность активатора такого исполнения составляет 55...70 кВт [3, стр. 272]. Исходя из приведенных характеристик, предельная верхняя оценке параметра ΔE по кварцевому песку класса (-10) мкм (оценка удельной поверхности 350 м²/кг) составляет 1,2 кВт·час/т. Приведенные оценки энергозатрат несопоставимо малы по сравнению с энергозатратами последующего производственного периода. Энергетическая эффективность процесса механоактивации обеспечивается снижением температуры начала реакций, увеличением скорости реакций – соответственно сокращение времени ведения процессов, увеличением выхода годного в последующем производственном периоде. Системная эффективность процедуры механоактивации в значительной степени зависит от характера последующих технологических операций использования активированной шихты.

Во-первых, необходимо учитывать ограниченность времени релаксации внутренних эффектов, полученных в результате механоактивации. Так, для кристаллических структур – кремнезема/кварцита – наиболее значим эффект, определяемый дефектами кристаллической решетки, продолжительность релаксации которого может составлять до 30 часов. Более пессимистичные оценки определяют достижение минимальных значений количества активных центров уже через 1...3 часа нахождения материала на воздухе (наиболее активное снижение количества активных центров – в первые 30 мин.) [3, стр. 14].

Во-вторых, последующие технологические операции целесообразно иметь максимально “дружественные” по сохранению полученной формы частиц – в наибольшей степени это обеспечивается в гидрометаллургических процессах, процессах псевдокипящего слоя, в которых обеспечивается

эффективный доступ жидкофазного или газообразного реагента к поверхности частиц (частиц, сохранивших активированную поверхность).

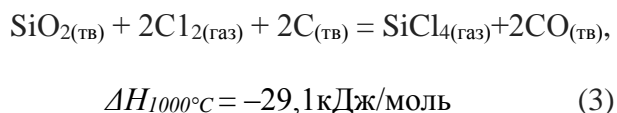
Оба приведенных замечания требуют соответствующих решений на последующих технологических операциях, обеспечивающих полное использование преимуществ процедуры механоактивации.

ХЛОРИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВОГО ПЕСКА

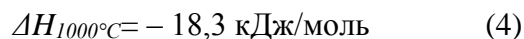
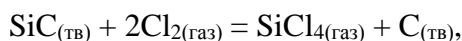
В предлагаемой технологии (схема на Рис.1) наряду с решением главной исходной задачи – расширения сырьевых источников и исключения дорогостоящего дефицитного восстановителя – решается и проблема уменьшения энергозатрат на производство.

Основа энергоэффективности базируется на проведении процессов в твердой фазе, понижая температурные режимы ведения процессов и, в том числе, исключая из баланса энергозатрат скрытую теплоту плавления шихты. Системное понижение температуры ведения процессов уменьшает рассеяние энергии в окружающую среду, упрощаются процедуры очистки, охлаждения и утилизации отходящих газов, уменьшает потери энергии (охлаждение, конденсация) при межоперационных перемещениях продуктов.

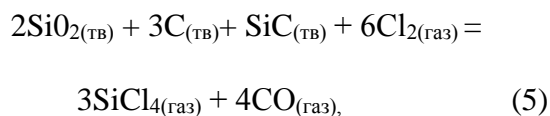
Базовое решение основано на реакции хлорирования кварцевого песка в присутствии углерода:



Проведение реакции с приемлемой скоростью возможно при температурах выше 1000°C. Однако экзотемический характер реакции (3) слабо выражен и не обеспечивает требуемую температуру ведения процесса. В качестве эффективного “энергодонора” нами предлагается карбид кремния [2]:



Объединение реакций (3), (4):



задает стохастическое соотношение компонентов реакции хлорирования.

Технологическая реализация процесса также обеспечивается подготовкой эффективных восстановителей, обеспечивающих требуемый энергетический режим хлорирования. Таким образом, хлорирование кварцевого песка задается многостадийным процессом, отраженным схемой (Рис.3). Применение указанных энергетических генераторов позволит получать и при необходимости управлять температурой протекания реакций хлорирования без подвода энергии извне – за счет химической энергии и при отсутствии загрязнения шихты нежелательными примесными элементами (Ca, Mg, Ti).

Помимо этого, повышение эффективности процесса хлорирования может быть обеспечено проведением высокоэнергетической обработки брикетов шихты (кварцевый песок, нефтекокс) в твердой фазе [2], что увеличивает выход ТК – целевого продукта хлорирования в шахтном хлораторе.

Вариантами процесса высокоэнергетической обработки смеси в твердой фазе при температурах 1800...2000°C могут быть:

- обработка смеси в печи сопротивления с неподвижным слоем;
- обработка смеси в электротермической печи кипящего слоя.

Печь сопротивления с неподвижным слоем для высокоэнергетической обработки [2]. Применялась автоматизированная стандартная промышленная установка, обеспечивающая безотходное производство. Степень извлечения кремния (97...99% от теоретически возможного). В шихтовой смеси идут физико-химические превращения, генерируемые тепловым воздействием тока, пропускаемого через керн.

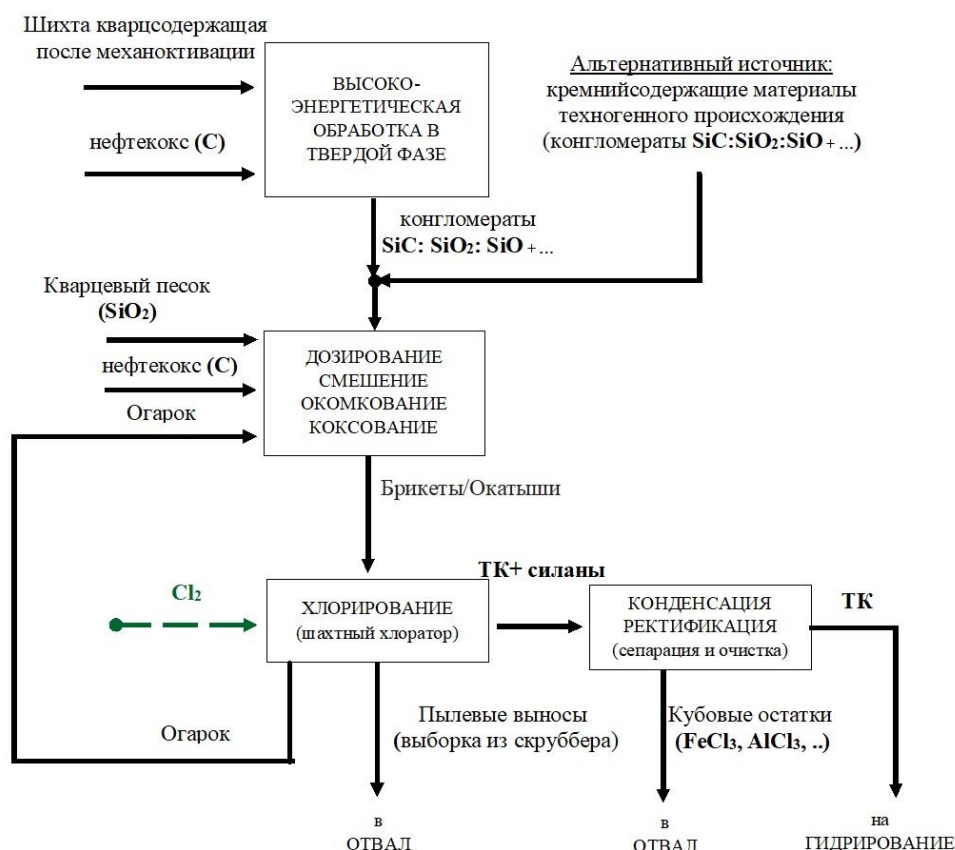


Рис.3. Принципиальная схема технологического передела хлорирования
Fig. 3. Schematic diagram of the technological stage of chlorination

Вокруг ядра концентрическими слоями послойно образуются кристаллические продукты. После завершения процесса печь охлаждается, а полученный кусковой материал (сростки продуктов протекавших реакций – SiC, Si, SiO, SiO₂) выгружается. Кусковой материал сортируют, дробят и выделяют фракцию –50 +10 мм. Мелочь, фракция -10 мм, возвращали на шихтовку новых процессов. Кусковой материал фракции –50+10 мм направляется на следующий передел подготовки к хлорированию – дозирования, смешения, окомкования.

Электротермическая печь кипящего слоя для высокоэнергетической обработки [2]. Применялась автоматизированная промышленная установка, в которой в псевдокипящем слое создается высокорреакционная

среда из диоксида кремния и углеродных частичек, через которые проходит электрический ток. В результате теплогенерации и интенсивного перемешивания компонентов шихты в рабочем объеме создается поле эффективного теплообмена, обеспечивающего возможность ведения указанных реакций восстановления и преобразования кремнезема. В результате образуется дисперсный порошок, передаваемый на следующий передел – дозирования, смешения, окомкования.

В качестве расширения идей развития технологии может быть предложен альтернативный вариант получения “энергодонора” – карбида кремния. В качестве такого решения рассматривается технология электротермического синтеза SiC в реакторе кипящего слоя углеродных частиц [4].

Взаимосвязь результатов хлорирования в шахтном хлораторе и энергозатрат, обеспечивающих температурный режим обработки шихты на переделе высокоэнергетической обработки показана на Рис.4. Представленные результаты демонстрируют высокую степень хлорирования при низких удельных энергозатратах на производство ТК – целевого продукта хлорирования в шахтном хлораторе.

Решение по температуре ведения процесса высокоэнергетической обработкой принимается на основании сопоставления стоимости энергозатрат при получении промежуточного продукта и затрат на ведение процесса хлорирования в шахтном хлораторе. Сопоставление экономических и технологических преимуществ и недостатков выполняется с использованием графика на Рис.5, построенного по данным графиков, Рис.4.

График на Рис.5 позволяет выполнить сопоставление энергозатрат высокоэнергетической обработки и эффективности хлорирования, определяемой степенью хлорирования – а именно, повышение температуры

высокоэнергетической обработки обеспечивает повышение степени хлорирования кварцевого песка в шахтном хлораторе. Опыт авторов указывает на потерю производительности высокоэнергетической обработки при понижении температуры до 1800°C, и ниже. Поэтому вопрос об энергоэффективности процесса следует рассматривать в сочетании с достигаемой производительностью высокоэнергетической обработки в диапазоне температур 1800...2000°C.

Повышение температуры обеспечивает повышение производительности процесса высокоэнергетической обработки и увеличивает выход степень хлорирования кварцевого песка в шахтном хлораторе, но ведет к росту энергозатрат. Решение состоит в поиске баланса параметров.

Как альтернативный источник кремнийсодержащего сырья и “энергодонора” для подшихтовки к кварцевому песку могут быть использованы мелкая фракция отсева дробления кварцитов, аморфный кремнезем

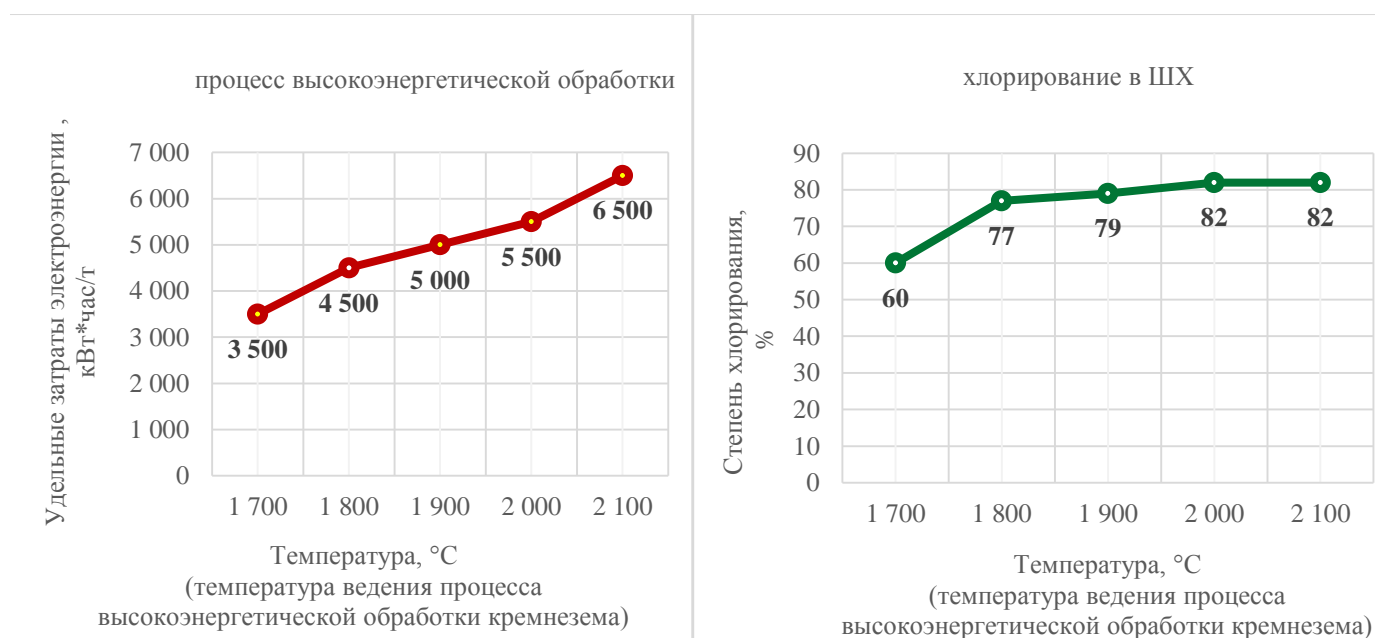


Рис.4. Оценки параметров хлорирования в шахтном хлораторе от энергозатрат предшествующей высокоэнергетической обработки кварцевого песка

Fig. 4. Estimates of chlorination parameters in a mine chlorinator from energy consumption prior high-energy treatment of quartz sand

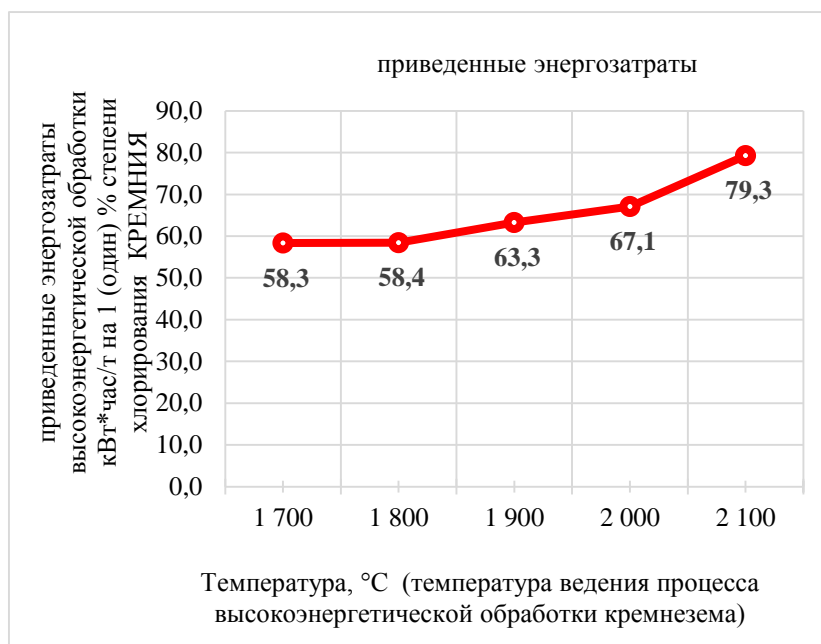


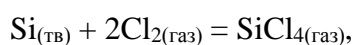
Рис.5. Приведенные энергозатраты на 1(один) % степени хлорирования кремнезема в шахтном хлораторе

Fig. 5. Reduced energy consumption per 1 (one)% degree of chlorination silica in mine chlorinator

от кислотного вскрытия серпентитами, засыпка печей графитации электродов по завершению процессов (сростки, огарок) [2, 5]. Такие материалы являются побочным продуктом или отходами соответствующих производств – соответственно имеет невысокую рыночную стоимость.

ДОЗИРОВАНИЕ, СМЕШЕНИЕ, ОКОМКОВАНИЕ, КОКСОВАНИЕ

Массовое соотношения продукта высокоэнергетической обработки и кремнезема при смешении (см. Рис.3) определяется стехиометрией, задаваемой объединенной реакцией (5). Теоретически $SiC : SiO_2 = 1 : 2$. Фактический состав продукта высокоэнергетической обработки, содержит как исходный SiO_2 , так и “энергодонор”, содержащий кремний, эффективность которого задана реакцией хлорирования:



$$\Delta H_{1000^{\circ}C} = -666,3 \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

Отслеживание состава продукта высокоэнергетической обработки приводит к необходимости корректировок соотношения компонентов на шихтовку. Наличие в продукте высокоэнергетической обработки энергетически малоперспективных компонентов может приводить к необходимости корректировки соотношения $SiC : SiO_2$, вплоть до значений 1 : 1.

Так, в работах [5 – 8] выполнено опробование в промышленных условиях шихтовых смесей состава “кварцевый песок + техногенные отходы + связующее”, где в качестве диоксида кремния использовался кварцевый песок высших сортов по ГОСТ 22551-77 (31.12.2007 отменен в Украине, 01.01.2008 введен ДСТУ Б В.2.7-131:2007). В качестве техногенных отходов использовались ОКМ (отработанная контактная масса) процесса прямого синтеза органосиланов ($Si \sim 70\%$; $C \sim 6\%$), отходы переработки кускового черного карбида кремния на шлифматериалы ($SiC \sim 50...70\%$, $SiO_2 \sim 13\%$, $C \sim 5\%$), шламы “черного” карбида кремния ($SiC \sim 85...88\%$; $SiO_2 \sim 6...8\%$; $C \sim 1...3\%$; $Fe_2O_3 \sim 2,5...3\%$; $Al_2O_3 \sim 0,2...0,3\%$; $CaO \sim 0,4\%$). В качестве связую-

щего использовались нефтяной кокс (коксовая мелочь ГОСТ 22898-78), высокотемпературный каменноугольный пек (ГОСТ 1038-75) и технический лингосульфат марки А (ТУ 13-0281036-05-89). При проведении работы использовались соотношения $SiC : SiO_2$ от 1 : 1,5 до 1 : 1,2.

В зависимости от вида применяемой энергодобавки формировалась шихта для хлорирования в шахтном хлораторе:

- к кусковому материалу (продукт из печи сопротивления с неподвижным слоем) фракции -50...+10 мм добавляли диоксид кремния и органическое связующее (мелочь нефтекокса), а затем окомковывали и прокаливали;

- к порошкообразному материалу (продукт из электротермической печи кипящего слоя) добавляли оксид кремния, органическое связующее (каменноугольный пек и/или лингосульфат натрия, и/или сульфитцеллюлозный щелок), окомковывали с помощью брикетирующих прессов или окатывались на грануляторе. Полученные брикеты или окатыши подвергались термообработке.

Коксование подготовленного шихтового материала проводили при температуре 800°C в нагретых газом печах периодического (ямные печи, прокаливные в ретортах,) или непрерывного действия (вертикальные печи с непрерывной загрузкой, или горизонтальные сушилки). Подобная подготовка брикетов имеет целью снижение объемных изменений при полиморфных преобразованиях кварца, что позволяет их использовать в более жестких условиях карботермического восстановления кремнезема в рудно-термической печи [9].

ХЛОРИРОВАНИЕ (шахтный хлоратор)

Хлорирование (см. Рис. 3) подготовленного шихтового материала (брикеты, 50×40×40 мм) производилось хлором в вертикальном футерованном шахтном хлораторе с подвижным слоем и непрерывной разгрузкой огарка [10].

Шихтовка выполнялась, исходя из обеспечения автотермичности процесса. Запуск хлоратора осуществляли путем загрузки разогретых до 800...850°C продуктов высокоэнергетической обработки смеси. Температурный режим задавался расходом хлора и ограничивался допустимыми температурными режимами печи и мощностью системы конденсации. Хлорирование велось непрерывно, с выгрузкой непрореагировавшего остатка (огарка). Реакции шли в твердой фазе.

Оптимизация процесса велась подбором соотношения $SiO_2:SiC$, обеспечивающего максимальное усвоение хлора без выброса в ПГС при ограничении по температуре (не выше 850°C). Температурный режим задавался аппаратными ограничениями по мощности системы пылеулавливания и конденсации. Выход огарка составлял 43...46 % от массы исходных брикетов.

Оценка степени хлорирования – выход в ТК (по балансу цехового учета): Si, % мас. 70...80; SiC, % мас. 65...70; SiO_2 , % мас. 35...40.

Расчетное время нахождения брикета в зоне реакций составляло, в зависимости от режимов ведения процесса хлорирования, от 150 до 300 минут.

Исходя из термодинамики реакции хлорирования и расчетного времени нахождения брикета в зоне реакций степень хлорирования SiO_2 , равная 35...40 %, указывает на то, что в локальных зонах развития реакций (5), (6) процесс идет при температурах 1200...1400°C. Расчетные значения температурного режима 2200...2300°C, оптимизирующие процесс по производительности, в заданных аппаратно-технологических условиях ограничены интенсивным отводом тепла парогазовой смесью и отводом тепла через стенки хлоратора [5 – 7, 10].

Анализ ведения процесса хлорирования выполнялся по результатам ситового и химического анализов (Табл.1).

Значительное содержание фракции +25, размеры которой сопоставимы с размером исходных брикетов, указывает на проблемы

Таблица 1. Ситовой и химический анализ брикетов и огарка [5]
Table 1. Sieve and chemical analysis of briquettes and cinder [5]

Материал	Выход, %	Состав, % (мас.) – средние значения					
		SiC	SiO ₂	C	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
Исходные брикеты	100	35	47	16	1,2	0,2	0,3
огарок – фракция, мм							
+25	45	32	52	13	1,2	0,2	0,3
-25+10	15	30	55	12	1,2	0,2	0,3
-10+2	10	24	70	5	0,9	0,1	0,2
-2	30	16	80	3	0,6	0,1	0,1

равномерности доступа хлора к реакционной массе. Это свидетельствует о неравномерном распределении потоков хлора по сечению шахты и может приводить к нежелательным эффектам (образование свищей в теле шихты). Возникающая ситуация (несовершенство теплообмена, ограниченность площадей контакта реагентов) определяет дальнейшее направление поиска путей решений задачи повышения производительности процесса получения ТК и эффективности хлорирования.

В мелких фракциях значительно уменьшено присутствие примесных элементов (см. Табл.1), что является следствием их высокой активности взаимодействия с хлором и летучести образованных хлоридов. Физико-химические характеристики огарка определяют целесообразность его реверса на хлорирование.

Увеличение эффективности процесса (как по производительности и степени извлечения кремния из кварцевого песка, так и по уменьшению удельного расхода хлора) может быть достигнуто за счет увеличения объема реактора и мощности системы пылеулавливания и конденсации. Создание реактора с увеличенным объемом реакционной зоны и с допустимой температурой позволит в значительной степени улучшить производственные характеристики процесса. Так, повышение температуры в зоне реакций на $800...850^{\circ}\text{C}$ на 100°C влечет увеличение скорости реакций в $2...2,5$ раза и повышение степени хлорирования SiO₂ от 7% до 10 % [11, 12].

Технология хлорирования брикетов из кварцевого песка и продуктов высокоэнергетической обработки смеси была экспериментально опробована на Вольногорском ГМК (Днепропетровская область, Украина) [2, 10]. Результаты экспериментальных промышленных процессов получены на агрегате, обеспечивающем производительность 20 тонн в сутки по ТК.

КОНДЕНСАЦИЯ, РЕКТИФИКАЦИЯ

Проведение сепарационной очистки промежуточного продукта ТК реализуется последовательными конденсацией и ректификацией (см. Рис.3). На рассматриваемой стадии производства требования к качеству ТК определены температурой его кипения в диапазоне $55...59^{\circ}\text{C}$. Кубовый остаток ректификационной очистки – не более 2 %.

При ректификации тетрахлорид кремния эффективно очищается от примесей в виде хлоридов и оксихлоридов металлов (титана, олова, бора, ванадия и др.) и неметаллов (бора, фосфора). Очистка ректификацией ТК от примесей соединений алюминия, железа, марганца, магния практически невозможна – поэтому решение задачи минимизации содержания таких примесей выполняется на предшествующих этапах получения целевого продукта. Реализация процессов конденсации и ректификации является традиционной для технологии получения хлоридов кремния.

Очищенный ТК передается на гидрирование для конверсии в ТХС.

ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ В СХЕМУ ПОЛУЧЕНИЯ ПКК

Интеграция процесса получения ТК путем хлорирования кварцевого песка (Рис.3) в схему производства ПКК выполнена в соответствии с принципиальной схемой, приведенной на Рис.1. Как видно из схемы, «шлюзовым» переделом является технология гидрирования ТК с получением на выходе ТХС. Реакция гидрирования:



Интеграция хлорирования выполняется в широко распространенную в сегодняшней практике схему получения ПКК. Как пример – технология низкотемпературного каталитического гидрирования фирмы Union Carbide (США) широко применяется с 1980 года, при использовании различных модификаций:

- получение гранул, или FBR (fluidized bed reactors) – технология, с использованием как ТХС, так и МС. Используется фирмами Renewable Energy Corporation (REC, Норвегия, с заводами в США), Texas Instruments (США), Wacker (“Wacker Polysilicon”, Германия), MEMC (США);

- получение стержней термическим разложением моносилана. Фирмы Коматсу (Япония), Schmid (Германия), ЗТМК и Кремнийполимер (Запорожье, Украина).

На выходе из конвертора получают парогазовую смесь силанов. Парогазовая смесь на скруббере подвергается очистке от мелкодисперсной пыли и поступает на переделы фильтрации, охлаждения, конденсации.

Последующая ректификация позволяет выполнить разделение и очистку полученных в результате гидрирования силанов. Многостадийные процессы ректификационной сепарации и очистки силанов позволяют организовать рецикл побочных и промежуточных кремнийсодержащих продуктов, что существенно оптимизирует решение задач снижения себестоимости и улучшения эко-

логичности. Энергоэффективность процессов определяется невысокими температурами (до 60°C) ректификации и устранением энергозатрат на глубокое охлаждение очищаемых хлорсиланов.

Составная часть технологии – диспропорционирование ТХС с целью получения моносилана (SiH₄). В дополнение к преимуществам, приведенным при общем описании схемы на Рис.1, введение каталитического диспропорционирования позволяет при температурах менее 60°C выполнять конвертацию силанов с получением задаваемых объемов целевых компонентов. Таким образом схема обеспечивает вариативность технологии, что в зависимости от принятой схемы получения поликристаллического кремния может включать:

- высокочистый ТХС (при реализации CVD-процесса получения стержней ПКК),
- высокочистый МС с последующим пиролизом:

- для получения стержней поликремния, используемых в технологиях силовой электроники, спецприменений;

- для реализации CVD-процесса, модифицированного Union Carbide;

- для получения гранул поликремния в кипящем слое (FBR-процесс в рамках гидридной схемы Union Carbide).

Преимущества работы с моносиланом состоят в возможностях обеспечения высокой степени очистки ТХС от металлических примесей при смешении МС и ТХС перед реактором водородного восстановления. Сохраняя широкое признание, ставший классическим процесс водородного восстановления ТХС в CVD-установках, тем не менее находящимся в постоянном развитии и совершенствовании, как пример [13 – 15].

Хлористый водород является побочным продуктом ряда процессов (гидрирование ТК, водородное восстановление ТХС в CVD-реакторе) и образуется в значительных объемах. Хлористый водород хорошо улавливается водой, при этом образуется соляная кислота (27,5...38% водный раствор HCl). Введение специальной процедуры улавливания хлористого водорода после конденсации и ректификации силанов путем

соединения с водой с получением соляной кислоты позволяет вывести из технологической схемы энергозатратные операции конденсационного разделения хлоридов.

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Возврат реагентов (водорода и хлора) в технологический процесс (см. Рис. 1) выполняется путем электролиза соляной кислоты с последующим реверсом водорода на гидрирование в реактор кипящего слоя и реверсом хлора на передел хлорирования. Электролиз соляной кислоты выполняется в автономном автоматизированном модуле разложения соляной кислоты на хлор и водород.

Электролиз соляной кислоты обеспечивает технологичное, энергетически и экологически эффективное направление регенерации важнейших реагентов предложенной технологической схемы. В качестве известного и имеющего широкое применение промышленного оборудования может быть предложен модульный автоматизированный комплекс фирмы Thyssen Krupp Uhde Chlorin Engineers [16] (Рис.6).



Рис.6. Внешний вид диафрагменного электролизера [16]

Fig. 6. Appearance of a diaphragm electrolyzer [16]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предлагаемой технологической схеме энергоэффективность обеспечивается тем, что высокоэнергетическая обработка при высоких температурах ведется только с частью кремнезема (не более 30...50% – в зависимости от принятой схемы шихтовки брикетов для хлорирования), общий же объем кремнезема переводится в ТК при значительно меньших температурах путем дальнейшего хлорирования (не выше 800...850°C) и гидрирования полученного ТК (не выше 500...600°C).

В предлагаемой к рассмотрению технологической схеме сохраняется принцип замкнутости по хлору, водороду, воде, хлористому водороду, а также предусмотрены возможности рецикла получаемых хлорсиланов.

Трансформация технологической схемы связана с изменением аппаратной линейки относительно схемы получения ТХС карбо-термическим способом. В зависимости от актуальных производственных потребностей предложение может быть реализовано в вариантах:

- замены покупного ТК хлорсиланом собственного производства;
- наращивания мощностей производства ПКК путем комбинирования работы на покупном ТК и хлорсилане собственного производства;
- производство ПКК при отказе от покупного ТК.

Предложенные технологические решения обеспечивают перспективы для логики развития, предоставляя вариативность выбора технологий по получению различных видов ПКК и монокристаллического кремния с учетом актуальных требований к качеству для приборов электроники и солнечной энергетики.

Они в значительной степени снимают экологические проблемы – в первую очередь путем уменьшения выбросов в атмосферу окислов углерода, кремниевой пыли, хлоридов.

Количественные оценки экономической эффективности новой технологии определяются возможностью снижения себестоимости поликристаллического кремния более, чем в 2 раза, и снижением капитальных затрат при промышленной реализации в 1,7 раз – в сравнении с традиционной технологией производства поликристаллического кремния.

Помимо традиционной оценки эффективности технологии, следует отметить стратегические моменты - введения в переработку кварцевого песка вместо кварцита подготовлено логикой развития технологических структур получения ПКК. Решения обеспечивают как оптимизацию себестоимости, так и гарантии обеспечения сырьем в условиях расширения спроса на ПКК.

Актуальность вопроса состоит в необходимости повышения объективности в оценивании энергетической эффективности той или иной технологии путем сопоставления суммарных затрат энергии на получение изделия (включая затраты на добычу сырья и промежуточные продукты) и суммарного дебета энергии, получаемого за “время жизни” изделия в реальных условиях эксплуатации.

Перспективы прогнозируются в направлении развития технологии кипящего слоя и обеспечиваются наличием технологического оборудования, позволяющего создавать потребные температурные, барические и временные параметры обеспечения реакций процесса хлорирования. Конкретные шаги реализации:

- совершенствование подготовки реагентов к процессу путем повышения их реакционной способности энергетической накачкой (до так называемого уровня энергии атомизации);

- совершенствование подготовки реагентов к процессу с целью сохранения активированного состояния до вступления в реакцию;

- повышение реакционной площади ведения процесса;

- управление временем нахождения «реакционного конгломерата» в зоне температур, определяющих реакционную зону;

- активизация реакций подачей энергии в зону подготовки реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Критская Т.В., Сукач М.К., Баженов Е.В.** (2022). Кварцевый песок – доступное недорогое сырье для технологий электроники и фотовольтаники. Подводные технологии: промышленная и гражданская инженерия, Вып.12, 15.
2. **Шварцман Л.Я., Прутков Д.В., Додонов В.Н., Меркер Р. К.** (2015). Способ получения поликристаллического кремния. Патент Украины UAU201407091. 2015.12.30. Вилучено із: <https://www.google.com/patents/WO2015199636A1?cl=ru>.
3. **Богатырева, Е.В.** (2015). Развитие теории и практики эффективного применения механоактивации в технологии гидрометаллургического вскрытия кислородсодержащего редкометалльного сырья (Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.02: Metallurgy черных, цветных и редких металлов).
4. **Бородуля В.А.** (2015). Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц. Горение, плазмохимия, Т.13, Вып.2, 92-102.
5. **Прутков Д.В., Криворучко Н.П.** (2013). Опыт переработки кремнийсодержащих отходов производства органохлорсиланов. Цветные металлы, Вып.3, 52–56.
6. **Прутков Д.В., Криворучко Н.П.** (2013). Новые технические решения в производстве тетрахлорида кремния. Цветные металлы, Вып.11, 62-64.
7. **Прутков Д.В., Лебедев В.Н., Криворучко Н.П.** (2008). Опыт использования брикетированных материалов в электротермии кремния. Цветные металлы, Вып.1, 63.
8. **Прутков Д.В., Криворучко Н.П.** (2010). Опыт освоения технологии выплавки кремния с применением SiC-содержащих материалов. Цветные металлы, Вып.12, 53-55.
9. **Критская Т.В. & Шварцман Л.Я.** (2014). Технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. Тезисы докладов X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения. (Иркутск 7-12 июля 2014 г.). Вилучено із: http://conf.ict.nsc.ru/files/conferences/si2014/243821/Abstracts_of_the_Conference_Silicon_2014.pdf.

10. **Прутцков Д.В., Шварцман Л.Я., Криворучко Н.П.** (2015). Перспективы интенсификации процесса хлорирования кварцевого песка. Цветные металлы, Вып.1, 57-60.
11. **Дрожжев В.И., Ильичев В.А.** (1968). Переработка титан-кремниевых концентратов методом хлорирования. Metallurgy and chemistry of titanium, T.2, 105-110.
12. **Дрожжев В.И., Ильичев В.А.** (1969). Хлорирование титан-кремниевых концентратов. Тезисы доклада II Всесоюзное совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана.
13. **Шварцман Л.Я., Баженов Є.В., Троценко Е.А.** (2016). Спосіб одержання полікристалічного кремнію водневим відновленням трихлорсилану. Патент України UA 107606. 10.06.2016 <http://uapatents.com/11-107606-sposib-oderzhannya-polikristalichnogo-kremniyu-vodnevim-vidnovlenniam-trikhlorsilanu.html>.
14. **Шварцман Л.Я., Баженов Е.В. Троценко Э.А., Додонов В.Н.** (2014). Процесс водородного восстановления трихлорсилана в многостержневых реакторах получения поликристаллического кремния – новые возможности управления для традиционных технологий. Современные проблемы металлургии. Научный вестник. Каф. Информационных технологий и систем. Национальная металлургическая Академия. Днепропетровск, Вып.17, 84-92.
15. **Шварцман Л.Я., Троценко Э.А., Баженов Е.В., Баженов П.Е.** (2015). Оценка способов измерения скорости осаждения кремния, как условия обеспечения адекватности модели для управления Siemens-Реактором Системные технологии. Региональный межвузовский сборник научных работ, Национальная металлургическая Академия, Днепропетровск, Вып.4 (99), 109-120.
16. **Электролиз соляной кислоты.** Экологически чистое производство хлора. Проспект фирмы ThyssenKrupp Uhde Chlorine Engineers, Германия <http://www.tkirus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-HCL-Electrolysis-ru.pdf>.
2. **Shvartsman L.Ya., Prutskov D.V, Dodonov V.N., Merker R.K.** (2015). The method of obtaining polycrystalline silicon. Patent of Ukraine UAU201407091. 2015.12.30. <https://www.google.com/patents/WO2015199636A1?cl=ru>.
3. **Bogatyreva E.V.** (2015). Development of the theory and practice of effective application of mechanical activation in the technology of hydrometallurgical opening of oxygen-containing rare metal raw materials. Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences, 05.16.02, Metallurgy of ferrous, non-ferrous and rare metals.
4. **Borodulya V.A.** (2015). Synthesis of silicon carbide in an electrothermal reactor with a fluidized bed of carbon particles. Combustion, plasma chemistry, T.13, No.2, 92-102.
5. **Prutskov D.V. Krivoruchko N.P.** (2013). Experience in the processing of silicon-containing effluents from the production of organochlorosilanes. Non-ferrous metals, Iss.3, 52-56.
6. **Prutskov D.V., Krivoruchko N.P.** (2013). New technical solutions in the production of silicon tetrachloride. Non-ferrous metals. Iss.11, 62-64.
7. **Prutskov D.V., Lebedev V.N., Kryvoruchko N.P.** (2008). Experience in using briquetted materials in silicon electrothermy. Non-ferrous metals, Iss.1, 63.
8. **Prutskov D.V., Kryvoruchko N.P.** (2010). Experience in the development of silicon smelting technology using SiC-containing materials. Non-ferrous metals, Iss.12, 53-55.
8. **Kritskaya T.V. & Shvartsman L.Ya.** (2014). Technologies and diagnostics of silicon, nanometer structures and devices based on it. Abstracts of the X Conference on Actual Problems of Physics, Materials Science. (Irkutsk, July 7-12, 2014). Excerpted from: http://conf.ict.nsc.ru/files/conferences/si2014/243821/Abstracts_of_the_Conference_Silicon_2014.pdf.
10. **Prutskov D.V., Shvartsman L.Ya., Kryvoruchko N.P.** (2015). Prospects for the intensification of the quartz sand chlorination process. Non-ferrous metals, Iss.1, 57-60.
11. **Drozhzhev, V.I., Ilyichev, V.A.** (1968). Processing of titanium-silicon concentrates by chlorination. Metallurgy and chemistry of titanium, T.2, 105-110.
12. **Drozhzhev V.I., Ilyichev, V.A.** (1969). Chlorination of titanium-silicon concentrates. Abstracts II All-Union Conference on Chlorine Metallurgy of Rare Elements and Titanium.
13. **Shvartsman L.Ya., Bazhenov E.V., Trotsenko E. A.** (2016). The method of obtaining polycrys-

REFERENCES

1. **Kritskaya T.V., Sukach M.K., Bazhenov E.V.** (2022). Quartz sand is an affordable inexpensive raw material for electronics and photovoltaics technologies. Underwater technologies: industrial and civil engineering, Iss.12, 15.

talline silicon is inspired by trichlorosilane. Patent of Ukraine UA 107606. 10.06.2016. Authors: Base of patents. Excerpted from: <http://uapatents.com/11-107606-sposib-oderzhannya-polikristalichnogo-kremniyu-vodnevim-vidnovlenniam-trikhlorosilanu.html>.

14. **Shvartsman L.Ya., Bazhenov E.V. Trotsenko E.A., Dodonov V.N.** (2014). The process of hydrogen reduction of trichlorosilane in multi-rod reactors for the production of polycrystalline silicon – new control possibilities for traditional technologies. Modern problems of metallurgy, Scientific Bulletin, Dept. Information technologies and systems, National Metallurgical Academy, Dnepropetrovsk, No.17, 84-92.
15. **Shvartsman L.Ya., Trotsenko E.A., Bazhenov E.V., Bazhenov P.E.** (2015). Evaluation of methods for measuring the rate of silicon deposition as a condition for ensuring the adequacy of the model for controlling the Siemens-Reactor System technologies. Regional interuniversity collection of scientific papers, National Metallurgical Academy, Dnepropetrovsk, No.4(99). 109-120.
16. **Electrolysis** of hydrochloric acid. Environmentally friendly production of chlorine. Brochure of ThyssenKrupp Uhde Chlorine Engineers, Germany <http://www.tkirus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-HCL-Electrolysis-ru.pdf>.

Silicon from sand is a promising technology for producing silicon of semiconductor quality

*Tatiana Kritskaia, Mykhailo Sukach,
Yevgen Bazhenov*

Abstract. An analysis of the methods for obtaining silicon of semiconductor quality determined the relevance of the issues of compliance of modern technologies with environmental requirements of today, as well as the possibilities of raw materials and energy supply for a potential increase in production volumes. The development of production requires a search for compromises between the needs of society and the consequences expressed in the environmental impact on nature, the growth in the consumption of raw materials and energy. The proposal to use quartz sand instead of quartzite is promising due to the solution of the problems of raw material supply for the production of silicon of semiconductor quality for many years to come. The technology of chlorination of quartz sands proposed for implementation has been tested in industrial conditions and, in addition to the problems of raw

material supply, to a large extent solves the problems of environmental and energy supply.

Within the framework of the set environmental task, the problems of decarbonization of production are first of all solved by eliminating the energy-consuming high-temperature process of carbothermal reduction of silicon. The proposed technological solution provides a compromise between environmental friendliness and energy efficiency by involving silicon-containing materials, technogenic wastes, as “energy donors” in physical and chemical processes.

Chlorination of the prepared raw materials is carried out in the solid phase, which is an energy-efficient solution, as it eliminates the cost of energy to compensate for the latent energy of melting. The initial preparation of raw materials involves the procedure of mechanoactivation - energy-efficient activation of the raw material by destroying intercrystalline bonds. The use of “energy donors” in blending ensures that the chlorination process is carried out in the autothermal mode, reducing the specific consumption of chlorine for the process. The problems of high energy intensity in the production of silicon of semiconductor quality are also solved by adjusting the technological scheme with the exclusion of energy-consuming low-temperature processes.

The implementation of the proposed technological solutions is focused on the maximum use of known technological equipment, which minimizes the costs of design and production development of the technology. Based on the practical data obtained, system solutions for integrating the new technology into the schemes of existing enterprises are proposed - providing variability of adaptation in terms of raw material supply and the range of produced polycrystalline silicon of both “electronic” and “solar” quality. Based on the practical data obtained, system solutions were proposed for integrating the new technology into the schemes of existing enterprises - providing variability of adaptation in terms of raw material supply and the range of produced polycrystalline silicon of both “electronic” and “solar” quality.

Keywords: quartz sand, polycrystalline silicon, semiconductor purity, mechanical activation; high-energy treatment, energy intensity, chlorination, low-temperature catalytic hydrogenation.