

Доклад

Технического директора ООО «Плазлэй» Гоптаря А.И.

Тема: Производство особо чистого кварцевого концентрата с высокой степенью очистки и высокими плавочными свойствами для наплава высококачественного прозрачного кварцевого стекла, с использованием новых экологически чистых технологий.

1. Существующие технологии в России и их недостатки

В настоящее время в России применяют традиционные технологии обогащения природного кварца начиная с 60 годов прошлого столетия (ОАО «Кыштымский ГОК», ОАО «Полярный кварц»). Традиционная схема обогащения кварца включает в себя основные технологические операции: измельчение в механических дробилках и мельницах, флотация с добавлением плавиковой кислоты и флот реагентов, травление в смеси плавиковой и соляной кислот, высокотемпературная прокалка и высокотемпературное хлорирование. Степень чистоты по примесям кварцевый концентрат соответствует низкому стандарту Iota-std, американской компании Unimin, но по плавочным характеристикам уступает (в кварцевом стекле встречаются пузырь, темные включения, белые пятна). Причина в том, что в обогащенном кварцевом концентрате встречаются сростки кварца с минералами, которые в стекле образуют темные включения с пузырями и центрами кристаллизации, что недопустимо в стеклах. Это связано с тем, что процесс механического измельчения не позволяет избежать этого недостатка. В обогащенном кварцевом концентрате присутствуют остатки флот реагентов и технологические примеси (пластик, резина), при высокотемпературном прокаливании в кислороде образует золу, в которой содержится углерод и металлы образующие дефекты в стекле: темные включения с пузырями и центрами кристаллизации. При использовании плавиковой кислоты в трещинах кристаллов даже после десятикратной промывки деионизованной водой остаются остатки нерастворимых фторидов, которые в стекле

наблюдаются в виде белых пятен. Это скопление очень мелких пузырей (в стекловарении этот эффект применяют для получения матового стекла) и это является дефектом в стекле. Высокотемпературная прокалка недостаточно эффективна по удалению газово-жидких включений, что отрицательно сказывается на качестве стекла по пузырям, а также удалению технологических примесей. Высокотемпературное хлорирование хорошо удаляет примеси с поверхности кристалла кварца и с трещин, но структурные примеси особенно литий не удаляет, даже при большом расходе хлористого водорода.

При обогащении традиционными методами одной тонны кварца образуется порядка десяти кубов кислых стоков, содержащих опасные ионы фтора и хлора. В настоящее время утилизация соединений фтора с точки зрения экологии является крайне затратной, сопоставимой со стоимостью основного производства.

Для выпуска кварцевого стекла требуемого качества стекольные заводы закупают качественный кварцевый концентрат за рубежом. Отечественное сырье надлежащего качества не производится.

2. Сущность плазмохимической технологии

Разработанная технологическая схема кардинально отличается от традиционных методов очистки кварцевых концентратов - выщелачивание в кислотах и высокотемпературное хлорирование. В схеме не используются опасные вещества и обычные методы измельчения, которые вносят дополнительные загрязнения продукта от трущихся поверхностей. Не используется высокое давление и нагрев до высоких температур. Затраты на единицу продукции в разработанной технологии ниже чем в традиционной. Исходный кусок проходит мойку под струей технической воды. Далее куски загружаются в электрогидравлическую дробилку, где происходит дезинтеграция кусков кварца электрическими разрядами с напряжением до 100 кВ в протоке деионизованной воды. Процесс дезинтеграции кварца происходит по границам, где сконцентрированы основные примеси, в связи с

чем измельчение до рабочей фракции 0.1-0.4 мм. сопровождается с эффективной очисткой. Далее продукт проходит магнитную сепарацию, интенсивность ее увеличивается т.к. в разряде (это плазменная дуга) происходит увеличение магнитной составляющей. Небольшие кусочки кварца проходят оптическую сепарацию, где отделяются зерна минералов и непрозрачный кварц. После чего продукт поступает ультразвуковую установку для удаления остатков минералов и пленок. Далее в электрохимическую установку с раствором соляной кислоты для предварительной очистки. Соляная кислота проходит регенерацию и возвращается в процесс. Окончательная стадия: кварцевая крупка засыпается в загрузочный бункер из расчета обработки материала на полную смену в плазмохимической установке, где материал в движении обрабатывается в неравновесной плазме с использованием сухого хлористого водорода и других инертных газов в течение 7-15 минут и ссыпается в разгрузочный бункер, после разгерметизации установки упаковывается в специальную тару. В микроэлектронике давно ушли от травления кислотами и сейчас процессы травления, очистки осуществляют в плазменных аппаратах. Сущность метода плазмохимической очистки кристаллического кварца заключается в том, что твердое тело обрабатывается потоком активных компонентов плазмы (электроны, ионы, радикалы), а если эти активные компоненты плазмы еще и химически активны (ионы хлора) то они вступают в химические реакции с примесями и образуют летучие соединения, которые осаждаются в фильтре за пределами активной зоны. При взаимодействии ВЧ-плазмы на частицы зерен кристаллического кварца с поверхности удаляются примесные соединения, также благодаря магнитным и электромагнитным полям создаются условия для дискретного движения по дислокационным каналам элементов примесей (лития, калия, натрия и других элементов) на поверхность (Физическая химия силикатов авт. В.С. Горшков), где они химически связываются в газообразные летучие соединения (хлориды), что подтверждается обработкой автоклавного монокристалла кварца и горных

хрусталей в плазме, которые практически не очищаются особенно от щелочей до требуемых значений традиционными методами в кислотах и высокотемпературным хлорированием. Газово-жидкие включения (вода, соединения элементов) и графит внутри зерна кварца имеющие большой тангенс угла диэлектрических потерь поглощают ВЧ энергию, разогреваются и с повышением давления выходят из кварца, что улучшает плавочные свойства концентрата по наличию в стекле пузырей, что дает возможность использовать чистый кварц месторождений с большим содержанием газово-жидких включений и графита. В процессе плазменной обработки кварца в значительной степени удаляется гидроксил (группа OH), что позволяет наплавлять кварцевое стекло с повышенной температурой размягчения и спектром пропускания в ИК области. Технологические примеси эффективно удаляются: пластик, резина и другие конструкционные материалы содержат углерод, который связывается кислородом в CO₂, элементы присутствующие в технологических примесях связываются с хлором как и примеси на поверхности кварца удаляются. В концентрате полностью отсутствуют фториды, которые в стекле образуют белые пятна (скопление мелких пузырей).

Плазменная технология позволяет не только очищать кварц от элементов примесей, но одновременно позволяет легировать крупку различными элементами для наплава специального легированного кварцевого стекла. Указанный процесс легирования при необходимости может использоваться для изготовления тиглей необходимого качества.

Основное и ключевое оборудование можно изготовить в России. Разработчики и производители известны.

4. Экология и экономичность производства

В настоящее время при разработке новых технологических процессов особое внимание уделяется экологическим требованиям. Предлагаемые методы очистки кварца не требуют применение дорогостоящей и вредной

плавиковой кислоты, а также очистных сооружений для ее утилизации. В новых технологических процессах используется вода, электроэнергия, соляная кислота (отработанная кислота легко регенерируется и вновь используется в процессе). Плазмохимическая очистка осуществляется в вакууме с использованием незначительного расхода хлорсодержащего хладона (в 30-35 раз меньше) по сравнению с установкой высокотемпературного хлорирования и хлориды улавливаются сухим ионообменным фильтром.

5. Сырьевая база

Сырьем для особо чистого концентрата применяемым для производства тиглей для получения кремния, может являться жильный кварц, горный хрусталь, искусственный монокристалл или искусственно выращенная в автоклаве кварцевая крупка рабочей фракции 0,1-0,4 мм. Работы по выращиванию кварцевой крупки фракцией 0,1-0,4 мм проводились в МГУ, в Черноголовке Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов, в Гусе-хрустальном завод ОЧКС, но из синтезированной крупки плавилось кварцевое стекло с пузырями и содержало значительное количество щелочных металлов, которые не удалялись традиционными методами. Данная технология перспективна в части качества и стоимости, однако требует доработки.

Технический директор ООО «Плазлэй»

А.И. Гоптарь

17.12.2025 г.