Ы.Ташполотов, Г.К. Омурбекова,

Получение технического кремния на основе неорганических сырьевых ресурсов.

I. Введение

Получение материалов с заданными свойствами является одной из важнейших задач современной новейшей технологии. Создание новой технологии, требует использования подходов и методологии неравновесной динамики и синергетики [1]. Известно, что все системы делят на два класса: детерминированные и стохастические. В последнее время обнаружен еще один класс систем - нелинейные самоорганизующиеся системы. Поведение этих систем исследуется и рассматривается на основе нелинейной динамики и синергетики.

Особенности нелинейной динамики и синергетики заключается в исследовании процессов и их математических моделей, которые учитывают свойства отдельных элементов, составляющих систему и закономерности их взаимодействия между собой [1,2].

- Самоорганизация, когда развитие системы происходит в направлении, детерминированном ее собственной структуре;
- Неравновесность, неустойчивость, нестабильность и нелинейность реакций в таких системах;
- Процессы, протекающие в таких системах, характеризуются определенными периодами и несколькими путями развития;
- В системе могут возникнуть разные структуры, выступающие в качестве аттракторов;
- Система, если выведена из состояния равновесия, способна спонтанно организовываться и развиваться.

Важнейшей характеристикой таких систем является время жизни, область локализации и фрактальная размерность [1,2].

Задачей настоящей работы является разработка технологии получения технического кремния на основе неорганических и органических местных сырьевых ресурсов для производства материалов и элементной базы микроэлектроники. В литературе [3], и действующих производствах [4] по выращиванию поли- и монокристаллического кремния описаны разные способы и технологии получения технического кремния. Но ее высокая себестоимость со стоимости одного сома требует разработки и внедрения новой технологии получения технического кремния как базового сырья [4]. Мы исследовали возможности технического кремния из неорганических сырьевых ресурсов (кварцит) на основе пирометаллургического расплава [3].

Поскольку кварцит, кроме оксида кремния, содержит в себе и другие оксиды, то в состоянии расплава образуется шлак из оксидов, то есть расплавленное вещество состоит из жидкого кварцита и гетерогенного шлакового расплава. Такая расплавленная система является диссипативной и открытой. Поэтому рассматриваемая система будет иметь свои особенности распределения компонентов. Так как самоорганизация структур в открытых системах происходит в случае, когда внешние потоки энергии (вещества) превышают пороговые значения, то технологии, основанные на явлениях самоорганизации структурообразования расплавов, можно отнести к экстремальным. При этом, оптимальными для структурообразования являются условия, далекие от термодинамического равновесия, когда процесс становится самоорганизующимся. В этом случае система стремится путем снижения производства энтропии, согласно принципа Пригожина [2], к равновесному состоянию. Анализируя процессы самоорганизации в различных системах, И. Пригожин сформулировал необходимые условия для ее реализации [1]: система должна быть открытой; система должна быть существенно нелинейной; эффект самоорганизации пороговый, т.е. параметр порядка отличен от нуля при значениях определенных физических величин больше критических.

Традиционные технологии получения технического кремния сводятся к следующим трем методам [3]: восстановление двуокиси кремния металлом или

углеродом; термическое разложение галоидного соединения или гидрида кремния; восстановление галоидного соединения кремния металлом, в частности щелочным.

Таким образом, в качестве восстановителя могут быть использованы различные углеродсодержащие материалы: древесный или каменный уголь, нефтяной, пековый или металлургический кокс, древесные отходы, торфяные брикеты и другие. При этом восстановители должны отвечать следующим требованиям: достаточная механическая прочность; высокая реакционная способность; низкое содержание золы при малом содержании в ней шлакообразующих окислов; невысокое содержание летучих веществ; высокое электрическое сопротивление; невысокая стоимость.

Для выплавки кремния и его сплавов используют наиболее дешевые и в то же время богатые по кремнезему материалы: кварц и кварцит.

Применяемый в металлургической плавке кварцит должен отвечать следующим техническим условиям [3]: содержание кремнезема 93-99 %; содержание вредных шлакообразующих примесей - окисей кальция и магния, особенно глинозема и фосфора должно быть минимальным (содержание P_2O_5 не должно превышать 0,02 %); влагопоглощение кварцита не должно превышать 5%; кварцит должен давать минимальное количество мелочи при дроблении и нагреве.

В качестве восстановителя могут быть применены различные углеродсодержащие материалы: древесный и каменный уголь, нефтяной, пековый и металлургический кокс и другие. При этом, отношение между верхним и нижним пределом диаметра, как кварцита, так и кокса должно быть ~2,2.

II. Экспериментальная часть

1. Гранулометрический состав оксиды кремния

В качестве объектов исследования использовали кварцевые пески месторождений г. Таш-Кумыр и Озгура (г.Ош). В обоих месторождениях запасы оксида кремния огромны. Поэтому изучение проводили с позиций четырех вышеперечисленных требований, которым должен отвечать кварцевый песок.

Для исследования кварцевый песок промывали водой с целью удаления глинистых примесей, а затем производили отсев мелочи и сортировку по фракциям и сушили в сушильных камерах.

Гранулометрический состав порошков кварцита указанных месторождений определяли методом ситового анализа.

Необходимо отметить, что технологическое назначение фракционирования оксида кремния по размерам частиц заключается в следующем: увеличение поверхности частиц, доступной химической реакции; относительная однородность плавления шихты (гетерогенной среды) по всему объему; уменьшения шлакообразующих примесей и т.д.

Химический состав кварцевого песка проводили методом испарения пробы из канала угольного электрода.

Суть метода заключается в полном испарении 30÷50 мг пробы из канала угольного электрода в электрической дуге и дальнейшая фотографическая регистрация спектров пробы с помощью дифракционного спектрографа типа ДВС-8-1. Оценку массовой концентрации элементов пробы проводили визуально на спектропроекторе.

Образцы пробы изготовили следующим образом: предварительно измельченные порошки кварцита подвергались дальнейшему растиранию в агатовой ступке, обработанной эфиром. Полученный порошок массой 30÷50 мг засыпался в цилиндрический канал угольного электрода и включали генератор постоянного тока для создания электрической дуги.

На начальном этапе спектр пробы кварцевого песка фотографировали при силе тока 12-13 А, с экспозицией 50-60 сек. В этих условиях испаряются легко-

и среднелетучие элементы. Далее при силе тока 16-18 А фотографировали спектры средне- и труднолетучих элементов с экспозицией 1-3 мин.

Для уменьшения фонового спектра перед диафрагмой устанавливали медную сетку с репликой 0,6 штр/мм.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав кварцевого песка Таш-Кумырского и Озгурского (г.Ош) месторождений.

Химический элемент	**Весовая концентрация, %**	
	Таш-Кумыр	Озгур
SiO_2	94,3	88.3
Al_2O_3	1.8	6.3
K_2O	3,0	5.5
I	$2\ 10^{-3}$	$2.3\ 10^{-3}$
Ag	$2,1\ 10^{-4}$	$1.2\ 10^{-4}$
Cu	$3\ 10^{-3}$	$1.2\ 10^{-3}$
Zn	$2\ 10^{-1}$	-
Mo	$4,3\ 10^{-4}$	$3.8\ 10^{-4}$
Ti	$3\ 10^{-2}$	$3.8\ 10^{-2}$
Ni	$4,1\ 10^{-3}$	-
Cr	$1,2\ 10^{-2}$	$1.2\ 10^{-3}$
Sn	$2\ 10^{-4}$	-
Ga	-	$7\ 10^{-4}$
Pb	-	$1\ 10^{-3}$
Zr	$3.5\ 10^{-3}$	$5.5\ 10^{-3}$
Ba	-	$6\ 10^{-2}$

2. Технологические характеристики углей Таш-Кумырского месторождения.

Известно, что в технологии получения технического кремния большое влияние оказывает качество угля [3]: влажность, зольность, содержание серы и легколетучие вещества.

Для определения промышленного значения углей Таш-Кумырского месторождения проводили химико-технологические исследования. Технические характеристики углей Таш-Кумырского месторождения приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристика качества углей Таш-Кумырского месторождения.

№№ участков	Наименование участков	Размер кусков, мм	Показатели качества				
			Зольность, A^a	Массовая доля влаги, W^P	Массовая доля серы %, S^a от	Выход летучих веществ %, V^r	Теплота сгорания, ккал/кг
1	Кара-Тут	0-25	7,54	17,7	1,3	31,8	2500
2	Алча	0-25	6,23	12,1	1,1	32,2	7200
3	Тегене	0-25	17,9	15,02	1,4	24,5	7800
4	Карьер №20	0-25	8,01	17,11	1,6	30,5	9200

Как известно [3], зольность влияет на чистоту образования технического кремния; влага отрицательно влияет на создание устойчивого температурного

режима в реактиве; летучие вещества на ход химической реакции между частицами шихты.

Из таблицы 2. можно заключить, что угли карьера Тегене не пригодны по своим характеристикам для использования при получении технического кремния в качестве восстановителя из-за высокой зольности. Вместе с этим угли участков Кара-Тут, Алча и Карьер №20 отвечают техническим условиям технологии получения технического кремния.

Действительно лабораторные эксперименты проведенные нами показывают, что эффективность использования углей участков Кара-Тут, Алча и Карьер №20 для получения технического кремния.

3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА УГЛЯ.

Коксование углей Таш-Кумырского месторождения в температурном интервале 25-800° С протекал согласно окислительно-восстановительной реакции без доступа воздуха [5]. Эксперименты проводились в пиролизной установке, блок-схема которой изображена на рис.1.

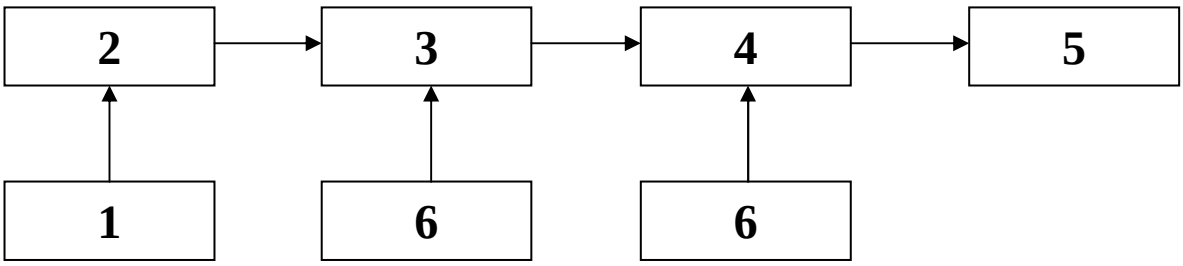

Рис. 1. Принципиальная схема пиролизной установки:
1-нагревательная печь, 2-реактор (реторта),
3,4,5-поглотители (приемники), 6-холодильник.

Реактор (2) представляет толстостенную нержавеющую емкость с отводной нержавеющей трубкой. Отводную трубку соединяют последовательно со стеклянными колбами (3,4,5), служащими приемниками легколетучих прподуктов угля. Образующиеся летучие продукты конденсируются и остаются в приемнике. Далее реактор удаляем из печи, охлаждаем на воздухе до комнатной температуры и взвешиваем для определения весовой концентрации летучих веществ.

Установлено, что угли рассматриваемого месторождения проходят последовательно стадии подсушки, бертинирования и полукоксования.

Подсушка является первой ступенью термической переработки угля. В этой стадии происходит удаление из угля влаги и начинается разложение угля, подсушка заканчивается при температуре около 110-115°С.

По мере дальнейшего повышения температуры разложение угля усиливается. При 200-250°С присходит выделение двуокиси углерода, водяных паров и сероводорода.

При температуре выше 350°С в составе выделяемого из угля газа начинают преобладать метан, водород и другие, а также вместе с газом присходит выделение смолянных паров. Этот процесс практически заканчивается при температуре 500-550°С. Эта температура является оптимальной для полукоксования.

При этом в процессе полукокосвования получаются полукокс, первичная смола, газ и подсмольная вода. Выходы продуктов полукоксования показаны в таблица 3.

Таблица 3.

Выход продуктов полукоксования углей Таш-Кумыра

№ п/п	Уголь	Выход в % на сухое топливо		Объемный выход газа, %	Полукокс, зольность, A^c
		полукокс	смола		
1	Кара-Тут	39,8	12,3	13,8	8,2
2	Алча	53,0	20,0	12,0	6,36
3	Тегене	84,4	2,5	14,0	17,8
4	Карьер №20	30,0	18,3	7,3	8,6

4. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ РУДНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.

Эксперименты проводилсь в лабораторной и промышленной рудотермической электродуговой установке, значение электрических параметров которой находились соответственно в пределах I=110-150А и U=30-70В, I=1000-1500А и U=60-65В. Лабораторная экспериментальная установка схематически приведена на рис. 2.

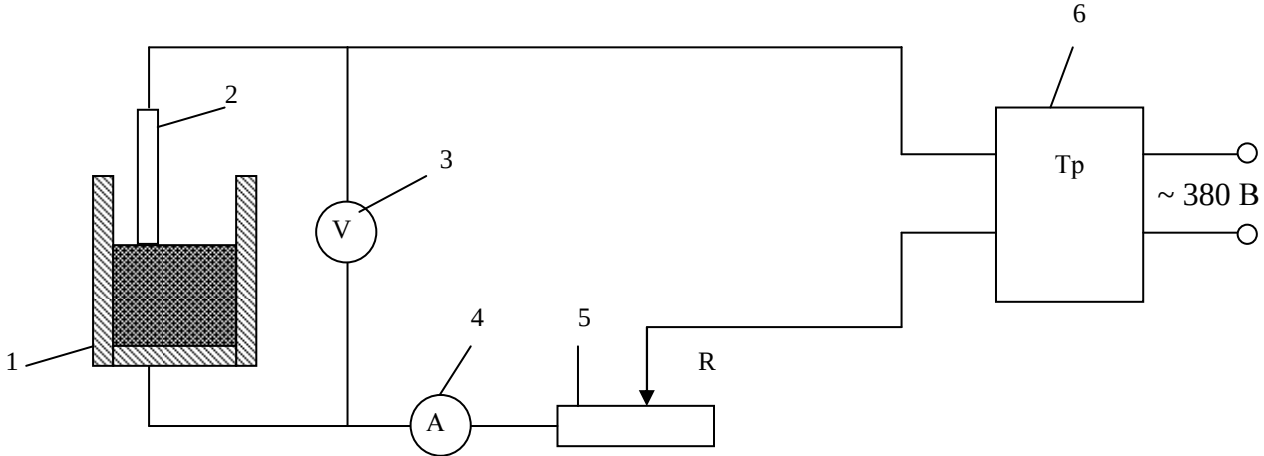

Рис. 2. Экспериментальный электродуговой реактор:
1 - графитовый реактор, 2 - графитовый электрод, 3 – вольтметр, 4 – амперметр, 5 – потенциометр, 6 – трансформатор.

В качестве реактора использовали сосуд цилиндрической формы из графита объемом 1000-2000 мл.

Технологические исследования проводились следующим образом: исходная шихта была приготовлена на основе Таш-Кумырского кварцевого очищенного песка и полукокса, полученного из угля различных карьеров Таш-Кумырского месторождения. В ходе экспериментальных исследований выявлено, что исход технологического процесса зависит в основном от концентрации исходных компонентов и температурно-временного режима. На основе экспериментальных исследований установлено, что использование углей участков Кара-Тут, Алча и карьера № 20 для получения технического кремния дали хорошие результаты, получали кремний довольно высокой чистоты.

В области электрической дуги образуются продукты, располагающиеся концентрическими слоями относительно сердцевины электрода. У самого сердечника электрода в зоне максимального распределения температуры образуется слой довольно чистого технического кремния. За этим слоем кремния следует слой крупнокристаллического кремния, далее слой примеси шихты.

Задачей следующих исследований является определение химического состава каждого слоя с помощью спектроскопического анализа.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В настоящей работе исследована возможность получения кремния из минералов кремнезема Таш-Кумырского месторождения с использованием углей месторождений Алчи, Кара-Тут, Тегене и 20 карьера шахтоуправления г. Таш-Кумыр. Определены технические характеристики 4-х угольных участков вышеуказанного месторождения. Установлено, что при реакции восстановления кремния на чистоту образующегося кремния отрицательно влияет зольность полукокса, влага также оказывает влияние на создание устойчивого температурного режима в реакторе. В процессе плавления шихты в электродуговой установке выявлено, что в сердцевине дугообразования образуется металлургический (технический) кремний относительно высокой чистоты. На основании теоретических и экспериментальных исследований распространение тепла в шихте показано, что кремнеобразование происходит послойно. Чем дальше расположены смеси полукокса и SiO_2 от направления распространения тепла, тем больше восстановленный кремний имеет низкое качество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990, 342 с.
2. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядочению через флуктуации. М.: Мир, 1979, 512 с.
3. Оно, Мачушима О получении чистого кремния. В сборнике, Кремний, пер. с англ. Б.А. Колачаева, М.: Изд-во ИЛ, 1960, с.37-67.
4. Программа «Кыргызэлектроника». Утверждена постановлением Правительства КР от 11.03.98 г, № 115.

5. Ташполотов И., Садыков Э., Ысманов Э., Айдаралиев Ж. Процессы коксообразования бурого угля Кызыл-Кийского месторождения. В сборнике: Материалы республиканской конференции «Современные проблемы химической технологии», г. Фергана Узбекская Республика, ФерПИ, 1998, с. 32-34.