

Міністерство освіти і науки України  
Запорізький національний університет  
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні  
( назва факультету )

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки  
( повна назва кафедри )

## Пояснювальна записка

до кваліфікаційної магістерської роботи

рівень вищої освіти другий магістерський рівень  
(другий (магістерський) рівень)

на тему Аналіз технології виробництва кремнію

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1362-мкм

Кушніренко Я.М.  
(ПІБ)  (підпис)

спеціальності  
136 Металургія  
(шифр і назва)

спеціалізація  
  
(шифр і назва)

освітньо-професійна програма  
Металургія кольорових металів  
(шифр і назва)

Керівник Воляр Р.М.  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент Воденікова О.С.  
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя – 2023 року



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ  
ім Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти другий магістерський рівень  
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 136 металургія  
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма металургія кольорових металів  
(шифр і назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри МТЕТБ  
Ю.О. Белоконь

“ 07 ” 05 2023 року

**ЗАВДАННЯ**  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Кушніренко Ян Миколайович  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Аналіз технології виробництва кремнію

керівник роботи (проекту) Воляр Роман Миколайович к.т.н, доцент  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “09” 10 2023 року № 1580-с

2. Строк подання студентом роботи (проекта) 01.12.2023

3. Вихідні дані до роботи (проекта) Вдосконалення технології виробництва кремнію

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Літературний огляд. Матеріали і методи досліджень. Дослідна частина, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки. Перелік посилань.





## Реферат

Магістерська робота: 82 сторінок, 18 рис., 20 табл., 13 джерел.

Кушніренко Я.М. Кваліфікаційна робота «Аналіз технологій отримання кремнію».

Кваліфікаційна робота для здобуття ступеня магістра за спеціальністю 136 «Металургія», науковий керівник Р.М. Воляр. Запорізький національний університет. Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні. Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, 2023.

Обґрунтовано актуальність теми дослідження, викладено мету роботи, показано наукову новизну та практичну значущість.

Проведено аналітичний огляд робіт, присвячених процесам отримання технічного та напівпровідникового кремнію з різної кремневмісної сировини.

Дано характеристику матеріалів і реактивів, що використовуються в роботі, наведено опис приладів і методів проведення аналізів, висвітлено аспекти методологічного забезпечення експериментальних досліджень.

Наведено поетапне дослідження процесів відновлення високочистого діоксиду кремнію (отриманого з використанням фтороамонійної технології) магнієм залежно від умов ініціації, від агрегатного стану вихідних речовин та від способу їх подачі в реакційну зону.

Ключові слова: технічний кремній, магнієтермічне відновлення, реактор вільного простору, пожежо- та вибухонебезпека, питома вага, безпека праці.

## Abstract

Master's work: 82 sides, 18 figures, 20 tables, 13 pages.

Kushnirenko Ya.M. Qualified work "Analysis of silicon extraction technologies."

Qualification for obtaining a master's degree for specialty 136 "Metallurgy", scientific ceramics specialist R.M. Volyar. Zaporizhzhya National University. Engineering Basic Science Institute named after. Yu.M. Potebni. Department of Metallurgical Technologies, Ecology and Technogenic Safety, 2023.

The relevance of the research topic is substantiated, the purpose of the work is outlined, scientific novelty and practical significance are shown.

An analytical review of the works devoted to the processes of obtaining technical and semiconductor silicon from various silicon-containing raw materials was carried out.

The characteristics of materials and reagents used in the work are given, a description of the devices and methods of conducting analyzes is given, aspects of methodological support of experimental research are highlighted.

A step-by-step study of the processes of recovery of high-purity silicon dioxide (obtained using fluoroammonium technology) with magnesium is presented, depending on the initiation conditions, the aggregate state of the starting substances, and the way they are fed into the reaction zone.

Keywords: technical silicon, magnetothermal recovery, free space reactor, fire and explosion hazard, specific gravity, occupational safety.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	8
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	11
1.1 Способи одержання технічного кремнію .....	11
1.1.1 Металургійний спосіб .....	11
1.1.2 Електрохімічний спосіб.....	14
1.2 Способи отримання сонячного та напівпровідникового кремнію.....	15
1.2.1 Сіменс-процес та його вдосконалення .....	15
1.2.2 Процеси одержання кремнію з моносилану .....	20
1.2.3 Одержання полікристалічного кремнію з фторосилікату та фториду натрію.....	22
1.2.4 Плазмові технології .....	24
1.2.5 Відновлення кремнійвмісних сполук методами металотермії.....	26
1.3 Висновки .....	30
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	32
2.1 Матеріали та реактиви.....	32
2.2 Прилади та методи аналізу .....	33
2.3 Висновки .....	35
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ МАГНІЄМ .....	36
3.1 Дослідження магнієтермічного одержання кремнію заданої чистоти... 36	
3.1.1 Дослідження процесу магнієтермічного відновлення у статичних умовах у суміші вихідних реагентів .....	36
3.1.2 Дослідження процесу магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію пароподібним магнієм .....	38
3.1.3 Дослідження магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію пароподібним магнієм в умови стисненого падіння .....	44
3.2 Дослідження термічного розкладання силіциду магнію .....	47
3.2.1 Термодинамічні дослідження.....	47

3.2.2 Вплив температури на процес розкладання силіциду магнію .....	47
3.2.3 Дослідження з розкладання силіциду магнію в атмосфері повітря в статичних та динамічних умовах .....	48
3.2.4 Морфологічна будова порошкоподібних продуктів, отриманих за допомогою методу магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію .....	52
3.3 Дослідження процесу одержання кремнію методом механохімічного синтезу.....	53
3.3.1 Частота обертань механореактора .....	54
3.3.2 Час механоактивації .....	54
3.3.3 Тип тіл, що мелють .....	55
3.4 Поділ продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію .....	58
3.4.1 Поділ продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію методом солянокислого вилуговування .....	59
3.4.2 Хлороамонійна технологія поділу продуктів магнієтермії .....	61
3.5 Висновки .....	63
РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА.....	64
4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії .....	64
4.2 Заходи з поліпшення умов праці .....	66
4.3 Розрахунок освітлення робочого приміщення лабораторії .....	69
4.4 Електробезпека.....	74
4.5 Протипожежна безпека .....	76
4.6 Засоби індивідуального захисту .....	77
4.7 Висновки .....	79
ВИСНОВКИ.....	80
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	82

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сонячна енергетика є однією з перспективних галузей сучасної промисловості, що бурхливо розвиваються. Екологічні проблеми, пов'язані з традиційними джерелами енергії, програми урядової підтримки та цілу низку переваг, характерних для фотоенергетики, визначають дедалі більший попит і забезпечують стабільне зростання обсягів виробництва.

Незважаючи на величезні можливості сонячної енергетики, використання модулів для перетворення сонячної енергії на електричну займає лише частину існуючих потужностей з вироблення електроенергії. Одним із основних факторів, що стримують зростання фотоелектричної промисловості, є висока вартість кремнію, що використовується для виробництва сонячних модулів.

Для застосування у виробництві сонячних модулів оксиди повинні бути перетворені на елементний кремній з низьким вмістом домішок. Існує три градації кремнію, кожна з яких відбиває різні рівні вмісту домішок. Існує обернено пропорційна залежність вартості кремнію щодо вмісту в ньому домішок. Так кремній із високим вмістом домішок відрізняється низькою вартістю, тоді як ціна високочистого кремнію на світовому ринку досить висока.

В даний час відзначається високий попит на кремній як з боку напівпровідникової промисловості, так і з боку виробників фотоелектричних модулів. Існуючі виробничі потужності не в змозі задовольнити потреби основних кінцевих споживачів. Сформований дефіцит у постачанні кремнію призводить до підвищення закупівельних цін і, відповідно, цін на фотоелектричні перетворювачі.

Таким чином, висока ціна та дефіцит кремнію є стримуючим фактором у розвитку сонячної енергетики. У цьому виникає необхідність організації нових енергозберігаючих і технологічно простих процесів отримання



високочистого кремнію, здатних задовольнити зростаючі потреби сонячної енергетики.

**Метою** є розробка технологічного процесу отримання кремнію з низьким вмістом домішок.

Для досягнення мети вирішувалися такі **завдання**:

1. Дослідити процес відновлення діоксиду кремнію металевим магнієм за допомогою термообробки суміші вихідних реагентів у статичних умовах та в умовах роздільної подачі реагентів у реакційну зону апарату.

2. Дослідити процес отримання кремнію із силіциду магнію.

3. Дослідити процес поділу продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію.

4. Розробити технологічну послідовність операцій та апаратурного оформлення процесу одержання кремнію за допомогою методу магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію з низьким вмістом домішок.

**Об'єкт дослідження.** Магнієтермічний спосіб одержання кремнію.

**Предмет дослідження.** Кінетичні дослідження процесу магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію пароподібним магнієм. Кінетичні параметри та схема процесу хлороамонійного поділу продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію. Формування елементного кремнію із силіциду магнію в умовах окисного випалу. Технологія одержання кремнію з діоксиду кремнію методом металотермічного відновлення з використанням пароподібного магнію.

**Методи дослідження.** Використання сучасних хімічних та інструментальних методів аналізу із застосуванням сертифікованих методик та обладнання, відповідністю теоретичних розрахунків результатам експериментальних робіт, а також практичною реалізацією розробленого методу.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Встановлено, що процес магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію протікає з утворенням двокомпонентної суміші.

2. Встановлено, що при окислювальному випалюванні силіциду магнію процес взаємодії кисню з  $Mg_2Si$  протікає через стадію утворення оксиду магнію та кремнію, який із збільшенням температури окислюється з утворенням діоксиду кремнію.

3. Встановлено, що при хлороамонійному поділі продуктів магнітермічного відновлення діоксиду кремнію процес взаємодія хлориду амонію з оксидом магнію протікає через стадію утворення хлороманганату амонію.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновано технологію окислення силіциду магнію для одержання елементного кремнію, яка може бути застосована для вдосконалення існуючих методів одержання матеріалів із їх силіцидів.

**Особистий внесок автора** полягає в аналізі літературних даних, відпрацюванні методик вимірювань, вибору теоретичних та експериментальних методів вирішення поставлених завдань, розробці дослідницького обладнання, особистої участі у проведенні експериментальних досліджень, аналізі та інтерпретації отриманих даних.

**Структура та обсяг кваліфікаційної роботи.** Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку джерел посилання з 13 найменування, викладена на 78 сторінках машинописного тексту, включаючи 18 рисунків, 6 таблиць.

## **РОЗДІЛ 1**

### **ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД**

Найпоширенішим кремневмісним з'єднанням у земній корі є діоксид кремнію, природні форми якого можуть бути представлені породами складеними кварцом, кварцитами або кварцитоподібними пісковиками. Кварцити можуть містити лимоніт, гематит, пірит, польовий шпат, глинисті мінерали, слюду, рутил, циркон тощо [1].

У процесі переробки і збагачення, видобутий кварцит відокремлюють від основних макродомішок: землі, глини тощо. Вміст у руді глин, жильних та пісочних утворень, залізистих мінералів, сланців тощо. Одним із методів, що дозволяють покращити якість кварциту – проведення селективного видобутку руди, результатом якого є скорочення кількості шкідливих домішок алюмосилікатів, залізних порід, сланців тощо [2].

#### **1.1 Способи одержання технічного кремнію**

##### **1.1.1 Металургійний спосіб**

Вищі сорти кристалічного кремнію є вихідною сировиною для напівпровідникового кремнію. Технологія одержання технічного кремнію докладно викладена у роботах [3, 4].

Отримання технічного кремнію засноване на відновленні кварцитів вуглецевмісним відновником. Досвід робіт карботермічних виробництв показує, що застосовується в якості відновника вугілля, кокс, домішок, які переходять у кристалічний кремній під час проведення відновлювальної плавки [5]. Наприклад, із золи деревного вугілля оксиди заліза відновлюються майже повністю, оксиди алюмінію до 85%, оксиди кальцію до 45%. Для підвищення якості кристалічного кремнію доцільно застосовувати малозольний відновник, що має невисокий вміст летких



сполук, що має високу реакційну здатність, достатню механічну міцність і високий електричний опір [6].

Найбільш прийнятними відновниками вважаються ретортне деревне вугілля, нафтовий кокс і молоде малозольне кам'яне вугілля. Висока реакційна здатність деревного вугілля прискорює перебіг відновлювальних реакцій, а пори деревного вугілля сприяють проходженню пароподібних продуктів, що утворюються при відновлювальній плавці кремнезему, що прискорює процес відновлення. Для зменшення загальної вартості відновника в суміші з вугіллям деревини зазвичай вводять нафтовий кокс і малозольний кам'яне вугілля [7].

Аналіз відновлювальних газів свідчить, що вміст у них  $\text{CO}_2$  не перевищує сотих часток відсотка.

Температура початку відчутного відновлення діоксиду кремнію становить 1660 - 1680 °C.

Фактично відновлення кремнезему вуглецем відбувається з утворенням проміжних продуктів.

Монооксид кремнію видаляється з шихти з газами і сприяє неповному вилученню кремнію з шихти готовий продукт. Частково монооксид кремнію може розчинятися також у шлаках. Крім того, він, потрапляючи на холодні частини печі та електродотримачів, осідає в газоходах, що призводить до серйозних ускладнень при роботі закритих печей.

Утворення карбіду кремнію у ваннах печей значно ускладнює плавку, оскільки утворюються гарнісаж, настили на піддоні печі, у результаті зменшується реакційна зона у електродів, збільшується електропровідність шихти тощо.

При виплавці кремнію вводиться надлишок вуглецю, що на 20 % перевищує стехіометричну кількість, що сприяє підвищенню концентрації  $\text{CO}$  у пічних газах та створенню в печі відновлювальної атмосфери.

Крім витрат на основну сировину також витрачаються графітові електроди (від 120 до 140 кг/т кремнію). Споживання енергії процесу карботермії становить 12 - 14 МВт·год/т кремнію.

Останнім часом підвищується попит на кристалічний кремній з низьким вмістом домішок (особливо кальцію та алюмінію), що потребує використання високоякісних вихідних сировинних матеріалів.

Поліпшити характеристики кристалічного кремнію можна також, використовуючи брикетовану або окатану шихту, що складається з кварцового піску, нафтового коксу та вуглецевої сажі. Відновлення в брикеті (окатиші) протікає в основному у твердій фазі.

При подрібненні матеріалів значною мірою змінюються сорбційні характеристики та реакційна здатність, знижується енергія активації низки процесів, що сприяє отриманню технічного високоякісного кремнію.

Як правило, чистота кремнію, що виробляється, після карботермічного відновлення становить 98 % (таблиця 1.1) [9].

Таблиця 1.1 – Кількість основних домішок, що містяться в технічному кремнії

Елемент	Концентрація (ppm)	Елемент	Концентрація (ppm)
Al	1200-4000	Mn	70-80
B	37-45	Mo	< 10
P	27-30	Ni	40-80
Ca	590	Ti	150-200
Cr	50-140	V	100-200
Cu	24-90	Zr	30
Fe	1600-3000		

Незважаючи на те, що чистота одержуваного кремнію становить лише 98%, вона може бути збільшена при використанні чистої сировини та модернізації конструкції обладнання та виробничих процесів.

Ведуться роботи з використання вихідних матеріалів з низьким вмістом домішок, з подальшою кислотною обробкою отриманого кремнію, введення в розплав спеціальних флюсів та добавок, застосування екстракційної очистки в розплаві металів тощо. Наприклад, високий рівень чистоти 99,99 % кінцевого продукту досягається впровадженням нового типу конструкції печі - прямий електродуговий реактор.

### **1.1.2 Електрохімічний спосіб**

За допомогою електрохімічного методу одержують кремній у вигляді порошку або полікристалічної плівки. Електроліз піддають розчини галогенідів кремнію в різних органічних розчинниках або застосовують суміші на основі галогенідів та діоксиду кремнію в середовищі розплавлених солей.

У промисловості при отриманні кремнію електролізом як анод виступає металургійний кремній низької чистоти з мідною добавкою. Також знайшли застосування аноди, виконані з кремнемедних сплавів або вугілля; катоди виготовляють із графіту, кремнію, силіцидів кремнію та вольфраму.

Як електроліт застосовують розплавлена евтектична суміш солей. Кремнемідний сплав та електроліт знаходяться в тиглі зі скловуглецю, який одночасно служить анодним контактом для сплаву. Невеликий електричний потенціал між катодом і анодом сприяє перенесенню атомів кремнію від анода до катоду та осадженню на ньому кремнію у полікристалічному вигляді. При цьому домішки негативніші, ніж кремній, залишаються на аноді і завдяки цьому вдається отримати на катоді кремній з вмістом бору, титану, заліза, ванадію, хрому, молібдену < 1 ppm.

Складові електроліту (K, Li, F) містяться в одержуваному кремнії на рівні декількох ppm.



Електрохімічні методи мають хороші перспективи, для успішного їх застосування ще треба вирішити низку проблем, головною з яких є здійснення електрохімічного процесу отримання кремнію в промисловому масштабі. Крім того, серйозні труднощі виникають при спробах вирощування з розплаву такого кремнію монокристалів, так як на поверхні розплаву при цьому з'являється шлак. Одночасно відбувається розкловування використовуваного кварцового тигля, що призводить до його руйнування та аварійної зупинки процесу.

З вказаних причин промислового розповсюдження ці методи поки що не отримали.

## **1.2 Способи отримання сонячного та напівпровідникового кремнію**

### **1.2.1 Сіменс-процес та його вдосконалення**

Основна технологічна схема виробництва кремнію була розроблена в 50-х роках. XX століття спеціалістами фірми Siemens. Завдяки таким перевагам Siemens-процесу, як висока ефективність отримання трихлорсилану, можливість його глибокої очистки, великої швидкості осадження напівпровідникового кремнію (ОНК) на стрижнях-затравках при відновленні трихлорсилану (ТХС), 75 - 80 % ОНК досі отримують цим методом.

Процес включає синтез ТХС, виділення і очищення ТХС від супутніх продуктів синтезу, очищення водню, відновлення ТХС воднем і осадження ОНК, що утворюється, на кремнієвих затравках, вилучення з парогазової суміші (ПГС) і непрореагували ТХС і  $H_2$ , очищення газоподібних відходів.

Вихід ТХС залежить від температури та наявності каталізатора. При підвищенні температури вище 300 °С вихід ТХС зменшується, тому температуру процесу синтезу знижують і вводять мідний каталізатор. Наприклад, при температурі 265 °С у присутності мідного каталізатора вихід ТХС досягає 95%.

Оптимальна температура синтезу становить 200 - 225 °С, при цьому вміст трихлорсилану близько до 100% мас. Для зниження температури процесу як сировини використовують сплави кремнію з високим вмістом металів (Fe, Ni, Cu та ін.), що знижують енергію активації процесу гідрохлорування, а отже, і його температуру. Тому технічний кремній, що містить домішка Fe до 1 мас. та домішки інших металів до 3 - 4 % мас., вважається найкращою вихідною сировиною для отримання ТХС.

На швидкість проведення процесу гідрохлорування кремнію найбільший вплив має волога (H<sub>2</sub>O) і кисень (O<sub>2</sub>), що містяться у вихідній сировині. Реагуючи з кремнієм, на поверхні матеріалу утворюється оксидна плівка, що перешкоджає контакту кремнію з хлороводнем. Наприклад, зі збільшенням вмісту води в хлороводороді з 0,3 до 0,4 % мас. вміст ТХС у кінцевому продукті падає з 90 до 65% мас. Тому вихідні речовини, що застосовуються для отримання ТХС, піддають попередньому очищенню від кисню та води. Для цього хлороводень, що синтезується, осушують виморожуванням при мінус 15 °С.

Синтез трихлорсилану проводять у хлораторі киплячого шару, який являє собою вертикальний циліндричний апарат, з розширенням у верхній частині реактора. По висоті хлоратора розташовані електронагрівачі та теплообмінні елементи. У нижній частині встановлені пристрої для подачі в хлоратор пилогазової суміші кремнію з хлороводнем. До верхньої частини хлоратора приєднаний патрубков для відведення парогазової суміші (ПГС).

Поданий в хлоратор хлороводень розбавляють парами трихлорсилану HCl : SiHCl<sub>3</sub> - 1 : 1 для підтримки постійної температури синтезу, оскільки процес утворення трихлорсилану супроводжується виділенням великої кількості тепла. У таких умовах вихід трихлорсилану становить HCl 60 % і кремнію 70 %.

Парогазова суміш, що входить з хлоратора, містить велику кількість пилу, що складається з твердих продуктів гідролізу, кремнію, трихлорсилану, дихлорсилану тощо. Тому парогазову суміш направляють в систему

пиловловлення, що складається з циклонів і рукавних фільтрів, в яких здійснюється, спочатку груба, а потім тонке очищення ПГС.

Знепилену парогазову суміш конденсують при температурах мінус 50 до мінус 70 °С. У ході цієї операції відбувається розподіл продуктів гідрохлорування кремнію. Трихлорсилан і тетрахлорсилан, що мають температури кипіння 31,8 і 57,2 °С відповідно, конденсуються, а водень і хлороводень, що кипить при мінус 84 °С, випаровуються. Процес конденсації проводять в теплообмінниках трубчастого типу, з'єднаних послідовно так, щоб парогазова суміш, що проходить через них, охолоджувалася поступово.

Тетрахлорсилан, виділений у процесі конденсації, використовують для виготовлення силіконів та інших продуктів чи синтетичних кварцових виробів. Також тетрахлорсилан може бути використаний для одержання трихлорсилану. Для цього його гідрують у присутності каталізаторів, наприклад, гідриду титану і металевого титану, при 200 - 550 °С. ПГС, що утворюється, містить моно-, ди- і трихлорсилан, піддають фракційної конденсації, виділяючи з неї трихлорсилан.

Отриманий конденсат містить близько 90 - 95% мас. трихлорсилану, решта – інший продукт процесу хлорування кремнію – тетрахлорсилан.

Подальше очищення конденсату здійснюють методом ректифікації на двох послідовно з'єднаних ректифікаційних колонах. У першій здійснюється відбір легколетючого компонента так званої 1-ї фракції, що не містить тетрахлорсилану, а у другій – очищеного трихлорсилану - так званого ректифікату. Для підвищення ступеня очищення трихлорсилану її проводять на кількох послідовно з'єднаних колонах.

Відомо, що очищення кремнію від бору, фосфору та миш'яку існуючими кристалізаційними методами значно утруднене або передбачає багатостадійний поділ. Тому для очищення трихлорсилану домішки бору та фосфору переводять у нелеткі або комплексні сполуки.

Очищення трихлорсилану від бору здійснюється різними фізико-хімічними методами. Наприклад, пари трихлорсилану пропускають через



нагріту до 120 °С насадку, заповнену алюмінієвою стружкою, що сорбує леткі сполуки бору. Для активації поверхні алюмінію та її освіження насадку нагрівають до 220 - 250 °С, що призводить до сублімації хлориду алюмінію ( $3^+$ ). Додавання до алюмінієвої мідної стружки сприяє очищенню хлорсиланов від домішок миш'яку і сурми.

Також для очищення трихлорсилану від бору в газову суміш вводять різні органічні комплексоутворювачі: триметиламіни, трифенілхлорметан, ацетонітрил, кетон, амінокислоти та інші. Вони утворюють з бором комплексні сполуки типу  $(C_6H_5)_3C \cdot BC_3$  легко відокремлюються методами ректифікації. Відомі способи очищення ТХС від домішки бору методом адсорбції при пропусканні трихлорсилану через колонки, заповнені алюмогелем або іншими гелями, наприклад  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Mg(OH)_2$  тощо.

Хороші результати при очищенні хлорсиланів від домішки бору дає метод часткового гідролізу, що здійснюється пропусканням трихлорсилану через колонки, заповнені оксидами гідратованими або силікатами. Хлорсилани, що пройшли гідроліз, піддають дистиляції при температурах, що трохи перевищують їх точку кипіння.

Для очищення трихлорсилану від домішки фосфору газову суміш насичують хлором. Після цього трихлорсилан вводять розчин хлориду алюмінію ( $3^+$ ), що утворює з пентахлоридом нелетюча комплексна сполука  $PCl_5AlCl_3$  від якого трихлорсилан легко відокремлюється ректифікацією.

Отриманий ректифікат направляють на стадію водневого відновлення, що здійснюється в реакторах-дзвонах. Реактор для водневого відновлення являє собою ковпак з нержавіючої сталі або кварцу, герметично встановлений на плиті, що водоохолоджується, також виготовленої з нержавіючої сталі. Через плиту проходять ізольовані струмопідводи, на яких кріплять основи П-подібної форми. Їх виготовляють із прутків полікристалічного кремнію діаметром 5 - 6 мм. Загальна кількість основ (стрижнів) у реакторі водневого відновлення по-різному. При отриманні стрижнів великого (до 250 мм) діаметра, призначених для виготовлення так

званих мірних завантажень для вирощування монокристалів методом Чохральського, кількість їх рідко перевищує 6. Якщо в реакторі отримують стрижні діаметром 60 - 80 мм для безтигельної зонної плавки, то кількість 12 і більше.

Температура, за якої найбільше ефективно протікає процес водневого відновлення трихлорсилану, лежить в інтервалі 1100 - 1200 °С. За більш високих температур внаслідок різкого збільшення питомої швидкості осадження якість осаду погіршується - він стає пухким, нещільним.

Збільшення швидкості потоку ПГС, що проходить через реактор, також збільшує питому швидкість осадження кремнію. В результаті він кристалізується на поверхні нагрітої кремнієвої основи у вигляді по-різному орієнтованих кристалів. В оптимальному режимі осадження зростання відбувається стовпчастими кристалами, що радіально розходяться від поверхні основи. Таке зростання забезпечує отримання щільного полікристалічного стрижня кремнію, що має гладку поверхню.

Ефективним засобом підвищення виходу кремнію з трихлорсилану є проведення процесу водневого відновлення трихлорсилану в замкнутому циклі, що також дозволяє знизити витрату високочистого водню. Парогазова суміш, що відходить з реактора, направляється в систему регенерації, де з неї виділяють найбільш цінні продукти - водень і трихлорсилан. Після очищення їх повертають у виробництво.

Хлорсилани, що утворюються, очищають шляхом пиловловлення в циклонах, патронних або рукавних фільтрах, ректифікації, а також використовують сорбційні методи очищення.

Крім традиційних реакторів-дзвонів з П-подібними стрижнями, осадження кремнію з газової фази здійснюють в реакторах з псевдозрідженим шаром на кристалах-затравки кремнію при температурі 950 - 1250 °С. Псевдозріджений шар утворюється з частинок елементарного кремнію струменем водню.

Частинки високочистого кремнію, що використовуються в апаратах з псевдозрідженим шаром як затравки і для утворення цього шару, отримують із стрижнів кремнію високої чистоти або більших частинок кремнію шляхом подрібнення та подальшої класифікації порошкоподібного продукту.

Істотний недолік процесу осадження ОНК на частинках кремнію в реакторах із псевдозрідженим шаром – втрати кремнію через осадження його на стінках реактора. Для зняття нальоту ОНК після кожної операції доводиться здійснювати травлення реактора сумішшю кремнію тетраклориду і хлороводню. Крім того, у таких реакторах важко уникнути забруднень частинок кремнію, у тому числі за рахунок контакту зі стінками.

ОНК, що утворюється у вигляді стрижнів, служить вихідною сировиною для МПК, при цьому МПК зі стрижневого ОНК можна отримувати методом безтигельної зонної плавки, так і методом Чохральського [12]. У разі стрижні розламують перед внесенням у тигель. Кремній, отриманий у реакторі з псевдозрідженим шаром, перетворюють на МПК лише методом Чохральського.

### **1.2.2 Процеси одержання кремнію з моносилану**

Значення моносилану в технології кремнієвих напівпровідникових матеріалів в останні роки помітно зростає у зв'язку з використанням його як стартового матеріалу у виробництві ОНК для мікроелектроніки, у виробництві аморфного кремнію для фотоенергетики та для фоточутливих барабанів до апаратів ксерокопіювання, у виробництві тонкошарових структур за епітаксійною технологією. Крім того, моносилан може бути сировиною для виробництва оксиду кремнію та аеросила. Збільшення попиту на моносилан викликало зростання його виробництва, а також розвиток нових процесів синтезу та очищення моносилану.

Силициди металів є найбільш поширеною вихідною сировиною для моносиланів. Зокрема, широке застосування у виробництві напівпровідникового кремнію набув силіциду магнію.



Силицид магнію ( $2^+$ )  $Mg_2Si$  синтезують у горизонтальних електропечах сплавлення технічного кремнію та магнію, що містять основну речовину не менше 98 % мас. при 550 °С.

Процес проводять при мінус 30 °С серед рідкого аміаку  $NH_3$ . В ході синтезу моносилана відбувається очищення його від найбільш важко видаляється з кремнію домішки бору. Він зв'язується в міцну, легко відокремлювану від силану бромамонійну сполуку.

Подальше очищення моносилана здійснюють низькотемпературною ректифікацією, яка проводиться при мінус 130 °С. Отриманий ректифікат містить домішки бору менше  $3 \cdot 10^{-8}$  та фосфору менше  $1 \cdot 10^{-7}$  % мас. Вміст інших домішок лежить нижче за межу чутливості існуючих методів аналізу.

Термічне розкладання моносилану проводять при 1000 °С в реакторах, конструкція яких принципово не відрізняється від конструкції використовуваних при водневому відновленні трихлорсилану.

Водень, що утворюється в ході процесу розкладання силану, має високий ступінь чистоти, що дозволяє використовувати його в напівпровідниковому виробництві.

Витягнуті з реактора стрижні полікристалічного кремнію перед відправкою на вирощування монокристалів піддають додатковій обробки. Матеріал, призначений для вирощування монокристалів методом Чохральського, розколюють на зручні для завантаження в тигель шматки або розрізають на заготовлі мірні. Стрижні для процесу безтигельної зонної плавки калібрують шліфуванням. Для виключення розбризкування кремнію з розплавленої зони проводять попереднє очищення та зняття частини поверхневого шару, збагаченого домішками та газами. Після механічної обробки полікристалічний кремній труять, відмивають, сушать і пакують у відповідну тару.

Чистота полікристалічного кремнію високої якості характеризується величиною питомого електричного опору не менше 5000 Омсм за бором та 250 Ом·см по донорам. Полікристалічний кремній випускають у вигляді

стрижнів діаметром 30 - 80 мм, мірних завантажень діаметром до 300 мм або шматків масою не менше 50 г. На зламі стрижня повинні бути відсутні окислені кільця шарів росту кремнію.

Зонне очищення полікристалічного кремнію проводять методом безтигельної зонної плавки з індуктором, діаметр якого більший за діаметр стрижня, що становить у цьому випадку 30 - 40 мм. Процес проводять у вакуумі, що дозволяє, крім кристалізаційного очищення кремнію від нелетких акцепторів, суттєво очистити його від летких донорів. Таке очищення є в основному результатом випаровування летких домішок. Отриманий після 15 зонних проходів зі швидкістю 3 мм за хв. кремній має р-тип електропровідності та питомий електричний опір по бору до 10000 Ом·см і більше.

### **1.2.3 Одержання полікристалічного кремнію з фторосилікату та фториду натрію**

Виробництво фосфору, фосфорних кислот та фосфорних добрив супроводжується утворенням фторосилікатних кислот, які привертають увагу фахівців як дешеву сировину для виробництва чистого напівпровідникового кремнію.

Найчастіше фторокремнієва кислота потрапляє у відходи тукової промисловості (виробництво мінеральних добрив), обсяги яких є значними.

Білий осад, що утворюється, фторосилікату натрію негігроскопічний, стійкий при кімнатній температурі, добре відфільтровується, а потім відмивається від кислот ( $\text{HF}$  і  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). Вихід фторосилікату натрію не менше 92%. Сушіння осаду проводять при 200 °С.

Стадія отримання солі служить одночасно для очищення її розчинних домішок, що містилися в  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Збільшують очищення осаду домішок металів введенням комплексоутворювачів або гідроксиду амонію перед додаванням основного реагенту -  $\text{NaF}$ . На наступній стадії отриману сіль термічно розкладають або відновлюють натрієм металевим.

Вивчення термічної стійкості гексафторосилікату натрію показало, що при нагріванні солі до 400 °С реакція розкладання не йде. Тому, якщо витримати за такої температури сіль в умовах часткового вакууму, то можна забезпечити додаткове очищення  $\text{SiF}_4$  від летких сполук. Зазвичай термічного розкладання ведуть в інтервалі температур 600 - 700 °С. В осаді залишаються з'єднання з низькою леткістю при 700 °С.

Наступною та центральною стадією процесу отримання кремнію з  $\text{SiF}_4$  є його взаємодія із натрієм. В якості металу-відновника може бути використаний і інший метал, натрій обраний у зв'язку з можливістю направляти  $\text{NaF}$ , що утворюється, на першу операцію отримання солі.

За термодинамічними даними ця реакція повинна була б початися вже при кімнатній температурі, на практиці було виявлено, що з помітною швидкістю процес протікає після нагрівання натрію вище 150 °С. На хід і результати реакції впливають температура, тиск парів натрію і фториду кремнію, наявність локальних перегрівів у зоні взаємодії, пористість і проникність частинок або шарів твердих речовин, що утворюються, для пар реагуючих речовин. Вплив цих параметрів на кінетику реакції складно до кінця не вивчено.

Розглядалася можливість прямого одержання кремнію, що дозволяє уникнути стадії термічного розкладання  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Суміш солі та порошкоподібного натрію поміщалася в тигель реактора, який після заповнення та закупорювання нагрівався до температури вище 500 °С. У верхній частині реактора запропоновано було встановити дві обігрівані мідні дротяні сітки, і заповнити простір між ними мідною тканиною або мідним волокном, що сприяє інтенсифікації реакції відновлення кремнію тетрафториду. Вивантаження продуктів реакції проводять виштовхуванням їх у камеру або вежу за рахунок різкого підвищення тиску в тиглі. Цей спосіб передбачає обов'язкову операцію поділу продуктів реакції -  $\text{Si}$  і  $\text{NaF}$  та очищення  $\text{Si}$ . Виділення кремнію з реакційної суміші запропоновано проводити шляхом вилуговування фториду натрію сірчаною кислотою.

Після зливу кремнію розчин сушать при 80 °С. У сирому продукті вміст кремнію становить 96-97%, а вихід кремнію досягає 87% від теоретичного значення. Тим не менш, сірчанокислотне розчинення фториду натрію, що проводиться для виділення кремнію з реакційної суміші, має недолік, що полягає в тому, що в цих умовах спостерігається окислення кремнію, і, отже, вихід кремнію знижується. Втрати кремнію, зумовлені окисленням, збільшуються в присутності в розчині фторид-іона, за наявності суміші фториду кремнію або лугу. Швидкість окислення кремнію та кількість втрат Si можуть бути виміряні за швидкістю виділення водню, який утворюється при взаємодії кремнію з HF або лугом.

Скоротити втрати кремнію пропонується шляхом зміни складу розчину, що вилуговує. Для цієї мети використовують підкислені розчини галогеніду лужноземельного металу, наприклад  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , що відразу пов'язує фторид-іон. Концентрація розчину – 5 % мас. по солі, а кислотність його має бути в діапазоні 1 - 5 рН. Підкислення розчину можна проводити HCl,  $\text{HNO}_3$ , HI та HBr, раціонально використовувати HCl.

#### 1.2.4 Плазмові технології

У традиційній технології очищення та одержання високочистого кремнію засноване на хлор-силановому виробництві, до недоліків існуючих методів слід віднести багатостадійність та утворення побічних токсичних хлорвмісних продуктів.

Одним із перспективних напрямів у розвитку технології виробництва високочистого кремнію є плазмові технології.

Описується плазмохімічна технологія отримання кремнію, в якій як вихідна сировина використовується технічний кремній з високим вмістом домішок. На першому етапі пропонується використовувати порошок технічного кремнію та кварциту в стехіометричному співвідношенні, який подається в струмінь аргонної плазми, де відбувається їх нагрівання, плавлення, випаровування та хімічна взаємодія.

Монооксид кремнію в інертній атмосфері при охолодженні реактора залишається в газовій фазі при температурі 800 - 900 °С, що значно нижче температур конденсації основних домішок, що містяться у вихідному технічному кремнії і кварциті. Це дозволяє зробити очищення монооксиду на другому етапі описаної технології: при охолодженні монооксид кремнію переходить у тверду фазу, у той час як домішки залишаються в газовій фазі.

Далі очищений монооксид кремнію надходить на відновлення.

До переваг цієї технології можна віднести: безперервність виробництва та можливість отримання очищеного монооксиду кремнію. До недоліків цієї технології відноситься складність стадії подальшого відновлення монооксиду кремнію.

Відомий спосіб плазмохімічного відновлення нітриду кремнію включає введення в реакційну зону плазматрона порошкоподібного нітриду кремнію та здійснення реакції його термічного розкладання з утворенням цільового продукту та технічно чистого газоподібного азоту, який виводять із реакційної зони. Плазмоутворюючий газ - суміш аргону та водню (10 - 20 мас.% водню), порошкоподібний нітрид кремнію подають у потоці аргону.

Існує спосіб отримання кремнію з газоподібного тетрафториду кремнію, заснований на вплив на тетрафторид кремнію безперервним випромінюванням CO<sub>2</sub>-лазера в реакційній камері.

Газоподібний тетрафторид кремнію піддають впливу лазерного випромінювання потужністю 2-10 кВт під тиском 100-200 мм.рт.ст. і одночасно вводять у реакційну камеру водень і аргон при безперервній циркуляції цих газів і відведення газоподібних продуктів реакції, причому кремній беруть в облогу камери, а взаємодія SiF<sub>4</sub> та H<sub>2</sub> здійснюється при молярному співвідношенні 2:1 відповідно.

Метод відновлення тетрафториду кремнію воднем широко використовується США, у ньому виробляють понад 3000 т на рік полікристалічного кремнію високої чистоти.



### 1.2.5 Відновлення кремнійвмісних сполук методами металотермії

Найбільш відомим у цій підгрупі є метод відновлення чотирихлористого кремнію цинком (метод Бекетова).

Установка для отримання кремнію цим методом складається з кварцової труби, що є реактором, з'єднаним, з одного боку, з випарниками цинку і тетрахлорсилану, а з іншого - з конденсатором (збірником) продуктів, що не прореагували. Частина установки з'єднані між собою ущільненнями із чистого азбесту, на шліфах або паянням.

Всі елементи установки та сполучні трубки підігріваються окремо регульованими нагрівачами; температуру нагрівання вибирають у таких межах: для печі реактора 950 - 1000 °С, для випарника цинку 950 - 1000 °С, для випарника тетрахлориду кремнію 30 - 60 °С, для змішувача та транспортуючої тетрахлорид кремнію трубки 650 - 1000 °С, для конденсатора (збірника) 0 - 500 °С діаметром 60 - 100 мм і довжиною 1 - 1,5 м трубки за цикл вдається отримати до кількох кілограмів кремнію.

Кремній утворюється у вигляді голчастих кристалів різних розмірів, спеків дрібних кристалів та плівок. Характер та вид отриманих кристалів залежить від швидкості подачі цинку та тетрахлориду кремнію в реакційний простір. При малій швидкості подачі цинку ростуть переважно голкоподібні кристали кремнію. Зі збільшенням її поряд із укрупненням кристалів проявляються спіки. Отримані різновиди кристалів кремнію суттєво розрізняються по чистоті, причому найбільш якісними є голки, що витягуються із середньої частини кварцової реакційної труби. Тому для подальшої переробки бажано враховувати одержуваний кремній на вигляд кристалів та місця утворення.

Джерелом домішок в кремнії, що одержується, є цинк, тетрахлорид кремнію, матеріал реакційного простору, ущільнення, газносії.

Потім витягнутий кремній відмивають соляною кислотою, сумішшю сірчаної та соляної кислот або горілкою. Ця операція в деяких випадках дозволяє знизити вміст домішок на порядок більше. Недостатнє відмивання

призводить до появи на поверхні розплаву шлаку, твердих нерозчинних суспензій, які ускладнюють вирощування монокристалів.

Одним з перспективних напрямків у технології отримання кремнію є методи відновлення кремнійвмісного з'єднання металами, де у вихідній сировини, що відновлюється, використовується діоксид кремнію.

Як відновники можна використовувати алюміній, цинк, магній, калій та ін.

Процес відновлення, в якому як відновник використовується алюміній, відомий як алюмініотерапія. Широке поширення процес алюмініотермії отримав у промисловості під час виробництва чистих металів, карбідів, композитних матеріалів тощо.

Алюміній є активнішим металом, ніж кремній, і може бути застосований для відновлення діоксиду кремнію.

Проведені дослідження в галузі алюмініотермічного відновлення діоксиду кремнію вказують, що оксид алюмінію, що є одним із продуктів відновлення, здатний вступати в реакцію з вихідним діоксидом кремнію з утворенням проміжних алюмосилікатів (мулітів), з подальшим відновленням кремнію з муліту в надлишку алюмінію.

До недоліків способу слід віднести складність процесу поділу продуктів відновлення: алюмосилікати та оксид алюмінію, які погано піддаються процесам кислотного вилугування, та знижують чистоту одержуваного кремнію алюмінієм; економічна недоцільність внаслідок порівняно високої ціни на алюміній.

Процес кальцієтермічного відновлення аналогічний до алюмініотермічного. Були проведені дослідження щодо відновлення аморфного діоксиду кремнію (отриманого з рисової лущиння) методом кальцієтермії до кремнію високої чистоти.

Процес відновлення аморфного діоксиду кремнію проводився за 720 °С. Основу продуктів реакції склали: кремній і оксид кальцію, також відзначається утворення проміжних силіцидів кальцію і наявність в

продуктах діоксиду кремнію, що не прореагував. Остаточна чистота кремнію склала 99,9 % після кислотного вилугування з концентрованої  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HF}$ .

Процес відновлення діоксиду кремнію здійснюють при температурі вище, ніж температура випаровування хлориду цинку ( $733\text{ }^\circ\text{C}$ ), що утворюється, але нижче температури випаровування цинку ( $906\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Для нейтралізації парів  $\text{ZnCl}_2$  пропонується використовувати розплав скла. Описаний спосіб забезпечує ряд переваг, таких як зниження температури проведення процесу відновлення діоксиду кремнію до  $700 - 900\text{ }^\circ\text{C}$ , порівняно з прямим електродуговим відновленням  $\text{SiO}_2$  вуглецем ( $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ), а також відсутність прямого контакту з вуглецем - основні реакції проходять без його участі, застосування вуглецю пов'язане лише з регенерацією  $\text{Zn}$  із  $\text{ZnSiO}_3$ .

До недоліку способу слід віднести утворення проміжних сполук цинку з кремнієм і оксидом кремнію - силіцидів і силікатів, що знижують вихід та чистоту кінцевого продукту.

Магнієтермічне відновлення. Кремній може бути отриманий відновленням діоксиду кремнію магнієм. Процес відновлення діоксиду кремнію магнієм ініціюється теплом і протікає з великим тепловиділенням.

На ранніх етапах перебігу реакції можливе також утворення побічного продукту  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , який надалі бере участь у відновленні  $\text{SiO}_2$ .

У присутності надлишку  $\text{Mg}$  у складі вихідних речовин велика кількість  $\text{Mg}_2\text{Si}$  може утворюватися між частинками відновленого кремнію і магнієм.

Так само під час даної взаємодії можливе утворення низки побічних сполук, які є небажаними та заважають для протікання процесу у потрібному напрямку. Такими сполуками є мета- та ортосилікати магнію.

Відомий спосіб відновлення елементарного кремнію з діоксиду кремнію парами магнію. Недолік цього способу полягає в тому, що як сировина для відновлення кремнію використовується діоксид кремнію, і

одержуваний в результаті відновлення елементарний кремній містить велику кількість домішок.

Досліджували процес магнієтермії на прикладі перетворення тонкого шару  $\text{SiO}_2$  нанокристалічний пористий Si з використанням пароподібного магнію при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Процес відновлення здійснювався від поверхні в глиб частинки діоксиду кремнію з утворенням суміші оксиду магнію та кремнію. Відносно низька температура відновлення  $650\text{ }^\circ\text{C}$  та формування фази MgO перешкоджає суттєвому спіканню продуктів магнієтермії.

При взаємодії діоксиду кремнію та магнію поряд з елементарним кремнієм виходить силіцид та оксид магнію. При взаємодії цих сполук із соляною кислотою утворюються хлориди магнію та силан, який при взаємодії з киснем утворює оксид кремнію.

Часто описуються продукти реакції взаємодії діоксиду кремнію та магнію у вигляді оксиду магнію та елементарного кремнію.

Отриманий продукт після охолодження обробляється соляною кислотою для звільнення MgO.

Сам кремній та оксид кремнію з водними розчинами соляної кислоти не взаємодіють.

Магній, що не прореагував, утворюватиме хлорид магнію. При утворенні силіциду магнію на стадіях відмивання протікатимуть процеси розкладання  $\text{Mg}_2\text{Si}$  до хлориду магнію і сполук кремнію.

Потім проводять відмивання плавикової кислотою для розчинення  $\text{SiO}_2$ , що не прореагував, та водою для видалення залишкових хлор та фтор іонів. Елементарний кремній із розчином плавикової кислоти (вміст HF менше 40 %) не взаємодіє.

Сушіння рекомендується проводити у відновлювальній або інертній атмосфері, щоб уникнути окислення продукту.

Незважаючи на те, що магнієтермічний процес відновлення діоксиду кремнію характеризується достатньою вивченістю хімії взаємодії магнію з оксидом кремнію, малою кількістю стадій і переділів у реалізації

технологічної послідовності і простотою впровадження у виробництво, метод, що розглядається, не знайшов широкого промислового застосування, зважаючи на те, що до теперішнього часу не вирішено проблему утворення проміжних продуктів магнеєтермії (силікатів та силіциду магнею), а так само не існувало технології з очищення вихідного оксиду кремнію від бору та фосфору. Відповідно використання магнеєтермії (як і і прямий карботермії) дозволяло отримати кремній з такою ж вмістом бору і фосфору, як і у вихідній кварцовій сировині, тобто, первинний металургійний кремній, який далі знову необхідно було б піддавати стандартному ТХС переділу, основним недоліком якого є використання дорогих стадій очищення: ректифікація силанів, зонна плавка полікристалічного кремнію, метод Чохральського тощо.

### **1.3 Висновки**

Останнє десятиліття характеризується значним зростанням частки сонячної енергетики у світовому енергоспоживанні і за темпами розвитку посідає третє місце серед відновлюваних джерел енергії, що сприяє зростанню попиту та продуктивних потужностей на полікристалічний кремній, що є основним матеріалом під час виробництва сонячних модулів.

Зростання галузі альтернативної енергетики прогнозується завдяки наявним технічним можливостям щодо приєднання сонячних електростанцій до енергетичних мереж.

Сонячні батареї в основному виготовляють із кремнію сонячної та електронної якості. Його виробництво є складною хіміко-технологічною послідовністю процесів з рециркуляцією основних реагентів та супутнім виробництвом побічних продуктів, з використанням апаратів зі складними конструктивними та технологічними особливостями, що безпосередньо веде до подорожчання кінцевого продукту. Висока собівартість кремнію для сонячних модулів є головним стримуючим чинником у розвитку сонячної енергетики.



Особливий інтерес представляє розробка та впровадження нових енергозберігаючих та технологічно простих процесів отримання високочистого кремнію. Аналіз літературних даних показує, що отримання кремнію методами прямого відновлення сполуки, що містить кремній, - перспективна технологія, але досі не знайшла широкого застосування в промисловості.

Відомі процеси, що дозволяють отримувати кремній прямим відновленням кремнезему металотермічним або карботермічним методами, тим не менш, високий вміст домішок у вихідних реагентах не дозволяють отримувати кремній заданої чистоти, в даний час за цими технологіями отримують тільки технічний кремній. Для виробництва сонячних батарей безпосередньо із технічного кремнію необхідно проведення додаткових стадій очищення фізико-хімічними методами. Отриманий таким чином матеріал може бути застосований у виробництві сонячних модулів, проте великі виробничі витрати, а також повідомляється про складність у контролюванні вмісту бору та фосфору в матеріалі.

Оскільки проблема отримання високочистого оксиду кремнію 5N була вирішена, то металотермія стала представлятися найперспективнішим процесом виробництва кремнію.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Матеріали та реактиви

Характеристика речовин і реактивів, що використовуються в роботі:

- хлорид амонію кваліфікації;
- плавикова кислота;
- соляна кислота;
- вода дистильована;
- вода деіонізована;
- магній порошкоподібний 9;
- діоксид кремнія.

Як вихідні матеріали для проведення робіт та досліджень магнієтермічного отримання кремнію використані: діоксид кремнію, синтезований за допомогою фтороамонійної технології; та магній металевий порошкоподібний.

Магнієвий порошок використовується в піротехнічних виробках цивільного та військового призначення як палива компоненти піротехнічних складів.

Області застосування магнієвого порошку:

- термітні склади;
- запальні склади;
- освітлювальні склади спеціальних боєприпасів;
- трасуючі склади;
- склади сигнальних вогнів (білого, жовтого, зеленого та червоного кольору);
- димові склади.

Вміст домішок у порошку магнію, що використовується в роботі, становило  $14 \cdot 10^{-4}$  мас. %.

Діоксид кремнію отримано за допомогою фтороамонійної технології, через стадію сублімаційного очищення летючої кремневмісної сполуки. На стадії сублімації-десублімації здійснюється глибоке очищення гексафторосилікату амонію від домішок. Наступні операції: аміачне осадження очищеного продукту, фільтрація та сушіння дозволяють отримати діоксид кремнію з низьким вмістом домішок.

Отриманий діоксид кремнію - білий легкий порошок із середнім розміром частинок 10-15 мкм, у неущільненому стані має пухкий вигляд із блакитним відтінком, у ущільненому стані: білий порошок у вигляді пухких шматочків.

## 2.2 Прилади та методи аналізу

У роботі застосовані сучасні методи аналітичного дослідження: диференціальний термічний аналіз, інфрачервона спектроскопія, електронна мікроскопія, мас-спектрометричний аналіз та рентгенофазовий аналіз із використанням дифракції рентгенівського випромінювання.

Термічні аналізи проводилися на суміщеному аналізаторі марки з програмною обробкою даних. Експерименти проводили в інтервалі температур 20-800 °С, в струмі атмосферного повітря або аргону в корундових і платинових тиглях. Для аналізу взаємодії оксиду магнію з хлоридом амонію використовувалася суміш, що складаються з оксиду металу та дворазового надлишку хлориду амонію від стехіометрично необхідного для утворення хлорометалату амонію.

Теплоємності зразків вимірювали методом диференціальної скануючої калориметрії. Теплота переходу обчислюється як площа під вимірним піком: Тип базової лінії для визначення ентальпії тангенціальна пропорційна площі.

Для розрахунку ефективної енергії активації було обрано один з апроксимаційних методів, оскільки розкладання твердих речовин є топохімічною реакцією, що протікає зі швидкістю, що складно змінюється в

часі. Розрахунок кінетичних параметрів проводили за узагальненим кінетичним рівнянням.

Кінетичні дослідження проводили методом безперервного зважування суміші, що реагує, з автоматичною реєстрацією маси.

Ступінь перетворення визначали за втратою маси, яка обумовлена утворенням газоподібних  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , або збільшення маси при дослідженні процесу окислення силіциду магнію, яка обумовлена процесом утворення  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Mg}$ . Попередньо експериментально визначили швидкість розкладання хлориду амонію за цих умов, відповідні поправки внесені в кінцеві результати. Температура підтримується з точністю 2 °C.

Для визначення складу продуктів взаємодії магнію та діоксиду кремнію, а також продуктів механохімічного синтезу, продуктів окислення силіциду магнію та продуктів хлороамонійного та солянокислого поділу були проведені мас-спектрометричні аналізи.

Визначення кількості елементів, що містяться в продуктах реакції, проводили на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою та спектрометрі. Метод заснований на вимірюванні інтенсивності випромінювання світла, що випромінюється атомами, збудженими індуктивно-пов'язаною аргонною плазмою. Індуктивно пов'язана плазма характеризується високою стабільністю, низьким рівнем шумів та малою величиною фонових сигналів. Хімічні впливи та матричні ефекти, а також заважають впливу з боку матеріалів атомізатора відсутні.

Спектрометр має можливість одночасного багатоелементного аналізу, низькими межами виявлення, прекрасною відтворюваністю.

Для розкладання зразків під час проведення спектральних методів дослідження застосовувалася система мікрохвильового розкладання.

Використання мікрохвильового розкладання дозволяє скоротити час підготовки проби до аналізу за рахунок високих температур та реакційного тиску. Герметичність автоклавів дозволяє виключити випаровування та мінімізувати втрати летючих компонентів аналіту.

Рентгенофазовий аналіз твердих продуктів проводили на приладі з мідним антикатодом.

Для визначення морфологічної будови та розміру частинок продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію провели дослідження зразків на сканувальному електронному мікроскопі високої роздільної здатності

Зображення поверхні об'єкта отримані під час реєстрації вторинних електронів (за високого ступеня розрідження) детектором вторинних електронів.

### **2.3 Висновки**

У роботі застосовані сучасні методи аналітичного дослідження: диференціальний термічний аналіз, інфрачервона спектроскопія, електронна мікроскопія, мас-спектрометричний аналіз та рентгенофазовий аналіз із використанням дифракції рентгенівського випромінювання.



### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ МАГНІЄМ

### 3.1 Дослідження магнієтермічного одержання кремнію заданої чистоти

#### 3.1.1 Дослідження процесу магнієтермічного відновлення у статичних умовах у суміші вихідних реагентів

Для вибору найбільш ефективних технологічних параметрів магнієтермічного відновлення в статичних умовах в суміші вихідних реагентів була проведена серія експериментів з співвідношенням вихідних реагентів.

Отримано результати виходу кремнію при проведенні процесу магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію від співвідношення вихідних реагентів, а також вміст у продуктах реакції магнію силіциду (рис. 3.1).

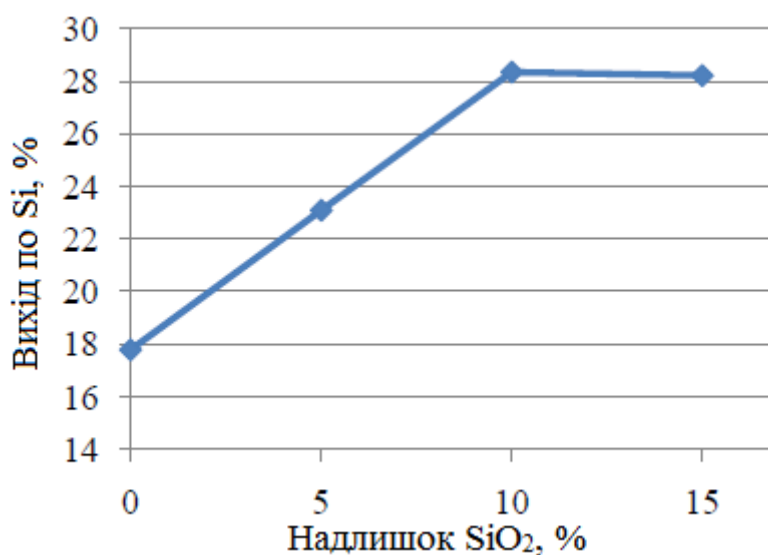


Рисунок 3.1 - Залежність виходу Si від надлишку діоксиду кремнію

Згідно з отриманими даними зі збільшенням надлишку діоксиду кремнію збільшується вихід кремнію, що пов'язано зі зменшенням утворення силіциду магнію (рис. 3.2).

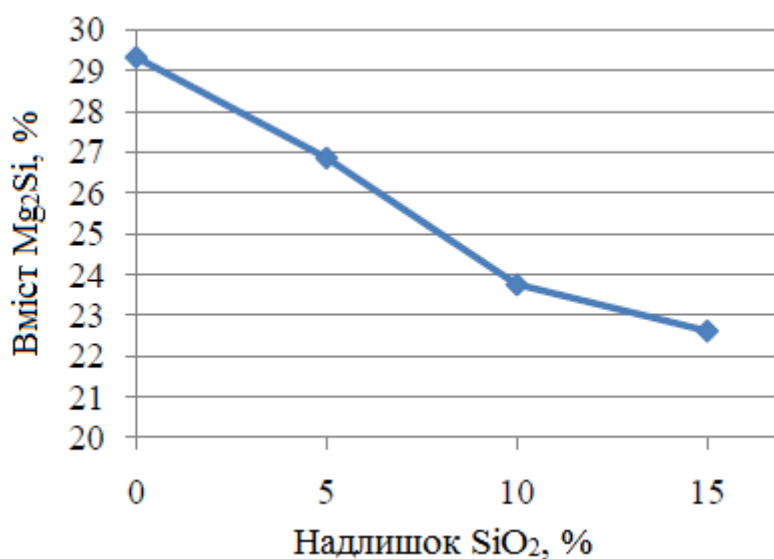


Рисунок 3.2 - Залежність вмісту силіциду магнію в продуктах магнієтермії від надлишку діоксиду кремнію

Найбільший вихід кремнію склав 28,34% при надлишку діоксиду кремнію 10% від стехіометрично необхідного для протікання реакції відновлення, з подальшим зростанням вмісту діоксиду кремнію спостерігається зменшення виходу кремнію.

Продукти взаємодії Mg та SiO<sub>2</sub> досліджено за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА).

Склад продуктів магнієтермічного відновлення представлений кремнієм, оксидом магнію, силіцидом та силікатом магнію.

З проведених досліджень можна дійти невтішного висновку, що отримання кремнію за цією технологією пов'язані зі значними витратами. Низький вихід кремнію, утворення проміжних силікатів і високий вміст силіциду магнію в кінцевому продукті збільшують витрати на очищення кремнію від напівпродуктів, що тягне за собою збільшення витрат на виробництво та собівартості кремнію, що отримується.

### 3.1.2 Дослідження процесу магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію пароподібним магнієм

Для вибору найбільш ефективних технологічних параметрів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію пароподібним магнієм були проведені серії експериментів за описаною раніше методикою. Вихід елементного кремнію визначався в залежності від температури відновлення, від співвідношення реагентів та від товщини насипного шару діоксиду кремнію.

Попередньо була розрахована насипна щільність використовуваного порошку діоксиду кремнію, яка склала  $0,2017 \cdot 10^{-3}$  г/мм.

В якості діапазону, що варіюється, насипного шару діоксиду кремнію було обрано товщина 10 мм і 7,5 мм, що відповідно дорівнює навішуванням діоксиду кремнію масою 1,5 г і 1,125 г.

Згідно з літературними даними температура кипіння металевого магнію становить 1091 °С. У зв'язку з цим, температурні режими відновлення були обрані в діапазоні від 1100 до 1250 °С.

На основі отриманих даних було побудовано графік залежності виходу від температури (рис. 3.3).

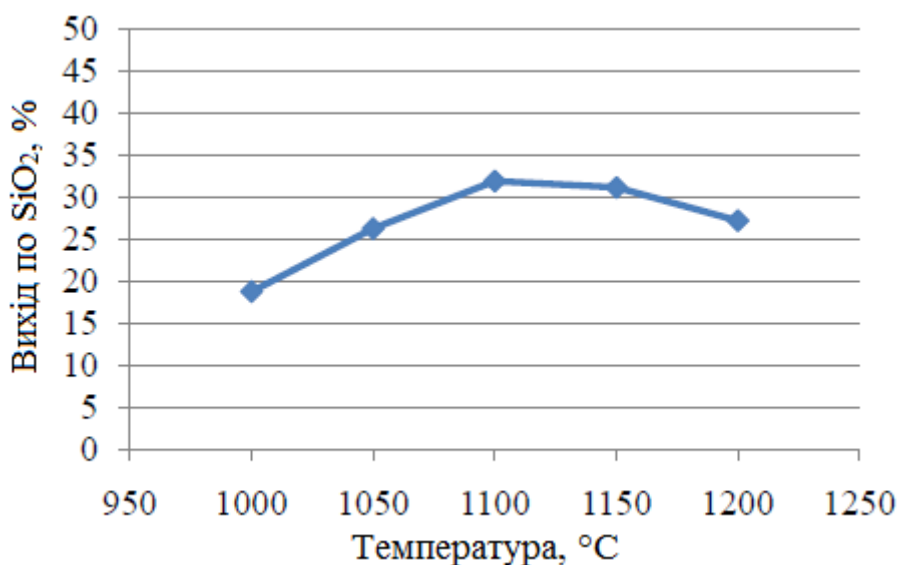


Рисунок 3.3 – Залежність виходу елементного кремнію від температури відновлення

З отриманих даних видно, що найбільший вихід кремнію становить близько 32% при температурі 1100 °С. Надалі спостерігається зменшення виходу, з утворенням силіциду магнію.

Також було досліджено вплив надлишку магнію вихід кремнію.

Серія експериментів проводилася з 10 °С та 20 °С надлишком магнію від стехіометрії в раніше обраному температурному діапазоні (1000 - 1200 °С).

На основі отриманих даних було побудовано графік залежності виходу від температури (рис. 3.4).

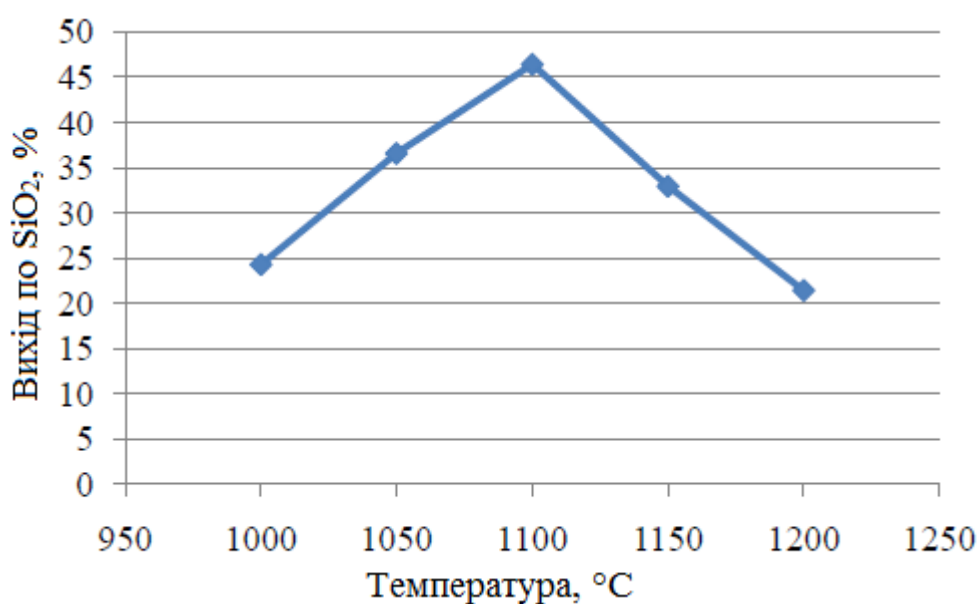


Рисунок 3.4 - Залежність виходу елементного кремнію від температури відновлення в 10 % надлишку магнію

Згідно з отриманими даними видно, що найбільший вихід кремнію склав 46,43 % при температурі 1100 °С, зі зростанням температури спостерігається зменшення виходу кремнію у зв'язку з утворенням силіциду магнію. Внесення до системи 10% надлишку магнію дозволяє значно збільшити вихід кремнію. В експерименті при температурі 1100 С вихід збільшується в 1,46 рази (рис. 3.5).

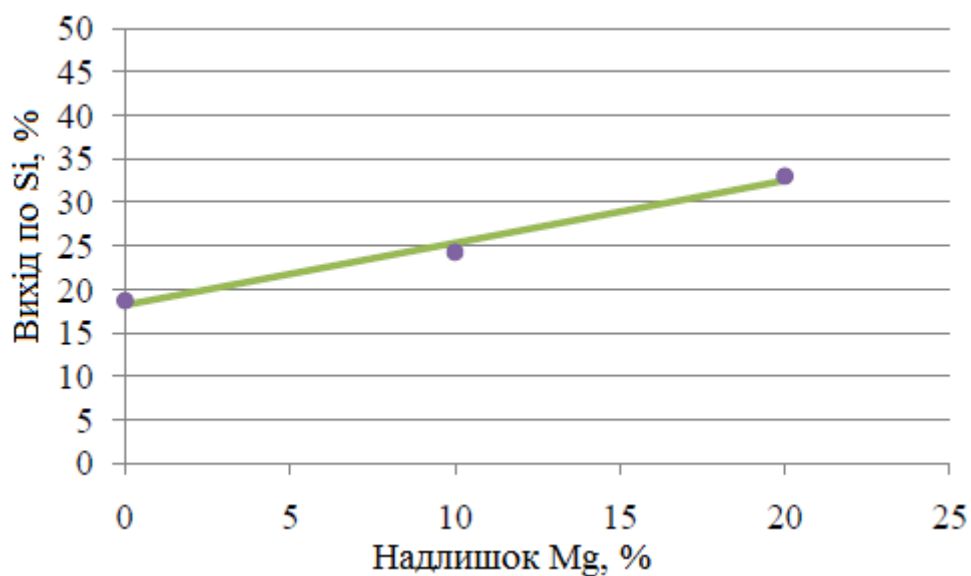


Рисунок 3.5 - Залежність виходу елементного кремнію від надлишку магнію при температурі 1100 °С

На основі отриманих даних побудували діаграму поверхні (рис. 2.6). Діаграму поверхні доцільно використовуватиме для пошуку найкращого поєднання двох наборів даних. На діаграмі показана поверхня, яка з'єднує інтерполювані точки отриманих даних з рівними значеннями.

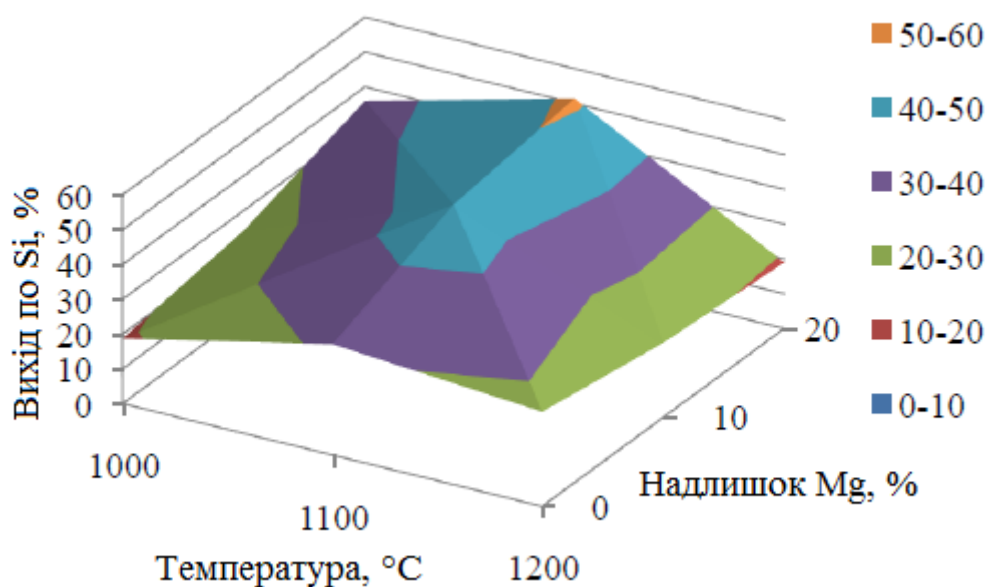


Рисунок 3.6 - Діаграма поверхні залежності виходу елементного кремнію від надлишку магнію та температури

Найбільший вихід елементного кремнію 45 - 55% на контурній діаграмі представлений в області температур 1050 - 1150 °С при надлишку магнію 10 - 20%.

Товщина насипного шару. Серія експериментів проводилася при заданій товщині насипного шару діоксиду кремнію раніше обраному температурного діапазону (1000 - 1200 °С).

Товщина насипного шару контролювалася ваговим та об'ємним методом. Отримано дані виходу елементного кремнію в залежності від надлишку магнію при різних температурах та товщині насипного шару 7,5 мм (рис. 3.7).

Експериментально визначено, що при товщині насипного шару менше 7,5 мм пари магнію вільно проходять через діоксид кремнію, осідаючи на стінках реактора. Таким чином, збільшується витрата металу відновника та знижується ступінь відновлення діоксиду кремнію при використанні стехіометричного співвідношення вихідних реагентів.

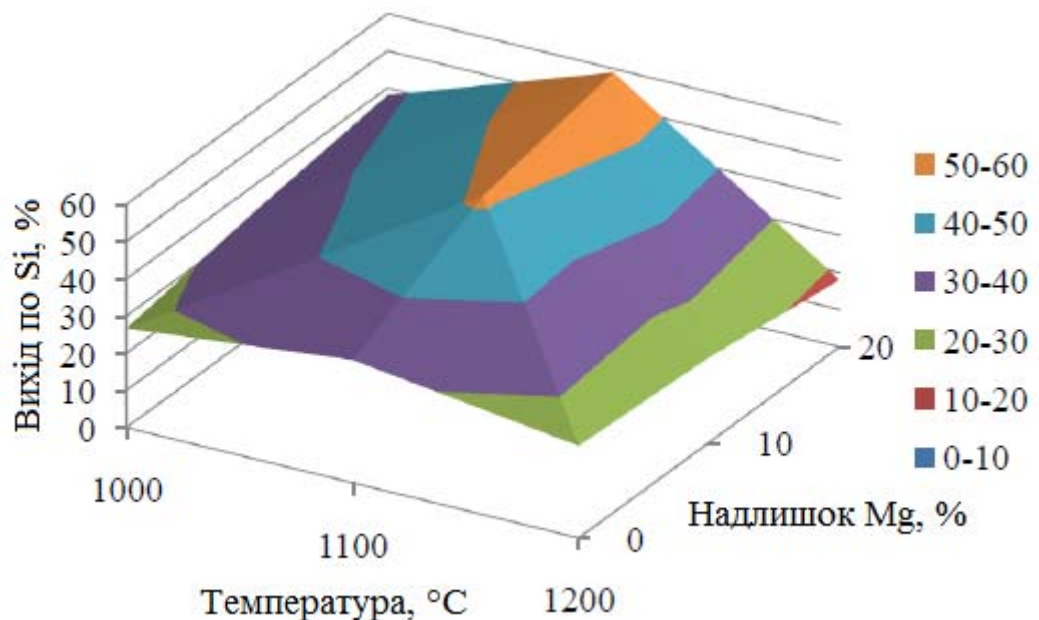


Рисунок 3.7 – Діаграма поверхні залежності виходу елементного кремнію від надлишку магнію та температури при товщині насипного шару 7,5 мм



Найбільший вихід елементного кремнію 50 - 60% на контурній діаграмі представлений в області температур 1050 - 1150 °С при надлишку магнію 10 - 20%.

Отримані результати ступеня виходу кремнію від заданих технологічних параметрів (табл. 3.1), параметри, що варіюються: температурний діапазон 1000 - 1200 °С, надлишок магнію 0 - 20 % і товщина насипного шару діоксиду кремнію 7,5 і 10 мм.

Таблиця 3.1 - Вихід кремнію щодо реакції взаємодії при магнієтермічному відновленні

Товщина шару SiO <sub>2</sub>		Надлишок Mg	Вихід Si від теоретично можливого за різних температур, %		
мм	г		1000 °С	1100 °С	1200 °С
7,5 мм	1,125	0	26,67	33,02	24,76
		10	33,21	51,43	22,86
		20	38,10	59,05	18,02
10 мм	1,5	0	18,69	31,84	27,14
		10	24,29	46,43	21,43
		20	36,12	51,43	19,08

При температурі 1000 °С найбільший вихід кремнію від теоретичного становив 38% при товщині шару SiO<sub>2</sub> 7,5 мм та надлишку Mg 20 %, при температурі 1100 °С найбільший вихід кремнію від теоретичного становив 59 % при товщині шару SiO<sub>2</sub> 7,5 мм та надлишку Mg 20 %, при температурі 1200 °С найбільший вихід кремнію від теоретичного становив 27 % при товщині шару SiO<sub>2</sub> 10 мм та вмісту магнію згідно стехіометрії.

Продукти взаємодії магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію були розглянуті методом рентгенофазового аналізу. Як зразки для аналізу відібрані проби з найбільшим вмістом кремнію в кінцевому продукті, отримані при температурі 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С.

Основу продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію становлять кремній та оксид магнію. Силицид магнію виявлено у складі продукту взаємодії магнію з діоксидом кремнію при 1200 °С. Реакція

відновлення протікає не до кінця, про що свідчить наявність діоксиду кремнію, що не прореагував, в досліджуваних зразках.

Збільшення товщини насипного шару перешкоджає проникненню парів магнію в діоксид кремнію. Після магнієтермічного відновлення витягнутий порошок має шарувату структуру. Верхній шар представлений у вигляді діоксиду кремнію, що не прореагував; середній шар - продукти магнієтермічного відновлення: елементний кремній та оксид магнію; нижній шар - оксид та силіцид магнію. Утворення силіциду магнію свідчить про слабку пропускну здатність шару діоксиду кремнію по відношенню до пар магнію.

На утворення шару силіциду магнію, так само впливає збільшення температури магнієтермічного відновлення. Температура відновлення впливає на термодинаміку реакції, зміщуючи рівновагу переважно у бік утворення силіциду магнію, а також температура визначає швидкість випаровування магнію. Пари магнію у більшій кількості (надлишку) концентруються у нижнього шару діоксиду кремнію, що викликає утворення силіциду магнію. При високій швидкості випаровування пари магнію проходять крізь шар діоксиду кремнію не встигаючи прореагувати. Варто відзначити, що пари магнію, що пройшли через шар діоксиду кремнію, осідали в камері печі. Що означає виведення магнію із реакційної зони.

На вихід кремнію впливали як технологічні параметри, а й конструкційні особливості апарату. Виявлено недоліки, що зменшують вихід кремнію: не герметичність системи та забивання отворів перфорованого тиглю продуктами магнієтермічного відновлення.

Таким чином, у цих умовах досягти 100% виходу кремнію від теоретично можливого не вдалося. З метою усунення недоліків установки, пропонується використовувати реактор вільного простору, конструкційні особливості якого позбавлені згаданих недоліків.

### 3.1.3 Дослідження магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію пароподібним магнієм в умови стисненого падіння

Було вивчено ступінь виходу кремнію залежно від температури (табл. 3.2), при температурі 1100 °С вихід становив 90 % теоретично можливого, при 1200 °С - 77 %.

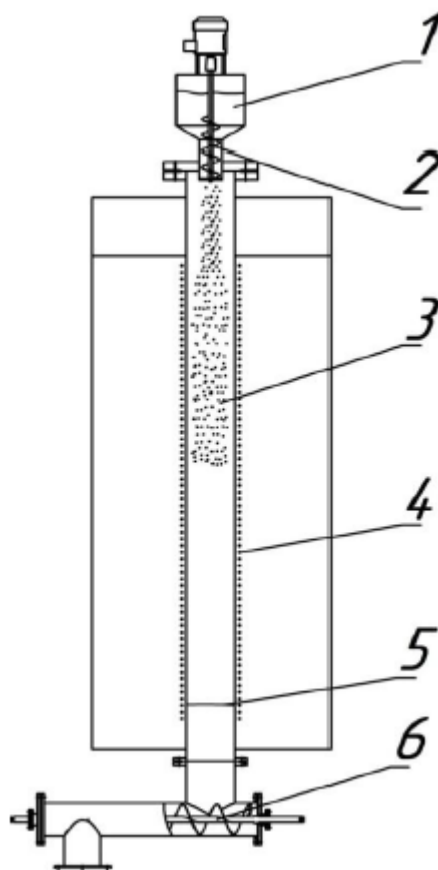
Таблиця 3.2 - Вихід кремнію при магнієтермічному відновленні діоксиду кремнію в реакторі вільного простору

Дослід	Температура, °С	Вихід Si, %	
1	1100	88,25	89,26
2		89,48	
3		90,06	
4	1200	75,96	76,64
5		77,09	
6		76,89	

Середній вихід кремнію виходячи з аналізу продуктів серії дослідів проведених при 1100 °С склав 89,26%. Методом РФА показано, що отриманий порошок - кристалічний кремній. Зменшення виходу кремнію зі збільшенням температури пов'язані з утворенням силіциду магнію у продуктах магнієтермічного відновлення.

ІЧ-спектри зразків порошкоподібного кремнію та кремнію вирощений методом Чохральського характеризуються ідентичними смугами поглинання та мають фононні піки абсорбції. Кремній, вирощений методом Чохральського та отриманого магнієтермічним відновленням, має піки на довжинах хвиль 1150  $\text{cm}^{-1}$  індуковані кисневим поглинанням.

Для оптимізації процесу магнієтермії та визначення оптимальних технологічних параметрів безперервного отримання кремнію був розроблений лабораторний реактор вільного простору безперервної дії (рис. 2.8) з подачею вихідних реагентів через об'єднаний шнековий живильник, на якому отримана дослідна партія кремнію і проведена апробація технології, що розроблялася.



1 - вузол завантаження вихідних реагентів; 2 - шнековий живильник; 3 - зона магієтермічного відновлення; 4 - електрообігрів; 5 - межа шару продуктів; 6 - вузол розвантаження продуктів реакції

Рисунок 3.8 - Схема лабораторної установки магієтермічного відновлення діоксиду кремнію

Суміш порошкоподібного діоксиду кремнію і магнію шнековим живильником подається в попередньо нагрітий реактор. Процес відновлення протікає в об'ємі між твердим  $\text{SiO}_2$  та парами  $\text{Mg}$ .

Вивчено ступінь виходу кремнію залежно від співвідношення реагентів при температурі  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  (табл. 3.3), при стехіометричному співвідношенні вихідних реагентів вихід кремнію становив - 72,1 %, при надлишку магнію 20 % вихід кремнію - 91,06 % від теоретично можливого силіциду магнію 7,6%

Таблиця 3.3 - Вихід кремнію при магнієтермічному відновленні діоксиду кремнію в реакторі вільного простору

Дослід	Температура, °C	Надлишок Mg, %	Вихід Si, %	
1	1100	0	71,89	72,1
2			72,11	
3			72,31	
4		20	91,32	91,06
5			90,54	
6			91,32	

Зроблено висновок, що при використанні надлишку магнію в процесі магнієтермії утворюється трикомпонентна система, що складається з кремнію, оксиду магнію та силіциду магнію, який при солянокислому вилуговуванні розкладається з утворенням магнію хлориду і газоподібного силану.

В результаті проведених досліджень, присвячених вивченню процесу магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію в статичних умовах у суміші вихідних продуктів та в умови роздільної подачі реагентів у реакторі стиснутого падіння, встановлено, що:

- для відновлення діоксиду кремнію необхідно використовувати газоподібний магній оптимальна температура відновлення діоксиду кремнію магнієм – 1100 °C;
- для отримання кремнію методом магнієтермії діоксиду кремнію необхідно використовувати реактор вільного простору;
- для запобігання втраті кремнію пропонується провести розкладання силіциду магнію на етапі попередньої стадії солянокислового вилуговування.

## **3.2 Дослідження термічного розкладання силіциду магнію**

### **3.2.1 Термодинамічні дослідження**

Стандартна енергія Гіббса реакції негативна для всіх реакцій і має високе негативне значення у всьому інтервалі температур 298 - 900 К. Реакції можуть протікати мимовільно, а їх рівновага необоротно зрушена у бік утворення продуктів реакції;

Реакції термічного розкладання силіциду магнію киснем є екзотермічними та протікають із виділенням значної кількості тепла;

Зі зростанням температури зменшується ймовірність процесу розкладання силіциду магнію до кремнію та оксиду магнію зменшується, з одночасним зменшенням ймовірності перебігу побічних реакцій утворення мета- та ортосилікату магнію та діоксиду кремнію. Але значна величина констант рівноваги реакції розкладання зберігаються у всьому дослідженому діапазоні змін даного параметра.

Диференціальна сканувальна калориметрія, термогравіметричний аналіз та диференціальний термічний аналіз проводилися на суміщеному аналізаторі Нагрів здійснювався у корундових тиглях з інтервалом температур 20-1000 °С. У ході роботи проводилася серія з трьох дослідів з калориметричною відтворюваністю  $\pm 2\%$  і гравіметричною  $\pm 0,1$  мкг, реактиви, що використовувалися, відповідали класифікації стандартам.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу в результаті нагрівання навішування, що містить силіцид магнію, при 510 °С починається взаємодія силіциду магнію з киснем повітря з утворенням кремнію і оксиду магнію, реакція протікає з виділенням тепла. При 710 °С починається окислення кремнію, що утворився, до діоксиду кремнію.

### **3.2.2 Вплив температури на процес розкладання силіциду магнію**

Результати кінетичних досліджень з розкладання силіциду магнію в інтервалі температур 520-600 °С та математичної обробки показали, що

ступінь розкладання силіциду магнію змінюється у часі нелінійно. Максимальне зростання ступеня розкладання спостерігається у перші 3 хвилини після початку процесу для всіх досліджених температур. За цей проміжок часу ступінь розкладання в масових частках становив від 30 до 60 %, відповідно, для температур від 520 до 580 °С . Протягом наступних 10 хвилин зростання ступеня розкладання сповільнюється і далі змінюється лінійно до закінчення досліду, повільно зростаючи у середньому на 5%. Збільшення температури процесу розкладання від 520 °С до 600 °С призводить до значного збільшення ступеня розкладання силіциду магнію. При температурі 600 °С за 250 секунд ступінь розкладання досягає 80%.

Енергія активації процесу становила величину 58,25 кДж/моль. Процес протікає в кінетичній ділянці, швидкість сумарного процесу визначається справжньою кінетикою хімічної реакції на поверхні і мало залежить від умов дифузії. Інтенсифікації процесу можна досягти, збільшивши температуру перебігу процесу.

### **3.2.3 Дослідження з розкладання силіциду магнію в атмосфері повітря в статичних та динамічних умовах**

Для визначення ступеня реагування силіциду магнію з киснем були проведені серії експериментів з термічного розкладання в статичних (у печі з електричним обігрівом) та динамічних (в реакторі вільного простору).

Розкладання силіциду магнію у статичних умовах.

Методика експерименту: навішування силіциду магнію масою 2 грами поміщали в керамічний тигель, де рівномірно розподіляли поверхнею до досягнення товщини шару 1 - 2 мм. Потім тигель поміщали в піч з електричним обігрівом, нагріту до заданої умовами експерименту температури. Після закінчення експерименту з печі виймали тигель з продуктами розкладання.

Порошок, що містить продукти окислення силіциду магнію (оксид магнію, кремній, оксид кремнію), розчиняли в соляній кислоті. Отриманий

розчин відфільтровували, твердий залишок розчиняли в плавикової кислоти для видалення оксиду кремнію, що утворився. Осад, що залишився (елементний кремній) промивали бідистильованою водою, відфільтровували, сушили при 200 °С.

Отримані результати ступеня виходу кремнію від заданих технологічних параметрів: температурний діапазон 600 - 720 °С, час проведення експерименту 10 - 30 хвилин (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Вихід кремнію при розкладанні силіциду магнію на повітрі в статичних умовах

Час проведення експерименту.	Вихід Si від теоретично можливого		
	600 °С	660 °С	720 °С
10	60,35	83,12	94,87
20	66,98	92,20	93,21
30	72,61	98,10	91,67

При температурі 600 °С найбільший вихід кремнію від теоретичного становив 72,61% після 30 хвилин нагріву повітря. Протягом наступних 1,5 години процес окислення силіциду магнію не зупиняється і досягає максимального значення виходу кремнію 98 % при даній температурі. При температурі 720 °С максимальний вихід 97,87 % досягається в перші 10 хвилин проведення експерименту протягом наступних 20 хв. відбувається зменшення вмісту елементного кремнію, за рахунок інтенсифікації процесу окислення його до діоксиду кремнію. Найбільший вихід кремнію від теоретичного 98,11% досягається при температурі 660 °С та часу проведення експерименту 30 хвилин.

Розкладання силіциду магнію в динамічних умовах.

Реактор вільного простору є вертикально встановлений циліндр діаметром 40 мм з реакційною зоною нагріву 300 мм. Нагрів реактора до заданої температури здійснюється електричним обігрівом. У верхній частині встановлений шнековий живильник та штуцер для виходу газів із реактора. У



нижній частині реактора встановлений бункер приймач для збору продуктів розкладання та штуцер для подачі кисню всередину реактора.

З метою визначення оптимальних параметрів процесу розкладання силіциду магнію експеримент проводили за температури 660 і 720 °С.

Отримані результати ступеня виходу кремнію від заданих технологічних параметрів: температурний діапазон 660 - 720 °С і кількість повторного пропускання порошку через реактор.

Після одноразового проходу вихідного порошку через реактор вміст кремнію в продукті становило 34,8 % при 660 °С та 44,3 % при 720 °С. При триразовому проході порошку через реактор вміст кремнію в продукті становив 73,91 і 89,6 % відповідно, вміст діоксиду кремнію в продукті, отриманому при 720 °С, вище порівняно з продуктом, отриманим при 660 °С, що пов'язано з інтенсифікацією процесу окислення кремнію до діоксиду кремнію

Продукти взаємодії термічного розкладання були вивчені методом рентгенофазового аналізу. Основу продуктів складають кремній та оксид магнію. Реакція розкладання при температурі 720 °С протікає одночасно з процесом окислення кремнію, про що свідчить високий вміст діоксиду кремнію у досліджуваних зразках: кількість діоксиду кремнію склала 25,5 % при витримці протягом 1 години та 38,7 % при витримці протягом 2 годин.

При магнієтермічному відновленні діоксиду кремнію утворюється трикомпонентна система, що складається з оксиду магнію, силіциду магнію та кремнію. Видалення силіциду магнію здійснюється через стадію термічного розкладання, у процесі розкладання утворюються тверді кремнію та оксид магнію. Кислотним вилугуванням можна розділити кремній та оксид магнію. Хлорид магнію можна використовувати для регенерації металевого магнію.

Для визначення ступеня виходу кремнію на ділянці магнієтермії відновлення діоксиду кремнію, що складається з двох послідовних стадій магнієтермії та розкладання силіциду магнію, була проведена серія

експериментів з отримання кремнію з 20% надлишком магнію від стехіометрично необхідного для відновлення діоксиду кремнію. В результаті отримано трикомпонентну систему, що складається з кремнію, оксиду і силіциду магнію, яка витримувалася в печі в статичних умовах при температурі 660 °С протягом 1 години для розкладання силіциду магнію. Отриманий продукт піддавався кислотному вилуговуванню з подальшим сушінням при 220 °С. Вихід кремнію в отриманому продукті становив 98,63 %.

На основі отриманих даних з вивчення процесу розкладання силіциду магнію на повітрі зроблено такі висновки:

- термічне розкладання силіциду магнію повітря починається при 510 °С з утворенням оксиду магнію і кремнію. Зі зростанням температури і досягненні 710 °С ініціюється процес окислення кремнію;
- енергія активації процесу у температурному інтервалі 520-600 °С становить 58,25 кДж/моль;
- процес розкладання силіциду магнію можна проводити в статичних і динамічних умовах. Оптимальною температурою проведення процесу одержання кремнію із силіциду магнію в статичних та динамічних умовах є 660 °С;
- запропоновано принципову схему отримання кремнію через стадію термічного розкладання силіциду магнію, яка дозволить збільшити вихід готового продукту та уникнути втрат чистого кремнію у вигляді силанів на стадії кислотного вилуговування;
- вихід кремнію 98,63% досягається при впровадженні в технологічну послідовність магнієтермічного способу одержання кремнію стадії розкладання силіциду магнію.

### 3.2.4 Морфологічна будова порошкоподібних продуктів, отриманих за допомогою методу магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію

При аналізі мікрофотографій порошку (рис. 2.9) встановлено, що порошок складається з широкого спектра частинок. Переважна більшість частинок має сферичну форму. Сферичні частинки мають розмір від 0,1 до 2 мкм і утворюють агрегати між собою з розмірами до 20 мкм. У свою чергу агрегати з окремими частинками та між собою утворюють агломерати.

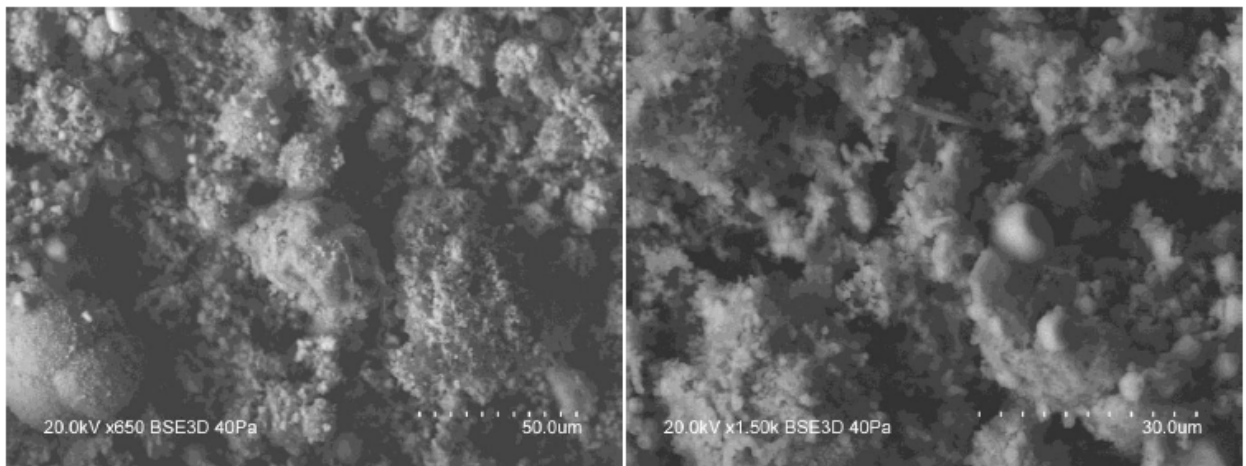


Рисунок 3.9 - Мікрофотографії порошку магнієтермічного продукту відновлення діоксиду кремнію

Методом спектроскопії визначено елементи, що містяться в досліджуваному зразку. Розподіл елементів у зразку можна легко визначити за їх хімічним складом (кремній – синій, магній – помаранчевий).

Для наочної ілюстрації розподілу кремнію та оксиду магнію в досліджуваному зразку було виконано накладання карток розподілу елементів за допомогою графічного редактора та функції «віднімання» (рис. 3.10).

На підставі отриманої карти елементів встановлено, що частинки досліджуваного зразка являють собою, як агломерати, що складаються з продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію, так і розрізнені частинки кремнію і оксиду магнію розміром від 5 мкм і менше.

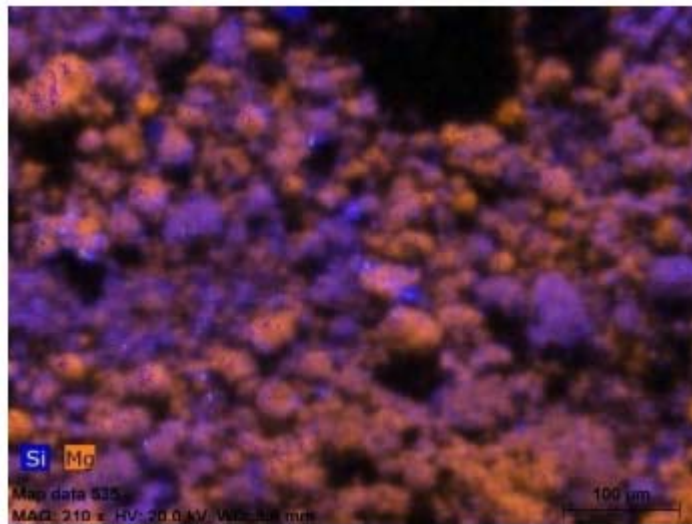


Рисунок 3.10 - Карта розподілу Mg та Si у досліджуваному зразку

Склад агрегатів переважно представлений кремнієм, киснем та магнієм. Поділ отриманої суміші традиційними фізичними методами (гуркотіння, повітряна класифікація тощо) можливе, але ступінь поділу в цьому випадку буде невисокою.

### **3.3 Дослідження процесу одержання кремнію методом механохімічного синтезу**

Технологія складається з трьох стадій:

- механосинтез;
- кислотне та водне вилуговування;
- сушіння та прожарювання кінцевого продукту.

Проведені первинні лабораторні дослідження показали можливість здійснення всіх стадій.

Для вибору найефективніших технологічних параметрів механохімічного відновлення було проведено серії експериментів за описаною методикою. Вихід елементного кремнію визначався в залежності від відношення маси вихідних матеріалів до маси куль, що розмелюють, частоти обертань механореактора і тривалості розмелювання.

### 3.3.1 Частота обертань механореактора

Згідно з паспортними характеристиками, частота обертання валу електродвигуна планетарного млина-активатора регулюється в діапазоні 0 – 50 Гц. У зв'язку з цим дослідження механохімічного відновлення діоксиду кремнію магнієм проводилося у вибраному діапазоні частот обертань механореактора від 12 до 40 Гц.

Результат експериментів показав, що зі збільшенням частоти обертань механореактора збільшується вихід кремнію в досліджуваних зразках, найбільший вихід кремнію - 84,68% від теоретично можливого досягається при частоті обертань 40 Гц (рис. 3.11).

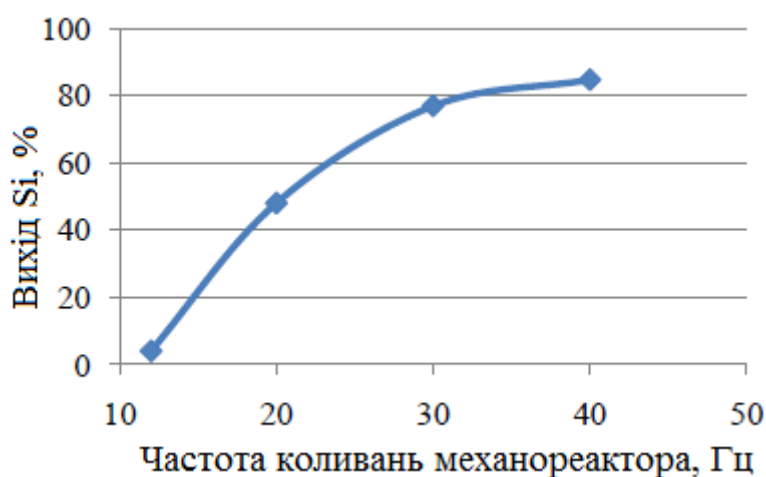


Рисунок 3.11 – Залежність виходу елементного кремнію залежно від частоти обертань механореактора

### 3.3.2 Час механоактивації

Для визначення впливу часу механохімічного синтезу на вихід кремнію було проведено серію експериментів у часових інтервалах механоактивації від 1 до 20 хвилин у діапазоні частот обертань механореактора 30 - 40 Гц (рис. 3.12).

Основна кількість продуктів механохімічного синтезу утворюється в перші 10 хвилин процесу, подальше збільшення часу вихід продукту істотного впливу не надає.

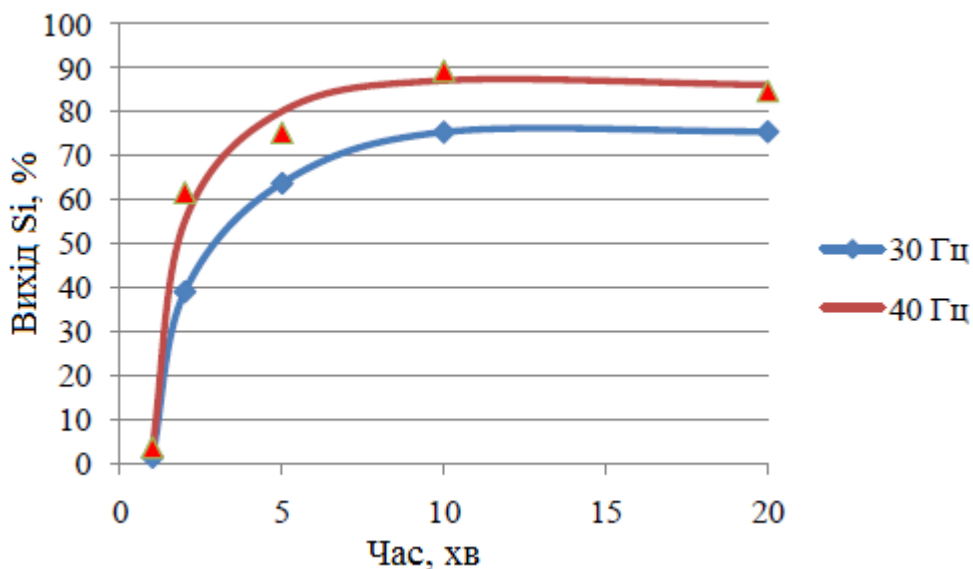


Рисунок 3.12 - Залежність виходу елементного кремнію від часу процесу механоактивації за різної частоти обертань механореактора

Найбільший вихід кремнію склав 89,32 % при частоті обертань механореактора 40 Гц і часу механохімічного синтезу 10 хвилин, збільшення частоти обертань механореактора на 10 Гц, дозволяє збільшити вихід кремнію в 1,2 рази.

### 3.3.3 Тип тіл, що мелють

Планетарний млин активатор укомплектований двома типами куль: сталеві кулі діаметром 6 мм та керамічні кулі діаметром 10 мм. Для визначення впливу виходу та вмісту домішок у кінцевому продукті була проведена серія експериментів, де у якості тіл, що мелють, використовувалися керамічні кулі діаметром 10 мм Експеримент проводили при заданих частоті обертань механореактора (20 - 40 Гц) і часу механохімічного синтезу 1 - 5 хвилин (рис. 3.13).

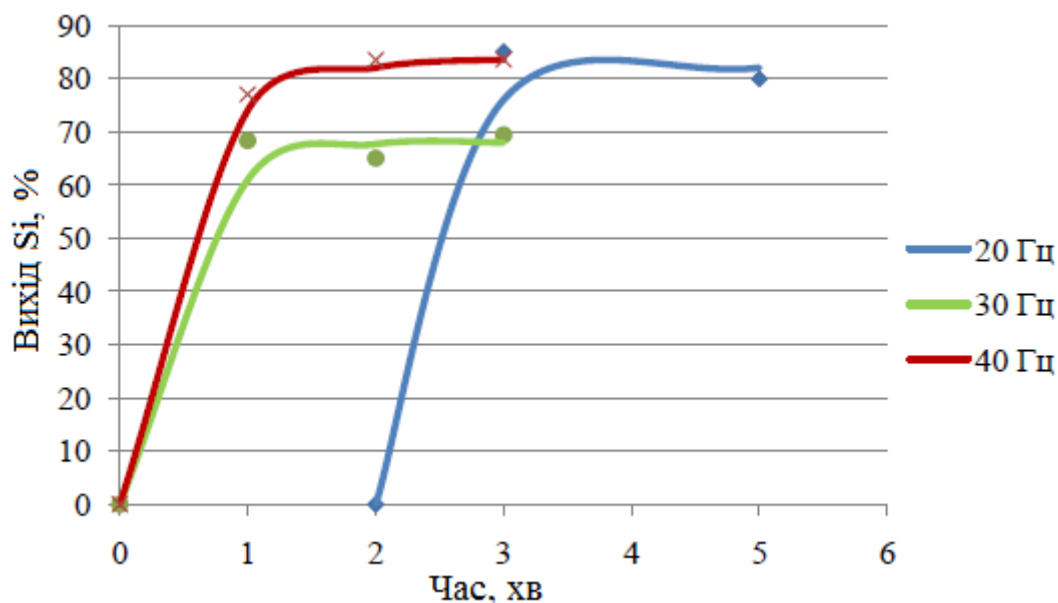


Рисунок 3.13 - Залежність виходу елементного кремнію від часу процесу механоактивації за різної частоти обертань механореактора

За отриманими експериментальними даними встановлено:

- зі збільшенням часу механоактивації збільшується вихід кінцевого продукту;
- найбільший вихід кремнію склав 85,02% при частоті обертань механореактора 20 Гц і часу механоактивації 3 хвилини.

Слід зазначити, що відновлення діоксиду кремнію за цих умов починається лише з другої хвилини. Передбачається, що за рахунок подрібнення кулями суміші в механореакторі протягом 2 хвилин відбувається збільшення поверхні реагування вихідних речовин, а також зростання і накопичення лінійних і точкових дефектів кристалічної решітки вихідних продуктів. Що є необхідною умовою початку протікання механохімічного відновлення.

Найбільший вихід за мінімальний час механоактивації (1 хвилина) становив 83,48% за частоти обертань механореактора 40 Гц.

Збільшення діаметра куль, що мелють, з 6 мм до 10 мм дозволяє скоротити час механохімії з 20 хвилин до 3 хвилин.

Карта розподілу елементів за результатом спектроскопії в досліджуваному зразку на рисунку 3.14. Розподіл елементів у зразку можна легко визначити за їх хімічним сигналом (кремній – синій, магній – помаранчевий).

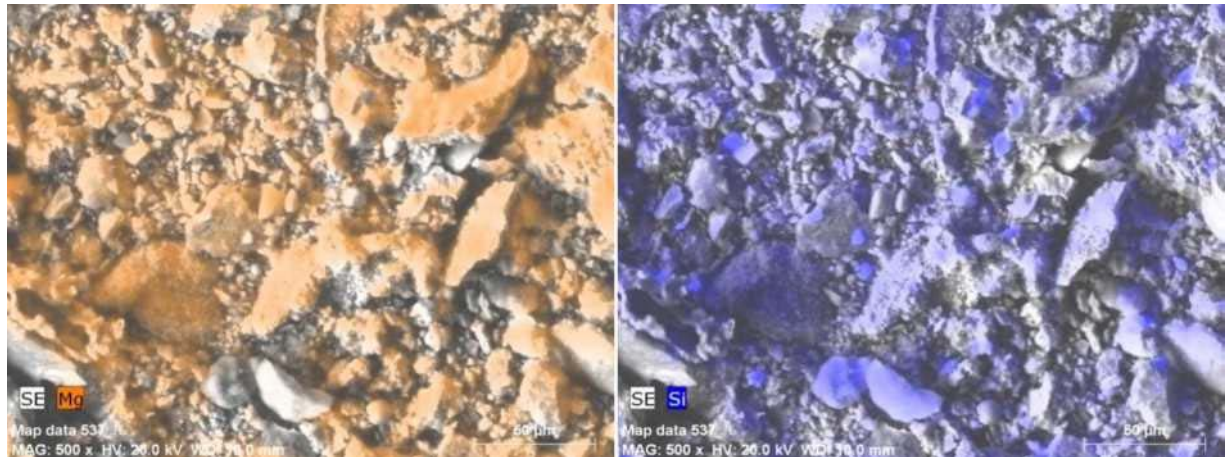


Рисунок 3.14- Розподіл елементів (кремнію, магнію) у досліджуваному зразку

У ході досліджень механохімічного синтезу кремнію було розглянуто основні технологічні параметри (частота обертань механореактора, час механоактивації, тип куль, що мелють), і які впливають на ефективність механохімії.

Енергетичні параметри активації в планетарному млині-активаторі можна варіювати в широких інтервалах шляхом зміни частоти обертання робочої ємності навколо загальної осі. У міру пропорційного збільшення частоти обертань механореактора значення приросту виходу кінцевого продукту поступово зменшується, досягаючи граничного значення виходу 84,68% при частоті 40 Гц. Подальше зростання частоти обертань механореактора обмежене функціональними можливостями планетарного млина-активатора. Передбачається, що із зростанням частоти обертань (збільшення енергонапруженості процесу механосинтезу) можливе збільшення виходу кремнію на 5 – 10 %.



Слід зазначити, що збільшення енергонапруженості процесу механосинтезу веде до: зростання енерговитрат на процес механосинтезу, зменшення робочого ресурсу обладнання за рахунок стирання тіл, що мелють, і футерування корпусу механореактора, збільшення вмісту домішок в кінцевому продукті частинами тіл, що мелють, а також до загального зменшення зносостійкості частин і механізмів приводу млина-активатора, що в результаті призведе до збільшення вартості кінцевого продукту.

Результати проведених досліджень показують, що шляхом механохімічного синтезу в енергонапружених млинах-активаторах можна отримувати кремній, відновленням діоксиду магнієм кремнієм. Під впливом механохімічної активації у вихідних реагентах відбувається накопичення енергії за рахунок утворення дефектів та зміщень атомів зі своїх рівноважних положень, що призводить до зростання ентальпії та ентропії у системі. У випадку суміші діоксиду кремнію і магнію зміни цих величин є значними, що призводить до ініціювання механохімічної реакції.

До параметрів, що впливають на ефективність механохімічного синтезу слід віднести: час синтезу, частоту обертань механореактора, щільність і розмір куль, об'єм який заповнюється кулями, співвідношення маси куль і маси вихідних реагентів. Ці параметри неоднакові всім режимів і змінюються залежно від характеристик млина. Отриманий кремній може бути використаний у виробництві фотоелементів для сонячних батарей при використанні високочистих вихідних реагентів, керамічній футеровці реактора механосинтезу та використанні керамічних тіл, що мелють.

### **3.4 Поділ продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію**

Раніше проведеними дослідження здійснено апробацію способу отримання кремнію методом магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію, продуктами відновлення якого є двокомпонентна система, що складається з оксиду магнію і кремнію.

Поділ продуктів магнієтермії є одним із основних завдань у технології отримання високочистого кремнію. Складність цієї операції полягає в необхідності розробки технології повного відділення оксиду магнію від кремнію, а також зниження або виключення можливості забруднення кінцевого продукту матеріалами обладнання або реагентами, що застосовуються для поділу.

### 3.4.1 Поділ продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію методом солянокислого вилуговування

Було вивчено вплив концентрації  $\text{HCl}$  на розчинення оксиду магнію у продуктах магнієтермічного відновлення, одержаних у реакторі вільного простору (рис. 3.15). Результати показали, що найкращий ступінь розчинення (96,9%) досягався при 2М концентрації розчину  $\text{HCl}$ , з подальшим зменшенням ступеня розчинення 94,3% та 91,5% для 1М та 4М розчину соляної кислоти.

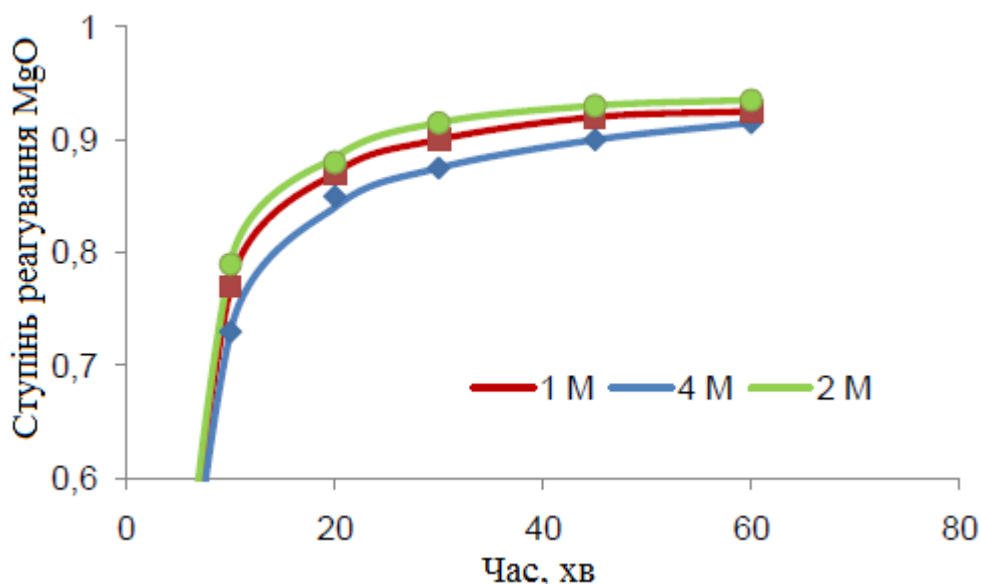


Рисунок 3.15 - Залежність ступеня реагування оксиду магнію від часу процесу обробки  $\text{MgO}$  розчином соляної кислоти заданою концентрацією (1...4М) при 60 °C

Зниження ступеня розкриття оксиду магнію в розчині з 4М HCl викликано через два ефекти: недостатня доступність води для розчинення сполук магнію, що утворюються; завдяки високій швидкості реагування на поверхні частинки створюється насичений магнієм інгібуючий шар, що ускладнює підведення розкривного агента і уповільнює подальше розчинення частинки.

Розчинення оксиду магнію чутливе до температури проведення процесу вилуговування (рис. 3.16). Тому було проведено дослідження впливу температури на процес розтину оксиду магнію. Дослідження впливу температури на ступінь розтину оксиду магнію, що міститься в продуктах магнієтермічного відновлення, проводилося 2М розчином HCl.

Отримані результати підтвердили, що температура є ефективним параметром що впливає на ступінь вилуговування оксиду магнію. Так, при підвищенні температури від 30 до 60 °C розчинність оксиду магнію підвищується з 83 % до 94 %

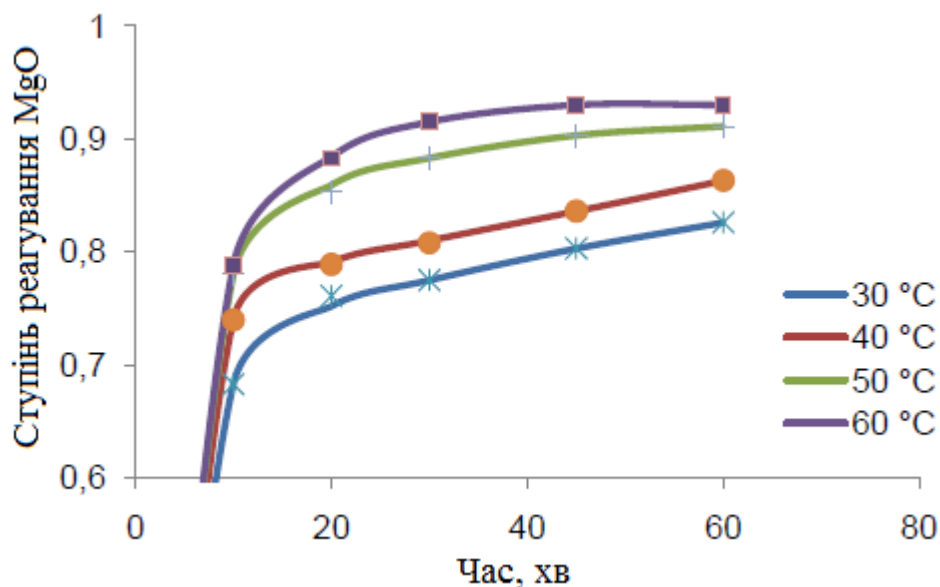


Рисунок 3.16 - Вплив температури вилуговування на розчинення оксиду магнію, що містяться у продуктах магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію (2М HCl)

Методом рентгенофазового аналізу навішування продукту магнезієтермічного відновлення (підданого вилуговування 2М НСІ при 60 °С протягом 1 години) було встановлено, що піків характерних для MgO не спостерігається, що свідчить про його повне розчинення.

### **3.4.2 Хлороамонійна технологія поділу продуктів магнезієтермії**

Хлорид амонію широко відомий і використовується в хімічній промисловості, кольоровій металургії, машинобудуванні та електротехніці. Зокрема, хлорид амонію застосовується в технології отримання високочистого діоксиду кремнію, як хлоруючий агент при виробництві моносіану силіциду магнею.

Хлорид амонію також застосовують у технології виробництва металевого магнею при зневодненні одноводного хлориду магнею, щоб уникнути гідролізу  $MgCl_2$ .

Продуктами магнезієтермічного відновлення є двокомпонентна система, що складається з оксиду магнею та кремнію. Для поділу даної системи можливе використання  $NH_4Cl$ . В основі поділу лежить реакція взаємодії хлориду амонію з оксидом магнею з утворенням продуктів, що легко видаляються водним вилуговуванням. Кремній з хлоридом амонію не взаємодіє.

Експериментальне дослідження впливу температури на швидкість взаємодії оксиду магнею та хлориду амонію, з метою визначення константи швидкості та енергії активації, проводили в інтервалі температур температур 290-360 °С

Взаємодія реагентів у вихідній суміші характеризується рівномірною зміною маси від часу, зі збільшенням температури збільшується швидкість реагування.

Енергія активації процесу становила 23,4 кДж/моль. Процес лімітується дифузією і швидкістю хімічної реакції, що передбачає вплив як

температури, а й інтенсивності перемішування реакційної маси на протікання процесу.

Результати проведених досліджень щодо взаємодії оксиду магнію з хлоридом амонію дозволяють розробити принципову схему отримання кремнію методом магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію через стадію хлороамонійного поділу продуктів магнієтермії з наступним водним вилуговуванням (рис. 3.17).



Рисунок 3.17 - Принципова схема отримання кремнію та відокремлення його від оксиду магнію при магнієтермічному відновленні діоксиду кремнію

При магнієтермічному відновленні діоксиду кремнію утворюється суміш кремнію та оксиду магнію. Поділ суміші здійснюється через стадії гідрохлорування та водного вилуговування. У процесі гідрохлорування утворюються твердий хлорид магнію, а також газоподібні аміак та вода. Виділений водним вилуговуванням магнію хлорид можна використовувати для регенерації металевого магнію.

На підставі проведених досліджень процесу поділу продуктів магнієтермічного відновлення діоксиду кремнію за допомогою хлороамонійного методу визначено, що:

- взаємодія хлориду амонію з оксидом магнію протікає через стадію утворення хлоромангнату амонію, який розкладається під дією температури, кінцевим продуктом реакції є магнію хлорид;
- енергія активації процесу у температурному інтервалі 290-360 °С становить 23,4 кДж/моль.

### 3.5 Висновки

Проведено дослідження процесу отримання кремнію магнієтермічним відновленням діоксиду кремнію. Отримано залежність ступеня виходу кремнію від заданих технологічних параметрів. Визначено оптимальні умови проведення процесу: температура 1100 °С, надлишок магнію 10 % від стехіометрично необхідного проведення процесу в реакторі вільного простору. Показана можливість отримання кремнію високої чистоти при використанні в якості вихідних реагентів високочистого діоксиду кремнію і магнію.

Проведено дослідження термодеструкції силіциду магнію в атмосфері кисню. Розкладання силіциду магнію на повітрі починається при 510 °С утворенням оксиду магнію і кремнію. Визначено енергію активації процесу 58,25 кДж/моль у температурному інтервалі 520-620 °С, отримано залежність ступеня розкладання від часу та температури.

Проведено дослідження процесу поділу продуктів магнієтермічного відновлення, запропоновано схеми хлороамонійного та кислотного вилуговування. Процес солянокислого поділу продуктів магнієтермічного поділу пов'язаний з меншими енергетичними витратами, часом проведення та організацією процесу, порівняно з хлороамонійним поділом, проте кількість рідкої фази, що бере участь у процесі вище, що тягне збільшення витрат на регенерування розкриваючого агента.

## РОЗДІЛ 4

### ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

#### **4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії**

Представлена в данній роботі система дослідження заснована на використанні засобів обчислюваної техніки, тому вся необхідна апаратура знаходиться на автоматизованих робочих місцях. В процесі роботи з системою на працівників можуть впливати наступні шкідливі виробничі фактори:

- шум на робочому місці;
- електромагнітне випромінювання;
- відсутність або нестача природного світла;
- недостатня освітленість робочої зони;
- наявність напруги в електричному ланцюзі, замикання якої може пройти через тіло людини;
- психофізіологічні фактори – розумове перенапруження, напруження зору і уваги, емоційні та довготривалі статичні навантаження.

Штучне освітлення в приміщеннях здійснюється системою загального рівномірного освітлення. До загального освітлення додатково можуть бути встановлені світильники місцевого освітлення. Для виключення засвічування екранів моніторів прямими світловими потоками світильники загального освітлення встановлюють з боку від робочого місця, паралельно лінії зору оператора і стінці з вікнами. В якості джерел світла при штучному освітленні повинні використовуватись переважно люмінесцентні лампи, наприклад лампи ЛБ-80. В світильниках місцевого освітлення допускається використання ламп накаливання.

При виконанні основної роботи на комп'ютері рівень шуму на робочому місці не повинен перевищувати 50 дБА. Знизити рівень шуму в приміщеннях можна за рахунок використання звукопоглинаючих матеріалів з

максимальним коефіцієнтом звукопоглинання в області частот 63-8000Гц для обшивки приміщень.

При експлуатації будь-якого із елементів комп'ютера можливе виникнення статичного електроструму. Методами захисту від нього є нейтралізація заряду статичного електроструму, зволоження повітря і використання антистатичного покриття в якості покриття технологічних полів.

АРМ по вибухонебезпечній і пожежній небезпеці відповідають категорії Б і мають ступінь вогнестійкості II. Для тушіння пожег в приміщеннях АРМ використовуються вуглекислотні вогнегасники ОУ-2 та ОУ-5, перевагами яких є діелектричні властивості вуглекислоти і збереженість електронного обладнання.

Аналіз шкідливих і небезпечних факторів та карта умов праці для робочого місця працівника лабораторії представлена в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Оцінка факторів виробничого та трудового процесу працівника лабораторії

№ п/п	Найменування чинників	Джерела їх виникнення	Характер дії
1	Наявність шуму, вібрацій	Принтер	Негативно позначається на органах слуху. Підвищує стомлюваність
2	Недостатня освітленість	Стан систем природного і штучного освітлення	Шкодить органам зору
3	Несприятливий мікроклімат	Стан систем опалювання і вентиляції	Страждають дихальні шляхи, шкірні покриви
4	Електромагнітне випромінювання, у тому числі рентгенівське випромінювання	Монітор ЕОМ, системний блок, електропроводка живлячої мережі ЕОМ	Шкодить всьому організму. Вірогідність онкозахворювань
5	Фізична втома	Перенапруження зорового аналізатора, статичність і незручність пози	Розвиток кістково-м'язових захворювань
6	Пожежонебезпечність приміщення	Наявність горючих матеріалів і джерел спалаху	Гіпотетична небезпека опіків
7	Статична електрика	Діелектрична поверхня екрану дисплея, ЕПТ	Можливий електричний удар



Продовж. табл. 4.1

8	Іонізація повітря	Рентгенівське випромінювання і статична електрика	Порушення кисневого балансу
9	Висока електрична напруга, 380/220В	Струмopовідні частини ПК, що живить мережу ЕОМ, роз'єми	Небезпека ураження електричним струмом
10	Нервово -психічні перенавантаження	Складність роботи, що виконується	Підвищена стомлюваність
11	Статичне навантаження	Постійна робоча поза	Захворювання опорно-рухового апарату
12	Перенапруження зорового аналізатора	Особливості технологічного процесу	Розвиток захворювань очей
13	Емоційні навантаження	Особливості технологічного процесу	Стрес

Роботи операторського типу виконуються сидячи і відносяться до категорії 1а - легка фізична робота.

#### 4.2 Заходи з поліпшення умов праці

Мікроклімат – це метеорологічні умови навколишнього середовища, які визначаються діючими на людину сполученнями:

- температурою навколишнього середовища;
- показником відносної вологості;
- швидкістю руху повітря;
- інтенсивністю теплового випромінювання.

Тривала дія на людину несприятливих метеорологічних умов погіршує самопочуття, знижує продуктивність праці і часто призводить до різних захворювань. Метеорологічні умови вибираються відповідно до вимог ГОСТ 12.1.005 – 88, виходячи з категорії тяжкості робіт, періоду року.

Оптимальні норми температури, відносній вологості, швидкості руху повітря в приміщенні і категорія робіт в холодний і теплий період року наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Допустимі і оптимальні значення параметрів метеорологічних умов

Категорія робіт за тяжкістю	Період року	Температура, °С	Відносна вологість %	Швидкість руху повітря в приміщенні м/с
Допустимі значення параметрів				
1a	Холодний	19-25	75	не більше 0,1
1a	Теплий	21-27	55	0,1-0,2
Оптимальні значення параметрів				
1a	Холодний	22-24	40-60	0,1
1a	Теплий	23-25	40-60	0,1

В період роботи за дисплеєм здійснює інтенсивний вплив електромагнітне випромінювання, яке може стати причиною професійних захворювань. Комп'ютери потрапляють за визначенням в 5 - й діапазон (низькі частоти).

Основним джерелом електромагнітного випромінювання, у тому числі рентгенівського, в приміщенні є електронно-променевої трубки (ЕПТ) моніторів. Згідно ДНАОП 0.00-1.31-99 потужність експозиційної дози рентгенівського випромінювання трубки в будь - якій точці перед екраном на відстані 5 см від його поверхні не повинна перевищувати 100 мкР/год.

Заходами захисту від випромінювання є :

- використання моніторів з вбудованими захисними екранами;
- регламентовані перерви при роботі з комп'ютером на 15 хвилин, через

кожних 2 години безперервної роботи.

Засоби захисту від статичної електрики:

- вживання захисних екранів із заземленням;
- вживання спеціальних екранів (вбудованих) з провідним антистатичним покриттям (струмопровідні);
- підтримка відносної вологості в приміщенні на рівні (55 – 65)%;
- своєчасне провітрювання;
- використання антистатичних покриттів на підлогах (лінолеум),

натуральний натільний одяг.

До заходів захисту від іонізуючого рентгенівського випромінювання відносяться:

- використання внутрішнього металевого корпусу монітора;
- обмеження часу безперервного знаходження перед монітором – не більше 4 годин;
- не розміщувати ВДТ концентровано в робочій зоні.

При роботі монітора утворюються змінні електромагнітні поля.

До заходів захисту від електромагнітних випромінювань відносяться:

- захист відстанню (відстань від передньої частини монітора має бути 1,5 м, від задньої частини 2 м);
- захист часом (не більше 4годин);
- може вбудовуватися захисний екран, на який замикається металевий корпус, що забезпечує низьку радіацію, тобто зниження характеристик електромагнітних полів до фонових значень вже на відстані 5-7 см від екрану;
- у моніторі встановлюються спеціальні елементи (компенсаційні котушки або екрануючі кільця із спеціального сплаву з високою магнітною проникністю, які розташовують довкола системи, що відхиляє, або елементів рядкової розгортки);
- необхідно також дотримувати правила організації робочого місця.

Відповідно до ГОСТ 12.1.003-83 і ДНАОП 0.03-3.14-85 в приміщеннях обчислювальних центрів рівні звуку та еквівалентні рівні звуку не повинні перевищувати 50 дБА. Захистом від шуму в приміщенні можуть служити кришки на принтері, зменшити шум можна також відстанню, за допомогою установки перебірки, ізоляцією принтерів в інші приміщення.

Правильно спроектоване і виконане виробниче освітлення покращує умови зорової роботи, знижує стомлюваність, сприяє підвищенню продуктивності праці, благотворно впливає на виробниче середовище, надаючи позитивну психологічну дію на працюючого, підвищує безпеку

праці та знижує травматизм. Недостатність освітлення призводить до напруги зору, ослабляє увагу, призводить до настання передчасної стомленості. Надмірно яскраве освітлення викликає засліплення, роздратування і різь в очах, неправильний напрям світла на робочому місці може створювати різкі тіні, відблиски, дезорієнтувати працюючого. Всі ці причини можуть призвести до нещасного випадку на виробництві або профзахворювань.

При виконанні робіт категорії високої зорової точності (найменший розмір об'єкту розрізнення 0,3 – 0,5 мм) величина коефіцієнта природного освітлення повинна бути не нижчою 1,5 %, а при зоровій роботі категорії середньої точності (найменший розмір об'єкту розрізнення 0,5 – 1 мм) величина коефіцієнта природного освітлення повинна бути не нижчою 1 %. У якості джерела штучного освітлення звичайно використовуються люмінесцентні лампи, які попарно об'єднуються в світильники, та які повинні розташовуватися рівномірно над робочими поверхнями.

Вимоги до освітленості в приміщеннях, де встановлені персональні комп'ютери, наступні: при виконанні зорових робіт категорії високої точності загальна освітленість повинна складати 300 лк, а комбінована освітленість повинна складати 750 лк. При виконанні зорових робіт категорії середньої точності загальна освітленість повинна складати 200 лк, а комбінована освітленість повинна складати 300 лк.

### **4.3 Розрахунок освітлення робочого приміщення лабораторії**

Одним з найважливіших параметрів виробничої обстановки є освітлення. Рациональне освітлення забезпечує достатні умови для здійснення працюючими своїх функціональних обов'язків. Висока якість освітлення досягається постійністю освітленості в часі, раціональністю напрямку світлового потоку без наявності різких тіней.

Вимоги до штучного освітлення:

1. Достатня освітленість робочих поверхонь.
2. Обмеження прямої і відбитої блискоті.
3. Раціональний напрям світла і міра його дифузії.
4. Постійність освітленості в часі.
5. Надійність, безперебійність і тривалість роботи освітлювальної установки в цих умовах середовища.
6. Пожежна і електрична безпека освітлювальних пристроїв.
7. Зручність управління освітлювальною установкою.
8. Економічність споруди і експлуатації установки.

У зв'язку з тим, що стіни і стеля приміщення лабораторії мають великий коефіцієнт віддзеркалення, приймаємо метод розрахунку по коефіцієнту використання світлового потоку.

Цей метод використовується для розрахунку загального рівномірного освітлення горизонтальних поверхонь виробничих приміщень за відсутності затемнень.

Розрахунок освітлення методом коефіцієнта використання виконується по формулі:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot k \cdot z}{N \cdot \eta} \quad (4.1)$$

де  $\Phi$  - необхідний світловий потік ламп в кожному світильнику, лм;

$E$  - нормативна мінімальна освітленість, лк;

$k$  - коефіцієнт запасу;

$S$  - освітлювана площа, кв. м;

$z$  - коефіцієнт мінімальної освітленості, величина якого знаходиться в межах від 1,1 до 1,5 (при оптимальних стосунках відстані між світильниками до розрахункової висоти для ламп розжарювання і ДРЛ  $z = 1,15$  і для люмінесцентних ламп  $z = 1,1$ ;

$N$  - число світильників в приміщенні;

$\eta$  - коефіцієнт використання світлового потоку.

Приймаємо:

$$E=300 \text{ лк}; k=1,5; z=1,1.$$

Для освітлення приміщення застосовуємо газорозрядні лампи.

Освітлювана площа приміщення визначається по формулі:

$$S=A \cdot B \quad (4.2)$$

де  $S$  - освітлювана площа,  $\text{м}^2$ ;

$A$  - довжина приміщення,  $\text{м}$ ;

$B$  - ширина приміщення,  $\text{м}$ .

$$S=6 \cdot 4,5=27 \text{ м}^2$$

Розміщення світильників в приміщенні при системі загального освітлення залежить від розрахованої висоти їх підвісу  $h$ , яка зазвичай задається розмірами приміщень. Співвідношення відстані між світильниками до розрахункової висоти підвісу :

$$\lambda = \frac{L}{h} \quad (4.3)$$

приймається залежно від типової кривої сили світла світильника. Для люмінесцентних ламп при косинусоїдальній типовій кривій вибираємо  $\lambda = 1,4$ .

Знаходимо розрахункову висоту підвісу по наступній формулі:

$$h = H - h_1 - h_2 \quad (4.4)$$

де  $H$  - висота приміщення, м;

$h_1$  - висота звисання світильника (від перекриття), м;

$h_2$  - висота робочої поверхні над підлогою, м.

Приймаємо:

$$H=3,8 \text{ м}; \quad h_1=0,8 \text{ м}; \quad h_2=0,9 \text{ м}$$

$$h=3,8 - 0,8 - 0,9=2,1 \text{ м}$$

Відстань між світильниками визначаємо по формулі:

$$L=1,4 \cdot 2,1=2,94 \text{ м}$$

Визначаємо кількість світильників для установки в приміщенні:

$$N = \frac{S}{L^2} \quad (4.5)$$

$$N = \frac{27}{2,94^2} = 3,12 \approx 3 \text{ шт}$$

Для визначення коефіцієнта використання ( знаходимо індекс приміщення  $i$ :

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A + B)} \quad (4.6)$$

де  $A$  - ширина приміщення, м;

$B$  - довжина приміщення, м;

$h$  - розрахункова висота підвісу, м.

$$i = \frac{6 \cdot 4,5}{2,1 \cdot (6 + 4,5)} = 1,2245$$

Отримане значення  $i$  округлюємо до найближчого табличного значення  $i$  приймаємо  $i=1,5$ .

Оцінюємо коефіцієнти віддзеркалення поверхонь приміщення: стелі - 70 %, стін - 50 %, робочій поверхні - 30 %.

По отриманих значеннях визначаємо величину коефіцієнта використання світлового потоку для вибраного світильника. Вибираємо світильник типу ПВЛМ - Д, для якого  $\eta = 73\%$ .

Визначуваний необхідний світловий потік ламп в кожному світильнику:

$$\Phi = \frac{300 \cdot 27 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{3 \cdot 0,73} = 6102,74 \text{ лм}$$

Найбільш раціональним є світильник типу ШОД. Кількість ламп у світильнику дві, потужність кожній 40 Вт, світловий потік однієї лампи 3440 лм.

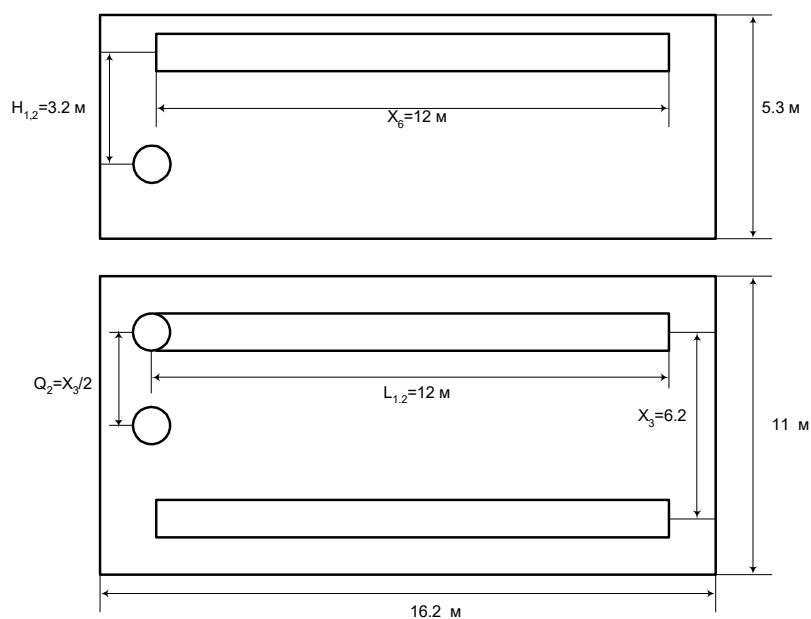


Рисунок 4.1 - Схема розташування світильників в лабораторії



Після отримання розрахункових даних встановлюємо найбільшу кількість світильників для створення необхідної освітленості в одній з контрольної точок. Кількість світильників  $U = 8$  шт.

Потім визначимо довжину ряду світильників :

$$Z_p = p \cdot U \quad (4.7)$$

де  $U$  - кількість світильників в ряду;  
 $p$  - довжина світильника, мм.

$$Z_p = 1240 \cdot 8 = 9920 \text{ мм} = 9,92 \text{ м}$$

Оскільки довжина ряду світильників менше довжини лінії, то світильники в ряду розташовуються з однаковими розривами по довжині. Тривалість розриву рівна:

$$K = \frac{(L - Z_p)}{U + 1} = \frac{16,2 - 9,92}{8 + 1} = 0,7 \text{ м}$$

#### 4.4 Електробезпека

Електробезпека - система організаційних і технічних заходів і засобів, що забезпечують захист людей від шкідливої і небезпечної дії електричного струму, електричної дуги, електричного поля і статичної електрики.

При проектуванні систем електропостачання, монтажі силового електроустаткування і електричного освітлення в будівлях і приміщеннях для ЕОМ необхідно дотримуватися вимог нормативно - технічній документація. Комплекс необхідних заходів з техніки безпеки визначається, виходячи з видів електроустановки, її номінальної напруги, умов середи, типа приміщення і доступності електроустаткування.

Для забезпечення електробезпеки в електромережах лабораторії необхідно застосовувати їх електричне розділення. Електричний щит керування оснащують кнопкою аварійного вимикання. Обладнання вмикають послідовно від спільного вимикача до вимикачів кіл, що розгалужуються; останні в цьому випадку повинні бути вимкнені. Вимикають обладнання у зворотному порядку. Не дозволяється використовувати нестандартні запобіжники. Якщо помічено несправності в електромережі лабораторії, у тому числі і у випадку виходу з ладу електроламп, необхідно повідомити електрика.

ЕОМ є однофазним споживачем електроенергії, що живиться від змінного струму 220 В від мережі із заземленою нейтраллю. АПК «Майстер» відноситься до електроустановок до 1000 В закритого виконання, всі струмопровідні частини знаходяться в кожухах. За способом захисту людинивід ураження електричним струмом, ЕОМ і периферійна техніка повинні відповідати 1 класу захисту.

Передбачені такі заходи електробезпеки: конструктивні, схемно-конструктивні, експлуатаційні.

Конструктивні заходи забезпечують захист від випадкового дотику до струмопровідних частин за допомогою захисних оболонок і ізоляції струмоведучих частин. Ступінь захисту оболонки повинен відповідати класупожежонебезпечної зони приміщення П-Ша

Схемно-конструктивні заходи призначені для забезпечення захисту від ураження електричним струмом при дотику до металевих оболонок, які можуть опинитися під напругою в результаті аварії. У даному приміщенні в комп'ютерах застосовується занулення. Біля монітора передбачена подвійна ізоляція.

Експлуатаційні заходи. Необхідно дотримувати правила техніки безпеки при роботі з високою напругою і наступних запобіжних засобів:

- монтаж, обслуговування, ремонт і наладка ЕОМ, заміна деталей, пристосувань, блоків повинна здійснюватися тільки при повному відключенні живлення;

- заземлені конструкції приміщення мають бути надійно захищені діелектричними щитками або сітками від випадкового дотику.

Виходячи з санітарних норм роботи лабораторій обчислювальної техніки її площа повинна бути визначена з умови 4,5-5 м<sup>2</sup> на одного лаборанта. В кабінеті повинна підтримуватись оптимальна температура 17-21°C, вологість 40-60 %.

#### **4.5 Протипожежна безпека**

Пожежна безпека об'єкта повинна забезпечуватися системами запобігання пожежі та протипожежного захисту, у тому числі організаційно - технічними заходами.

Згідно з вимогою ГОСТ 12.1.004 -91 пожежна безпека забезпечується наступними заходами:

- системою запобігання пожежам;
- системою пожежного захисту;
- організаційними заходами щодо пожежної безпеки.

Запобігання пожежі досягається наступними заходами:

- запобігання утворенню горючого середовища;
- запобігання наявності в горючій середі джерел запалення.

Для зменшення небезпеки займання в горючому середовищі передбачено:

- 1) використання устаткування, відповідного класу пожежонебезпечної зони П –Па: ступінь захисту електроапаратури має бути не менше IP-44, ступінь захисту світильників IP -23;

- 2) блискавкозахист будівель, споруд і устаткування; для даного класу виробничих будівель класу пожежонебезпечної зони П-Па і місцевості

зсередньою грозовою діяльністю 20, тобто для умов м. Запоріжжя встановлено III категорію блискавкозахисту;

3) забезпечення захисту від короткого замикання (контроль ізоляції, використання запобіжників);

4) вживання заземлення захисного екрану для стоку статичної електрики.

У системі пожежного захисту передбачено аварійне відключення апаратів і комунікацій. Як сповіщення використовуються термоелектричні датчики диференціальної дії. При вибиранні засобу гасіння пожежі для забезпечення безпеки людини від можливості ураження електричним струмом в приміщенні передбачено використовувати вуглекислотний вогнегасник типа ОУ-5. У приміщенні знаходиться чотири вогнегасники оскільки, загальна площа приміщення-36м<sup>2</sup>, а на кожних 20м<sup>2</sup>призначається мінімум два вогнегасника. Вогнегасники знаходиться на видному і досяжному місці. При виникненні пожежі передбачена можливість повідомлення в пожежну охорону по телефону. Ступінь вогнестійкості будівлі – II.

#### **4.6 Засоби індивідуального захисту**

До заходів щодо зменшення впливу на працівників ЕМП належать: організаційні, інженерно-технічні та лікарсько-профілактичні.

Організаційні заходи здійснюють органи санітарного нагляду. Вони проводять санітарний нагляд за об'єктами, в яких використовуються джерела електромагнітних випромінювань.

Інженерно-технічні заходи передбачають таке розташування джерел ЕМП, яке б зводило до мінімуму їх вплив на працюючих, використання в умовах виробництва дистанційного керування апаратурою, що є джерелом випромінювання, екранування джерел випромінювання, застосування засобів індивідуального захисту (халатів, комбінезонів із металізованої тканини, з виводом на заземлюючий пристрій). Для захисту очей доцільно

використовувати захисні окуляри ЗП5-90. Скло окулярів вкрито напівпровідниковим оловом, що послаблює інтенсивність електромагнітної енергії при світлопропусканні не нижче 75%.

Взагалі, засоби індивідуального захисту необхідно використовувати лише тоді, коли інші захисні засоби неможливі чи недостатньо ефективні: при проходженні через зони опромінення підвищеної інтенсивності, при ремонтних і налагоджувальних роботах в аварійних ситуаціях, під час короткочасного контролю та при зміні інтенсивності опромінення. Такі засоби незручні в експлуатації, обмежують можливість виконання трудових операцій, погіршують гігієнічні умови.

У радіочастотному діапазоні засоби індивідуального захисту працюють за принципом екранування людини з використанням відбиття і поглинання ЕМП. Для захисту тіла використовується одяг з металізованих тканин і рідіопоглинаючих матеріалів. Металізовану тканину роблять із бавовняних ниток з розміщеним всередині них тонким проводом, або з бавовняних чи капронових ниток, спірально обвитих металевим дротом. Така тканина, наче металева сітка, при відстані між нитками до 0,5 мм значно послаблює дію випромінювання. При зшиванні деталей захисного одягу треба забезпечити контакт ізольованих проводів. Тому електрогерметизацію швів здійснюють електропровідними масами чи клеями, які забезпечують гальванічний контакт або збільшують ємнісний зв'язок неконтактуючих проводів.

Лікарсько-профілактичні заходи передбачають проведення систематичних медичних оглядів працівників, які перебувають у зоні дії ЕМП, обмеження в часі перебування людей в зоні підвищеної інтенсивності електромагнітних випромінювань, видачу працюючим безкоштовного лікарсько-профілактичного харчування, перерви санітарно-оздоровчого характеру.

#### **4.7 Висновки**

Представлена в данній роботі система дослідження заснована на використанні засобів обчислюваної техніки, тому вся необхідна апаратура знаходиться на автоматизованих робочих місцях. В процесі роботи з системою на працівників можуть впливати наступні шкідливі виробничі фактори:

- шум на робочому місці;
- електромагнітне випромінювання;
- відсутність або нестача природного світла;
- недостатня освітленість робочої зони;
- наявність напруги в електричному ланцюзі, замикання якої може пройти через тіло людини;
- психофізіологічні фактори – розумове перенапруження, напруження зору і уваги, емоційні та довготривалі статичні навантаження.

## ВИСНОВКИ

1. Останнє десятиліття характеризується значним зростанням частки сонячної енергетики у світовому енергоспоживанні і за темпами розвитку посідає третє місце серед відновлюваних джерел енергії, що сприяє зростанню попиту та продуктивних потужностей на полікристалічний кремній, що є основним матеріалом під час виробництва сонячних модулів.

2. Зростання галузі альтернативної енергетики прогнозується завдяки наявним технічним можливостям щодо приєднання сонячних електростанцій до енергетичних мереж.

3. Сонячні батареї в основному виготовляють із кремнію сонячної та електронної якості. Його виробництво є складною хіміко-технологічною послідовністю процесів з рециркуляцією основних реагентів та супутнім виробництвом побічних продуктів, з використанням апаратів зі складними конструктивними та технологічними особливостями, що безпосередньо веде до подорожчання кінцевого продукту. Висока собівартість кремнію для сонячних модулів є головним стримуючим чинником у розвитку сонячної енергетики.

4. Особливий інтерес представляє розробка та впровадження нових енергозберігаючих та технологічно простих процесів отримання високочистого кремнію. Аналіз літературних даних показує, що отримання кремнію методами прямого відновлення сполуки, що містить кремній, - перспективна технологія, але досі не знайшла широкого застосування в промисловості.

5. Відомі процеси, що дозволяють отримувати кремній прямим відновленням кремнезему металотермічним або карботермічним методами, тим не менш, високий вміст домішок у вихідних реагентах не дозволяють отримувати кремній заданої чистоти, в даний час за цими технологіями отримують тільки технічний кремній. Для виробництва сонячних батарей безпосередньо із технічного кремнію необхідно проведення додаткових

стадій очищення фізико-хімічними методами. Отриманий таким чином матеріал може бути застосований у виробництві сонячних модулів, проте великі виробничі витрати, а також повідомляється про складність у контролюванні вмісту бору та фосфору в матеріалі.

6. Оскільки проблема отримання високочистого оксиду кремнію була вирішена, то металотермія стала представлятися найперспективнішим процесом виробництва кремнію.

7. Проведено дослідження процесу отримання кремнію магнієтермічним відновленням діоксиду кремнію. Отримано залежність ступеня виходу кремнію від заданих технологічних параметрів. Визначено оптимальні умови проведення процесу: температура 1100 °С, надлишок магнію 10 % від стехіометрично необхідного проведення процесу в реакторі вільного простору. Показана можливість отримання кремнію високої чистоти при використанні в якості вихідних реагентів високочистого діоксиду кремнію і магнію.

8. Проведено дослідження термодеструкції силіциду магнію в атмосфері кисню. Розкладання силіциду магнію на повітрі починається при 510 °С утворенням оксиду магнію і кремнію. Визначено енергію активації процесу 58,25 кДж/моль у температурному інтервалі 520-620 °С, отримано залежність ступеня розкладання від часу та температури.

9. Проведено дослідження процесу поділу продуктів магнієтермічного відновлення, запропоновано схеми хлороамонійного та кислотного вилуговування. Процес солянокислого поділу продуктів магнієтермічного поділу пов'язаний з меншими енергетичними витратами, часом проведення та організацією процесу, порівняно з хлороамонійним поділом, проте кількість рідкої фази, що бере участь у процесі вище, що тягне збільшення витрат на регенерування 81озкриваю чого агента.



## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Якименко Ю. І., Заячук Д. М. Основи наноелектроніки: підручник. К : НТУУ «КПІ», 2016. 400 с.
2. Вакарчук І. О. Квантова механіка. Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2004. 251 с.
3. Заячук Д.М. Низькорозмірні структури і надгратки. Львів: В-во Національного університету «Львівська політехніка», 2006. 143 с.
4. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури. Львів: В-во Національного університету «Львівська політехніка», 2009. 98 с.
5. Campbell E., Rohmund F. Fullerene reactions. Rep. Prog. Phys. 2000. V. 63. P.1061–1109.
6. Charlier J.-C. Defects in Carbon Nanotubes. Accounts of Chemical Research. 2002. V. 35. P. 1063–1069.
7. Charlier J.-C., Blase X., Roche S. Electronic and transport properties of nanotubes. Rev. Modern Phys. 2007. V. 79. P. 677–732.
8. Geim A.K. Random walk to graphene. Rev. Modern Phys. 2011. V. 83. P. 851–862.
9. Iijima S. Carbon nanotubes: past, present, and future. Physica B. 2002. V. 323. P. 1-5.
10. Moriarty P. Nanostructured Materials. Rep. Prog. Phys. 2001. V. 64. P. 297–381.
11. Price P.J. Electron transport in polar heterolayers . Surf. Sci. 1982. V. 113. P. 199–210.
12. Червонощеков В.В., Мишляєва Л.В. Аналітична хімія кремнію. Нью-Йорк: Холстед Прес, 1974. С. 1-6.
13. Червоний І.Ф., Єгоров С.Г., Воляр Р.М.. Виробництво напівпровідникових матеріалів. Конспект лекцій. Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2006. 100 с.