



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 4730  
(51) C04B 5/06 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2019/0742.2

(22) 21.08.2019

(45) 14.08.2020, бюл. №32

(72) Ожикенов Касымбек Адильбекович; Туякбаев Алтай Альшерович; Ожикен Асылбек Касымбекұлы; Тулешов Еркебулан Амандыкович; Кушегенова Жазира Калибековна; Кагазбекова Ляззат Санабековна; Алимбаев Чингиз Абдраимович; Туякбаев Даулет Альтаевич

(73) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева"

(56) KZ14799, 15.09.2004

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ИЗ ФОСФОРНОГО ШЛАКА**

(57) Полезная модель относится к области химической технологии и промышленной экологии, а именно, к способам получения поликристаллического кремния и способам переработки шлаков.

Способ включает предварительное добавление в фосфорный шлак карбоната магния в количестве 25 - 45% от количества, вводимого в расплавленный фосфорный шлак, алюминия, удаление образующегося, при алюмотермическом восстановлении, сплава кремния с алюминием и магнием, его охлаждение, измельчение, введение в вакуумную установку, в которой обрабатывают водным раствором соляной кислоты, направление выделяющегося при этом силана в

ректификационные колонны для его очистки, термическое разложение и осаждение на подогреваемые кремниевые стержни или на подготовленные для дальнейшей сборки солнечных элементов пластины, улавливание или сжигание выделяющегося водорода, периодическую разгерметизацию вакуумной установки, удаление богатого ценным магнием осадка и направление его в начало технологического процесса, использование остающегося в расплаве материала, рассыпающегося после охлаждения, в качестве высокоглиноземистого цемента и собирание в баллоны, выделяющегося при этом фосфина.

Новым является то, что в расплавленный шлак вводят алюминий в соотношении 1 : 3, а всплывающий поверх расплава кремний удаляют, охлаждают, измельчают, вводят в вакуумную установку, через которую пропускают сухой хлористый водород, а выделяющиеся при этом трихлорсилан и тетрахлорид кремния направляют в, находящиеся в одной вакуумной системе, ректификационные колонны для очистки, после чего очищенные трихлорсилан и тетрахлорид кремния поступают в, находящиеся под вакуумом, реактора, куда подают водород для водородного восстановления и одновременного осаждения поликристаллического кремния на подогреваемых кремниевых стержнях, выделяющийся при этом хлористый водород улавливают и направляют в вакуумную установку.

(19) KZ (13) U (11) 4730

Полезная модель относится к области химической технологии и промышленной экологии, а именно, к способам получения поликристаллического кремния и способам переработки шлаков.

Известен способ переработки фосфорного шлака [Предварительный патент №14799, бюл. №9 от 15.09.2004 г. МПК С04В 5/06, приоритет от 14.02.2003]. В данном способе результатом переработки фосфорного шлака является поликристаллический кремний. Это способ, включающий предварительное добавление в фосфорный шлак карбоната магния в количестве 25 - 45% от количества, вводимого в расплавленный фосфорный шлак, алюминия, удаление образующегося, при алюмотермическом восстановлении, сплава кремния с алюминием и магнием, его охлаждение, измельчение, введение в вакуумную установку, в которой обрабатывают водным раствором соляной кислоты, направление выделяющегося при этом силана в ректификационные колонны для его очистки, термическое разложение и осаждение на подогреваемые кремниевые стержни или на, подготовленные для дальнейшей сборки солнечных элементов, пластины, улавливание или сжигание выделяющегося водорода, периодическое разгерметизирование вакуумной установки, удаление богатым магнием осадка и направление его в начало технологического процесса, т.е. в расплавленный шлак, использование остающегося в расплаве материала, рассыпающегося после охлаждения, в качестве высокоглиноземистого цемента и собирание в баллоны, выделяющегося при этом фосфина.

Основным недостатком данного способа является сравнительно низкая технологичность из-за повышения пожароопасности за счет частой разгерметизации вакуумной установки, так как силан, при соприкосновении с кислородом, самовозгорается.

Предлагаемым изобретением решается задача получения поликристаллического кремния при сниженной пожароопасности, повышении технологичности процесса и при достижении безотходности производства.

Технический результат состоит в снижении пожароопасности, повышении технологичности получения поликристаллического кремния из шлаков фосфорного производства, что приводит к повышению экологической безопасности.

Это достигается тем, что в способе, включающем предварительное добавление в фосфорный шлак карбоната магния в количестве 25 - 45% от количества, вводимого в расплавленный фосфорный шлак, алюминия, удаление образующегося, при алюмотермическом восстановлении, сплава кремния с алюминием и магнием, его охлаждение, измельчение, введение в вакуумную установку, в которой обрабатывают водным раствором соляной кислоты, направление выделяющегося при этом силана в ректификационные колонны для его очистки, термическое разложение и осаждение на подогреваемые кремниевые стержни или на

подготовленные для дальнейшей сборки солнечных элементов пластины, улавливание или сжигание выделяющегося водорода, периодическую разгерметизацию вакуумной установки, удаление богатым магнием осадка и направление его в начало технологического процесса, использование остающегося в расплаве материала, рассыпающегося после охлаждения, в качестве высокоглиноземистого цемента и собирание в баллоны, выделяющегося при этом фосфина, согласно предлагаемому изобретению, в расплавленный шлак вводят алюминий в соотношении 1 : 3, а всплывающий поверх расплава кремний удаляют, охлаждают, измельчают, вводят в вакуумную установку, через которую пропускают сухой хлористый водород, а выделяющиеся при этом трихлорсилан и тетрахлорид кремния направляют в, находящиеся в одной вакуумной системе, ректификационные колонны для очистки, после чего очищенные трихлорсилан и тетрахлорид кремния поступают в, находящиеся под вакуумом, реактора, куда подают водород для водородного восстановления и одновременного осаждения поликристаллического кремния на подогреваемые кремниевые стержни, выделяющийся при этом хлористый водород улавливают и направляют в вакуумную установку.

Сущность изобретения заключается в том, что в отличие от прототипа в расплавленный шлак не добавляется карбонат магния, а вводят алюминий в соотношении 1 к 3. Поэтому вместо сплава кремния с алюминием и магнием (аналога силицида магния) получается в достаточной мере чистый технический кремний, при воздействии на порошок которого сухим хлористым водородом выделяются трихлорсилан и тетрахлорид кремния, из которых, после их очистки, получается кремний полупроводниковой чистоты. Дело в том, что в вакуумной установке при воздействии сухого хлористого водорода происходит 100% - ная выработка порошка кремния и поэтому отпадает необходимость частой разгерметизации, из-за чего повышается технологичность процесса, т.е. значительно снижается пожароопасность. Оставшийся в расплаве вторичный шлак представляет собой высокоглиноземистый цемент. Положительным моментом можно считать то, что этот вторичный шлак при охлаждении сам рассыпается и для его использования достаточно пропустить его через сито. Недостатком получаемого высокоглиноземистого цемента является то, что в его составе имеется, примерно, 2% фосфида алюминия, наличие которого при соприкосновении с водой приводит к выделению фосфина, являющегося вредным для здоровья человека газом, но в достаточной степени дорогим, если его использовать при производстве полупроводниковых приборов или интегральных схем для осуществления легирования их определенных областей фосфором. Поэтому получаемый вторичный шлак целесообразно использовать в строительстве дорог, мостов, взлетнопосадочных полос при аэропортах, т.е. там,

где фосфин будет выветриваться, но в то же время высокоглиноземистость цемента будет обеспечивать высокую твердость получаемых сооружений. Данный цемент можно использовать при производстве кирпичей или шлакоблоков. Однако при этом желательнее собирать выделяющийся фосфин в баллоны, так как последний представляет собой ценный газ, обычно используемый в производстве солнечных элементов, полупроводниковых приборов или интегральных схем для легирования отдельных областей этих изделий.

Исследования были проведены в лабораторных условиях. При этом на индукционной печи расплавляли фосфорный шлак, после чего бросали в расплав алюминий в указанных пропорциях. После окончания алюмотермического процесса, всплывающий поверх расплава кремний сливали в изложницы. Остающаяся в тигле, часть шлака при охлаждении рассыпается в порошок, и он представляет собой высокоглиноземистый цемент, который можно использовать в строительстве дорог, мостов, взлетно-посадочных полос при аэропортах, а также при производстве кирпичей или шлакоблоков, но при этом, при взаимодействии с водой выделяющийся фосфин, можно собирать и продавать, так как этот газ в принципе очень дорогой. Сплав же вылитый в изложницы, представляет собой кремний с чистотой, примерно, 98%. Этот кремний измельчали на шаровых мельницах, после чего подавали в вакуумную установку, через которую при температуре 300°C пропускали сухой хлористый водород, а выделяющийся при этом трихлорсилан и тетрагидрид кремния, пропуская через ректификационные колонны, очищали, а затем направляли в вакуумную установку для водородного восстановления и одновременного осаждения на нагреваемых кремниевых стержнях.

Приведем экономические расчеты. Примерно на 3 тонны фосфорного шлака мы должны затратить 1 тонну алюминия. При этом мы получаем 1 тонну технического кремния. Нужно отметить, что 1 тонна алюминия, в настоящее время, стоит, примерно, 5000 долларов США. В предлагаемой заявке из 1 тонны, получаемого технического кремния, можно получить при минимальной раскладке 900 кг поликристаллического кремния, который имеет минимальную цену на мировом рынке 100 долларов за 1 кг, т.е. это 90000 долларов США. Здесь следует обратить внимание на то, что потребуется какое-то количество хлористого водорода, будут затраты на электроэнергию, так как постоянно придется откачивать воздух из системы, а также будут затраты на приобретение инертного газа, которым будет продуваться система. На обработку 1 тонны кремния пусть потребуется 1 тонна хлористого водорода стоимостью, примерно, 1000 долларов США. Электроэнергии может потребоваться, примерно, 10000 кВт на сумму, примерно, 500 долларов. Пусть потребуется инертный газ аргон на 1000 долларов США. Итого, расходов 7500 долларов. Следует отметить, что на каждые три

тонны фосфорного шлака вводится, примерно, 1 тонна алюминия. Получается 1 тонна технического кремния для производства поликристаллического кремния, а остающиеся в качестве вторичного шлака 3 тонны представляют собой высокоглиноземистый цемент. Однако, отличительной особенностью этого цемента является то, что при взаимодействии с водой из него будет выделяться фосфин. Поэтому такой цемент целесообразно использовать при строительстве дорог, мостов или взлетно-посадочных полос при аэропортах, т.е. при строительстве таких сооружений, из которых фосфин будет выветриваться и при этом будет наноситься минимальный вред здоровью человека. В современных условиях стоимость такого цемента может быть, примерно, 50 долларов за 1 тонну. Тогда 3 тонны высокоглиноземистого цемента будут стоить 150 долларов. Можно организовать также производство шлакоблоков. При этом из 3 тонн вторичного шлака и 9 тонн первичного фосфорного шлака можно получить, примерно, 950 шлакоблоков на общую сумму, примерно, 300 долларов. Из 3 тонн высокоглиноземистого цемента, учитывая, что в составе вторичного шлака кроме  $Al_2O_3$  и  $CaO$  имеется 2% фосфида алюминия  $AlP$ , выделяется, примерно, 25 куб. метров газа фосфина, стоимость которого можно определить в пределах 200 долларов. Итого, доход от реализации поликристаллического кремния, при самой низкой цене, может составить, примерно, 70000 долларов, от реализации фосфина - 200 долларов, шлакоблоков - 300 долларов. В результате чистый доход может составить сумму 63000 долларов. Конечно будут затраты на заработную плату работникам, может быть шлак необходимо будет покупать. Однако из этих предварительных расчетов видно, что экономическая эффективность получается высокой.

Следует отметить, что положительной особенностью предлагаемой технологии является то, что получаемый из фосфорного шлака технический кремний в вакуумной установке вырабатывается 100%, и поэтому, в отличие от прототипа, отпадает необходимость в частой разгерметизации вакуумной установки и поэтому снижается пожароопасность. Следует отметить, что в вакуумной установке протекает реакция с выделением тепла и поэтому больших затрат на электроэнергию может не быть. Кроме этого производство получается безотходным.

### **ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ**

Способ получения поликристаллического кремния из фосфорного шлака, включающий предварительное добавление в фосфорный шлак карбоната магния в количестве 25 - 45% от количества, вводимого в расплавленный фосфорный шлак, алюминия, удаление образующегося, при алюмотермическом восстановлении, сплава кремния с алюминием и магнием, его охлаждение, измельчение, введение в вакуумную установку, в

которой обрабатывают водным раствором соляной кислоты, направление выделяющегося при этом силана в ректификационные колонны для его очистки, термическое разложение и осаждение на подогреваемые кремниевые стержни или на подготовленные для дальнейшей сборки солнечных элементов пластины, улавливание или сжигание выделяющегося водорода, периодическую разгерметизацию вакуумной установки, удаление богатого ценным магнем осадка и направление его в начало технологического процесса, использование остающегося в расплаве материала, рассыпающегося после охлаждения, в качестве высокоглиноземистого цемента и собирание в баллоны, выделяющегося при этом фосфина, **отличающийся** тем, что в расплавленный шлак вводят алюминий в соотношении 1 : 3, а

всплывающий поверх расплава кремний удаляют, охлаждают, измельчают, вводят в вакуумную установку, через которую пропускают сухой хлористый водород, а выделяющиеся при этом трихлорсилан и тетрахлорид кремния направляют в, находящиеся в одной вакуумной системе, ректификационные колонны для очистки, после чего очищенные трихлорсилан и тетрахлорид кремния поступают в, находящиеся под вакуумом реактора, куда подают водород для водородного восстановления и одновременного осаждения поликристаллического кремния на подогреваемых кремниевых стержнях, выделяющийся при этом хлористый водород улавливают и направляют в вакуумную установку.