

Выводы. Исследование тепловой инерционности солнечного коллектора проводилось численно с учётом динамики течения теплоносителя при реальном среднестатистическом распределении суточной интенсивности солнечной радиации. Проведенные расчёты показали наличие температурного скачка при работе солнечного коллектора, связанного с теплоёмкостью его элементов. Глубина этого скачка зависит от разности температур теплоносителей, одна из которых – это температура на входе в коллектор, а вторая – задаваемая температура, по достижению которой происходит подача расхода. Наличие температурного скачка практически не влияет на суммарные энергетические показатели солнечных

энергетических установок на основе гелиоколлекторов.

1. Даффи Дж. А., Бекман У.А. Тепловые процессы с использованием солнечной энергии. – М.: Мир, 1977. – 413 с.
2. Воробьёв В.М., Рьльський А.М. и др. Анализ тепловых потерь гелиоколлектора в процессе его нагрева // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2012. – Вип. 132. – С. 57–61.
3. Жданов Ю.А. Расчёт солнечных систем горячего водоснабжения с суточным циклом аккумулирования тепла // Гелиотехника. – 1989. – №2. – С. 43–47.
4. Сиворакиа В.Ю., Марков В.Л. и др. Теплові розрахунки геліосистем. – Дніпропетровськ, 2003. – 124 с.
5. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. – М.: Наука, 1984. – 286 с.

УДК 661.68

К.В.Сімейко (Інститут газу НАН України, Київ)

Дослідження можливості карботермічного відновлення кремнію

Розглядається дослідження можливості карботермічного відновлення кремнію. У якості відновника використовують капсульований піроуглецем кварцовий пісок, який одержаний у реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром. Основна перевага даного матеріалу при використанні в якості сировини для карботермічного відновлення – відносна чистота в порівнянні з аналогічними відновниками, оскільки піроуглець був отриманий із газової фази. Проплавка капсульованого піроуглецем кварцового піску проводилась у графітовому тиглі в печі з індукційним нагрівом.

Наведено обґрунтування вибору дослідження і вдосконалення технології карботермічного відновлення, результати дослідів із плавлення капсульованого піроуглецем кварцового піску в індукційній печі, мікроскопічний аналіз одержаного матеріалу, результати термодинамічних розрахунків та перспективи подальших досліджень.

Ключові слова: сонячна енергетика, кремній, карботермічне відновлення, індукційна піч, піроуглець.

Рассматривается возможность карботермического восстановления кремния. В качестве восстановителя используют капсулированный пироуглеродом кварцевый песок, который получен в реакторе с электротермическим псевдоожигенным слоем. Основное преимущество данного материала при использовании в качестве сырья для карботермического восстановления – относительная чистота в сравнении с аналогичными восстановителями, поскольку пироуглерод был получен из газовой фазы. Проплавка капсулированного пироуглеродом кварцевого песка проводилась в графитовом тигле в печи с индукционным нагревом.

Приведено обґрунтування вибору дослідження і совершенствования технологии карботермического восстановления, результаты опытов с плавлением капсулированного пироуглеродом кварцевого песка в индукционной печи, микроскопический анализ полученного материала, результаты термодинамических расчетов, а также перспективы дальнейших исследований.

Ключевые слова: солнечная энергетика, кремний, карботермическое восстановление, индукционная печь, пироуглерод.

Вступ. Сонячна фотоенергетика належить до галузей світової економіки, які швидко розвиваються. До 2015 року прогнозується збільшення загальносвітових потужностей фотоенергетики від 16,8 до 85 ГВт у порівнянні з 1,2 ГВт у 2004

році [1]. Поряд із перевагами використання сонячної енергетики, на сьогоднішній день вона є найбільш дорогою технологією одержання електроенергії. Кремній займає провідне місце серед напівпровідникових матеріалів, що використо-

вуються для виробництва фотоелектричних перетворювачів, які, в свою чергу, з енергетичної точки зору є найбільш ефективними приладами для перетворення сонячної енергії в електричну [2].

Розробки технологій одержання високочистого кремнію на основі силанів почалися в 70-х роках, коли підвищився попит на надчистий кремній для інфрачервоних детекторів, і були реалізовані після 1985 року фірмами *Union Carbide* і *Komatsu Electronic Metals, Advanced Silicon Materials, MEMC Pasadena* [3]. Найпоширенішою технологією для відновлення кремнію з використанням силанів є Сіменс-процес, який у якості основної сировини використовує трихлорсилан. Сіменс-процес у найпростішому вигляді реалізується наступним чином: у потоці реакційної парогазової суміші силанів і водню на поверхні нагрітих до 650-1300°C кремнієвих стержнів (або частинок у псевдозрідженому шарі) проходить відновлення силану і осадження вільного кремнію. Температурний режим суттєво залежить від особливостей конструкції реактора і технологій. За рахунок високої температури стержнів звільнені атоми кремнію одразу вистроюються у кристалічну решітку, утворюючи кристали дендритної структури. Утворені в ході реакції газоподібні продукти відносяться потоком непрореагованої парогазової суміші, і після очищення та розділення можуть бути використані повторно. Основним недоліком даної технології є токсичність силанів, які використовуються в процесі, а також складність та багатостадійність технології.

Таким чином, створення більш дешевої та екологічної чистої технології одержання кремнію на сьогоднішній день є актуальною проблемою, вирішення якої шукають у провідних лабораторіях світу.

Постановка завдання. Метою дослідження є одержання кремнію карботермічним відновленням капсульованого піровуглецем кварцового піску.

Методи дослідження: експериментальне дослідження плавки капсульованого піровуглецем кварцового піску в індукційній печі, аналіз одержаного матеріалу, термодинамічні розрахунки.

Результати. Одним із методів одержання високочистого кремнію є карботермічне відновлення кварцового піску. Досягнуті за останній

час успіхи у виробництві синтетичного високочистого кварцового піску роблять цей підхід найбільш перспективним. Наукові промислові дослідження, які виконані компанією *Sintef Materials Technology* (Норвегія), базуються на застосуванні чистого SiC, який одержують безпосередньо під час реакції SiO₂ з CH₄/H₂ у плазмовій печі, що обертається. При виробництві металургійного кремнію в електричній рудотермічній печі підтверджено, що цей відновник не забруднює шихту значною кількістю небажаних домішок (особливо залізом, алюмінієм, фосфором і бором) [4]. Процес характеризується підвищеним вмістом вуглецю в одержаному кремнії. При використанні методу карботермічного відновлення у якості вуглецевого відновника використовують широкий спектр вуглецевих матеріалів: починаючи від нафтового коксу і закінчуючи деревинним вугіллем. Недоліком карботермічного відновлення є висока енергоємність процесу, а також ступінь чистоти відновника. Потенційним джерелом кремнію сонячних марок може бути його одержання шляхом прямого карботермічного відновлення високочистого оксиду кремнію відновником, який має достатньо чистий вуглець [5].

В інституті газу НАН України запропоновано у якості відновника використовувати капсульований піровуглецем кварцовий пісок [6]. Даний пісок одержують під час піролізу метану в реакторі з електротермічним псевдозрідженим шаром [7]. На рис. 1 зображено фотографії під мікроскопом чистого кварцового піску, а на рис. 2 – фотографії кварцового піску, капсульованого піровуглецем.



Рис. 1. Чистий кварцовий пісок.

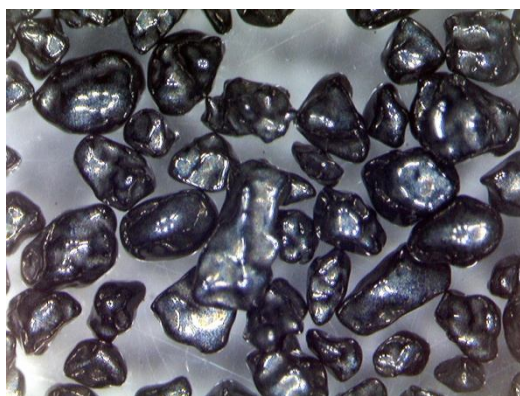
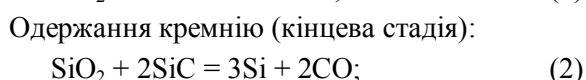
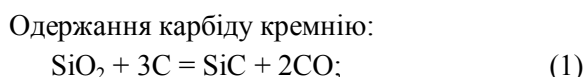


Рис. 2. Капсульований піровуглецем кварцовий пісок.

Застосування псевдозрідженого шару в процесах осадження піровуглецю дозволяє, поряд з усіма перевагами осадження з газової фази, забезпечувати високу швидкість нарощування покриття і однорідність шару. Товщина одержаного шару піровуглецю може змінюватись за рахунок регулювання температури, гідродинаміки і часу перебування частинок кварцового піску в реакторі. Даний матеріал буде використаний для дослідження можливості одержання кремнію методом карботермічного відновлення.

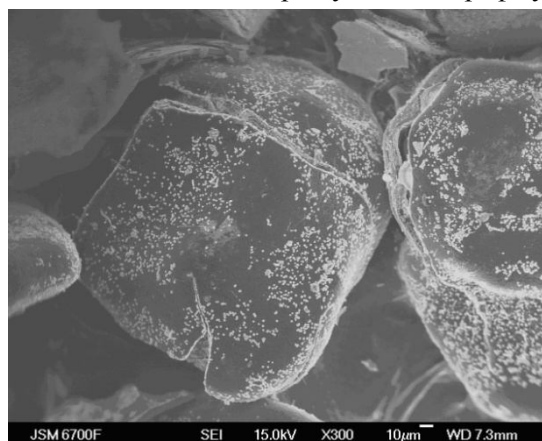
Процес карботермічного відновлення включає декілька хімічних процесів при температурі 1800-2000°C:



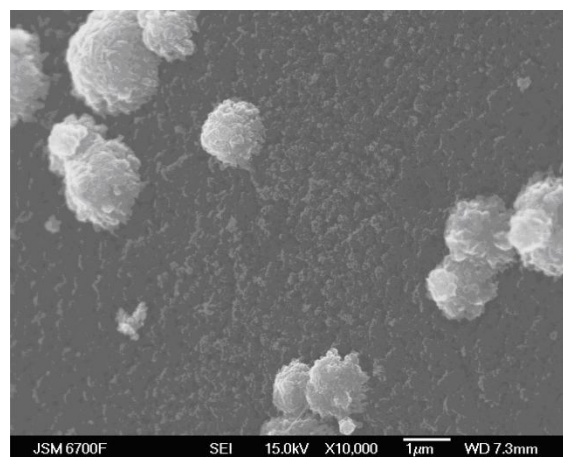
Було проведено кілька дослідних плавок капсульованого піровуглецем кварцового піску з різним вмістом вуглецю в печі з індукційним нагрівом потужністю 10 кВт. Для прикладу більш детально розглянемо один із типових дослідів. Наважку шихти $V = 50 \text{ см}^3$, $\omega_{\text{вуглецю}} = 30\%$, поміщену в графітовий тигель, нагрівали приблизно до 1900°C. При заданій температурі витримували приблизно 20 хвилин. Температуру вимірювали оптичним пірометром. Після охолодження одержано світло-сірий однорідний матеріал.

Як видно на фотографіях при значному збільшенні (рис. 3а, б), поверхня частинок піску покрита виділеннями, напевно, карбіду кремнію. Невелика кількість прореагованої речовини по-

яснюється, напевно, низькою температурою в зоні реакції. Збільшення температури обмежувалося вогнестійкістю матеріалу тигля – графіту.



а



б

Рис. 3. Поверхня частинок кварцового піску після обробки в індукційній печі: а – збільшення в 300 разів; б – збільшення в 10000 разів.

Подальший розрахунок термодинамічних параметрів процесу в програмах *Rectangle* і *Terra* показав, що при зменшенні тиску в системі зменшується температура утворення кремнію (рис. 4).

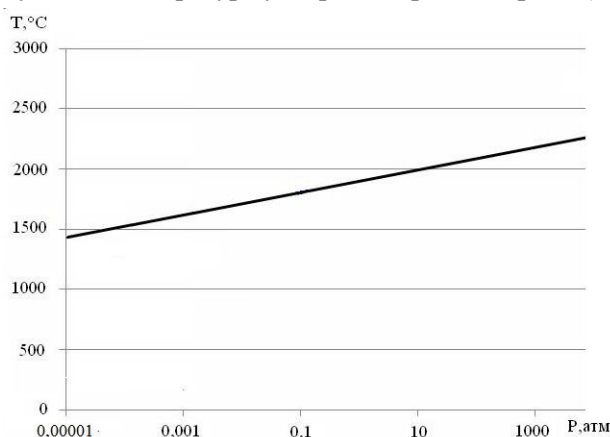


Рис. 4. Залежність рівноважної температури утворення металічного кремнію від тиску.

Ці розрахунки відкривають перспективи для технології прямого відновлення кремнію у вакуумних печах.

Висновки. Проведені плавки в індукційній печі показали утворення карбїду кремнію при використанні капсульованого піровуглецем кварцового піску, що є однією із проміжних стадій утворення високочистого кремнію. Таким чином, аналіз теоретичних та експериментальних результатів свідчить про можливість одержання кремнію, який можна застосовувати для виробництва фотоелектричних перетворювачів шляхом його відновлення чистим піровуглецем.

1. *Solar photovoltaic electricity empowering the world.* Report EPIA / Greenpeac "Solar Generation", September. – 2007. – 64 p.
2. *Nemtchinova N.V., Krasin B.A., Kloytz V.E.* High puri-

ty metallurgical silicon a base element for solar energy // Climate and environment: proc. of the conf. (21-23 April 2006. – Amsterdam Holland) // European journal of Natural History. – 2006. – № 3. – P. 95–96.

3. *Geiranger R.* Silicon for the Chemical Industry IV // Norway. – 1998. – 240 p.

4. *Geerligs L.J.* Et al solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology. <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2002>

5. *Patent WO/2007/102745* Method for the manufacture of pure Silicon Metal and amorphous silica by reduction of quartz (SiO₂). Sorvik, Arvid. Publication date: 13.09.2007

6. *Пат. на винахід 98747* Укр., МПК C01B 33/023 (2006/01), Спосіб одержання високочистого кремнію. – Богомолів В.О., Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Сімейко К.В. – Публ. 11.06.2012, Бюл. №11.

7. *Пат. на кор. модель 83147* Укр., МПК C10G 9/32 (2006.01), Реактор для піролізу газоподібних вуглеводнів. – Богомолів В.О., Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Сімейко К.В. – Публ. 27.08.2013, Бюл. №16.

УДК: 548.4, 542.8, 539.8

Л.П.Стебленко, докт.физ.-мат.наук, А.А.Подольян, канд.физ.-мат.наук,
О.А.Коротченко, докт.физ.-мат.наук, Д.В.Калиниченко, Ю.Л.Кобзарь, канд.физ.-мат.наук,
А.Н.Курилюк, канд.физ.-мат.наук (Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, Киев),
Т.Т.Тодосийчук, докт.хим.наук, Л.Н.Ященко, канд.хим.наук,
Л.О.Воронцова (Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев)

Влияние полимерных покрытий и магнитной обработки на время жизни носителей в кремнии, используемом в солнечной энергетике

В работе изучалась возможность повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов, изготавливаемых на основе базовых кристаллов solar-Si, при нанесении на их поверхность полимерных (эпоксиуретановых) покрытий и при использовании магнитной обработки в слабых магнитных полях. Показано, что сочетание пассивирующих просветляющих полимерных покрытий с влиянием магнитного поля приводит к изменению характера спада фото-ЭДС и к увеличению диффузионной длины носителей и, соответственно, указывает на возможность повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов.

Ключевые слова: кристаллы solar-Si, полимерное покрытие, магнитное поле, фото-ЭДС, время жизни носителей, структурная перестройка.

У роботі вивчалася можливість підвищення коефіцієнта корисної дії сонячних елементів, що виготовляються на основі базових кристалів solar-Si, при нанесенні на їх поверхню полімерних (епоксиуретанових) покриттів і при використанні магнітної обробки в слабких магнітних полях. Показано, що поєднання пасивуючих просвітлюючих полімерних покриттів із впливом магнітного поля приводить до зміни характеру спаду фото-ЕРС та до збільшення дифузійної довжини носіїв і, відповідно, вказує на можливість підвищення коефіцієнта корисної дії сонячних елементів.

Ключові слова: кристали solar-Si, полімерне покриття, магнітне поле, фото-ЕРС, час життя носіїв, структурна перебудова.

© Л.П.Стебленко, А.А.Подольян, О.А.Коротченко,
Д.В.Калиниченко, Ю.Л.Кобзарь, А.Н.Курилюк,
Т.Т.Тодосийчук, Л.Н.Ященко, Л.О.Воронцова, 2014