

# Комплексная обработка металлургического кремния

В. Ю. Кононов, А. Н. Рачков

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина,  
e-mail: [iipt@iipt.com.ua](mailto:iipt@iipt.com.ua)*

Предложен новый технологический процесс обработки металлургического кремния с использованием высоковольтного электрического разряда как источника энергии для измельчения и линии химической очистки.

*Ключевые слова: электроразряд, дезинтеграция, металлургический кремний, химическая очистка.*

УДК 537.525:622.73+669.78

## ВВЕДЕНИЕ

На данное время чистый и сверхчистый кремний является одним из материалов, наличие которого определяет уровень развития высоких технологий. Кремний высокой чистоты (поли- и монокремний) применяется в полупроводниковой технике и как материал для производства фотоэлементов, а технический (металлургический) используется для получения сплавов в отрасли черной и цветной металлургии и как материал для производства кремния высокой чистоты. По распространенности в земной коре он занимает второе место после кислорода и встречается главным образом в виде кислородных соединений (кварц, силикаты и т.д.). Металлургический кремний с чистотой до 98% получают из кварцита  $\text{SiO}_2$ , который состоит на 46% из кремния (Si) и на 53% из бимолекулярного кислорода ( $\text{O}_2$ ) и примесей, путем карботермических реакций в дуговых печах [1].

Современная технология производства поликристаллического кремния основана на процессе водородного восстановления трихлорсилана, восстановления тетрахлорида кремния цинком и пиролиза моносилана. Большую часть поликремния (около 80%) получают путем водородного восстановления трихлорсилана металлургического кремния.

Преобразование металлургического кремния в чистый поли- и монокремний включает процесс его дробления и измельчения. Традиционные методы дезинтеграции (механический, взрывной, гидравлический, физический, химический) обуславливают значительное количество отбраковываемого кремния по фракционным и химическим показателям, что существенно сказывается на стоимости процесса и соответственно определяет высокую цену продукции.

Производство чистого и сверхчистого кремния должно происходить путем внедрения безотходных технологий с повышенным уровнем эко-

логической безопасности и их постоянного усовершенствования с использованием новейших научных разработок и дальнейшего перехода к интенсивному процессу производства. Для этого требуются создание современного наукоёмкого производства и внедрение новейших технологий.

Цель работы – разработать комплексный технологический процесс обработки металлургического кремния для получения поли- и монокремния.

Анализ исследований по дроблению и измельчению неметаллических материалов [2, 3] и работ Института импульсных процессов и технологий Национальной академии наук Украины в области применения электроразряда в жидкости [4, 5] показывает необходимость развития электроразрядного способа обработки кремния, поскольку он экономически и экологически выгодно отличается от механических, электромагнитных и других способов разрушения.

Импульсные электроразрядные технологии дробления и измельчения минерального сырья характеризуются возможностью управления процессом дезинтеграции и получения продукта с заданным фракционным составом при минимизации отходов и загрязненности аппаратным металлом, значительным уменьшением капитальных и энергетических затрат, незначительными габаритами оборудования.

Научная новизна заключается в разработке нового управляемого процесса обработки металлургического кремния с минимальным переизмельчением основного продукта и получением необходимой его чистоты.

Практическая ценность работы состоит в создании нового комплекса с улучшенными экологическими характеристиками, которые соответствуют требованиям производства металлургического кремния для получения поли- и монокремния.

## РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ДЕЗИНТЕГРАЦИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Электроразрядная технология дробления и измельчения кремния предусматривает за счет действия импульсных высоковольтных разрядов как источника энергий высокой плотности обеспечить с повышенным уровнем экологической безопасности малоотходную дезинтеграцию до заданной фракции.

Используя электрод как инструмент дробления, имеем дело, с одной стороны – с высокими давлениями и температурой канала разряда, высокими давлениями волн сжатия и разрежения, гидротоками и другими явлениями, с другой – объектом разрушения с его множеством показателей физико-механических свойств (крепостью, структурой, смачиваемостью, трещиноватостью, прочностью). При электроразрядном способе основные разрушения выполняются ударной волной, гидротоками и кавитацией. Энергия, выделяющаяся в канале разряда, в основном расходуется на работу, совершаемую каналом при расширении (до 50%) и нагреве вещества в нем [6]. В свою очередь работа канала разряда преобразуется в энергию волн сжатия (до 20%) и энергию пульсации газового пузыря (до 30%). Таким образом, изменить энергию, вводимую в канал разряда, энергию волн сжатия и газового пузыря можно, изменив режимы электрического разряда.

При измельчении в разрядной камере вследствие разряда при достаточной амплитуде волн сжатия происходят раздавливание или разрыв кремния в зоне, прилегающей к каналу разряда, а также образование и развитие проникающих трещин. Волна давления при достижении открытой поверхности частично отражается, образуя в материале волну растяжения, которая является причиной образования откольных трещин, вспучивания поверхности и ее разрушения.

Расчет давления в волне сжатия проводился по соотношению (1) с учетом фиксированных параметров ( $U = 50$  кВ,  $L = 6 \cdot 10^{-6}$  Гн,  $l_{p.n.} = 0,05$  м) [7]:

$$P_{в.сж.} = \frac{U^{5/4} C^{1/4}}{\sqrt{r} \cdot l_{p.n.}^{5/8} \cdot L^{3/8}} = k \sigma_{рас.}, \quad (1)$$

где  $P_{в.сж.}$  – давление волны сжатия;  $U$  – напряжение на обкладках конденсатора;  $L$  – индуктивность разрядного контура;  $l_{p.n.}$  – величина разрядного промежутка;  $r$  – расстояние от канала разряда;  $C$  – емкость накопителя;  $k$  – безразмерный коэффициент пропорциональности, опреде-

ляющий отношение давления волны сжатия к пределу прочности материала на разрыв, установлен экспериментально и равен для металлургического кремния 1,2;  $\sigma_{рас.}$  – предел прочности на растяжение.

Таким образом, для емкостей  $C = 1, 2, 3$  мкФ был построен график зависимости величины давления волны сжатия от расстояния до канала разряда в диапазоне расстоянием  $r$  от канала разряда от 0,05 до 0,2 м, представленный на рис. 2.

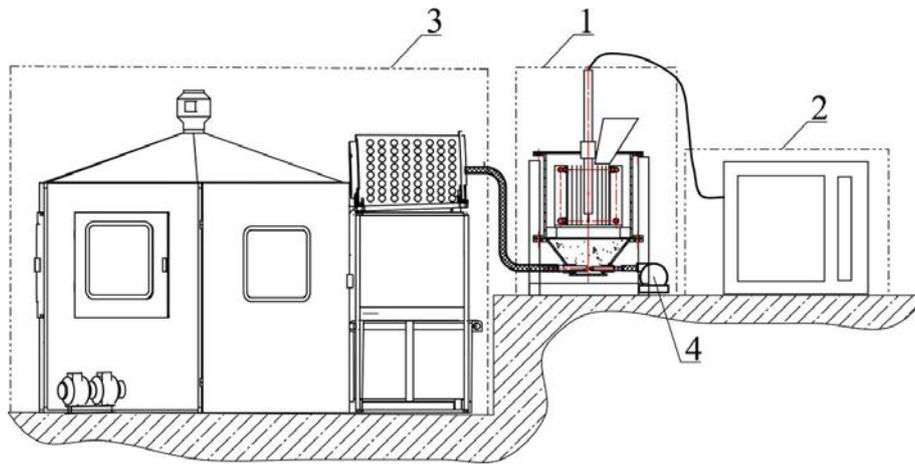
Данные зависимости позволяют при проектировании разрядных камер или классификаторов для дезинтеграции кремния рассчитать их размеры с целью достижения максимальной производительности и оптимальной энергоемкости процесса [8].

Дисперсность фракционного состава выходного продукта всех опытов, определявшаяся ситовым анализом, представлена в таблице. Максимальный выход годного продукта при минимальной переизмельченности частиц (менее 0,1 мм), требуемой производством в количестве не более 5%, при обработке 3 кг исходного сырья достигается при энергии в канале разряда 1,25 кДж. Данному условию соответствует опыт № 10. На рис. 3 показана гистограмма его процентного содержания дисперсности фракционного состава измельченного кремния.

## РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА ДЕЗИНТЕГРАЦИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Куски металлургического кремния, подлежащие измельчению, проходят обработку импульсами высокого напряжения в разрядной камере, затем с помощью системы гидротранспортирования измельченный кремний поступает на линию химической обработки, где происходит его очистка от металлических примесей.

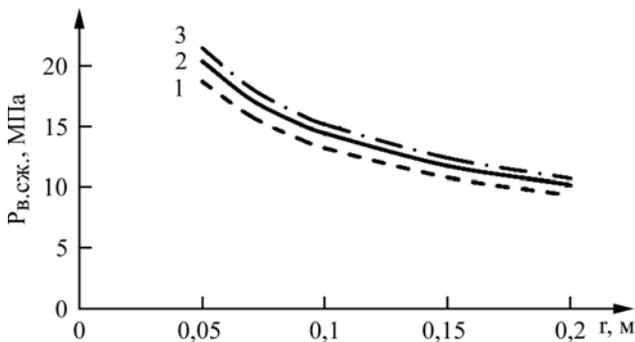
Общий вид комплекса для дезинтеграции металлургического кремния представлен на рис. 1. Комплекс состоит из технологической части 1, включающей в себя разрядную камеру и устройство транспортирования обработанного кремния 4; энергетической части 2, включающей в себя генератор импульсных токов (ГИТ) и систему управления; линии химической обработки 3. Генератор импульсных токов предназначен для генерирования высоковольтных импульсных электрических разрядов, создающих ударные волны и высокоскоростные гидротоки, которые, воздействуя на кусковые фрагменты металлургического кремния, производят его диспергирование. Система управления установкой служит для



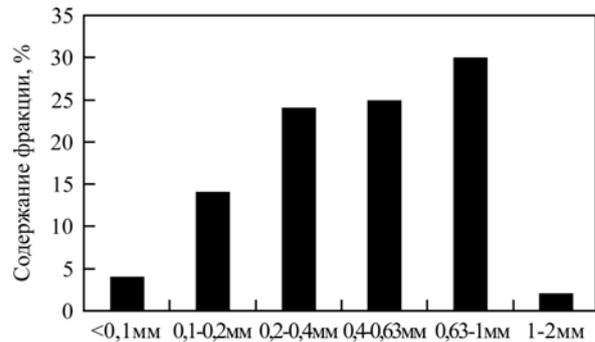
**Рис. 1.** Конструктивная схема комплекса для электроразрядной дезинтеграции металлургического кремния:  
1 – технологический узел; 2 – энергетический узел; 3 – линия химической очистки;  
4 – система гидротранспортирования кремния.

#### Результат ситового анализа

№ опыта	Входные параметры		Гранулометрический состав, %						Годный продукт, кг
	Время обработки, с	Запасенная энергия, кДж	от 2 до 1 мм	от 1 до 0,63 мм	от 0,63 до 0,4 мм	от 0,4 до 0,2 мм	от 0,2 до 0,1 мм	<0,1 мм	
1	80	1,25	2	34	26	26	8	4	1,3
2	80	2,5	3	35	26	25	10	3	1,0
3	80	5,0	3	35	24	23	12	2	0,8
4	120	1,25	3	35	25	25	10	2	1,8
5	120	2,5	3	38	23	20	13	3	1,4
6	120	5,0	4	41	20	17	15	3	1,2
7	160	1,25	4	40	21	20	12	3	2,6
8	160	2,5	6	31	23	23	13	4	2,1
9	160	5,0	8	26	25	23	18	6	1,5
10	200	1,25	2	30	25	24	14	4	2,9
11	200	2,5	4	25	22	26	17	6	2,5
12	200	5,0	5	24	26	19	18	8	1,9



**Рис. 2.** Зависимость давления волны сжатия  $P_{в.сж.}$  от расстояния до канала разряда  $r$  при  $C$ , мкФ: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3.



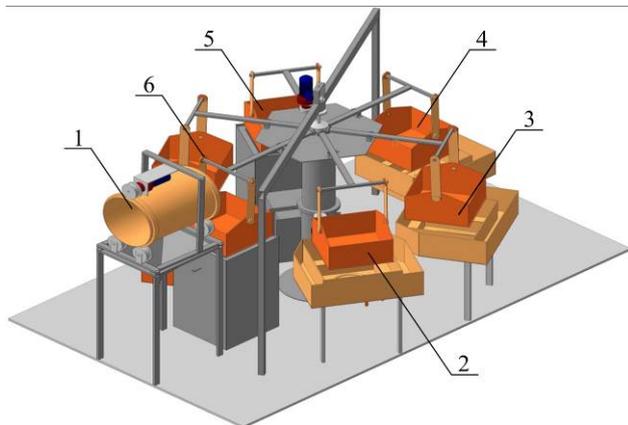
**Рис. 3.** Процентное содержание дисперсности фракционного состава измельченного кремния при энергии в импульсе 1,25 кДж и времени обработки 200 с.

управления работой, контроля состояния исполнительных механизмов, звуковой и световой сигнализации при подаче высокого напряжения, а также для защиты высоковольтного электрооборудования установки от перенапряжения и короткого замыкания. Включает блок системы управления и пульт управления ГИТ. Пульт управления обеспечивает телеметрическое управление, световую индикацию режимов работы ГИТ и контроль его энергопотребления. В

качестве устройства для транспортирования обработанного металлургического кремния применена система гидротранспорта.

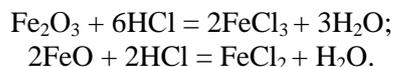
При электроразрядной обработке на поверхности гранул кремния после его дробления образуется пленка закисного и окисного железа. С целью удаления образовавшихся коллоидных растворов после выгрузки из разрядной камеры потребуется дополнительная очистка кремния. Поэтому использованы дополнительные процес-

сы химической очистки, реализованные в виде линии для химобработки измельченного металлургического кремния после электроразрядной дезинтеграции [9], а именно: позиции промывки, обработки соляной кислотой и аммиачным раствором, промывки деионизированной водой, сушки, представленные на рис. 4.



**Рис. 4.** Общий вид линии химической обработки: 1 – загрузка транспортного поддона и промывка водой; 2 – обработка раствором соляной кислоты с последующей промывкой водой и аммиачным раствором; 3, 4 – промывка деионизированной водой; 5 – сушка горячим воздухом; 6 – выгрузка транспортного поддона.

Реакции химической обработки:



Осажденные окислы железа после электроразрядной обработки вступают в реакцию с соляной кислотой, образуя хлорид железа, который очень хорошо растворим в воде и удаляется при последующей промывке водой.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, созданный электроразрядный технологический процесс и разработанный комплекс, включающий электроразрядную дезинтеграцию кремния в комплексе с линией химической очистки, обеспечивают высокую чистоту производства основного продукта в пределах 99,9%, что значительно сокращает затраты на

производство поли- и монокремния, снижая их себестоимость.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Немчинова Н.В. Развитие и практика получения кремния высокой чистоты карботермическим способом. *Автореф. дис. докт. техн. наук.* Иркутск. 2010. 40 с.
2. Серго Е.Е. *Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых.* Учебник для вузов. М.: Недра, 1985. 285 с.
3. Протасов Ю.И. *Разрушение горных пород.* М.: Изд-во МГУ, 2001. 453 с.
4. Гулый Г.А., Малюшевский П.П., Кривицкий Е.В., Мазуровский Б.Я., Петрусенко С.А., Ткаченко А.К., Заварихин В.А., Друмирецкий В.Б., Павленко А.К. *Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта.* М.: Машиностроение, 1977. 320 с.
5. Ризун А.Р., Цуркин В.Н. Электроразрядное разрушение неметаллических материалов. *ЭОМ.* 2002, **38**(1), 83–85.
6. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде.* М.: Наука, 1971. 154 с.
7. Кривицкий Е.В. *Динамика электровзрыва в жидкости.* К.: Наукова думка, 1986. 208 с.
8. Ризун А.Р., Денисюк Т.Д., Кононов В.Ю., Рачков А.Н. Электроразрядный метод измельчения металлургического кремния. *ЭОМ.* 2012, **48**(4), 108–111.
9. Ризун А.Р., Голень Ю.В., Кононов В.Ю., Денисюк Т.Д., Рачков А.Н., Циба А.В., Приходько В.В. *Установка для получения порошка кремния.* Украина пат. 101562, 2013. Бюл. № 7.

Поступила 18.03.14

## Summary

We propose a new technological processing of metallurgical silicon using a high voltage electric discharge as a source of energy for grinding, and a chemical cleaning line.

*Keywords:* electric discharge, disintegration, metallurgical silicon, chemical cleaning.