

Научная статья

УДК 546+547

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-6-592-601>

CC BY 4.0

Получение поликристаллического кремния хлорированием из рисовой шелухи и очистки хлорсодержащих газов адсорбционным методом

Жанболот Качкынбаевич Айдаралиев^{1*} , Имийла Акимжановна Рысбаева¹ , Бактыгул Бекболот кызы² , Майрам Камчибековна Чимчикова¹ , Бурулча Рашид кызы³ 

¹ Кыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика

² Кыргызпатент, Бишкек, Кыргызская Республика

³ Ошский государственный университет, Ош, Кыргызская Республика

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: janlem@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Во введении приведен анализ технологии получения кремния из рисовой шелухи. Анализ показал, что получение поликристаллического и аморфного кремния на основе отходов риса в виде рисовой шелухи решает одновременно утилизации рисовых отходов. В ходе переработки рисовой шелухи получают ценные органические продукты, кроме того, остаточные твердые отходы, в основном, содержат кремний, углерод и другие микроэлементы металлов. Поэтому получение кремния и кремнийсодержащих материалов из рисовой шелухи актуально. **Методы и материалы.** Приведены различные методы получения кремния из рисовой шелухи. Среди них были выбраны методы хлорирования и возгонки, для проведения эксперимента собраны экспериментальные установки. В качестве объекта исследования взяты образцы, полученные из рисовой шелухи узгенского риса в Кыргызской Республики. **Результаты.** Исследованы состав и структура рисовой шелухи для получения кристаллического кремния. Для очистки токсических хлорсодержащих газов в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе было использовано известковое молоко. В конденсационной системе, предназначенной для улавливания летучих хлоридов, есть два приемника. В первом приемнике при температуре 60°C происходит конденсация хлоридов железа, алюминия и магния. Установлено, что легколетучий хлорид кремния (IV) (SiCl_4) при данной температуре остается в газообразной фазе и полностью отгоняется в следующем приемнике холодильника. Это указывает на то, что кремний в виде SiCl_4 (60°C) и конденсируется только при более низкой температуре в следующем приемнике. Полученные данные свидетельствуют, при повышении температуры до 200°C происходит инициация процесса хлорирования соединений металлов. Выявлены оптимальные условия для максимального извлечения металлов, выяснено, что для тетраоксида кремния из рисовой шелухи ими являются температура 500–550°C и время 120 мин. Нелетучие хлориды кальция, натрия, калия и других элементов при 450°C образуют плавающую смесь. В процессе реакции хлориды металлов твердеют и оседают на холодных стенках реактора. Следовательно, при этой температуре недостаточно тепла для поддержания их в газообразном состоянии, и они конденсируются, образуя твердые осадки. Известковое молоко с содержанием CaO – 130 г/дм³ является очень эффективным и дешевым средством для очистки токсических хлорсодержащих газов в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе. При высоких температурах (1050–1100°C) возможно активирование химических реакций между газом-переносчиком (водородом) и хлоридом кремния (SiCl_4), что способствует разложению SiCl_4 на компоненты, включая кремний и хлорид водорода, а также обеспечивает определенные условия для образования и отложения кристаллов кремния. **Заключение.** Исследована и разработана технология получения поликристаллического кремния методом хлорирования из рисовой шелухи узгенского риса Кыргызской Республики.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кристаллический кремний, рисовая шелуха, хлорирование, микроэлементы, очистка, сублимация, носитель, скорость хлорирования, полупроводник, известковое молоко, адсорбция, кинетика.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Айдаралиев Ж.К., Рысбаева И.А., Бекболот кызы Б., Чимчикова М.К., Рашид кызы Б. Получение поликристаллического кремния хлорированием из рисовой шелухи и очистки хлорсодержащих газов адсорбционным методом // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 6. С. 592–601. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-6-592-601>. – EDN: SAVFFB.

ВВЕДЕНИЕ

Кремний и его соединения являются материалами с широким спектром полезных свойств, включая электронные, электротехнические и антикоррозионные. Благодаря этим свойствам он находит все больше применений в технике. В настоящее время кремний успешно используется во множестве полупроводниковых устройств, таких как терморезисторы, пензодатчики, фоторезисторы и фотоэлементы для регистрации ультрафиолетового излучения и др. [1].

В работе [2] приведен один из вариантов технологии производства поликристаллического кремния. Был выполнен анализ теплового баланса. В результате был сделан вывод, что основным параметром, влияющим на температуру в реакторе, является температура стенки.

Проведен анализ технологических схем получения кремния для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Экспериментальные результаты, представленные в работе [3], подтвердили возможность повышения КПД элементов на кремнии. Авторы пришли к выводу, что увеличение эффективности ФЭП достижимо благодаря преимущественному использованию монокристаллов кремния с новым комплексом свойств.

В статье [4] показаны результаты исследования по пористому кремнию, полученные из различных видов кремнийсодержащего растительного сырья методом магнийтермического восстановления диоксида кремния при температуре 650°C в атмосфере аргона.

Обзор литературы по утилизации неорганической части рисовой шелухи указывает на значительный рост исследований за последние 20 лет. Это связано с преобладающей ролью риса в мировом сельском хозяйстве и увеличением объемов отходов, производимых в процессе его переработки. Эти отходы не всегда могут быть полноценно использованы в качестве кормов, удобрений или топливных источников. Таким образом, исследователи активно стремятся разработать новые методы утилизации неорганической части рисовой шелухи. Одним из интересных направлений в этой области стало изучение возможностей получения карбида кремния из этих материалов. Карбид кремния предлагает широкий спектр применений, особенно в качестве сырья для производства керамики и огнеупоров нового поколения [5].

Исследования показывают, что рисовая шелуха может стать новым и перспективным источником сырья для получения кремния и его карбида. В составе шелухи, помимо органической части, присутствует оксид кремния с массовым содержанием 93%. В исследовании [6] была разработана технологиче-

ская схема переработки рисовой шелухи, ориентированная на производство следующих продуктов: аморфного диоксида кремния, целлюлозного волокнистого остатка. Данная схема также предоставляет возможность извлечения щелочного лигнина. Расчетный уровень рентабельности предложенной технологии составляет 30%.

Работа [7] представляет результаты исследования термообработки образцов рисовой шелухи. В ходе этой работы была проведена термическая обработка при различных температурах, а также обработка соляной кислотой. Полученные результаты позволили выявить основные зависимости между процессом термообработки и характеристиками исследуемых образцов.

Для выбора оптимальных условий предварительной термообработки было проведено исследование процесса обжига в диапазоне температур от 20 до 500°C исходных материалов [9]. Важно отметить, что при этом в материале сохраняется определенное количество активного углерода. Согласно литературным источникам, давно привлекает внимание исследователей хлорирование в присутствии восстановителей, таких как уголь.

В работах [9, 10] определены оптимальные условия хлорирования кремния, степени хлорирования в зависимости от температуры, времени, скорости подачи хлора и степени измельчения исходного материала и др.

Существуют различные мнения относительно механизма реакции хлорирования, особенно взаимодействия с восстановителями. Одни авторы предполагают, введенные восстановители взаимодействуют с оксидами в начальной стадии процесса, восстанавливая их до соединений с более низкой валентностью или даже до металлического состояния. После этого полученные в результате восстановления продукты реакции могут вступать в химическую реакцию с хлором. Другие исследователи утверждают, что хлор начинает реагировать с оксидами, вытесняя кислород из соединений. В этом контексте роль восстановителя заключается в связывании выделившегося кислорода и выводе его из зоны реакции.

Рисовая шелуха, в отличие от минерального кремнийсодержащего сырья, обладает стабильным составом и низким содержанием тяжелых металлов, что является важным фактором для синтеза солнечного кремния. Возможность использования рисовой шелухи в качестве сырья для производства более чистого кремния по сравнению с минералами делает ее привлекательным природным материалом. Кроме того, рисовая шелуха содержит целлюлозу и лигнин, что расширяет ее потенциальное применение. Целлюлоза, полученная из рисовой шелухи, может применяться в качестве подложки для наномодифици-

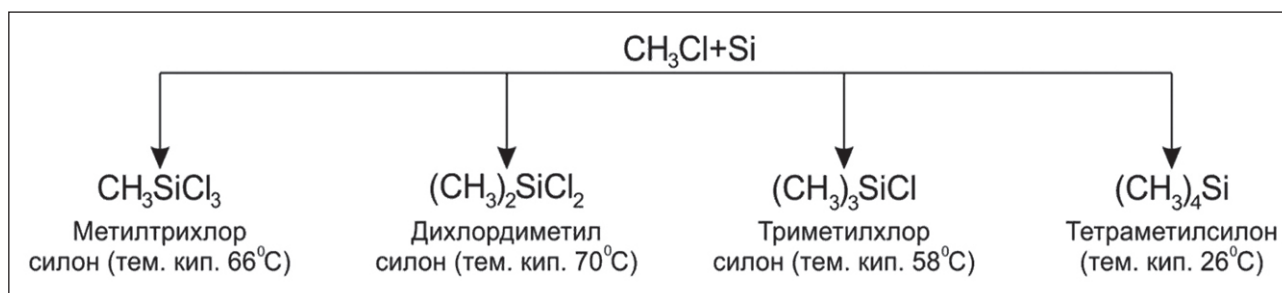


Схема 1

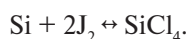
рованных перевязочных материалов и медицинских препаратов с пониженной токсичностью и высокой пролонгацией [11].

Диоксид кремния и кремнеуглерод из рисовой шелухи вызывают особый интерес для использования в качестве адсорбентов. Химическая устойчивость этих объектов, высокая термостойкость, возможность регулирования пористости структуры дают перспективы для создания на их основе адсорбентов и носителей с высокой удельной поверхностью [12].

Данное утверждение означает, что проблема получения кремния из рисовой шелухи с использованием комплексного метода обработки пока недостаточно исследована. В свете этого основной целью проводимого исследования является получение поликристаллического кремния из рисовой шелухи. Таким образом, рисовая шелуха, представляющая собой отход от производства риса, становится объектом изучения с целью выявления возможностей ее использования в производстве кремниевых материалов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Широко распространенный в технике йодидный способ получения чистых металлов применяется для выделения чистейшего кремния. Он основан на обратимой реакции [10]:



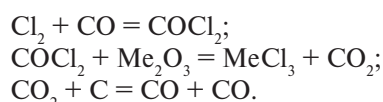
Равновесие этой реакции в интервале температур $750\text{--}850^\circ\text{C}$ практически полностью сдвинуто в сторону образования тетраиодида; при температурах около $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ происходит термическая диссоциация SiI_4 .

Производство металлического титана, ниобия, тантала, циркония, гафния, редкоземельных металлов, германия и кремния осуществляется с использованием газообразного хлора [13].

По мнению Стыцина В.И., ускорение процесса хлорирования при наличии угля объясняется тем, что углерод дополнительно реагирует с хлором, об-

разуя соединения, которые влияют на равновесие химической реакции.

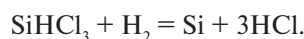
Как отмечено Тимохиной Н.И., в ходе реакции уголь выполняет роль активного инициатора в сочетании с хлором и продуктами реакции как активное начало, способное хлорировать оксиды, соли и минералы. К числу таких активных реагентов следует отнести четыреххлористый углерод, являющийся чрезвычайно эффективным хлорирующим агентом Морозова:



В последнее время хлорный метод широко используется в цветной металлургии для извлечения редких и рассеянных элементов, включая золото и серебро. Хлорный метод оказывается особенно эффективным при обработке упорных руд, где золото и серебро присутствуют в мелкодисперсном состоянии [14].

В промышленности при температурах от 300 до 850°C путем обработки смеси кремния и меди (причем медь действует как катализатор) происходит получение алкилхлорсиланов (схема 1).

Процесс восстановления трихлорсилана водородом протекает при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ [15]:



Применен метод хлоривозгонка для выделения чистых компонентов из смесей путем разделения и конденсации летучих хлоридных соединений (рис. 1).

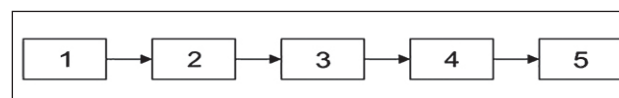


Рис. 1. Хлоривозгонка: 1 – реактор (кварцевая трубка), 2 – конденсатор, 3 – холодильник, 4 – приемник, 5 – хлоркальциевая трубка

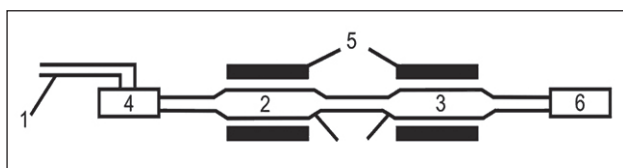


Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема лабораторной установки по глубокой очистке и кристаллизации кремния: 1 — газопереносчик; 2 — очищаемое вещество; 3 — очищенное вещество; 4 — транспортное вещество (SiCl_4); 5 — электропечи; 6 — аспиратор Мигунова (компрессор)

Остаток аморфного кремния высушивается и применяются далее для получения кристаллического кремния. Для этого необходимо применять наиболее эффективный газопоточный способ с использованием SiCl_4 , пары которого переносятся водородом или аргоном (водород получали с помощью аппарата Киппа с применением реакции: $\text{Zn} + \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$)

В процессе извлечения металлов и очистки полупроводниковых элементов выделяется определенное количество токсических хлорсодержащих газов. Поэтому нами была исследована сорбционная способность известкового молока при отмывке хлорсодержащих газов и лабораторной установке при очистке кремния.

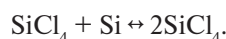
Аппаратурно-технологическая схема лабораторной установки (рис. 3) включает поглотительную пробирку 6, 7, которая представляет собой цилиндрический стеклянный сосуд. Этот сосуд оснащен пористой газопроницаемой перегородкой в нижней части, создающей условия для равномерного распределения хлоргазовой смеси, поступающей через трубки в днище поглотительной пробирки.

Поступление газа снизу обеспечивает интенсивное перемешивание известкового молока, предотвращающее расслоение суспензии в течение опыта.

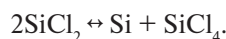
Хлорсодержащие газы поступают из реактора, в котором происходит очистка полупроводниковых элементов от металлов.

Для количественного анализа активного хлора при очистке хлорсодержащих газов с использованием известкового молока и насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ были применены титриметрический, гравиметрический методы и экспресс-анализ с использованием УГ-2 (универсального газоанализатора).

Для очистки кремния также может быть использован ампульный метод. В этом методе 3–4 грамма кремния помещают в ампулы, которые заполняют хлором. Затем в ампулу вводят 1–2 капли SiCl_4 или небольшое количество кристаллов воды. Конец ампулы с кремнием нагревают до 1100°C . При данной температуре происходит реакция между SiCl_4 и кремнием:



При снижении температуры до 900°C SiCl_2 диспропорционирует:



Когда используется ампула с более низкой температурой, скорость транспорта кремния существенно замедляется, и процесс очистки проводится в течение нескольких часов [16].

Сканирующая электронная микроскопия всех образцов проводилась при следующих параметрах съемки:

Ускоряющее напряжение: 15 keV;

Рабочее расстояние: ≈ 10 мм.

Все образцы были закреплены на двусторонний углеродный скотч. Все измерения проводились в режиме высокого вакуума 10^{-3} Па. Были получены изображения поверхности образцов.

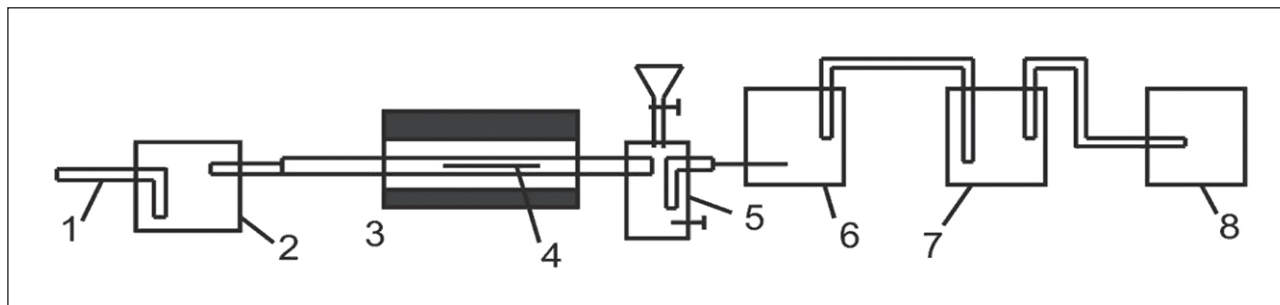


Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема лабораторной установки по определению сорбционной способности поглотительной жидкости: 1 — патрубка для поступления воздуха; 2 — емкость с четыреххлористым углеродом; 3 — трубчатая печь; 4 — реактор с пробой; 5 — патрубок; 6–7 — поглотители с известковым молоком; 8 — аспиратор Мигунова

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структура золы рисовой шелухи узгенского риса Кыргызстана отражены на рис. 4 и 5.

Процесс низкотемпературного хлорирования основан на реакции, при которой оксидные формы металлов взаимодействуют с газовой смесью хлора и паров фосгена (COCl_2). Под воздействием хлора оксидные соединения металлов в газовой смеси претерпевают реакцию обмена. В зонах обработки исследуемого сырья образуются хлорид кремния и хлориды макроэлементов (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na):

1. $2\text{K}_2\text{O} + \text{COCl}_2 + 2\text{HCl} = 4\text{KCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
2. $2\text{Na}_2\text{O} + \text{COCl}_2 + 2\text{HCl} = 4\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
3. $2\text{MgO} + \text{COCl}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
4. $2\text{CaO} + \text{COCl}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
5. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{COCl}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
6. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{COCl}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
7. $\text{SiO}_2 + \text{COCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Эти реакции демонстрируют процесс хлорирования оксидных форм металлов в присутствии COCl_2 и HCl . При этом образуются летучие хлориды (MgCl_2 , FeCl_2 , AlCl_3), которые конденсируются в холодной части реактора. Действительно, нелетучие хлориды кальция (CaCl_2), натрия (NaCl) и калия (KCl) обладают более высокой температурой плавления по сравнению с другими веществами. Это указывает на то, что при достижении определенной температуры 490°C эти хлориды могут образовывать

смесь, которая становится жидкой, то есть они плавятся и образуют плавящуюся смесь.

Остаток после хлорирования, содержащий неликвидные хлориды и другие продукты реакции, выщелачивается водой. При выщелачивании хлориды кальция и хлориды щелочных металлов переходят в раствор. Жидкий тетрахлорид кремния (SiCl_4) и его пары охлаждаются в холодильнике и собираются в приемнике.

Тщательную очистку кремния диффузионно-транспортным способом проводили путем его нагревания в парах SiCl_4 , и минимальная рабочая температура составляла $850\text{--}900^\circ\text{C}$. При более высокой температуре значительная часть обрабатываемого

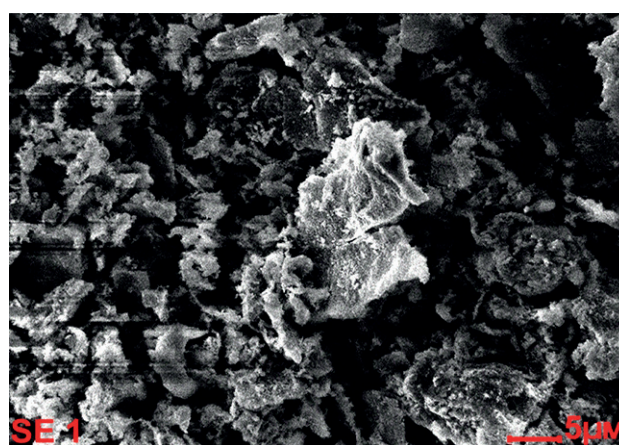


Рис. 5. Электронный снимок золы рисовой шелухи

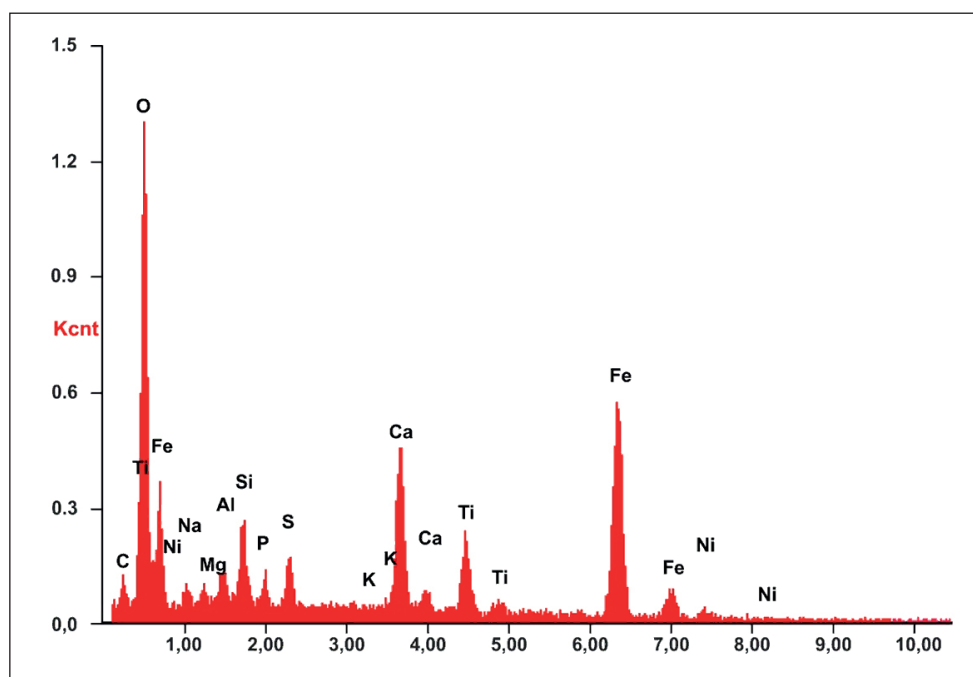
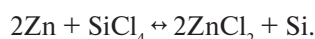


Рис. 4. EDS-спектр образцов золы рисовой шелухи

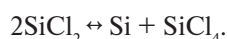
кремния могла взаимодействовать с его тетрахлоридом и переноситься в результате реакции к холодным стенкам трубки.

В ходе такой очистки происходит значительное снижение содержания алюминия в алюмотермическом кремнии, а также цинка в кремнии, полученного путем восстановления цинком:



Наиболее эффективным является газовый метод с использованием SiCl_4 , пары которого переносятся водородом или аргоном. При этом газ-переносчик (Ar , H_2) должен медленно прокачиваться через SiCl_4 , чтобы избежать проскальзывания паров SiCl_4 через очищаемый кремний.

Однако у этого метода есть недостаток: в ходе реакции диспропорционирования SiCl_2 снова образуется SiCl_4 по следующей реакции:



Это может снизить эффективность метода, так как SiCl_4 будет возвращаться в процесс очистки.

Производится определение количества непрореагировавшей части исходной пробы. Полученный остаток подвергается анализу для определения содержания следующих элементов: кальция, натрия, калия, железа, алюминия, магния и кремния. Затем проводится анализ состава остатка, и рассчитывается общая степень извлечения указанных компонентов в результате процесса хлорирования.

Результаты опытов проведены в табл. 1–3.

Результаты наших экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что в процессе восстановления золы рисовой шелухи происходит разделение на тетрахлорид кремния и хлориды металлов (Al , Fe , Ca , Mg , K , Na). Также было установлено, что скорость реакции восстановления зависит от содержания угля, температуры, времени и скорость подачи хлора и эти факторы оказывают значительное влияние на степень извлечения исходного сырья [13, 17].

В результате хлорирования произошло образование легколетучих хлоридов кремния SiCl_4 . Эти хлориды, находясь в газообразном состоянии, конденсировались в приемнике с температурой 60°C ,

Таблица 1

Влияние температуры на степень хлорирования окиси металлов и кремния

Соединение элементов	Температура обработки, $^\circ\text{C}$	Возгонка, %	Остатки, %
Fe_2O_3	350	99,9	0,1
SiO_2	360	99,8	0,2
Al_2O_3	380	97,9	2,1
Na_2O	450	—	100
K_2O	450	0,1	99,9
CaO	450	—	100
MgO	520	82,5	17,5

Таблица 2

Влияние времени на степень хлорирования окиси металлов и кремния

Соединение элементов	Время хлорирования в мин.	В возгонке, %	В остатке, %
Fe_2O_3	120	0,1	99,9
SiO_2		—	100
Al_2O_3		0,2	99,8
Na_2O		—	100
K_2O		—	100
CaO		—	100
MgO		0,5	99,5

переходя в жидкую фазу. Летучие хлориды металлов (Al , Fe , Mg) были возгонены, то есть нагреты до температуры, при которой они переходят в газообразное состояние, и затем конденсировались в широкой части конденсатора.

В то время как нелетучие хлориды кальция, натрия и калия образовали плавящую смесь при более высокой температуре, равной 450°C , внутри реактора, в конце реакции нелетучие хлориды были выделены путем водной обработки и получены в виде расплава.

Таблица 3

Влияние скорости подачи хлора на степень хлорирования окиси кремния и получение хлорида кремния (IV)

№ опыта	Расход хлора в г/час	В возгонке, %		В остатке, %	
1	12	SiCl_4	96,4	SiO_2	3,6
2	24	SiCl_4	99,8	SiO_2	0,2
3	36	SiCl_4	100	SiO_2	—

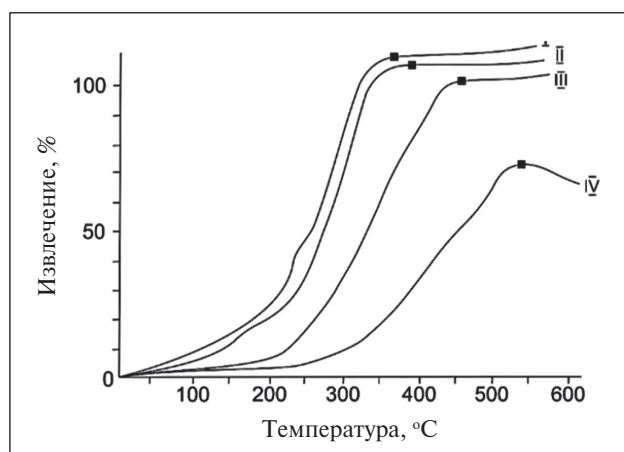


Рис. 6. Хлорирование металлов и кремния в зависимости от температуры

Графики на рис. 6 и 7 отображают результаты процесса хлорирования металлов (Fe, Al, Mg, Ca, Na, K) и кремния в газовой смеси, содержащей четыреххлористый углерод и воздух. Эти результаты представлены в зависимости от изменения температуры и времени проведения процесса [13, 17].

Для железа начало хлорирования при 350°C происходит в виде летучих хлоридов. При 550°C степень хлорирования достигает 99,9%. Для восстановления хлорида кремния (SiCl_4) при температуре 950–1000°C предполагается проведение соответствующих реакций восстановления. Алюминий возгоняется при температуре 380°C, а при 550°C степень хлорирования составляет 97,9%. Для магния температура хлорирования 520°C, при 550°C степень хлорирования равна 82,5%. Кремний (Si) — начало хлорирования при 360°C, при 550°C степень хлорирования достигает 99,9%

Эти данные свидетельствуют, что при повышении температуры увеличивается степень хлорирования каждого металла, достигая высоких значений при 550°C.

Для восстановления хлорида кремния (IV) при температуре 950–1000°C, необходимо осуществить следующие реакции:

1. $2\text{Zn} + \text{SiCl}_4 \rightarrow 2\text{ZnCl}_2 + \text{Si}$;
2. $2\text{Mg} + \text{SiCl}_4 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{Si}$.

В этих реакциях металлы удаляются в виде летучего хлорида и оседают на холодных стенках реактора, а аморфный кремний остается в зоне с повышенной температуры реактора. Остаток кремния после восстановления выщелачивается горячей дистиллированной водой, а в раствор при выщелачивании переходят хлориды металлов.

Аморфный кремний помещаем в первое отделение установки. Газ-переносчик (H_2) медленно пропускаем через жидкий SiCl_4 , чтобы не было проскока

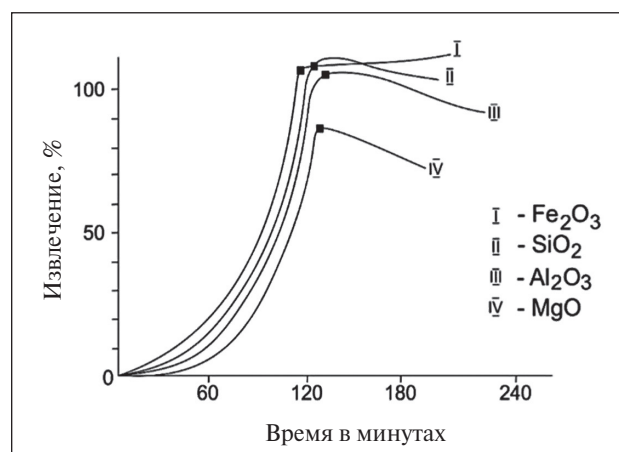
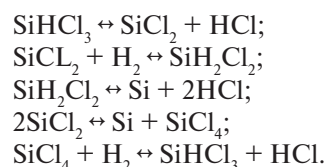


Рис. 7. Хлорирование металлов и кремния в зависимости от времени

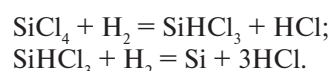
паров SiCl_4 через очищаемый кремний. Электродная печь нагревается до 1050–1100°C.

При этой температуре в присутствии водорода SiCl_4 вступает в реакцию с аморфным кремнием.

Во второй части установки (холодная часть) кремний кристаллизуется в виде блестящих тонких игл, на основе следующих процессов:



Суммарное уравнение основных реакций имеет вид:



Для экзотермических реакций характерно движение потока вещества от зоны с более высокой температурой (T_2) к зоне с более низкой температурой (T_1), где $T_2 > T_1$. В случае эндотермических реакций наблюдается обратное движение: поток вещества идет от зоны с более низкой температурой (T_1) к зоне с более высокой температурой (T_2), где $T_2 > T_1$.

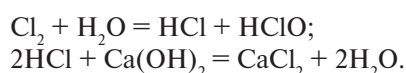
При проведении реакций образуются побочные продукты трихлорсилана, полисилан, хлориды. Рассмотрим методы очистки хлоридов кремния с силикагелем и 30% ным раствором едкого калия.

Помимо газопоточного метода, процесс очистки кремния также выполняется с использованием диффузионно-транспортного метода, который включает нагревание кремния в парах SiCl_4 . В данном методе температура очистки поддерживается в диапазоне 830–900°C.

С учетом более высокой температуры, значительная доля кремния взаимодействует с тетрахлоридом кремния и переносится через транспортную реакцию к холодной части стенки трубчатого реактора.

Для очистки хлорсодержащих газов в качестве адсорбента применяли в одной серии опытов известковое молоко с содержанием CaO 130 г/дм³; в другой серии использовали известковую воду (насыщенный раствор Ca(OH)_2 1,4 г/дм³). В каждом опыте одной серии начальная химическая емкость поглотительной жидкости оставалась постоянной. Исходное содержание CaCl_2 в поглотительной жидкости изменялось в пределах от 0 до 335 г/дм³. Этот диапазон изменения концентрации CaCl_2 соответствует тем значениям, которые были предварительно установлены многочисленными исследованиями для изменения концентрации CaCl_2 в циркулирующем известковом молоке на лабораторной газоочистке.

Образование CaCl_2 идет путем хемосорбции газов HCl и Cl_2 :



Результаты экспериментов представлены на рис. 8 в виде зависимости концентрации известкового молока (кривые 1, 2) и известковой воды (кривая 3) от начального содержания в них CaCl_2 ,

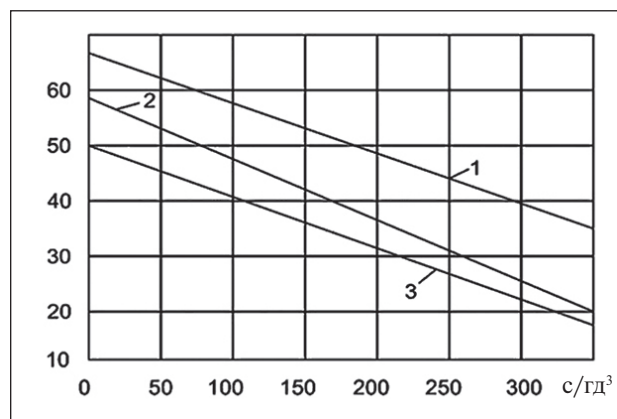


Рис. 8. Зависимость сорбционной способности известкового молока и известковой воды от начального содержания в них хлорида кальция: 1 — следы проскока хлора через объем известкового молока; 2 — полное (100%) улавливание хлора известковым молоком; 3 — следы проскока хлора через объем известковой воды

которые характеризуют их сорбционную способность по хлору. Кривая 1 соответствует появлению следов проскока Cl_2 , кривая 2 — полному поглощению барботируемого Cl_2 .

Выше кривой 1 расположена область, при которой не обеспечивается очистка газа до санитарных

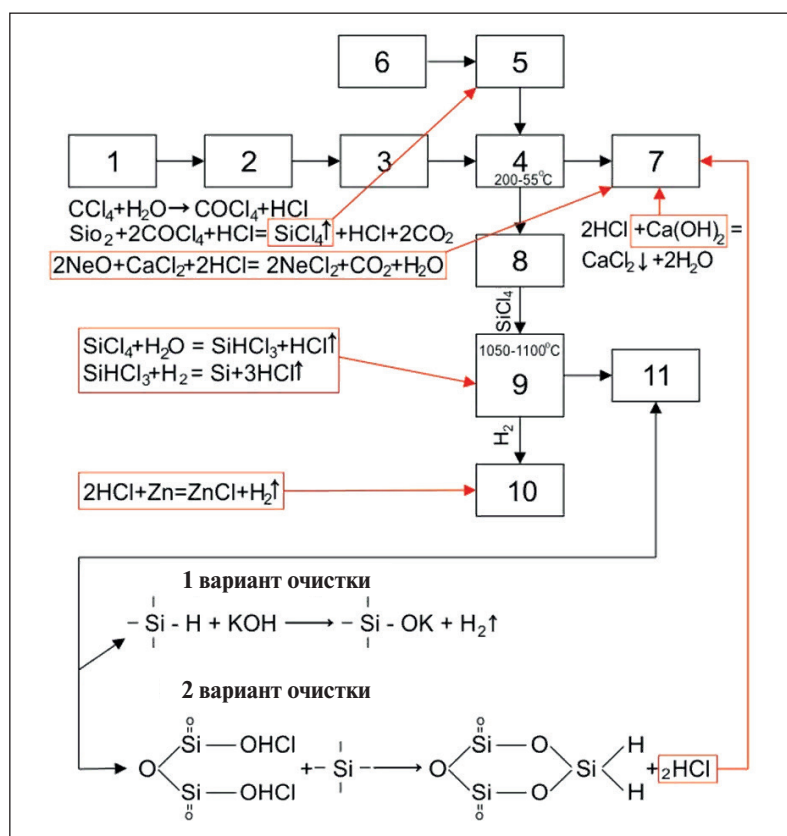


Рис. 9. Общая технологическая схема получения кристаллического кремния из рисовой шелухи: 1 — механическая очистка и промывка рисовой шелухи; 2 — сушка рисовой шелухи; 3 — обжиг рисовой шелухи; 4 — трубчатая печь для хлорирования золы рисовой шелухи; 5 — емкость для четыреххлористого углерода; 6 — мини-компрессор для продувания четыреххлористого углерода (SiCl_4); 7 — адсорбционная колонка для очистки хлорсодержащих газов с раствором Ca(OH)_2 (сантехническая узел); 9 — электропечь глубокой очистки кремния и получение кристаллического кремния; 10 — аппарат КИПа для получения водорода; 11 — колонна для очистки побочных продуктов (силикагель, KOH , HCl)

Таблица 4

Химический состав рисовой шелухи

Соединение металлов	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Рисовая шелуха до обработки	30	0,18	0,12	0,32	0,2	0,5	0,5
Металлы	Si	K	Na	Ca	Mg	Fe	Al
Рисовая шелуха после обработки	99,65	0,02	0,04	0,12	0,11	0,04	0,02

норм, ниже кривой 2 – область полной очистки (100%) хлора-газовой смеси. По результатам серии опытов с известковой водой получена кривая 3, аналогичная кривой 1.

Анализ этих данных позволяет сделать вывод, что с увеличением начального содержания CaCl₂ значительно уменьшается количество Cl₂, которое способно поглотить известковое молоко, при этом сохраняя способность к очистке хлор-газовой смеси до санитарных норм (кривая 2). Например, количество Cl₂ снижается с 57 г/дм³ (при отсутствии CaCl₂) до 22 г/дм³ (при 335 г/дм³ CaCl₂). Также заметно снижение содержания Cl₂ до следов проскока (кривая 1) на выходе из реактора – с 65 г/дм³ (при отсутствии CaCl₂) до 28 г/дм³ (при 335 г/дм³ CaCl₂). Для известковой воды соответствующие значения составляют 2,8 г/дм³ и 0,8 г/дм³ соответственно.

Общая технологическая схема получения кристаллического кремния из рисовой шелухи показаны на рис. 9.

В табл. 4 приведен химический состав рисовой шелухи до и после химической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован состав и структура золы рисовой шелухи для получения поликристаллического кремния. Установлено, что скорость подачи хлоргазовой смеси (фосген и хлористый водород) на хлорирование окислов металлов составляет 2,5 см²/мин при различных интервалах температур (200, 300, 400, 550°C). Обнаружено, что при этом процессе выделяются токсические хлорсодержащие газы с характерным запахом рыбы в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе, превышая предельно допустимую концентрацию (ПДК). При содержании солей в известковом молоке более 355 г/дм³ необходимо провести замену раствора для очистки технических газов. Поэтому известковое молоко с содержанием CaO в объеме 130 г/дм³ является эффективным и экономичным средством для очистки токсичных хлорсодержащих газов в рабочей зоне и атмосферном воздухе. Разработана технологическая схема получения поликристаллического кремния из рисовой шелухи методом хлорирования.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ношельский А.Я. Производства полупроводниковых материалов // Металлургия. 1989. 210 с.
2. Ермолаев А.А. Кремний в сельском хозяйстве. – М., 1992. – 253 с.
3. Власов А.С., Захаров А.И., Саркисян О.А., Лукошева Н.А. Получения карбида кремния из продуктов переработки рисовой шелухи // Огнеупоры. – 1991. – № 10. – С. 15–17.
4. Шариков В.И., Спотницкий С.А. и др. Технология гидролизных производств. – М.: Лесная промышленность. 1973. – 403 с.
5. Ысманов Э.М., Ташполотов И.Т., Омурбекова Г.К., Айдаралиев Ж.К., Садыков Э.С. Технология получения кремния с использованием органических и неорганических сырьевых ресурсов // Наука и новые технологии. – Бишкек. № 1. 2001. – С. 22–24.
6. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников // Изд. «Высшая школа», М., 1965. 333 с.
7. Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Кипрянов Н.А., Громов Д.Н. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия. 1997. 319 с.
8. Морозов И.С. Использование хлора в металлургии или редких цветных металлах. М.: Наука. 1966. С. 252.
9. Справочник под ред. Л.А. Ошина. Промышленная хлорорганическая продукция. М.: Наука. 1976. 646 с.
10. Сенотова С.А. Математическая модель процесса производства поликристаллического кремния. Вестник ИрГТУ. 2013. 10 (81):239–241.

11. Бекболот кызы Б., Мурзубраимов Б.М. Проблемы утилизации рисовых отходов и перспективы их использования. Новости Национальной академии наук Кыргызской Республики. 2010. 3:128-131.
12. Бекболот кызы Б. Получение наночастиц диоксида кремния из рисовой шелухи. Бекболот кызы Б. Вестник КГУСТА. 2014. 1(43):142-145.
13. Исманов Э.М., Омурбекова Г.К., Байдолотов Р.Р., Ташполотов И.Т. Исследование оптимальных условий хлорирования кремния в рисовой шелухе. Наука и новые технологии. 2003. 3:39-40.
14. Попов В.М. Органическая химия. М.: Образование. 1976. С. 163.
15. Сыман А.Д., Яблонский А.П., Кашко И.А., Гирель К.В., Бондаренко А.В. Структурные свойства пористого кремния частицы, образующиеся в результате магниево-термического восстановления диоксида кремния, получаемого из кремнийсодержащих растений. Отчеты БГУИР. 2016. 1(95):19-25.
16. Усубакунов М.Ю., Чукулова У.Е., Блешинский С.В. Комплексная переработка сурьмяно-пиритовых концентратов содержащие благородные металлы путем хлорирования четыреххлористым углеродом. Наука и новые технологии. 2000. 2:102-104.
17. Исманов Э.М., Омурбекова Г.К., Байдолотов Р.Р., Ташполотов И.Т. Кинетика низкотемпературного хлорирования оксидов металлов и кремния в рисовой шелухе. Наука и новые технологии. 2013. 3:20-22.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Айдаралиев Жанболот Качкынбаевич – кандидат технических наук, профессор, профессор кафедры физики, Кыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика, janlem@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1100-3237>

Рысбаева Имийла Акимжановна – кандидат технических наук, доцент, директор Технологического института, Кыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика, imiyla@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4481-2732>

Бекболот кызы Бактыгул – кандидат химических наук, ведущий специалист Отдела экспертизы объектов промышленной собственности Управления экспертизы, Кыргызпатент, Бишкек, Кыргызская Республика, bekbolotkyzy75@mail.ru, <https://orcid.org/009-0005-8998-3334>

Чимчикова Майрам Камчибековна – доцент кафедры технологий изделий легкой промышленности, Кыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика, mchimchikova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0096-8930>

Рашид кызы Бурулча – преподаватель кафедры прикладной информатики и информационной безопасности, Ошский государственный университет, Ош, Кыргызская Республика, burulcha9090@gmail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-7785-6861>

ВКЛАД АВТОРОВ

Айдаралиев Жанболот Качкынбаевич – научное руководство, концепция исследования.

Рысбаева Имийла Акимжановна – концепция исследования, научное редактирование текста, итоговые выводы.

Бекболот кызы Бактыгул – сбор материала по литературным источникам.

Чимчикова Майрам Камчибековна – проведение экспериментальной части.

Рашид кызы Бурулча – написание текста, обработка материалов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 27.10.2023; одобрена после рецензирования 30.11.2023; принята к публикации 06.12.2023.