

Ысманов Э.М., Омурбекова Г.К., Баймуратова Г.А., Байдоолатов Р.Р., Ташполотов Ы.
КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ОКИСИ МЕТАЛЛОВ И
КРЕМНИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

E.M. Ysmanov, G.K. Omurbekova, G.A. Baimuratova, R.R. Baidoolatov, Y. Tashpolotov

KINETICS OF LOW-TEMPERATURE CHLORINATION OF OXIDE METALS AND
SILICON RICE HUSK

УДК: 621.315.592

На основе экспериментальных исследований установлены оптимальные температуры (350-550°C) и времени (120 мин) степени хлорирования окиси металлов и кремния. Показано, что для полного хлорирования окиси металлов и кремния нормальный расход хлора составляет 24 - 26 г/час.

Based on experimental studies of optimal temperature (350-550°C) and time (120min) the degree of chlorination of oxide metals and silicon. It is shown that for a full chlorination of metal oxide and silicon normal chlorine consumption is 24 - 26 g/hour.

Введение

Кремний и соединение кремния - это материал, обладающий чрезвычайно широким комплексом полезных свойств: электронных, электротехнических, антикоррозионных и т.д. Благодаря этим свойствам они все шире внедряются в производстве различных электронных и электротехнических материалов.

Привлекательность кремния как материал для изготовления полупроводниковых приборов объясняется сочетанием в этом материале ряда ценных качеств: широкая запрещенная зона, возможность получения материала с электронной и дырочной проводимостью, высокая химическая стабильность определяют перспективы его применения в приборах с электронно-дырочными переходами, способных работать при повышенных температурах, с высокой стабильностью их свойств во времени.

Кроме того, карбид кремния является оптически активным полупроводником. Благодаря широкой запрещенной зоне электролюминесценция и фотолюминесценция этого материала могут быть сосредоточены в видимой области спектра.

К настоящему времени показана возможность успешного применения кремния в большом числе полупроводниковых приборов, таких, как терморезисторы, тензодатчики, фоторезисторы фотоэлементы для регистрации ультрафиолетового излучения [1].

Экспериментальная часть

Для исследовательских целей весьма важны зависимость хлорирования рисовой шелухи состоящих из смеси исследуемого окисла и угля, от температуры, скорости подачи и парциального давления хлора, размера частиц хлорируемого материала, а так же от состава газовой фазы образующихся при хлорировании [2].

Хлорирование проводилось в трубчатой печи в интервале температур от 20 до 550°C. Температура измерялась термопарой и постоянство температуры в реакторе в пределах ошибки ±1°C обеспечивалось стабилизатором. Скорость подачи хлора регулировали с помощью датчика аспиратора Мигунова. После установления в системе рабочей температуры в систему подавали заданную смесь фосгена и хлористого водорода.

По истечении фиксируемого времени остаток рисовой шелухи извлекалась из зоны хлорирования, охлаждалась в обычных условиях и выщелачивалась горячей водой. Остаток после прокаливания выщелоченной золы рисовой шелухи определяется количеством не прохлорированной части исходной пробы. Этот остаток анализировалось на содержание кальция, натрия, калия, железа, алюминия, магния и кремния. По составу остатка и определялись степени извлечения этих компонентов.

Для исследования выбраны титриметрический и гравиметрический методы [3].

Результаты опытов приведены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1

Влияние температуры на степень хлорирования окиси металлов и кремния

Компоненты	Температура, °С	Анализ возгона	Анализ остатки
		%	%
Fe ₂ O ₃	350	99,9	0,1
SiO ₂	360	99,8	0,2
Al ₂ O ₃	380	97,9	2,1
Na ₂ O	450	-	100
K ₂ O	-II-	0,1	99,9
CaO	-II-	-	100
MgO	520	82,5	17,5

Таблица 2

Влияние времени на степень хлорирования окиси металлов и кремния

Компоненты	Время хлорирования в мин.	В возгоне	В остатке
		%	%
Fe ₂ O ₃	120	0,1	99,9
SiO ₂	-II-	-	100
Al ₂ O ₃	-II-	0,2	99,8
Na ₂ O	-II-	-	100
K ₂ O	-II-	-	100
CaO	-II-	-	100
MgO	-II-	0,5	99,5

Таблица 3

Влияние скорости подачи хлора на степени хлорирования окиси кремния и получение хлорид кремния (IV)

№ опыта	Расход хлора в г/час	В возгоне		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	-

Примечание: навеска 5 г, температура хлорирование 550 °С, время 60 мин.

Рассмотрели результаты исследования температурной и временной зависимости степени хлорирования рисовой шелухи для опытов по выяснению влияния температуры на скорость хлорирования брались золы рисовой шелухи пористостью 96% и весом 5 г.

Часть кривой до температуры 350° С относится к кинетической области, так как в этом интервале температур скорость реакции быстро растет с температурой и не зависит от скорости перемещения хлора. На участке 350 - 550° С находится промежуточная область, а выше 550° С располагается диффузионная область. На этих участках кривых скорость реакции, как и скорость диффузии хлора, слабо зависит от температуры и возрастает с увеличением скорости подачи хлора.

В исследовании брались газовые смеси фосгена и хлористого водорода с парциальным давлением 0,03; 0,05; 0,06; 0,09 атм скорость подачи газовой смеси составлена 2,5 см³/мин. Опыты проводились при 200, 300, 400, 550°С. При 550°С скорость хлорирования прямо пропорционально парциальному давлению хлоргазовой смеси. При 200, 300, 400 и 550°С проводились опыты при скоростях подачи хлора 0,9; 1,75; 1,8; 2,5 см³.

Зависимость скорости хлорирования при этих температурах о скорости подачи хлора удовлетворительно выражается уравнением

$$\omega = Au^n,$$

где (ω - скорость хлорирования окисла мг/мин; u - скорость подачи хлора через поперечное сечение реакционной трубки при нормальных условиях.

Для 350 и 400 °С показатель степени $n = 0,25$, для 550 °С $n = 0,23$.

Численные значения коэффициента A для температур 350, 400 и 550 °С равны соответственно 3,65; 4,17 и 5,7.

В диффузионном режиме скорость процесса хлорирования окислов металлов и кремния пропорциональна скорости подачи хлора в степени 0,25.

Кинетика хлорирования рисовой шелухи исследована гравиметрическим методом [3]. Вес пробы колебался в пределах 4,8 - 5 г.

Опытами было установлено, что все золы рисовой шелухи не зависимости от их размера за одинаковый период прохлорировались полностью.

Выводы:

1. Оптимальные температуры на степень хлорирования окиси металлов и кремния являются 350-550°С.
2. Оптимальное время на извлечение всех хлоридов являются 1 ч. 20 мин.
3. Для полного хлорирования окислов металлов и кремния нормальной расход хлора составляют 24 - 26 г/час.
4. Скорость хлорирования окислов металлов и кремния удовлетворяют подачи хлора в степени 0,25.

Литература:

1. Ношельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов. М.: Metallurgia, 1989.-210 с.
2. Чижиков Д.М. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. М.: ОНТИ 1936,- 224с.
3. Крешков А.Г. Основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1977.-488 с.

Рецензент: к.т.н., доцент Садыков Э.С.