Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Киселёв Александр Дмитриевич

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В АППАРАТАХ

СТЕСНЕННОГО ПА ДЕНИЯ

Специальность 05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, Крайденко Роман Иванович

Томск - 2014

2

Оглавление

Список условных обозначений, сокращений и терминов 5

Введение 6

ГЛАВА 1. Литературный обзор 11

1.1. Способы получения технического кремния 11

1.1.1. Металлургический способ 11

1.1.2. Электрохимический способ 15

1.2. Способы получения солнечного и полупроводникового кремния 16

1.2.1. Сименс-процесс и его усовершенствование 16

1.2.2. Процессы получения кремния из моносилана 22

1.2.3. Процесс фирмы Hemlock Semiconductor 32

1.2.4. Процесс фирмы Schumacher и Texas Instruments 32

1.2.5. Получение поликристаллического кремния из фторосиликата и фторида натрия 34

1.2.6. Плазменные технологии 36

1.2.7. Восстановление кремнийсодержащих соединений методами металлотермии 38

1.3. Обоснование цели и задач исследований 45

ГЛАВА 2. Материалы, оборудование, методы исследования, синтеза и расчетов 48

2.1. Материалы и реактивы 48

2.2. Приборы и методы анализа 50

2.3. Методика проведения расчетов и исследований 59

2.3.1. Термодинамические расчеты 59

2.3.2. Методика определения показателей энергопотребления 60

2.3.3. Методика проведения эксперимента по магниетермическому восстановлению диоксида кремния в статических условиях в смеси исходных реагентов 61

2.3.4. Методика проведения эксперимента по магниетермическому восстановлению диоксида кремния парообразным магнием 63

3

2.3.5. Исследование магниетермического восстановления диоксида кремния парообразным магнием в условия стесненного падения 64

2.3.6. Исследование процесса получения кремния методом механохимического синтеза 67

ГЛАВА 3. Исследование процессов восстановления диоксида кремния магнием 68

3.1. Термодинамический расчет процессов магниетермическо восстановления диоксида кремния 69

3.2. Исследования магниетермического получения кремния заданной чистоты 71

3.2.1. Исследование процесса магниетермического восстановления в статических условиях в смеси исходных реагентов 71

3.2.2. Исследование процесса магниетермического восстановления диоксида кремния парообразным магнием 73

3.2.3. Исследование магниетермического восстановления диоксида кремния парообразным магнием в условия стесненного падения 83

3.3. Исследование термического разложения силицида магния 86

3.3.1. Термодинамические исследования 86

3.3.2. Влияние температуры на процесс разложения силицида магния 89

3.3.3. Исследования по разложению силицида магния в атмосфере воздуха в статических и динамических условиях 90

3.3.4. Аналитическое исследование распределения примесей на основных

этапах магниетермического способа получения кремния 94

3.3.5 Морфологическое строение порошкообразных продуктов, полученных с помощью метода магниетермического восстановления диоксида кремния .. 97

3.4. Исследование процесса получения кремния методом механохимического синтеза 98

3.4.1. Частота вращений механореактора 99

3.4.2. Время механоактивации 100

3.4.3. Тип мелющих тел 103

3.5. Разделение продуктов магниетермического восстановления диоксида кремния 108

4

3.5.1. Разделение продуктов магниетермического восстановления диоксида кремния методом солянокислого выщелачивания 108

3.5.2. Хлороаммонийная технология разделения продуктов магниетермии 110

3.6. Выводы по главе 3 117

ГЛАВА 4. Разработка технологической и аппаратурной схемы процесса магниетермиического получения высокочистого кремния 118

4.1. Разработка и описание технологической схемы получения высокочистого кремния 118

4.1.1. Получение диоксида кремния 5N 119

4.1.2. Получение кремния 122

4.1.3. Разделение MgO и Si 123

4.1.4. Переплавка кремния 123

4.2. Аппаратурное оформление процесса магниетрмического получения высокочистого кремния 126

4.3. Выводы по главе 4 138

Общие выводы 140

Список литературы 142

Общиевыводы

 Оптимальнымитехнологическимипараметрамипроцессамагнийтермическоговосстановлениядиоксидакремнияобеспечивающееэффективноеполучениеэлементногоявляютсятемпературныйинтервал°СизбытокмагнияотстехеометрическинеобходимогодляпроведенияреакциивосстановленияСпособорганизацияподачиисходныхреагентовваппаратмагниетермическоговосстановленияневлияютнакачествоисодержаниеэлементногокремниявпродуктахмагниетермии

 Окислительныйобжигпродуктовмагнийтермическоговосстановлениядиоксидакремниявинтервалетемператур°Собеспечиваетразложениесилицидамагнияпроцесспротекаетсобразованиеоксидамагнияиэлементногокремниячтопредотвращаетпотерикремнияприпоследующихоперацияхразделенияпродуктовмагниетермии

 Продуктмагниетермическоговосстановлениядиоксидакремнияпредставленагломератамисразмеромчастицдомкмтрудноотделимыхтрадиционнымифизическимиметодамигрохочениевоздушнаяклассификациямагнитнаясепарацияитд

 Наиболееэффективнымиспособамихимическогоразделенияпродуктовмагниетермическоговосстановленияявляютсяхлороаммонийноеисолянокислоевыщелачивание

 прихлороаммонийномразделениимагниеваясоставляющаяпродуктоввыделяетсяввидетвердофазногохлоридамагнияспоследующимотделениемоткремнияводнымвыщелачиваниемилипереплавкойпри°С

 присолянокисломвыщелачиванииоксидмагнияпереводятврастворимоесоединениерастворомМсолянойкислотыспоследующимфильтрационнымотделениемкремния

 Эффективностьизвлечениякремнияизвысокочистогодиоксидакремниясоставляет сиспользованиемпредложенной

технологическойпоследовательностиопераций магниетермическое





восстановлениеокислительныйобжигсолянокислоеразделениеСодержаниепримесейвполученномпродуктесоставляет

 РазработанныйтехнологическийкомплексполучениякремнияметодоммагниетермиизасчеторганизациизамкнутогоциклаииспользованиянетоксичныххимическихреагентовпозволяетсократитьотходыпроизводстваиизбежатьзагрязненияокружающейсредыРассмотреннаятехнологическаяпоследовательностьявляетсяэкономическивыгоднымвнедрениемрезультатомкоторогоявляетсяснижениесуммарнойэнергоемкостипроцессоввразаисебестоимостикремниявразапосравнениессуществующимпроизводствомкремнияпотехнологии