

Т.В. Критская, профессор, д.т.н.

Г.А. Колобов, профессор, к.т.н.

РАФИНИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ

(Сообщение 2)

Запорожская государственная инженерная академия

Приведено домішковий склад початкових сировинних матеріалів (кварцитів і вуглецевих відновників), що використовують для одержання металургійного кремнію (*MG-Si*) методом карботермічного відновлення. Розглянуто основний промисловий метод рафінування металургійного кремнію до ступеня чистоти *UMG-Si* – окислювальне рафінування. Показана поведінка домішок під час окислювального рафінування кремнію.

Приведен примесный состав исходных сырьевых материалов (кварцитов и углеродных восстановителей), используемых для получения металлургического кремния (*MG-Si*) методом карботермического восстановления. Рассмотрен основной промышленный метод рафинирования металлургического кремния до степени чистоты *UMG-Si* – окислительное рафинирование. Показано поведение примесей при окислительном рафинировании кремния.

Наиболее распространенным промышленным методом получения кремния является восстановление природных кварцитов углеродом. Процесс осуществляется в руднотермических электродуговых печах при температуре 1800...2000 °С и отличается высокой энергоемкостью (при среднечасовой производительности 1,2 т и извлечении 75% затрачивается ~18 МВт электрической мощности). Для повышения эффективности работы руднотермических печей (интенсификации химических реакций восстановления кварцитов, снижения концентрации примесей в кремнии, повышения срока службы электродов, экономии электроэнергии) целесообразно использовать питающие сети на выпрямленном электрическом токе вместо переменного трехфазного.

Однако полученный карботермическим методом металлургический кремний (технический, *MG-Si*) вследствие высокого содержания примесей и особенностей кристаллической структуры не может напрямую использоваться для целей электронной промышленности и создания преобразователей солнечной энергии. На уровень содержания примесей в *MG-Si* решающее значение оказывает чистота исходных кварцитов и углеродистых восстановителей. Для производства кремния высокого качества используют кварциты с суммарным содержанием примесей на уровне < 50...100 ppm и поэлементным контролем примесного состава. Месторождения таких высокочистых кварцитов имеются в России, Украине, Казахстане и других странах.

Основной проблемой при добыче и переработке кварцитов является необходимость принятия специальных мер (флотации, обработки *HCl* и *HF*, электрической и магнитной сепарации) для предотвращения их загрязнения. При вскрытии рудных кусков кварцита применяют метод электроимпульсной дезинтеграции. Он позволяет существенно повысить эффективность измельчения, сохранить морфологические характеристики кварцита, не приводит к загрязнению железом и другими примесями, что происходит при использовании механических дробилок. Примесный состав кварцитов различных месторождений приведен в табл. 1 и 2.

Таблица 1 - Содержание примесей в обогащенных кварцевых концентратах (кварцевой крупке) различных месторождений, ррт [1,2]

Элемент	США		Россия			Казахстан*		
							Элемент	
<i>H</i>						ND	<i>Pd</i>	< 0,4
<i>Li</i>	0,2..0,5	0,01	5..10	1..5	0,2..0,5	6	<i>Ag</i>	< 0,2
<i>Be</i>						< 0,01	<i>Cd</i>	< 0,4
<i>B</i>						0,20	<i>In</i>	< 0,1
<i>C</i>						ND	<i>Sn</i>	< 0,2
<i>N</i>						ND	<i>Sb</i>	< 0,1
<i>O</i>						основа	<i>Te</i>	< 0,4
<i>F</i>						2	<i>I</i>	10
<i>Na</i>	0,1..1,5	0,1..1,5	10..100	5..8	0,15..1,50	2	<i>Cs</i>	< 0,1
<i>Mg</i>		0,1	5..15	1..2	0,05..0,03	0,30	<i>Ba</i>	1
<i>Al</i>	7,9..22,0	8..14	30..150	10..20	0,10..10,0	3	<i>La</i>	< 0,2
<i>Si</i>						основа	<i>Ce</i>	< 0,05
<i>P</i>						1	<i>Pr</i>	< 0,05
<i>S</i>						1	<i>Nd</i>	< 0,2
<i>Cl</i>						60	<i>Sm</i>	< 0,3
<i>K</i>	0,1..1,5	0,03	10..100	2..5	0,2..1,0	10	<i>Eu</i>	< 0,2
<i>Ca</i>	0,4..1,5	0,4..0,6	5..10	2..5	0,4..2,0	20	<i>Gd</i>	< 0,4
<i>Sc</i>						< 0,01	<i>Tb</i>	< 0,3
<i>Ti</i>	1,4	1,1..1,4	3..10	2..3	0,4..2,0	0,20	<i>Dy</i>	< 0,5
<i>V</i>						< 0,01	<i>Ho</i>	< 0,1
<i>Cr</i>						< 0,01	<i>Er</i>	< 0,4
<i>Mn</i>	0,08	0,05	0,5..5,0	0..05	0,01..0,10	0,10	<i>Tm</i>	< 0,05
<i>Fe</i>	0,2..1,5	0,2..0,5	10..30	1..3	0,4..0,1	< 0,10	<i>Yb</i>	< 0,3
<i>Co</i>						< 0,02	<i>Lu</i>	< 0,2
<i>Ni</i>						0,60	<i>Hf</i>	< 0,5
<i>Cu</i>	0,05	0,05	0,2	0,1..0,5	0,02..0,05	< 0,05	<i>Ta</i>	ND
<i>Zn</i>						< 0,10	<i>W</i>	< 0,6
<i>Ga</i>						< 0,10	<i>Re</i>	< 0,5
<i>Ge</i>						< 0,30	<i>Os</i>	< 0,7
<i>As</i>						< 0,10	<i>Ir</i>	< 0,4
<i>Se</i>						< 0,20	<i>Pt</i>	< 0,6
<i>Br</i>						8	<i>Au</i>	< 0,2
<i>Rb</i>						< 0,05	<i>Hg</i>	< 0,7
<i>Sr</i>						3	<i>Tl</i>	< 0,1
<i>Y</i>						< 0,07	<i>Pb</i>	< 0,5
<i>Zr</i>						< 0,10	<i>Bi</i>	< 0,2
<i>Nb</i>						< 0,20	<i>Th</i>	< 0,1
<i>Mo</i>						< 0,30	<i>U</i>	< 0,1
<i>Ru</i>						< 0,20		
<i>Rh</i>						< 0,10		

* Кварциты Актасского месторождения (Карагандинская обл.).
Измерения проведены КазНУ им. аль Фараби.

Таблица 2 – Содержание примесей в сырьевых материалах и в кремнии, полученном карботермическим восстановлением, ppm [1]

Материал	<i>B</i>	<i>P</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>
Диоксид кремния высокой чистоты	< 0,05	< 0,20	0,80	0,50	0,50	< 100
Гранулы углеродной сажи	< 0,10	0,60	< 0,10	< 0,10	1,80	основа
Кремний после восстановления (без специальной очистки)	0,10	1,00	1,40	3,50	11,70	0,20

Получение чистых недорогих углеродистых восстановителей является достаточно сложной проблемой. Эффективными восстановителями могут быть высокочистый технический углерод, полученный путем глубокой переработки нефти и природного газа, малозольные каменные угли. В частности, зольность технического углерода марки ПГМ-33Н (0,5%) гораздо меньше зольности древесного угля (2,5...3,5%) и нефтекокса (1,5...2,0%). В производстве чистого кремния используют восстановители с низкой зольностью (0,5...1,0%) и содержанием примесей на уровне, не превышающем 30...40 ppm.

Результаты анализа технического кремния (*MG-Si*) производства Ульбинского металлургического завода (республика Казахстан) приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Содержание примесей в техническом кремнии, % мас. · 10⁴ [1]

Компонент	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>B</i>	<i>P</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>O</i>	<i>C</i>
Содержание	1,9	2,7	-	< 0,01	1,2	0,34	0,042	0,3	1,67	3,7	15,1

Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН разведано богатое месторождение кварцитов (Бурал-Сорьдаг) с суммарным содержанием примесей, не превышающим 50 ppm. С учетом химического состава продуктов, применяемых при получении *MG-Si* (табл. 4), возможно моделирование процессов, протекающих в процессе карботермического восстановления кварцитов и прогнозирование примесного состава *MG-Si* и рафинированного (*UMG - Si*) кремния [3,4].

Таблица 4 – Примесный состав продуктов, применяемых при получении металлургического кремния, % мас [4]

Примеси	Кварц (Бурал-Сорьдаг)	Древесный уголь	Нефтяной кокс	Древесная щепа	Электроды
<i>Fe₂O₃</i>	0,0005	3,600	10,600	6,900	14,800
<i>Al₂O₃</i>	0,0080	0,310	5	3,100	12,500
<i>CaO</i>	0,0005	54	12,500	34,400	3,510
<i>P₂O₅</i>	0,0001	0,230	0,248	0,300	0
<i>B</i>	0,0001	0,009	0,150	0,008	0,008
<i>TiO₂</i>	0,0005	0,260	0,180	0,150	1,230
<i>NiO</i>	0,0001	0,020	4,010	0,005	0,190
<i>Cr₂O₅</i>	0,0001	0,006	0,007	0,010	0,150

В работе [5] были описаны технологии рафинирования металлургического кремния (*MG-Si*) до степени чистоты *UMG-Si* (очищенный металлургический кремний). К ним следует добавить разновидность ковшевого рафинирования [6], сущность которого заключается в обработке расплавленного кремния в присутствии флюса кислородом, при этом обработку расплава проводят в две стадии. На первой стадии рас-

плав продувают смесью кислорода с воздухом и/или инертным газом в процессе выливания расплава из печи в ковш до его заполнения при непрерывной равномерной подаче флюса на поверхность расплава. На второй стадии после заполнения ковша расплав обрабатывают воздухом и/или инертным газом, причем продувку расплава газами осуществляют через пористую часть днища ковша. Кроме того, обработку расплава кремния на второй стадии воздухом и/или инертным газом проводят до достижения температуры расплава в ковше 1450...1550 °С, при этом в расплав кремния на второй стадии можно подавать мелкие фракции некондиционного кремния. По такой технологии получают кремний повышенного качества из низкосортного сырья.

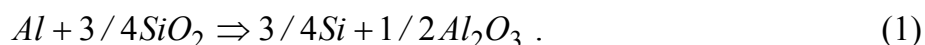
На ЗАО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская обл.) в настоящее время практически 100% металлургического кремния, полученного карботермическим способом, рафинируют в соответствии со спецификациями заказчика, в том числе, с целью определения возможности его использования для производства кремния «солнечного» качества [7]. *Окислительное рафинирование*, применяемое в ЗАО «Кремний», осуществляют путем введения газовой смеси через пробку специальной конструкции, устанавливаемую в днище ковша, а также подачи диоксида кремния в виде песка и других шлакообразующих компонентов. Благодаря выделению теплоты при окислительных реакциях для осуществления способа не требуется дополнительной тепловой энергии. Для данного метода рафинирования очень важна интенсивность перемешивания, особенно при подаче шлакообразующих материалов на поверхность рафинируемого кремния, а также для осуществления реакций между расплавом и флюсом. Перемешивание осуществляется за счет барботажной газовой смеси (аргон с парами воды, кислородом, оксидами углерода), подаваемой через днище ковша, что также способствует уменьшению концентрации примесей.

Кислород, реагируя с компонентами расплава, способствует получению плотных шлаковых фаз и, тем самым, рафинированию кремния. Благодаря высокому сродству к кислороду примеси алюминия, кальция и углерода окисляются в первую очередь и переходят в шлак, состав которого (55...60% SiO_2 , 25% CaO , 15...20% Al_2O_3) соответствует химическому составу кремния, представленному в табл. 5. При температуре расплава 1450 °С вязкость шлака достаточна для обеспечения разделения металлической и шлаковой фаз. Потери кремния со шлаком составляют 2...3%.

Таблица 5 – Химический состав кремния до и после рафинирования, % мас. [7]

Элемент	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>C</i>
До рафинирования	98,4	1,79	0,38	0,10
После рафинирования	99,5	0,09	0,01	0,02

Поведение примесей. Механизм удаления из кремния и перехода в шлак алюминия и кальция, содержание которых составляет 60...80% от общего содержания примесей в кремнии, может быть представлен следующими реакциями:



Газообразный кислород из газовой смеси из-за высокой активности (концентрации) кремния в расплаве вступает с ним во взаимодействие по реакции:



Диоксид кремния, образовавшийся по реакции (3), взаимодействует с алюми-

нием и кальцием по реакциям (1) и (2). Конечное содержание алюминия и кальция в кремнии определяется равновесным распределением их между металлической и шлаковой фазами.

В работе [8] показано, что при увеличении температуры расплава с 1420 до 1600 °С (за счет экзотермичности реакций окисления) конечное содержание *алюминия и кальция* в кремнии (особенно, *алюминия*) увеличивается. Поэтому для снижения температуры в реальном процессе в рафинируемый расплав добавляют до 10% мелочи кремния в качестве охладителя. Использование некондиционного мелкого кремния обеспечивает дополнительный выход годного и, кроме того, охлаждение наконечника пробки. Можно также отметить, что пока в расплаве содержится достаточно алюминия и кальция, кислород, поступающий в составе газовой смеси, расходуется полностью.

Некоторое количество *углерода*, присутствующего в виде взвешенных частиц карбида кремния плотностью 3,05 г/см³, удаляется в процессе окислительного рафинирования, оседая в шлаке. Это является, в первую очередь, результатом процесса физического разделения, когда различия в плотности и граничных энергиях вместе со степенью турбулентности в системе являются важными факторами такого разделения. Степень удаления взвешенных частиц карбида кремния в процессе окислительного рафинирования, зависит, прежде всего, от жидкотекучести шлака, степени перемешивания металла и шлака, а также от состояний, при которых происходит разделение фаз.

Степень и скорость очистки от *бора* сильно зависят от температуры. Для более эффективной очистки температуру расплава поднимают до 2500...3000 °С. Для этого возможно использовать обработку кремниевого расплава струей плазмы, обогащенной парами воды. Добавка паров воды приводит к образованию более летучих оксигидридов бора. Использование в качестве газа-носителя азотсодержащих газов (в том числе и воздуха) приводит к образованию при температурах менее 1575 °С нитрида бора (*BN*), обладающего высокой химической стойкостью. Повышение температуры ускоряет переход бора в газовую фазу, однако приводит к более интенсивному выделению оксида кремния (*SiO*). Таким образом, для обеспечения очистки от бора методами барботирования необходимо использовать инертные газы или принимать меры по удалению *BN* в шлак.

Наиболее летучим является двухатомный *фосфор*, однако очистка через P_2 возможна при очень высоких (не менее 0,5%) концентрациях фосфора в расплаве кремния. Летучесть одноатомного фосфора низка. Удаление *фосфора* может производиться увлажненным воздухом с образованием PH_2 , PH_3 , PN при температурах 1400...1500 °С. При более высоких температурах происходит термическое разложение летучих компонентов и, как следствие, при температуре ~1700 °С очистка кремния от фосфора через PH_2 , PH_3 , PN становится практически невозможной.

Железо в расплаве кремния находится, как указывалось в работе [5], в форме ферросилиция, который при температурах 1700...1800 °С распадается и при барботировании уносится в газовую фазу. Для повышения эффективности очистки объем барботируемого газа увеличивают и добавляют в него газообразный хлор, чтобы образовался летучий хлорид железа ($FeCl_3$).

Примеси *магния, марганца, свинца, никеля, титана, ванадия* также удаляются при барботировании расплава увлажненным воздухом.

Примесный состав рафинированного металлургического кремния (*UMG-Si*) от различных производителей (ЗАО «Кремний», Россия и зарубежные производители)

приведен в работе [9].

Заключение. Для получения металлургического кремния чистотой 96...99% необходимо использовать высококачественные кварциты (с содержанием примесей 50...100 ppm) и восстановители (с зольностью 0,5...1,0% и содержанием примесей 30...40 ppm). Окислительное рафинирование металлургического кремния позволяет очистить его от примесей алюминия, кальция, углерода, бора, фосфора, железа, а также магния, марганца, свинца, никеля, титана, ванадия и получить кремний рафинированный (UMG-Si) с содержанием примесей порядка единиц ppm.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулеев Д. К. Проблемы и перспективы создания казахстанского кремниевого проекта / Д. К. Сулеев, К. Б. Тыныштыкбаев, Н. К. Кеншинбаев // Материалы совещания «Кремний-2004» (5-9 июля 2004 г., Иркутск). – Иркутск: Ин-т геологии СО РАН. – С. 35-43.
2. Комплекс аналитических методов для определения примесей в продуктах производства кремния для солнечной энергетики / И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова, О. А. Пройдакова [и др.] // Материалы совещания «Кремний-2004». (5-9 июля 2004 г., Иркутск). – Иркутск: Ин-т геологии СО РАН. – С. 41-47.
3. К вопросу оптимизации процессов производства и рафинирования кремния / Н. В. Немчинова, И. А. Борисов, С. И. Попов, В. Э. Клец // Технология и оборудование руднотермических производств: Всероссийская научн.-техн. конф. с междунар. участием «Электротермия-2008» (3-5 июня 2008 г., Санкт-Петербург). – труды. – С.-Пб: ВНИИЖ, 2008. – С. 224-241.
4. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики / А. И. Непомнящих, В. П. Еремин, И. Е. Васильева [и др.] // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2002. – № 2. – С. 16-24.
5. Колобов Г.А., Критская Т.В. Рафинирование кремния (Сообщение 1) / Г. А. Колобов, Т. В. Критская // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: ЗДІА, 2009. – Вип. 20. – С. 77-83.
6. Способ рафинирования кремния и его сплавов: Пат. 2146650 Россия, МПК⁶ С 01 В 33/037 / Еремин В. П. - № 98117437/12; заявл. 21.09.1998; опубл. 20.03.2000. Бюл. № 8.
7. Еремин В. П. Рафинирование технического кремния / В. П. Еремин // Материалы совещания «Кремний-2004». (5-9 июля 2004 г., Иркутск). – Иркутск: Ин-т геологии СО РАН. – С. 17-34.
8. Amouroux J. Heat and mass transfer phenomena during plasma/slag interactions / J. Amouroux, D. Morvan // High temp. Chem. Processes. – 1992. – N 1. – P. 537-560.
9. Нагорный С. Л. Основные требования к технологическим схемам получения кремния солнечного качества / С. Л. Нагорный, Т. В. Критская, Л. Я. Шварцман // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: ЗДІА, 2009. – Вип. 19. – С. 72-81.

Стаття надійшла до редакції 22.12.2009 р.
Рецензент, проф. Ю.В. Трубіцин