

УДК 669.094.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЕМ

¹Сержанов Г.М., ¹Шевко В.М., ²Лавров Б.А., ¹Аманов Д.Д.

¹РГП на ПХВ «Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова»,
Шымкент, e-mail: sunstroke_91@mail.ru;

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург

В статье приводятся результаты термодинамического моделирования восстановления кремния алюминием из системы $3\text{SiO}_2\text{-nAl}$ с использованием программного комплекса HSC-5.1 Chemistry, разработанного финской металлургической компанией «Outokumpu», основанного на принципе минимизации энергии Гиббса. Установлено, что в системе $3\text{SiO}_2\text{-4Al}$ в температурном интервале 500-2500°C основными веществами являются Si, Al_2SiO_5 , SiO_2 , $\text{SiO}_{(g)}$, Al_2O_3 , Al, $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$. Изменение давления от 0,01 МПа до 0,2 МПа в системе $3\text{SiO}_2\text{-4Al}$ не оказывает существенного влияния на поведение кремния и алюминия. В системе $3\text{SiO}_2\text{-nAl}$ увеличение n от 4 до 8 позволяет увеличить температуру полного перехода Si из SiO_2 от 500°C до 1000°C. Определением оптимальных параметров процесса термодинамического моделирования установлено, что высокая степень образования элементного кремния может быть достигнута при 500 – 1000°C и n = 4-8 кат.

Ключевые слова: оксид кремния, алюминий, восстановление, кремний, термодинамическое моделирование, оптимальные параметры процесса

THERMODYNAMIC MODELLING SILICON REDUCTION FROM SILICON OXIDE BY ALUMINIUM

¹Serzhanov G.M., ¹Shevko V.M., ²Lavrov B.A., ¹Amanov D.D.

¹South Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent,
e-mail: sunstroke_91@mail.ru;

²St. Petersburg State Technological Institute (technical university), St.-Petersburg

The given article contains the research results of thermodynamic modelling Si reduction by aluminum from a system $3\text{SiO}_2\text{-nAl}$ with use of a software package HSC-5.1 Chemistry developed by the Finnish metallurgical company «Outokumpu», based on a principle of the Gibbs energy minimization. It was established, that in the system $3\text{SiO}_2\text{-4Al}$ in a temperature interval of 500-2500°C basic substances are Si, Al_2SiO_5 , SiO_2 , $\text{SiO}_{(gas)}$, Al_2O_3 , Al, $\text{Al}_2\text{O}_{(gas)}$. The change of pressure from 0,1 to 2 bar in the system $3\text{SiO}_2\text{-4Al}$ does not influence considerably on the Si and Al behavior. Increase of n from 4 to 8 in the system $3\text{SiO}_2\text{-nAl}$ allows to increase a temperature of the full transition of silicon from SiO_2 from 500°C to 1000°C. At the determination of optimum parameters of the thermodynamic modelling process it was established, that high degree of the elemental silicon formation can be reached at 500-1300°C and n = 4-8 kat.

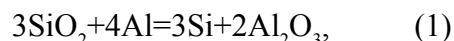
Keywords: silicon oxide, aluminum, reduction, silicon, thermodynamic modelling, optimum parameters

Развитие солнечной энергетики в настоящее время является одной из важнейших задач, стоящих перед человечеством [2]. В связи с этим, в развитых странах мира, активно ведутся разработки экологически чистых преобразователей солнечной энергии в электрическую на основе особо чистого кремния. Мировой рост производства солнечных элементов составляет до 30% ежегодно. Однако развитие в этом направлении сдерживается высокой себестоимостью продукции на базе «солнечного» кремния по сравнению с традиционными источниками энергии [4].

В настоящее время имеется множество методов производства «солнечного» поликристаллического кремния. При всем разнообразии методов промышленное произ-

водство осуществляется по традиционному «Сименс-методу» или методами восстановления трихлорсилана [3]. Из известных нам процессов, предлагаемых в качестве альтернативы «Сименс-методу» [1], экологически чистых и экономичных проектов нет.

Нами предлагается получать кремний экологически чистым и безотходным металлургическим методом, в котором в качестве основных сырьевых материалов используется мелкодисперсный высокочистый диоксид кремния (кварцевое стекло) и алюминиевая пудра. Процесс описывается суммарной экзотермической реакцией:



которая с термодинамической точки зрения возможна уже при температуре 373К (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры на ΔG_T (кДж) и ΔH_T (кДж) реакции (1)

Параметр	Температура, К						
	373	573	773	973	1173	1373	1573
ΔG_T	-589,1	-572,3	-555,2	-534,9	-500,1	-476,7	-447,2
ΔH_T	-619,9	-620,9	-623,0	-671,8	-678,7	-679,0	-678,3

В настоящей статье приводятся результаты термодинамического моделирования восстановления кремния алюминием из SiO_2 в системах $3\text{SiO}_2\text{-nAl}$ ($n=4\text{--}8$).

Цель исследования – термодинамическое моделирование взаимодействия SiO_2 с алюминием в температурном интервале от 500-2500°C и давлении 0,1 МПа.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились при помощи программного комплекса HSC-5.1 Chemistry разработанного Outokumpu Research Oy (Финляндия [6]). Разработчики комплекса основывались на идеологии консорциума SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), которая занимается созданием, поддержкой и распространением высококачественных баз данных, предназначенных для расчета равновесного состава химически реагирующих систем; объединение усилий исследователей разных стран с целью унификации термодинамических данных и методов их получения. В состав SGTE входят специализированные научные центры Германии, Канады, Франции, Швеции, Великобритании и США (www.sgte.org). В нашей работе мы использовали подпрограмму Equilibrium Compositions комплекса HSC-5.1 для расчета равновесия на основе принципа минимума энергии Гиббса исходя из выражения:

$$G(x) = \sum_{a=1}^f \sum_{j=1}^{ia} X_j (C_j + \ln \left(\frac{X_j}{X_a} \right) + \ln \gamma_j) \rightarrow G(x)_{\min}, \quad (2)$$

при ограничениях в виде системы линейных уравнений баланса массы вещества:

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} X_j = b_p \quad (3)$$

и условия нормировки:

$$\sum_{j=1}^{La} X_j = X_a, \quad (4)$$

где f – общее число фаз системы; B_i – общее число независимого компонента i в системе; j_a – масса чисел, показывающих число i -тых независимых компонентов в фазе a системы; n – число независимых компонентов системы; C_j – эмпирическая термодинамическая функция; X_a – общее число молей фазы a в системе; $\frac{X_j}{X_a}$ – мольная доля зависимого j компонента в фазе a ; Y_j – коэффициент активности j компонента. Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функций Лангранжа и метода последовательных приближений Ньютона.

При работе с комплексом HSC – 5.1 первоначальная информация представлялась в виде количественного (кг) распределения веществ в исследуемой системе. Затем определялась равновесная степень элемента (α , %) по продуктам взаимодействия. Для этого расчеты проводили по формуле

$$\alpha_{\text{эл}} = [G_{\text{эл(прод)}} / G_{\text{эл(исх)}}] 100, \quad (5)$$

где $G_{\text{эл(исх)}}$ – масса элемента в исходной системе, кг; $G_{\text{эл(прод)}}$ – масса элемента в образующемся продукте, кг

Результаты исследования и их обсуждение

В системе $3\text{SiO}_2\text{-4Al}$ в температурном интервале 500–2500°C основными веществами являются Si, Al_2SiO_5 , SiO_2 , $\text{SiO}_{(r)}$, Al_2O_3 , Al, $\text{Al}_2\text{O}_{(r)}$ (рис. 1).

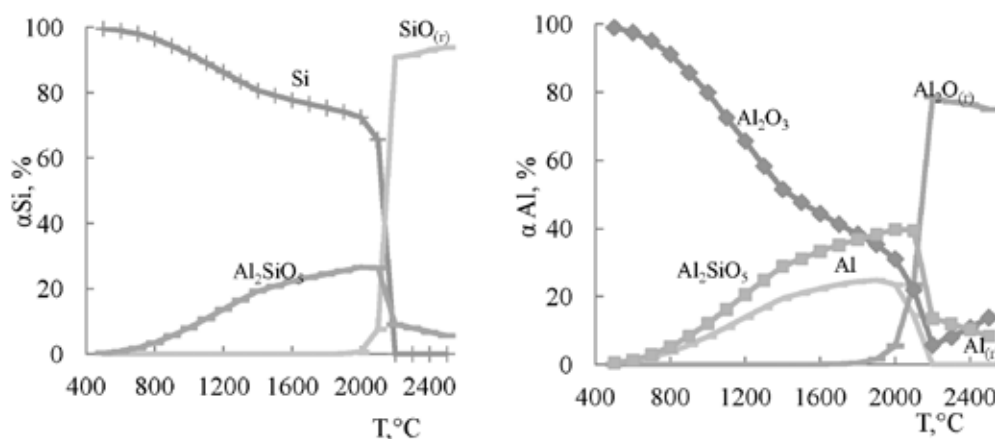


Рис. 1. Влияние температуры на степень распределения кремния и алюминия в системе $3\text{SiO}_2\text{-4Al}$

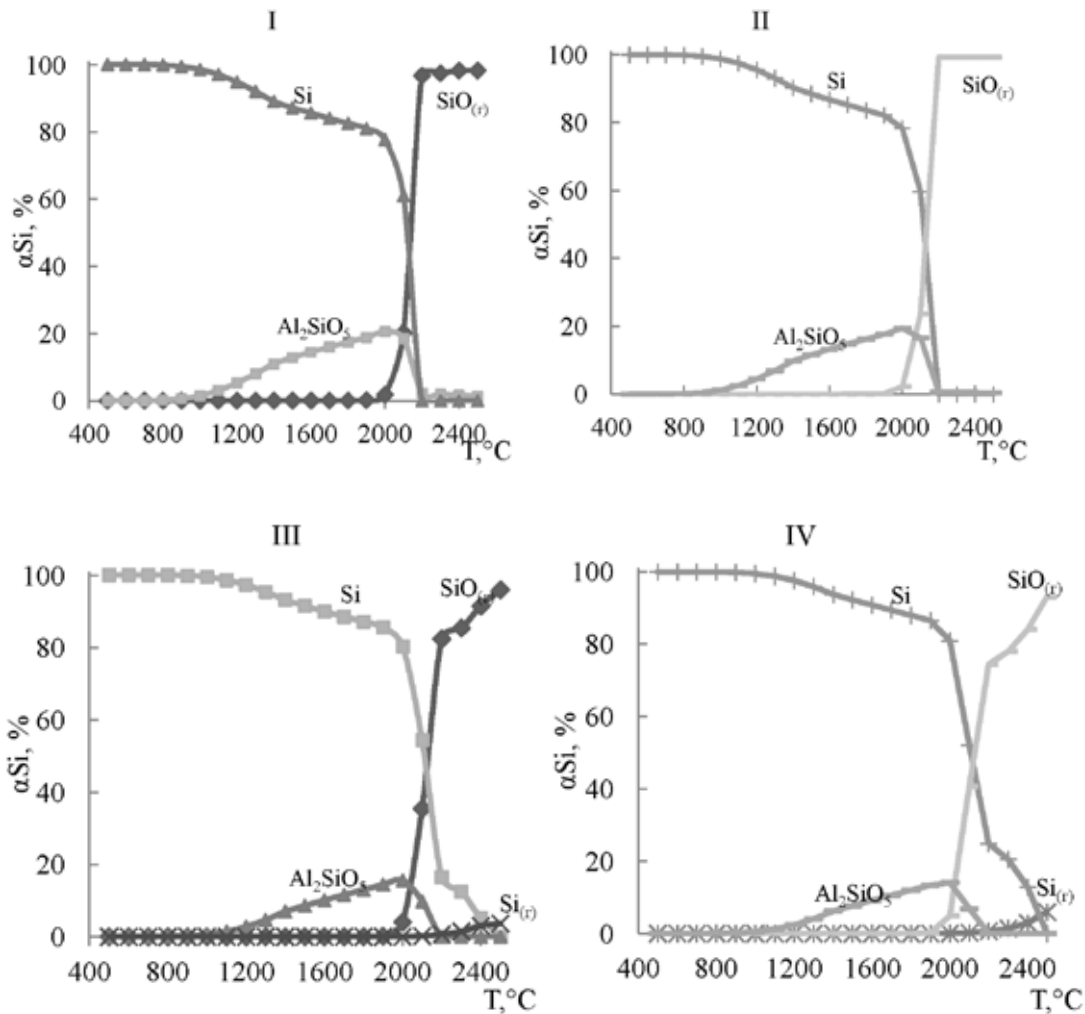
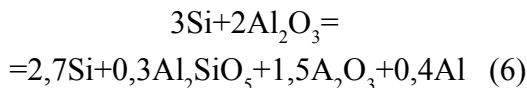


Рис. 2. Влияние температуры и количества Al на степень распределения кремния α_{Si} в системе $3SiO_2-nAl$:

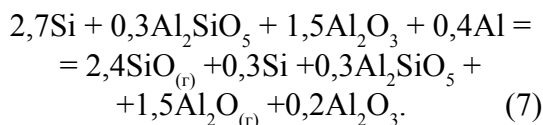
I – $n=4,6$; II – $n=6$; III – $n=7,4$; IV – $n=8$

При $400^\circ C$ с термодинамической точки зрения SiO_2 полностью взаимодействует с алюминием. При увеличении температуры степень восстановления кремния уменьшается и образование Si прекращается при $T \geq 2200^\circ C$. Ввиду образования в степени Al_2SiO_5 взаимодействие (например при $1000^\circ C$) происходит по схеме:



При $2200^\circ C$ кремний в системе исчезает и продуктами взаимодействия являются Al, Al_2O_3 , SiO, Al_2O_3 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3 .

Процесс описывается уравнением:



Из рис. 2 следует, что изменение в системе n от 4 до 8 приводит к увеличению температурной области полного восстановления кремния. Так, при $n=4$ полный переход кремния из SiO_2 в Si наблюдается при $500^\circ C$ (затем степень образования Si уменьшается), а при $n=8$ эта область расширяется до $1000^\circ C$.

На рис. 3 приведена информация о распределении алюминия в системе $3SiO_2-nAl$ из которой следует, что при увеличении в системе алюминия наблюдается накопление его, что является неблагоприятным для последующего разделения кремния от алюминия.

Исследование влияния давления на систему $3SiO_2-4Al$ показало, что увеличение давления в системе $3SiO_2-4Al$ от 0,01 МПа до 0,2 МПа не оказывает существенного влияния на поведение кремния, за исключением лишь того, что при 0,01 МПа элементный кремний существует до $2300^\circ C$, а при 0,2 МПа – до $1900^\circ C$ (рис. 4).

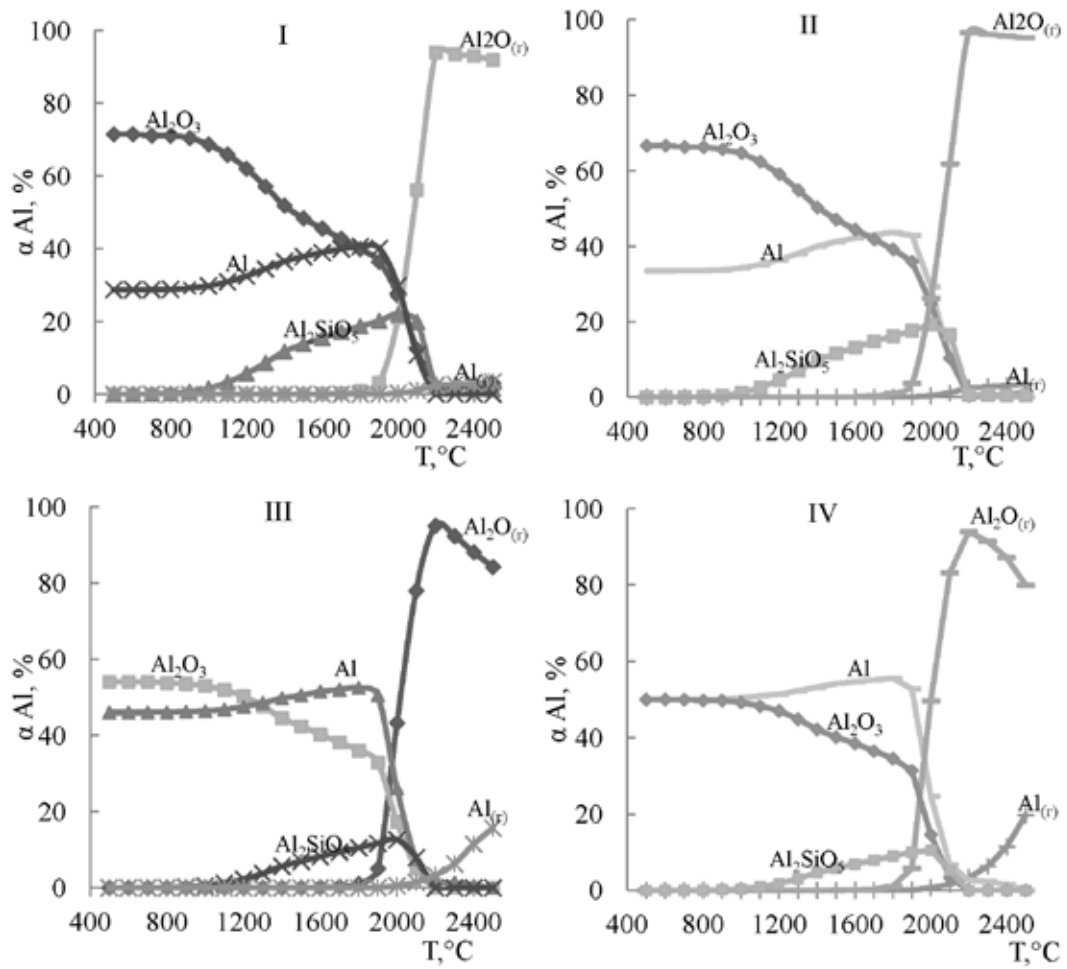


Рис. 3. Влияние температуры и количества алюминия на степень распределения алюминия (α_{Al}) в системе $3SiO_2-nAl$:
 I – $n=4,6$; II – $n=6$; III – $n=7,4$; IV – $n=8$

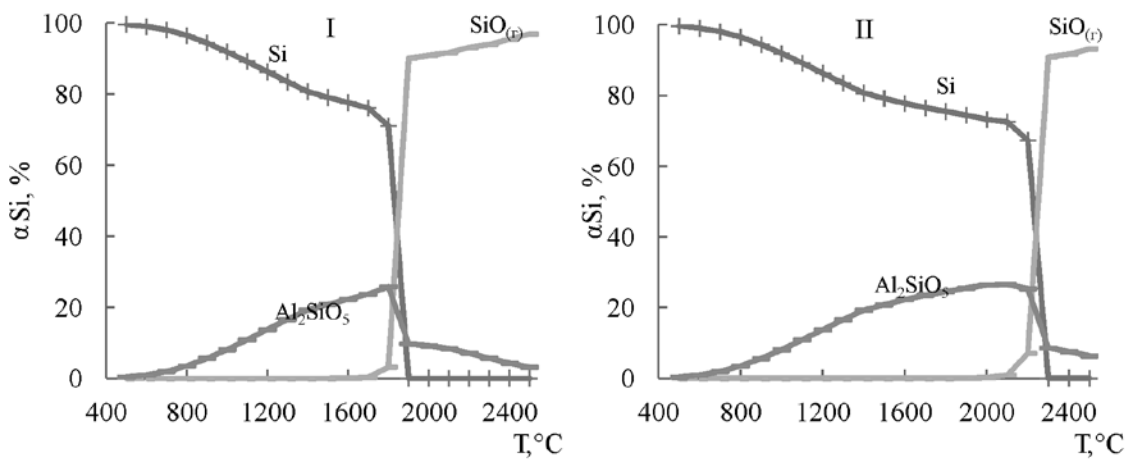


Рис. 4. Влияние температуры и давления на степень распределения кремния в системе $3SiO_2-4Al$:
 I – $p=0,01$ МПа II – $p=0,2$ МПа

Определение оптимальных технологических параметров восстановления кремния в системе $3\text{SiO}_2\text{-nAl}$ определялось посредством рототабельного планирования исследований второго порядка, с получением адекватного уравнения регрессии и графической оптимизацией процесса посредством горизонтальных разрезов поверхности отклика – α_{Si} [5]. Независимыми переменными являлись температура (кодированный – X_1 , натуральный – T , °C), количество алюминия (кодированный вид – X_2 , натуральный – n , кат).

В табл. 2 приведена матрица планирования исследований по определению влияния температуры и количества алюминия на α_{Si} .

На основании данных табл. 2 получены следующее адекватное уравнение регрессии в натуральном виде:

$$\alpha_{\text{Si}} = 107,549 - 0,02184 \cdot T + 0,00307 \cdot n + 0,0039 \cdot T \cdot n - 0,00000551 \cdot T^2 - 0,1882 \cdot n^2 \quad (8)$$

Используя уравнения регрессии (8) по программе Mathcad построена поверхность отклика и ее горизонтальные сечения (рис. 5). Из рис. 5 следует, что высокая степень образования кремния ($\geq 97\%$) может быть достигнута в области ABCDEF, т.е. при $500 - 1000^\circ\text{C}$ и $n = 4-8$ кат).

Цифры на линиях – степень образования кремния, %.

Таблица 2

Матрица планирования исследований по взаимодействию SiO_2 и алюминия

№ п/п	Факторы				Эксп. (α_{Si} , %)	Расч. (α_{Si} , %)
	Кодированный вид		Натуральный вид			
	X_1	X_2	T	n		
1	2	3	4	5	6	7
1	-	-	616,3	1	99,5	99,06
2	+	-	1183,7	4,6	91,5	91,21
3	-	+	616,3	7,4	99,3	99,46
4	+	+	1183,7	7,4	97,5	97,81
5	+1,41	0	1300	6	93,5	93,45
6	-1,41	0	500	6	100	100,16
7	0	+1,41	900	8	99,8	99,43
8	0	-1,41	900	4	94	94,48
9	0	0	900	6	97,8	97,7
10	0	0	900	6	97,6	97,7
11	0	0	900	6	98	97,7
12	0	0	900	6	97,4	97,7
13	0	0	900	6	97,7	97,7

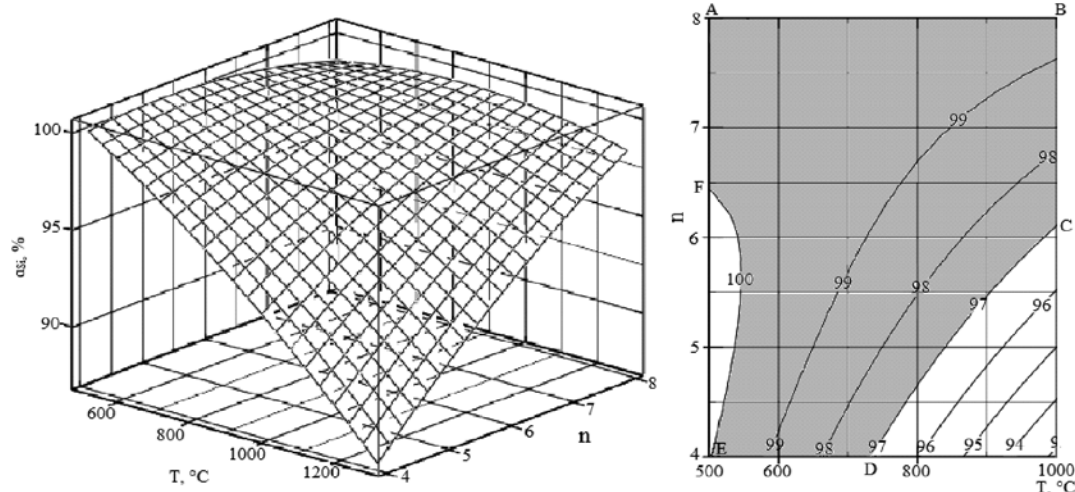


Рис. 5. Влияние количества алюминия и температуры на форму поверхности отклика (степени образования элементного кремния) и её горизонтальные сечения

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что:

– В системе $3\text{SiO}_2\text{-}4\text{Al}$ при 400°C SiO_2 полностью взаимодействует с алюминием образуя кремний и Al_2O_3 ; при увеличении температуры в системе образуются Al_2SiO_5 , SiO_2 , $\text{SiO}_2^{(r)}$, Al , $\text{Al}_2\text{O}_3^{(r)}$.

– В системе $3\text{SiO}_2\text{-}n\text{Al}$ увеличение n от 4 до 8 позволяет увеличить температуру полного перехода Si из SiO_2 от 500°C до 1000°C .

– Изменение давления в системе $3\text{SiO}_2\text{-}4\text{Al}$ не оказывает существенного влияния на поведение кремния и алюминия.

– Найдено, что степень образования кремния на уровне 97–100% может

быть достигнута в температурной области $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ и количестве алюминия 4–8 кат.

Список литературы

1. Аньшаков А.С., Урбах Э.К. Чистый солнечный кремний // Наука из первых рук. – 2010. Т 33 – № 3. – С. 40-41.
2. Грибов Б.Н., Зиновьев К.В. Получение высококчистого кремния для солнечных элементов // Неорганические материалы. – 2003.
3. Немчинова К.В., Вельский С.С., Красин Б.А. Высококачественный металлургический кремний как базовый элемент для солнечной энергетики // Успехи современного естествознания. – 2006.
4. Немчинова Н.В., Клец В.Э., Непомнящих А.И. Кремний в XXI веке // Фундаментальные исследования. – 2006.
5. Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов, инженеров и конструкторов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2007.
6. Roine A.. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY. 2002.