

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра

Рівень вищої освіти

Спеціальність

Освітня програма

Спеціалізація

Мета

Металургія

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

(рівень вищої освіти)

на тему

Освоєння технології отримання
Si-Sv в розплаві хлоридних солей

Виконав: студент II курсу, групи S.1360-менз

спеціальності 136 металургія

(код і назва спеціальності)

освітньої програми Металургія кольорових металів

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації

(код і назва спеціалізації)

керівник роботи А.Т. Ломакіна

(ініціали та прізвище)

Керівник доц. каф. Мет., к.т.н., доц. Воляр Р.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.х.н. проф. Труцьков Д.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра Металургії
Рівень вищої освіти магістерської
Спеціальність 136 металургія
(код та назва)
Освітня програма металургія кольорових металів
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

[Підпис]
« 25 » червня 2021 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Ломакіна Антоніна Іванівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Освоєння технології отримання SiCl₄ в розплаві хлоридних солей

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

затверджені наказом ЗНУ від « 30 » червня 2021 року № 975-с

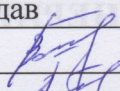
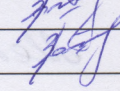
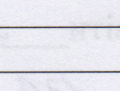
2 Строк подання студентом роботи _____

3 Вихідні дані до роботи кременій марок КРП, хлор ос₂, хлоратор шахтного типу, контролові домішки Fe, Al, Ti, P, S, супутні матеріали - KCl, NaCl

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, Аналітична частина, Теоретична частина, дослідницька частина, загальний висновок, перелік джерел посилаць

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) світове виробництво та використання кременію, схема виробництва кременію, схема лабораторної установки хлорування, зміна енергії Гіббса основної реакції, фракційний склад погатованої сировини, об'єм конденсату SiCl₄ від часу хлорування, склад SiCl₄, висновки

6 Консультанти розділів роботи

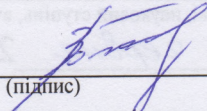
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Боляр Р. М., к. т. н., доц.		Лос
2	Боляр Р. М., к. т. н., доц.		Лос
3	Боляр Р. М., к. т. н., доц.		Лос

7 Дата видачі завдання _____

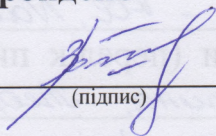
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Літературний огляд за темою дослідження	01.09.2021	
2.	Обрання методики дослідження	15.09.2021	
3.	Аналіз технології хлорування крепліню	25.09.2021	
4.	Виконання та аналіз досліджень	01.11.2021	
5.	Термодинамічний аналіз хлорування	15.11.2021	
6.	Оформлення роботи та граф. матеріалу	01.12.2021	

Студент Лос (підпис) А.Т. Ломакіна (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)  (підпис) Р.М. Боляр (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  (підпис) Р.М. Боляр (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота: 80 с., 19 рис., 12 табл., 22 джерела.

ТЕТРАХЛОРИД КРЕМНІЮ, КРЕМНІЙ МЕТАЛУРГІЙНИЙ,
РОЗПЛАВ ХЛОРИДНИХ СОЛЕЙ, ХЛОРУВАННЯ.

Тема роботи: Освоєння технології отримання SiCl_4 в розплаві хлоридних солей.

У вступі розглянуто важливість отримання тетрахлориду кремнію підвищеної чистоти. Сформульовані мета й завдання дослідження.

У першому розділі розглянуто основні фізичні та хімічні властивості кремнію; масштаби виробництва кремнію в світі.

Дана характеристика технології виробництва кремнію, основних процесів від вибору сировини до отримання монокристалів кремнію. Окремо розглянуто процес хлорування кремнію в розплаві солей.

У другому розділі розглянуто характеристику сировини та вихідних матеріалів. Описано обладнання та установки, які використовувалися під час виконання експериментальних дослідницьких робіт. Наведено методику лабораторних досліджень запропонованої технології. Надано методи аналізу тетрахлориду кремнію SiCl_4 .

У третьому розділі було проведено дослідження з отримання тетрахлориду кремнію, проведено термодинамічний розрахунок реакції взаємодії компонентів у розплаві, розглянуто характеристику сировини та вихідних матеріалів. Визначено розмір зерен кремнію, який найкраще підходить для проведення хлорування у розплаві. Визначено умови проведення експерименту: температуру в зоні реакції, швидкість проходження хлору у хлоратор, оптимальний склад розплаву. Розраховано тепловий баланс хлоратора для отримання тетрахлориду кремнію

ЗМІСТ

Вступ.....	7
1 Аналітична частина.....	9
1.1 Властивості кремнію.....	9
1.1.1 Фізичні властивості.....	10
1.1.2 Хімічні властивості.....	11
1.2 Світове виробництво кремнію.....	12
1.3 Галузь використання.....	14
1.4 Технологія виробництва кремнію.....	15
1.4.1 Отримання кремнію металевого.....	16
1.4.2 Хлорування кремнію.....	20
1.4.3 Очищення хлорсиланів.....	21
1.4.4 Відновлення хлорсиланів.....	22
1.4.5 Вирощування монокристалів.....	24
1.5 Технологія хлорування кремнію.....	29
1.6 Висновки.....	38
2 Теоретична частина.....	40
2.1 Характеристика сировини, матеріалів та отримуваних продуктів.....	40
2.1.1 Властивості кремнію технічного.....	40
2.1.2 Властивості хлору.....	41
2.1.3 Властивості тетрахлориду кремнію.....	42
2.1.4 Характеристики допоміжних матеріалів.....	43
2.2 Характеристика обладнання.....	44
2.2.1 Установка для хлорування.....	44
2.2.2 Хлоратор.....	45
2.2.3 Характеристика обладнання для виконання аналітичних робіт..	46
2.3 Методика лабораторних досліджень запропонованої технології.....	48
2.3.1 Методика проведення гранулометричного складу сировини.....	49
2.4 Методи аналізу.....	50

	6
2.5 Висновки.....	51
3 Дослідницька частина.....	53
3.1 Технологічна схема отримання тетрахлориду кремнію.....	53
3.2. Термодинамічні дослідження реакцій взаємодії компонентів.....	56
3.3 Дослідження гранулометричного складу технічного кремнію.....	60
3.4 Результати хімічного аналізу вихідної сировини.....	61
3.5 Вплив розміру зерен на вихід тетрахлориду кремнію.....	62
3.6 Дослідження умов проведення експерименту.....	63
3.6.1 Вибір оптимальної температури хлорування.....	64
3.6.2 Вплив часу хлорування та швидкості проходження хлору на вихід тетрахлориду кремнію.....	64
3.6.3 Вплив складу розплаву на процес хлорування кремнію.....	66
3.7 Визначення домішок у тетрахлориді кремнію.....	68
3.8 Тепловий розрахунок хлоратора.....	70
3.9 Висновки.....	75
Загальний висновок.....	76
Перелік джерел посилань.....	78

ВСТУП

Кремній найпоширеніший елемент на Землі, який знайшов широке застосування в різних галузях промисловості. З огляду на технологію виготовлення напівпровідникових пристроїв електроніки кремній дуже зручний, а тому є основним її елементом.

В даний час технологія виробництва складається з отримання металургійного кремнію, його хлорування, очищення, відновлення кремнію до елементарного стану і вирощування монокристалів кремнію.

У сучасних технологіях використовується спосіб хлорування металів в середовищі розплавлених солей. Цей процес дозволяє отримувати SiCl_4 з підвищеною чистотою, що зменшить зусилля та витрати, необхідні для очищення SiCl_4 . Виробництво чистого кремнію складний та довготривалий процес. Утворення кремнієвмісних сполук залежить від якості як первинної сировини, так і отриманих продуктів на різних етапах виробництва; від якості матеріалів, що використовуються; від температури процесу, від умов проведення тощо.

Вирішення проблеми полягає в розробці економічно виправданих умов, режимів та технологічних схем переробки кремнієвмісної сировини, при яких буде максимальне витягнення чистішого кінцевого продукту. Розроблено та випробувано в лабораторних умовах технологію хлорування кремнію технічного в розплаві солей, вимоги до умов проведення

Об'єкт дослідження: металургійний кремній, тетрахлорид кремнію .

Предмет дослідження: технологія виробництва тетрахлориду кремнію.

Мета роботи: вивчити технологію хлорування кремнію технічного в розплаві солей, дослідити можливість реалізації основних етапів запропонованої технології, яка дозволить отримувати тетрахлорид кремнію підвищеної чистоти.

Методи дослідження: аналітичні методи визначення домішок та властивостей у кремнію технічного, хімічні методи визначення властивостей

тетрахлориду кремнію, методи хлорування відходів сольового хлоратора. Експериментальне дослідження отримання тетрахлориду кремнію. Описано обладнання яке використовується у лабораторному досліді. Наведено методи визначення компонентів тетрахлориду кремнію.

Актуальність проблеми. У зв'язку зі збільшенням попиту у світі на кремній напівпровідникової якості постає питання про збільшення виробництва кремнію. На його якість впливає головним чином якість сировини, з якої безпосередньо виготовляють. У напівпровідниковій промисловості до технічного кремнію пред'являються деякі специфічні вимоги, пов'язані з тим, що, наприклад, залізо і мідь сприяють протіканню цільових хімічних реакцій, фосфор, бір та вуглець дуже важко відділяються при хімічному і металургійному очищенні на всіх стадіях технологічного процесу, а алюміній і кальцій у великих кількостях погіршують роботу на тих переділах, де одержують хлорсилани. В той же час при певному співвідношенні заліза і алюмінію поліпшуються умови очищення.

Наукова новизна: Встановлено стадії хлорування технічного кремнію з оптимальними умовами хлорування (фракцію сировини, температуру, час, швидкість проходження хлору через розплав). Виконано термодинамічний аналіз процесу хлорування технічного кремнію. Для скорочення часу та зменшення вмісту домішок запропоновано нові технологічні рішення виробництва SiCl_4 . Пропонується процес хлорування Si проводити на базі існуючих хлораторів для хлорування титану.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Властивості кремнію

Кремній – дуже поширений елемент і має надзвичайно велике значення в дуже багатьох сферах (металургія, побут, хімічна, фармакологічна промисловість, будівництво) народного господарства. Причому активно використовується не тільки сама речовина, але всі його різноманітні і численні з'єднання.

Від 27,6 до 29,5 % маси земної кори складає кремній. У морській воді концентрація елемента досягає 3 мг/дм³. За поширеністю в літосфері кремній посідає друге почесне місце після кисню [1]. В природі кремній перебуває лише у зв'язаному стані: у вигляді силіцій діоксиду SiO₂ (силікатний ангідрид, кремнезем) і у вигляді солей силікатних кислот – силікатів. Чистий SiO₂ – гірський кристаль, кварц, забарвлений домішками оксидів металів – агат, аметист, яшма. Найпоширеніші алюмосилікати: біла глина Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, польовий шпат K₂O·Al₂O₃·6SiO₂, слюда K₂O·Al₂O₃·6SiO₂·H₂O. Багато силікатів у чистому вигляді є дорогоцінними каменями – аквамарин, топаз, ізумруд. Кремній – основний елемент неживої природи. Більшість гірських порід містять сполуки кремнію: граніт, глини, пісок. Сполуки силіцію містяться в організмах рослин і тварин.

Фізичні та хімічні властивості кремнію багато в чому визначаються алотропним станом. Кремній малоактивний неметалл, на повітрі він швидко пасивується шаром діоксиду. При нагріванні хімічна активність збільшується. Кремній це типовим напівпровідником тому надзвичайно широко використовується в електротехніці. Кремній утворює сплави практично з усіма металами – силіциди. Всі вони відрізняються тугоплавкістю і твердістю і застосовуються на відповідних ділянках: газові турбіни, нагрівачі печей тощо.

1.1.1 Фізичні властивості

Властивості і характеристики кремнію: атомна маса – 28,08 а.о.м.; температура плавлення – 1417 °С; температура кипіння – 2600 °С; щільність – 2,33 г/см³; теплоємність, як і теплопровідність не постійні навіть на найчистіших пробах: 800 Дж/(кг·К) і 84–126 Вт/(м·К) відповідно; прозорий для довгохвильового інфрачервоного випромінювання, що використовується в інфрачервоній оптиці; діелектрична проникність – 1,17; твердість за шкалою Мооса – 7 [2].

Кремній існує в двох алотропних формах, однаково стійких при нормальній температурі:

- кристалічний має вигляд темно-сірого порошку з металевим блиском. Речовина має алмазоподібну кристалічну решітку, крихка. При дуже високому тиску можна отримати гексагональну модифікацію з щільністю 2,55 г/см³;
- аморфний – буро-коричневий порошок. На відміну від кристалічної форми набагато активніше вступає в реакцію.

Крім того, необхідно враховувати і ще один тип класифікації, пов'язаний з величиною кристала кремнію:

- монокристалічний – зразок являє собою один кристал. Структура максимально впорядкована, властивості однорідні і добре передбачувані. Такий матеріал найбільш затребуваний в електротехніці, однак він відноситься до найдорожчого виду, оскільки процес його отримання складний, а швидкість росту низька;
- мультикристалічний – зразок складається з кількох великих кристалічних зерен, межі між ними формують додаткові дефектні рівні, що знижує продуктивність зразка, як напівпровідника і призводить до швидшого зносу;
- полікристалічний – складається з великої кількості зерен, розташованих хаотично відносно один одного. Це найбільш чистий різновид промислового кремнію, який застосовується в мікроелектроніці і сонячній

енергетиці. Досить часто використовується в якості сировини для вирощування мульти- і монокристалів.

Кристалічний кремній є непрямо зонним напівпровідником з шириною забороненої зони 1,12 eV. Електричного струму чистий кремній майже зовсім не проводить. Електрична провідність кремнію сильно залежить від присутності домішок, які поділяють на два види: донори й акцептори. При переважанні донорів основними носіями заряду в кремнії є електрони провідності, при переважанні акцепторів – дірки. Такий кремній є напівпровідником n-типу й p-типу, відповідно.

Аморфний кремній за своїми властивостями належить до аморфних напівпровідників [3].

Кремній дуже зручний з огляду на технологію виготовлення напівпровідникових пристроїв електроніки, а тому є основним її елементом. Власне кремній, очищений від домішок, використовується як підкладка, області провідності різних типів порівняно легко можна утворити вибірково легуванням, тоді як шари діоксиду силіцію, утворені при вибірково окисненні, відіграють роль ізоляторів між провідними областями.

1.1.2 Хімічні властивості

Кремній належить до головної підгрупи четвертої групи періодичної системи Менделєєва. В основному стані атом кремнію має валентність + II, а у збудженому – + IV. Найбільш стійким ступенем окиснення силіцію є +4. В з'єднаннях з металами (силіцидах) ступінь окиснення -4. Завдяки тому, що кремній належить до 4 групи, він має спорідненість з вуглецем, германієм та оловом. Так, з вуглецем його «ріднить» здатність до утворення сполук за типом органічних. При цьому кремній, як і германій може проявити властивості металу в деяких хімічних реакціях, що використовується в синтезі. До недоліків матеріалу можна віднести лише відносну крихкість при хорошій твердості.

Незважаючи на те, що кремній неметал, при різних умовах він може проявляти і кислотні, і основні властивості.

При низьких температурах хімічно інертний. На повітрі покривається тонкою плівкою оксиду, в атмосфері кисню окислюється при нагріванні понад 400 °С. З фтором взаємодіє у нормальних умовах, з іншими галогенами, азотом, вуглецем – при нагріванні. У воді, кислотах (крім суміші $\text{HF} + \text{HNO}_3$) не розчиняється. Луги переводять кремній у солі кремнієвих кислот із виділенням водню. Розчинний у багатьох розплавлених металах, з деякими з них дає сполуки, які називаються силіцидами. З воднем утворює дуже реакційні сполуки загальної формули $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (де $n=1-8$) – силани. Відомі численні кремнійорганічні сполуки (силікони, органосилоксани тощо). Велике значення мають кремнієві кислоти. У вільному стані виділені мета- (H_2SiO_3) , орто- (H_2SiO_4) та двометакремнієва $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)$ кислоти. Солі кремнієвих кислот широко поширені у природі: мінерали класу силікатів природних. При ізоморфному заміщенні в їх структурі частини кремнію алюмінієм утворюються алюмосилікати.

1.2 Світове виробництво кремнію

Особливістю глобального ринку високочистого кремнію є те, що можливість виробництва мають декілька країн світу, а технології на його виробництво є закритими, технологічна ланка випуску високочистого кремнію: кварцит – полікремній – монокремній – кремнієві пластини-структури ВІС чи сонячні модулі вимагають досить складного обладнання, оскільки в природі полікремній та монокремній не існує, а його виробництво проводиться на стерильному обладнанні.

Так, повні ланки виготовлення високочистого кремнію є на сьогодні в США, Японії, Німеччині, Італії. Причому всього лише шість корпорацій вертикально інтегрованих холдингів контролюють міжнародний ринок високочистого кремнію. Це німецька фірма Wacker Siltronic, італійська

MEMS, японська Toshiba Ceramics і Mitsubishi Materials Silicon, американська Komatsu Electronic Metals і Shin-Etsu Semiconductors.

У Росії технічний кремній виробляється "ОК Русал" на заводах в м. Каменськ-Уральський (Свердловська область) та м. Шелехов (Іркутська область); доочищений за хлоридною технологією кремній виробляє група «Nitol Solar» на заводі в м. Усольє-Сибірське.

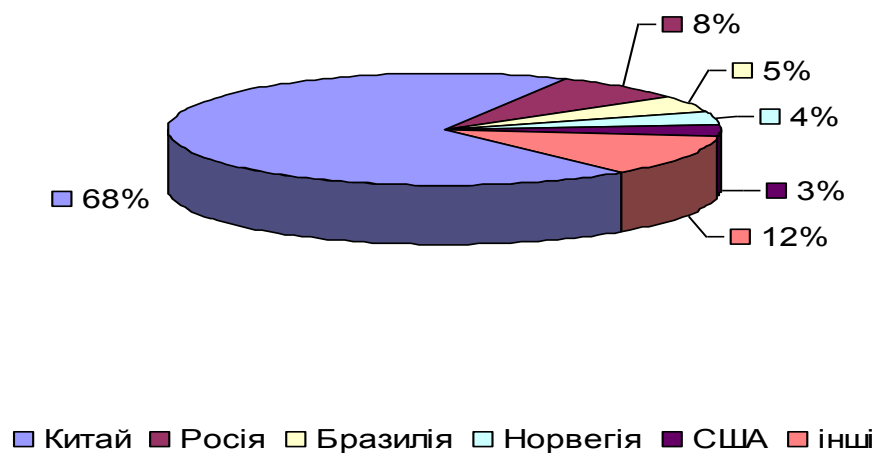


Рисунок 1.1 – Світове виробництво кремнію у 2020 році [4].

У 2020 році на феросиліції припадало близько 64 % загального світового виробництва кремнію (без урахування Сполучених Штатів). Провідними країнами з виробництва феросиліцію були Китай, Росія та Норвегія. Провідними виробниками металевого кремнію були Китай, Бразилія, Норвегія, Франція. У 2020 році на частку Китаю припадало приблизно 68 % загального світового виробництва кремнієвих матеріалів. Світове виробництво кремнієвих матеріалів, за оцінками, приблизно на 5 % менше, ніж у 2019 році.

Виробництво сталі, для виготовлення якої використовують феросиліції, скоротилося в усьому світі в 2020 році порівняно з виробництвом у 2019 році через зниження попиту, пов'язаного з глобальною пандемією COVID-19.

Середня ціна в США на металевий кремній становила 157,25 центів за фунт у серпні 2021 року, незмінно від середньої ціни в липні 2021 року та на 68 % більше, ніж середня ціна в серпні 2020 року. Середня ціна в США на феросиліцій (зі вмістом кремнію 50 %) становила 126,00 центів за фунт, що не змінилося з червня 2021 року і на 23 % більше, ніж середня ціна в серпні 2020 року. Середня ціна в США на феросиліцій (із вмістом 75 % кремнію) становила 186,38 центів за фунт, що на 10 % більше, ніж середня ціна в липні 2021 року, та вдвічі більше, ніж у серпні 2020 року (рис. 2).

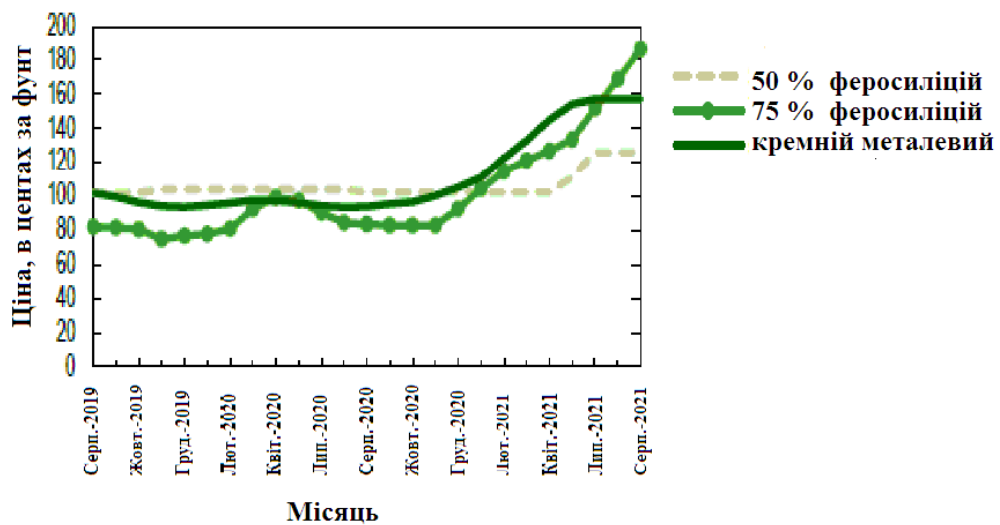


Рисунок 1.2. – Середньомісячні ціни на металевий кремній та феросиліцій (із вмістом кремнію 50 % і 75 %) з серпня 2019 року по серпень 2021 року. Джерело: CRU Group та S&P Global Platts Metals Week [5,6].

1.3 Галузь використання

Кремній металевий [7] застосовується головним чином для виробництва різних сплавів: залізо з добавкою 4 % силіцію має здатність швидко намагнічуватись і розмагнічуватись. З нього виготовляють електричні трансформатори. Серед штучно одержуваних сполук кремнію, які застосовуються в практиці, слід відмітити карбід кремнію, або карборунд SiC. Карборунд за своєю твердістю мало в чому поступається перед алмазом,

його використовують як абразивний матеріал для виготовлення точильних і шліфувальних кіл, брусків тощо.

Технічний кремній застосовують як легуючу добавку при виробництві сталей і сплавів кольорових металів, напівпровідниковий кремній – в електротехніці й електроніці. Кремній використовується у виробництві комп'ютерних чіпів, автомобільних запчастин, скла і бетону.

Найбільш широко застосовують кремній в електроніці, ядерній енергетиці, медицині, металургії та оптиці. Монокристалічний кремній використовують як основний матеріал у виробництві дзеркал, призначених для газових лазерів.

У металургії кремній використовують як добавку, що підвищує фізико-хімічні властивості таких металів, як чавун, бронза, сталь та інших. Хімічні сполуки даного елемента є основним матеріалом для силікатної промисловості, що виготовляє цемент, силікатну кераміку (фаянс, фарфор, цегла) та скло.

Кремній широко застосовується в оптиці завдяки своїм здібностям пропускати інфрачервоне випромінювання і заломлювати X-промені. З однорідного кремнію виготовляють оптичні пластини, призми та лінзи.

У сонячній енергетиці основним матеріалом є чистий кремній, із якого виготовляють елементи сонячних батарей.

З кремнію виготовляють силікатний клей, що застосовується в різних галузях промисловості та у побуті. Сполуки кремнію та різних металів використовуються як термоелектричні матеріали [8].

1.4 Технологія виробництва кремнію

Технологія виробництва складається з таких етапів. З кварцу отримують металургійний кремній, який потім хлорують. Хлориди кремнію очищують, потім відновлюють кремній до елементарного стану і вирощують

монокристали кремнію, з яких після обробки виготовляють деталі напівпровідникових приладів [9, 10].



Рисунок 1.3 – Схема отримання напівпровідникового кремнію

1.4.1 Отримання кремнію металевого

Вміст домішкових елементів в сировинних матеріалах істотно впливає на якість монокристалів кремнію, тому важливе значення має вибір родовищ. За даними геохімічних досліджень, найпоширенішим мінералом в земній корі є кварц, який в окремих родовищах утворює крупне скупчення кремнезему високого ступеня чистоти. Природні форми кремнезему можуть бути представлені породами, майже повністю складеними кварцем, кварцитами або кварцитовидними пісковиками. Кварцити можуть містити лимоніт, гематит, пірит, польовий шпат, глинисті мінерали, слюду, рутил, циркон і т.д.

Здобутий кварцит піддають переробці і збагаченню, в процесі яких від нього відділяються земля, глина і ін. На сучасних крупних кар'єрах встановлені дробильно-сортувальні фабрики, на яких видобутий кварцит заздалегідь дроблять на шматки < 110 мм в поперечнику, потім промивають і піддають грохоченню. Після дроблення кварцит піддають мокрому грохоченню з відсівом фракцій < 20 мм, що дає можливість різко знизити вміст в руді глинистих, жильних і пісочних утворень, залізистих мінералів, сланців і т.д.

З підготовлених кварцитів добувають металевий кремній відновленням вуглецем. Вуглецеві відновники містять значну кількість домішкових речовин, які при плавці переходять з вуглецевих відновників в кристалічний кремній. Наприклад, із золи деревного вугілля оксиди заліза відновлюються майже повністю, оксиди алюмінію до 85 %, оксиди кальцію до 45 %. Саме тому для підвищення якості кристалічного кремнію доцільно застосовувати малозольний відновник з відсівом дрібних фракцій (до 5 мм), що містять, як правило, включення піску і глини, що потрапляє у вуглецевий відновник при транспортуванні і зберіганні.

Відновлення кремнезему в рудовідновлюваних електричних печах відбувається при 1800...2400 °С по реакції з витратою тепла 701,4 кДж/моль:



Участь відновника знижує витрату тепла за рахунок виділення його при горінні вуглецю:



Аналіз відновних газів свідчить, що вміст в них CO_2 не перевищує сотих доль відсотка, тобто роль останньої реакції невелика. Температура почала помітного відновлення діоксиду кремнію складає 1660...1680 °С.

При відновленні кремнезему вуглецем протікає цілий ряд побічних реакцій, в результаті яких утворюються летючі з'єднання кремнію (монооксид):



Рівноважна газова фаза над рідким кремнеземом при 1700 °С містить: SiO – 45,9 %; O_2 – 42,4 %; SiO_2 – 5,1 %; C – 6,6 %. При безперервному випуску кількість накопичуваного в печі розплавленого кремнію невелика. Кількість шлаку, що утворюється, на 1 т Si складає в середньому 20...30 кг. Шлак має велику в'язкість, близьку до в'язкості кремнію, тому вони важко розділяються.

Витягання кремнію досягає 80...85 %. Значна його частина (до 20 %) втрачається у вигляді моно- і діоксиду кремнію, пилу кремнію, що відноситься з газами; ~ 0,5 % втрачається з шлаком і 0,2...0,3 % з відходами при обробленні готової продукції. Велика кількість кремнезему у вигляді пилу несеться з печі колошниковим газом (1,4...1,8 г/м³).

Кремній і шлак складають всього 25 % від маси заданих на плавку матеріалів. Решта частки доводиться на колошниковий газ. Хімічний склад шлаку, що утворюється при плавці кремнію: SiO_2 – 30...50 %; SiC – 8...11 %; Si – 4...6 %; MgO – 0,25...0,35 %; Al_2O_3 – 23...29 %; CaO – 13...24 %; FeO – 0,15...0,22 %. У кремній переходить з шихти 50...59 % Al , 35...40 % Ca , 29...31 % Mg . На 1 т кристалічного Si витрачається 2,5...2,6 т кварциту, 1,2...1,35 т деревного вугілля, 0,14...0,16 т нафтового коксу і 0,2...0,25 т концентрату газового вугілля. Кремній з печі випускають у

виливницю, футеровану вугільними блоками. Після охолодження злиток кремнію направляють на дроблення і чищення.

У напівпровідниковій промисловості до кристалічного кремнію пред'являються деякі специфічні вимоги, пов'язані з тим, що, наприклад, залізо і мідь сприяють протіканню цільових хімічних реакцій, фосфор, бір та вуглець дуже важко відділяються при хімічному і металургійному очищенні на всіх стадіях технологічного процесу, а алюміній і кальцій у великих кількостях погіршують роботу на тих переділах, де одержують хлорсилани. В той же час при певному співвідношенні заліза і алюмінію поліпшуються умови очищення.

Залежно від хімічного складу встановлені наступні його марки: КР00, КР0, КР1, КР2, КР3 і КРП (табл.4.1).

Таблиця 4.1 – Хімічний склад кристалічного кремнію [7]

Марка кремнію	Хімічний склад % (по масі), не більше							Сума визначуваних домішок
	Si	Fe	Al	Ca	Ti	B	P	
КРП	Основа	0,5	0,3	0,6	0,03	0,003	0,006	-
КР00	99,0	0,4	0,4	0,4	-	-	-	1,0
КР0	98,8	0,5	0,4	0,4	-	-	-	1,2
КР1	98,0	0,7	0,7	0,6	-	-	-	2,0
КР2	97,0	1,0	1,2	0,8	-	-	-	3,0
КР3	96,0	1,5	1,5	1,5	-	-	-	4,0

Примітки: 1. Вміст кремнію встановлюється як різниця між 100 % і сумою визначуваних домішок. 2. Поверхня і злам шматків кремнію повинні бути чистими, щільними, без шлакових і інших сторонніх включень. 3. Кремній поставляється у вигляді шматків, максимальний розмір яких 250 мм.

1.4.2 Хлорування кремнію

У промисловості найбільшого поширення набув метод гидрохлорування металевого (технічного) кремнію при 290...350 °С.

Використовуючи термодинамічні характеристики силана і його похідних, були розраховані рівноважні склади найбільш вірогідних реакцій:



Реакції (1.7) і (1.8) відбуваються у всьому інтервалі температур, при яких проводять процес синтезу трихлорсилану, з достатньо високим виходом.

Підвищення температури сприяє збільшенню виходу по реакції (1.8). Реакція (1.9) практично відбувається лише до 350 °С, вище цієї температури утворення дихлорсилану значно знижується. Для реакції (1.10) ця температурна межа складає 1000 °С [10].

Перед завантаженням в реактор кремній дроблять в щічних дробарках і подрібнюють в кульових млинах. Розмір шматків кремнію визначається розміром приймального отвору щічної дробарки і, як правило, складає 340 мм. Після дроблення шматки кремнію < 60 мм безперервно вивантажуються в приймальний кубель, який перевантажується у витратний бункер кульових млинів для подрібнення, що проводиться з метою отримання кремнію з розміром частинок 1,6...0,071 мм, але при цьому утворюється до 5 % частинок Si розмірами 2,0...1,6 мм і до 10 % < 0,071 мм. Кульовий млин є барабаном, частково заповненим сталевими кулями діаметром 80, 100, 120 мм. Загальна маса куль 1500...2000 кг. Подрібнений кремній просипається через нижній розвантажувальний отвір в кожусі млина в пневмонасосу. Після заповнення пневмонасосу кремній прямує в проміжні збірки, звідки зсипається в спеціальні

герметичні судини (кюбеля). Завантаження кремнію в бункер реактора синтезу здійснюється безпосередньо з пневмонасосу пневмотранспортом.

Оскільки процес гідрохлорування здійснюється за рахунок тепла хімічних реакцій, перед проведенням процесу запуску реактора кремній заздалегідь нагрівають, а потім подають хлористий водень. Нагрівають кремній електричними нагрівачами, розташованими усередині реактора в потоці гарячого азоту, який сприяє псевдозрідженню. При цьому теплота в шарі розподіляється рівномірно, теплообмін інтенсифікувався. Досягши 310...320 °С замість гарячого азоту подають хлористий водень, який поступає безперервно в конусне днище реактора. Після початку реакції і досягнення температури 310...350 °С електричні нагрівачі відключають. Подальший процес проводиться за рахунок теплоти реакції, що виділяється. Надмірну теплоту нейтралізують шляхом зрошування стінок реактора водою [11].

1.4.3 Очищення хлорсиланів

Очищення кремнію у промислових масштабах здійснюється шляхом безпосереднього хлорування кремнію. При цьому утворюються сполуки складу SiCl_4 , SiHCl_3 та SiH_2Cl_2 . Їх у різний спосіб очищують від домішок (як правило, перегонкою і диспропорціонуванням) і на заключному етапі відновлюють чистим воднем при температурах від 900 до 1100 °С.

Розробляються дешевші, чистіші та ефективніші промислові технології очищення кремнію. На сьогодні до них можна віднести технології очищення кремнію з використанням фтору (замість хлору); технології, що передбачають дистиляцію монооксиду кремнію; технології, засновані на витравленні домішок, що концентруються на міжкристалічних межах.

Очищення з'єднань кремнію ректифікацією. Ректифікація є основним методом очищення проміжних кремнійвмісних з'єднань від домішок, які перейшли в ці з'єднання з початкової сировини (технічного кремнію і хлористого водню). У технології глибокого очищення речовин великого поширення набули методи, зв'язані з використанням двофазних систем

(наприклад, рідина-пара). Поява поверхні розділу фаз полегшує не тільки процес розділення домішок між фазами, тобто різними частинами загального об'єму системи, але і відділення збагаченої домішками частини фазового простору. Наприклад, перехід рідини в пару пов'язаний також з перерозподілом домішок між парою і рідиною. Ректифікація бінарних систем є процесом розділення розчинів на різні за складом суміші (або чисті речовини) шляхом здійснюваного в колоні ректифікації багаторазового двостороннього масообміну між рухомими протитечією парами і рідиною. Визначення основних співвідношень між складами рідини і пари було вперше дане Д.П. Коноваловим, який відкрив два закони, на яких базується теорія процесів перегонки і ректифікації. Згідно першого закону Коновалова пар збагачений тим компонентом розчину, додавання якого до рідини підвищує загальний тиск пари або при постійному тиску зменшує температуру кипіння. Другий закон Коновалова встановлює, що в точці екстремуму на кривій тиск пари (склад-тиск) склад пари співпадає з складом рідини. Розчини такого складу називають азотропними сумішами і розділити такі розчини перегонкою не можна [10].

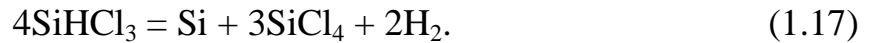
1.4.4 Відновлення хлорсиланів

Фізико-хімічні основи водневого відновлення хлорсиланів. Температура початку утворення кремнію в процесі водневого відновлення трихлорсилану 800...900 °С. Процес водневого відновлення хлорсиланів звичайно здійснюють при температурах стрижнів-підкладок 1000...1200 °С. Згідно термодинамічним розрахункам в процесі осадження відбуваються наступні реакції:





Тут приведені фактично всі з'єднання системи Si-H-Cl, які експериментально були виявлені в газовій фазі при осадженні кремнію. Для інженерних розрахунків звичайно використовують наступні реакції:



Залежність витягання кремнію від молярного відношення $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3$ при 1050°C приведена на рис. 1.4.

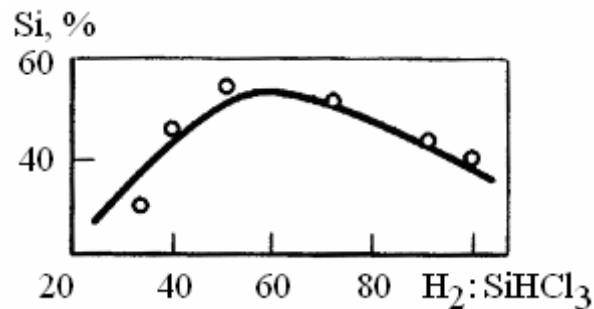


Рисунок 1.4 – Теоретична залежність виходу кремнію від молярного співвідношення H_2 до SiHCl_3 при 1050°C

Теоретично максимально можливе витягання кремнію з трихлорсилану $\sim 60\%$ при $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3 = 60:1$. Проте на практиці в такому діапазоні температур і молярних відносин, як правило, не працюють із-за низьких швидкостей осадження. Крім того, підвищення молярного відношення $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3$ і збільшення температури завжди приводять до розвитку і укрупнення дендритів. Звичайно прагнуть проводити процес при $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3 < 15:1$ і температурі $< 1000^\circ\text{C}$ хоч би тому, що при цих параметрах процесу вдається досягти високих швидкостей осадження, а абгази, що виходять з реактора, які містять хлорсилани, що не прореагували, легше конденсувати і регенерувати.

Теоретично можливий вихід кремнію при $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3 = 5:1\div 40:1$ обчислений за допомогою ЕОМ. Для $\text{H}_2:\text{SiHCl}_3 = 5:1\div 10:1$ температури осадження 1000...1200 °С вихід кремнію мало залежить від температури і складає 25...30 %. Одержано також вираз для середньої (інтегральної) швидкості осадження:

$$R = \alpha \cdot C \cdot v \cdot \left\{ 1 - \frac{2,3v \cdot (T_R/T_0)}{2\pi h(r - r_0)} \cdot \log \left[\frac{2\pi kh + v \cdot (T_R/T_0)}{2\pi_0 kh + v \cdot (T_R/T_0)} \right] \right\}, \quad (1.18)$$

де: R – швидкість осадження кремнію, атом/с;

α – термодинамічний ступінь витягання кремнію;

C – концентрація трихлорсилану в газовому потоці, моль/м³;

v – швидкість потоку в реакторі, м/с;

k – 3,5 коефіцієнт масопереносу;

r_0 – початковий діаметри стрижня відповідно, м;

r – кінцевий діаметри стрижня відповідно, м;

h – довжина стрижня, м;

T_0 – температура стрижнів на початку процесу, К;

T_R – температура стрижнів в кінці процесу, К.

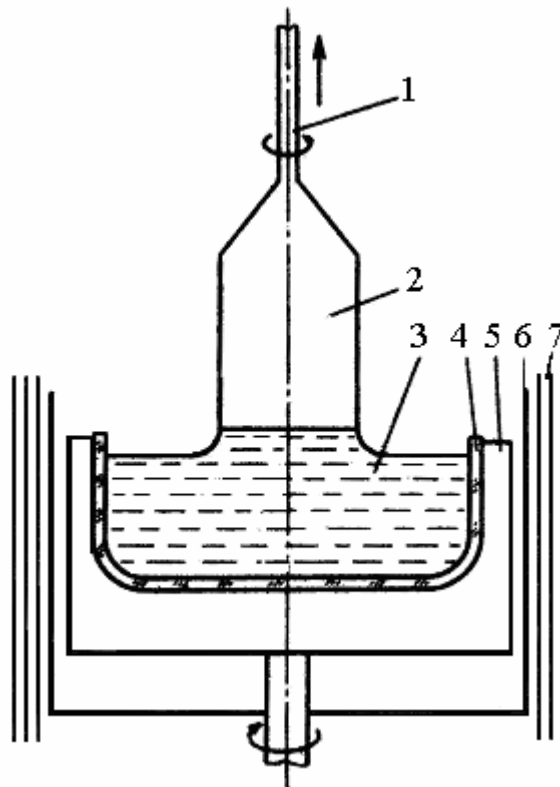
В процесі зростання стрижня поверхня його постійно оновлюється і є активною в хіміко-кристалізаційному відношенні. Основний внесок в процес зростання вносить SiCl_2 , який у вигляді молекул мігрує по поверхні і, у принципі, може взаємодіяти з атомами Н і Сl, наявність яких в свою чергу визначається складом газової фази в реакторі (співвідношенням Сl/Н) [10].

1.4.5 Вирощування монокристалів

Метод Чохральського. З очищеного кремнію вирощуються кристали. Найбільшого поширення набув метод Чохральського (рис. 1.5) завдяки простоті реалізації та задовільній якості монокристалів. Цим методом вирощується в даний час до 90 % монокристалів кремнію, 85 % яких

використовують для виробництва виробів мікроелектроніки. Цей метод був запропонований у 1918 році польським вченим Яном Чохральським.

Вирощування монокристалів проводять з кварцового тигля з розплавом, в який занурюється затравка (кристал, за допомогою якого проводять вирощування) певного перетину і заданої орієнтації. Під час росту кристалу затравка піднімається вгору, одночасно обертаючись навколо вертикальної осі.



1 – монокристалічна затравка, 2 – монокристал, що росте, 3 – розплав, 4 – кварцовий тигель, 5 – графітова підставка, 6 – нагрівач, 7 – теплові екрани

Рисунок 1.5 – Схема вирощування монокристалів кремнію по методу Чохральського.

Часто також обертають і тигель з рідкою фазою. Швидкості обертання затравки і тигля, а також витягування підбирають емпірично. Для отримання розплаву застосовується графітовий нагрівач. На основі графіту виготовляється також і відповідне екранування теплового вузла для

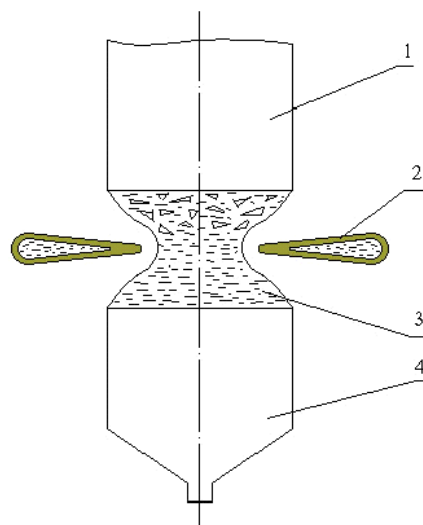
вирощування монокристалів. Вирощування монокристалів здійснюють у вакуумі і в атмосфері аргону або гелію, а також в протоці вказаних газів при різному тиску в камері [10, 11].

У установках для вирощування монокристалів кремнію надзвичайно складно створити строго симетричне теплове поле в розплаві. Практично в розплаві завжди є області з різною температурою. При вирощуванні в такій системі швидкість росту у напрямі холодної частини розплаву буде вища, що приведе до викривлення кристала. Саме з метою вирівнювання температурного поля кристал або тигель (або той і інший разом) обертають. Це дозволяє вирощувати монокристали кремнію з симетричним перетином, навіть якщо в розплаві є області з достатньо великою відмінністю по температурі. У реальних умовах тепловідвід здійснюється як через розплав, так і через тверду фазу, що приводить до отримання монокристала з складною формою перетину. Вирощування монокристала проводять, як правило, піднімаючи шток з затравкою або опускаючи тигель разом з нагрівальною системою. При цьому монокристал і тигель обертаються найчастіше в протилежних напрямках. Оскільки в процесі вирощування рівень розплаву в тиглі опускається, то фактична швидкість вирощування вища за швидкість переміщення штока. В окремих випадках одночасно з переміщенням штока з монокристалом вгору тигель з розплавом опускається вниз. При цьому фактична швидкість вирощування ще більше відрізняється від швидкості підйому штока. Для стабілізації теплових умов на фронті кристалізації часто застосовують прийом, пов'язаний з підтримкою рівня розплаву в одному і тому ж місці теплової системи. В цьому випадку у міру вирощування монокристала тигель з розплавом переміщається вгору.

Максимальна швидкість вирощування монокристала заданого діаметру визначається переохолодженням розплаву, величина якого пов'язана з кристалографічним напрямом вирощування, наявністю дислокацій, концентрацією домішок в розплаві, і температурними градієнтами в монокристалі, що росте, і розплаві. Крім того, переохолодження розплаву

залежить від теплової системи (включаючи розташування в ній тигля з розплавом кремнію), швидкості вирощування і швидкостей обертання тигля і кристала. Якість вирощуваних монокристалів значною мірою визначається характером теплових і гідродинамічних потоків в розплаві. Як правило, вирощування монокристалів за методом Чохральського на сучасних установках здійснюється при вертикальному переміщенні тигля з розплавом в тепловому вузлі зі швидкістю, що компенсує пониження рівня розплаву в процесі вирощування.

Безтигельна зонна плавка. Одним з основних методів отримання особливочистих монокристалів кремнію є метод вертикальної безтигельної зонної плавки, запропонований Кеск Р.Н. і Голей М.І.Е. в 1953 році. Вирощування монокристалів за методом зонної плавки (рис. 1.6) складається з наступних стадій: завантаження очищеного стрижня в камеру і установка приманки; розігрівання стрижня, затравки і затравлення; розрощування монокристала до заданого діаметру (конусна частина); вирощування циліндрової частини монокристала; закінчення вирощування монокристала (створення зворотного конуса і розрив зони розплаву). Задана кристалографічна орієнтація забезпечується застосуванням орієнтованих кристалів-затравок.



1 – початковий стрижень; 2 – індуктор; 3 – зона розплаву; 4 – частина стрижня, що кристалізується

Рисунок 1.6 – Схема процесу індукційної безтигельної зонної плавки:

Для зменшення випаровувань із зони розплаву і утворення гарнисажу вирощування проводять в середовищі інертного газу при атмосферному або надмірному тиску. При виборі інертного газу основними вимогами є ступінь його чистоти (для виключення забруднень), величина пробивної напруги (діелектричної проникності) і мінімальна розчинність в рідкому і твердому кремнії. Найчастіше використовують водень, аргон і суміш водню з аргоном. Існує інформація про застосування аргону з добавкою азоту.

Як основний метод нагріву, найбільшого поширення набув індукційний метод, рис. 1.6. Принцип вертикальної безтигельної зонної плавки полягає в наступному. На штоку вертикально закріплюють кремнієвий стрижень, на нижньому кінці якого за допомогою індукційного нагрівача створюють краплю розплаву. У цю краплю розплаву вводять кристал приманки, розміщений на іншому штоку, після чого створюють зону розплаву. Розплав утримується силами поверхневого натягу і електромагнітним полем індуктора.

Устаткування для індукційної безтигельної зонної плавки – це комплекс складних, тісно взаємозв'язаних механічної, вакуумної, газової, високочастотної і контрольно-вимірювальної систем.

Механічна система установки забезпечує переміщення і обертання утримувачів плавких стрижнів, а також індуктора. При цьому вузли приводів, що забезпечують задані рухи, повинні забезпечувати високу точність параметрів, як в статичному, так і в динамічному режимах роботи. Окрім цього, механічна система повинна виключати можливість виникнення вібрації, оскільки остання приводить до значного погіршення процесу плавки. Вакуумна система повинна забезпечувати проведення процесу плавки при тиску $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. При плавці в газовому середовищі в камері вирощування створюється тиск до $1,72 \cdot 10^{-5}$ Па і при необхідності забезпечується потік газу в кількості до 50 л/хв. Найбільш важливим завданням вакуумно-газової системи є забезпечення максимальної чистоти

процесу вирощування кристалів. Високочастотна система установки включає силовий блок (блок живлення) і високочастотний генератор, вихідним елементом якого є індуктор. Звичайно використовувані в промисловості генератори працюють в діапазоні частот 1,5...5,3 МГц (основних складових високочастотного струму генератора) [10, 12].

1.5 Технологія хлорування кремнію

У виробництві тетрахлориду кремнію металевий кремній використовують як сировину, головним чином у суміші з феросиліцієм. Процес хлорування проводять у шахтних печах, горизонтальних реакторах та апаратах з киплячим шаром. Основні труднощі, що супроводжують процес, пов'язані з тим, що при хлоруванні металевої сировини виділяється значна кількість тепла у невеликому реакційному просторі. Технічна складність організувати ефективно відведення тепла обмежує продуктивність апаратів, які застосовуються. Висока температура в реакційній зоні призводить до утворення, крім SiCl_4 , ряду небажаних побічних продуктів.

У плані підготовки нових технологічних рішень базовий інтерес мають відомості з практичного досвіду хлорування металевого кремнію.

Виробництво SiCl_4 в шахтних печах складається з наступних стадій:

- 1 – подрібнення сировини і складання шихти;
- 2 – хлорування;
- 3 – послідовна конденсація твердих возгонів і SiCl_4 ;
- 4 – ректифікація технічного SiCl_4
- 5 – очищення відхідних газів.

Як сировина застосовується шихта, що містить 70 % металевого кремнію і 30 % феросиліцію марки ФС-75 або ФС-90. До шихти пред'являються вимоги по крупності за таблицею 1.3:

Таблиця 1.3 – Крупність шихти.

Розмір зерен, мм	25-30	50-80	80-120
Вміст фракції, %	5-10	25-30	65-70

Сировина такого складу сприяє рівномірному розподілу хлору по перерізу печі і запобігає сильним перегріванням при взаємодії хлору з розвиненою поверхнею феросиліцію.

Дроблений феросиліцій за допомогою шахтного підйомника подають у завантажувальні бункери, з яких він самопливом надходить у підігрівач сировини (під час запуску печі). Сировину при 300 ... 400 °С завантажують через задані проміжки часу в піч хлорування.

Піч хлорування являє собою двоконусний сталевий апарат шахтного типу з водяною сорочкою. Поверхня охолодження близько 7 м². Діаметр широкої частини печі – 900 мм, вузької – 480 мм, загальна висота печі – 3300 мм. Нижній конус печі має меншу висоту (650 мм) та футерований діабазовою плиткою в один шар. Піч заповнюють на висоту 600...700 мм шматками битого і попередньо висушеного графіту, який служить подушкою для розподілу хлору. Безпосередньо на графіт завантажують феросиліцій, підтримуючи висоту шару шихти в межах 250...350 мм. Продуктивність печі близько 2 т/доб SiCl₄.

Для хлорування феросиліцію використовують випарений рідкий хлор. Газоподібний електролітичний хлор, що містить домішки діоксиду вуглецю та кисню, що окислюють кремній, для цієї мети не застосовується. Хлор подають у піч через розподільний колектор. Реакція хлорування протікає із виділенням тепла, яке відводиться водою через стінки апарату. Температура в зоні реакції коливається в межах 800 ... 1200 °С.

Реакційні гази з печі хлорування надходять у конденсатор, що складається з двох вертикальних труб із загальним конусним бункером. Внутрішній діаметр труб 400 мм, висота 5200 мм, об'єм бункера 2 м³. У середині труб розташовані скребкові мішалки, що знімають зі стінок

хлориди, що сконденсувалися. Труби та бункер забезпечені сорочками. У сорочку першої труби подають воду для охолодження, внаслідок чого конденсується і осаджується переважна більшість твердих відгонів. Другу трубу конденсатора і конусний бункер, щоб уникнути конденсації в них парів тетрахлориду кремнію, обігрівають парою, підтримуючи температуру 80...120 °С. Загалом у конденсаторі вловлюється приблизно 90...95 % твердих хлоридів та інших відгонів.

Остаточне очищення парів тетрахлориду кремнію від твердих хлоридів та інших домішок проводять у додатковому сухому конденсаторі, що обігрівається парою, або в скрубєрі, зрошуваному тетрахлоридом кремнію. При мокрому очищенні досягається практично повне видалення всіх твердих частинок, але така установка більш громіздка і вимагає додаткових енергетичних витрат.

У скрубєрі, що являє собою вертикальну колону з розподільними тарілками, реакційні гази направляються протитечією рідкого тетрахлориду кремнію, який промиває гази, захоплюючи тверді частинки. Суспензія, що надходить в кип'ятильник, піддається відпарюванню. Пари SiCl_4 після конденсації знову повертаються на зрошення скрубєра, а тверді хлориди та інші частинки, що накопичуються в кип'ятильнику, періодично вивантажуються.

Пари тетрахлориду кремнію конденсуються в трубчатих холодильниках, що охолоджуються послідовно водою та розсолем. Отриманий сирець піддають ректифікації в системі, що складається з перегінного куба, колони ректифікації, дефлегматора, змієподібних холодильників і збірників кубових залишків і готового продукту.

Ректифікаційна колона являє собою сталеву трубу, заповнену керамічними кільцями розміром 50 · 50 · 5 мм. Спочатку для видалення розчиненого в сирці газоподібного хлору, змієподібний холодильник включають як зворотний і нагрівають суміш до тих пір, поки температура парів після дефлегматора не досягне 55 °С. Після цього перемикають

холодильник та відбирають основну фракцію SiCl_4 у збірники готової продукції. Відбір готового продукту припиняють, коли температура пари підвищується до 75°C . В якості відходів одержують тверді хлориди і частинки, що осаджуються при сухій та мокрій очистці реакційних газів, а також кубові залишки, що утворюються при ректифікації. Ці відходи в даний час не використовуються, а розкладаються водою в спеціальних ємностях.

Відхідні газы різних стадій процесу (конденсації та ректифікації, розкладання твердих возгонів та кубових залишків), направляють спочатку в камеру гідролізу тетрахлориду кремнію, виготовлену з цегли та футеровану зсередини діабазовою плиткою.

Для кращого зіткнення газів з водою камера розділена на відсіки, в яких обертаються розпилювачі, що створюють щільну завісу із бризок води. Непоглинені газы, що відходять (в основному хлор) видаляють з камери повітряним ежектором і передають в колону, зрошувану вапняним молоком. Кислі шламіві води з розкладача направляють у відстійники-нейтралізатори.

На деяких підприємствах у виробництві тетрахлориду кремнію застосовують горизонтальні печі хлорування. При цьому змінюється і конденсаційна система, що практично становить одне ціле з хлоратором.

Діаметр горизонтальної частини печі хлорування 600 мм; з одного боку ця труба закривається дверцятами, що охолоджуються водою, а з іншого - переходить в першу конденсаційну трубу.

Конденсаційна частина установки складається з трьох розташованих один над одним горизонтальних труб, також забезпечених сорочками для охолодження. У першій і другій трубах розміщені шнеки зі скребками, що безперервно знімають зі стінок тверді відгони. До кінця першої труби приєднаний довгий осаджувач діаметром 300 мм, з'єднаний патрубком із другою конденсаційною трубою. Осаджувач служить для збору твердих відгонів, нижній його кінець закритий шибром і обладнаний пневматичним вібратором для розпушення осаду на стінках. Між другою і третьою трубами є гідрозатвор для підтримки постійного тиску в системі.

Розрахункові (витратні) коефіцієнти для отримання 1 т SiCl_4 складають: 1,41 т хлору, 0,215 т феросиліцію ФС-90 або 0,214 т шихти (кремній Кр1 - 0,15 т + феросиліцій ФС-75 - 0,064 т).

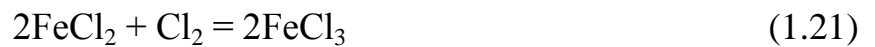
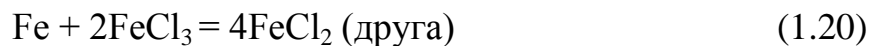
Робляться спроби використати для отримання тетрахлориду кремнію апарати з киплячим шаром.

Фірма «Монсанто» запатентувала спосіб отримання SiCl_4 хлоруванням в киплячому шарі тонко подрібненого та інертного розріджувача (вугілля, окис алюмінію, кварц). Роль інертних добавок зводиться до запобігання спіканню шихти внаслідок утворення невеликої кількості плава хлоридів лужних та лужноземельних металів, оскільки наявність навіть невеликого місцевого спікання порушує розподіл хлору по всьому перерізу і різко погіршує теплопередачу. Розміри частинок кремнію та інертного матеріалу повинні бути такими, щоб сировина підтримувалася у зваженому стані газовим потоком без помітного пилоносу. Оптимальне співвідношення між кількістю кремнію та інертного матеріалу дорівнює 1:1.

З метою більш ефективного його відведення рекомендується продувати реактор охолодженими парами тетрахлориду кремнію, що утворюється. Так, у невеликий реактор із внутрішнім діаметром 300 мм і висотою шару кремнію 600...800 мм вводили хлор зі швидкістю 42 кг/год. У системі циркулювали пари SiCl_4 зі швидкістю близько 50 м³/год, що охолоджуються в окремому теплообміннику до 100 °С. Вихід SiCl_4 становив 50 кг/год, причому температура в реакторі була на рівні 1000 °С, а кількість тепла, що відводиться, перевищувало 4180 кДж/год. Використання такого способу відведення тепла дозволяє створювати високопродуктивні реактори.

У роботі [13] наведено результати лабораторних досліджень з хлорування феросиліцію в розплаві хлоридів заліза та лужних металів. Механізм хлорування феросиліцію серед розплавлених солей помітно відрізняється від механізму відомих процесів хлорування оксидів у присутності відновників. Внаслідок малої розчинності хлору в розплаві пряма взаємодія між хлором та металом утруднена. Експериментально

показано, що реакція протікає ефективно у присутності переносника хлору, зокрема за наявності хлориду металу змінної валентності. При хлоруванні феросиліцію в розплаві натрію хлориду поряд з тетрахлоридом кремнію утворюються хлориди заліза, які утримуються в розплаві у вигляді комплексів NaFeCl_4 або NaFeCl_3 . Процес хлорування феросиліцію в такому розплаві протікає по стадіях:



При такому ході процесу тетрахлорид кремнію утворюється без прямої дії малорозчинного в розплаві хлору на зважені частки феросиліцію. Обидві стадії здійснюються або при взаємодії розплаву з твердими частинками, або при дії газу на розплав, тому реакції протікають відносно швидко.

Швидкість сумарного процесу хлорування феросиліцію в інтервалі $600 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ практично не залежить від температури та розміру його частинок (у межах $0,25 \dots 3,0 \text{ мм}$). Оптимальна верхня межа температури становить $850 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$. При високій температурі – спостерігається велике винесення хлоридів натрію та заліза з реакційними газами. Нижня температурна межа хлорування обумовлена можливістю кристалізації розплаву. Встановлено, що оптимальна температура процесу має бути $600 \dots 650 \text{ }^\circ\text{C}$. Для запобігання кристалізації розплаву вміст хлоридів заліза має становити щонайменше 18 %. Велике значення має співвідношення ді- та трихлориду заліза в розплаві. При значному надлишку феросиліцію та недостатній подачі хлору, залізо знаходиться в розплаві головним чином у вигляді FeCl_2 , при збільшенні подачі хлору і відсутності надлишку феросиліцію в розплаві переважає трихлорид заліза. Експериментально показано, що найкращі результати досягаються при відношенні $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{Fe}^{3+}]$, що дорівнює $6 \dots 12$. Якщо це співвідношення більше 12, концентрація

трихлориду заліза дуже мала, відповідно знижується швидкість основної реакції (1.19).

Якщо хлориди заліза постійно присутні у розплаві і не видаляються у процесі хлорування, наявність заліза у вихідній металевій сировині необов'язкова.

Метод хлорування металів і металевих сплавів у середовищі розплавлених солей поки що не отримав достатнього поширення. Відомостей щодо застосування високопродуктивного процесу не наводиться. Спосіб хлорування феросиліцію в розплаві солей був випробуваний тільки на дослідній установці потужністю 1 т/добу.

Особливий інтерес [14, 15] до питання хлорування металевого кремнію в розплаві солей проявляється у зв'язку з тим, що принципово цей процес дозволяє отримувати SiCl_4 з підвищеною чистотою, тим самим зменшуючи зусилля та витрати, необхідні для очищення SiCl_4 перед його використанням як вихідний матеріал для виробництва сонячного і напівпровідникового кремнію.

Згідно з європейською патентною заявкою [15], сутність оформленого винаходу відноситься до способу отримання SiCl_4 , зокрема до способу отримання технічного SiCl_4 з підвищеною чистотою. Як джерело кремнію можна застосовувати будь-яке джерело кремнію, яке використовується у звичайному процесі виробництва напівпровідників. Однак, як альтернатива, краще використовувати феросиліцій різної чистоти як більш економічний вихідний матеріал. Хлорид лужного металу, який подають разом із феросиліцієм, особливо не обмежується. На практиці краще використовувати еквімолярні суміші NaCl і KCl .

У способі, згідно винаходу, відходи, що виникають під час очищення SiCl_4 (наприклад, пил, полісиланові сполуки та виділений тетрахлорид кремнію), можуть бути повернуті в реактор хлорування. З одного боку, це охолоджує розплав, а з іншого боку, кремнієвмісні компоненти повертаються на виробництво SiCl_4 . Коли розплав солей насичується домішками (залізом,

алюмінієм тощо), його можна видаляти та підживлювати свіжими солями. Отриманий розплав може бути перероблений із регенерацією витраченої солі.

Розплав хлориду лужного металу може служити фільтром для різних домішок зі складу вихідної кремнієвої сировини, тобто домішки утримуються в розплаві і не потрапляють у газоподібний продукт, що утворився в результаті хлорування з SiCl_4 . Причина ефекту, що спостерігається, полягає в тому, що додавання хлориду лужного металу викликає перетворення летючого FeCl_3 в низьколеткі комплексні солі в розплаві. При використанні NaCl та/або KCl як середовище хлорування виходять, наприклад, Na(K)FeCl_4 і Na(K)FeCl_3 . Це значно знижує виділення хлориду заліза в парогазову суміш і, отже, одержуваний технічний SiCl_4 . Аналогічним чином інші метали, які потрапляють у розплав у вигляді домішок, зв'язуються та утримуються у розплаві.

Процедура проведених експериментів полягала в тому, що об'єм 350 г еквівалентної суміші солі відважують у хлоратор і нагрівають до плавлення. Розплав промивають у хлораторі протягом 10...15 хвилин за допомогою пропускання хлору. Хлорування проводиться за температури $750\text{ }^\circ\text{C}$. У системі конденсації – двоходовий конденсатор охолоджується водою до температури $12\text{ }^\circ\text{C}$, а низькотемпературний конденсатор з льодосоляною сумішшю охолоджується до температури $(-20)\text{ }^\circ\text{C}$.

Для здійснення способу згідно винаходу, вихідний матеріал подається зверху на поверхню розплаву в хлораторі, і водночас хлор подається у кількості $90\text{ м}^3/\text{год}$ під розплав через основу хлоратора. Вихідна шихта, що складається з еквімолярної суміші $\text{NaCl} : \text{KCl}$ і кремнію (феросиліцію ФС-90, вміст заліза 3,47 %) у різних співвідношеннях, вводиться в реактор порціями по 40...50 г кожні 15 хвилин.

Було проведено три експерименти, у яких за ідентичних до всього іншого умов змінювалося співвідношення хлоридів лужного металу до джерела кремнію.

Згідно з описом, заявлений спосіб був протестований в лабораторних умовах на апаратах з кварцового скла з випуском 9 партій технічного SiCl_4 при продуктивності 1 кг/год. Крім того, вказується, що відома установка для хлорування оксидної титанової сировини може використовуватися для здійснення запропонованого способу отримання технічного SiCl_4 з підвищеною чистотою.

Успіхи у розвитку промислового хлорування в розплаві стосовно отримання тетрахлориду титану створюють передумови для використання практичного досвіду на вирішення завдання переробки металевого кремнію в SiCl_4 . Динаміка розвитку способу отримання SiCl_4 полягала у поетапному вдосконаленні технології та обладнання зі створенням маловідходних технологій та високопродуктивних установок хлорування у розплаві. Сучасна установка хлорування включає хлоратор, який зазвичай має конічну нижню частину та комбіновану систему конденсації для поділу потоку продукту, що утворюється у вигляді парогазової суміші. У хлораторі утворюється розплав хлориду лужного металу із температурою плавлення 600...800 °С. Хлор вдувається під розплав через фурми конічної частини хлоратора. Вихідна шихта (титановий шлак, кокс і хлорид лужного металу) додається до розплаву зверху через систему дозування. Вихідні компоненти шихти: шлак та кокс попередньо подрібнюються до крупності частинок розміром менше 0,16 мм.

Потік парогазової суміші, що утворився над розплавом, відводять в апарати конденсації, де відбувається поділ твердих, рідких і газоподібних продуктів хлорування.

Злив розплаву організований за двома льотками – верхньою та нижньою. Верхня льотка призначена для часткового зливу при оновленні розплаву та відборі проб. Нижня льотка служить для повного зливу перед капітальним ремонтом або для часткового зливу донної частини розплаву при зашламленні подини.

Сольовий хлоратор оснащений трьома підігрівними електродами з водоохолоджуваними штангами (для пускового періоду, для роботи при зниженій продуктивності). Електроди живляться від пічного трансформатора зі ступінчастим регулюванням потужності.

Стабілізація температурного режиму досягається шляхом подачі зрошуючої пульпи (рідкого SiCl_4) через 2 форсунки на склепіння хлоратора в газовий простір і прямо на розплав.

Комбінована система конденсації складається з двох пилових камер і блоків зрошувальних скрубєрів та зрошувальних конденсаторів. Пилові камери вловлюють тверді частинки шихти і висококиплячих хлоридів, в блоці зрошувальних скрубєрів відбувається конденсація частини потоку пароподібного SiCl_4 , відмивання пари від переважної маси супутніх хлоридів-домішок і відведення 70...80 % винесеного з хлоратора тепла, а у блоці зрошувальних конденсаторів завершується повна конденсація цільового SiCl_4 .

1.6 Висновки

Найпоширенішим елементом на Землі є кремній, який складає від 27,6 до 29,5 %. Широке використання у промисловості має як метал так і його з'єднання. Кремній дуже зручний з огляду на технологію виготовлення напівпровідникових пристроїв електроніки, а тому є основним її елементом.

В сучасному світі найчастіше кремній використовують у промисловості для виробництва сплавів, у електротехніці – для напівпровідникових приладів, в сонячній енергетиці. Різні сполуки кремнію знайшли використання у медичній галузі, будівництві, оптиці, побуті тощо.

Технологія виробництва складається з отримання металургійного кремнію, його хлорування, очищення, відновлення кремнію до елементарного стану і вирощування монокристалів кремнію.

Монокристали кремнію високої чистоти отримують за допомогою метода Чохральського та зонної плавки.

Очищення кремнію у промислових масштабах здійснюється шляхом безпосереднього хлорування кремнію. При цьому утворюються сполуки складу SiCl_4 , SiHCl_3 та SiH_2Cl_2 . Їх у різний спосіб очищують від домішок (як правило, перегонкою і диспропорціонуванням) і на заключному етапі відновлюють чистим воднем при температурах від 900 до 1100 °С.

Процес хлорування проводять у шахтних печах, горизонтальних реакторах та апаратах з киплячим шаром.

У сучасних технологіях використовується спосіб хлорування металів в середовищі розплавлених солей. Цей процес дозволяє отримувати SiCl_4 з підвищеною чистотою, що зменшить зусилля та витрати, необхідні для очищення SiCl_4 .

Враховуючи дані з вищенаведених джерел та обробивши відомий матеріал з питання хлорування кремнієвмісних сполук, видно, що виробництво кремнію складний та довготривалий процес. Утворення кремнієвмісних сполук залежить від якості як первинної сировини, так і отриманих продуктів на різних етапах виробництва; від якості матеріалів, що використовуються; від температури процесу, від умов проведення тощо. Вирішення проблеми полягає в розробці економічно виправданих умов, режимів та технологічних схем переробки кремнієвмісної сировини, при яких буде максимальне витягнення чистішого кінцевого продукту.

На підставі вище викладеного завданнями дослідження є:

- розробити технологію хлорування металевого кремнію в розплаві солей з отриманням SiCl_4 підвищеної чистоти;
- провести експериментальні процеси хлорування матеріалу з отриманням технічного тетрахлориду кремнію;
- дослідити можливості реалізації основних етапів запропонованої технології в лабораторних умовах.

2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Характеристика сировини, матеріалів та отримуваних продуктів.

Для проведення науково-дослідних робіт використовуються наступні речовини: кремній технічний, хлор, відпрацьований розплав сольового хлоратора. Після хлорування одержуємо наступні продукти: тетрахлорид кремнію технічний, декантат кремнія технічного, розплав сольового хлоратора, возгони пилових камер.

2.1.1 Властивості кремнію технічного

У відповідності до ГОСТ 2169 кремній технічний може мати такий хімічний склад

Таблиця 2.1 – Хімічний склад кремнію технічного

Марка кремнію	Масова доля, %				
	Кремній, не менш	Домішки, не більш			
		Залізо	Алюміній	Кальцій	Сума домішок
Кр00	99,0	0,4	0,3	0,4	1,0
Кр0	98,8	0,5	0,4	0,4	1,2
Кр1	98,0	0,7	0,7	0,6	2,0
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0
Кр3	96,0	1,5	1,5	1,5	4,0

Кремній виготовляють у вигляді шматків розмірами від 20 до 300 мм з допустимим вмістом фракції менше 20 мм не більше 10 % маси партії [7].

Частину проби, призначеної для визначення масових часток компонентів в кремнії, дроблять до крупності зерен, що проходять через сито з сіткою N 2, 5 по ГОСТ 6613. Лабораторну пробу відмагнічують.

Масову частку компонентів в кремнії визначають по ГОСТ 19014.0 – ГОСТ 19014.4. Допускається проводити аналіз іншими методами, що

забезпечують необхідну точність визначень. При розбіжності в оцінці результатів аналізу його проводять по ГОСТ 19014.0 – ГОСТ 19014.4.

2.1.2 Властивості хлору

Для хлорування кремнію використовують випарений рідкий хлор. Газоподібний електролітичний хлор, що містить домішки діоксиду вуглецю та кисню, що окислюють кремній, для цієї мети не застосовується.

У відповідності до ГОСТ 6718 рідкий хлор має такі характеристики :

Таблиця 2.2 – Хімічний склад рідкого хлору

Найменування показника	Норма	
	Вищий сорт	Перший сорт
1. Об'ємна частка хлору, % не менше	99,8	99,6
2. Масова частка води, %, не більше	0,01	0,04
3. Масова частка трихлористого азоту, %, не більше	0,002	0,004
4. Масова частка нелетючого залишку, % не більше	0,015	0,10

Рідкий хлор - рідина бурштинового кольору, що має подразнюючу і задушливу дію. Хлор негорючий. Рідкий хлор є сильним окислювачем, який підтримує горіння багатьох органічних речовин (масел, жирів, розчинників), пожежонебезпечний при контакті з горючими речовинами. Скипидар, титан і порошки металів в атмосфері хлору здатні самозайматися за кімнатної температури. Хлор із воднем утворює вибухонебезпечні суміші. Гранично допустима концентрація хлору в повітрі робочої зони виробничого приміщення – 1 мг/м^3 (2-й клас безпеки за ГОСТ 12.1.007).

Хлор відноситься до високонебезпечних речовин. Глибоко проникаючи в дихальні шляхи, хлор уражає легеневу тканину та викликає набряк легень. Хлор викликає гострі дерматити з потінням, почервонінням та набряклістю. Велику небезпеку для ураженого хлором становлять ускладнення – запалення легень та порушення з боку серцево-судинної системи.

Для захисту органів дихання від парів газоподібного хлору застосовують промислові фільтруючі протигази марки В або БКФ (ГОСТ 12.4.121), якщо об'ємна частка хлору в повітрі не перевищуватиме 0,5 %, а об'ємна частка кисню становитиме не менше 18 %.

Для профілактики отруєння необхідні систематичний контроль за герметичністю обладнання та безперебійна ефективна вентиляція, а також застосування засобів захисту органів дихання та шкіри (спеціальний одяг та взуття) у відповідності до нормативно-технічної документації. При отруєнні хлором потерпілого необхідно винести із зараженої атмосфери, звільнити від одягу, який утруднює дихання, викликати лікаря, забезпечити спокій, тепло, дати молоко з содою [16].

2.1.3 Властивості тетрахлориду кремнію

Тетрахлорид кремнію (SiCl_4) – безбарвна рідина з різким задушливим та подразнюючим дихальні шляхи запахом. Тетрахлорид кремнію - негорюча термічно стійка сполука. На повітрі димить, добре розчиняється у воді. Сильно димить у вологому повітрі внаслідок гідролізу та утворення твердих частинок $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Температура кипіння тетрахлориду кремнію $t_{\text{кип.}} = 57,6 \text{ }^\circ\text{C}$, температура плавлення $t_{\text{плавл.}} = -70 \text{ }^\circ\text{C}$; критична точка: температура $t_{\text{кр.}} = 233 \text{ }^\circ\text{C}$, тиск $p_{\text{кр.}} = 3,75 \text{ МПа}$; молярна теплоємність $90,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, теплопровідність $0,099 \pm 0,001 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Щільність при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $1,48 \text{ г}/\text{см}^3$, ГДК – $0,2 \text{ мг}/\text{м}^3$. Клас небезпеки II [17].

Сильно дратує очі, слизисті оболонки і дихальні шляхи; при попаданні на шкіру викликає хімічний опік. Пари не горючі та не вибухонебезпечні.

При отруєнні парами винести постраждалого на свіже повітря, дати тепле молоко з содою, викликати лікаря. При попаданні рідини в очі і на шкіру змити сильним струменем води, звернутися до лікаря. Засоби захисту – всі роботи з тетрахлоридом кремнію необхідно виконувати під витягом в куртці, халаті з кислототривкої тканини, кислототривкому фартусі, захисній

масці або окулярах, кислотостійких рукавицях і протигазі з фільтруючою коробкою.

У разі потрапляння рідкого SiCl_4 на незахищену частину тіла, необхідно промокнути шкіру бавовняним рушником, а потім швидко промити струменем води і обробити слабким розчином двовуглекислої соди.

2.1.4 Характеристики допоміжних матеріалів

Відпрацьований розплав сольового хлоратора титанового виробництва має їдкий запах хлоридів, злитий у короби при застиганні утворює монолітну плиту сіро-жовтого кольору. Належить до четвертого класу небезпеки. ВРСХ розплав має наступні фізико-механічні властивості: середня температура плавлення – $910\text{ }^\circ\text{C}$, щільність – $2000 \dots 2300\text{ кг/м}^3$, теплота плавлення – $420 \dots 440\text{ Дж/град}$, насипна вага – $980 \dots 1100\text{ кг/м}^3$, межа міцності при стисненні – до $20,3\text{ МПа}$, межа міцності на вигин – до $0,71\text{ МПа}$ [18]. До хімічного складу розплаву сольового хлоратора на ЗТМК згідно НД ТІ 02.08 висувають такі вимоги до вмісту компонентів та домішок (таблиця 2).

Таблиця 2.3 – Хімічний склад відпрацьованого розплаву сольового хлоратора

Речовини	Масова частка, %	Речовини	Масова частка, %
$\text{NaCl}+\text{KCl}$	30,0 – 42,0	MgCl_2	1,0 – 3,0
TiO_2	1,0 – 5,0	CaCl_2	1,0 – 3,0
C	1,5 – 5,0	AlCl_3	0,5 – 2,0
Cl	40,0 – 60,0	SiO_2	6,0 – 8,0
FeCl_2	12,0 – 25,0	Нерозчинний осад	15,0 – 25,0
FeCl_3 , не більше	5,0		

Возгони пилових камер сірого кольору, мають їдкий запах хлоридів, рихлу, пористу структуру. Складаються з твердих хлоридів та інших частинок які уловлюється в пилових камерах і рукавних фільтрах. Вони

належать до четвертого класу небезпеки. Хімічний склад возгонів за НД ТІ 02.08 наведено в таблиці 3:

Таблиця 2.4 – Хімічний склад возгонів пилових камер

Речовина	Масова частка, %	Речовина	Масова частка, %
NaCl	15,0 – 35,0	FeCl ₃ , не більше	10,0 – 30,0
KCl	1,0 – 5,0	MgCl ₂	1,0 – 10,0
TiO ₂	3,0 – 20,0	CaCl ₂	0 – 1,0
C	1,0 – 6,0	AlCl ₃	10,0 – 25,0
Cl	40,0 – 50,0	SiO ₂	0 – 3,0
FeCl ₂	5,0 – 25,0	Нерозчинний осад	10,0 – 25,0

2.2 Характеристика обладнання

2.2.1 Установа для хлорування

Лабораторна установка призначена для хлорування матеріалів. Процес хлорування проводять в кварцевому хлораторі з системою конденсації.

Принципова технологічна схема лабораторної установки хлорування сировини у розплаві наведена на рис. 2.1.

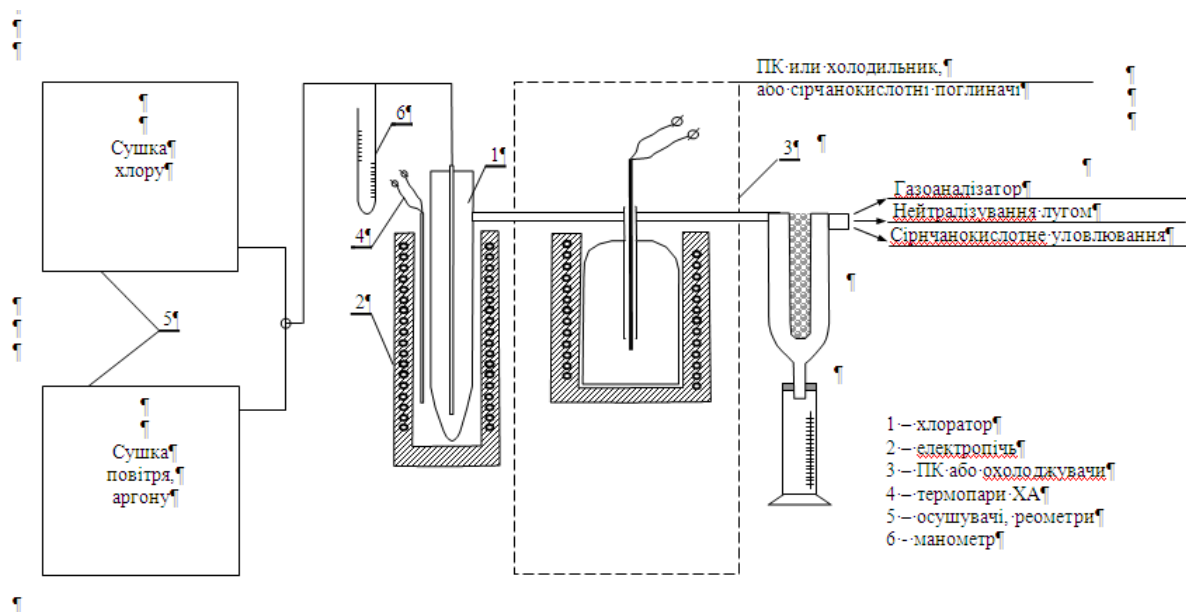


Рисунок 2.1 – Схема лабораторної установки хлорування сировини у розплаві

Піч хлорування являє собою двоконусний сталевий апарат шахтного типу з водяною сорочкою. Поверхня охолодження близько 7 м^2 . Діаметр широкої частини печі – 900 мм, вузької – 480 мм, загальна висота печі – 3300 мм. Нижній конус печі має меншу висоту (650 мм) та футерований діабазовою плиткою в один шар. Продуктивність печі близько 2 т/доб. SiCl_4 .

Хлор подають у піч через розподільний колектор. Реакція хлорування протікає із виділенням тепла, яке відводиться водою через стінки апарату.

У конденсатор з печі хлорування поступають гази. Конденсатор складається з двох вертикальних труб із загальним конусним бункером. Внутрішній діаметр труб 400 мм, висота 5200 мм, об'єм бункера 2 м^3 . У середині труб розташовані скребкові мішалки, що знімають зі стінок хлориди, що сконденсувалися. Труби та бункер забезпечені сорочками. У сорочку першої труби подають воду для охолодження, внаслідок чого конденсується і осаджується переважна більшість твердих возгонів. Другу трубу конденсатора і конусний бункер, щоб уникнути конденсації в них парів тетрахлориду кремнію, обігривають парою, підтримуючи температуру $80\text{...}120 \text{ }^\circ\text{C}$. Загалом у конденсаторі вловлюється приблизно $90\text{...}95 \%$ твердих хлоридів та інших возгонів.

Остаточне очищення парів тетрахлориду кремнію від твердих хлоридів та інших домішок проводять у додатковому сухому конденсаторі, що обігривається парою, або в скрубєрі, зрошуваному тетрахлоридом кремнію.

2.2.2 Хлоратор

Сучасна установка хлорування включає хлоратор, який зазвичай має конічну нижню частину та комбіновану систему конденсації для поділу потоку продукту, що утворюється у вигляді парогазової суміші. У хлораторі утворюється розплав хлориду лужного металу із температурою плавлення $600\text{...}800 \text{ }^\circ\text{C}$. Хлор вдувається під розплав через фурми конічної частини

хлоратора. Вихідна шихта (титановий шлак, кокс і хлорид лужного металу) додається до розплаву зверху через систему дозування. Вихідні компоненти шихти попередньо подрібнюються до крупності частинок розміром менше 0,16 мм.

Потік парогазової суміші, що утворився над розплавом, відводять в апарати конденсації, де відбувається поділ твердих, рідких і газоподібних продуктів хлорування.

Злив розплаву організований за двома льотками – верхньою та нижньою. Верхня льотка призначена для часткового зливу при оновленні розплаву та відборі проб. Нижня льотка служить для повного зливу перед капітальним ремонтом або для часткового зливу донної частини розплаву при зашламленні подини.

Сольовий хлоратор оснащений трьома підігрівними електродами з водоохолоджуваними штангами (для пускового періоду, для роботи при зниженій продуктивності). Електроди живляться від пічного трансформатора зі ступінчастим регулюванням потужності.

Стабілізація температурного режиму досягається шляхом подачі зрошуючої пульпи (рідкого SiCl_4) через 2 форсунки на склепіння хлоратора в газовий простір і прямо на розплав.

2.2.3 Характеристика обладнання для виконання аналітичних робіт

Ваги електронні лабораторні моделі CAUX 320 . Ваги працюють за принципом адаптивного автоматичне калібрування при зміні температури навколишнього середовища. Вони дозволяють обирати одиниці виміру (грами, карати тощо).

Технічні характеристики:

найбільша границя зважування:	320 г;
дискретність:	0,0001 г;
клас точності:	спеціальний (I);

тип вимірювання:	електромагнітна компенсація;
живлення: напруга:	110 – 240 В;
частота:	49 – 51 Гц;
діапазон робочих температур:	5 – 40 °С;
тип дисплея:	рідкокристалічний.

Одноконфорочна електрична плита Saturn ST-EC0180 Black із закритою спіраллю та чавунним нагрівальним елементом призначена для нагрівання і підтримки в розігрітому стані речовин при проведенні різних робіт і використовується для лабораторних робіт. Вона має регульований термостат.

Технічні характеристики:

потужність конфорки:	1500 Вт;
номінальна напруга:	220–230 В;
номінальна частота:	50 Гц;
сила струму:	6,8 А.

Низькотемпературна лабораторна електропіч SNOL 58/350 (сушильна шафа) призначена для просушки різних матеріалів, проведення аналітичних робіт в повітряному середовищі стаціонарних умовах при температурі до 350 °С. У електропечі передбачені отвори для видалення вологи з робочої камери і її вентиляції. У камері електропечі лабораторної знаходиться вентилятор, що забезпечує примусову конвекцію в робочій камері і рівномірність температури в різних її частинах.

Технічні характеристики:

номінальна потужність:	2,0 кВт;
напруга живильної мережі:	220 В;
частота змінного струму:	50 Гц;
діапазон автоматичного регулювання температури:	50–350 °С.

Атомно-абсорбційний спектрофотометр «ContrAA 300». Вимірювання концентрації елементів, що визначаються, засновано на вимірі резонансного

поглинання електромагнітного випромінювання атомами при розпилюванні розчину проби в полум'я.

Технічні характеристики:

спектральний діапазон	190 – 900 нм;
спектральна ширина щілини	200 нм;
напруга:	220 В;
частота:	50 Гц;
потужність:	від 10 до 50 кВт.

Спектрофотометр «Helios Omega» з вбудованим програмним забезпеченням дозволяє реєструвати спектри, вимірювати оптичну щільність та пропускання на фіксованих довжинах хвиль (до 20 точок), досліджувати кінетику хімічних реакцій та будувати кількісні калібровки.

Технічні характеристики:

оптична система	однопроменева, монохроматор Seya-Namioka;
спектральний діапазон	190 – 1100 нм;
ширина спектральної лінії	2 нм;
детектор	кремнієвий фотодіод;
точність	0,005 А при 1А;
напруга:	220 В;
частота:	50 Гц;
потужність:	50 кВт.

2.3 Методика лабораторних досліджень запропонованої технології

Суть методу полягає в тому, що розплав хлоридних солей з кремнієм піддається дії газоподібного хлору при температурі 550...1000 °С. Низькокиплячі хлориди, що утворюються в процесі хлорування (заліза, алюмінію і деяких інших металів) уловлюються в конденсаційній системі, а висококиплячі хлориди лужних і рідкоземельних металів залишаються в шихті або в розплаві [19].

Вибір способу хлорування визначається, перш за все, складом і дисперсністю вихідної сировини. Принципова технологічна схема лабораторної установки хлорування сировини у розплаві наведена на рис. 2.1.

Схема включає два основні етапи: підготовку шихти для хлорування і власне хлорування.

2.3.1 Методика проведення гранулометричного складу сировини

Зразки металевого кремнію подрібнили до розмірів частинок ≤ 2 мм. Провели гранулометричний склад методом ситового аналізу. Метод заснований на визначенні кількісного розподілу зерен сировини по крупності шляхом розсіву на декількох ситах з наступним зважуванням отриманих класів крупності і обчислення їх виходу в процентах.

Для проведення досвіду збирали комплект сит, суцільний піддон і зверху закрити кришкою. Наважку проби масою 100 г помістили на верхнє сито. Перемішувати сита вручну потрібно зворотно-поступовими рухами в горизонтальній площині, без зусиль протягом 5 хв. По закінченні розсівання залишки на ситах і піддоні зважили окремо. Вихід сировини кожного класу крупності (V) обчислити за формулою, %:

$$V = \frac{m_n \cdot 100}{m}, \quad (2.1)$$

де m_n – маса проби даного класу крупності, г;

m – маса проби, взятої для випробування, г.

Результати розсіву заносяться в табл. 2.3.

Таблиця 2.5 – Гранулометричний склад металевого кремнію

Номер сита	Фракція, мм	Вміст фракції		Сумарний відсоток
		г	%	

2.4 Методи аналізу

Після проведення лабораторного досліду з отримання тетрахлориду кремнію з металевого кремнію в розплаві хлоридних солей одержано: кремнію тетрахлорид технічний, декантат кремнію тетрахлориду, розплав хлоратора, возгон хлоратора кремнію тетрахлориду.

Кремнію тетрахлорид технічний проводять аналізи згідно ТУ 2152-008-16424433-2007 [20] на компоненти:

Алюміній Al визначається атомно-абсорційним методом, який ґрунтується на вимірюванні інтенсивності атомного поглинання збуджених атомів алюмінію на відповідній характеристичній довжині хвилі;

Залізо Fe – атомно-абсорційний метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності атомного поглинання збуджених атомів заліза на відповідній характеристичній довжині хвилі;

Титан Ti – фотометричний метод ґрунтується на утворенні забарвленої у жовтий колір стійкої сполуки чотиривалентного титана з діантипірілметаном у кислому середовищі;

Фосфор P – фотометричний метод ґрунтується на утворенні в кислому середовищі фосфорносурмяномолібденової гетерополікислоти та відновленні її аскорбіновою кислотою до молібденової сині;

Кальцій Ca – атомно-абсорційний метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності атомного поглинання збуджених атомів кальцію на відповідній характеристичній довжині хвилі;

Сульфур S – титриметричний йодометричний метод ґрунтується на прожаренні наважки в струмі кисню при 1300 – 1350 °С, поглинанні утвореного двоокису сірки водою і титруванні сірчистої кислоти розчином йодид-йодату в присутності індикатора крохмалю;

Хлор розчинний $Cl_{розч}$ – титрометричний метод ґрунтується на осадженні вільного хлору у нейтральному середовищі азотнокислим сріблом у присутності індикатора хромовокислого калію.

Декантат кремнію тетраклориду проводять аналізи згідно ТУ 2152-008-16424433-2007 [20] на компонент:

Хлор розчинний $Cl_{розч}$ – титрометричний метод ґрунтується на осадженні вільного хлору у нейтральному середовищі азотнокислим сріблом у присутності індикатора хромовокислого калію.

Розплав хлоратору та возгон хлоратору кремнію тетраклориду аналізують згідно НД ТІ 02.08 на компоненти:

Натрій Na – атомно-абсорційний метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності атомного поглинання збуджених атомів металів на відповідних характеристичних довжинах хвиль

Калій K – атомно-абсорційний метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності атомного поглинання збуджених атомів металів на відповідних характеристичних довжинах хвиль

Залізо двовалентне Fe^{+2} – титрометричний метод ґрунтується на відновленні тривалентного заліза до двовалентного і титрування останнього розчином перманганату калію

Залізо тривалентне Fe^{+3} – титрометричний метод ґрунтується на окислювально – відновному титруванні останнього розчином двухромовокислого калію

Силіцій Si – визначається гравіметричним методом, що ґрунтується на виділенні кремнієвої кислоти з солянокислого розчину.

2.5 Висновки

Розглянули основні матеріали та обладнання для проведення опиту з дослідженню технології хлорування металевого кремнію. У якості основної

сировини використовували подрібнений металевий кремній та допоміжні матеріали – розплав сольового хлоратора та рідкий хлор.

Наведено обладнання необхідне для проведення експериментів та дана технічна характеристика обладнання: ваги електронні I класу точності; одноконфорочна електрична плита Saturn з закритою спіраллю тощо.

Приведено методику лабораторних досліджень пропонованої технології: визначення гранулометричного складу сировини; процес хлорування кремнію у розплаві хлоридних солей.

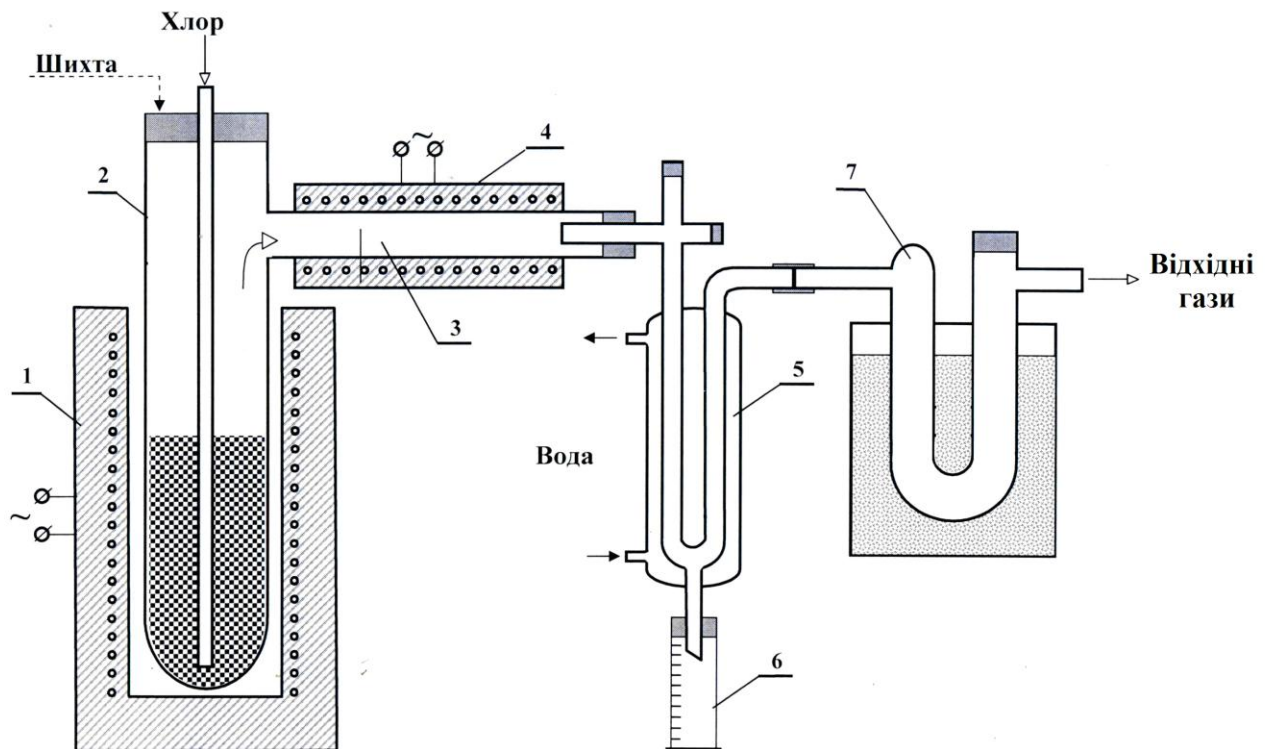
Наведено методи аналітичного аналізу вихідної сировини та отриманих продуктів: атомно-абсорційним методом визначення Al, Fe, Ca, Na, K, фотометричним методом – Ti, P, титрометричним методом – $\text{Cl}_{\text{розч}}$, Fe^{+2} , Fe^{+3} , титрометричним йодометричним методом – S, гравіметричним методом – Si.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Опис лабораторної установки дослідження хлорування кремнію

При проведенні експериментів з розробки технології у лабораторних умовах досліджується отримання тетрахлориду кремнію з технічного кремнію в розплаві хлоридних солей, на лабораторному обладнанні у хімічному посуді.

Для дослідів із хлорування металевого кремнію використовували лабораторну установку, яка схематично показана на рис. 3.1.



1 – електропіч, 2 – хлоратор, 3 – газохід, 4 – підігрівач, 5 – холодильник,
6 – приймач, 7 – уловлювач

Рисунок 3.1 – Схема установки хлорування шихти в розплаві солей

Основою конструкції є електропіч (поз. 1) шахтного типу, потужністю 1 кВт. Габарити шахти дозволяють розмістити в ній суцільнопаяний

кварцовий хлоратор (поз. 2) діаметром до 100 мм. Зверху хлоратор закривається гумовою пробкою чи графітовою кришкою.

Через центр пробки пропущено вертикальну хлорпідводну трубку до днища хлоратора. У верхній частині робочого простору виведено горизонтальний газохід (поз. 3) діаметром 35 мм.

Електропіч (поз. 1) оснащена автоматичною системою контролю та регулювання температури. У хлоратор (поз. 2) перед запуском завантажують тверді солі, які після розплавлення забезпечують робочий рівень розплаву заввишки 120 мм.

На газохід (поз. 3) вільно надягається трубчастий підігрівач (поз. 4), який дозволяє тримати певну температуру в довгому газоході і виводити парогазову суміш у водоохолоджуваній холодильнику (поз. 5) без передчасної конденсації SiCl_4 . Діаметр основного газоходу навмисно зроблений великим, щоб у вільному просторі збирати пил та відгони висококиплячих хлоридів і тим самим обходитися без спеціальної камери конденсації.

Для підтримки потрібного режиму температуру на стінці газоходу (поз. 3), у середній частині, контролюють термопарою та регулюють автотрансформатором, від якого електричний струм подається до підігрівача (поз. 4).

Конденсацію SiCl_4 проводять у вертикальному двоходовому холодильнику (поз. 5). Апарат виготовлений з кварцу, має охолоджувану сорочку, один вхідний патрубок для парогазової суміші і два вихідних: для зливу конденсату в мірний приймач (поз. 6) і для передачі газів в уловлювач (поз. 7).

За рахунок охолодження льодом, розширення та зміни напрямку руху з газів, що відходять, добувають SiCl_4 , після чого їх скидають на знешкодження. Хлор подають у хлоратор (поз. 2) з балона, попередньо піддаючи осушуванню концентрованою сірчаною кислотою. У процесі хлорування здійснюють контроль тиску та витрати хлору.



Рисунок 3.2 Хлоратор з хлорпідводом



а



б

Рисунок 3.3 Газохід з підігрівачем (а) установки хлорування шихти в розплаві солей та холодильник (а, б)

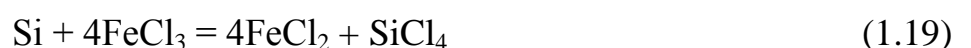


Рисунок 3.4 Приймач тетрахлориду кремнію установки хлорування шихти в розплаві солей

Завантаження кремнію проводять періодично, перекриваючи подачу хлору. Пробку з хлоропідводом витягають з хлоратора і через воронку на поверхню розплаву в хлораторі засипають розрахункову наважку. Хлоропідвідною трубкою розмішують розплав і продовжують хлорування. Після закінчення хлорування заданої кількості кремнію проводять злив розплаву. Для цього хлоратор від'єднують від системи конденсації, вилучають із електропечі (поз. 1) і, нахилиючи, зливають рідкий розплав на кристалізацію у деко.

3.2. Термодинамічні дослідження реакції взаємодії компонентів при виробництві тетрахлориду кремнію

При взаємодії компонентів металевого кремнію з хлоридом заліза, що входить до розплаву, відбувається реакція:



Термодинамічні характеристики речовин, що беруть участь у взаємодії наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Термодинамічні характеристики речовин, що беруть участь в реакції (1.19) [21]

Речовина	Фаза	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta \Delta S_{298}^0$, Дж/моль·град	Теплоємність, Дж/(моль·град)			Температурний інтервал, К	ΔH перетворення, кДж/моль
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	ж	–	18,72	24,02	2,58	4,23	298–330	297
	тв	468,9	18,84	28,86	4,27	–	298–1683	46,47
FeCl ₂	тв	342,9	120,2	79,8	8,71	–	298–950	430,4
	р	–	–	102,20	–	–	950–1299	126,48
	г	–	–	58,6	–	–	1299–2500	–
FeCl ₃	тв	402,0	163,0	90,85	12,6	–	298–577	42,91
	ж	–	–	131,9	–	–	577–592	25,20
	г	–	–	62,8	25,1	–	592–2500	–
SiCl ₄	ж	-544,9	258,5	–	–	–	298–330	28,72
	ж	628,44	239,9	140,3	–	–	298–330	28,72

Термодинамічний розрахунок ймовірності протікання реакції взаємодії компонентів виконаний при температурі 25 °С (298 К) за рівнянням Гіббса-Гельмгольца з використанням електронних таблиць Microsoft Excel (рис 3.5).

Для визначення ентальпії реакції (1.19) розраховуємо стандартну ентальпію утворення ΔH_{298}^0 за формулою

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (v_i \Delta H_{298, B_i}^0)_{\text{в}} - \sum (v_i \Delta H_{298, A_i}^0)_{\text{в}}, \quad (3.1)$$

де ΔH_{298}^0 – стандартна зміна ентальпії;

$\sum (v_i \Delta H_{298, B_i}^0)_{\text{в}}$ – стандартні зміни ентальпій речовин, які утворилися в результаті реакції;

$\sum (v_i \Delta H_{298, A_i}^0)_{\text{в}}$ – стандартні зміни ентальпій речовин, які вступили в реакцію;

з урахуванням кількості молей речовин, що беруть участь в реакціях:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(\text{SiCl}_4) + 4 \cdot \Delta H_{298}^0(\text{FeCl}_2) - 4 \cdot \Delta H_{298}^0(\text{FeCl}_3) - \Delta H_{298}^0(\text{Si}) =$$

$$= (-544,9) + 4 \cdot 342,9 - 4 \cdot 402 - 0 = -781,3 \text{ кДж/моль}$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2					Cp=Δa+Δb*T+Δc*T(-2)			T(град К)	
3	Речовина	n	ΔH ₂₉₈ , кДж/моль	S ₂₉₈ , Дж/моль*К	a	b*1000	c/100000		
4	Si	1	0	18,72	24,02	2,58	4,23		
5	FeCl3	4	402	163	90,85	12,6	0		
6	FeCl2	4	342,9	120,2	79,8	8,71	0		
7	SiCl4	1	-544,9	258,5	0	0	0		
8	H реакц, кДж S реакц, Дж/К	298	-781,3	-24,04	Δa	Δb	Δc	1023	
9				ΔCp(T)	-68,22	-18,14	-4,23		
10					Δa*(T2- T1)	1/2Δb*(T22- T12)	Δc*(T2- T1)/T2*T1	1023	
11	ΔH реакц, Дж	298	-781300	ΔH(T)	-49460	-8687	-1006	-840452	
12					Δa*ln(T2/T1)	Δb*(T2-T1)	1/2Δc*(T22- T12)/T22*T12	1023	
13	ΔS реакц, Дж/К	298	-24,04	ΔS(T)	-84,14	-13,15	-2,18	-123,51	
14								1023	
15	ΔG реакц, Дж	298	-774136					-714098	
16									
17									

Рисунок 3.5 – Термодинамічний розрахунок електронних таблиць Microsoft Excel

Залежність зміни ентальпії і ентропії від температури виражається рівняннями:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{ф.пер}} \Delta C'_p dT \pm \Delta H_{ф.пер} + \int_{T_{ф.пер}}^T \Delta C''_p dT ; \quad (3.2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{ф.пер}} \frac{\Delta C'_p dT}{T} \pm \frac{\Delta H_{ф.пер}}{T_{ф.пер}} + \int_{T_{ф.пер}}^T \frac{\Delta C''_p dT}{T}, \quad (3.3)$$

де $T_{ф.пер}$ – температура фазових перетворень, К;

$\Delta H_{ф.пер}$ – зміна ентальпії при фазових перетвореннях, Дж;

$\Delta C'_p$ та $\Delta C''_p$ – зміни теплоємності для хімічних реакцій до і після фазових перетворень реагуючих речовин, Дж/(моль·К).

Далі розраховано ентальпію ΔH_T^0 реакції (1.19) при температурі 1023 К за виразом:

$$\Delta H_{1023}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{1023} \Delta C_p dT. \quad (3.4)$$

Величину ΔC_p визначаємо за формулою

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot 10^{-3} T + \Delta c \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (3.5)$$

отже отримано:

$$\Delta C_p = -68,22 - 18,14 \cdot 10^{-3} \cdot 1023 - 4,23 \cdot 10^5 \cdot 1023^{-2} = -87,18 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}.$$

Розрахуємо змінення ентальпії реакції (1.19) при температурі 1023 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1023}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{1023} (-68,22 - 18,14 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,23 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT = \\ &= -840452 \text{ Дж} = -840,45 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Знаходимо зміну ентропії реакції (1.19) за температури 750°C (1023 К):

$$\begin{aligned} \Delta S_{1023}^0 &= \Delta S_{1023}^0 + \int_{298}^{1023} \frac{(-68,22 - 18,14 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,23 \cdot 10^5 \cdot T^{-2})}{T} dT = -24,04 - 68,22 \cdot \ln \frac{1023}{298} - \\ &- 18,14 \cdot 10^{-3} (1023 - 298) - 4,23 \cdot 10^5 \cdot \frac{1023^2 - 298^2}{1023^2 \cdot 298^2} = -123,51 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \end{aligned}$$

Підставимо розраховані значення ΔH_{1023}^0 та ΔS_{1023}^0 в рівняння Гіббса-Гельмгольца і знаходимо ΔG_{1023}^0 по формулі

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - \Delta S_T^0 \cdot T \quad (3.6)$$

$$\Delta G_{1023}^0 = -840452 - 1023 \cdot (-123,51) = -714098 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right).$$

Отже, при $T = 1023 \text{ К}$ $\Delta G < 0$, тобто реакція протікає мимоволі зліва направо. Абсолютна величина ΔG показує ступінь видалення від рівноваги.

Залежність змінення енергії Гіббса для реакції (1.19) від температури представлено на рис. 3.6.

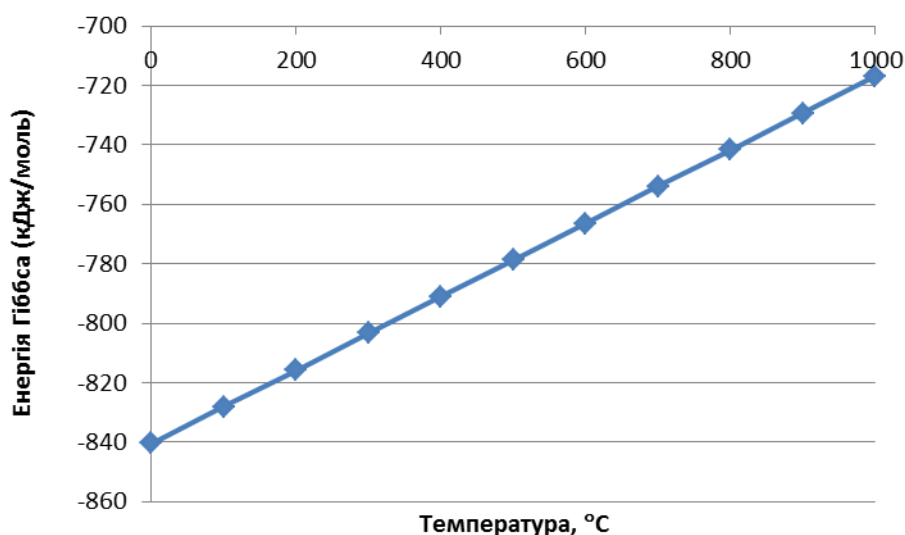


Рисунок 3.6 – Залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакції (1.19)

З аналізу даних, наведених на рис. 3.6, випливає, що реакція (1.19) є незворотною. Отже, при температурі 750 °C величина енергії Гіббса від'ємна ($\Delta G < 0$), тобто реакція (1.19) протікає мимовільно зліва направо, в бік утворення продуктів реакції.

3.3 Дослідження гранулометричного складу технічного кремнію

Дослідження проводилось у лабораторних умовах з використанням зразків подрібненого кремнію, розмір частинок якого загалом відповідав обмеженню ≤ 2 мм.

Таблиця 3.2– Гранулометричний склад металевого кремнію

Номер сита	Фракція, мм	Вміст фракції		Сумарний відсоток
		г	%	
5	більше 0,5	59	59	59
3	більше 0,25	14	14	14
2	більше 0,16	11,5	11,5	11,5
Піддон	менше 0,16	15,5	15,5	15,5
Всього		100	100	

Для експериментального визначення гранулометричного складу сировини визначали розмір зерен. Наважку кремнію 100 г просіяли на ситах та розділили на класи. Вивантажили та зважили окремо кожен клас на технічних вагах. Розраховали за формулою (2.1), результати розрахунків записали в табл. 3.2

Виходячи із загальних норм застосування для сольового хлорування тонких фракцій сировини з розміром частинок $\leq 0,16$ мм, а в ряді випадків навіть менше 0,1 мм, вихідний кремній повинен подрібнюватися до оптимальної тонини.

Зовнішній вид кускового та подрібненого кремнію представлено на рис. 3.7.



а



б

Рисунок 3.7 – Зразки металевого кремнію: (а) кусковий кремній, (б) подрібнений кремній

3.4 Результати хімічного аналізу вихідної сировини

Після проведення гранулометричного складу технічного кремнію було здійснено аналіз якісного складу вихідних зразків кремнію технічного згідно ГОСТ 19014.0 – ГОСТ 19014.4. Отримані результати внесені у таблицю 3.3

Таблиця 3.3 - Якісний склад технічного кремнію

Джерело даних	Масова частка компонента, %						
	Si	Fe	Al	Ca	Ti	P	S
сертифікат	99,55	0,27	0,08	0,030	0,044	0,0020	-
	99,69	0,20	0,05	0,005	0,032	0,0025	-
Отримані результати	-	0,36	0,12	-	0,056	0,0089	0,020
	-	0,35	0,13	-	0,055	0,0087	0,023

З даних табл. 3.3 видно, що метал має високу чистоту. Масова частка основи (кремнію) становить 99,55...99,69%. У ряді домішкових компонентів виділяється присутність заліза лише на рівні десятих часток відсотка. Для інших домішок (Al, Ca, Ti, P, S) рівень присутності на 1-2 порядки менший. Отже, якісні показники вихідного кремнію допускають використання його для дослідних досліджень процесу хлорування та вихідного складу технічного SiCl_4 .

3.5 Вплив розміру зерен на вихід тетрахлориду кремнію

Порядок проведення експериментальних процесів складався з наступного. З маси подрібненого кремнію відсіяли вузькі фракції порошоків, з якими виконані важливі для процесу хлорування первинні досліди. Ставилося завдання – визначитися зі ступенем подрібнення кремнію, який необхідний для ефективного перебігу реакції взаємодії металу із хлором.

Перед кожним дослідом у хлоратор засипали $\text{NaCl} + \text{KCl}$, взятих у рівних кількостях. Використовували хімічно чистий KCl та харчову сіль NaCl сорту «Екстра». Температуру $750\text{ }^\circ\text{C}$ у всіх дослідах не змінювали. Після розплавлення солей у реактор задавали наважку 30 г кремнію з підготовленої фракції порошку. Витрату хлору встановили постійною $40\text{ дм}^3/\text{год}$. З часом хлорування фіксували обсяг конденсату SiCl_4 , зібраного у мірному циліндрі.

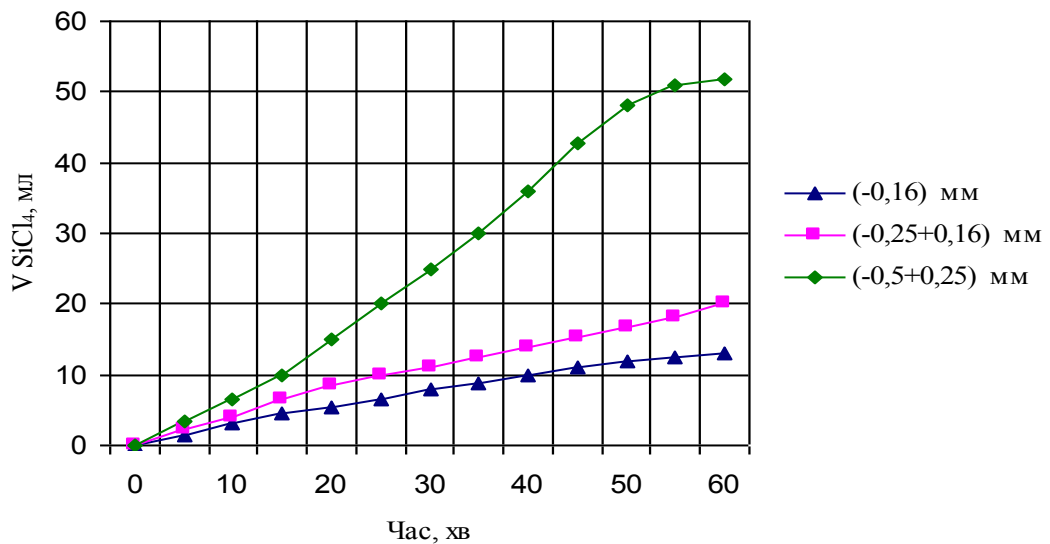


Рисунок 3.8 – Об'єм конденсату SiCl_4 залежно від часу хлорування та ступеня подрібнення кремнію

Результати дослідів з підготовленими 3 фракціями подрібненого кремнію відображені на рис 3.8. Наочно видно, що дрібна фракція з розміром частинок $\leq 0,16$ мм є кращою для інтенсивного процесу хлорування.

Цей результат узгоджується з традиційними вимогами до подрібнення сировини в хлорній металургії. Суть пояснення причини полягає в тому, що саме малі частинки під дією потоку хлору знаходяться у зваженому стані по всьому об'єму розплаву у хлораторі. Це забезпечує кращі умови контакту хлору з поверхнею частинок кремнію. Грубомелений кремній слабо бере участь у процесі та при зливі розплаву витягується з хлоратора як придонна маса невикористаного порошку.

3.6 Дослідження технологічних умов проведення експерименту

Існуюча теорія пояснення кінетики процесів хлорування металів вказує на фактори, що сприяють збільшенню швидкості цільової реакції: підвищення температури, підвищення швидкості руху газу щодо поверхні

металу, каталітичний вплив хлоридних солей лужних металів і металів змінної валентності, а саме хлоридів заліза.

3.6.1 Вибір оптимальної температури хлорування

Для сольового хлорування рівень свободи у виборі робочої температури обмежується значенням 850 °С, тобто температурою, за якої чиста сіль NaCl перебуватиме у розплавленому стані, а її випаровування з розплаву відповідно буде слабким. В еквімолярній суміші NaCl : KCl точка плавлення – 710 °С. Насичення розплаву хлоридами заліза, алюмінію також призводить до зниження температури, за якої можлива кристалізація сольового розплаву. При даних фізичних обмеженнях як компромісне рішення в дослідних процесах хлорування використовували суміш NaCl : KCl із співвідношенням 1 : 1, а температуру розплаву звели до можливого мінімуму 750 °С.

3.6.2 Вплив часу хлорування та швидкості проходження хлору на вихід тетрахлориду кремнію

Вважається, що значне збільшення швидкості хлорування у разі зростання лінійної швидкості газу обумовлено видаленням продуктів реакції під впливом газового потоку. Результати спеціально проведеної серії дослідів факт збільшення швидкості хлорування підтверджують. Для дослідів були використані реактори, що відрізняються діаметром: 50 та 80 мм. У малий реактор завантажували 350 г солей, у великий – 600 г, відповідно. При витраті хлору 40 дм³/год в реакторі Ø 50 мм швидкість проходження хлору з урахуванням термічного розширення становила 0,023 м/с, а в реакторі Ø 80 мм – 0,009 м/с. Потік для роботи реактора виявився критично невеликим, тому збільшили витрату хлору до 60 дм³/год, що відповідає швидкості проходження газу через переріз хлоратора 0,014 м/с.

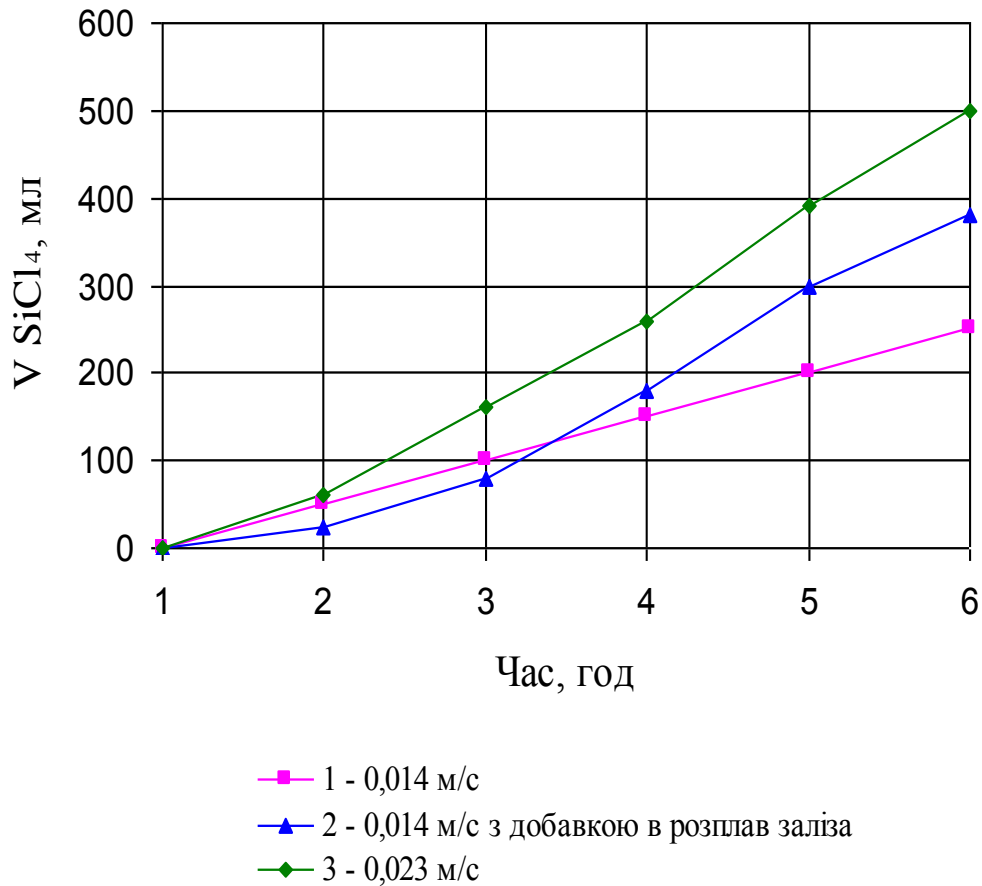


Рисунок 3.9 – Напрацювання конденсату SiCl_4 залежно від часу хлорування та швидкості проходження хлору через розплав

На рис. 3.9 відображено результати дослідів з напрацювання конденсату SiCl_4 . Підтримка процесу безперервного хлорування здійснюється ритмічним підвантаженням через півгодинний інтервал наважок по 20 г кремнію, подрібненого до розміру частинок $\leq 0,16$ мм.

У графічному зображенні принципово відображуються: придатність кремнію для інтенсивного хлорування в розплаві солей, визначальне значення газодинамічного режиму на швидкість хлорування і позитивно доповнюючий вплив присутності в розплаві хлоридів заліза.

3.6.3 Вплив складу розплаву на процес хлорування кремнію

У наступній серії дослідів випробували процес хлорування кремнію при внесенні змін до складу розплаву. Мотивом служило те, що хоч вихідний кремній і є технічно «чистою» сировиною, але певна частка домішок у складі розплаву накопичуватиметься. Реальний процес вимагатиме епізодично позбавлятися цього баласту шляхом виведення частини розплаву в статтю відходів. Зрозумілу зацікавленість представляє заміна цінного KCl у складі розплаву більш ходовим NaCl. З технологічного боку важливий фізичний стан «відпрацьованого» розплаву та його допустимий склад. Зовнішній вид розплаву представлено на рис. 3.10.



Рисунок 3.10 – Зовнішній вигляд сольового розплаву

Було проведено 4 послідовні досліди, в яких моделювали ситуацію зі зміною складу розплаву. Спочатку у звичайному розплаві прохлорували 36 г металевого заліза, щоб його присутність у розплаві підняти до 8...10 %. Потім хлорували кремній. Для наступного досліді брали 240 г закристалізованого першого розплаву, додавали 80 г NaCl і хлорували з

довантаженням 9 г заліза, потім у звичайному порядку кремній. У наступних 3, 4 дослідях чинили аналогічно.

У табл. 3.4 показані результати визначень вмісту Na, K, Fe⁺², Fe⁺³, Si у дослідних зразках злитого розплаву. Первинні аналізи визначень заявлених компонентів (крім Si) перераховані у натуральну форму відповідних хлоридів.

Таблиця 3.4 – Речовий склад передбачуваних відходів хлорування кремнію

Найменування	Масова частка компонента, %				
	NaCl	KCl	FeCl ₂	FeCl ₃	Si
Відпрацьований розплав					
1	26,7	39,2	19,5	1,0	0,55
2	34,6	29,1	8,2	14,1	0,19
3	44,6	20,4	10,2	11,3	0,25
4	50,7	12,5	10,3	8,9	0,13
Возгони	27,1	19,0	4,0	14,0	32,2

Аналізи підтверджують, що частку NaCl у складі розплаву можна збільшувати, що залізо утворює хлориди FeCl₂ та FeCl₃, що їх сумарний вміст 20 % дозволить проводити хлорування кремнію з прийнятним показником виходу відходів. Возгони, які осіли в газоході хлоратора, являють собою сірий, гіроскопічний матеріал. Судячи зі складу, його формує кремнієвий пил, бризки розплаву та випаровування хлоридів. Вихід відгонів досить помірний, у рази менший щодо передбачуваної кількості відходів із відпрацьованого розплаву.

3.7 Визначення домішок у тетрахлориді кремнію

Після кожного дослідів отриманий SiCl₄ відстоювали протягом 16...24 год і освітлена рідина відбиралася для визначення масової частки розчиненого хлору.

Раніше взяті за орієнтир показники допустимого вмісту розчиненого хлору 0,05...0,10 % у TiCl_4 промислового виробництва в декантаті дослідного SiCl_4 не відтворені. Масова частка хлору не більше 1,88...2,83 % визначена переважно у всіх проаналізованих зразках. Варіювання витрати хлору результат не змінило. Передбачається, що хлор потрапляє в конденсат SiCl_4 через те, що об'єктивно маленька висота шару розплаву в лабораторному хлораторі не дозволяє виключити прохід хлору без реакційного контакту з кремнієм. У промисловому хлораторі висота шару розплаву гарантує глибоку асиміляцію хлору до складу цільового хлориду.

Для оцінки рівня присутності у складі SiCl_4 домішкових елементів підготовлено три партії цільового хлориду. У першій партії – декантат, освітлений SiCl_4 після відстоювання 825 г первинного конденсату технічного тетрахлориду кремнію. У другій партії – дистилат, SiCl_4 після перегонки 1800 г, накопиченого під час досліджень дослідного продукту. Для дистиляції використовували просту цільнопаяну установку з випарного куба і прямого холодильника, що охолоджується водою. При напрацюванні третьої партії вихідний конденсат масою 2400 г очищали в ректифікат на лабораторній колонці діаметром 25 мм, з висотою робочої насадкової частини 500 мм.

В приготованих партіях продукту визначали наявність можливих елементів-домішок: Al, Fe, Ti, P, S, Cl згідно ТУ 2152-008-16424433-2007 [20]. Результати аналізів показані у табл. 3.5.

Для визначення вмісту алюмінію Al, заліза Fe, титану Ti, фосфору P відбирали піпеткою аліквотну частину розчину технічного тетрахлориду кремнію ($0,5...3 \text{ см}^3$) у аналітичну чашу (порцелянову або платинову), добавляли 10 см^3 сірчаної кислоти, 5 см^3 азотної кислоти, 10 см^3 фтористоводневої кислоти та випарювали досуха. Солі розчиняли у 10 см^3 соляної кислоти або у 20 см^3 розчину соляної кислоти (1:1), переводили у мірну колбу місткістю 100 см^3 та доводили до позначки дистильованою водою.

Для визначення вмісту сульфуру S аліквотну частину розчину технічного тетрахлориду кремнію ($1...2 \text{ см}^3$) поміщали у порцеляновий човник, добавляли 5 см^3 азотної кислоти та випарювали на електроплитці досуха. У охолоджений човник зверху насипали тонким шаром плавлень масою 1 г, і далі прожарювали наважку в струмі кисню при $1300...1350 \text{ }^\circ\text{C}$, і титрували розчином йодид-йодату в присутності індикатора крохмалю.

Вміст хлору розчинного $\text{Cl}_{\text{розч}}$ визначали титрометричним методом, який оснований на осадженні вільного хлору у нейтральному середовищі азотнокислим сріблом у присутності індикатора хромовокислого калію.

По закінченню проведення аналізів отримані середні результати внесені до табл. 3.5. Також до неї додано публіковані відомості з питання хлорування кремнію [22].

Таблиця 3.5 – Склад технічного тетрахлориду кремнію

Джерело даних	Масова частка домішкового елемента, %							Додаток
	Ti	Fe	Al	Ca	P	S	Cl ₂	
Публікація [15]	0,0010	0,222	0,051	0,006	<0,0004	<0,001	0,065	
	0,0012	0,216	0,047	0,006	<0,0004	<0,001	0,050	
Отримані результати	0,0065	0,0020	–	–	0,0002	0,0064	4,4	Декантат
	0,0015	0,0029	0,006	–	0,0003	0,011	6,2	Дистилят
	0,0002	0,0006	0,002	–	<0,0002	0,006	2,5	Дистилят
	<0,0001	<0,001	–	–	<0,0001	0,005	0,9	Ректифікат

В цілому, можна відзначити, що масив даних за вмістом домішкових елементів свідчить, що чистота продукту на первинному рівні відповідає виявленню домішок масової частки менше 0,01 %. Окремі відхилення, мабуть, належать до специфіки лабораторних умов досліджень. Якщо порівнювати експериментальні результати з даними з публікації [15], то в якісному відношенні вони близькі. Щодо розчинного хлору, причина його асиміляції SiCl_4 пояснювалася. А те, що хлор важко видаляється в процесах дистиляції пов'язано з тим, що при високій здатності хлору розчинятися в TiCl_4 і SiCl_4 за нормальної температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$, під час дистиляції, тобто кипіння TiCl_4 ($136 \text{ }^\circ\text{C}$) хлор видаляється, а при кипінні SiCl_4 ($57 \text{ }^\circ\text{C}$) це

відбувається слабо. Наявність хлору у складі SiCl_4 не є на заводі позитивної оцінки використання технології хлорування металевого кремнію в розплаві солей.

3.8 Тепловий розрахунок хлоратора

Реакція взаємодії Si та Cl_2 , яка наведено вище, проходить енергійно з виділенням тепла. Це потребує промислового вирішення для стабілізації температури та управління процесом хлорування. Подібне питання вирішено у виробництві TiCl_4 .

Сольовий хлоратор представляє апарат ідеального перемішування, здатний працювати з дрібною сировиною, розподіленою при низькій концентрації (1 – 5 %) в масі розплавлених солей. А зрошення розплаву і потоку хлоридних парів, що відходять, циркулюючим охолодженим тетрахлоридом кремнію служить раціональним прийомом відведення тепла.

Якщо взяти лабораторний результат хлорування кремнію, коли в 350 г або $350 : 1,6 = 218 \text{ см}^3$ розплаву за 5 год хлорування виходить 475 мл або $1,5 \cdot 475 = 712 \text{ г SiCl}_4$, то в перерахунку на показник об'ємної продуктивності з 1 м^3 вийде:

$$g = (0,712 \text{ кг} \cdot 24 \text{ год}) / (5 \text{ год} \cdot 0,000218 \text{ м}^3 \cdot 1000) = 15,68 \text{ т/м}^3 \cdot \text{добу}$$

Високий показник питомої продуктивності характеризує широкі можливості зміни габаритів простору під сольову ванну в хлораторі. Очікуючи інтенсивне теплове навантаження при хлоруванні кремнію, доцільно скористатися прикладом базового хлоратора для TiCl_4 , у якого показник об'ємної продуктивності визначається реальним значенням $4...5 \text{ т/м}^3 \cdot \text{доб}$. Проблеми розігнати хлоратор збільшенням подачі хлору немає. Зокрема, для хлоратора з номінальною потужністю 120 т/доб по TiCl_4 проводилися короткі експерименти з реальним показником інтенсифікації

роботи до 180 т/доб, які через 6...8 год доводилося припиняти, через розлад системи конденсації. Можливості системи прийняти хлоридний потік з хлоратора служать «вузьким» місцем, за яким слід орієнтувати екзотермічний процес хлорування кремнію.

Задана продуктивність хлоратора при безперервній роботі становить 41 т/добу або із запасом 50 т/добу по конденсату SiCl_4 , що вдвоє менше номінальної продуктивності титанового хлоратора, проте кількість тепла, що приходить від хлорування кремнію і карбохлорування титанового шлаку визначаються однаковими. Порівняння проведено на підставі даних джерела для титанового хлоратора [22] і виконаного теплового балансу для хлоратора при використанні металевого кремнію. Розрахунок теплового балансу наведено нижче.

Звертає увагу те, що при потоці 2,083 т/год пароподібного SiCl_4 від хлорування кремнію, на охолодження хлоратора потрібно звертати 12,0 т/год SiCl_4 (рідина), що зрошує. З цієї умови випливає, що обсяг, який займає пара в хлораторі, можна прийняти рівним з титановим хлоратором.

Якщо розглядати газо-динамічну обстановку при барботуванні розплаву хлором, то у варіанті хлорування кремнію потік газу пропорційно продуктивності 50 т/добу буде знижений. Крім того, важливою відмінністю робочої реакції в титановому хлораторі від реакції хлорування кремнію полягатиме в тому, що при отриманні TiCl_4 витрата 2 об'ємів Cl_2 призводить до утворення в сумі 2 об'ємів пари TiCl_4 і попутного CO_2 , тоді як у випадку кремнію – 2 об'єми Cl_2 скорочуються в 1 об'єм пари SiCl_4 .

У промисловому хлораторі сольова ванна має форму зрізаного конуса, зверненого донизу. Для зони подачі хлору розмір прохідного перерізу відповідає діаметру 1,5 м, або площею $1,766 \text{ м}^2$. Відповідно до балансу для хлорування кремнію витрата хлору буде 1,740 т/год або в об'ємному вимірі $1740 \text{ кг/год} : 3,2 \text{ кг/м}^3 = 544 \text{ м}^3/\text{год}$. Тоді з урахуванням термічного розширення при $750 \text{ }^\circ\text{C}$, розрахункова швидкість проходження газу визначиться величиною:

$$\omega = 544 (1 + 750/273)/2 \cdot 3600 \cdot 1,766 = 0,160 \text{ м/с}$$

Виходить, що інтенсивності газового потоку буде достатньо для хлорування подрібненого кремнію оптимальної крупності ($\leq 0,16$ мм). У лабораторних дослідах аналогічним розрахунком швидкість проходження газу визначена суттєво меншим значенням 0,02 м/с.

Виходячи з вищенаведеного для хлорування металевого кремнію можна прийняти як базовий апарат існуючий сольовий хлоратор з комбінованою системою конденсації. Можливі допоміжні коригування можуть бути спрямовані на оптимізацію умов проведення процесу зі зниженим споживанням хлору.

3.8.1. Вихідні дані:

Продуктивність хлоратора SiCl_4 50 т/добу або 2,083 т/год;

Коефіцієнт вилучення кремнію в SiCl_4 98 %;

Температура вхідних матеріалів 20 °С;

Температура зрошуваного SiCl_4 50 °С;

Температура процесу 750 °С;

Температура кипіння SiCl_4 57 °С;

Теплоємність рідкого SiCl_4 0,824 кДж/кг·°С;

Теплоємність пароподібного SiCl_4 0,523 кДж/кг·°С;

Теплоємність металевого кремнію 0,714 кДж/кг·С;

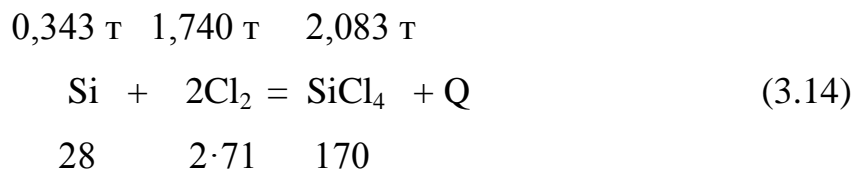
Теплоємність газоподібного хлору 0,464 кДж/кг·°С;

Теплота випаровування SiCl_4 172,118 кДж/кг;

Тепловий ефект утворення SiCl_4 633 кДж/моль або 3723,5 кДж/кг.

3.8.2. Матеріальний баланс процесу.

Реакція взаємодії кремнію з хлором:



З урахуванням коефіцієнта вилучення витрата кремнію становить:
 $0,343 : 0,98 = 0,350$ т/год.

3.8.3. Прихід тепла складається з:

– фізичного тепла кремнію:

$$0,714 \cdot 0,350 \cdot 1000 \cdot 20 = 4998 \text{ кДж/год};$$

– фізичного тепла хлору:

$$0,464 \cdot 1,740 \cdot 1000 \cdot 20 = 16148 \text{ кДж/год};$$

– фізичного тепла зрошуючого SiCl_4 :

$$0,824 \cdot 50 \cdot 12012 = 494\,894 \text{ кДж/год};$$

– тепла екзотермічної реакції (3.14):

$$3723,5 \cdot 2,083 \cdot 1000 = 7756051 \text{ кДж/год}.$$

$$\text{Разом: } 16148 + 4998 + 494894 + 7756051 = 8272091 \text{ кДж/год}.$$

Відведення тепла з хлоратора здійснюється зрошуючим SiCl_4 в результаті нагрівання, випаровування та перегріву його маси до 750°C .

3.8.4. Витрата тепла складається з:

– фізичного тепла цільового пароподібного SiCl_4 :

$$0,523 \cdot 2,083 \cdot 1000 \cdot 750 = 817\,050 \text{ кДж/год};$$

– тепла, що відводиться охолодженням електродів (3 шт.), за

прикладом [22]:

$$105000 \cdot 3 = 315000 \text{ кДж/год};$$

– тепла, що втрачається у зовнішнє середовище, за прикладом [22]:

$$484337 \text{ кДж/год};$$

– фізичного тепла та прихованого тепла випарованого SiCl_4 :

$$[0,824 (57 - 50) + 172,118 + 0,523 (750 - 57)] \cdot 12012 = 6490384 \text{ кДж/год};$$

– неврахованих втрат, за прикладом [22], рівних 2% від приходу тепла:

$$8272091 \cdot 0,02 = 165442 \text{ кДж/год}.$$

$$\text{Разом: } 817050 + 315000 + 484337 + 6490384 = 8272213 \text{ кДж/год}.$$

Якщо прийняти масу зрошувального SiCl_4 за X , то тепловий баланс можна уявити рівністю:

$$0,98 (A + Q_{\text{ж}}) = B + Q_{\text{н}},$$

де: 0,98 – коефіцієнт для неврахованих втрат тепла;

$A = 4998 + 16148 + 7756051 = 7777197$ кДж/год – фізичне тепло вхідних кремнію та хлору у сумі з теплом екзотермічної реакції;

$$Q_{\text{ж}} = 0,824 \cdot 50 \cdot X - \text{фізичне тепло зрошуючого } \text{SiCl}_4;$$

$B = 817050 + 315000 + 484337 = 1616387$ кДж/год – фізичне тепло пари цільового SiCl_4 у сумі з теплом, що відводиться через електроди і поверхню хлоратора;

$Q_{\text{н}} = [0,824 (57 - 50) + 172,118 + 0,523 (750 - 57)] \cdot X - \text{фізичне тепло та прихована теплота у випарованому для охолодження хлоратора } \text{SiCl}_4.$

Вирішуючи рівняння, отримаємо масу зрошувального SiCl_4

$X = 12012$ кг/год, та відповідні дані, щоб закінчити розрахунок балансу.

Таблиця 3.6 – Тепловий баланс хлоратора

НАДХОДЖЕННЯ			ВИТРАТИ		
Стаття	Кількість		Стаття	Кількість	
	кДж/ч	%		кДж/ч	%
1. Фізичне тепло кремнію	4998	–	1. Фізичне тепло цільового SiCl_4	817050	9,9
2. Фізичне тепло хлору	16148	0,2	2. Тепло, що відводиться зрошуючим SiCl_4	6490384	78,4
3. Фізичне тепло зрошуючого SiCl_4	494894	6,0	3. Тепло, що відводиться охолодження електродів	315000	3,8
4. Тепло екзотермічної реакції	7756051	93,8	4. Тепло, що втрачається у зовнішнє середовище	484337	5,9
			5. Невраховані втрати	165320	2,0
РАЗОМ:	8272091	100,0	РАЗОМ:	8272091	100,0

3.9 Висновки

Виходячи з інформації про хлорування металевого кремнію можна переконатися, що реакція взаємодії Si та Cl₂ проходить енергійно та здатна забезпечувати масштабне отримання SiCl₄. Стримуючим чинником є те, що значний екзотермічний ефект реакції вимагає прогресивного рішення відведення тепла, тобто для стабілізації температури та управління процесом хлорування.

Була розроблена технологічна схема отримання тетрахлориду кремнію з технічного кремнію у розплаві хлоридних солей. В основу технології поставлена задача отримання тетрахлориду кремнію підвищеної чистоти.

Було проведено аналіз технічного кремнію, його гранулометричний склад, хімічний аналіз. Визначено розмір зерен кремнію, який найкраще підходить для проведення хлорування у розплаві. Визначено умови проведення експерименту: температуру в зоні реакції, швидкість проходження хлору у хлоратор, оптимальний склад розплаву. Розраховано тепловий баланс хлоратора для отримання тетрахлориду кремнію.

В лабораторних умовах було здійснено дослідний експеримент запропонованої технології. Визначено вміст домішкових елементів у тетрахлориді кремнію.

Впровадження запропонованої технології дозволить:

- отримати тетрахлорид кремнію підвищеної чистоти;
- вирішити відведення тепла при хлоруванні кремнію.

ЗАГАЛЬНИЙ ВИСНОВОК

Розглянуто фізико-хімічні властивості кремнію та його сполук, а також галузі їх використання. В сучасному світі найчастіше кремній використовують у промисловості для виробництва сплавів, у електротехніці – для напівпровідникових приладів, в сонячній енергетиці. Різні сполуки кремнію знайшли використання у медичній галузі, будівництві, оптиці, побуті тощо.

Проаналізовано технологічну схему виробництва кремнію напівпровідникової якості. Технологія виробництва кремнію складається з отримання металургійного кремнію, його хлорування, очищення, відновлення кремнію до елементарного стану і вирощування монокристалів кремнію. Монокристали кремнію високої чистоти отримують за допомогою метода Чохральського та зонної плавки.

Виконано аналіз технології виробництва тетрахлориду кремнію. Очищення кремнію у промислових масштабах здійснюється шляхом безпосереднього хлорування кремнію. Процес хлорування проводять у шахтних печах, горизонтальних реакторах та апаратах з киплячим шаром. У сучасних технологіях використовується спосіб хлорування металів в середовищі розплавлених солей. Цей процес дозволяє отримувати SiCl_4 з підвищеною чистотою, що зменшить зусилля та витрати, необхідні для очищення SiCl_4 .

Проаналізовано основні технологічні чинники що впливають на виробництво тетрахлориду кремнію. Утворення кремнієвмісних сполук залежить від якості як первинної сировини, так і отриманих продуктів на різних етапах виробництва; від якості матеріалів, що використовуються; від температури процесу, від умов проведення тощо. Вирішення проблеми полягає в розробці економічно виправданих умов, режимів та технологічних схем переробки кремнієвмісної сировини, при яких буде максимальне витягнення чистішого кінцевого продукту.

Проведено термодинамічний аналіз процесу хлорування технічного кремнію. Реакція взаємодії Si та Cl₂ проходить енергійно та здатна забезпечувати масштабне отримання SiCl₄. Стимулюючим чинником є те, що значний екзотермічний ефект реакції вимагає прогресивного рішення відведення тепла, тобто для стабілізації температури та управління процесом хлорування.

Запропонована технологічна схема отримання тетрахлориду кремнію з технічного кремнію у розплаві хлоридних солей. В основу технології поставлена задача отримання тетрахлориду кремнію підвищеної чистоти.

Досліджено впливу гранулометричного та хімічного складу технічного кремнію, на вихід та якість тетрахлориду кремнію. Визначено розмір зерен кремнію, який найкраще підходить для проведення хлорування у розплаві. Визначено умови проведення експерименту: температуру в зоні реакції, швидкість проходження хлору у хлоратор, оптимальний склад розплаву. Розраховано тепловий баланс хлоратора для отримання тетрахлориду кремнію.

В лабораторних умовах здійснено дослідний експеримент запропонованої технології. Визначено вміст домішкових елементів у тетрахлориді кремнію. Результати випробувань показали, що досліджувана технологічна схема отримання тетрахлориду кремнію може бути використана на підприємствах.

Впровадження запропонованої технології дозволить:

- отримати тетрахлорид кремнію підвищеної чистоти;
- вирішити відведення тепла, при хлоруванні кремнію.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Кремний: характеристики, особенности и области применения [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://stroyres.net/metallicheskie/vidy.....> (10.05.2021) – Назва з екрана
2. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т.2 /Редкол.: Кнунянц И.Л.и др. - М.: Сов. энцикл., 1990. - 671с. – 100 тыс. - ISBN 5-85270-035-5 (т.2)
3. Деркач Ф. А. Хімія. [Текст]: посібник для вступ. до вищих учбових закладів / Ф.А.Деркач. — Львів: Львівський університет, 1968. — 312 с.
4. Ferrosilicon and silicon metal: world production, by country or locality myb1-2020-simet-advrel.xlsx [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.usgs.gov/centers/nmic> (дата звернення 14.11.2021) – Назва з екрана.
5. Silicon mcs2021-silicon.pdf [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.usgs.gov/centers/nmic> (дата звернення 14.11.2021) – Назва з екрана.
6. Mineral Industry Surveys / SILICON IN AUGUST 2021 mis-202108-simet.pdf [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.usgs.gov/centers/nmic> (дата звернення 14.11.2021) – Назва з екрана.
7. ГОСТ 2169-69 Кремний технический Технические условия (с Изменением № 1,2,3) [Текст]. – Москва: Изд-во стандартов, 2001. – 5 с
8. Кремний цена на мировом рынке - Infogeo.ru [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.infogeo.ru> › metals › worldprice (дата звернення 10.11.2021) – Назва з екрана.
9. Кремний ... [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/k/kremnij-/> (дата звернення 10.11.2021) – Назва з екрана.
10. Червоний І. Ф., Виробництво напівпровідникових матеріалів [Текст]: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / І. Ф. Червоний, Є. Я. Швець, Р. М.

Воляр, О. П. Головка, С. Г. Єгоров, Ю. В. Головка / За ред. доктора технічних наук, професора Червоного І. Ф. – Запоріжжя: ЗДІА, 2012. – 175 с. – Бібліогр.: с.172 – 500 прим. – ISBN 978-966-8462-66-5.

11. Технология полупроводникового кремния :монография/ Э.С. Фалькевич, Э.О. Пульнер, , И.Ф. Червоный, Л.Я. Шварцман/ под ред. Э.С. Фалькевича. – М.: Металлургия, 1992. – 407 с.:ил., табл. – Библиогр.: с.399-407 – ISBN 5-229-00740-0.

12. Нашельский, А.Я. Технология полупроводниковых материалов [Текст] / А.Я. Нашельский. – М.: Металлургия, 1972. – 432 с. :ил., табл. – Библиогр.: с.399-407 – ISBN 5-229-00740-0.

13. Лapidус И.И., Нисельсон Л.А. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. – М.: Химия, 1970. С. 13.

14. В. Иванов. Хлорирование в солевом расплаве в технологии производства поликристаллического кремния // ЭЛЕКТРОНИКА: НАУКА, ТЕХНОЛОГИЯ, БИЗНЕС, 187(6):154-160 (2019).

15. Пат. заявка Европа EP 2530052 A1, HEI Eco Technology 1140 Wien (AT), Междунар. классификация COIB 33/107 (2006.01).

16. ГОСТ 6718-93 Хлор жидкий Технические условия (с Изменением № 1,2,3) [Текст]. – Взамен ГОСТ 6718-86 – Москва: Изд-во стандартов, 1985. – 36 с.

17. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т.2 /Редкол.: Кнунянц И.Л.и др. - М.: Сов. энцикл., 1990. - 671с. – 100 тыс. - ISBN 5-85270-035-5 (т.2)

18. **Гармата, В. А.** Титан [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Ю. Г. Олесов, Р. А. Сандлер, Н. В. Галицкий – М.: Металлургия, 1983. – 559 с. – Библиогр.: с. 531–554. – 3000 экз.

19. **Байбеков, М.К.** Производство четыреххлористого титана [Текст] / М.К. Байбеков, В.Д. Попов, И.М. Чепрасов – М.: Металлургия, 1987. – 129 с. – Библиогр.: с. 129. – 1900 экз.

20. ТУ 2152-008-16424433-2007 Тетрахлорид кремния особой чистоты. Технические условия [Текст]. – Москва: Изд-во стандартов, 2007. – 46 с.

21. **Верягин, У.Д.** Термодинамические свойства неорганических веществ [Текст]: справочное издание / У. Д. Верягин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев, В. И. Тарасов, Б. Д. Рогозкин, И. В. Коробов – М.: Атомиздат, 1965. –462 с. Библиогр.: с. 459–460 – 6800 экз.

22. Надольский, А. П. Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов [Текст]: учеб. пособие для вузов по спец. "Металлургия цветных металлов" / А.П. Надольский. - М.: Metallurgy, 1980. - 127 с. : ил. - Библиогр.: с. 126.