

УДК 536.2:532/533

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО КРЕМНИЯ ИЗ МОНОСИЛАНА

О.Л. КАЙДОВ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П.Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 10 января 2005

Рассмотрен процесс роста частицы кремния в процессе получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя. Получено уравнение для роста частицы кремния в кипящем слое. Предложена система уравнений, позволяющих организовать автоматизированное управление процессом выращивания частиц кремния.

Ключевые слова: технология, моделирование, кремний, автоматизация.

Введение

Современный этап развития технологии получения поликристаллического кремния характеризуется разработкой ряда новых технологий, направленных на получение поликристаллического кремния солнечного качества, удовлетворяющего по цене производителей фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Для того чтобы вырабатываемая ФЭП электроэнергия могла конкурировать по цене с традиционными источниками энергии, цена поликристаллического кремния не должна превышать 25 USD/кг [1]. В связи с этим основным критерием применимости технологического метода для производства поликристаллического кремния ФЭП являются малые затраты электрической энергии на получение 1 кг поликристаллического кремния. С точки зрения энергетических затрат, степени конверсии исходного вещества и простоты технической реализации наибольший интерес представляет технология получения гранулированного кремния из моносилана в реакторе кипящего слоя. Имеются сведения [2–4] об исследованиях в этой области. В то же время для эффективной реализации данной технологии в промышленных масштабах необходима глубокая теоретическая проработка процесса, предусматривающая создание математических моделей, определяющих зависимость выходных показателей процесса, состава и качества полученных продуктов от технологических режимов процесса.

Анализ процесса роста частицы кремния в кипящем слое

Рассмотрим рост кремниевых частиц начальным диаметром d_0 в кипящем слое. В течение некоторого бесконечно малого промежутка времени Δt масса разложившегося моносилана ΔM_{SiH_4} составит:

$$\Delta M_{\text{SiH}_4} = M_{\text{SiH}_4} \Delta V_{\text{SiH}_4} \quad (1)$$

где M_{SiH_4} — молярная масса моносилана, кг/моль; ΔV_{SiH_4} — объем разложившегося моносилана, м³.

Объем ΔV_{SiH_4} составит

$$\Delta V_{\text{SiH}_4} = U_{\text{SiH}_4} \Delta t, \quad (2)$$

где U_{SiH_4} — скорость термического разложения моносилана, моль/с.

В таком случае изменение массы кремния в течение периода Δt составит:

$$\Delta M_{\text{Si}} = \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiH}_4}} M_{\text{SiH}_4} U_{\text{SiH}_4} \Delta t = M_{\text{Si}} U_{\text{SiH}_4} \Delta t, \quad (3)$$

где M_{Si} — молярная масса кремния, г/моль.

В выражении (3) соотношение молярных масс $M_{\text{Si}}/M_{\text{SiH}_4}$ представляет собой стехиометрический коэффициент из уравнения реакции термического разложения моносилана.

Объем твердой фазы кремния, образовавшегося в течение промежутка времени Δt , составит:

$$\Delta V_{\text{Si}} = \frac{\Delta M_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Si}}} = \frac{M_{\text{Si}} U_{\text{SiH}_4} \Delta t}{\rho_{\text{Si}}}, \quad (4)$$

где ρ — плотность кремния, кг/м³.

Изменение объема одной частицы определяется из соотношения

$$\Delta V_{\text{ч}} = \frac{\Delta V_{\text{Si}}}{n_{\text{ч}}} \quad (5)$$

где $n_{\text{ч}}$ — количество частиц в объеме реактора.

Количество частиц диаметром d_0 в слое высотой H при площади поперечного сечения реактора S равно:

$$n_{\text{ч}} = \frac{V_{\text{ч}}}{V_{\text{ч}}} = \frac{SH(1-\varepsilon)}{\frac{1}{3}\pi d_0^3} = \frac{3S(1-\varepsilon)}{\pi d_0^3}, \quad (6)$$

где $V_{\text{ч}}' = SH(1-\varepsilon)$ — объем реактора, непосредственно занятый частицами; ε — порозность слоя, т.е. отношение объема пустот в слое к объему слоя частиц в целом (данная величина колеблется в пределах 0,35–0,45 и в технических расчетах обычно принимается равной 0,4).

Таким образом, изменение объема одной частицы опишется соотношением:

$$\Delta V_{\text{ч}} = \frac{\Delta V_{\text{Si}}}{n_{\text{ч}}} = \frac{M_{\text{Si}} U_{\text{SiH}_4} \Delta t \pi d_0^3}{\rho_{\text{Si}} 3SH(1-\varepsilon)}. \quad (7)$$

С другой стороны:

$$\Delta V_{\text{ч}} = \frac{1}{3}\pi(d_0 + \Delta d)^3 - \frac{1}{3}\pi d_0^3 = \frac{1}{3}\pi(d_0^3 + 3d_0^2\Delta d + 3d_0\Delta d^2 + \Delta d^3 - d_0^3). \quad (8)$$

Поскольку Δd — изменение диаметра, соответствующее бесконечно малому интервалу времени Δt , то слагаемые в выражении (8), содержащие Δd^2 и Δd^3 , бесконечно малы, и ими можно пренебречь.

В таком случае выражение (8) переписывается в виде

$$\Delta V_{\text{ч}} = \pi d_0^2 \Delta d. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (7), получим:

$$\pi \Delta d d_0^2 = \frac{U_{\text{SiH}_4} \Delta t M_{\text{Si}} \pi d_0^3}{3 \rho_{\text{Si}} S H (1 - \varepsilon)}. \quad (10)$$

Отсюда имеем:

$$\frac{\Delta d}{\Delta t} = \frac{U_{\text{SiH}_4} M_{\text{Si}} \pi d_0^3}{\pi d_0^2 3 \rho_{\text{Si}} S H (1 - \varepsilon)}. \quad (11)$$

Переходя от бесконечно малых величин к дифференциалам, получим:

$$\frac{d(d_{\pm})}{dt} = \frac{U_{\text{SiH}_4} M_{\text{Si}} d_0}{3 S H (1 - \varepsilon) \rho_{\text{Si}}}. \quad (12)$$

В выражении (12) U_{SiH_4} представляет собой скорость гетерогенной реакции термического разложения моносилана. Предложена [5] следующая зависимость для определения общей скорости термического разложения моносилана в кипящем слое:

$$-\frac{dC_{\text{SiH}_4}}{dt} = \left(\frac{k_{s0}(S/V)}{1 + K_{\text{H}_2} RTC_{\text{H}_2} + K_{\text{SiH}_4} RTC_{\text{SiH}_4}} + \frac{k_{v0}}{1 + K_U RTC_{\text{H}_2}} \right) C_{\text{SiH}_4}, \quad (13)$$

где k_{s0} — кажущаяся константа скорости гетерогенной реакции первого порядка, м/с; k_{v0} — кажущаяся константа скорости гомогенной реакции первого порядка, м/с; K_S — константа замедления гетерогенной реакции моносиланом, Па⁻¹; K_H — константа замедления гетерогенной реакции водородом, Па⁻¹; K_U — константа замедления гомогенной реакции водородом, Па⁻¹; P_H — давление водорода в реакционном объеме, Па; P_S — давление моносилана в реакционном объеме, Па; S — суммарная площадь поверхности межфазного раздела, м²; V — общий объем пустот в реакционном объеме, м³.

Уравнение (13) представляет собой уравнение скорости химической реакции первого порядка, где константа скорости гетерогенно реакции имеет вид:

$$K_{\text{SiH}_4} = \frac{k_{s0}(S/V)}{1 + K_{\text{H}_2} RTC_{\text{H}_2} + K_{\text{SiH}_4} RTC_{\text{SiH}_4}}. \quad (14)$$

Тогда в уравнении (12) U_{SiH_4} равно:

$$U_{\text{SiH}_4} = \frac{k_{s0}(S/V)}{1 + K_{\text{H}_2} RTC_{\text{H}_2} + K_{\text{SiH}_4} RTC_{\text{SiH}_4}}. \quad (15)$$

Область существования кипящего слоя ограничена минимальной скоростью псевдоожижения (снизу) и скоростью уноса частиц из слоя (сверху). В связи с этим расход подаваемого в реактор моносилана не должен быть меньше минимальной скорости псевдоожижения, определяемой из соотношения Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{Ar}{1400 + 5,22\sqrt{Ar}}, \quad (16)$$

где $\text{Re} = \frac{u_0 d}{\nu}$ — критерий Рейнольдса; $Ar = \left(\frac{g d^3}{\nu^2} \right) \left(\frac{\rho_o - \rho_a}{\rho_a} \right)$ — критерий Архимеда; d — средний диаметр частиц, м; ρ_r — плотность газообразной среды, кг/м³; ρ_r — плотность твердых частиц, кг/м³; ν — кинематический коэффициент вязкости газа, м²/с.

Выразим из уравнения (17) минимальную скорость псевдоожижения:

$$u_0 = \frac{\nu Ar}{d(1400 + 5,22\sqrt{Ar})}. \quad (17)$$

Таким образом, минимальная скорость псевдооживления зависит от диаметра частицы, определяемого из уравнений (12) и (15). В связи с этим уравнения (12), (15) и (17) образуют систему, описывающую процесс роста частицы кремния и соответствующего изменения скорости подачи моносилана в реактор:

$$\frac{d(d_{\pm})}{dt} = \frac{U_{\text{SiH}_4} M_{\text{Si}} d_0}{3SH(1-\varepsilon)\rho_{\text{Si}}},$$

$$U_{\text{SiH}_4} = [k_{s0}(S/V)]/1 + K_{\text{H}_2}RTC_2 + K_{\text{SiH}_4}RTC_{\text{SiH}_4}, \quad (18)$$

$$u_0 = \frac{vAr}{d(1400 + 5,22\sqrt{Ar})}.$$

Система уравнений (18) может являться основой разработки программного обеспечения для системы автоматизированного управления процессом, автоматически регулирующей расход подаваемого в реактор моносилана. Автоматизированное управление процессом позволит обеспечить требуемую степень конверсии моносилана, уменьшить технологические потери и повысить экономическую эффективность процесса, что в конечном счете влияет на себестоимость производимого поликристаллического кремния и его применимость в производстве фотоэлектрических преобразователей.

Заключение

Оптимизация параметров технологического процесса получения гранулированного кремния из моносилана предполагает наличие математических зависимостей, описывающих взаимосвязь входных и выходных параметров технологического процесса. Наличие разработанного математического аппарата позволит осуществить автоматизацию технологического процесса и повысить его эффективность. Предложенная система уравнений дает возможность осуществить в ходе индустриализации процесса переход к программно управляемой подаче в реактор основного технологического реагента — моносилана.

SOME ASPECTS OF MATHEMATICAL MODEL OF GROWS PROCESS OF GRANULAR SILICON FROM MONOSILANE

A.L. KAIDAU

Abstract

The process of grows particles of silicon in process of producing of granular silicon from monosilane in a fluidized bed reactor is described. The equation which is describe the grows of silicon particles in a fluidized bed is obtained. The combined equation, which is allowed to organize automation control of, grows process of silicon particles is proposed.

Литература

1. Bernreuter J. // Das Solarstrom-Magazin. 2004. N 6. S. 66–70.
2. Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Рабинович О.С. и др. Тепло- и массоперенос-2003: Сб. науч. тр. Мн., 2003. С. 64–69.
3. Hsu G., Ronati N. // AIChE J. 1997. N 5. P. 79–86.
4. Hesse K. // Renewable Energy World. 2003. № 4. P. 85–100.
5. Furusawa T., Toshicori K., Hirona H. // Chemical Engineering Science. 1988. Vol. 43, N 8. P. 2037–2042.