

Қ.Құсайынов, Б.Р.Нүсіпбеков, А.Д.Нақыпов, А.К.Хасенов

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті

МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ КРЕМНИЙДІ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИКАЛЫҚ ӘДІСПЕН ӨНДЕУ

В работе рассматриваются возможности применения кремниевого элемента. Приведены преимущества кремниевых полупроводниковых приборов по сравнению с германиевыми, а также даны особенности кремниевой технологии. Рассмотрены результаты измельчения металлургического кремния с помощью электрогидравлической установки. Предлагаемый способ является наиболее приемлемым в производственных условиях, обеспечивает интенсивное дробление и измельчение металлургического кремния. Полученные результаты представляют интерес как с научной, так и с практической точки зрения.

In work the opportunities of application of a silicon element are considered. The advantages of silicon semi-conductor devices are given in comparison with germanium. And also the features of silicon technology are given. The results of crushing of metallurgical silicon with the help of installation are considered. The offered way is most acceptable(accepted) under production conditions. Also provides intensive splitting and crushing of metallurgical silicon. The received results are of interest, both with scientific, and from the practical point of view.

Қазіргі қоғамда мемлекеттердің индустриялық дамуының деңгейі олардың ресурстық мүмкіндіктерімен және технологиялық қайта бөлудің төменгі деңгейі бар өнім өндірудің мөлшерімен ғана емес, технологияға қатысты ғылымды қажетсінетін, алдыңғы қатарлы салалардың даму дәрежесімен де анықталады. 90-жылдардың басында энергетикалық және экологиялық мәселелердің өсуіне байланысты экономикасы дамыған мемлекеттердің үкіметтері күн энергетикасын дамытуға елеулі қаржы сала бастады.

Күн энергетикасының неғұрлым келешек технологияларының бірі кремний негізінде күн элементтері бар фотоэлектрлі станцияларды құру болып табылады және қазіргі кезде күн батареяларының 90 %-ына дейін «күн сапасы» деп аталатын кремнийден дайындалады. Қазіргі сәтте күн элементтерінің жаһандық нарықта қолданыс аймағы жеткілікті түрде серпімді дамуда. Маркетингтік зерттеулердің деректері бойынша (Asia-Pacific Markets), 2005 жылы күн энергетикасы үшін кремнийді өндіру үлесі жалпы көлемінің 45 %-ын құрайды. Қазіргі уақытта металлургиялық кремнийдің сапасын «күн кремнийінің» деңгейіне дейін жоғарылатудың тиімді технологиясы болмай отыр, себебі қолданылатын әдістер қымбат және техникалық күрделі жоғары температуралы процестерді қамтиды. Әр түрлі елдердің ғалымдары сапалы кремний өндірісінің тиімділігін арттыратын және шығындарды азайтатын жаңа технологияларды әзірлеуде, өйткені оның құны өте жоғары (40–50 \$/кг). Соның салдарынан күн энергетикасының дамуын кідіретін бірден-бір фактор болып табылады [1, 2].

Салмақ бойынша құрамында 95-тен 99 % таза кремний бар материалға дұрыс атау беруге қазіргі қазақстандық ғылымда даулар көп. Біреулер оны металдық кремний деп, ал кейбіреулер техникалық кремний деп атайды. Сондықтан қоғамда кремнийдің түрлеріне дұрыс атау беру үшін келесі терминдер пайдаланылады.

Техникалық кремний — құрамында кремний 95 %-тен асатын электронды және химиялық өндірісте пайдалануға жарайтын материал.

Металлургиялық кремний — құрамында кремний 50-ден 95 % дейін және алюминий, шойын, болат өндірісінде қолданылатын материал. Көп жағдайларда металлургияда пайдаланылатын қорытпа құрамында кремнийден басқа темір болғандықтан, металлургиялық кремний ретінде ферросилиций немесе ферроқорытпаны алады.

Металдық кремний — техникалық және металлургиялық кремнийді біріктіретін кең категория.

Металдық кремний сұр түсті сынғыш минерал болып табылады, бұл кремнийдің байланыстарының беріксіздігі оның механикалық қасиеттерін пайдалануға мүмкіндік бермейді, бірақ металлургияда қорытпа ретінде кең қолданылады және силикондық өнімдер өнеркәсібі мен кремнийдің келесі пішіндері үшін негіз болып табылады [3–7].

Темір қорытпасында кремний ферросилиций түрінде қышқылға төзімді бұйымдарды жасауға, металлургияда болаттарды дезоксидация мен легирлеу үшін пайдаланылады. Ферросилицийдың 50 және 75 %-ті сұрыпты өндірістері бар. Техникалық кремний көбінесе алюминий және химия салаларында қолданылады. Кремнийорганикалық каучуктер термомайлы төзімді жанбайтын болады және

температура диапазоны -83 -тен $+260$ °C аралығында жұмыс істеуге қолданылады. Жоғары электр оқшаулағыш қасиеттеріне байланысты, суыққа және ыстыққа тұрақты кремнийорганикалық каучуктарды ыстыққа қайратты салғыштар, тығыздау герметикалық диафрагмалар, мембраналар, жапқыштар ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Балку температурасы 1728 °C және қайнау 2950 °C кремний оксиді химиялық ыдыс үшін кварцтық шыны жасайтын силикатты өндірісте, инфрақызыл оптикасында, оптикалық аспаптарда (линзалар, призмалар, радиотехникада және ультрадыбыстық қондырғыларда кең көлемде қолданылады. Кремний карбиді (карборунд) — сұйық шыны мен металикалық кремнийі бар карбид қоспасынан жасалатын өте қатты абразивті материал, кесу мен өңдеуге, сонымен қатар құралдар арқылы кемтіктерді тегістеуге, электрпештердегі силиттік қыздырғыштарды жасауға қолданылады. Кремний карбиді оқшаулағыш болып табылады және қоспаға байланысты n немесе p типті өткізгіштігі бар жартылайөткізгіш. Моос бойынша, $9,5-9,7$ қаттылығымен карборунд тек бордың карбиді мен алмазға ғана жол береді. Жоғары отқа төзімділік (1980 °C) және жылуөткізгіштік оны мұфель пештерін жасауға, кокстық пештерін футеровкалауда қолдануға мүмкіншілік береді [6].

Микроэлектрондық өндірістің дамуының кезеңінде қажетті материал ретінде германий қолданылды. Қазіргі уақытта интегралдық сұлбелердің жалпы санының 98 % кремнийден жасалады.

Кремнийлік жартылайөткізгішті аспаптардың германийлікпен салыстырғанда бірқатар артықшылықтары бар:

- германийге қарағанда кремнийдің жұмыс температураларының аймағы жоғары (сәйкесінше Цельсий шкаласы бойынша 150 мен 70 -ке дейін);
- кремний технологиялық қолайлы материал болып табылады: оны өңдеу оңай, одан технологиялық циклдарда қарқынды қолданылатын SiO_2 диэлектрлік қабыршақтар алу оңай;
- кремнийлік технологияға шығыны аз кетеді. Алынған химиялық таза Si Ge-ға қарағанда 10 есе арзан.

Жоғарыда келтірілген кремнийлік технологияның артықшылықтары, оның келесі ерекшеліктеріне байланысты:

- жер қабығында кремний минералының көп болуы;
- оны алу және өңдеу қарапайым;
- суда ерімейтін жақсы сапалы қышқыл қабат SiO_2 болуы [1–7].

Әлемде жартылай өткізгіш материалдарға сұраныстың жоғары қарқынымен өсуіне орай, электронды өнеркәсіпте пайдаланылатын жартылай өткізгіш кремнийлер мен басқа да материалдар тапшы. Сондықтан бәсекеге қабілетті технологияны дамыту және жартылай өткізгіш материалдар өндірісін құру, Қазақстанды энергияның балама көзі ретіндегі микроэлектроника бұйымдары мен фотогальваникалық жүйелерді өндіруде жоғары дамыған елдердің әлеуметті серіктестерінің қатарына алып шығатыны сөзсіз. Жоғары тиімді жартылай өткізгіш саласын ұйымдастыру және жартылай өткізгіш материалдарының әлемдік нарықта өз орнын алуы үшін республикада бай минералды-шикізат базасының, дамыған металлургия және химия өнеркәсібінің, елдің бірқатар өңірлерінің энергиямен қамтамасыз етілуі, тиісті ғылыми-техникалық әлеуеттің және жартылай өткізгіш технологиялары саласында белгілі бір ғылыми босалқы дайындаманың болуы, Қазақстан үшін де жақсы мүмкіндіктер береді. Дегенмен бүгінгі күні Қазақстанда әлемдік нарықта бәсекеге қабілетті өнімдерді өндіруге бейім фотоэнергетика мен электронды техника үшін кремнийді алудың жоғары тиімді, экологиялық таза тәсілдерге негізделген қазіргі заманғы кәсіпорындар жоқ.

Осы мәселелерді ескере келе қолданбалы зерттеулер жүргізу үшін Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің профессор Ж.С.Ақылбаев атындағы инженерлік жылуфизикасы кафедрасының гидродинамика және жылуалмасу зертханасында металлургиялық кремнийді өңдеу үшін электрогидравликалық қондырғыда тәжірибелік зерттеулер жүргізіліп, қажетті мәліметтер алынды [8, 9].

Қазіргі таңда электрогидравликалық эффект көптеген технологиялық процестерде кеңінен қолданылып келеді, яғни энергетикалық, металлургиялық өндірістерде, коммуналдық шаруашылық, машина құрастыруда, жылу алмастыру құбырларында пайда болған қақтарды тазартуда, бағалы заттар алу үшін өндірістерде шыққан қалдықтарды өңдеуде, минералды заттарды бөлшектеуде қолданылады.

Механикалық бөлшектегіштерге қарағанда электрогидравликалық қондырғы күрделі қозғалатын бөліктерден құралмай, қарапайым құрылымдық болаттан дайындалады, әрі жұмыс кезінде қондырғының жұмыс бөлігі ұзақ уақыт пайдалануға мүмкіндік береді. Металлургиялық кремнийді өңдеу жұмыстары сұйық ортада орындалатындықтан, өңделуші өнім құрамындағы әр түрлі шаң-тозаңды заттар қоршаған ортаға тарамайды.

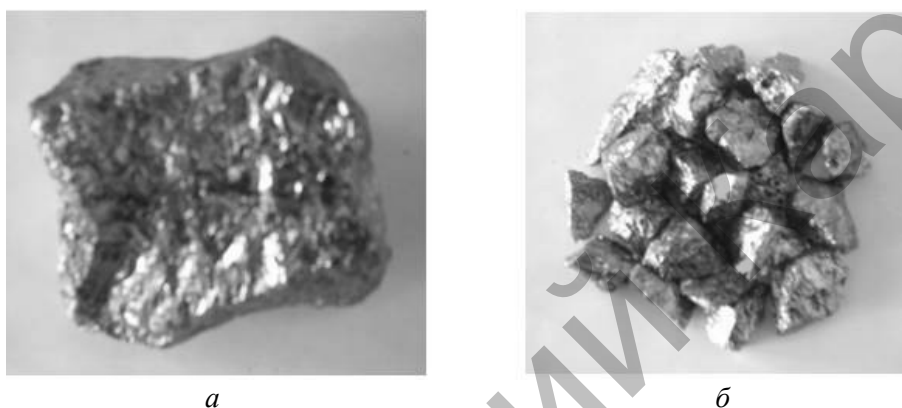
Зерттеу жұмыстарын жүргізу үшін Алматы қаласындағы «ZHERSU» инвестициялы-өндірістік корпорациясынан металлургиялық кремний алынды. Металлургиялық кремнийдің элементтік құрамы төмендегі кестеде келтірілген [10, 11].

1 - кесте

Металлургиялық кремнийдің өңдеуге дейінгі құрамы

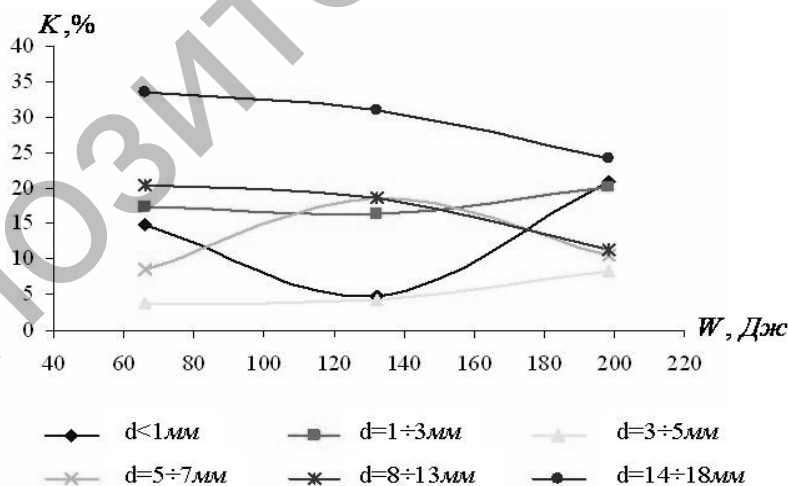
Si (%)	Al (ppm)	P (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	S (ppm)	Mn (ppm)	Ti (ppm)	B (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	V (ppm)	Ni (ppm)
99,82	89	16	207	1457	58	109	45	315	30	8	3	25

Металлургиялық кремнийдің өңдеуге дейінгі көлемі үлкен болғандықтан, алдыменен ол керекті фракцияға дейін механикалық жолмен бөлшектенді (1-сур.).



1-сур. Өңдеуге дейінгі металлургиялық кремнийдің фотосуреті

Мұндағы *a* — зерттеулер кезінде қолданылған металлургиялық кремнийдің фотосуреті; *б* — керекті фракцияға дейін механикалық жолмен бөлшектенген металлургиялық кремнийдің фотосуреті.



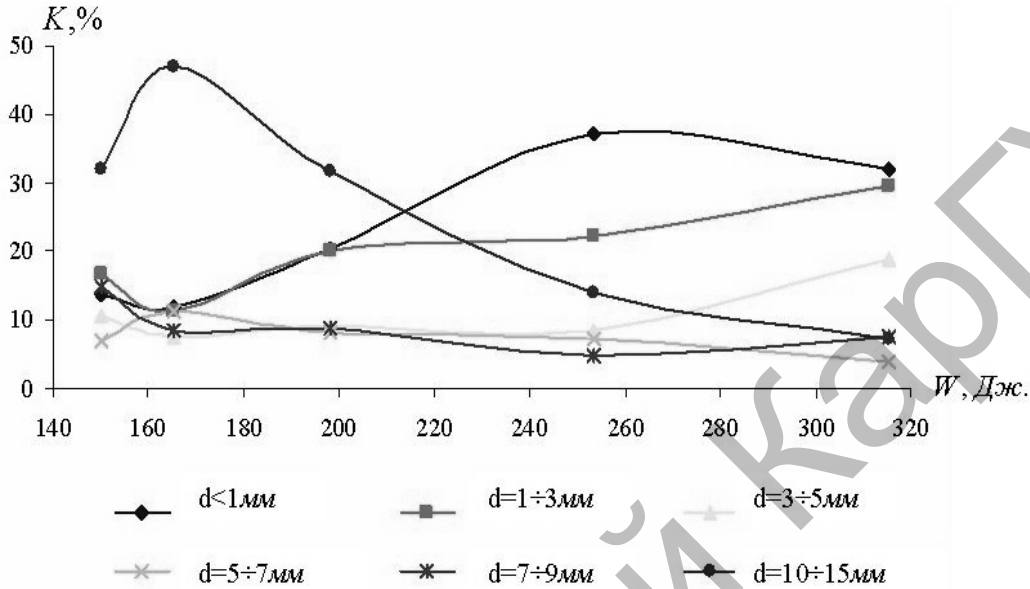
2-сур. Металлургиялық кремнийдің бөлшектену дәрежесінің разряд энергиясына тәуелділігі

Зерттеулер разряд энергиясының, конденсатор батареяларының сыйымдылығының, разряд аралығының ара қашықтығының әр түрлі мәндерінде жүргізілді. Коммутирлеуші құрылғыдағы кернеу 20-дан 30 кВ дейін өзгертілді. Разряд энергиясының әр түрлі мәндері кезінде металлургиялық кремнийді өңдеу жұмыстарынан алынған нәтижелер 2-суретте келтірілген.

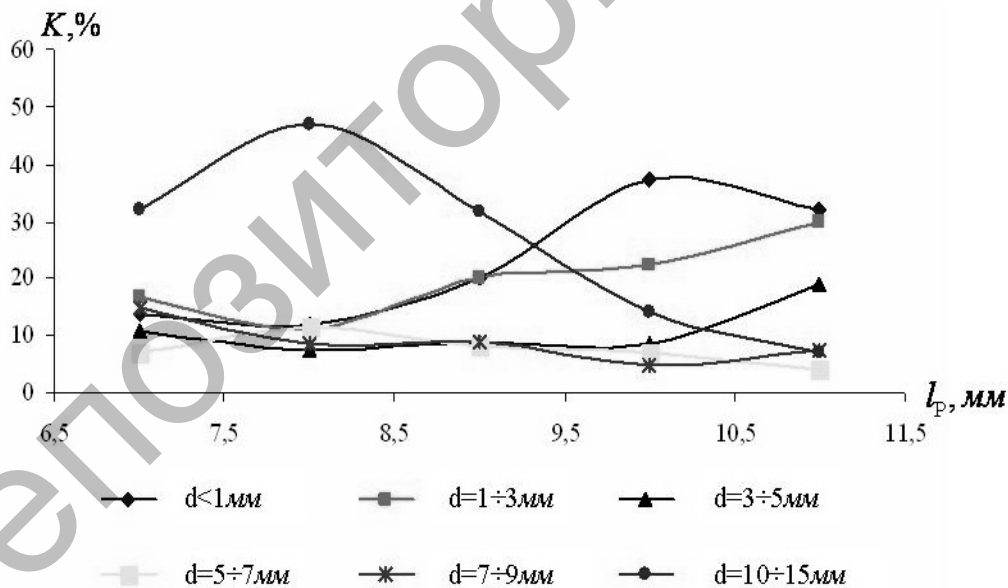
Өңделуге дейінгі металлургиялық кремнийдің диаметрі $d_0 = 20$ мм болды. Суреттегі тәуелділік уақыт аралығы $\tau = 5$ мин разряд аралық қашықтық $l_p = 9$ мм болғанда және конденсатор батареялары-

ның сыйымдылығы $C = 0,25; 0,5; 0,75$ мкФ өзгертілгенде металлургиялық кремнийді бөлшектеу нәтижесінде алынған мәндер арқылы салынды.

Сонымен қатар металлургиялық кремнийді өндеудің уақыт аралығы $\tau = 5$ мин конденсатор батареяларының сыйымдылығы $C = 0,75$ мкФ болғанда $K = f(W)$ және $K = f(l_p)$ тәуелділіктері алынды (3 және 4-сур.).



3-сур. Металлургиялық кремнийдің бөлшектену дәрежесінің разряд энергиясына тәуелділігі



4-сур. Металлургиялық кремнийдің бөлшектену дәрежесінің разрядаралық қашықтығына тәуелділігі

3 және 4 суреттердегі тәуелділік разряд аралық қашықтықты (l_p : 7, 8, 9, 10, 11 мм) өзгерте отырып, диаметрі $d_0 = 20$ мм металлургиялық кремнийді бөлшектеу кезінде алынған нәтижелер бойынша салынды. Разряд аралық қашықтық $l_p = 7$ мм және разряд энергиясы $W = 150$ Дж кезінде диаметрі $d < 1$ мм бөлшектердің ұсақталу дәрежесі 13,8 %; $l_p = 8$ мм, $W = 165,4$ Дж кезінде $K = 11,9$ %; $l_p = 9$ мм, $W = 198$ Дж-да $K = 20,3$ %; $l_p = 10$ мм, $W = 253,5$ Дж-да $K = 37,1$ %; $l_p = 11$ мм, $W = 315$ Дж-да $K = 32$ %-ды құрады.

Металлургиялық кремний ЭГЭ әсерінен әр түрлі энергия мен коммутирлеуші қондырғының аралығында өңделгеннен кейін негізгі құрамы тағы да анықталды. Ол 2-ші кестеде келтірілген.

Металлургиялық кремнийдің өңделгеннен кейінгі құрамы

Si (%)	Al (ppm)	P (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	S (ppm)	Mn (ppm)	Ti (ppm)	B (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	V (ppm)	Ni (ppm)
99,95	46	32	58	405	-4	37	9	122	0	-14	-3	11

Өңдеу жұмыстарын жүргізгеннен кейін, кремнийдің негізгі элементі 99,82 %-дан 99,95 %-ға дейін өссе, ал сәйкес элементтер құрамы Al (ppm) — 89-дан 46 дейін, P (ppm) 207-ден 58 дейін, Fe (ppm) — 1457-ден 405 дейін төмендегенін байқаймыз.

Сонымен ЭГЭ-і металлургиялық кремний элементін ұсақтай отырып, құрамындағы қажетсіз элементтерден құтылудың бірден-бір айырықша жолы екенін атап өтуге болады. Және де құрамындағы элементтердің, оның ішінде Fe (ppm) 1457-ден 405 %-ға дейін азаюы сапалы кремний элементін өңдеудің ең бір келелі жолы болып табылады.

Келтірілген тәуелділіктерден разряд аралық қашықты және коммутирлеуші құрылғыдағы разряд энергиясы арттырған сайын кремнийдің ұсақталуы да арта түсетінін байқауға болады. Ұсынылып отырылған кремнийдің сулы суспензиясындағы электрогидравликалық өңдеу әдісі қажетті өлшемде кремний ұнтағын алуда көп шығынды қажет етпейді, өндіріс шарттарына қолайлы. Сонымен бірге жұмыстың санитарлы-гигиеналық шарттарын жақсартып, қоршаған ортаны ластаудан сақтайды.

Әдебиеттер тізімі

1. Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике. — Киев, 1959. — 204 с.
2. Технология полупроводникового кремния // Под ред. Э.С.Филькевича. — М.: Металлургия, 1992. — 408 с.
3. Катков О.М. Выплавка технического кремния. — Иркутск: Изд-во ИПУ, 1997. — 243 с.
4. Балагуров Л.Л. Пористый кремний: получение, свойства, возможности применения // Материаловедение. — 1998.
5. Немчинова Н.В., Бельский С.С., Красин Б.А. Высокоочищенный металлургический кремний как базовый элемент для солнечной энергетики // Успехи современного естествознания. — М., 2006. — № 4. — С. 56, 57.
6. Красин Б.А., Елисейев И.А., Непомнящих А.А. и др. Получение мультикристаллического кремния для солнечных элементов // Материалы X Национальной конф. по росту кристаллов «НКРК-2002». — М.: ИК РАН, 2002. — С. 93, 94.
7. Требования к сырью для получения кремния высокой чистоты // Матер. совещания «Кремний-2004», г. Иркутск, 5–9 июля 2004. — Иркутск, 2004.
8. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. — Л.: Машиностроение, 1986. — 253 с.
9. Гулый Г.А. Научные основы разрядно-импульсных технологий // АН УССР ПКБ электрогидравлики. — Киев: Наук. думка, 1990. — 280 с.
10. Nusupbekov B.R., Shaimerdenova G.M., Kusainova D.K. Dynamics of destruction and formation of structures in the process of electroimpulse processing of silicium minerals // Eurasian Physical Technical Journal. — 2008. — Vol. 5. — № 1(9). — P. 24–28.
11. Нусупбеков Б.Р. Электрические характеристики электрогидроимпульсной установки для дробления руды // Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана: Материалы междунар. науч.-практ. конф. (6–7 декабря 2007 г.). — Караганда: Изд. КарГТУ, 2007.