

УДК 621.039.543.63

## ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ ОТХОДОВ ФОСФАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )

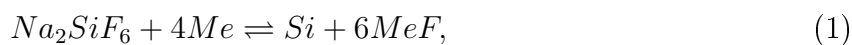
Е. А. Орлова, С. А. Загребаев, М. А. Орлов,  
Ф. А. Козлов, В. В. Алексеев, А. В. Дробышев, В. Г. Жмурин,  
И. И. Засорин, Н. А. Козлова

*Инновационной составляющей жидкометаллической технологии атомной энергетики дополнительно может стать получение пользующихся спросом товаров из промышленных отходов. Использовали кремнефторид натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) – отходы, образующиеся при производстве фосфатов  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ . Разработаны фундаментальные основы не имеющей аналогов в мире, экологически чистой низкотемпературной технологии восстановления Si из  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и осаждения Si на подложки в жидкометаллическом контуре в едином процессе, а также газофазной технологии восстановления натрия Si из газообразного  $\text{SiF}_4$ , выделяемого при термической диссоциации  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .*

**Ключевые слова:** кремний, натрий, техногенные отходы.

Инновационной составляющей жидкометаллической технологии атомной энергетики дополнительно может стать получение пользующихся спросом товаров из промышленных отходов, например, высокочистого кремния, спрос на который на мировом рынке возрастает в связи с ростом его потребления солнечной энергетикой и электроникой, развивающимися опережающими темпами.

Предложена принципиально новая экологически чистая низкотемпературная технология получения чистого кремния из кремнефторида натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) – отходов, образующихся при производстве фосфатов  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$  из фторапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Для восстановления Si использована контурная технология очистки жидкометаллического теплоносителя атомных электростанций и реакция:



где Me – натрий, литий, калий и их сплавы.

Показано, что кремний восстанавливается при температуре 463–723 К и осаждается на подложке в холодной части жидкометаллического контура, в то время как образующийся при восстановлении кремния твердый продукт (NaF и др.) можно сохранить в сетчатом контейнере, предварительно содержащем  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Количество экологически опасных фторсодержащих газов при температуре протекания процесса не превышает предельно допустимой концентрации вследствие образования твердых фторидов металлов [1, 2]. По результатам рентгеноструктурного и химического анализов продуктов реакции в сетчатом контейнере по окончании эксперимента обнаружен NaF и не найдено Si с точностью до 0.01%. По данным фирмы “МЕРК” NaF при суммарном содержании примесей < 0.26% используется в качестве аналитического реагента в медицине и стоит около 5 тыс. руб. за килограмм.

Второй способ получения кремния – термическая диссоциация  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  на  $\text{SiF}_4$  и NaF с последующим восстановлением  $\text{SiF}_4$  натрием [3–5]. Проведены экспериментальные исследования в ампулах объемом 50 мл и рабочих участках объемом до 12 л. Давление газообразного  $\text{SiF}_4$  при термической диссоциации  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  с образованием твердофазного NaF по реакции:



экспоненциально зависит от температуры, а при постоянной температуре линейно зависит от времени с величиной достоверности аппроксимации, близкой к единице.

Газообразный  $\text{SiF}_4$  подавали в ампулу с натрием, очищенным от примесей с использованием холодной ловушки натриевого стенда. При этом протекала реакция взаимодействия  $\text{SiF}_4$  с Na:



На рис. 1 представлена схема изотермической ампулы с натрием объемом 50 мл и электродом в газовой фазе. Параметры эксперимента при реакции (3) представлены на рис. 2. Диагностика системы  $\text{Na}_2\text{F}_6$ –Na по электрическому току при приложенном внешнем напряжении 0.5 В свидетельствует, что наиболее эффективно реакция взаимодействия  $\text{SiF}_4$  с Na протекает при температуре выше 603 К в парах натрия. Электрический ток ионов натрия экспоненциально возрастал с увеличением температуры в области 663–693 К:

$$I = 4 \cdot 10^{31} \cdot \exp\left(\frac{-48169}{T}\right), \quad R^2 = 0.99, \quad (4)$$

где  $I$  – ток, А;  $T$  – температура, К.

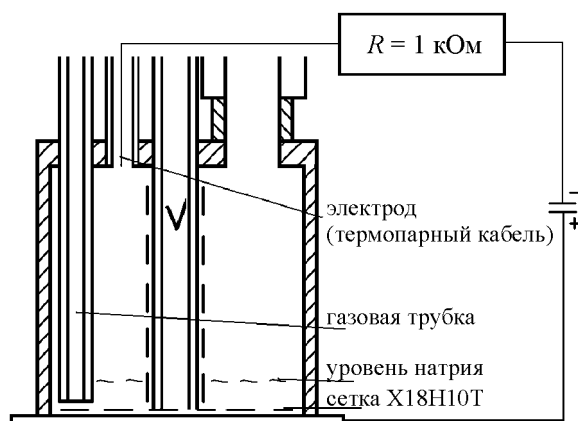


Рис. 1: Схема изотермической ампулы с натрием и электродом в газовой фазе.

Ток снижался при подаче  $\text{SiF}_4$  вследствие его взаимодействия с парами натрия. По снижению давления  $\text{SiF}_4$  (в приближении идеального газа) по закону Клапейрона–Менделеева определяли массу прореагировавшего с натрием  $\text{SiF}_4$  (рис. 2 (б)). Кривая 1 – экспериментальные данные, кривая 2 – их логарифмическая аппроксимация.

Изменение массы  $\text{SiF}_4$ , прореагировавшего с натрием, подчиняется зависимости:

$$m = -1.25 \cdot 10^{-5} + 3.26 \cdot 10^{-5} \ln \tau, \quad R^2 = 0.94, \quad (5)$$

где  $m$  – масса прореагировавшего с натрием  $\text{SiF}_4$ , кг;  $\tau$  – длительность испытаний, с.

Для верификации предложенных фундаментальных основ процессов восстановления кремния из  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  разработан и изготовлен рабочий участок с возможностью получения большего объема кремния (до 1 кг кремния в сутки). Испытания проводили в интервале температуры 773–933 К. Минимальное давление в эксперименте составляло 0.15 МПа, максимальное давление – 0.27 МПа.

После вскрытия рабочих участков в области температуры испытаний от 520 К до 1027 К обнаружены реагенты черного цвета, идентифицированные как смесь  $\text{NaF}$  и  $\text{Si}$ . Кинетика образования  $\text{Si}$  (изменение массы  $\text{Si}$  во времени, определенное по изменению давления  $\text{SiF}_4$  в рабочем участке) из  $\text{SiF}_4 + \text{Na}$  подчиняется логарифмической зависимости с величиной достоверности аппроксимации, близкой к единице. Предложено устройство [4], позволяющее повысить степень очистки тетрафторида кремния и исключить энергозатратную процедуру разделения  $\text{Si}$  и  $\text{NaF}$  относительно патента [6]. Чистота  $\text{SiF}_4$  по данным масс-спектрального анализа составила 99.9%  $\text{SiF}_4$  [5, 6]. Содержание примесей ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ) в кремнии ниже порога обнаружения спектральным атомно-эмиссионным методом ( $10^{-3} - 10^{-4}\%$ ).

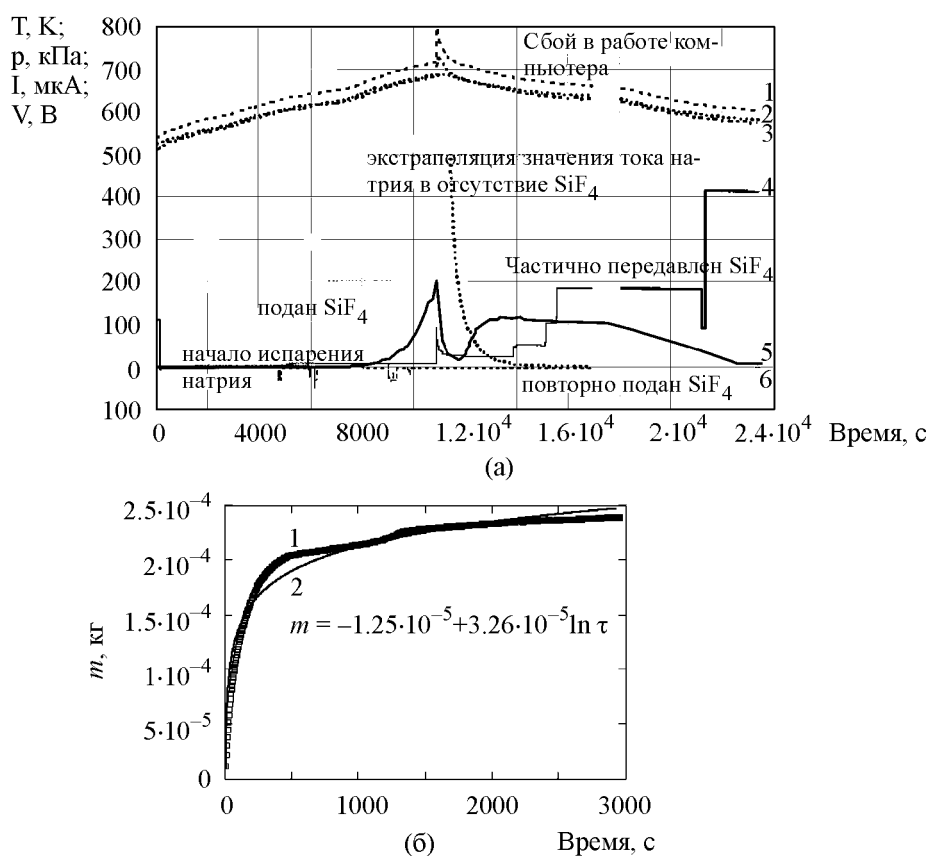


Рис. 2: Компьютерная регистрация параметров взаимодействия  $\text{SiF}_4$  с натрием. (а) 1 – температура в 1 см от дна ампулы, К; 2 – температура дна ванны, К; 3 – температура дна ампулы К; 4 – давление в ампуле, кПа; 5 – ток, мкА; 6 – напряжение, В; (б) масса прореагировавшего с натрием  $\text{SiF}_4$ : 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимирующая кривая.

В настоящий момент поступают предложения по сотрудничеству в покупке кремния в крупных масштабах из Польши, Новой Зеландии, от институтов и предпринимателей России, по созданию производства кремния от представителей правительства г. Москвы, предпринимателей из г. Барнаула.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. А. Орлова, Ф. А. Козлов, В. В. Алексеев и др., в "Труды регионального конкурса научных проектов", N 13 (АНОКНЦ, Калуга, 2008), с. 408.
- [2] М. Ф. Сви́дерский, И. П. Сви́риденко, А. В. Дробышев, Е. А. Орлова, Патент на изобретение RU N 2181104 (2002).

- [3] Е. А. Орлова, Ф. А. Козлов, В. В. Алексеев и др., в “Труды регионального конкурса научных проектов”, N 14 (АНОКНЦ, Калуга, 2009), с. 507.
- [4] Е. А. Орлова, В. В. Алексеев, Ф. А. Козлов и др., Патент на полезную модель RU N 85466 (2008).
- [5] Е. А. Орлова, Ф. А. Козлов, В. В. Алексеев и др., Препринт N 3166, ГНЦ РФ-ФЭИ (2009).
- [6] A. Sanjurjo and S. Jose, Патент на изобретение US N 4442082 (1982).

*По материалам 3 Всероссийской молодежной школы-семинара “Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики”, Москва, ФИАН, октябрь 2009 г.*

Поступила в редакцию 10 сентября 2010 г.