

Скрябин Андрей Станиславович

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ИЗ ЕГО ОКСИДОВ

01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва-2012

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Козлов Н.П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
Лесневский Л. Н.
(Московский авиационный институт)

доктор технических наук,
Кобяков В. П.
(Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения РАН)

Ведущая организация: Институт проблем механики РАН

Защита состоится 21 марта 2012 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.141.08 в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана по адресу: 105005, Москва, Лефортовская наб., д.1., корпус факультета «Энергомашиностроение» МГТУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э.Баумана.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 105005, Москва, 2-ая Бауманская ул., д. 5, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Учёному секретарю диссертационного совета Д.212.141.08.

Автореферат разослан «_____» февраля 2011 г.

НТБ МГТУ им. Н.Э.Баумана



1988044

Скрябин А. С. Плазмохимическ

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Перевезенцев В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Кварцевое сырьё является стратегическим сырьём экономики РФ. В настоящее время оно используется для выплавки кварцевых стёкол, оптического стекловарения и, в меньшей степени, для производства солнечного и полупроводникового кремния. Существующие технологии переработки позволяют использовать лишь четверть минерально-сырьевой базы (МСБ) кварцевого сырья РФ.

В настоящее время на Мировом рынке наблюдается дефицит кремния солнечного качества. Это вызвано резким ростом производства фотопреобразователей солнечной энергии в электричество и тем, что существующие промышленные технологии получения кремния обладают рядом существенных недостатков: многостадийность, экологическая опасность процесса, высокие энергозатраты и себестоимость кремния.

Таким образом, **актуальность темы** данной диссертации обусловлена двумя следующими положениями. Во-первых, она связана с необходимостью расширения существующей МСБ кварца РФ путём разработки новых эффективных и экологически безопасных технологий переработки кварца на поликристаллический кремний и, во-вторых, с необходимостью уменьшения дефицита солнечного кремния.

Одним из наиболее перспективных направлений разработки новых эффективных технологий получения кремния является использование плазменных методов, которые обладают рядом особенностей и преимуществ. Во-первых, плазма является физико-химически активной системой, в которой может быть инициирован комплекс различных (в том числе неравновесных) химических процессов. Во-вторых, плазма как высокотемпературная газовая среда с высоким уровнем удельного энерговклада характеризуется наличием различных факторов воздействия на вещество: мощных тепловых потоков, высокоэнергетичных потоков электронов и ионов, коротковолнового теплового излучения и др.

Следует отметить, что хорошо изученные плазменные методы получения кремния из промежуточных соединений (таких, как хлориды и гидриды кремния) требуют осуществления технологических стадий получения этих соединений и обладают теми же недостатками, что и промышленные технологии производства кремния.

Более перспективными видятся плазменные методы получения кремния непосредственно из его оксидов, являющихся либо природным сырьём (кварц - SiO_2), либо продуктом переработки феросилицидного производства (монооксид кремния - SiO). При таком прямом методе получения кремния в технологическом процессе сокращается общее число стадий процесса, а соответственно, и энергозатраты на получение конечного продукта; может иметь место увеличение производительности процесса и повышение его экологической чистоты.

Исследования плазмохимических методов восстановления кремния из его оксидов начаты еще в 70-ых годах прошлого века. В настоящее время, как в России, так и за рубежом наблюдается интенсификация работ в этом направле-

И. Ф. БАУМАНА
БИБЛИОТЕКА

нии. Однако к настоящему времени систематические исследования плазмохимического метода прямого получения кремния из его оксидов отсутствуют.

Целью работы являлось обоснование схемы и оптимизация режимных параметров теплофизических процессов на различных фазах плазмохимического метода прямого получения поликристаллического кремния из его оксидов.

Для этого были решены следующие теоретические и экспериментальные задачи:

- 1) проведено теоретическое обоснование схемы реализации и определены условия осуществления плазмохимического метода;
- 2) разработаны физико-математические модели основных процессов на разных фазах плазмохимического метода;
- 3) выполнен комплекс расчётных исследований влияния режимных параметров плазмохимического метода на эффективность получения кремния;
- 4) разработаны и созданы технические средства для экспериментального исследования плазмохимического метода;
- 5) проведён комплекс экспериментальных исследований плазмохимического метода получения кремния;
- 6) с использованием комплекса современных диагностических методик проведены исследования физико-химического состава продуктов переработки оксидов кремния с целью оценки эффективности плазмохимического метода.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

- 1) на основании комплекса экспериментально-теоретических исследований доказана возможность получения поликристаллического кремния из его твёрдофазных оксидов методом прямого плазмохимического восстановления водородом или углеводородами;
- 2) экспериментально установлено, что на созданной плазменной установке с использованием электродугового плазмотрона мощностью 3 кВт может быть получен поликристаллический кремний с выходом до 60 % в виде сфероподобных частиц со средним размером 100-200 мкм и чистотой 99,8-99,9 %;
- 3) сформулирована кинетическая модель газофазных химических процессов в смесях Ar, Si, O, H и C при температурах 2,0-6,5 кК, на основании которой установлены оптимальные значения степени неравновесности и других режимных параметров;
- 4) установлено влияние отдельных конструктивных (диаметр и длина плазмохимического реактора) и режимных (электрическая мощность, расходы газов и дисперсность перерабатываемого сырья) параметров плазменной установки на эффективность восстановления кремния.

На защиту выносятся следующие научные положения и результаты:

- 1) модели и результаты теоретического и расчётного исследований теплофизических процессов прямого получения кремния из его оксидов плазмохимическим методом;

- 2) результаты экспериментального исследования плазмохимического метода прямого получения кремния из его оксидов;
- 3) схема и параметры опытно-технологической и опытно-промышленной установок для реализации плазмохимического метода.

Достоверность результатов теоретических исследований обеспечивается использованием адекватных физико-математических моделей и хорошо зарекомендовавших себя программных продуктов, применяемых при расчётах, и сравнением полученных результатов с имеющимися литературными данными. Достоверность экспериментальных исследований гарантируется применением современных и хорошо апробированных методов и методик. Приведены оценки погрешности измерений.

Практическая значимость результатов работы состоит в том, что:

- 1) полученные экспериментально-теоретические данные и расчетные модели являются основой для создания высокоэффективных технологий переработки SiO_2 и SiO на поликристаллический кремний с энергозатратами 70-80 кВт·час/кг Si;
- 2) создана опытно-технологическая плазмохимическая установка на основе электродугового плазмотрона (мощностью 3 кВт) для получения поликристаллического кремния с использованием водорода в качестве восстановителя;
- 3) разработаны методики расчета процессов испарения твердых частиц оксидов кремния и газофазных химических превращений, позволяющие определить оптимальные параметры плазмохимической системы при использовании плазмотронов произвольной мощности;
- 4) предложена схема и выбраны параметры опытной промышленной установки производительностью до 1 кг Si/час с индукционным плазмотроном мощностью 30 кВт для осуществления прямого плазмохимического получения кремния из его оксидов.

На основании проведённых исследований создана и **внедрена** в ФГУП «ЦЕНТРКВАРЦ» (г. Москва) в опытно-технологическую эксплуатацию экспериментальная установка для исследования плазмохимического метода прямого получения кремния из его оксидов. Промышленная установка, в основе технологического процесса которой лежит плазмохимический метод прямого получения кремния, **может быть внедрена** на ряде горнообогатительных комбинатов (ГОК) и предприятиях производства ферросилицидов: Киштымский ГОК, Гайский ГОК и Оленегорский ГОК.

Личный вклад автора состоит в том, что представленные результаты получены автором или при его непосредственном участии. Автором лично разработаны физико-математические модели и выполнено исследование испарения частиц оксидов кремния в высокотемпературном гетерофазном потоке при вариации режимных параметров процесса. Также диссертант участвовал в создании физико-математической модели и исследовании высокотемпературного газофазного восстановления кремния из его оксидов углеводородами или водородом. Автором проведено проектирование основных узлов лабораторной уста-

новки для исследования процесса получения кремния – блока получения поликристаллического кремния, генератора плазмы, систем охлаждения установки и подачи в неё перерабатываемых частиц оксидов кремния. Диссертантом лично проведено экспериментальное исследование влияния различных параметров на эффективность восстановления кремния плазмохимическим методом. Автор участвовал в проведении диагностики продуктов переработки на предмет определения эффективности плазмохимического метода.

Апробация работы и публикации. Результаты работы представлялись и докладывались на Международной научной конференции «Физика плазмы и УТС» в г. Звенигород в 2009 г., на VIII-ом Международном симпозиуме «Радиационная плазмодинамика» в г. Звенигород в 2009 г., на Всероссийском геологическом съезде в респ. Коми в 2009 г., на общеуниверситетской научно-технической конференции «Студенческая научная весна-2009», на Всероссийском совещании по кварцевому сырью в г. Миас в 2011 г., на 11-ом Международном Симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, Атика, Греция в 2011 г. и на Международной конференции «Неизотермические явления и процессы: от теплового взрыва к структурной макрокинетике» в г. Черногловка в 2011 г.

По результатам работы опубликовано 3 статьи в ведущих научных изданиях, рекомендуемых ВАК для публикации основных результатов диссертации. Получен патент РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, кратко изложено содержание глав диссертации, сформулированы положения, определяющие новизну и практическую ценность полученных результатов.

В **главе 1** приведён обзор и анализ современного состояния методов получения поликристаллического кремния.

Рассмотрены промышленные технологии получения поликристаллического кремния (Сименс-процесс и металлургическая очистка технического кремния). Отмечено, что основным недостатком данных технологий является многостадийность технологического процесса, что в конечном итоге приводит к большой себестоимости полученного продукта. Также к недостатку этих технологий следует отнести тот факт, что они являются экологически опасными вследствие использования токсичных веществ.

Проанализированы известные в настоящее время плазменные методы получения поликристаллического кремния, основанные на плазмохимической переработке промежуточных кремнийсодержащих соединений. Основным недостатком данных методов, как и в случае промышленных технологий, является многостадийный характер процесса.

Одним из эффективных направлений снижения себестоимости получаемого кремния является сокращение числа этапов технологического процесса его производства, то есть разработка технологий прямой переработки природного кварца или монооксида кремния, являющегося отходом некоторых металлургических производств.

Перспективным направлением реализации таких технологических процессов может стать применение плазмохимических методов [Полак Л.С., 1975].

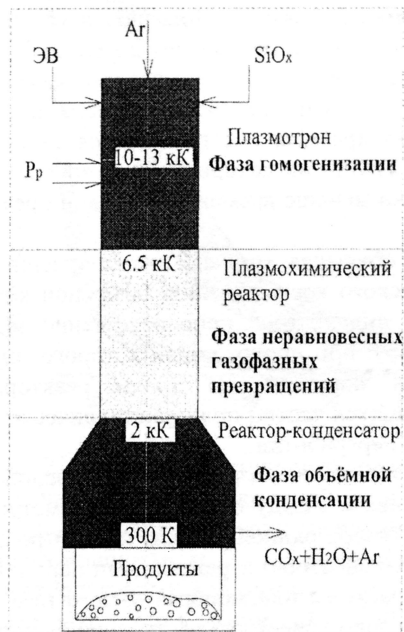


Рис. 1. Схема реализации плазмохимического метода прямого получения кремния

Научный и практический интерес к ним возник достаточно давно. Возможность получения кремния из кварца плазмохимическим методом с применением водорода впервые упомянута еще в [Юхимчук С.А., Шинка В.П., 1976]. В настоящее время проводятся экспериментальные исследования плазменных методов восстановления кремния углеводородами из монооксида кремния [Бибиков М.Б., Демкин С.А., 2010] и водородом из кварцевого стекла [Ma W., Ogura M., 2004].

Доказана необходимость проведения систематических экспериментально-теоретических исследований плазмохимического метода прямого получения кремния из его оксидов.

В главе 2 дано описание и обоснование изучаемого в работе прямого плазмохимического метода получения поликристаллического кремния из оксидов.

Плазмохимический метод получения кремния из его оксидов основан на возможности связывания свободного

кислорода, получающегося в результате испарения частиц оксидов кремния SiO_x и диссоциации их молекул в потоке плазмы инертного газа, атомами газообразного элемента-восстановителя (ЭВ) с образованием паров свободного кремния и их последующей конденсацией. В качестве ЭВ предлагается использовать углеводороды с общей формулой C_nH_m или водород. При этом основными продуктами переработки будут являться оксиды углерода CO_x , вода и кремний.

Предлагаемый плазмохимический метод осуществляется следующим образом (рис. 1). В газоразрядную камеру стационарного плазмотрона подается инертный плазмообразующий газ (Ar), ЭВ и мелкодисперсный оксид кремния в потоке транспортирующего газа (Ar). На первой фазе - фазе гомогенизации - в

высокотемпературном (6,5-13,0 кК) потоке плазмы инертного газа и ЭВ должно происходить испарение частиц оксидов кремния и диссоциация на атомы их молекул (с образованием пара кремния и атомов кислорода) и молекул водорода или углеводорода.

Далее на второй фазе – фазе плазмохимических превращений - при быстром охлаждении от ~6,5 кК до ~2,0 кК полученной газофазной атомарной смеси происходит протекание комплекса химических реакций связи свободного кислорода с атомами ЭВ при резком снижении (из-за неравновесности условий протекания) скорости обратного газофазного окисления кремния до SiO и SiO₂. Фаза осуществляется в водоохлаждаемом канале - плазмохимическом реакторе (ПХР), непосредственно подсоединенном к соплу плазмотрона. Условия неравновесности протекания реакции окисления кремния обеспечиваются за счет выбора размеров и режимных параметров ПХР, при которых время «пролета» газовой смеси через ПХР будет существенно меньше времени релаксации реакции окисления кремния до SiO.

На последней фазе осуществляется объемная конденсация полученных паров Si с образованием поликристаллического кремния. Фаза объемной конденсации кремния происходит в реакторе-конденсаторе, непосредственно подсоединенном к плазмохимическому реактору, при прохождении которого температура потока падает до нормальных значений. На днище реактора-конденсатора установлен сборник образующихся частиц поликристаллического кремния и других твердофазных продуктов переработки.

Проведен теоретический анализ плазмохимического метода, на основании которого установлены аналитические связи между отдельными геометрическими параметрами установки (размеры газоразрядной камеры плазмотрона, плазмохимического реактора и реактора-конденсатора) и режимными параметрами процесса (мощность плазмотрона и расходы плазмообразующего газа и перерабатываемого оксида кремния) и выявлено качественное влияние указанных параметров на эффективность переработки оксидов кремния. Результаты теоретических исследований легли в основу предварительного выбора параметров экспериментальной установки для исследования плазмохимического метода.

В главе 3 представлены сформулированные физико-математические модели и результаты расчётных исследований теплофизических процессов на двух основных фазах (фаза гомогенизации и плазмохимических превращений) плазмохимического метода получения кремния.

Исследование эффективности испарения частиц оксидов кремния проведено на основании модели разреженного дисперсного потока. В этом случае расчёт проводится в два этапа: расчёт параметров потока плазмы (первый этап) и расчёт и исследование нагрева и испарения частиц оксидов кремния (второй этап).

В физико-математическую модель первого этапа входят уравнения теории тепломассообмена, включающие в себя уравнения неразрывности, движения и энергии. Термодинамические и теплофизические характеристики высоко-

температурной газовой смеси, включающей Ar и ЭВ, рассчитаны с использованием программного комплекса Терра [Трусов Б.Г., 1994]. Для учёта влияния турбулентных эффектов на характер движения потока и теплообмена в нём использована SST-модель турбулентности Ментера [Menter F.R., 1994].

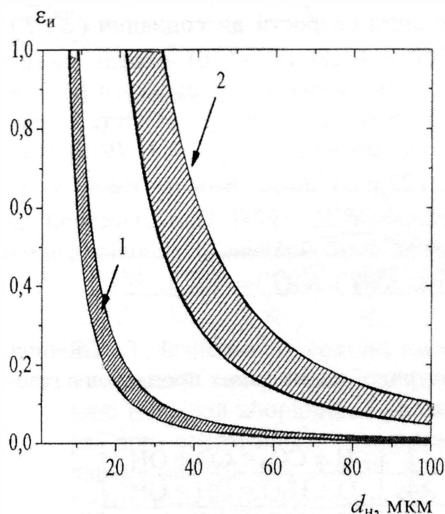


Рис. 2. Зависимость степени испарения частиц оксидов кремния от их начального диаметра при вариации энергомощностных параметров электродугового плазмотрона: 1 – $P_p=3$ кВт, $Q_{Ar}=3$ л/мин, $Q_{H_2}=0-400$ мл/мин и 2 – $P_p=30$ кВт, $Q_{Ar}=30$ л/мин, $Q_{H_2}=0-4$ л/мин

В физико-математическую модель второго этапа входят уравнения движения, энергии и динамики испарения частиц оксидов кремния. Для описания движения частиц оксидов кремния использовано уравнение динамики Ньютона (с учётом их возможного испарения), включающее силы аэродинамического сопротивления, присоединённых масс и термофореза. Для исследования нагрева частиц использовано уравнение энергии, при записи которого предполагалось, что основной вклад в нагрев осуществляется конвективным потоком тепла из плазмы, а теплосброс связан с излучением и испарением. Анализ изменения массы частиц перерабатываемых оксидов проведён при предположении, что поток испарившихся молекул с поверхности частицы подчиняется закону Герца-Кнудсена и коэффициент аккомодации равен 1.

Исследование выполнено численно методом установления в программном комплексе вычислительной

гидродинамики ANSYS CFX 12.1.

Полученные результаты позволили установить влияние энергетических и геометрических параметров генератора плазмы (мощности плазмотрона P_p , расходов основного газа – аргона Q_{Ar} и ЭВ – водорода Q_{H_2}) и начального размера d_n перерабатываемых частиц оксидов кремния на степень испарения ϵ_n (рис. 2), под которой понимается отношение испарённой массы частицы к её начальной массе.

Установлено, что эффективность испарения частиц SiO_2 и SiO при одинаковом начальном диаметре примерно одинакова. Показано, что увеличение мощности плазмотрона позволяет испарять частицы с большим диаметром: при $P_p=3$ кВт полностью испаряются частицы с d_n не более 10 мкм; при $P_p=30$ кВт – с d_n не более 30 мкм. Установлено, что увеличение расхода водорода (с 0 до 400

мл/мин при $Q_{Ar}=3$ л/мин и с 0 до 4 л/мин при $Q_{Ar}=30$ л/мин) при тех же мощностях плазмотрона и размере частиц приводит к увеличению ε_n (в 2 раза).

Для исследования процессов связывания свободного кислорода и образования паров свободного кремния в условиях охлаждения газовой смеси, содержащей Si, H, C, O и Ar, сформулирована модель газофазных химических процессов (см. табл.). Для вычисления константы скорости диссоциации ($\bar{K}_q(T)$) двухатомных молекул SiO, SiH, SiC, CO (см. реакции 1-3, 6) в среде частиц, близких по массе, использована модель одноквантового ступенчатого возбуждения [Кузнецов Н.М., 1982]. Расчет скорости распада молекулы CO₂ (см. реакции 7 и 8) проведен на основе аналитической модели Трое [Troe J., 1979]. Константы скоростей прямых реакций ($\bar{K}_q(T)$) 22 и 23 определены на основе модели «реагирующих твердых сфер» [Кондратьев В.Н., 1974]. При известной одной из констант скоростей обратная может быть найдена с использованием константы равновесия $K_n(T)$ и соотношения: $\bar{K}_q(T)/\bar{K}_q(T) = K_n(T)$.

Таблица.

Модель газофазных высокотемпературных химических процессов в газовой смеси, содержащей Si, H, C, O и Ar

1	Si + O + Ar = SiO + Ar	13	H + CO ₂ = CO + OH
2	Si + H + Ar = SiH + Ar	14	O + H ₂ O = OH + OH
3	Si + C + Ar = SiC + Ar	15	O + HO ₂ = OH + O ₂
4	O + O + Ar = O ₂ + Ar	16	H + H ₂ O = OH + H ₂
5	H + H + Ar = H ₂ + Ar	17	H + HO ₂ = OH + OH
6	C + O + Ar = CO + Ar	18	H + HO ₂ = H ₂ + O ₂
7	CO + O + Ar = CO ₂ + Ar	19	O ₂ + H ₂ O = OH + HO ₂
8	C + O ₂ + Ar = CO ₂ + Ar	20	CO + HO ₂ = OH + CO ₂
9	OH + H + Ar = H ₂ O + Ar	21	CO + O ₂ = O + CO ₂
10	O ₂ + H + Ar = HO ₂ + Ar	22	SiO + H = SiH + O
11	O ₂ + H = OH + O	23	SiO + H = Si + OH
12	O + H ₂ = OH + H		

Исследование пространственно-временной динамики концентраций компонентов смеси проведено в рамках модели реактора «идеального вытеснения», при которой имеет место одномерный стационарный изобарический поток инертного плазмообразующего газа и реагентов, движущийся в направлении оси с координатой $\bar{z} = z/l$ (l – длина зоны газофазных превращений) с заданными законами изменения скорости $U(\bar{z})$ и температуры $T(\bar{z})$, и в котором реализуется поперечное смешение реагирующих компонентов, а продольное смешение отсутствует.

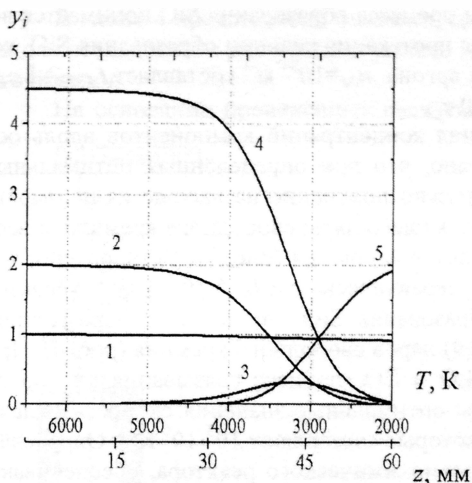


Рис. 3. Зависимость состава смеси от средней температуры по сечению и осевой координаты реактора при оптимальных режимных параметрах ($\beta=4,5$, $N=10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $t_x=10^{-2} \text{ с}$) и использовании SiO_2 в качестве исходного сырья и H_2 в качестве восстановителя: 1 – Si, 2 – O, 3 – O_2 , 4 – H и 5 – H_2O

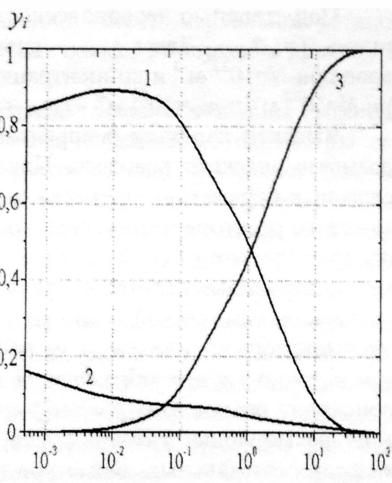


Рис. 4. Зависимости относительных концентраций кремнийсодержащих продуктов на выходе из плазмохимического реактора от степени неравновесности: 1 – y_{Si} , 2 – y_{SiH} и 3 – y_{SiO}

Сформулированная система кинетических уравнений, определяющих изменение относительной концентрации i -того компонента $y_i = n_i/N$ от безразмерной осевой координаты $\tilde{z}$ плазмохимического реактора, имеет вид:

$$\frac{dy_i}{d\tilde{z}} = \frac{t_x}{\exp(-\tilde{z})} \sum_{q=1}^{23} \nu_{iq} \left\{ \bar{K}_q(T(\tilde{z})) \prod_{j=1}^{14} y_j^{\nu_{jq}} - \bar{K}_q(T(\tilde{z})) \prod_{j=1}^{14} y_j^{\nu_{jq}} \right\} N^{\sum_{j=1}^{14} \nu_{jq} - 1}.$$

Здесь t_x - характерное время пролёта смесью зоны газофазных превращений, ν_{iq} - стехиометрический коэффициент при i -том веществе в q -той реакции и N - концентрация газообразного кремния на входе в зону газофазных превращений.

Полученная жёсткая система дифференциальных уравнений решалась численно многошаговым методом Гира.

На основании проведённых расчётов изучена эффективность восстановления кремния из оксидов SiO и SiO_2 с применением различных ЭВ – C_2H_2 , C_3H_8 и H_2 . При этом исследовано влияние на эффективность восстановления кремния следующих параметров: степени неравновесности процесса образования SiO (при варьировании t_x от 10^{-4} до 10^2 с) и относительных концентраций на входе в зону газофазных превращений углерода ($\alpha=0,5-4,0$), водорода ($\beta=0,5-7,0$) и полной концентрации кремния ($N=10^{21}-10^{25} \text{ м}^{-3}$).

Под степенью неравновесности процесса образования SiO понимается величина $\Pi = t_x/t_{p[\text{SiO}]}$. Здесь $t_{p[\text{SiO}]}$ – время протекания реакции образования SiO, которое при $N=10^{23} \text{ м}^{-3}$ и концентрации аргона $n_{\text{Ar}}=10^{24} \text{ м}^{-3}$ составляет $t_{p[\text{SiO}]} \approx 1 \text{ с}$, а при $N=10^{22} \text{ м}^{-3}$ и $n_{\text{Ar}}=10^{24} \text{ м}^{-3}$ – $t_{p[\text{SiO}]} \approx 10 \text{ с}$.

Выяснен характер распределения концентраций компонентов вдоль оси плазмохимического реактора. Показано, что при определённых оптимальных режимных параметрах процесса возможно получение на выходе из плазмохимического реактора потока газа, содержащего пары свободного кремния, а весь кислород при этом связан в устойчивые соединения (рис. 3). Установлено, что именно неравновесный (со степенью неравновесности $\Pi=5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2}$) характер протекания химической реакции образования SiO приводит к образованию максимального количества (с y_{Si} до 0,9) паров свободного кремния (рис. 4). При этом с точки зрения образования H_2O и CO_x процесс связывания кислорода происходит равновесно. Установлены оптимальные значения скорости охлаждения реагирующей газовой смеси, которые составляют 10^5 – 10^6 К/с . Определён диапазон оптимальных диаметров плазмохимического реактора, обеспечивающий необходимую степень неравновесности: $d_{\text{пхр}} \sim 2$ – 8 см .

Установлена степень влияния начальных концентраций ЭВ на входе в зону газозависимых превращений на эффективность восстановления кремния. Показано, что данные зависимости носят немонотонный характер и оптимальные значения концентраций ЭВ на входе в зону газозависимых превращений составляют: при использовании C_2H_2 – $(0,67-1) \cdot N$; при использовании C_3H_8 – $(0,31-0,37) \cdot N$; при использовании H_2 – $(2,25-2,5) \cdot N$. Установлено, что оптимальная концентрация H_2 при восстановлении монооксида кремния составляет $(1,5-1,75) \cdot N$. При концентрациях ЭВ, меньших оптимальных значений, эффективность связывания свободного кислорода низка из-за его избытка; при концентрациях, больше оптимальных, эффективность получения кремния снижается за счёт интенсификации образования побочных продуктов: SiC и SiH.

Установлен характер влияния начальной концентрации кремния на входе в зону газозависимых превращений на эффективность его получения при восстановлении кварца водородом. Показано, что данная зависимость носит немонотонный характер, и оптимальные значения начальной концентрации кремния составляют $N=10^{23}$ – 10^{24} м^{-3} (при $t_x=10^{-2} \text{ с}$ и $\beta=4,5$). Установлено, что для осуществления эффективного восстановления кремния при меньших N (что соответствует низкой эффективности испарения оксидов кремния) процесс необходимо осуществлять при больших значениях β или t_x . Так, в частности, показано, что при $\beta=10$ и $t_x=10^{-2} \text{ с}$ или $\beta=4,5$ и $t_x=10^{-1} \text{ с}$ возможно достижение эффективного восстановления кремния при $N=10^{22}$ – 10^{23} м^{-3} .

Показано, что при установленных оптимальных параметрах возможно обеспечение выхода кремния из кварца с использованием изученных восстановителей на уровне 90 %. Максимальный достижимый выход кремния из монооксида при восстановлении его водородом составляет около 80 %.

В главе 4 представлено описание созданной экспериментальной установки для исследования плазмохимического метода прямого получения кремния из его оксидов.

На основании проведённых расчётных исследований выбраны геометрические и режимные параметры экспериментальной установки для исследования плазмохимического метода получения кремния. Мощность плазмотрона составляла 2,0-3,0 кВт, расход основного газа (аргона) - 1,5-2,0 л/мин, расход транспортирующего газа (аргона) - 0,5-1,0 л/мин, расход ЭВ - 0-400 мл/мин, термический КПД плазмотрона - 0,4-0,6, диаметр и длина плазмохимического реактора, соответственно, - 20 мм и 160 мм.

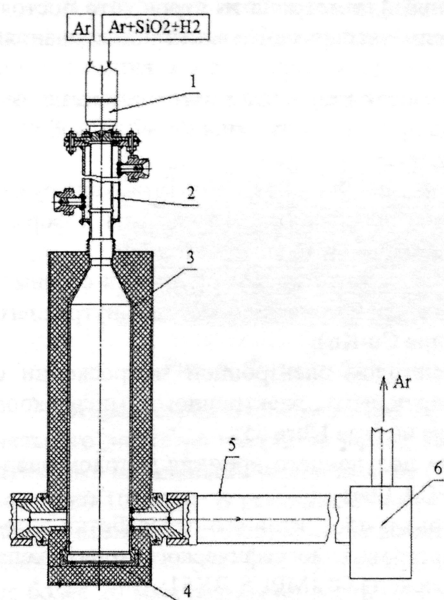


Рис.5. Схема экспериментальной установки для исследования плазмохимического метода получения кремния: 1 – плазмотрон, 2 – плазмохимический реактор, 3 – реактор – конденсатор, 4 – сборник продуктов переработки, 5 – шланг и 6 – барботажный сепаратор

Созданная установка (см. рис. 5) включает в себя специально созданный микроплазмотрон (1), цилиндрический водоохлаждаемый плазмохимический реактор (2) и теплоизолированный реактор – конденсатор (3), на днище которого установлен специальный сборник для полученного поликристаллического кремния и других твердофазных продуктов переработки (4). Мелкодисперсные конденсированные продукты переработки вместе с несущим газом по шлангу (5) поступает в барботажный сепаратор (6), предназначенный для их отделения от потока.

В качестве генератора плазмы использован электродуговой стационарный плазмотрон со стабилизацией разряда с помощью межэлектродной вставки и с максимальной мощностью разряда 3 кВт. Поддача частиц оксидов кремния осуществляется с помощью специального дозатора непосредственно в дугу разряда с целью интенсифицировать процессы их нагрева и испарения. Выполнены экспериментальные исследования по определению энергомощностных характеристик использованного плазмотрона. Установлено, что на созданном плазмотроне реализуется возрастающая ВАХ разряда, что позволяет достичь высокие значения энерговклада в плазму при низких токах и уменьшить тем самым загрязнение кремния продуктами токовой эрозии электродов. При экспериментальном определении энерго-

мощностных характеристик генератора плазмы установлено, что использование на данном типе плазмотронов в качестве ЭВ углеводов затруднено вследствие осаждения углеродной плёнки на внутренней поверхности межэлектродной вставки, что приводит к короткому замыканию тока разряда по поверхности межэлектродной вставки и выведению плазмотрона из строя. Это обстоятельство привело к тому, что в дальнейших экспериментальных исследованиях в качестве ЭВ использован водород.

В главе 5 представлены и обсуждаются результаты экспериментальных исследований плазмохимического метода прямого получения кремния из SiO_2 и SiO с помощью водорода.

Для исследования исходного сырья и полученных продуктов, обнаружения в них поликристаллического кремния, определения его чистоты и формы присутствия использованы следующие экспериментальные методики:

- исследование фазового состава исходного сырья и продуктов с применением рентгенофазового анализа (РФА) с использованием метода внутреннего стандарта на приборе ДРОН-3М (излучение $\text{Cu-K}\alpha$);

- изучение структуры продуктов методом электронной микроскопии с применением автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55;

- исследование химического состава полученного кремния методом энергодисперсионного анализа на приборе INCA Energy;

- фотографирование исходного сырья и продуктов его переработки с помощью инвертированного универсального металлографического микроскопа Axiovert 200 MAT/M и оптического микроскопа OLIMPUS BX51;

- исследование элементного состава исходного сырья методом ICP-спектromетрии на приборе Elan 6100 фирмы Perkin Elmer;

- определение начальных размеров частиц кварца и монооксида кремния с использованием универсального лазерного анализатора «Analysette-22», FRITSCH.

В экспериментальных исследованиях чистота перерабатываемого сырья, определённая методами ICP-спектromетрии, варьировалась от 100 до 750 ppm.

Первая серия экспериментов проведена с кварцевой полифракцией с начальным размером не более 100 мкм, являющейся отходами технологического процесса обогащения кварца. При этом согласно результатам, полученным методом лазерного дифрактометрического анализа, не менее 80 % (по массе) частиц кварца имели размеры в диапазоне 40-70 мкм, около 10 % массы составляли частицы с размером менее 20 мкм. Методом РФА установлено, что кремний обнаруживается в сборнике продуктов в значительном количестве (до 5 %) при удельном энергокладе около 15 МДж/кг. Другими зарегистрированными фазами являются кварц и кварцевое стекло. Полученный кремний (рис. 6), в основном, имеет вид свободных сфероподобных частиц со средними размерами 100-200 мкм. Чистота кремния, определённая методами электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, составляет 99,8-99,9 %. Основными загрязняющими элементами кремния являются Mn (0,03-0,04 %), Fe (0,01-0,03 %),

Al (0,02-0,03 %) и Cu (0,01-0,02 %). Отмечено, что количество основных металлических примесей в кремнии превышает количество этих примесных веществ в исходном кварце, что свидетельствует о влиянии продуктов эрозии электродного узла плазмотрона на чистоту получаемого продукта.

В результате исследований установлен характер влияния расхода водорода на выход кремния C_{Si} , под которым понимается отношение массы полученного кремния к массе продуктов переработки. Показано, что данная зависимость имеет немонотонный характер, и её экстремум находится при расходах водорода 200-250 мл/мин.

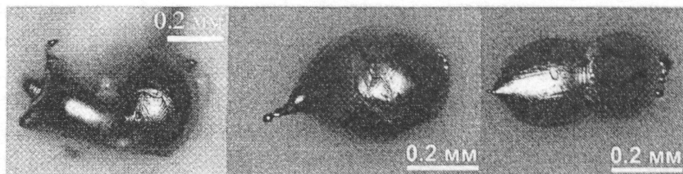


Рис. 6. Фотографии полученных частиц кремния

Вторая серия экспериментов проведена для исследования влияния начального диаметра частиц на выход кремния с монофракциями кварца со следующими начальными размерами: не более 20 мкм, 20-40 мкм, 40-60 мкм, 60-80 мкм и 80-100 мкм. В результате показано, что уменьшение начального размера частиц позволяет существенно повысить выход кремния при тех же энергетических параметрах (см. рис. 7). Так при использовании монофракции с размером не более 20 мкм возможно достижение выхода кремния на уровне 60 %. Соответствующая дифрактограмма продукта представлена на рис. 8.

Эксперименты по исследованию плазмохимического получения кремния из SiO проведены с монофракциями со следующими начальными размерами: 20-40 мкм, 40-60 мкм, 60-80 мкм и 80-100 мкм. Установлено, что выход кремния из его монооксида при тех же энергопотребностях процесса примерно в 2 раза выше, чем из кварца той же начальной дисперсности, вследствие активности гетерофазных процессов. Кремний в продуктах переработки SiO представлен в двух видах: в виде свободных кремниевых частиц с размерами 20-30 мкм и в виде частиц с размерами 1-2 мкм, сконденсированных на поверхности неиспарённого монооксида.

На основании проведённого комплекса экспериментально-теоретических исследований выбраны геометрические и энергопотребностные параметры и схема опытной установки (мощность 30 кВт и производительность до 1 кг Si/час) для промышленной реализации плазмохимического метода прямого получения кремния из оксидов. Установка включает в себя индукционный ВЧ плазмотрон, водоохлаждаемый плазмохимический реактор, реактор-конденсатор, систему сборников продуктов и фильтры. Применение данного типа плазмотрона позволит избежать загрязнения получаемого кремния продуктами эрозии электродов. Для устранения загрязнения кремния примесями, присутствующими в исходном сырье, в качестве него предлагается использовать особо чистые кварц

и монооксид кремния с суммарным содержанием примесей на уровне 20 ppm и менее. Одним из способов получения такого сырья может стать плазменный метод получения особо чистого кварца, описанный в патенте РФ [Серых Н.М., Борисов Л.А., Гришин Ю.М., Козлов Н.П., 2010].

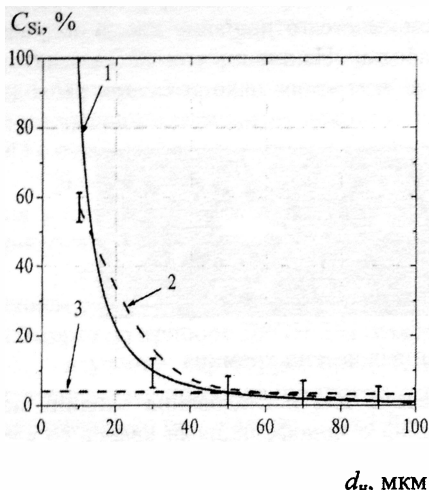


Рис. 7. Влияние начального диаметра частиц SiO_2 на выход кремния: 1 – расчёт, 2 – эксперимент (монофракции), 3 – эксперимент (полифракция)

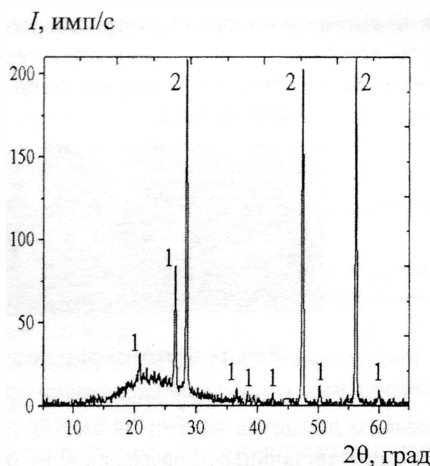


Рис. 8. Дифрактограмма продукта, полученного из монофракции кварца с размером не более 20 мкм: 1 – кварц и 2 – поликристаллический кремний

Выполнено сравнение плазмохимического метода прямого получения кремния из его оксидов с известными современными технологиями и методами его производства. Показано, что энергозатраты на осуществление плазмохимического процесса составляют 70-80 кВт·час/кг Si (250-290 МДж/кг Si), что в 1,5-2,0 ниже, чем у существующих технологий. Предлагаемый плазмохимический метод обладает потенциально высоким выходом (80-90 %) и экологической чистотой.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Впервые на основе комплекса экспериментально-теоретических исследований доказана возможность получения поликристаллического кремния из его твёрдофазных оксидов (SiO_2 и SiO) методом прямого плазмохимического восстановления углеводородами и водородом.

2. Теоретически на основе сформулированной кинетической модели установлено влияние степени неравновесности газофазных процессов, происходящих в газовой смеси Ar, Si, O, C и H, на эффективность связывания свобод-

ного кислорода и образование паров кремния. Теоретически изучено влияние начальных концентраций газообразного кремния, расхода и типа элемента-восстановителя (ацетилена, пропана и водорода) на эффективность восстановления кремния. Определены оптимальные значения данных параметров, для которых теоретический выход паров кремния может достигать значений 80-90 %.

3. Создана и внедрена в опытно-технологическую эксплуатацию экспериментальная плазмохимическая установка на основе электродугового плазмотрона (мощностью 3 кВт) для получения поликристаллического кремния улучшенного металлургического качества с использованием водорода в качестве восстановителя.

4. Экспериментально установлено влияние удельного энерговклада в плазму, размеров исходных частиц оксидов кремния и расхода водорода на эффективность восстановления кремния. На созданной экспериментальной установке получен поликристаллический кремний с выходом до 60 % и чистотой 99,8-99,9 %. Показано, что энергетические затраты на получение кремния плазмохимическим методом составляют 70-80 кВт·час/кг Si, что в 1,5-2,0 раза ниже, чем у существующих методов и технологий.

5. Предложены практические рекомендации по промышленной реализации плазмохимического метода прямого получения кремния на плазменной установке на основе индукционного плазмотрона. Выбраны параметры пилотного образца такой плазменной установки производительностью до 1 кг Si/час с индукционным плазмотроном мощностью 30 кВт, позволяющей организовать получение поликристаллического кремния солнечного качества.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ДИССЕРТАЦИИ, ОТРАЖЕНЫ АВТОРОМ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Разработка плазмохимических технологий получения особо чистого кварца и кремния / Л.А. Борисов [и др.] // Горный журнал. 2010. №12. С. 74-79.
2. Плазмохимический метод прямого получения кремния из кварца / Ю.М. Гришин [и др.] // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Машиностроение. 2011. Специальный выпуск: Ионно-плазменные технологии. С. 88-97.
3. Thermit Type SiO₂-Al Reaction in Arc Discharge / Yu.M. Grishin [et. al] // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. 2011. №. 3. P. 179-182.
4. Пат. Российской Федерации № 2434683 МПК В03В 7/00 (2006.01). Способ получения особо чистого кварцевого концентрата (ОЧК) из природного кварца / Н.М. Серых [и др.] - № 2010125942/03(036950); заявл. 25.06.2010 // Бюллетень изобретений. 2011. №33.
5. Examination of silicon production from quartz by aluminum with the help of vacuum electric arc / Yu.M. Grishin [et. al] // XI International Symposium of

- Self-Propagating High Temperature Synthesis. 2011. P. 340-341. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ism.ac.ru/events/shs2011/shs-2011-abstractsbook-final-rev.pdf> (дата обращения: 16.11.2011).
6. Plasmochemical production of silicon from quartz / Yu.M. Grishin [et. al] // International Conference on Nonisothermal Phenomena & Processes: From Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics Devoted to the 80th Birthday of Academician A.G. Merzhanov: Book of abstracts. Chernogolovka, 2011. P. 57.
 7. О возможности реализации плазмохимического метода восстановления кремния из кварца / Ю.М. Гришин [и др.] // XXXVI Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС: Тезисы докладов. М., 2009. С. 309.
 8. Экспериментально-теоретические исследования плазмохимических методов в технологиях получения особо чистого кварца и кремния / Л.А. Борисов [и др.] // VIII Международный Симпозиум по радиационной плазмодинамике: Сб. научных трудов. М., 2009. С.40-45.
 9. Одинцова С.В., Скрябин А.С. Исследование плазмохимических методов получения поликристаллического кремния// Сборник тезисов докладов общеуниверситетской конференции «Студенческая весна-2009», Том VII, часть 1, 2009, С. 163-164.
 10. Плазмохимические методы в технологиях получения особо чистого кварца и кремния / Л.А. Борисов [и др.] // XV Геологический съезд Республики Коми: Тезисы докладов. Сыктывкар, 2009. Т. III. С. 347-349.