

Д. т. н. И. Е. МАРОНЧУК, к. т. н. Б. П. МАСЕНКО,
д. х. н. М. В. ПОВСТЯНОЙ, к. т. н. В. А. ЗАВАДСКИЙ,
О. В. СОЛОВЬЕВ

Украина, Херсонский гос. технический университет, Одесская
нац. морская академия
E-mail: alexb@selen.kherson.ua

Дата поступления в редакцию
27.08 2002 г.

Оппонент д. т. н. В. А. МОКРИЦКИЙ
(ОНПУ, г. Одесса)

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА РИСОВОЙ ЛУЗГИ

Предложена технологическая схема получения кремния "солнечного" класса из рисовой лузги для производства полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей.

Последние годы характеризуются широким внедрением в энергетику развитых стран мира нетрадиционных возобновляемых источников энергии (НВИЭ).

Программа развития НВИЭ в Украине предусматривает достижение к 2010 году около 1000 МВт энергии, получаемой за счет использования устройств и установок тепловой гелиоэнергетики и фотоэлектрических станций прямого преобразования солнечной энергии в электрическую.

Темпы развития мирового производства полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) за последние 10 лет составили более 40%. Вместе с тем мировой рынок фотоэнергетики испытывает острый дефицит металлургического кремния. Это относится и к Украине, где нет разведанных и освоенных месторождений кварцитов (кремнеземов) с содержанием диоксида кремния, достаточным для производства металлургического кремния.

Этим обстоятельством объясняется резкое снижение объемов производства в Украине кремния электронных марок и "солнечного" класса (СК) для ФЭП на ранее передовых в отрасли предприятиях страны — Запорожском титано-магнелиевом комбинате и ОАО "Чистые металлы" (г. Светловодск). Как следствие, производство ФЭП на основе полупроводникового кремния в Украине находится на весьма низком уровне.

Кроме того, рынок сбыта фотоэлектрических модулей в значительной мере лимитируется их высокой стоимостью (≥ 3 \$/Вт), при этом около 50% ее приходится на материал — кремний электронных марок. Для получения такого кремния в настоящее время в основном используется технология, включающая последовательно процессы карботермического восстановления высокочистых кварцитов, хлорирования полученного металлургического кремния, ректификацию и водородное восстановление трихлорсилана, изготовление слитков моно- или поликристаллического кремния. Себестоимость кремния электронных марок для производства ФЭП составляет 30—40 \$/кг. Все это вызывает необходимость проведения иссле-

дований по использованию нетрадиционных источников сырья.

Одним из таких источников сырья для получения кремния является рисовая лузга (1/5 массы риса), которая содержит 15—20% диоксида кремния. Уровень содержания примесей, в том числе электрически активных (В, Р, Сu, Fe, Ti и др.), в таком диоксиде кремния значительно ниже, чем в природных кварцитах. Привлекательность использования рисовой лузги для получения кремния заключается также в том, что она является бросовым отходом переработки риса, причем утилизация этих отходов проблематична с экологической точки зрения [1].

Предложенная специалистами США [2] схема получения кремния СК из рисовой лузги включает процессы отмывки, выщелачивания, коксования в процессе пиролиза с целью получения композитного материала из углерода и SiO₂ (2:1) и восстановления кремния. Следует отметить, что для двух последних процессов не требуется углеродный восстановитель, т. к. в исходной лузге содержание углерода к SiO₂ соотносится как 4:1. Полученный таким образом кремний имеет чистоту 99,993 мас.% и после дополнительной кристаллизационной очистки удовлетворяет требованиям Si (СК), пригодного для ФЭП. В работе [4] производство Si (СК) из рисовой лузги включает процессы отмывки лузги, окислительного обжига, выщелачивания „белой золы”, восстановления кремния кальцием или магнием и двукратной кристаллизационной очистки полученного кремния.

Себестоимость получаемого кремния составляет 15 — 20 \$/кг, а изготовленные на его основе ФЭП имеют КПД $\geq 12\%$ (АМ 1,5). Замечательно и то, что образующиеся в процессе получения Si (СК) промежуточные продукты "черная сажа" и "белая зола" имеют спрос на рынке. В частности, "черная сажа" используется в качестве сорбента при утилизации нефтепродуктов, для очистки сточных и природных вод, в качестве наполнителей в резинотехнической промышленности, а "белая зола" находит применение в производстве косметики.

В настоящей работе с помощью спектрографа ДФС-8 проведен анализ проб лузги риса, выращиваемого в Украине (Херсонская обл.). Как следует из **таблицы**, составленной по данным работ [3—5], в исследованной нами лузге содержание основных примесей, влияющих на эффективность ФЭП, в значительной мере ниже по сравнению с зарубежным сырьем.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Примесное содержание элементов в рисовой лузге различных регионов, мас. %

Элементы	США, Арканзас	США, Луизиана	Япония	Малайзия	Индия	Россия, Кубань	Украина, Херсонская обл.
Al	0,002	0,02	0,01	0,001	—	0,02	0,0009
B	0,002	0,0002	0,0001	0,0001	—	0,001	0,0004
Ca	0,01	0,1	0,1	0,1	0,704	0,04	—
Fe	0,002	0,006	0,002	0,002	0,946	0,09	0,02
K	0,4	0,2	0,8	0,12	1,175	—	—
Mg	0,09	0,02	0,02	0,03	0,256	0,3	0,0001
Mn	0,05	0,05	0,02	0,02	0,119	0,15	0,01
Na	0,02	0,001	0,05	0,002	0,51	0,02	0,002
P	0,1	—	0,02	0,005	—	Следы	0,0008
S	0,05	—	0,1	0,002	—	—	—
Ti	0,0002	0,01	0,00005	0,0001	—	0,002	0,00001
Cu	—	—	—	—	0,0031	0,002	0,0005
Zn	—	—	—	—	0,0179	—	0,00001

Предложенная и разработанная авторами на основе анализа литературных данных технологическая схема получения кремния показана на **рисунке**.



Отмывка исходного сырья осуществляется проточной водой. Пиролиз проводится при температуре 320—400°C до полного разрушения органических соединений. Соотношение C:SiO₂ на определенных этапах пиролиза обеспечивается регулируемой подачей аргона. Продукты пиролиза (в зависимости от температурных условий — “белая зола” или “черная сажа”) выщелачиваются кипящим 15—20%-ным раствором HCl:H₂O. Полученная шихта C:SiO₂ прессуется в виде электродов с добавлением крахмала для придания необходимой прочности при последующем обжиге при температуре 1300—1500°C в инертной атмосфере. Процесс восстановления диоксида кремния осуществляется в дуговом реакторе с использованием этих электродов.

Как показали результаты спектрального анализа полученных промежуточных продуктов, содержание окиси кремния в “черной саже” составило около 46,9 — 48 мас.%, в то время как в “белой золе” — до 98 мас.%. Получены пробы кремния при восстановлении в дуговом реакторе электродов SiO₂:C, SiO₂:Me.

В настоящее время авторами проводятся исследования по оптимизации предложенной технологии: — установление общего отношения необратимого (сырьевого) материала, максимально близкого к стехиометрической величине, и количества восстановителя, необходимого для устойчивой работы электрода;

— выбор восстановителя, при котором достигаются лучшие количественно-качественные показатели; — определение отношений геометрических размеров электродов в зависимости от мощности электродуговой установки.

В СНГ производство риса составляет 1—1,2 млн. т/год, в том числе в Украине до 100 тыс. тонн. Предварительные расчеты показывают, что разработка технологии получения кремния из рисовой лузги при указанных объемах возделывания риса позволит получать только в Украине до 1000 т/год кремния, что равнозначно выпуску фотоэлектрических модулей мощностью до 100 МВт/год.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

- Сапрыкин Л. В., Темердашев З. А., Васильев А. М. и др. Исследование процесса термолитиза рисовой шелухи и ее гидролизного лигнина // Химия древесины.— 1988.— № 6.— С. 87—90.
- Amick J. A., Dismukes J. P., Francis R. W., Hunt L. P. Improved high-purity arc-furnace silicon for solar cells // J. Electrochem. Soc.— 1985.— N 2.— P. 339—345.
- Hunt L. P., Dismukes J. P., Amick J. A. Rice hulls as a raw material for producing silicon // J. Electrochem. Soc. — 1984.— Vol. 131, N 7.— P. 1683—1686.
- Mishra P., Chakraverty A., Banerjee H. D. Production and purification of silicon by calcium reduction of rice huck white ash // J. Mater. Sci.— 1985.— Vol. 20, N 12.— P. 4387—4391.
- Масенко Б. П., Крапивко Г. И., Цыбуленко В. В. Получение и перспективы промышленного производства объемного солнечного кремния // Вестник ХГТУ (Херсон).— 2000.— № 3.— С. 85—91.