

УДК 669.2

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-12>

Критська Тетяна Володимирівна, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID 0000-0001-6933-0460

Баженов Євгеній Васильович, старший науковий співробітник, кандидат технічних наук, АТ «ІНСТИТУТ ТИТАНУ», ORCID: 0000-0002-2889-788X

«КРЕМНІЙ З ПІСКУ» – ЕТАП РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО КРЕМНІЮ: ДОСВІД І ПЕРСПЕКТИВИ

На основі аналізу сучасних методів отримання напівпровідникового кремнію виділено критичні фактори, що впливають на перспективи розвитку галузі – це проблеми сировинного забезпечення та висока енергоємність виробничих процесів.

Як альтернативне рішення, запропоновано метод отримання кремнію напівпровідникової якості безпосередньо з кварцового піску, що виключає використання дорогих, дефіцитних кварцитів та деревного вугілля. Забезпечення енергетичної ефективності методу здійснюється завдяки виключенню з технології багатотоннажного, енергоємного процесу карботермічного відновлення кварцитів у руднотермічних пічах (стадія одержання металургійного кремнію, температура до 2000°C, 12-17 МВт·г/т), виключення з подальшої технології методів високоенерговитратних операцій розподільчої конденсації ПГС (температура нижче – 60°C), вибухонебезпечного високотемпературного процесу синтезу хлористого водню (температура до 2300°C), а також операції високотемпературного гідрування тетрахлориду кремнію (температура ~ 1270°C).

Перевагою нової технології є також можливість утилізації техногенних відходів абразивної, електродної промисловості, кремній органіки та інших кремнійовмісних відходів.

Проведення активування шихтової композиції в твердій фазі забезпечує її ефективне низькотемпературне хлорування в шахтному хлораторі. Подальші етапи технології – ректифікаційне очищення тетрахлориду кремнію, низькотемпературне гідрування з метою одержання силанів, постадійна сепарація компонентів ПГС (суміш силанів, хлористого водню, водню).

Нова технологія забезпечує можливість подальшого одержання стрижнів полікристалічного кремнію за методами: піролізу моносилану (Duron-процес), водневим відновленням кремнію (CVD-процес), або гранульованого кремнію (піролізом моносилану у псевдоскрапленому шарі частинок кремнію – Dassel-процес).

Застосування у новій технології молоденергоємних процесів одержання та очищення силанів, утилізації та реверсування проміжних технологічних продуктів відкриває можливості варіативного використання відомих технологій стосовно актуальних вимог споживачів до якості полікристалічного кремнію.

Ключові слова: кварцовий пісок; кремній полікристалічний; напівпровідникова якість; енергоємність; ресурсозбереження.

Оцінка проблеми. В умовах, що склалися, відновлення промисловості України має бути орієнтоване на наукомісткі галузі, що мають багаторічну історію становлення та значний практичний потенціал. Практичне вирішення завдання полягає у побудові виробничих схем на основі сучасних технологій та обладнання. Зокрема, для відновлення виробництва кремнію напівпровідникової якості зусилля мають бути спрямовані на розробку чи придбання сучасних технологій, що забезпечить органічну інтеграцію України у схеми світового виробництва, підвищить інтерес інвесторів та створить довгострокові перспективи співпраці, дозволяючи згладжувати гострі кути ринкової конкуренції.

Очевидно, що напрям роботи має відповідати світовим тенденціям, головна з яких – забезпечення екологічної, енергетичної та економічної ефективності. Прикладом може

бути Програма “Європейський зелений курс” (European Green Deal – далі EGD) [1–3], що складається з кількох основних стратегічних завдань, зокрема:

- підвищення енергоефективності промислових процесів;
- впровадження економіки замкнутого типу, так званої циркулярної економіки;
- розширення застосування технологій зі скороченням викидів CO₂.

Пропонована технологія дозволяє вирішити завдання поточної оптимізації отримання кремнію напівпровідникової якості для пристроїв електроніки та фотовольтаніки в рамках реалізації концепції EGD:

- зняти обмеження сировинного забезпечення;
- розв'язати завдання в напрямку декарбонізації виробництва;
- зменшити витрати енергії;
- розв'язати завдання екологічної оптимізації шляхом розумної утилізації техногенних відходів абразивної, електродної промисловості, промисловості кремнійорганічних сполук.

Розвиток технології. Практика виробництва кремнію напівпровідникової якості передбачає отримання полікристалічного кремнію (далі ПМК) у вигляді стрижнів, що формуються осадженням кремнію (CVD – процес, Chemical Vapor Deposition) у реакторах водневого відновлення трихлорсилану (SiHCl₃, далі – ТХС). Найбільшим світовим визнанням користується технологія так званого Siemens-процесу (оцінно, до 80% світового виробництва ПМК), що становила протягом багатьох років предмет професійного інтересу колективу фахівців Запорізького титано-магнієвого комбінату (ЗТМК, м. Запоріжжя, Україна) [4].

Домінування у «просторі та часі» технології «Siemens-процесу» зумовлено низкою її переваг:

- відносна простота технологічної та технічної організації;
- невисока собівартість реагенту, що витрачається в CVD-реакторі – ТХС;
- можливість ефективного отримання ТХС із показниками чистоти, що гарантують задану якість кінцевого продукту – ПМК;
- високий рівень вилучення кремнію з ТХС і висока швидкість осадження кремнію з газової фази в процесі формування полікристалу в CVD-реакторі.

У той же час застосування громіздких багатотоннажних капіталомістких енерговитратних переділів формує сучасні «претензії» до Siemens-процесу, а саме до його складових:

- процесу карботермічного відновлення кремнію (використання дефіцитних кварциту та деревного вугілля, плавлення металу при температурах 1800-2400°C);
- використання хлороводню (одержуваного у факелі, температура до 2500°C);
- енерговитратному очищенню хлорсиланів при низьких (-30°C – -80°C) температурах;
- невисока продуктивності безпосередньо CVD-процесу.

Істотний недолік вихідної схеми полягає у отриманні значних обсягів попутного продукту – тетрахлориду кремнію (SiCl₄, далі – ТК), рис. 1.

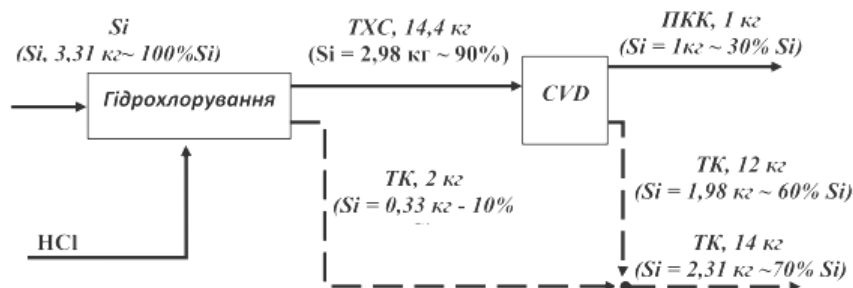
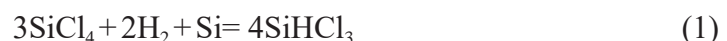


Рисунок 1 – Схема утворення ТК та баланс кремнію при реалізації «Siemens-процесу»

Ефективність та логічна завершеність комплексу процесів отримання ПМК значно підвищуються введенням конверсії ТК у ТХС шляхом гідрування:



Вирішення проблеми наведено у схемі конверсії ТК у ТХС високотемпературним гідруванням (рис. 2). Реверс у процес побічних речовин, що містять кремній, забезпечує зниження собівартості, зберігає чистоту реагентів, зменшує екологічні проблеми – зі зменшенням витрат хлороводню. Докладний аналіз технології виконано у роботі [5].

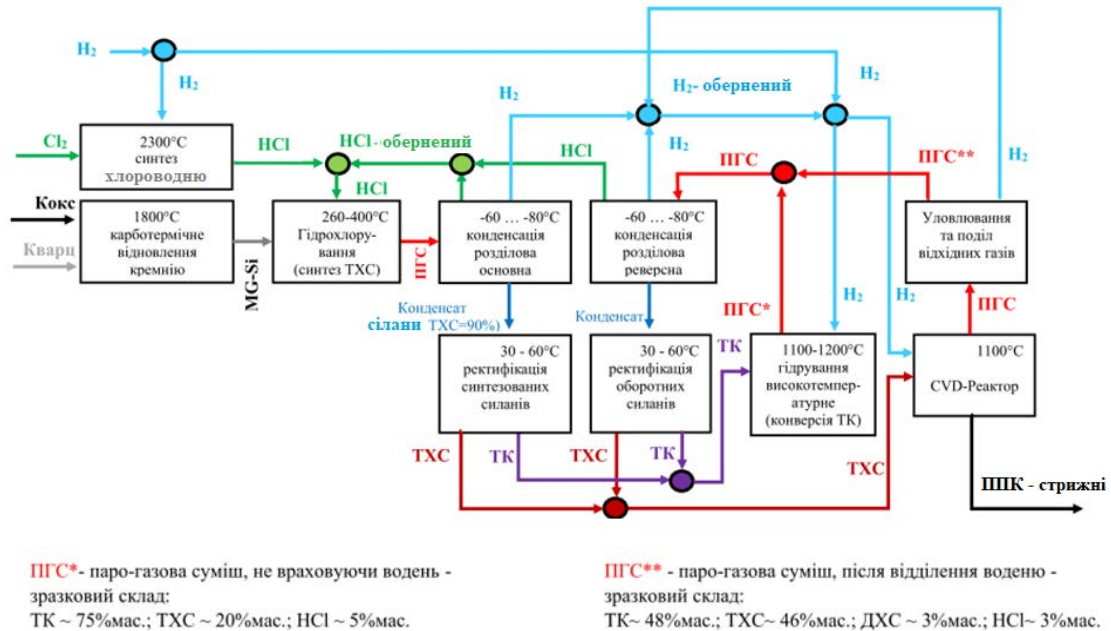


Рисунок 2 – Схема (спрощено) процесу отримання ПШК з конверсією ТК у ТХС високотемпературним гідруванням

Процес ведеться за нормальної температури 1100–1200°C. Перші реалізації процесу забезпечували рівень конверсії ТК в ТХС лише на рівні 12–13% мас. Відповідно до законів термодинаміки, рівновага реакції (1) може бути зміщена вправо за рахунок підвищення тиску. Наприклад, при тиску 0,6 МПа конверсія ТК ТХС становить вже 20–25% мас.

Подальша оптимізація технології отримання ПШК реалізована запровадженням процесу низькотемпературного (500–600°C) каталітичного гідрування при підвищеному тиску (варіанти, 1,2–4 МПа). Крім оптимізації матеріальних потоків суттєво знижується енергоспоживання (оцінно, у 4 рази), підвищується ступінь конверсії тетрахлориду кремнію (оцінно, до 30–32% мас.). Такий підхід вже протягом значного періоду часу визнаний перспективним для вдосконалення виробництва ПШК [6].

Процеси каталітичного гетерогенного гідрування ТК з метою отримання ТХС передбачають застосування каталізаторів (Cu, Fe, Al), що забезпечує значне підвищення швидкості реакції, збільшення виходу ТХС, зниження температури та енергоємності процесу [5]. Наявність у вихідному MG-Si домішкових елементів (Fe, Al) є додатковим сприятливим фактором.

Процес конверсії ТК у ТХС фірмою Union Carbide, США [7-8] реалізується гідруванням за схемою:



Процес ведеться при температурі 500°C та тиску 3,6 МПа у присутності мідного каталізатора (до 4 %мас.). Реакція оборотна, автотермічна, відрізняється високою швидкістю, з досягненням рівноваги протягом 20 с. Конверсія ТК становить 38%.

Як видно із схеми, процес отримання ПШК у вигляді стрижнів переорієнтований на піроліз моносилану (SiH_4 , далі – МС), що має як техніко-економічні переваги, але також і деякі технічні недоліки. У схему запроваджено енергоефективний процес конверсії силанів – каталітичне диспропорціонування ТХС. Трихлорсилан, одержуваний у процесі гідрування ТК, послідовно, у певних пропорціях переводиться в хлорсилани з фінішною конверсією їх частини у МС (відображено на схемі рис. 3).

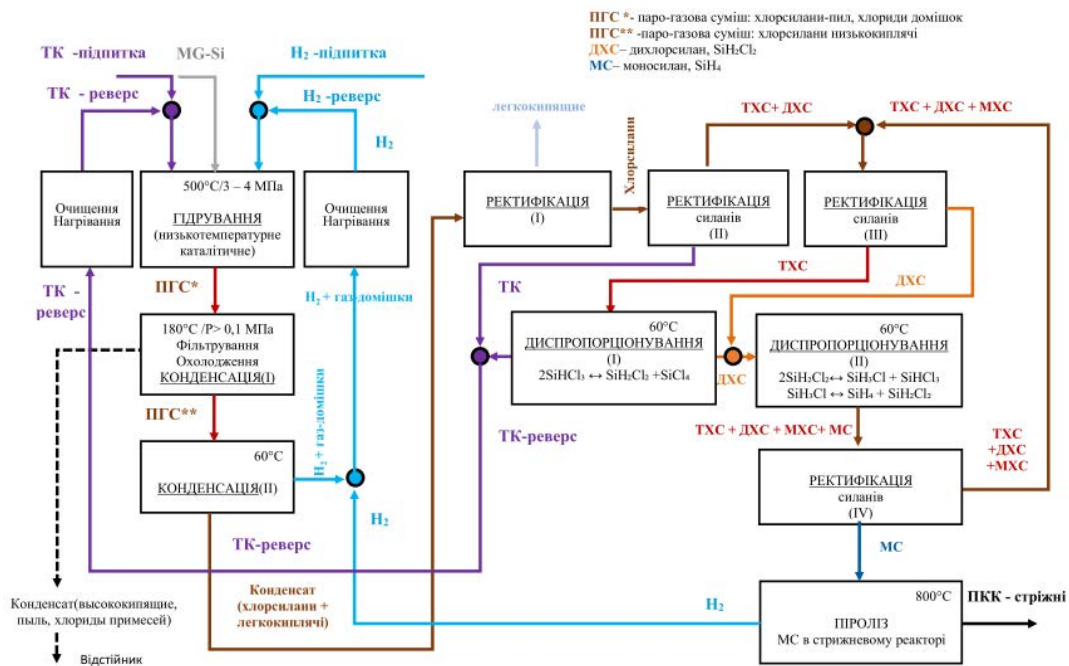


Рисунок 3 – Схема низькотемпературного каталітичного гідрування ТК та диспропорціонування силанів

На рис. 3 представлена у спрощеному вигляді виробничо-технологічна схема фірми Union Carbide, США (варіант з використанням покупної сировини – тетрахлориду кремнію та металургійного кремнію).

Реалізація схеми дозволяє використовувати такі технічні переваги МК, як його хімічна інертність по відношенню до ряду конструкційних матеріалів та явні переваги його сепарації від інших силанів (через значну відмінність температур конденсації, для МК конденсація проводиться в діапазоні температур 55–59°C). Перевагою технологічної схеми є можливість використання CVD-реактора як установки піролітичного розкладання МК. Незважаючи на енергоємність та невисоку продуктивність процесу, собівартість ПКК у цьому випадку значно зменшується насамперед за рахунок оптимізації техніко-економічних показників схеми загалом. Ця схема застосовна для ПКК як електронної, так і «сонячної» якості.

Відомі варіанти оптимізації технології отримання ПКК стосуються як розробки нових процесів, і поєднання відомих процесів у єдиних виробничих комплексах. У загальному випадку промислової технології можна представити як систему, що забезпечує вирішення великої кількості завдань, що складається з певної кількості цільових критеріїв.

Для виробництва полікристалічного кремнію можна виділити такі критерії:

- 1) економічна ефективність;
- 2) енергетична ефективність;
- 3) вихід цільових продуктів;
- 4) сировинне та енергетичне забезпечення технології;
- 5) ступінь чистоти одержуваних продуктів;
- 6) безпека роботи реакторів (апаратів);
- 7) стійкість реакторів (апаратів) у часі роботи;
- 8) екологічна безпека технології.

Оцінка ефективності системи може призвести до ситуації, коли жодний критерій не може бути поліпшено без погіршення будь-якого іншого. Як приклад може бути наведена технологія компанії REC (Норвегія – США) [9, 10], яка базувалася на виробництві полікристалічного кремнію силановим методом і визнана на початку ХХІ століття найбільш успішною у світі. Комерційні переваги компанії REC забезпечувалися високою конкурентоспроможністю за рахунок підвищення чистоти кремнію, що виробляється, однак за наявності далеко не оптимальних технічних критеріїв. Наприклад, швидкість осад-

ження кремнію була майже вдвічі нижчою, ніж у трихлорсилановому CVD-процесі, а енерговитрати (200–220 кВт*год/кг) помітно вищі, ніж у німецьких фірм Wacker (120 кВт*год/кг) та Centrotherm (90 кВт * год/кг) [11]. Проте частка продукції фірми REC на світовому ринку на той час становила понад 50%.

В рамках залишкової множини 1) – 5), критерії відрізняються високим ступенем взаємної функціональної залежності.

Як функціонал розвитку системи, що оптимізується, можна виділити критерій економічної ефективності. Рішення очевидно – економічна ефективність є відображенням енергетичних витрат і витрат, пов'язаних із використанням вихідної сировини та якістю цільового продукту.

Пропоноване до розгляду технічне рішення – заміна дорогих і дефіцитних кварцитів на доступний і значно дешевший кварцовий пісок – вихідно створює потенціал економічних перспектив: суттєво розширюються можливості забезпечення виробництва недефіцитною сировиною, без обмежень у обсягах споживання та часу користування ресурсом.

Кварцовий пісок як сировинний матеріал. Джерелом кремнію в сучасних технологіях промислового виробництва ПКК був і залишається діоксид кремнію (SiO_2) [4, 12]. У природі він зустрічається у вигляді жильного кварцу, кварцитів, пісків та кварцито-подібних пісковиків.

Житловий кварц, що складається з агрегованих кристалів кварцу, що зрослися – найбільш чиста сировина. Зміст сторонніх домішок мінімальний.

Кварцити. У структурі кварцитів присутні домішки різних мінералів як включень між кварцових зерен, так і включень в кварцові зерна.

Піски кварцові складаються з окремих зерен кварцу і є продуктом руйнування корінних покладів.

Кварцито-подібні пісковики характеризуються наявністю в пісках в'язучих компонентів, що призводить до їхньої цементації.

Сучасні процеси промислового виробництва ПКК високочутливі до якості використовуваного кварцу. Наявність у сировинних матеріалах домішкових елементів значною мірою визначає технологічні особливості та техніко-економічні показники виробництва ПКК. Понад те, і кварц і кварцити різних родовищ накладають свої особливості на технологічні процеси з різного ступеня відновлюваності.

Якість кварцової сировини, придатного виробництва кристалічного кремнію напівпровідникової якості, має відповідати «усередненому» хімічному складу [12] (табл. 1).

Таблиця 1 – Середній хімічний склад кварцової сировини для технології [12]

SiO_2 (%мас.)	Al_2O_3 (%мас.)	TiO_2 (%мас.)	Fe_2O_3 (%мас.)	CaO (%мас.)	MgO (%мас.)
від 98,62 до 99,55	від 0,02 до 1,00	від 0,001 до 0,1	від 0,04 до 0,87	від 0,03 до 0,3	від 0,001 до 0,1

Відповідно до вимог до якості використовуваних кварцитів у традиційних технологіях отримання ПКК, вміст домішок не повинен перевищувати 50...100 ppm (0,005–0,01% мас.) [13]. У той же час, при тому, що в природі є родовища кварцу та кварцових пісків з нижчим вмістом домішок – менше 1 ppm (0,0001% мас.) [14] – наявність екологічних та логістичних обмежень призвело до практики використання сировинних матеріалів більш низької якості, з більш високим вмістом домішок, що потребує додаткового очищення.

На даний час, як було зазначено, перша стадія очищення реалізується шляхом карбо-термічного відновлення кварцитів з отриманням MG-Si. Відповідно до можливостей існуючої технології отримання MG-Si з концентрацією домішок не більше 1–2% мас. потрібно дотримання жорстких умов як у сировині, так і по відновнику.

Кварцові піски за фізико-хімічними параметрами незначно відрізняються від кварцитів, що застосовуються у традиційних схемах виробництва ПКК [15, 16], проте мають значно більший промисловий потенціал внаслідок широкого поширення в природі.

Можлива нестабільність характеристик сировини тягне за собою або коригування існуючої технології, або застосування нових технологічних схем.

Наприклад, з метою розширення сировинної бази шляхом залучення до переробки кварцових пісків у Норвегії, Японії, РФ робилися спроби ведення процесів із попередньо брикетованою шихтою. Проблеми брикетування були визначені фізичною особливістю кварцу – здатністю до зворотного процесу фазового переходу та зміні свого об'єму при нагріванні. Відома низка енантіотропних перетворень: фазовий перехід α -кварцу в β -кварц при температурі 573°C призводить до збільшення об'єму на $0,8\%$, а фазове перетворення β -кварцу в β -кристобаліт при 870°C супроводжується збільшенням об'єму на $14,7\%$ [17]. Наслідок – деструкція брикету. Руйнування брикету призводить до порушення газодинаміки, інтенсивного винесення пилоподібних частинок, порушення стехіометрії хімічних реакцій. Таке становище ускладнює управління та порушує стабільність процесу у часі.

Таким чином, при всій актуальності завдання залучення до переробки кварцових пісків виникають об'єктивні проблеми практичної реалізації технологічних процесів у промисловому масштабі.

Актуальність роботи створила організаційні передумови, а наявність промислової бази та досвіду роботи дозволили вперше у промисловому масштабі реалізувати процес отримання ТК, у якому кварцовий пісок був використаний як сировинний компонент [18, 19]. Отриманий результат узагальнив наявний досвід робіт [20–22] у цьому напрямі.

Пропозиція з використання кварцового піску у технології низькотемпературного каталітичного гідрування.

Внаслідок близькості фізико-хімічних властивостей із кварцитом, кварцовий пісок може бути використаний у концептуальній схемі отримання ПКК через отримання ТК з кварцового піску з прийнятними енергетичними та економічними показниками.

На рис. 4 наведена принципова схема отримання ПКК за технологією низькотемпературного каталітичного гідрування з використанням як проміжний продукт ТК. Отримання ТК реалізується хлоруванням кварцового піску, що виконується після послідовності підготовчих технологічних переділів (рис. 5).

Запропонована інтеграція (рис. 4) рішень отримання ТК з кварцового піску в існуючі концептуальні схеми отримання ПКК [23] зберігає переваги очищення та сепарації хлорсиланів.

У шихту вводиться спеціально підготовлений, широко поширений кварцовий пісок, а також, як так званий «енергодонор» – матеріали, що містять кремній, техногенного походження:

- відпрацьована контактна маса процесу синтезу органосиланів ($\text{Si} \sim 70\%$);
- відходи переробки кускового чорного карбїду кремнію ($\text{SiC} \sim 85\%$, $\text{SiO}_2 \sim 8\%$, $\text{C} \sim 3\%$);
- відходи процесів виробництва карбїду кремнію (у печах Ачесона);
- шихта, що частково прореагувала, зростки ($\text{SiC} \sim 50\text{-}70\%$, $\text{SiO}_2 \sim 13\%$, $\text{C} \sim 5\%$).

Реалізація хлорування кремнієвого піску за запропонованою технологією. У запропонованій технології (схема на рис. 4) поряд із рішенням головного вихідного завдання – розширення сировинних джерел та виключення дорогого дефіцитного вуглецевого відновника – вирішується проблема зменшення енерговитрат на виробництво.

У шихту вводиться спеціально підготовлений, широко поширений кварцовий пісок, а також, як так званий «енергодонор» – матеріали, що містять кремній, техногенного походження:

- відпрацьована контактна маса процесу синтезу органосиланів ($\text{Si} \sim 70\%$);
- відходи переробки кускового чорного карбїду кремнію ($\text{SiC} \sim 85\%$, $\text{SiO}_2 \sim 8\%$, $\text{C} \sim 3\%$);
- відходи процесів виробництва карбїду кремнію (у печах Ачесона);
- шихта, що частково прореагувала, зростки ($\text{SiC} \sim 50\text{-}70\%$, $\text{SiO}_2 \sim 13\%$, $\text{C} \sim 5\%$).

Реалізація хлорування кремнієвого піску за пропонованою технологією. У запропонованій технології (схема на рис. 4) поряд із рішенням головного вихідного завдання – розширення сировинних джерел та виключення дорогого дефіцитного вуглецевого відновника – вирішується проблема зменшення енерговитрат на виробництво.

Основа енергоефективності – проведення процесів у твердій фазі, знижуючи температурні режими, що дозволяє виключити з балансу енерговитрат приховану теплоту

плавлення шихти. Системне зниження температури ведення процесів зменшує розсіювання енергії у навколишнє середовище, спрощує процедури очищення, охолодження та утилізації відхідних газів, зменшує втрати енергії (на охолодження, конденсацію) при переміщеннях продуктів між операціями.

Базове рішення засноване на реакції хлорування кварцового піску у присутності вуглецю:

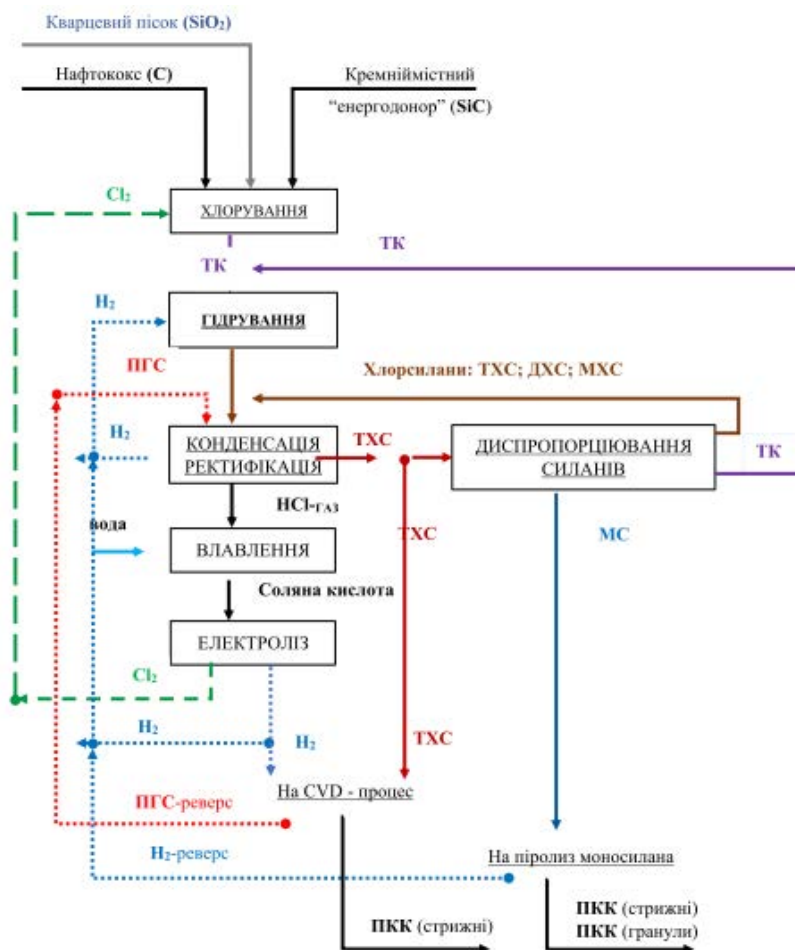
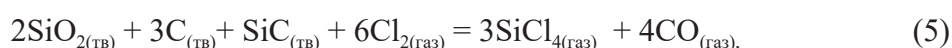


Рисунок 4 – Принципова схема інтеграції процесу хлорування кварцового піску до схеми отримання ПКК

Проведення реакції з прийнятною швидкістю можливе при температурах вище 1000°C. Проте екзотермічний характер реакції (3) слабо виражений і не забезпечує необхідну температуру ведення процесу. Як ефективний «енергодонор» пропонується карбід кремнію [23]:



Об'єднання реакцій (3) та (4) задає стохастичне співвідношення компонентів реакції хлорування:



Хлорування кварцового піску визначається багатостадійним процесом (схема наведена на рис. 5). Застосування зазначених «енергодонорів» дозволяє отримувати та за необхідності керувати температурою перебігу реакцій хлорування без підведення енергії ззовні – за рахунок хімічної енергії.

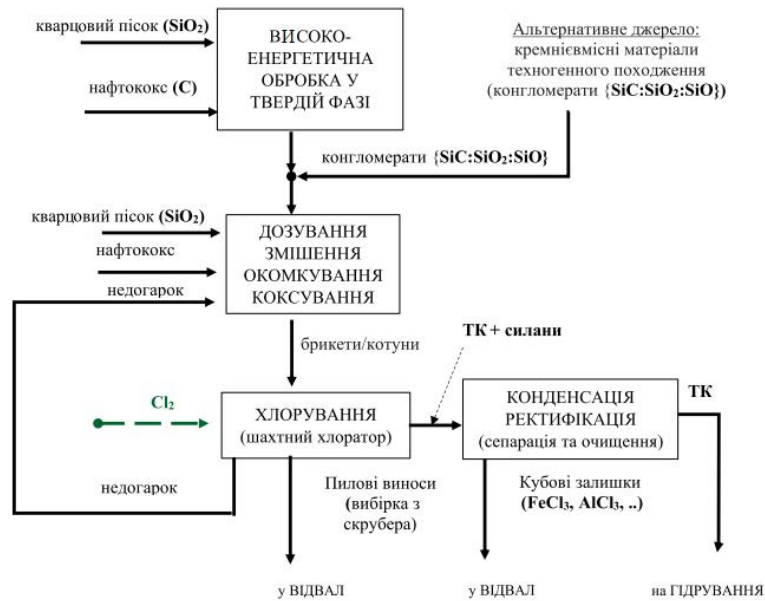


Рисунок 5 – Принципова схема технологічного процесу хлорування

Крім цього, підвищення ефективності процесу хлорування може бути забезпечене проведенням високоенергетичної обробки брикетів шихти (у складі кварцовий пісок, нафтококс) у твердій фазі [23], що збільшує вихід ТК – цільового продукту хлорування в шахтному хлораторі.

Варіантами процесу високоенергетичної обробки суміші у твердій фазі при температурах 1800–2000°C можуть бути:

- обробка суміші у печі опору з нерухомим шаром;
- обробка суміші в електротермічній печі киплячого шару.

Піч опору з нерухомим шаром для високоенергетичної обробки [23]. Застосовувалася автоматизована стандартна промислова установка, що забезпечує безвідходне виробництво. Ступінь вилучення кремнію (97-99% від теоретично можливого). У шихтовій суміші йдуть фізико-хімічні перетворення, що генеруються тепловою дією струму, який пропускається через kern. Навколо kernу концентричними шарами утворюються кристалічні продукти. Після завершення процесу піч охолоджується, а отриманий кусковий матеріал (так звані «зростки» продуктів реакцій, що протікали – SiC, Si, SiO, SiO₂) вивантажується, дробиться і сортується. Виділяють фракцію -50+10 мм, що направляється на наступний переділ підготовки до хлорування – дозування, змішування, грудкування. Дрібниця, фракція -10 мм, повертали на шихтовку нових процесів.

Електротермічна піч киплячого шару високоенергетичної обробки [23]. Застосовувалась автоматизована промислова установка, у якій у псевдокиплячому шарі створюється високореакційне середовище з діоксиду кремнію та вуглецевих частинок, через які проходить електричний струм. В результаті теплогенерації та інтенсивного перемішування компонентів шихти в робочому обсязі створюється поле ефективного теплообміну, що забезпечує можливість ведення зазначених реакцій відновлення та перетворення кремнезему. В результаті утворюється дисперсний порошок, що передається на наступний переділ – дозування, змішування, грудкування.

Як розширення ідей розвитку технології може бути запропонований альтернативний варіант отримання «енергодонора» – карбиду кремнію. В якості такого рішення розглядається технологія електротермічного синтезу SiC в реакторі киплячого шару вуглецевих частинок [24].

Взаємозв'язок результатів хлорування в шахтному хлораторі та енерговитрат, що забезпечують температурний режим обробки шихти на переділі високоенергетичної обробки наведено на рис. 6. Подані результати демонструють високий ступінь хлорування за низьких питомих енерговитрат на виробництво ТК – цільового продукту хлорування в шахтному хлораторі.

Рішення щодо температури ведення процесу високоенергетичної обробкою приймається на підставі зіставлення вартості енерговитрат при отриманні проміжного продукту та витрат на ведення процесу хлорування в шахтному хлораторі – графік на рис. 7, побудованого за даними графіків рис. 6.

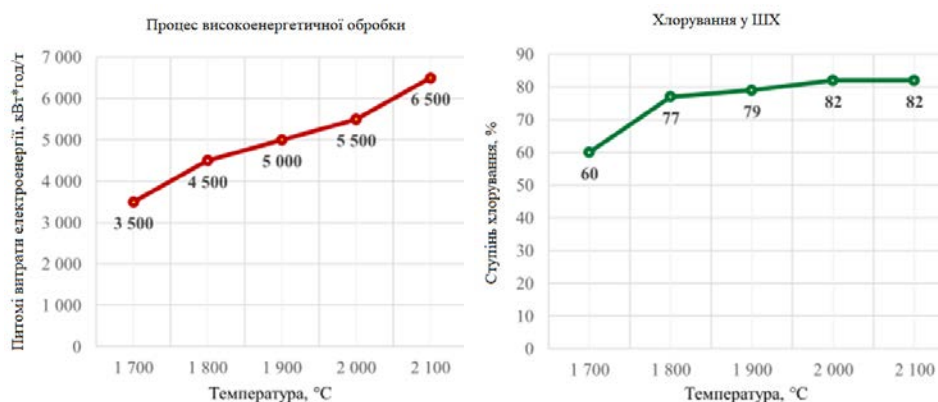


Рисунок 6 – Оцінки параметрів хлорування у шахтному хлораторі від енерговитрат попередньої високоенергетичної обробки кварцового піску

Графік рис. 6 дозволяє виконати зіставлення енерговитрат високоенергетичної обробки та ефективності хлорування, що визначається ступенем хлорування – а саме підвищення температури високоенергетичної обробки забезпечує підвищення ступеня хлорування кварцового піску в шахтному хлораторі. Досвід авторів вказує на втрату продуктивності високоенергетичної обробки при зниженні температури до 1800°C, і нижче. Тому питання про енергоефективність процесу слід розглядати у поєднанні з досягнутою продуктивністю високоенергетичної обробки в діапазоні температур 1800-2000°C. Підвищення температури забезпечує збільшення продуктивності процесу високоенергетичної обробки та збільшує ступінь хлорування кварцового піску у шахтному хлораторі, але веде до зростання енерговитрат. Рішення полягає у пошуку балансу параметрів.

Як альтернативне джерело сировини, що містить кремній, і «енергодонора» для підшихтування до кварцового піску, можуть бути використані дрібна фракція відсіву дроблення кварцитів, аморфний кремнезем від кислотного розтину серпентитами, засипка печей графітації електродів по завершенню процесів («зростки», огарок) [20, 23]. Такі матеріали є побічним продуктом або відходами існуючих виробництв і, відповідно, мають невисоку ринкову вартість.

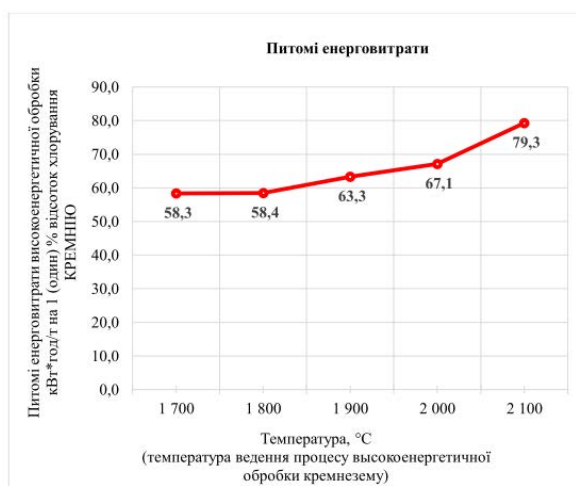
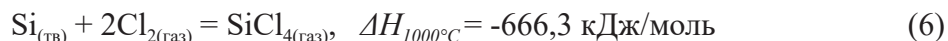


Рисунок 7 – Наведені енерговитрати на 1 (один) % ступеня хлорування кремнезему у шахтному хлораторі

Дозування. Змішення. Огорткування. коксування. Масове співвідношення продукту високоенергетичної обробки та «енергодонора» (згідно схеми на рис. 5) при змішуванні на стадії підготовки до хлорування визначається стехіометрією, що задається об'єднаною реакцією (5). Теоретично $SC: SiO_2 = 1:2$.

Фактичний склад продукту високоенергетичної обробки містить як вихідний SiO_2 , так і ще один високоефективний «енергодонор» – кремній, ефективність якого задана реакцією хлорування:



Відстеження складу продукту високоенергетичної обробки призводить до необхідності коригування співвідношення компонентів на шихтовку. Наявність у продукті високоенергетичної обробки як малоефективних, так і енергетично високоефективних компонентів може призвести до коригування співвідношення $SC:SiO_2$, аж до значень 1:1.

Так, у роботах [18, 20–22] виконано випробування в промислових умовах шихтових сумішей складу «кварцовий пісок + техногенні відходи + сполучне», де як діоксид кремнію використовувався кварцовий пісок вищих сортів за ГОСТ 22551-77. В якості техногенних відходів використовувалися ВКМ (відпрацьована контактна маса) процесу прямого синтезу органосилана ($Si \sim 70\%$; $C \sim 6\%$), відходи переробки кускового чорного карбиду кремнію на шліф матеріали ($SiC \sim 50-70\%$, $SiO_2 \sim 13\%$, $C \sim 5\%$), шлами «чорного» карбиду кремнію ($SiC \ 85-88\%$; $SiO_2 \ 6-8\%$; $C \ 1-3\%$; $Fe_2O_3 \ 2,5-3\%$; $Al_2O_3 \ 0,2-0,3\%$; $CaO \ 0,4\%$). В якості сполучного використовувалися нафтовий кокс (коксува дрібниця ГОСТ 22898-78), високотемпературний кам'яновугільний пек (ГОСТ 1038-75) та технічний лігносульфонат марки А (ТУ 13-0281036-05-89). Під час проведення роботи використовувалися співвідношення $SC:SiO_2$ від 1:1,5 до 1:1,2.

Залежно від виду енергодобавки, що застосовується, формувалася шихта для хлорування в шахтному хлораторі:

- до шматкового матеріалу (продукт з печі опору з нерухомим шаром) фракції -50+10 мм додавали діоксид кремнію та органічне сполучне (дрібниця нафтококсу), а потім обгортували і прожарювали;
- до порошкоподібного матеріалу (продукт з електротермічної печі киплячого шару) додавали оксид кремнію, органічне сполучне (кам'яновугільний пік та/або лігносульфонат натрію, та/або сульфїтцелюлозний луг), брикетували за допомогою брикетуючих пресів або обгортувалися на грануляторі. Отримані брикети або котуни піддавалися термообробці.

Коксування підготовленого шихтового матеріалу проводили при температурі $800^\circ C$ в нагрітих газом печах періодичної (ямні печі, прожарювання в ретортах) або безперервної дії (вертикальні печі з безперервним завантаженням, або горизонтальні сушарки). Подібна підготовка брикетів має на меті зниження об'ємних змін при поліморфних перетвореннях кварцу (зазначено вище за текстом), що дозволяє їх використовувати в жорстких умовах карботермічного відновлення кремнезему в рудно-термічній печі [25].

Хлорування. (шахтний хлоратор). Хлорування (схема наведена на рис. 7) підготовленого шихтового матеріалу (брикети, $50 \times 40 \times 40 \text{ мм}^3$) вироблялося хлором у вертикальному футерованому шахтному хлораторі з рухомим шаром та безперервним розвантаженням недогарка [19].

Шихтування виконувалось, виходячи із забезпечення автотермічності процесу. Запуск хлоратора здійснювали шляхом завантаження розігрітих до $800-850^\circ C$ продуктів високоенергетичної обробки суміші. Температурний режим задавався витратою хлору та обмежувався допустимими температурними режимами печі та потужністю системи конденсації. Хлорування велося безперервно, з вивантаженням залишку який не прореагував (огарка). Реакції йшли у твердій фазі.

Оптимізація процесу велася підбором співвідношення $SiO_2:SiC$, що забезпечує максимальне засвоєння хлору без викиду ПГС, та при обмеженні за температурою (не вище $850^\circ C$). Температурний режим задавався апаратними обмеженнями за потужністю системи пилловловлення та конденсації. Вихід недогарка становив 43–46% від маси вихідних брикетів

Оцінка ступеня хлорування – вихід у ТК (за балансом цехового обліку): Si , %мас. 70–80; SiC , % мас. 65–70; SiO_2 , % мас. 35–40.

Розрахунковий час знаходження брикету в зоні реакцій становив залежно від режимів ведення процесу хлорування від 150 до 300 хвилин.

Виходячи з термодинаміки реакції хлорування та розрахункового часу знаходження брикету в зоні реакцій ступінь хлорування SiO_2 , що дорівнює 35–40%, вказує на те, що в локальних зонах розвитку реакцій (3), (4) процес йде при температурах 1200°C–1400°C. Розрахункові значення температурного режиму 2200°C–2300°C, що оптимізують процес за продуктивністю, у заданих апаратурно-технологічних умовах обмежені інтенсивним відведенням тепла парогазовою сумішшю та відведенням тепла через стінки хлоратора [18, 20–22].

Аналіз ведення процесу хлорування виконувався за результатами ситового та хімічного аналізу – таблиця 2.

Таблиця 2 – Ситовий та хімічний аналіз брикетів та недогарка [19]

Джерело інформації	SiO_2 % мас	Al_2O_3 % мас	TiO_2 % мас	Fe_2O_3 % мас	Na_2O % мас	K_2O % мас	п.п.п. % мас
[15]	95,80	2,4	0,16	0,2	0,13	1,03	0,27
[16] (ПК-050-П)	99,30-99,58	0,053-0,097		0,031-0,048			0,12-0,26
[16] (ПК-040-3)	99,58-99,60	0,049-0,086		0,024-0,028			0,14-0,18

Значний вміст фракції +25, розміри якої можна порівняти з розміром вихідних брикетів, вказує на проблеми рівномірності доступу хлору до реакційної маси. Це свідчить про нерівномірний розподіл потоків хлору по перерізу шахти і може призводити до небажаних ефектів (утворення свищів в тілі шихти). Виникаюча ситуація (недоконалість теплообміну, обмеженість площ контакту реагентів) визначає подальший напрямок пошуку шляхів вирішення задачі підвищення продуктивності процесу отримання ТК та ефективності хлорування.

У дрібних фракціях значно зменшено присутність домішкових елементів (табл. 2), що є наслідком їх високої активності взаємодії з хлором та леткості утворених хлоридів. Фізико-хімічні характеристики недогарка визначають доцільність його реверсу на хлорування.

Збільшення ефективності процесу (як за продуктивністю і ступенем вилучення кремнію з кварцового піску, так і зменшення питомої витрати хлору) може бути досягнуто за рахунок збільшення обсягу реактора і потужності системи пиловловлення і конденсації.

Створення реактора зі збільшеним обсягом реакційної зони та з допустимою температурою дозволить значною мірою покращити виробничі характеристики процесу. Так, підвищення температури в зоні реакцій від 800–850 °C на 100 °C тягне збільшення швидкості реакцій в 2–2,5 рази і підвищення ступеня хлорування SiO_2 від 7% до 10% [25, 26].

Технологію хлорування брикетів із кварцового піску та продуктів високоенергетичної обробки суміші було експериментально випробувано на Вільногірському ГМК (Дніпропетровська область, Україна) [19, 23]. Результати експериментальних промислових процесів отримані на агрегаті, що забезпечує продуктивність по ТК 20 тон на добу.

Конденсація. ректифікація. Проведення сепараційної очистки проміжного продукту ТК реалізується послідовними конденсацією та ректифікацією (рис. 7). На стадії виробництва вимоги до якості ТК визначені температурою його кипіння в діапазоні 55–59°C. Кубовий залишок ректифікаційного очищення – трохи більше 2%.

При ректифікації тетрахлорид кремнію ефективно очищується від домішок у вигляді хлоридів та оксихлоридів металів (титану, олова, бору, ванадію та ін.) та неметалів (бору, фосфору).

Очищення ректифікацією ТК від домішок – сполук алюмінію, заліза, марганцю, магнію практично неможливе – тому вирішення задачі мінімізації вмісту таких домішок виконується на попередніх етапах одержання цільового продукту. Реалізація процесів конденсації та ректифікації є традиційною для технології одержання хлоридів кремнію.

Очищений ТК передається на гідрування для конверсії в ТХС.

Інтеграція процесу отримання тетрахлориду кремнію у схему отримання ПКК. Інтеграція процесу отримання ТК шляхом хлорування кварцового піску (рис. 5) у схему виробництва ПКК виконана відповідно до принципової схеми, наведеної на рис. 4. Як видно зі схеми, «шлюзовим» переділом є технологія гідрування ТК з отриманням на виході ТХС. Реакція гідрування:



Наведена на рис. 4 схема поширена у сьогоднішній практиці отримання ПКК. Як приклад – технологія низькотемпературного каталітичного гідрування фірми Union Carbide (США) широко застосовується з 1980 року, при використанні різних модифікацій:

– одержання гранул, або FBR (fluidized bed reactors) – технологія, з використанням як ТХС, так і МС. Використовується фірмами Renewable Energy Corporation (REC – Норвегія, із заводами США), Texas Instruments (США), Wacker (“Wacker Polysilicon”, Німеччина), MEMC (США);

– отримання стрижнів термічним розкладанням моносилана: фірми Коматсу (Японія), Schmid (Німеччина), ЗТМК та Кремнійполімер (м. Запоріжжя, Україна).

На виході з конвертора одержують парогазову суміш силанів. Парогазова суміш на скрубери піддається очищенню від дрібнодисперсного пилу і надходить на межі фільтрації, охолодження, конденсації.

Наступна ректифікація дозволяє виконати поділ та очищення отриманих в результаті гідрування силанів. Багатостадійні процеси ректифікаційної сепарації та очищення силанів дозволяють організувати рецикл побічних і проміжних кремнійвмісних продуктів, що суттєво оптимізує вирішення завдань зниження собівартості та покращення екологічності. Енергоефективність процесів визначається невисокими температурами (до 60°C) ректифікації та усуненням енерговитрат на глибоке охолодження хлорсиланів, що очищаються.

Складова частина технології – диспропорціонування ТХС з метою отримання моносилану (SiH₄). Крім переваг, наведених при загальному описі схеми на рис. 4, введення каталітичного диспропорціонування дозволяє при температурах менше 60°C виконувати конвертацію силанів з отриманням цільових компонентів у потрібному обсязі. Таким чином, схема забезпечує варіативність технології, що в залежності від прийнятої схеми отримання полікристалічного кремнію може включати:

- високочистий ТХС (при реалізації CVD-процесу отримання стрижнів ПКК),
- високочистий МС з наступним піролізом:
- для отримання стрижнів полікристалічного кремнію, що використовуються у технологіях силової електроніки та спецзастосування;
- для реалізації CVD-процесу, модифікованого Union Carbide;
- для одержання гранул полікристалічного кремнію в киплячому шарі (FBR-процес у рамках гідридної схеми Union Carbide).

Переваги роботи з моносиланом полягають у можливостях забезпечення високого ступеня очищення ТХС від металевих домішок при змішуванні МС і ТХС перед реактором водневого відновлення. Зберігаючи широке визнання, що став класичним Класичний процес водневого відновлення ТХС в CVD-установках зберігає широке визнання і, як і раніше, знаходиться у постійному розвитку та вдосконаленні [28–30].

Хлористий водень є побічним продуктом низки процесів (гідрування ТК, водневе відновлення ТХС у CVD-реакторі) і утворюється у значних обсягах. Хлористий водень добре уловлюється водою, при цьому утворюється соляна кислота (27,5%–38% водний розчин HCl). Введення спеціальної процедури уловлювання хлористого водню після конденсації та ректифікації силанів шляхом з'єднання з водою та отриманням соляної кислоти дозволяє вивести з технологічної схеми енерговитратні операції конденсаційного поділу хлоридів.

Електроліз. Повернення реагентів – водню та хлору – у технологічний процес (рис. 4) виконується шляхом електролізу соляної кислоти з наступним реверсом водню на гідрування в реактор киплячого шару та реверсом хлору на переділ хлорування. Електроліз соляної кислоти виконується в автономному автоматизованому модулі розкладання соляної кислоти на хлор та водень.

Електроліз соляної кислоти забезпечує технологічний, енергетично та екологічно ефективний напрямок регенерації найважливіших реагентів запропонованої техноло-

гічної схеми. Як варіант промислового обладнання, може бути запропоновано модульний автоматизований комплекс відомої фірми Thyssen Krupp Uhde Chlorin Engineers [30] (рис. 8), який має широке застосування.

Висновок. У пропонованій технологічній схемі енергоефективність забезпечується тим, що високоенергетична обробка при високих температурах ведеться тільки з частиною кремнезему (не більше 30–50% – залежно від прийнятої схеми шихтування брикетів для хлорування), загальний обсяг кремнезему переводиться в ТК при значно менших температурах шляхом подальшого хлорування (не вище 800°C–850°C) та гідрування отриманого ТК (не вище 500°C–600°C).

У технологічній схемі, що пропонується до розгляду, зберігається принцип замкнутості по хлору, водню, воді, хлористому водню, а також передбачені можливості рециркуляції одержуваних хлорсиланів.



Рисунок 8 – Зовнішній вигляд діафрагмового електролізера [30]

Трансформація технологічної схеми пов'язана із зміною апаратної лінійки щодо схеми одержання ТХС карботермічним способом. Залежно від актуальних виробничих потреб пропозиція може бути реалізована у разі:

- заміни покупного ТК хлорсиланом власного виробництва;
- нарощування потужностей виробництва ПМК шляхом комбінування роботи на покупному ТК та хлорсилані власного виробництва;
- виробництво ПМК при відмові від покупного ТК.

Запропоновані технологічні рішення забезпечують перспективи для логіки розвитку, надаючи варіативність вибору технологій отримання різних видів ПМК та монокристалічного кремнію з урахуванням актуальних вимог до якості для приладів електроніки та сонячної енергетики.

Запропоновані технологічні рішення значною мірою знімають екологічні проблеми – насамперед шляхом зменшення викидів в атмосферу оксидів вуглецю, кремнієвого пилу, хлоридів.

Кількісні оцінки економічної ефективності нової технології визначаються можливістю зниження собівартості полікристалічного кремнію більш ніж у 2 рази та зниженням капітальних витрат при промисловій реалізації в 1,7 разів – у порівнянні з традиційною технологією виробництва полікристалічного кремнію.

Крім традиційної оцінки ефективності технології, слід зазначити стратегічні моменти – введення у переробку кварцового піску замість кварциту підготовлено логікою розвитку технологічних структур отримання ПМК. Рішення забезпечують як оптимізацію собівартості, так і гарантії забезпечення сировиною за умов розширення попиту на ПМК.

Актуальність питання полягає в необхідності підвищення об'єктивності в оцінюванні енергетичної ефективності тієї чи іншої технології шляхом зіставлення сумарних

витрат енергії на одержання виробу (включаючи витрати на видобуток сировини та проміжні продукти) та сумарного дебету енергії, одержуваного за час життя виробу в реальних умовах експлуатації.

Перспективи прогноуються у напрямку розвитку технології киплячого шару та забезпечуються наявністю технологічного обладнання, що дозволяє створювати необхідні температурні, баричні та часові параметри забезпечення реакцій процесу хлорування. Конкретні кроки реалізації:

- вдосконалення підготовки реагентів до процесу шляхом підвищення їхньої реакційної здатності енергетичним накачуванням [31];
- удосконалення підготовки реагентів до процесу з метою збереження активованого стану до вступу в реакцію;
- підвищення реакційної площі ведення процесу;
- керування часом знаходження «реакційного конгломерату» в зоні температур, що визначають реакційну зону;
- активізація реакцій подачею енергії до зони підготовки реакцій.

ПОДЯКА



Значний внесок у роботу як організатор та ідеолог зробив к.т.н. **Шварцман Леонід Якович** (1941–2021), Лауреат премії Ради Міністрів РССО (1985), член-кореспондент Академії інженерних наук України, заслужений винахідник України, науковий консультант Міжнародного інформаційного центру О. Нобеля в Україні. Вся творча діяльність Леоніда Яковича присвячена роботі у Запорізькому титано-магнієвому комбінаті. У творчому списку Леоніда Яковича понад 140 патентів та авторських свідоцтв, 268 публікацій у науково-технічних виданнях, у тому числі монографія «Технологія напівпровідникового кремнію», яка стала і протягом багатьох років є настільною книгою для інженерів і вчених, які забезпечують існування та розвиток технології напівпровідників.

Бібліографічний перелік

1. Green New Deal for Europe (2019) Edition II, предисловие Энн Петтифори Билл Мак Киббен. URL: <https://report.gndforeurope.com/>
2. Европейский зеленый курс: формирование будущего Восточного Партнерства. Экологическая политика стран Восточного партнерства в условиях ЕЗК. Аналитический документ. Авторский коллектив: Андрусевич Андрей, Андрусевич Наталия, Козак Зоряна, Мищук Зоряна. Ресурсно-аналитический центр «Общество и окружающая среда». 2020. 64 с.
3. Зеленый курс Европы – тревога и неопределенность Украины. Владимир Панченко. 24.03.2021. URL: <https://zn.ua/macrolevel/zelenyj-kurs-evropy-trevoha-i-neopredelennost-ukrainy.html>
4. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Шварцман Л.Я., Червоний И. Ф., Яркин В. Н., Салли И. В. Технология полупроводникового кремния Москва: *Металлургия*. 1992. 408 с. URL: <http://chemteq.ru/library/inorganic/2072.html>
5. Яркин В. Н., Кисарин О.А., Критская Т.В. Методы получения трихлорсилана для производства поликристаллического кремния. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*, 2021. Т. 24. № 1. С. 5–26.
6. Аркадьев Андрей Анатольевич Разработка способов синтеза трихлорсилана при повышенном давлении: Диссертация канд. техн. наук: 05.17.01. 2005. 139 с.
7. Bakay Carl (1976). James Process for making silane. Bakay Carl James. United States Patent 3.968.199, July 6, 1976.
8. Antonio L. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / Antonio Luque (Editor), Steven Hegedus. John Wiley & Sons, 2011. P. 1162.
9. REC-ASA– REC weiteren Anstieg der Production von Polysilicium in bestehenden Anlagen, 20.09.2006. URL: <http://www.recgroup.com/default.asp%3F>,
10. REC-ASA-Quebec für künftige Silizium Erweiterung Gew, <http://www.presseecho.de/finanzen/NA87331252844.htm> 64.Solar.
11. W.C. Brenemann, H.J. Dawson A Comparison of the Trichlorsilane and Silane Routes in the Purification of Metallurgical Grade Silicon to Semiconductor Quality/ Silicon for the Chemical Industry

IV. Geiranger. Norway. June 3-5. 1998. /Ed.: H. A. Шье, H. M. Rong, L. Nygaard, G. Schlusser, J. Kr. Tuzet. Trondheim. Norway. 1998. p.101-112.

12. Червоний І.Ф., Реков Ю.В., Головка О.П., Егоров С.Г., Головка Ю.В., Воляр Р.Н. Основы технологии поликристаллического кремния [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sworld.com.ua/simpoz1/98.htm>

13. Критская Т.В., Колобов Г.А. Рафинирование кремния. (Сообщение 2). *Металлургия*, 2010. Вып 21. С.99-104

14. Борисов В.А., Дьяченко А. Н., Кантаев А. С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей. *Известия Томского политехнического университета*, 2010. Т.317. №3. С. 73-76.

15. Будівельні матеріали. Пісок кварцовий. Технічні умови ДСТУ Б В.2.7-131:2007. URL: https://dnaop.com/html/59354/doc-ДСТУ_Б_В.2.7-131_2007

16. Брагина Л. Л. Машкин В.В., Яицкий С.Н. Использование кварцевых песков месторождений харьковской области при производстве флот-стекла. Міжнародна науково-практична студентська конференція магістрантів : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф. (м. Харків, 05–08 квіт. 2016 р.). Харків, 2016. Ч. 2. С. 239–240.

17. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. Днепропетровск: НМетАУ. 2011. 487 с.

18. Прутцков, Д. В., Криворучко Н. П. Новые технические решения в производстве тетрахлорида кремния. *Цветные металлы*. 2013. № 11. С. 62–64.

19. Прутцков Д. В., Шварцман Л.Я., Криворучко Н.П. Перспективы интенсификации процесса хлорирования кварцевого песка. *Цветные металлы*, 2015. №1. С. 57-60.

20. Прутцков Д. В., Криворучко Н.П. Опыт переработки кремнийсодержащих отходов производства органохлорсиланов. *Цветные металлы*. 2013. № 3. С. 52–56.

21. Прутцков, Д. В., Лебедев В.Н., Криворучко Н.П. Опыт использования брикетированных материалов в электротермии. *Цветные металлы*, 2008. №1. С. 63.

22. Прутцков Д. В., Криворучко Н.П. Опыт освоения технологии выплавки кремния с применением SiC-содержащих материалов. *Цветные металлы*, 2010. №12. С. 53-55.

23. Міжнародний патент WO2015199636A1 Спосіб отримання полікристалічного кремнію // Шварцман Л. Я., Прутцков Д. В., Додонов В. Н., Меркер Р. К. Опубл. 06.03.2014р.

24. Бородуля В. А., Виноградов Л. М., Гребеньков А. Ж., Михайлов А. А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц. *Горение, плазменная химия*, 2015. Т.13. №2, С. 92-102.

25. Дрожжев В. И., Ильичев В.А. Переработка титан-кремниевых концентратов методом хлорирования. *Металлургия и химия титана*, 1968. Т.2. С. 105 – 110.

26. Дрожжев В. И., Ильичев В.А. Хлорирование титан-кремниевых концентратов. II Всесоюзное совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана. Гиредмет, 1969.

27. Пат. UA 107606 Спосіб одержання полікристалічного кремнію водневим відновленням трихлорсилану. Опубліковано: 10.06.2016. Автори: Шварцман Л. Я., Баженов Є. В., Троценко Е. А.

28. Шварцман Л.Я., Троценко Э.А., Баженов Е.В., Додонов В.Н. Процесс водородного восстановления трихлорсилана в многостержневых реакторах получения поликристаллического кремния – новые возможности управления для традиционных технологий. *Современные проблемы металлургии*. Национальная металлургическая Академия : Днепропетровск, 2014. №17. С. 84-92.

29. Шварцман Л. Я., Троценко Э.А., Баженов Е.В., Баженов П.Е. Оценка способов изменения скорости осаждения кремния, как условия обеспечения адекватности модели для управления Siemens-Реактором. *Системные технологии*. НМетАУ. Днепропетровск, 2015. №4 (99). С. 109 – 120.

30. Электролиз соляной кислоты. Экологически чистое производство хлора. Проспект фирмы Thyssen Krupp Uhde Chlorine Engineers, Германия. URL: <http://www.tkirus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-HCL-Electrolysis-ru.pdf>

31. Богатырева Е. В. Развитие теории и практики эффективного применения механоактивации в технологии гидрометаллургического вскрытия кислородсодержащего редкометалльного сырья. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов, 2015. 332 с.

References

1. Green New Deal for Europe (2019) Edition II, foreword by Anne Pettifori Bill McKibben. URL: <https://report.gndforeurope.com/>

2. European Green Deal: shaping the future of the Eastern Partnership. Environmental policy of the Eastern Partnership countries in the context of the EZK. Analytical document. Team of authors: Andrey Andrusevich, Natalia Andrusevich, Kozak Zoryana, Mishchuk Zoryana. Resource and Analytical Center "Society and Environment". 2020. 64 p.

3. Europe's Green Deal – anxiety and uncertainty in Ukraine. Vladimir Panchenko. 03/24/2021. URL:<https://zn.ua/macrolevel/zelenyj-kurs-evropy-trevoha-i-neopredelennost-ukrainy.html>
4. Falkevich E. S., Pulner E. O., Shvartsman L. Ya., Chervony I. F., Yarkin V. N., Sally I. V. Technology of semiconductor silicon Moscow: Metallurgy. 1992. 408 p. URL:<http://chemteq.ru/library/inorganic/2072.html>
5. Yarkin V.N.,Kisarin O.A., Kritskaya T.V. Methods for producing trichlorosilane for the production of polycrystalline silicon. News of higher educational institutions. Materials of electronic technology, 2021. Vol. 24. No. 1. P. 5-26.
6. Arkadyev Andrey Anatolyevich Development of methods for the synthesis of trichlorosilane at elevated pressure: *Candidate's thesis. tech. Sciences*, 2005. 139 p.
7. Bakay Carl(1976). James Process for making silane. Bakay Carl James. United States Patent 3.968.199, July 6, 1976.
8. Antonio L.Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / Antonio Luque (Editor), Steven Hegedus. John Wiley & Sons, 2011. P. 1162.
9. REC-ASA– REC weiterenAnstieg der Production von Polysilicium in bestehenden Anlagen, 20.09.2006. URL: <http://www.recgroup.com/default.asp%3F>,
- 10.REC-ASA-Quebec für künftige Silizium Erweiterung Gew, <http://www.presseecho.de/finanzen/NA87331252844.htm> 64.Solar.
11. W. C. Brenemann, H. J. Dawson A Comparison of the Trichlorosilane and Silane Routes in the Purification of Metallurgical Grade Silicon to Semiconductor Quality/ Silicon for the Chemical Industry IV. Geiranger. Norway.June 3-5. 1998. /Ed.: N.AShue, H.M. Rong, L. Nygaard, G. Schlusser, J.Kr. Tuzet. Trondheim. Norway. 1998. p.101-112.
- 12.Chervony I.F.,Rekov Yu.V., Golovko O.P., Egorov S.G., Golovko Yu.V., Volyar R.N. Fundamentals of polycrystalline silicon technology. URL:<https://www.sworld.com.ua/simpoz1/98.htm>
- 13.Kritskaya T.V.,Kolobov G.A. Silicon refining. (Message 2). Metallurgy, 2010. VIP 21. P.99-104
- 14.Borisov V.A.,Dyachenko A. N., Kantaev A. S.Determination of optimal parameters for sublimation purification of ammonium hexafluorosilicate from impurities. News of Tomsk Polytechnic University, 2010. T.317. No. 3. pp. 73-76.
- 15.Future materials. Quartz sand. Technical knowledge DSTU B V.2.7-131:2007. URL: https://dnaop.com/html/59354/doc-DSTU_B_V.2.7-131_2007
- 16.Bragina L. L.Mashkin V.V., Yaitsky S.N. The use of quartz sands from deposits in the Kharkov region in the production of float glass. International scientific-practical student conference of master's students: additional abstracts. international scientific-practical conf. (m. Kharkiv, 05–08 April 2016). Kharkiv, 2016. Part 2, pp. 239–240.
- 17.Gasik M.I.,Gasik M.M. Electrothermy of silicon. Dnepropetrovsk: NMetAU. 2011. 487 p.
- 18.Pruttskov, D. V.,Krivoruchko N. P. New technical solutions in the production of silicon tetrachloride. Non-ferrous metals. 2013. No. 11. pp. 62–64.
- 19.Pruttskov D. V.,Shvartsman L.Ya., Krivoruchko N.P. Prospects for intensifying the process of chlorination of quartz sand. Non-ferrous metals, 2015. No. 1. pp. 57-60.
- 20.Pruttskov D. V.,Krivoruchko N.P. Experience in processing silicon-containing waste from the production of organochlorosilanes. Non-ferrous metals. 2013. No. 3. P. 52–56.
- 21.Pruttskov, D. V.,Lebedev V.N., Krivoruchko N.P. Experience in using briquetted materials in electrothermal applications. Non-ferrous metal, 2008. No. 1. P. 63.
- 22.Pruttskov D. V.,Krivoruchko N.P. Experience in mastering the technology of silicon smelting using SiC-containing materials. Non-ferrous metals, 2010. No. 12. pp. 53-55.
- 23.International patent WO2015199636A1 Method for producing polycrystalline silicon // ShvartsmanL. Ya.,PruttskovD. V., Dodonov V. N.,MerkerR.K. Publ. 03/06/2014r.
- 24.Borodulya V. A.,Vinogradov L. M., Grebenkov A. Zh., Mikhailov A. A. Synthesis of silicon carbide in an electrothermal reactor with a fluidized bed of carbon particles. Combustion, plasma chemistry, 2015. T.13. No. 2, pp. 92-102.
- 25.Drozhzhev V.I.,Ilyichev V.A. Processing of titanium-silicon concentrates by chlorination. Metallurgy and chemistry of titanium, 1968. T.2. pp. 105 – 110.
- 26.Drozhzhev V.I.,Ilyichev V.A. Chlorination of titanium-silicon concentrates. II All-Union Meeting on Chlorine Metallurgy of Rare Elements and Titanium. Giredmet, 1969.
- 27.Pat. UA 107606 Method of preserving polycrystalline silicon with water-based trichlorosilane. Published: 06/10/2016. Authors: Shvartsman L. Ya., Bazhenov E. V., Trotsenko E. A.
- 28.Shvartsman L.Ya.,Trotsenko E.A., Bazhenov E.V., Dodonov V.N. The process of hydrogen reduction of trichlorosilane in multi-rod reactors for the production of polycrystalline silicon – new control opportunities for traditional technologies. Modern problems of metallurgy. National Metallurgical Academy: Dnepropetrovsk, 2014. No. 17. pp. 84-92.
- 29.Shvartsman L. Ya.,Trotsenko E.A., Bazhenov E.V., Bazhenov P.E. Evaluation of methods for measuring the rate of silicon deposition, as a condition for ensuring the adequacy of the model for

controlling the Siemens Reactor. System technologies. Regional interuniversity collection of scientific works. National Metallurgical Academy. Dnepropetrovsk, 2015. No. 4 (99). pp. 109 – 120.

30. Electrolysis of hydrochloric acid. Environmentally friendly chlorine production. Brochure of Thyssen Krupp Uhde Chlorine Engineers, Germany. URL: <http://www.tkirus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-HCL-Electrolysis-ru.pdf>

31. Bogatyreva E. V. Development of the theory and practice of effective use of mechanical activation in the technology of hydrometallurgical opening of oxygen-containing rare metal raw materials. Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences: 05.16.02 – Metallurgy of ferrous, non-ferrous and rare metals, 2015. 332 p.

Tetiana Kritska, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhia national university, ORCID 0000-0001-6933-0460

Bazhenov Vasyliovych, senior researcher, candidate of technical sciences, TITAN INSTITUTE JSC, ORCID: 0000-0002-2889-788X

"SILICON FROM SAND" – STAGE OF DEVELOPMENT OF SEMICONDUCTOR SILICON TECHNOLOGY: EXPERIENCE AND PROSPECTS

On the basis of the analysis of modern methods of obtaining semiconductor silicon, critical factors affecting the prospects of the industry's development are identified – these are the problems of raw material supply and the high energy intensity of production processes.

As an alternative solution, a method of obtaining semiconductor-quality silicon directly from quartz sand is proposed, which excludes the use of expensive, scarce quartzites and charcoal. Ensuring the energy efficiency of the method is carried out due to the exclusion from the technology of the multi-tonnage, energy-intensive process of carbothermic reduction of quartzites in ore-thermal furnaces (stage of obtaining metallurgical silicon, temperature up to 2000°C, 12–17 MW·g/t), exclusion from further technologies of methods of high-energy-consuming operations of distributive condensation of PGS (temperature below 60°C), explosive high-temperature hydrogen chloride synthesis process (temperature up to 2300°C), as well as operations of high-temperature hydrogenation of silicon tetrachloride (temperature ~ 1270°C).

The advantage of the new technology is also the possibility of disposal of man-made waste from the abrasive, electrode industry, organic silicon and other silicon-containing waste. Activation of the charge composition in the solid phase ensures its effective low-temperature chlorination in the mine chlorinator. Further stages of the technology are rectification purification of silicon tetrachloride, low-temperature hydrogenation to obtain silanes, gradual separation of PGS components (mixture of silanes, hydrogen chloride, hydrogen). The new technology provides the possibility of further production of polycrystalline silicon rods using the following methods: pyrolysis of monosilane (Dupon process), hydrogen reduction of silicon (CVD process), or granular silicon (pyrolysis of monosilane in a pseudo-liquefied layer of silicon particles – Dassel process).

The use of low-energy-intensive processes for the production and purification of silanes, the utilization and reversal of intermediate technological products in the new technology opens up the possibility of variable use of known technologies in relation to the current demands of consumers for the quality of polycrystalline silicon.

Key words: quartz sand, polycrystalline silicon, energy efficiency, chlorination.