

О способах рафинирования кремния

© Н. В. Немчинова, В. В. Хоанг, А. А. Тютрин, Т. В. Будько
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Цель данной работы – аналитический обзор методов рафинирования кремния, получаемого в ковше после продувки кремниевого расплава воздухом. Расплав поступает на рафинирование после плавки кремнеземсодержащей шихты в руднотермической печи. Известны методы очистки кремния от примесных соединений, основанные на использовании вакуума. Методы отстаивания кремния способствуют саморафинированию расплава с получением двух продуктов: более тяжелого (по плотности) шлака и очищенного кремния. Очистка кремния с помощью флюсов и синтетических шлаков направлена на повышение качества металлургического кремния и позволяет удалить из расплава, в основном, кальций и алюминий. Кислотные способы рафинирования порошкообразного кремния основаны на свойствах примесных элементов и их способности взаимодействовать с различными неорганическими растворителями (HCl, HF и др.). Глубоко очистить расплав кремния позволяют методы направленной кристаллизации и зонной плавки, основанные на различной растворимости примесей между твердой и жидкой фазами. Эти способы позволяют очистить металлургический кремний до кремния «солнечного» качества, используемого при производстве фотоэлектрических преобразователей. Некоторые способы рафинирования основаны на комбинации различных методов, что способствует более глубокой очистке металлургического кремния. Основной же промышленный способ рафинирования – окислительный (продувкой воздухом).

Ключевые слова: металлургический кремний, MG-Si, рафинирование, удаление примесей, высокочистый кремний

On the silicon refining methods

© Nina V. Nemchinova, Vien V. Hoang, Andrey A. Tyutrin, Tatiana V. Budko
Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The purpose of the article is to conduct an analytical review on the methods of refining silicon obtained in a ladle after blowing silicon melt with air. The melt enters for refining after melting the silica-containing charge in an ore-thermal furnace. There are known methods for cleaning silicon from impurity compounds, based on the use of vacuum. Silicon settling methods promote self-refining of the melt to produce two products: a heavier (in terms of density) slag and purified silicon. Purification of silicon using fluxes and synthetic slags is aimed at improving the quality of metallurgical silicon and allows you to remove mainly calcium and aluminum from the melt. Acid methods for refining powdered silicon are based on the properties of impurity elements and their interaction with various inorganic solvents (HCl, HF, etc.). Methods of directional crystallization and zone melting allow deep purification of the silicon melt and are based on the difference in the solubility of impurities between the solid and liquid phases. These methods make it possible to purify metallurgical silicon to "solar" quality silicon used in the production of photovoltaic converters. Some refining methods are based on a combination of various methods that contribute to a deeper purification of metallurgical silicon. The main industrial refining method is oxidative air blowing.

Keywords: metallurgical silicon, MG-Si, refining, removal of impurities, high-purity silicon

Введение

Металлургия является передовой отраслью отечественной промышленности. Ее развитие направлено на повышение эффективности производства, улучшение качества выпускаемой продукции и снижение негативного влияния на окружающую среду за счет правильной утилизации техногенных отходов и уменьшения их количества [1–3].

На крупнейшем в России предприятии АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская обл.)

объединенной компании «РУСАЛ» кремний металлургических марок (MG-Si от англ. Metal Grade Silicon) получают при плавке кремнеземсодержащей шихты в трехфазных руднотермических печах мощностью 16,5 и 25 МВ·А [4, 5]. Рудным сырьем служит Черемшанский кварцит, в качестве углеродистых восстановителей применяют различные углеродсодержащие материалы: древесный уголь, нефтяной кокс, каменный уголь (Казахстанского и Колумбийского производств). Для повышения

качества выплавляемого продукта его необходимо рафинировать. Существует множество разработок, направленных на удаление примесей из металлургического кремния.

Способы вакуумной очистки кремния

Южнокорейский патент (№ 20180090774) относится к сфере производства кремния высокой чистоты из таких кремнеземсодержащих материалов, как кварц или кремнезем, с использованием вакуумной электродуговой печи [6]. Вакуумное электродуговое восстановление диоксида кремния по химизму аналогично электротермическому восстановлению (< 100 кПа, чаще < 1000 Па), но благодаря использованию вакуума в условиях низких температур происходит не улетучивание примесей (как при стандартном давлении), а их возгонка. Это снижает загрязнение тигля и делает возможной очистку от низкокипящих примесей при оптимальной температуре (1400 – 2000 °С) и высокой скорости их возгонки в печи. Примеси Mn, Ag, Ga, Sn, Cu, Al и Fe не являются летучими при атмосферном давлении, но становятся таковыми в условиях вакуума. Интенсивное поступление тепла от плазменной дуги обеспечивает температуру, пригодную для восстановления кремнезема до кремния в присутствии восстановителя (углерода), и достаточное количество тепла для поддержания кремния в расплавленном состоянии во время рафинирования. Другим отличием вакуумного электродугового восстановления от традиционного является улетучивание примесей во время плавки из-за более высокого давления их паров, чем паров кремния. В результате кремний высокой чистоты может быть получен в одну стадию, в отличие от обычного метода, в котором MG-Si подвергается доочистке. Кроме того, этот вариант эффективнее других известных обеспечивает качество кремниевого продукта вне зависимости от количества и качества примесей в сырье. Недостатком данного изобретения является сложность создания вакуума в промышленных условиях.

Известен способ очистки кремния, предполагающий расплавление исходного неочищенного кремния вместе с силикатом кальция при температуре не ниже 1544 °С, в ходе которого бор, присутствующий в кремнии,

переходит в шлак. После этого для разделения на слой шлака (нижний) и кремния (верхний) необходима выдержка расплава под атмосферой инертного газа с последующим поддержанием температуры в пределах 1430 – 1544 °С для коагуляции частиц шлака. Отметим, что кремний в это время не претерпевает изменений. Далее согласно предлагаемому методу необходимо провести погружение охлаждающего элемента в расплав кремния, в результате чего на его поверхности произойдет осаждение кремния высокой чистоты. Затем этот элемент извлекают из расплава и удаляют с него массу застывшего кремния. На следующей стадии полученный кремний подвергают переплавке и вакуумной обработке для испарения содержащегося в нем фосфора (патент Япония, JPH07206420A) [7]. Однако данный способ и устройства для его осуществления являются достаточно сложными в использовании.

Существует способ вакуумной очистки MG-Si путем расплавления в тигле с использованием электронно-лучевого нагрева и выдержки для удаления примесей. Процесс осуществляют в три стадии: на первой в условиях глубокого вакуума удаляют примеси, имеющие упругость паров выше, чем у паров Si. На втором этапе в вакуумную камеру вводят окислители (например, пары воды) для образования оксидов примесей, упругость паров которых ниже упругости паров Si, и последующего удаления оксидов по аналогии с имевшим место на первой стадии.

На третьей ступени проводят направленную кристаллизацию расплава для оттеснения примесей (например, металлов) в крайнюю часть кристаллизуемого объема и дальнейшего их удаления [8]. Недостатками данного метода являются загрязнение расплавленного Si различными примесями, неравномерный разогрев кремния в тигле и высокие энергозатраты.

Кроме того, метод вакуумной плавки, то есть выдерживание расплавленного Si в вакууме и удаление низкокипящих примесей из расплава, является эффективным для избавления от части примесей (углерод и др.). Однако, поскольку бор в расплавленном Si обычно находится не в виде низкокипящих соединений, этот метод очистки неприменим к примеси бора.

Методы отстаивания

Исследователи¹ расплавляли в тиглях MG-Si и выдерживали в течение 20 минут, при этом происходило саморафинирование кремния: мелкие и мельчайшие частицы шлака сливались, укрупнялись и формировали отдельный слой. После опыта в тиглях было обнаружено два продукта: шлак, который расплагался на стенках и дне тигля, и очищенный кремний, который в основном соответствовал марке Кр0 (согласно ГОСТ 2169-69 «Кремний технический. Технические условия»).

Промышленные испытания этого способа проводились в отстойниках с электрическим обогревом. Отстойник вмещал 700 кг кремния. Набивная футеровка была выполнена из карборундовой массы (90 %) и чешуйчатого графита (10 %). Обогрев отстойника осуществлялся криптолом, который набивался в карборундовые трубы специального изготовления. В результате работы отстойника в промышленных условиях в течение 26 суток количество кремния марки Кр0 увеличилось с 3,65 до 58,10 % в общей массе кремния.

Тем не менее внедрить данный способ в производство не представлялось возможным по следующим причинам: 1) криптоловые нагреватели с трудом могут поддерживать температуру 1450–1550 °С в отстойнике; 2) карборундовые трубы часто выходят из строя, а их производство не освоено в промышленных масштабах; 3) большое количество кремния было потеряно со шлаком и за счет окисления с открытой поверхности; 4) рафинирование идет только при наличии неметаллических примесей кремния.

Очистка кремния методами направленной кристаллизации

Авторы российского изобретения (№ 2600055) предлагают способ рафинирования MG-Si методом направленной кристаллизации [9]. Метод предполагает охлаждение расплава кремния до 1420 °С и погружение в него на 3–30 с металлических кристаллизаторов с начальной температурой ~150–200 °С, на поверхностях которых происходит выделение примеси металлов в виде интерме-

таллических соединений и твердых растворов с кремнием.

После этого кристаллизаторы вместе с примесями удаляют из расплава и перемещают в перегретый флюс для стекания с них кремния, обогащенного примесями. Кристаллизаторы выполнены в виде тел вращения: шаров, конусов или цилиндров. Данный метод рафинирования обеспечивает получение высококачественного и дешевого продукта с низким содержанием примесей для дальнейшего массового производства SoG-Si. Рассмотренный метод можно считать промежуточной стадией между получением обычного технического кремния и особо чистого, способного обеспечить конкурентоспособность «солнечной» энергетики. Недостатком данного способа является низкая эффективность, связанная с трудностями регулировки температуры в процессе, а также высоким содержанием алюминия и железа в конечном продукте (1,5–0,3 % масс.).

Авторы следующего патента (патент США № 8729435) предлагают устройство и способ очистки кремния с помощью его электрического индукционного нагрева и плавления в тигле или токоприемном сосуде с последующей направленной кристаллизацией расплава до температуры перехода от аморфного состояния к кристаллическому (затвердевания). Кремний с высоким содержанием примесей удаляется из емкости, а оставшееся количество металла переплавляют, удаляют оставшиеся примеси и обрабатывают [10].

Патент США № 20110097256 предлагает способ получения SoG-Si металлургического сорта с целью последующего его использования, в частности, при производстве фотоэлектрических элементов [11]. Получение такого вида кремния из металлургического материала происходит в несколько этапов и предполагает использование агрегатов и емкостей, изготовленных из материалов, препятствующих загрязнению Si. В качестве сырья используют порошкообразный высокочистый кремнезем и сажу (углеродный материал с минимальной зольностью) с пониженным содержанием бора и фосфора; смесь из порошка

¹ Катков О. М. Выплавка технического кремния: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1999. 243 с.

SiO₂, сажи и связующего агента и шихтовые гранулы. Затем гранулы подвергают первичной термической обработке; восстанавливают углеродом с целью получения кремния в расплавленном состоянии. После этого расплавленный кремний подвергают первой кристаллизационной очистке; направленную кристаллизацию осуществляют в расплавленном состоянии, чтобы получить высокочистый кремний для последующего использования. Недостатком данного изобретения являются высокие требования к выбору порошкообразного диоксида кремния по содержанию бора (менее 0,3 ppm, где ppm = 10⁻⁴ % масс.), фосфора (ниже 0,1 ppm) и металлических примесей (не более 30 ppm). Кроме того, важен выбор технического углерода с низким содержанием В (менее 0,1 ppm), Р (менее 0,1 ppm) и металлических примесей (не более 30 ppm), а также подбор связующего, состоящего из сахарозы, крахмала, целлюлозы, поливинилового спирта и Na₂SiO₃.

Указанные способы предлагают однонаправленную кристаллизацию расплавленного Si, при которой разница в растворимости примесей твердой и жидкой фаз используется для повышения чистоты кремния в твердой фазе.

Направленная кристаллизация известна давно и является эффективным методом очистки Si от многих металлических примесей. Однако поскольку В имеет небольшую разницу в растворимости между твердой и жидкой фазами, этот метод очистки не может применяться для удаления данного элемента.

Следующий способ рафинирования кремния и его сплавов (патент Тайваня № 201033123) включает такие этапы:

- выбор кварца высокой чистоты;
- очистку и измельчение;
- отбор частиц кварца размером от 20 до 80 мм с помощью оптического анализатора;
- очистку кварца;
- плавление кварца в электродуговой печи с проведением карботермического восстановления и доочистки с получением жидкого кремния;

- слив жидкого кремния в ковш через летку печи;
- удаление примесей жидкого кремния в ковше путем продувки влажным газом;
- очистку шлака;
- заливку жидкого кремния в литейную зону печи для выращивания кристаллов;
- проведение направленной кристаллизации жидкого кремния в зоне литья с целью получения кристаллического кремниевого материала [12].

Преимуществами данного способа очистки MG-Si от примесей являются высокая эффективность, быстрый цикл плавления, загрузка и выгрузка из нижней части печи для выращивания кристаллов, простота эксплуатации и обслуживания, автоматический контроль температуры, вертикальный градиент нагрева и охлаждения в зонах и использование компьютерных программ, которые могут быть настроены для работы с различными материалами. Недостатком данного изобретения является сложность подбора исходных материалов и подготовки их к плавлению.

Автор диссертационного исследования предложил для повышения качества MG-Si направленную кристаллизацию с получением мультикремния². Это позволило получить (после двух-трёхкратной перекристаллизации по методу Стокбаргера-Бриджмена) высококачественный материал, который возможно использовать в солнечной энергетике [13]. Эффективность рафинирования для различных элементов составила в процентном выражении: Al – 90,33; Fe – 98,53; Ca – 76,37; Mg – 5,45; Cu – 83,88; Mn – 92,10; Ni – 90,06; Cr – 83,77; B – 2,78; P – 2,76; Ti – 99,85.

Далее автором² были проведены эксперименты по зонной очистке MG-Si по методу Багдасарова. Результаты испытаний показали высокую эффективность удаления примесей при двойной перекристаллизации; степень очистки в процентном выражении составила соответственно: Al – 93,85; Ca – 68,84; Mg – 29,17; Fe – 96,81; Cu – 81,00; Ti – 98,00; Mn – 92,25; Ni – 88,24; Co – 96,25; V – 97,37; Cr – 30,00; Zr – 97,47; B – 33,33; P – 88,67; Zn – 10,00; Pb – 81,82; Na – 80,75.

² Бельский С. С. Совершенствование процессов рафинирования при карботермическом получении кремния

высокой чистоты: дис... канд. техн. наук: 05.16.02. Иркутск, 2009. 171 с.

Евразийский патент (№ 015387B1) посвящен способу очистки кремнеземсодержащего материала низкого качества для получения кремнеземсодержащего материала с наименьшим содержанием примесей [14]. С целью более эффективной очистки процесс плавления исходного кремнеземсодержащего материала осуществляется в плавильном агрегате, оснащённом кислородной горелкой. В качестве агрегата может использоваться баббанная печь, а плавление исходного низкого качества кремнеземсодержащего материала может осуществляться при температуре 1410–1700 °С в окислительной или восстановительной атмосфере. Синтетический шлак может добавляться к расплавленному материалу во время плавки. Расплав кремнеземсодержащего материала более высокой чистоты может быть отделен от шлака путем слива его в открытую верхнюю изложницу с изолированными днищем и боковыми стенками. Затем расплав получаемого Si более высокой чистоты может быть подвергнут контролируемой однонаправленной кристаллизации для получения поликремния.

Очистка кремния с помощью флюсов и синтетических шлаков

Известен российский патент (№ 2635157), который предлагает обработку расплава кремния при температуре выше 1600 °С окислительными газами в присутствии флюса, состоящего из бикарбоната натрия и известняка в соотношении 1:1 [15]; при этом 45–60 % флюса загружают в ковш сразу, остальной же добавляют через равные промежутки времени по мере заполнения ковша. Количество загружаемого флюса составляет 6–11 % от массы кремния. Данный метод рафинирования позволяет повысить качество технического кремния за счет снижения содержания фосфора до содержания менее 0,002 % масс. Недостатком данного способа является то, что он ориентирован только на снижение содержания фосфора в целевом продукте.

Авторы другого изобретения (патент США № 7682585) предлагают способ удаления бора и фосфора из MG-Si с целью получения продукта, который может быть использован в производстве солнечных элементов [16]. Спо-

соб состоит в нагревании твердого кремния до расплавления, добавлении к нему азота и (или) оксида алюминия или алюминия, в результате чего образуется шлак с такими азотсодержащими соединениями, как нитрид кремния (Si_3N_4) и нитрид алюминия (AlN) и (или) такими кислородсодержащими соединениями, как оксиды алюминия и кремния. Растворенные в кремнии бор и (или) фосфор переходят в шлак, а расплавленный кремний отделяется от шлака. Процесс может потребовать предварительной обработки расплавленного кремния для удаления растворенного кислорода (раскисление). В процессе удаления бора и фосфора используются недорогие и легкодоступные реагенты, а именно N_2 и Al (последний может быть элементарным или в форме соединения, например, Al_2O_3). Также при этом не образуются отходящие газы, требующие дополнительной переработки. Недостатком данного изобретения является то, что во время предварительной обработки расплавленного кремния растворённый кислород испаряется в форме монооксида кремния (SiO), что приводит к значительным потерям ценного продукта – кремния.

Рафинирование кремния синтетическими шлаками было проведено авторами [17] в Иркутском филиале ВАМИ (в настоящее время АО «СибВАМИ» ОК РУСАЛ). Для рафинирования был выбран шлак следующего состава (% масс.): SiO_2 – 65...70, Al_2O_3 – 3...5, CaO – 6...10, Na_2O – 10...14, CaP_2 – 3...5. Выбранный состав шлака удовлетворял следующим основным требованиям: являлся инертным по отношению к кремнию; хорошо окислял примеси кремния (алюминий, кальций); в жидком состоянии имел плотность равную 2,2 г/см³, что ниже плотности расплавленного кремния (2,5 г/см³); неметаллические примеси растворялись и аккумулировались в шлаке; содержание электроположительных элементов в шлаке не превышало их содержания в кремнии.

Лабораторные опыты, проведенные на электропечи мощностью 30 кВ·А, подтвердили глубокую очистку кремния. Было удалено 84 и 93 % примесей алюминия и кальция соответственно, содержание их в очищенном кремнии не превышало 0,1 %.

Метод зонной плавки

Тайваньский патент № 1627131 посвящен разработке способа очистки кремниевых материалов с использованием частичной кристаллизации [18]. Для получения материала высокой чистоты необходимы устройства, регулирующие температурный градиент и скорость охлаждения во время кристаллизации. Однако одной из сложных задач является обеспечение точного контроля температуры внутри тигля во время очистки кремния.

Известный способ (патент ВОИС (РСТ) № 1998011018) получения очищенного кремния заключается в рафинировании расплавленного кремния металлургических марок путем окисления примесей. Для этого используются мониторинг температуры по температурным зонам кремния в ковше и предварительный расчет количества кремнезема, флюса и кислорода, необходимых для рафинирования [19]. Предлагаемая в патенте система автоматического контроля процесса способна обеспечить более высокий выход рафинированного кремния металлургического сорта по сравнению с традиционным способом окислительного рафинирования. Однако сложность написания алгоритмов для этой программы очень высока.

Авторы китайского изобретения (№ 101792143) предлагают способ очистки кремния, включающий следующие стадии:

- добавление в кремниевый расплав Na_2CO_3 в количестве 10 % (расчет на массу кремния, подлежащего очистке);
- перемешивание расплава в течение 10 минут;
- загрузку флюса на поверхность расплавленной смеси и герметизацию расплава;
- контроль температуры очищенного кремния (при увеличении температуры с 1490 до 1510 °С – скорость охлаждения уменьшают);
- охлаждение кремния до комнатной температуры и его обработка кислотой в течение 12 часов.

По сравнению с традиционной направленной кристаллизацией и зонной плавкой этот метод значительно повышает эффективность фракционного отделения примесей в процессе кристаллизации, значительно сокращает процесс очистки и увеличивает

извлечение чистого кремниевого продукта [20]. Недостатком данного способа является низкий выход продукта из-за длительной обработки в производственном цикле.

Повышение качества кремния кислотным выщелачиванием примесей

В патенте РФ (№ 2097320) предлагается измельченный технический кремний на первой стадии обрабатывать раствором смеси неорганических кислот – азотной и соляной – при массовом соотношении (5–50) : 1, взятым в количестве в 4,3 раза больше массы металла и при температуре 60 °С [21]. Полученный полупродукт промывается водой и отделяется фракция с размером частиц менее 0,063 мм. Отфильтрованный раствор нейтрализуется гидроксидом калия. Образовавшийся шлам из гидроксидов кальция, алюминия и железа отделяется от водного раствора, который содержит 7,8 % KNO_3 и 0,3 % KCl . На второй стадии порошок кремния с размером частиц более 0,063 мм обрабатывается в водном растворе, содержащем 2,5 % HF , при температуре 60 °С. Затем полученный продукт промывается дистиллированной водой. Раствор фторидов металлов нейтрализуется известью с образованием труднорастворимого фторида кальция. Недостаток данного способа – значительные потери кремния в виде пыли с размером частиц менее 0,063 мм, которая является легко воспламеняющейся и в определенных условиях образует взрывоопасную смесь с воздухом. Кроме того, измельченный продукт загрязняется железом за счет абразивного износа шаров мельницы.

Известен способ (патент США № 4241037) силикотермического восстановления кремния из соединений бария, при котором последний частично переходит из шихты в ковш, что приводит к повышению содержания бария в MG-Si [22]. Полученный металл разливают в слитки, дробят на куски размером 5–10 см и обрабатывают водным раствором, содержащим 10 % HCl и 10 % HF , взятом в количестве, превышающем массу металла в 1,5–5,0 раз. После кислотной обработки в течение 20–50 часов при температуре до 80 °С порошок кремния промывают от примесей. Недостаток этого способа заключается в образовании высокотоксичных растворов, содержащих соли

бария, хлориды и фториды кальция, алюминия и железа.

Рассмотрим способ получения порошка кремния путем очистки MG-Si, содержащего 1–10 % кальция, от металлических примесей неорганическими кислотами в две стадии (патент Норвегии № 152551 от 16.10.1985). На первой стадии материал обрабатывают водным раствором $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$, содержащим 50 г Fe^{+3} (14,5 % масс. FeCl_3) и 40 г HCl на литр (4,0 % масс. HCl) при температуре до 373 К. При этом происходит диспергирование кремния на отдельные зерна. Полученный продукт промывают, удаляя мелкие фракции металла, а на второй стадии обрабатывают водным раствором смесей кислот 2–5 % HF и 5–10 % HNO_3 . Недостаток этого способа состоит в необходимости использовать на первой стадии чистое хлорное железо (FeCl_3) и утилизировать образующееся соединение двухвалентного железа (FeCl_2). Кроме того, растворы первой и второй стадий являются экологически опасными и коррозионно-активными, так как содержат достаточно высокую концентрацию неорганических кислот.

Авторами работы [23] проведены исследования кислотной обработки образцов мелкофракционного кремния АО «Кремний». В качестве реагента использовались 10 % растворы соляной, серной и азотной кислот. Использование в качестве растворителя смеси H_2SO_4 и HCl (при соотношении 1:3) позволило достигнуть достаточно высоких значений массовых концентраций примесных элементов в растворе выщелачивания. Степень очистки составила, соответственно: от железа – 33,32; алюминия – 54,64; кальция – 65,77; титана – 15,64 %. При использовании смеси кислот наиболее эффективной для максимального перевода примесей в раствор является смесь серной и плавиковой кислот при соотношении 1:1 (массовая концентрация железа, алюминия, кальция и титана в растворе наибольшая). Степень очистки от примесей при этом составила: железа – 88,37; алюминия – 81,85; кальция – 94,62; титана – 92,22 %.

Другие методы рафинирования кремния

Южнокорейский патент № 101461454 предлагает каскадный способ очистки кремния с использованием металлического

растворителя [24]. Кремний, проходя через несколько стадий очистки, вступает в контакт со все более чистым металлическим растворителем, движущимся в противоположном направлении. Настоящий способ рафинирования имеет такие преимущества, как уменьшение количества примесей в очищенном материале и их более равномерное распределение в нем. Другие преимущества заключаются в получении очищенного материала, который можно использовать для производства продукта более высокого качества. Основной расплав рециркулируют, уменьшая таким образом количество отходов очищаемого материала, что позволяет более эффективно применять металлический растворитель. Недостатком данного изобретения является сложность и высокая стоимость производственных процессов.

Китайские ученые предлагают (патент № 101357765) [25] способ получения кремния SoG-Si с общим содержанием примесей менее 10 ppm (при этом В менее 2 ppm, Р менее 6 ppm) и УЭС более 0,3 Ом/см. Процесс включает следующие этапы: равномерное перемешивание порошкообразного металлургического кремния с добавлением флюсов, которые необходимо загрузить в тигель с диоксидом кремния и в индукционную плавильную печь; подачу защитного газа (аргон или азот) в плавильную печь под микровакуумом или при нормальном давлении; индукционный нагрев до тех пор, пока температура внутри печи не достигнет 1450–1700 °С; расплавление кремния; удаление образовавшегося шлака. Этот метод может эффективно снизить содержание В в кремнии до < 2 ppm, что будет соответствовать требованиям к кремниевым материалам при производстве недорогих солнечных батарей. Кроме того, метод имеет преимущества: низкая стоимость затрат на получение, простота организации крупномасштабного производства с незначительными инвестициями и достаточно быстрым строительством. Однако при измельчении кремния внесение новых примесей неизбежно.

Японскими авторами (патент № 4159994) предложен способ получения кремния высокой чистоты, пригодного для фотоэлектрических элементов, с использованием

восстановления углеродсодержащим материалом предварительно очищенного диоксида кремния с низким содержанием бора [26].

В другом японском патенте (№ 4741860) предлагается введение окислителя в расплав кремния. В процессе окисления бор удаляется из расплава, обеспечивая в то же время теплоизоляцию между окислителем и расплавленным кремнием [27]. Однако к недостаткам способа можно отнести трудности охлаждения окислителя в расплавленном Si и изоляции окислителя от окружающей среды. Преимуществом предлагаемого способа является минимальное испарение ценного компонента.

Известен метод (патент Японии № 4523274) производства кремния для солнечных элементов [28] из MG-Si, очищенного кислородом или хлором, и содержащего менее 500 ppm металлических примесей в готовом продукте. Способ включает:

- переплавку Si в электрической печи в нейтральной атмосфере;
- плазменное рафинирование расплава Si;
- переработку в плазме с использованием смеси аргона и одного из газов (Cl, F, HCl и HF), генерирующих плазму;
- разливку кремния в контролируемой атмосфере в литейную форму, из которой можно отделить продукт и охладить.

Недостатком способа является сложность транспортировки печи к месту плазменной очистки.

Японский патент (№ 2008266075) предлагает очистку кремния [29] путем его расплавления и добавления к нему металлического кальция, карбида кальция (в качестве добавки для очистки от примесей) и фторида кальция (для достижения температуры расплавления кремния и шлака). Основные примеси из кремния удаляются, переходя в шлак; далее используют метод однонаправленной кристаллизации и плавления в вакууме. Таким образом, MG-Si может быть очищен до кремния высокой чистоты, который можно применять в

дальнейшем для солнечных элементов.

Еще один российский патент (№ 2565198) может быть использован для очистки технического кремния от примесей (в частности, железа) [30]. Для этого производят расплавление шихты в тигле, разливку кремния и направленную кристаллизацию расплава для оттеснения примесей. При этом перед разливкой кремния контролируют содержание в нем железа, а разливку и кристаллизацию кремния ведут в предварительно прогретых до температуры 400–600 °С наклонных изложницах, угол наклона (Φ , град.) которых относительно горизонта в интервале 0–90° определяют по формуле: $\Phi = 400 \cdot Fe$, где Fe – содержание железа в кремнии перед разливкой, % масс. Способ позволяет получить кремний с содержанием железа менее 0,2 % масс.

В диссертационном исследовании автор³ разработал способ кислотно-ультразвукового рафинирования кремниевого порошка, включающий измельчение металлургического материала и последующую обработку мелкофракционного продукта раствором соляной кислоты под действием ультразвуковых колебаний [31]. Последние играют важную роль в ускорении растворения примесей, позволяют сократить время обработки исходного сырья до 10–15 минут вместо нескольких часов по существующей технологии и дают возможность получать достаточно чистые продукты (до 99,5 % основного компонента).

Автор⁴ [32] предложил технологию рафинирования расплава кремния в ковше добавкой водородсодержащих соединений для очистки кремния от бора; далее материал подвергается направленной кристаллизации с получением мульткристаллического кремния.

Одной из работ, посвященных очистке металлургического кремния, является наше⁵ диссертационное исследование. При изучении способа получения кремния высокой чистоты прямым карботермическим восстановлением автор предлагает дальнейшее рафинирование продукта плавки методами

³ Тютрин А. А. Разработка кислотно-ультразвукового рафинирования кремния при карботермической технологии: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.02. Иркутск, 2013. 16 с.

⁴ Елисеев И. А. Моделирование высокотемпературных

процессов рафинирования высокочистого металлургического кремния как сырья для выращивания мульткристаллического кремния для солнечной энергетики: дис... канд. техн. наук: 01.04.14. Улан-Удэ, 2005. 118 с.

окислительного рафинирования с последующей кристаллизацией (ликвационное рафинирование, направленная кристаллизация и зонная плавка).

Несмотря на то, что ученые разных стран предложили множество инноваций в области рафинирования металлургического кремния, из-за производственных ограничений они не могут использоваться в промышленном масштабе. Самым доступным с точки зрения организации и осуществления является окислительное рафинирование расплава кремния в ковше продувкой сжатым воздухом с добавкой кремнеземсодержащего флюса. Данный способ применяется в АО «Кремний» [4]. Продуктами процесса являются рафинированный

кремний и рафинировочный шлак.

Заключение

Кремний, выплавляемый в руднотермических печах, содержит примеси, снижающие его качество. Исследователями различных стран предложено множество запатентованных способов очистки кремния, основанных на пиро- и гидрометаллургических методах. Однако единственным промышленным способом рафинирования кремния MG-Si является окислительный: кремниевый расплав с добавлением кварцевого флюса рафинируют продувкой воздухом, получая таким образом товарный рафинированный продукт.

Список источников

1. Сизяков В. М., Власов А. А., Бажин В. Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России // Цветные металлы. 2016. № 1. С. 32–38.
2. Shatokhin I. M., Kuz'min A. L., Smirnov L. A., Leont'ev L. I., Bigeev V. A., Manashev I. R. New method for processing metallurgical wastes // Metallurgist. 2017. Vol. 61. No. 7-8. P. 523-528.
3. Nemchinova N. V., Leonova M. S., Tyutrin A. A., Bel'skii S. S. Optimizing the Charge Pelletizing Parameters for Silicon Smelting Based on Technogenic Materials // Metallurgist. 2019. Vol. 63. Iss. 1-2. P. 115-122.
4. Попов С. И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. Иркутск: ЗАО «Кремний», 2004. 237 с.
5. Gasik M. Handbook of ferroalloys: theory and technology. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013. 536 p.
6. Патент № 20180090774 Южная Корея, МПК C01B33/033. Method for producing high purity silicon from silica / Ali Chabardi, Pierre Carabine; заявитель и патентообладатель Pyrogenesis Canada Incorporated. Заявл. 08.08.2016; опублик. 13.08.2018.
7. Патент № 07206420 Япония, МПК C01B33/037. Production of high-purity silicon / Hideo Shingu, Keiichi Ishihara, Hiroyasu Fujiwara, Yoshitatsu Otsuka, Susumu Cho; заявитель и патентообладатель Showa Aluminum Can Corp. Заявл. 10.01.1994; опублик. 08.08.1995.
8. Патент № 20070077191 США, МПК C01B33/037. Method and apparatus for refining silicon using an electron beam / Norichika Yamauchi, Takehiko Shimada, Minoru Mori, Norichika Yamauchi, Takehiko Shimada; заявитель и патентообладатель Minoru Mori. Заявл. 10.07.2006; опублик. 05.04.2007.
9. Патент № 2600055, Российская Федерация, C01B33/037, C01B31/02, C22B9/10, C30B15/00, C30B29/06. Способ и устройство для рафинирования технического кремния / А. И. Бегунов; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Современные химические и металлургические технологии» (ООО «СХИМТ»). Заявл. 26.05.2015; опублик. 20.10.2016. Бюл. № 29.
10. Патент № 8729435 США, МПК C01B33/037, C30B11/003, C30B29/06. Purification of silicon by electric induction melting and directional partial cooling of the melt / Oleg S. Fishman; заявитель и патентообладатель Inductotherm Corp. Заявл. 01.12.2009; опублик. 20.05.2014.
11. Патент № 20110097256 США, МПК C01B33/025. Method for preparing high-purity metallurgical-grade silicon / Sergio Pizzini; заявитель и патентообладатель N E D SILICON SpA. Заявл. 27.05.2009; опублик. 28.04.2011.
12. Патент № 201033123 Тайвань, МПК C01B33/037. Method for manufacturing a silicon material with high purity / Hsien-Chung Chou; заявитель и патентообладатель Radiant Technology Co Ltd. Заявл. 13.03.2009; опублик. 16.09.2010.
13. Немчинова Н. В., Бельский С. С., Бычинский В. А. Динамика поступления и распределения примесных элементов в кремнии высокой чистоты, получаемом карботермическим способом // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 4. С. 11–15.
14. Патент № 015387 Евразийское патентное ведомство, МПК F27B7/06. Process and apparatus for purifying low-grade silicon material / Dominik LeBlanc, Rene Busver; заявитель и патентообладатель Silisium Bekankur Ink. Заявл. 13.09.2007; опублик. 30.08.2011.
15. Патент № 2635157, Российская Федерация, МПК C01B33/037, C01B33/02, C22B9/05, C22B9/10. Способ очистки технического кремния / Д. К. Ёлкин, С. В. Кошкин, А. А. Моляво, К. С. Ёлкин; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр». Заявл. 31.10.2016; опублик. 09.11.2017. Бюл. № 31.
16. Патент № 7682585 США, МПК C01B33/037. Silicon

⁵Немчинова Н. В. Развитие теории и практики получения кремния высокой чистоты карботермическим способом: дис... д-ра техн. наук: 05.16.02. Иркутск, 2010. 365 с.

refining process / David C. Lynch, Harald A. Øye; заявитель и патентообладатель Arizona Board of Regents of University of Arizona. Заявл. 16.04.2007; опубл. 23.03.2010.

17. Седых И. М., Катков О. М., Киселев В. П. Рафинирование жидкого кремния шлаком // Цветная металлургия. 1971. № 16. С. 33–39.

18. Патент № I627131 Тайвань, МПК C22B9/00. Silicon purification mold and method / Abdala Nuo Li, Chunhui Zhang, Kamal Onajla; заявитель и патентообладатель American Hillikere Materials Co., Ltd. Заявл. 28.01.2013; опубл. 21.06.2018.

19. Патент № 1998011018 WIPO (PCT), МПК C01B33/037. Silicon refining process / Jerald Smith, Stephen Johnson, Steven Oxman; заявитель и патентообладатель Elkem Metals Company L.P. Заявл. 27.08.1997; опубл. 19.03.1998.

20. Патент № 101792143 Китай, МПК C01B33/037. Method for purifying silicon / Xuezhao Jiang; заявитель и патентообладатель Xuezhao Jiang. Заявл. 24.03.2010; опубл. 21.11.2011.

21. Патент № 2097320, Российская Федерация, МПК C01B 33/037, C01B 33/025. Способ получения порошка кремния повышенной частоты / А. Г. Водопьянов, Г. Н. Кожевников; заявитель и патентообладатель Институт металлургии Уральского отделения РАН. Заявл. 01.11.1993; опубл. 27.11.1997.

22. Патент № 4241037 США, МПК C01B 33/037. Process for purifying silicon / Luigi Pelosini, Alessandro Parisi, Sergio Pizzini; заявитель и патентообладатель Montedison SpA. Заявл. 06.11.1979; опубл. 23.12.1980.

23. Зайцева А. А., Зырянов Н. В. Исследование возможности применения различных кислот при гидрометаллургическом рафинировании металлургического кремния // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с Международным участием. Иркутск: Изд-во. ИРНТУ, 2022. С. 88–91.

24. Патент № 101461454 Южная Корея, МПК C01B33/037. Method of purifying silicon utilizing cascading process / Alain Turen, Scott Nicole, Dan Smith; заявитель и патентообладатель Silicore Materials, Inc. Заявл. 20.08.2010; опубл. 13.11.2014.

25. Патент № 101357765 Китай, МПК C01B33/037.

Method for preparing solar-grade silicon / Wu Zhanping; заявитель и патентообладатель Guiyang Hi-tech Sunshine Technology Co., Ltd. Заявл. 11.09.2008; опубл. 02.02.2011.

26. Патент № 4159994 Япония, МПК C01B33/037. Method for purifying silicon, slag for silicon purification, and purified silicon / Kenji Wada, Ryogaku Otsuka, Toshiaki Fukuyama, Hiroyasu Fujiwara; заявитель и патентообладатель Sharp Corporation. Заявл. 03.02.2003; опубл. 01.10.2008.

27. Патент № 4741860 Япония, МПК C01B33/037. Method for producing high purity silicon / Nobuaki Ito, Masaki Okajima, Kensuke Okazawa, Jiro Kondo; заявитель и патентообладатель Nippon Steel Materials Co., Ltd. Заявл. 07.03.2005; опубл. 10.08.2011.

28. Патент № 4523274 Япония, МПК C01B33/037. High purity metallic silicon and its smelting method / Caratini, Eve de la Noi, Eve Trussy, Christian Value, Gerard; заявитель и патентообладатель Center National Dural Shersch Siantifik, Ferrorrem. Заявл. 22.07.2002; опубл. 11.08.2010.

29. Патент № 2008266075 Япония, МПК Y02E10/50. Method for purifying silicon / Kazuhisa Hatayama, Motoyuki Yamada; заявитель и патентообладатель Shinetsu Chemical Industry Co., Ltd. Заявл. 20.04.2007; опубл. 14.12.2011.

30. Патент № 2565198, Российская Федерация, МПК C01B 33/037, C01B 33/02, C30B 11/00, C30B 29/06. Способ очистки технического кремния / Д. К. Ёлкин, С. В. Кошкин, С. И. Голосеев, М. В. Пеганов, Д. В. Дресвянский, А. А. Молявко, К. С. Ёлкин; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной Ответственностью Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр. № 2014147958/05; Заявл 27.11.2014; опубл. 20.10.2015. Бюл. № 29.

31. Nemchinova N. V., Tyutrin A. A., Zelinskaya E. V. Acidic-ultrasonic refining of silicon by carbothermic technology // Metallurgist. 2015. Vol. 59. No. 3. P. 258-263.

32. Елисеев И. А., Непомнящих А. И., Бычинский В. А. Рафинирование бора и фосфора в расплаве кремния // Третья российская школа ученых и молодых специалистов по физике, материаловедению и технологии получения кремния и приборных структур на его основе «Кремний. Школа-2005»: тезисы докладов (г. Москва, июль, 2005). М., 2005. С. 42.

Информация об авторах / Information about the Authors

Нина Владимировна Немчинова,
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой металлургии
цветных металлов,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
ninavn@yandex.ru

Nina V. Nemchinova,
Dr. Sci. (Technics), Professor,
Head of the Department of Non-Ferrous
Metals Metallurgy,
High Technologies Institute,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
ninavn@yandex.ru

Хоанг Ван Виен,
аспирант,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
hoangvanvien01121994@mail.ru

Андрей Александрович Тютрин,
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры металлургии цветных металлов,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
an.tu@inbox.ru

Татьяна Владимировна Будько,
магистрант,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
tbudko07@mail.ru

Vien V. Hoang,
Postgraduate Student,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
hoangvanvien01121994@mail.ru

Andrey A. Tyutrin,
Cand. Sci. (Technics), Associate Professor,
Associate Professor of the Department of Non-Ferrous
Metals Metallurgy,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
an.tu@inbox.ru

Tatiana V. Budko,
Undergraduate,
High Technologies Institute,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
tbudko07@mail.ru