

в производстве структурированных пищевых изделий: крахмалом, красителями, сахаром и лимонной кислотой, и условия получения студней с регулируемыми упруго-прочностными характеристиками.

Результаты научных исследований кафедры активно внедряются в учебный процесс. Только в текущем году преподавателями кафедры издано 15 учебных и учебно-методических пособий, в том числе 3 учебника (Аналитикалық химия // Минажева Г.С., Бадавамова Г.Л.; Коллоидтық химия // Мұсабеков Қ.Б., Әбдиев Қ.Ж.; Физикалық және коллоидтық химия // Қоқанбаев Ә.Қ.), имеющих гриф Министерства образования и науки РК.

#### **АНАЛИТИКАЛЫҚ, КОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯ ЖӘНЕ СИРЕК ЭЛЕМЕНТТЕР ТЕХНОЛОГИЯСЫ КАФЕДРАСЫНЫҢ НЕГІЗГІ ҒЫЛЫМИ БАҒЫТТАРЫ**

Д.Х.Қамысбаев, С.М.Тәжібаева

Мақалада әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасының жүргізетін ғылыми зерртеулеріне шолу жасалған. Ғылыми бағыттар кафедраның даму тарихымен және кафедраның қалыптасуының әр кезеңдерінде оны басқарған ғалымдардың тұлғасымен тығыз байланыста қарастырылған. Ғылыми зерттеулер жасалатын негізгі мемлекеттік бағдарламалар мен гранттар көрсетілген. Кафедраның соңғы жылғы жетістіктері айқындалған.

#### **THE MAIN SCIENTIFIC DIRECTIONS OF ANALYTICAL, COLLOID CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES OF RARE ELEMENTS CHAIR**

D.H.Kamysbayev, S. M.Tazhibayeva

The paper represents a review of the researches carried out at the chair of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements of al-Farabi Kazakh national university. The scientific directions are considered in tight connection with history of the chair and scientists who headed the chair at different stages of its formation and development. The main state scientific programs and grants within which researches carried out are shown. The achievements of the chair in recent years are described.

УДК 620.91

#### **МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ ФОТОЭНЕРГЕТИКИ**

Б. Н.Мукашев<sup>1</sup>, А. А. Бетекбаев<sup>2</sup>

Физико-технический институт МОН РК<sup>1</sup>, АО «НАК Казатомпром»<sup>2</sup>, г.Алматы

*В М. К.Наурызбаеве удачно сочетаются талант организатора и учёного, который позволил ему создать современный центр по анализу материалов и выполнить исследования в различных областях химии и её приложений. В настоящее время принят к реализации проект KazPV по организации в республике промышленности по производству кремниевой солнечной фотоэнергетики, важной отрасли возобновляемой энергетики, и центр является одним из соисполнителей проекта. Разработанные М. К. Наурызбаевым с сотрудниками методы анализа уже используются в производственных процессах технологии получения и очистки металлургического кремния для фотоэнергетики.*

#### **Введение**

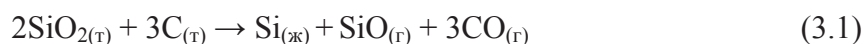
Полупроводниковая фотоэнергетика (ПФЭ) является одной из наиболее быстро развивающихся отраслей энергетики [1-3]. Ежегодное увеличение её установленных мощностей до 2007г в среднем составляло почти 50% [3,4]. В 2008, 2009 гг предприятиями ПФЭ было выпущено продукции, соответствующей мощности 5.49 и 7.9 Гватт (Гига-10<sup>9</sup>), а в 2010 г и 2012 г общая установленная мощность ПФЭ должна достигнуть 12 и 23,72 Гватт [5-7]. Базовыми элементами (ПФЭ) являются фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), преобразующие солнечную энергию в электрическую. В настоящее время более 80 % ФЭП

изготавливаются на основе пластин поликристаллического, монокристаллического и плёнок аморфного кремния, и около 20 % составляют ФЭП на полупроводниковых соединениях. Так, установленная мощность ПФЭ на основе кремниевых пластин в 2012г составит 15, 56 Гватт [6], а по оценкам [8] 16,607 Гватт (см. ниже) или 66 - 70% от общей мощности. Различие связано с использованием разных данных расхода кремния на Ватт генерируемой мощности. Стоимость электроэнергии, производимой ПФЭ, остаётся относительно высокой, однако спрос опережает предложение и сдерживающими факторами её широкомасштабного использования является дефицит «солнечного» кремния, т.е. основного материала ФЭП, который вследствие более низких требований по содержанию примесей, значительно дешевле «электронного» кремния, используемого в электронной промышленности. Поэтому в последнее время уделяется большое внимание совершенствованию существующих и разработке новых методов получения и очистки кремния, который по степени распространенности в земной коре занимает второе место после кислорода, составляя 25% по весу, что особенно важно при планировании использования больших объёмов ПФЭ. Основным материалом для кремниевых технологий ПФЭ является поликристаллический кремний, планируемые объёмы мирового производства которого различными технологиями должны составить в 2010 г - 99558 тонн, а в 2011г, 2012 - 116878 и 125307 тонн [7], соответственно. При использовании технологии расхода кремния на единицу генерируемой электроэнергии 10 г/ватт эти объёмы соответствуют установленной мощности 9.9558, 11.6878 и 12.5307 Гватт, а при 7.8, 7.6 и 7.5 г/ватт [7] должны составить 12.764 Гватт, 15.379 Гватт и 16.607 Гватт по вышеуказанным годам. Промышленно – освоенная технология производства ФЭП расходует 10 г кремния на ватт [9] с кпд 15-16%, а технологии 6-8 г/ватт с кпд 20-22,4% пока освоены в ограниченном промышленном варианте [10]. Существующие методы получения кремния для фотовольтаики рассмотрены в [1,3], а в данном обзоре проведён анализ перспективных металлургических технологий, которые должны соответствовать планируемым объёмам роста ПФЭ[11-14].

### *Получение металлургического кремния*

Во всех методах получения «солнечного» кремния на первом этапе получают металлургический кремний (МК), промышленное производство которого осуществляется путем восстановления кварца и кварцитов углеродом и достаточно хорошо отлажено [14]. Этот процесс проводится в дуговой электрической печи с графитовыми электродами, которую загружают смесью, состоящей из чистых сортов кварцевого песка и восстановителя - углерода в виде древесного угля и кокса. К химическому составу исходного сырья для получения металлургического кремния предъявляются высокие требования. Печь для производства МК в промышленных процессах Elkem и других крупных производителей МК схематически показана на рисунке 1 [4].

Размеры печи составляют от 3.5м до 10м в диаметре в зависимости от производительности и потребляемой мощности 1-2 МВатт до 40 Мватт и выше. В соответствии с распределением температуры объём печи разделяется на нижнюю, горячую зону с температурой 1900 – 2100С и верхнюю зону, температура в которой ~ 1900С. Жидкий кремний образуется в нижней зоне, а основная реакция (3.1)



для реальных условий протекания процесса будет представлена в виде



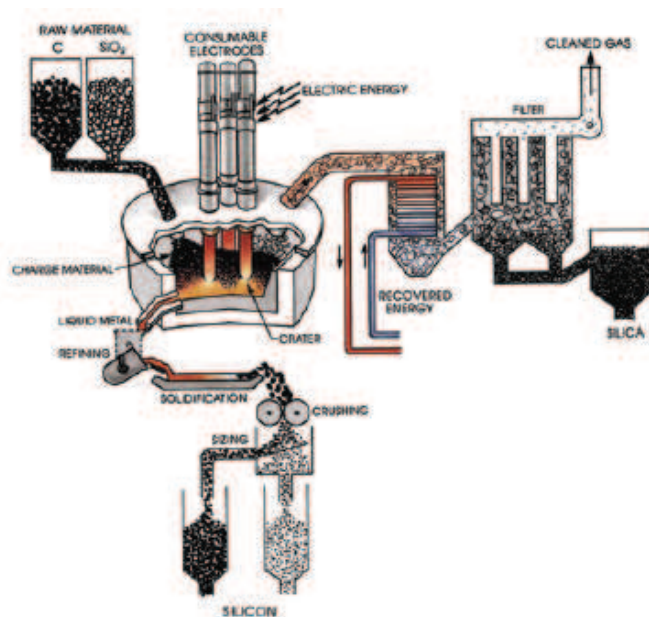


Рисунок 1

Поступившие в верхнюю зону из нижней зоны  $\text{SiO}_{(г)}$  и  $\text{CO}_{(г)}$  взаимодействуют с углеродом и, следовательно,  $\text{SiC}_{(т)}$  совместно с  $\text{Si}_{(ж)}$  создают в матрице  $\text{SiO}_{2(т,ж)}$  благоприятные условия для осуществления реакции (3.4), увеличивая тем самым эффективность процесса образования кремния



Получаемый таким образом металлургический кремний содержит 98-99 % Si, 1-2 % Fe, Al, B, P, Ca, Cu, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zr и др.

Кварц или кварцит, используемый для плавки металлургического кремния, поступают в виде кусков размером 20—80 мм, которые должны обладать определенной механической прочностью. Механическая прочность зависит от содержания примесей в сырье, которое должно иметь определенный гранулометрический состав и содержать минимальное количество примесей. В нем должно содержаться не менее 98 % кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) и не более 0,4 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,25 % CaO. Это означает, что кварцевые месторождения должны соответствовать этим требованиям. Углеродистые материалы, применяемые в качестве восстановителя при выплавке кремния, должны обладать высокой реакционной способностью, достаточной механической прочностью, высоким электросопротивлением и содержать минимальное количество примесей. Опыт промышленного производства кристаллического кремния показывает, что этими качествами обладают древесный уголь, нефтяной кокс, некоторые сорта малозольного каменного угля и древесная щепа. Как правило, используется оптимальный состав, удовлетворяющий требованиям используемой технологии.

Канадская компания Bécancour Silicon Inc., расположенная в Квебеке и производящая около 48000 тонн МК в год, для получения 1т МК на современной карботермической печи производительностью 1.2 т МК в час использует 2.5 т кварца, 1.1т кокса и 1.5 т древесной стружки, а также 10-11 МВатт/час электроэнергии [5]. В производстве МК на отечественном предприятии Казисиликон используется печь производства КНР. Данные по расходу исходных материалов (сырья) и электроэнергии в производстве МК на Казисиликон приведены в таблице 1, которые представлены руководством Казисиликон [6] со следующим замечанием: «фактические коэффициенты по расходу электроэнергии и сырья превышают проектные на 20-30%. Основными причинами перерасходов являются нестабильная работа предприятия, длительные простои печи, недостаточное количество квалифицированных

кадров по производству металлургического кремния» и, в целом, эти данные, за исключением электроэнергии, с учётом вышеприведённого замечания практически соответствуют канадским показателям производства МК Bécancour Silicon Inc. [5].

Таблица 1.- Расход сырья (т), электроэнергии(квт) для производства 1 т кремния на печи мощностью 9,6 МВт [6]

№	Наименование сырья	Расход сырья и электроэнергии	
		I MG-Si 99.3 – 99.6 %	II MG-Si 99.6 – 99.9 %
1	Кварц	2,7 т	2,7 т
2	Древесный уголь	0,4 т	1,35 т
3	Нефтекокс	0,3 т	0,3 т
4	Длиннопламенный уголь	0,7 т	-
5	Древесная щепа	0,7 т	-
6	Электроды	0,113 т	0,113 т
7	Электроэнергия	12 500 кВт	12 500 кВт

I – вариант технологии для выпуска металлургического кремния качества 99,3% - 99,6%

II – вариант технологии для выпуска металлургического кремния повышенного качества 99,6% - 99,9%

В зависимости от технологии процесса, содержание примесей в коммерческом металлургическом кремнии может находиться в пределах, указанных в таблице 2 [14]. Материалы с нижним значением примесей после сегрегационной очистки могут быть использованы как исходные для получения «солнечного» кремния.

Предприятием Казсилкон налажено производство металлургического кремния по двум вариантам технологий, представленных в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристики коммерческого металлургического кремния

Элемент	O	Fe	Al	Ca	C	Mg	Ti	Mn	V	B	P
Нижний предел (1) (ppm)	100	300	300	20	50	5	100	10	1	5	5
Высший предел (2) (ppm)	5000	25000	5000	2000	1500	200	1000	300	300	70	100
Элемент	Cu	Cr	Ni	Zr	Mo						
(1) (ppm)	5	5	10	5	1						
(2) (ppm)	100	150	100	300	10						

Усреднённое качество выпускаемого материала по варианту 11, т.е. при работе печи по технологии, ориентированной на повышенное качество кремния (использование только древесного угля, нефтекокса), приведено в таблице 3.

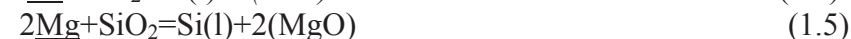
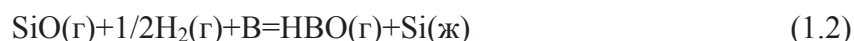
Металлургический кремний, выпускаемый Казсилкон (МК - Казсилкон), как по концентрации металлических примесей соответствует данным коммерческого кремния (КК), так и по содержанию бора 17 ppm и фосфора 8 ppm [12-14, см. также таблицу 2].

Таблица 3. - Состав МК, выпускаемый Казсилекон (до и после рафинирования) [6]

	МК до рафинирования	МК после рафинирования	Среднесуточный выпуск
Si	99,3÷99,6%	99,6÷99,9%	10тонн

### *Методы очистки металлургического кремния МК*

Для использования в фотовольтаике концентрация примесей в высокочистом МК должна удовлетворять требованиям «солнечного» качества, т.е. содержание бора и фосфора должно быть не более 0.3 ppmw и менее 1 ppmw, соответственно, а кальция, алюминия, железа и других примесей около 2 ppmw [4,11-14]. Удаление бора происходит при взаимодействии с реагентами по реакции (1.2), а окисляемые примеси удаляются путём отлаженной технологии извлечения шлака, состоящего из окислов этих примесей, которые образуются в соответствии с реакциями (1.3 – 1.5). Концентрацию Al and Ca можно уменьшить до очень низких значений, но реакции окисления сопровождаются понижением температуры процесса с 1700С до 1500С, что крайне нежелательно, поэтому для предотвращения этого инициируется экзотермический процесс (1.6)



Как следует из изложенного, существует достаточно много параметров процесса, которыми объясняется минимальное и максимальное значение примесей в МК. Поэтому необходимо выбирать оптимальные условия. Как правило, МК с нижним пределом содержания примесей подвергаются дальнейшей очистке на втором этапе для достижения солнечного качества. При переходе материалов из жидкого состояния в твёрдое, кристаллизации вещества, происходит уменьшение содержания примесей, которое зависит от коэффициента сегрегации. Значения этого коэффициента определяются как соотношение равновесной концентрации примесей в твёрдом и жидком состоянии вещества, в интересующем нас случае, в кремнии. Физический смысл процессов сегрегации (кристаллизации) заключается в том, что концентрация примесей, растворённых в жидком состоянии вещества больше, чем в твёрдом. Поэтому значения этого коэффициента для всех материалов меньше единицы, за исключением кислорода. Ясно, что в процессе кристаллизации труднее удаляются примеси с высоким коэффициентом сегрегации. Этот процесс носит название сегрегационная очистка материалов. Значения коэффициента сегрегации приведены в [4,7,8,13]. Наиболее трудно удаляемыми примесями при сегрегационной очистке кремния являются бор и фосфор, для которых величина этого коэффициента составляет 0.8 и 0.35, соответственно. Поэтому содержание этих примесей в исходных веществах карботермического процесса должно быть как можно меньше.

Во второй половине 2010 г по инициативе Казатомпрома, в рамках казахстанско – французского сотрудничества, департаментом инноваций Европейской Компании Мониторинга и Стратегического консалтинга (CEIS) выполнена НИР «Апробация и испытание в укрупненном лабораторном масштабе технологии получения солнечных элементов на основе казахстанского рафинированного металлургического кремния 99,99%» [9]. В соответствии с планом работ CEIS были проведены исследования качества кварца (таблица 4) и металлургического кремния (таблица 5) , представленных Казсилекон.

Таблица 4. - Содержание примесей бора и фосфора в кварце [9]

№, п/п	Номер пробы	Содержание примесей, ppm(w)	
		В	Р
1	#1	4.7	<0.1
2	#2	1.2	<0.1
3	#3	4.4	<0.1

Особенно высокие требования предъявляются к кварцу ( $\text{SiO}_2$ ), поэтому, как правило, предприятия по производству кремния размещаются вблизи кварцевых месторождений, как например, предприятие Казсилкон в Уштобе. По определению видного специалиста в области исследования и применения кварца Kallfelz [10]: «*A quartz is of good “furnace ability” when all its chemical and physical criteria are such to make it an appropriate Silica raw material for the production of first grade Silicon Metal at high rates of process performance.*» Смысловой перевод этого выражения состоит в том, что если химические и физические свойства кварца соответствуют процессу получения очищенного металлургического кремния для его использования в высокотехнологичных процессах полупроводниковой электроники, то такой кварц является хорошим материалом для обработки в высокотемпературных печах.

При подготовке рекомендаций по применению кварцевых месторождений в производстве полупроводникового кремния детально исследуются геологические данные по формированию кварцевых жил, а также механические и термомеханические свойства этого материала [10]. На основе анализа данных, приведённых в таблицах 4,5, можно сделать следующие выводы: химическую чистоту кварца можно оценить как достаточно высокую, так как содержание бора находится в пределах 1 до 4,2 ppm. Концентрация фосфора ниже предела детектирования, а остальные примеси, например, содержание различных металлов, имеющих значения коэффициентов сегрегации (К) на порядок и более меньше, чем К для бора и фосфора, могут быть легко удалены в процессе расплава и последующей кристаллизации кремния [4,7,8].

Таблица 5. - Содержание примесей бора и фосфора в кремнии. В таблице для образцов кремния использованы обозначения [9]

№, п/п	Описание образца	Содержание примесей, ppm(w)	
		В	Р
1	<b>KZ-2</b> Кристалл Cz - верх кристалла кремния, выращенного методом Чохральского	10	16
2	<b>KZ-Ch1</b> 1 кг кускового металлургического кремния	12	32
3	<b>KZ-Ch2</b> 10 кг кускового кремния	17	27
4	<b>KZ-Ch3</b> 160 кг кускового кремния	26	150

Вместе с тем чрезвычайно велико (около 700 ppm) общее содержание примесей в графитовых электродах, которые, скорее всего, являются источником загрязнения кремния, поэтому необходимо на печи Казсилкон произвести замену графитовых электродов или произвести их очистку.

## Выводы

- кварц по качеству соответствует для использования в карботермическом процессе, однако необходимо проведение комплексных исследований (физико-механических свойств, химического и элементного состава и т.д.),
- необходимо модернизировать процесс очистки МК с использованием технологии продувки МК соответствующими газами, заменить электроды и контролировать чистоту исходных веществ с целью получения МК, удовлетворяющего требованиям Института Солнечной Энергетики (Франция) - партнёра Казсилекон по проекту,
- на основании комплексного анализа данных разработать программу получения высокочистого МК - Казсилекон.

## Литература

1. Мукашев Б.Н., Бетекбаев А.А., Полупроводниковая гелиоэнергетика// Вестник НАН РК, № 1, 2011, - С. 9-30.
2. Mukashev B.N., Abdulin Kh.A., et al, Solar Energy Materials and solarCells, 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2009.06.11.
3. PNOTON International, "Science & technology, cell production 2008 survey", 2009, March, - P.170-206.
4. Ciftja A., Engh T., Tangstad M.. Refining and Recycling of Silicon: A Review. - NUST, Trondheim, 2008. - PP40.
5. Rene Boisfert, Becancour Silicon, Timingo Ltd, pp9, 2008.
6. Данные представлены рук. КазСилекон.
7. Полупроводники, под. ред. Н. Б. Хеннея. - С. 670.
8. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Ed's A. Luque and S. Hedelus, Wiley, 2003. -PP. 1168.
9. Апробация и испытание в укрупненном лабораторном масштабе технологии получения солнечных элементов на основе казахстанско рафинированного металлургического кремния 99,99%, CEIS, 2010. -P. 28.
10. Aasly K.Properties and behavior of quartz, NTNU, 2008, - P.187.
11. A strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology. Photovoltaic Technology Platform, European Communities. - 2007.
12. Lynn H., Bradford T., "Polysilicon: Supply, Demand and Implication for the PV Industry 2006, Report of Prometheus Institute for Sustainable Development" (<http://www.prometheus.org>).
13. Pizzini S., Acciari M. and Binetti S., "From Electronic Grade to Solar Grade Silicon: Chances and Challenges in Photovoltaics", Physica Status Solidi (a), 2005, 202. - P.2928-2942.
14. Ceccaroli B., Lohne B., "Solar Grade Silicon Feedstock", in [8], see also Elkem Solar, Metallurgical Solar Silicon, Third Silicon Conference, Munich, 2006.

## ФОТОЭНЕРГЕТИКАҒА АРНАЛҒАН МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ КРЕМНИЙ.

Б.Н.Мұқашев, А.А.Бетекбаев.

М.Қ.Наурызбаевтің бойына ұйымдастырушылық және ғылымға тән қасиеттер сәтті дарыған. Бұл қасиеттері оның материалдар талдауының заманауи орталығын құруға және де химияның өртүрлі салаларында зерттеулер жүргізуге ықпалын тигізеді. Қазіргі уақытта KazPV атты жоба асуда, ол республикадағы күн сәулелі кремний фотоэнергетикасының өндіру өнеркәсібі, сонымен қатар, маңызды саланың бірі қайта жандандыру энергетикасының және жобасының ең бірдамыған орталығы болып табылады. М.Қ.Наурызбаевтің және қызметкерлерінің ұсынған талдау әдістері фотоэнергетикаға арналған металлургиялық кремний алу және тазарту үдерістерінде кеңінен қолданылып келеді.

## METALLURGICAL SILICIUM FOR THE PHOTOVOLTAIC

B.N.Mukashev, A.A.Betekbaev

M. K. Nauryzbayev good combined talent of organizer and scientist which allows him to create center for analysis of materials and carry out research in the different areas of chemistry and its applications. At present time KazPV project accepted for realization in republic for industry scale production of silicon photovoltaics which is one of the important branch of renewable energy and center is the one of the project's collaborator. Elaborated by M. K. Nauryzbayev with co-workers methods for analysis already used in industry's processes of technology for obtaining and purification of metallurgical silicon for photovoltaics.