

А.З. Дантаева¹, М.Б. Ибраев¹, Г.И. Султамурат²

¹Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Казахстан

²Актюбинский университета им. С.Баишева, г. Актюбинск, Казахстан

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ ШИХТЫ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Аннотация. Рассмотрены теоретические основы процесса восстановления и технология выплавки кремния в дуговых электропечах. Изложены результаты исследования термодинамики, кинетики реагирования и механизмов процесса плавки. Освещены вопросы производства: шихтоподготовка, плавка, рафинирование, газоочистка. Разработаны, предложены и апробированы в промышленных условиях физико-химические модели карботермического процесса, позволившие оценить влияние задаваемых технологических параметров плавки (химический состав и загрузочные коэффициенты шихтовых компонентов, температура) на извлечение кремния и его сортность. Для получения базового материала – используется кремний металлургических марок, получаемый плавкой в рудно-термических печах (РТП). Приведено описание основного механизма восстановления кремнезема в печи, представлена одна из конструкций печи и технологическая схема для производства кремния. Предложено изучить процесс получения металлургического кремния в РТП с помощью программного комплекса «HSC Chemistry».

Ключевые слова: производство кремния, руднотермическая печь, термодинамическое моделирование, энергия Гиббса.

• • •

Түйіндеме. Қалпына келтіру процесінің теориялық негіздері және электр доғалы пештерде кремнийді балқыту технологиясы қарастырылған. Термодинамиканы, әрекеттесу кинетикасын және балқыту процесінің механизмдерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Өндіріс мәселелері: шихта дайындау, балқыту, қайта еңдеу және газдан тазарту көтерілген. Карботермиялық процестің физикалық-химиялық модельдері жасалып, ұсынылды және өнеркәсіптік жағдайда сынақтан өтті. Бұл балқытудың көрсетілген технологиялық параметрлерінің (химиялық құрамы мен шихталық компоненттерінің жүктеме коэффициенттері, температура) кремнийдің қалпына келуіне және сортына әсерін бағалауға мүмкіндік берді. Негізгі материалды алу үшін кенді-термиялық пештерде (КТП) балқыту арқылы алынған металлургиялық сұрыпты

кремний қолданылады. Мақалада пештегі кремнийді қалпына келтірудің не-пзгі механизмі сипатталған, пештің конструкцияларының бірі және кремний ендірісінің технологиялық схемасы берілген.

Түйінді сөздер: кремний ендірісі, термиялық пеш, термодинамика, Гиббс энергиясы.

• • •

Abstract. The article considers the theoretical foundations of the recovery process and the technology of silicon smelting in electric arc furnaces. The results of a study of thermodynamics, reaction kinetics, and mechanisms of the melting process are presented. Production issues are covered: charge preparation, smelting, refining, gas purification. Physicochemical models of the carbothermal process were developed, proposed and tested under industrial conditions, which made it possible to assess the influence of the specified technological parameters of the smelting (chemical composition and loading coefficients of charge components, temperature) on silicon recovery and grade. The article describes the main mechanism for the recovery of silica in the furnace, presents one of the designs of the furnace and the technological scheme for the production of silicon. The author suggested studying the process of producing metallurgical silicon in RTP using the HSC Chemistry software package

Key words: silicon carbide, ore-thermal furnace, thermodynamics, Gibbs energy.

Введение. Считается, что в промышленном масштабе металлургический кремний получают путем высокотемпературного восстановления кремнезёма углеродом в дуговой руднотермической печи при нагреве до температуры порядка 3000°C. Кремнезём смешивают с восстановительной смесью, полученную таким образом шихту загружают на колошник РТП, а через летку печи периодически осуществляют выпуск готового продукта в виде кремния. При загрузке РТП быстрое спекание сырых материалов в зоне подогрева вызывает зависание шихты в шахте, что ухудшает её сход в реакционную зону печи и снижает газопроницаемость шихты. Это приводит к образованию прогаров и свищей на колошнике, и, как следствие, ведет к безвозвратным потерям оксида кремния с отходящими газами, что снижает показатели извлечения кремния и приводит к дополнительному расходу электроэнергии [1].

Для повышения извлечения кремния в последнее время намечилось несколько направлений совершенствования технологий [2-5]. Одно из них введение нового составляющего в шихту. Известна шихта для выплавки кремния, содержащая каменноугольный полукокс,

повышенная химическая активность которого приводит к увеличению извлечения кремния до 73,6%. Известна также восстановительная смесь, содержащая малозольный бурый уголь. Использование данной смеси значительно улучшает извлечение кремния, но из-за сравнительно высокой зольности бурого угля данное предложение не нашло практического применения. Другое направление повышения извлечения кремния - введение активных веществ с целью повышения химической активности восстановительной смеси. Введение добавок NaF, NaCl, KCl и MgO в количестве до 3% повышает активность углеродистых материалов. Однако широкого использования способ тоже не имеет, т. к. при конденсации влаги на охлаждающих элементах конструкции печи и в газоочистных устройствах создаются агрессивные среды за счет хлоридов и фторидов, разложенных при высокой температуре и приводящих к коррозии оборудования [4].

Цель работы. Определены условия оптимизации процесса на основе определения термодинамических параметров взаимодействий между компонентами шихты в процессе плавки металлургического кремния.

Физико-химические свойства компонентов шихты. В состав шихты входят кварц, древесный уголь, кокс нефтяной, каменный уголь, щепа технологическая, карбонизат.

Соотношение компонентов в составе шихты устанавливается на основании расчетов и химических анализов восстановителей и кварца. При этом за основу принимается реакция восстановления оксида кремния углеродом: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$. Избыток углерода в шихте по технологии плавки берется в пределах от 10 до 25% от стехиометрического количества [1,6]. В товарном продукте по ГОСТ 2169-69 лимитируется содержание примесных элементов: Fe, Al, Ca. Однако, иногда учитываются предъявляемые потребителями повышенные требования по содержанию в кремнии и других примесей. Источниками примесей являются сырьевые материалы: кварц, восстановители и электроды. Большую часть примесей вносит рудная часть шихты (50-80% Fe, 41-85% Al). Основную долю кальция (из 10-16% примеси) вносит древесный уголь и щепа. Также источником примесных включений в выплавляемом кремнии могут служить окислы золы «восстановителей», которые образуя шлаковую фазу, попадают в кремний при его выпуске из печи [1]. Поэтому все шихтовые материалы, поступающие на производство кремния, должны соответствовать по качеству действующей нормативной документации [6]:

Рудным сырьем для получения кремния, используемого на предприятии «Тау – Кен - Темір», служит кварц Актасского месторождения с содержанием SiO_2 не менее 98%; в качестве углеродистого восстановителя используют комбинацию углерод содержащих материалов различного происхождения -древесный уголь, нефтекоккс, каменный уголь, карбонизат, древесную щепу

Кварц. Минералогический состав и физико-химические свойства кварца Актасского месторождения, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические свойства кварца [6]

Наименование показателей	Требования
Содержание SiO_2 , % не менее	98
Содержание, Fe_2O_3 , % не более	0,02
Содержание Al_2O_3 , % не более	0,02
Содержание CaO , % не более	0,03
Содержание посторонних примесей, % не более	3
Количество кусков плюс 90 мм, %, не более	7
Количество кусков менее 20 мм, %, не более	3
Насыпная плотность, т/м ³	$1,4 \pm 0,2$

Восстановители. Поставляемый на завод, уголь древесный марки А (1-го сорта), должен соответствовать требованиям ГОСТ 7657-84 (таблица 2).

Таблица 2 - Физико-химические свойства древесного угля [6]

Наименование показателей	Требования
Кажущаяся плотность г/см ³ , не менее	0,37
Массовая доля золы, %, не более	3,0
Массовая доля нелетучего углерода, %, не менее	78
Массовая доля влаги, %, не более	6
Массовая доля угля с размером зерна менее 12 мм, %, не более	5
Массовая доля головней, %, не более	2
Масса 1 дм ³ , г, не менее	210

Кокс нефтяной малосернистый (марки КЗ-8 и КЗ-5), поставляемый на завод, должен соответствовать требованиям ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные, малосернистые, технические условия».

Таблица 3 - Физико-химические свойства нефтекокса [6]

Наименование показателей	Требования	
	КЗ-А	КЗ-0
Массовая доля общей влаги, % не более	3,0	3,0
Выход летучих веществ, % не более	7	9
Зольность, % не более	0,4	0,6
Массовая доля серы, % не более	1,0	1,5
Массовая доля мелочи, куски размером менее 8 мм, %, не более	8	10
Действительная плотность после прокаливания при 1300 ^o С _в и в течение 5 ч. г/см ³	2,1-2,13	2,08-2,13
Массовая доля %, не более:		
Кремния	0,06	0,08
Железа	0,07	0,08
Ванадия	0,008	0,015

Физико-химические свойства каменного угля Карагандинского угольного бассейна фракции 20-100 мм представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Физико-химические свойства каменного угля марки Д (ДВ) [6]

Наименование показателей	Требования по ТУ
Зольность, % не более	3.5
Массовая доля рабочей влаги, % не более	8
Массовая доля серы, % не более	0.7
Массовая доля хлора, % не более	0.04
Массовая доля мышьяка, % не более	0.0005
Выход летучих веществ, % не более	45
Содержание железа (Fe) %, не более:	0,19

Углерод общий, %	-
Состав золы угля:	
Массовая доля Fe_2O_3	-
SiO_2	-
Al_2O_3	-
TiO_2	-
Фракция менее 20 мм не более, %	15
Удельная теплота сгорания, ккал/кг	4600

Физико-химические свойства низкозольного высокорреакционного карбонизата, получаем оготермической обработкой неспекающихся малозольных энергетических углей Шубаркольского разреза, показаны в таблице 5.

Таблица 5 - Физико-химические карбонизата марки КУ [6]

Наименование показателей	Требования производства
Зольность, % не более	3.5
Выход летучих веществ, % не более	4.0
Массовая доля рабочей влаги, % не более	10
Массовая доля серы, % не более	0.5
Массовая доля фосфора, % не более	0.02
Массовая доля хлора, % не более	0.2
Массовая доля мышьяка, % не более	0.005
Содержание углерода (сухая масса), % не менее	93.5
Массовая доля фракции менее 10мм, % не более	5

Щепа технологическая, производится на территории завода из лиственных пород деревьев. К ней предъявляются требования по размерам щепы, не допускаются металлические включения, соблюдаются ограничения по содержанию в ней коры и гнили (таблица 6).

Таблица 6 - Физико-химические свойства технологической щепы [6]

Наименование показателей	Требования
Массовая доля пород:	
Древесины в щепе, %	
Лиственных (береза, осина, тополь, ольха, граб, бук)	100
Размеры щепы, мм,	
Длина	От 30 до 100
Ширина	От 10 до 50
Толщина	От 5 до 25
Массовая доля коры, %, не более	1,5
Массовая доля гнили, %, не более	3,0

Рабочий гранулометрический состав и насыпная плотность шихтовых материалов указаны в таблице 7.

Таблица 7 - Физические характеристики сырьевых материалов [6]

Наименование материалов	Грансостав, мм	Насыпная плотность, т/м ³
Кварц	20 - 90	1,4±0,2
Уголь древесный	0 - 70	0,2 до 0,3
Кокс нефтяной	0 - 30	0,7 до 0,8
Уголь каменный	20 - 100	0,75 - 0,85
Карбонизат	5 - 40	0,35 - 0,55
Щепатехнологическая	(30-100)х(10-50)х(5-25)	0,3- 0,4

Методы исследования. Технологический процесс получения кремния в рудотермических печах по своей сути является совокупностью химических реакций, сопровождающимися тепловыми экзо- и эндоэффектами. В ходе этих реакций происходит взаимодействие промежуточных фаз с образованием новых фаз. Одной из таких фаз является кремний. Основная задача технологов сводится к максимальному извлечению кремния из исходного сырья: то есть не допустить потерь Si или минимизируя их в ходе производства. Экспериментальный анализ показателей технологии очень затруднен, так как выплавка кремния осуществляется в высокотемпературных условиях ($\approx 2000 \div 2800^\circ\text{C}$). Однако, методы эмпирического анализа позволяют

оценить в температурных условиях РТП возможность самопроизвольного осуществления той или иной реакции, определить тепловой эффект реакции, то есть является ли данная реакция экзо- или эндотермическая и равновесный состав протекающей реакции [7].

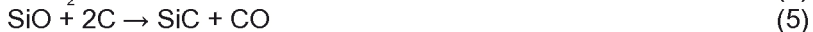
В данной работе для выполнения эмпирического анализа была использована возможность модуля пакета ReactionEquation программного комплекса HSC Chemistry, разработанного специалистами исследовательского центра фирмы Outotec [7].

Модуль пакета прикладных программ ReactionEquation (Уравнения реакций) предназначен для расчета термодинамических функций в интервале температур индивидуальных веществ либо изменения этих термодинамических функций в ходе химической реакции. Для расчета термодинамических функций, характеризующих индивидуальное вещество, используются хранящиеся в базе данных стандартные значения энтальпии H_{298} , энтропии S_{298} , и коэффициентов полинома A, B, C, D, по которым рассчитывается значение мольной теплоемкости при произвольно заданной температуре T по формуле:

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6} T^2$$

где T — температура, для которой проводится расчет, K.

В вычислительном эксперименте с помощью программного комплекса, в качестве исходных данных были взяты уравнения химических реакций (1-7) системы Si-O-C, диапазон температур, для которого рассчитывались термодинамические характеристики процесса (0-3000°C) и шаг изменения температур в этом диапазоне (100°C).



Уравнения (1-7) для которых были выполнены термодинамические расчеты представляют собой характерные реакции, которые могут оказывать воздействие на ход процесса получения металлургического кремния и, как следствие, работу руднотермической печи. По окончании расчета результаты полученных термодинамических данных выводились в виде таблицы 8 [7] в колонках которой приведены значения температуры, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса,

константы равновесия и логарифм константы для исследуемой химической реакции.

Таблица 8 - Пример, результатов расчета термодинамических данных для реакции

$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}(\text{g})$					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
0	147,576	84,052	124,618	1,92E-100	-99,716
100	147,864	84,972	116,157	9,18E-69	-68,037
200	147,901	85,071	107,65	1,87E-50	-49,728
300	147,733	84,754	99,156	1,54E-38	-37,813
400	147,395	84,214	90,706	3,53E-30	-29,452
500	146,912	83,548	82,317	5,36E-24	-23,271
600	146,185	82,666	74,004	2,99E-19	-18,525
700	145,734	82,178	65,762	1,70E-15	-14,77
800	145,259	81,713	57,568	1,88E-12	-11,725
900	144,271	80,816	49,461	6,10E-10	-9,215
1000	143,749	80,389	41,401	7,81E-08	-7,108
1100	143,218	79,988	33,382	4,86E-06	-5,314
1200	142,677	79,608	25,403	1,70E-04	-3,769
1300	142,128	79,247	17,46	3,75E-03	-2,426
1400	141,571	78,904	9,553	5,65E-02	-1,248
1500	141,006	78,576	1,679	6,21E-01	-0,207
1600	140,435	78,263	-6,163	5,24E+00	0,719
1700	139,857	77,962	-13,974	3,53E+01	1,548
1800	136,776	76,424	-21,662	1,92E+02	2,284
1900	135,918	76,02	-29,284	8,82E+02	2,945
2000	135,059	75,633	-36,866	3,51E+03	3,545
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml

SiO ₂	60,084	62,511	1	60,084	23,109	ml
C	12,011	37,489	3	36,033	13,753	ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml	
SiC	40,097	41,716	1	40,097	12,689	ml
CO(g)	28,01	58,284	2	56,021	44,827	l

Результаты ТДА. Непосредственная оценка условий восстановления и выплавки кремния в РТП практически невозможна: это связано с высокими температурами процесса, сложностью физико-химических превращений. Поэтому для исследования изучения применяют методы термодинамического моделирования [7]. Расчет изменения термодинамических функций в ходе химической реакции представляет собой часто встречающуюся задачу, решение которой позволяет ответить на ряд практически важных вопросов:

- Величина изменения энтальпии, численно равная тепловому эффекту реакции и противоположная по знаку, информирует о том, является данная реакция экзо- или эндотермической, выделяет энергию или поглощает ее из внешней среды;

- Знак изменения энергии Гиббса позволяет судить о возможности самопроизвольного осуществления реакции в определенном интервале температур и направлении;

- Величина константы равновесия позволяет определить равновесный состав при заданном исходном составе системы, в которой происходит реакция.

Начиная от температур загрузки шихты до ~2800°C, технологический процесс плавки кремния претерпевает разнообразные сложные превращения. Рассматривая, ход плавки технологического процесса, все протекающие физико-химические реакции можно разделить в зависимости от температуры на две группы, границей которой служит температура плавления кварца 1710°C (ориентировочно ~1700 °C):

- превращения в температурном интервале твердофазного состояния кварца (0 - 1700 °C);
- превращения в температурном интервале жидкофазного состояния кварца (>1700°C).

По типу превращений можно выделить превращения претерпевающие отдельной фазой системы, протекающие между компонентами шихты или промежуточных продуктов, образующимися в процессе плавки, в твердофазном, жидкофазном или газообразном их

состоянии, или их разнофазового сочетания между собой. Знание механизмов превращений в системе позволяют принимать решения по оптимизации технологических процессов. По результатам термодинамических расчетов построены кривые температурной зависимости изменений энтальпии (рисунки 1,2) и энергии Гиббса (рисунки 3,4) химических реакций, протекающих в процессе получения металлургического кремния.

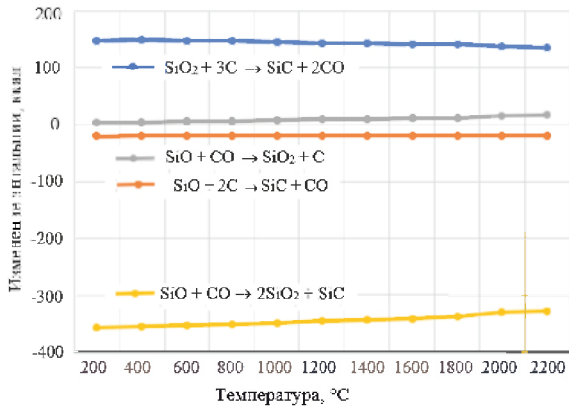


Рисунок 1 – Изменение энтальпии реакций в температурном интервале (0 - 2200 °C)

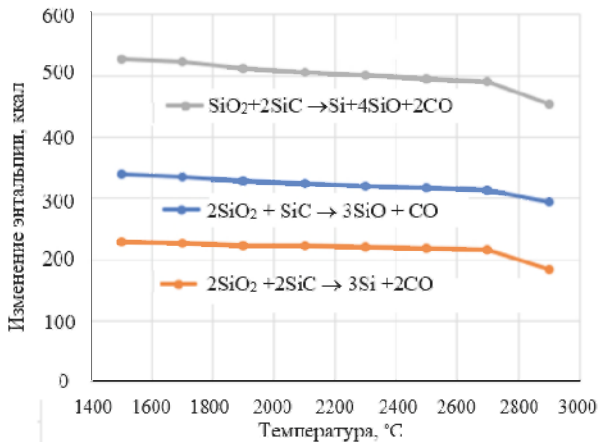


Рисунок 2 – Изменение энтальпии реакций в температурном интервале (1500 - 2900 °C)

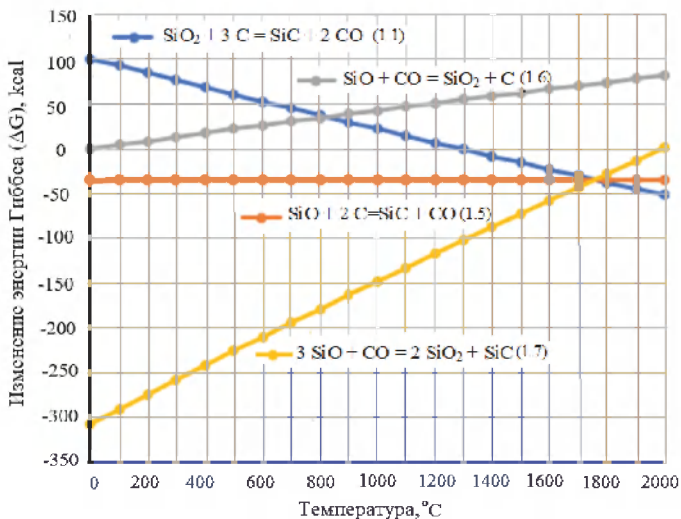


Рисунок 3 – Изменение энергии Гиббса реакций в температурном интервале (0 - 2200 °C)

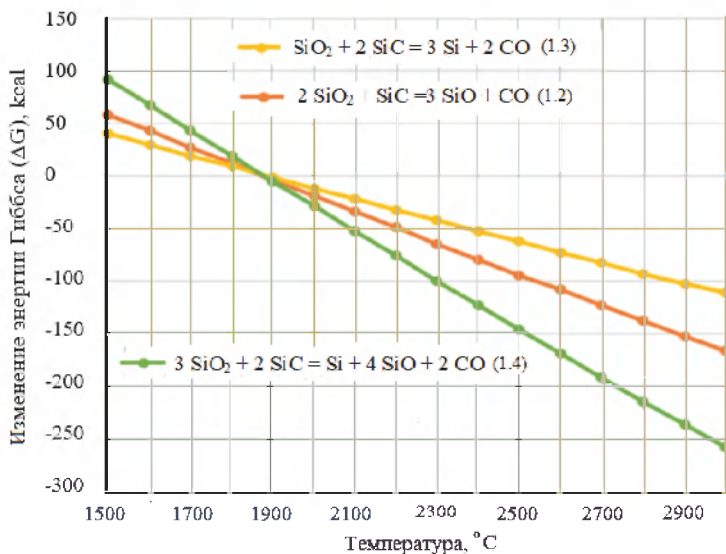


Рисунок 4 – Изменение энергии Гиббса реакций в температурном интервале (1500 - 3000 °C)

Основным базовым компонентом шихты получения Si является кварц. При этом, как показывает анализ уравнений (1-7), кремний образующими процессами являются реакции взаимодействия кварца с образующимся в ходе плавки карбидом кремния:

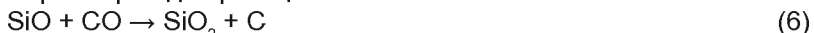


Термодинамический анализ процессов, протекающих в температурном интервале твердофазного состояния кварца (0 - 1700°C). Карбид кремния, как обязательная составляющая процессов (3) и (4) получения кремния, может образоваться в результате реализации реакций:



В первом случае (1), как показывает анализ расчетных термодинамических данных положительные значения энтальпии $\Delta H_{(1.1)} > 0$ (Рисунок 1) и энергии Гиббса $\Delta G(1.1) > 0$ (Рисунок 3) указывают, что термодинамически протекание реакции в интервале температур до 1700°C невозможно.

Образование карбида кремния термодинамически может реализоваться по реакции (5) путём восстановления монооксида, о чем свидетельствует значение изменения энергии Гиббса $\Delta G_{(1.5)} < 0$ (рисунок 3). Из анализа расчетных данных энтальпии $\Delta H_{(1.5)} < 0$ и константы равновесия реакции следует, что реакция экзотермическая, протекает с небольшим тепловым эффектом $\Delta H_{(1.5)} \approx 19\text{-}20$ ккал или 79-84 кДж. Процесс протекает как взаимодействие монооксида кремния содержащегося в проходящем через слои шихты газе. Это типичное превращение (сорбция) между твердым компонентом шихты (Ств) и компонента отходящего газа (SiO). Что касается взаимодействия между газообразными компонентами отходящих газов (монооксидом кремния и окисью углерода) выполнен расчет термодинамических параметров для реакций:



Анализ расчетных данных уравнения (6) показывает положительное значение изменения энергии Гиббса ($\Delta \bar{G}_{1.6} > 0$) что означает, реакция невозможна (рисунок 3). Но в этом же интервале температур возможно протекание экзотермической реакции (7), с большим тепловым эффектом порядка 1418-1485 кДж (Рисунок 1), $\Delta H_{(1.7)} \sim 339\text{-}350$ ккал., вероятность которой уменьшается с увеличением темпера-

туры, прямая $\Delta G_{(1,7)} = f(T)$ растет с температурой (рисунок 3).

Таким образом, в температурном интервале до -1700°C между основными твердыми компонентами шихты (кварцем и углеродом) не происходят взаимодействия, о чем свидетельствуют расчетные значения термодинамических параметров. В этом интервале протекают реакции между компонентами шихты (углеродом) и отходящего газа (монооксидом кремния) по реакции $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$ (5) и между газообразными продуктами, образующимися в процессе плавки кремния по реакции

$3\text{SiO} + \text{CO} \rightarrow 2\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ (7). Газообразные продукты отходящих газов (SiO , CO), попадая в более низкотемпературную область относительно температур образования, конденсируют с образованием SiO_2 и SiC .

Термодинамический анализ процессов, протекающих в температурном интервале жидкофазного состояния кварца ($>1700^\circ\text{C}$). Данные на рисунке 3 свидетельствуют, что при температурах выше $\sim 1300^\circ\text{C}$ возникает термодинамическая вероятность образования карбида кремния по реакции (1):

$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ и вероятность этой эндотермической реакции растет с температурой. Однако, низкое содержание углерода в шихте приводит к принципиальной невозможности обеспечения образования SiC по реакции (1) и при температурах $>1700^\circ\text{C}$ она практически не имеет места.

Анализ расчетных данных для реакций (1) – (7) в области жидкофазного состояния кварца, а точнее свыше $\sim 1700^\circ\text{C}$ и до температур нижнего уровня рабочего пространства горна, показал возможность восстановления кремнезема по реакциям:



Карбид кремния, образовавшийся на верхних горизонтах горна, перемещается вместе с расплавом шихты и взаимодействуя с кварцем в температурном интервале порядка $1850-1900^\circ\text{C}$ образует Si по реакциям (3) и (4), но как показывает анализ термодинамических данных (Рисунок 4) вероятность протекания реакции (3) в этом интервале температур уменьшается, а реакции (4) растет. Прямые $\Delta G = f(T)$ на рисунке 4 для реакций (2), (3) и (4) пересекаются при температуре $\sim 1900^\circ\text{C}$. В результате реализации реакций образуются газообразные продукты в виде монооксида кремния SiO и оки-

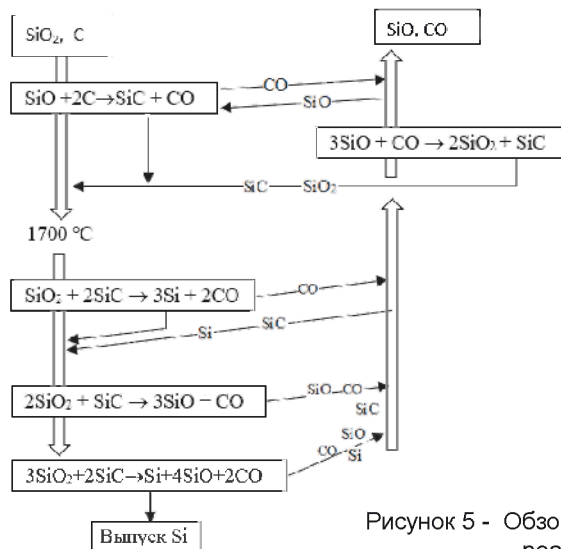
си углерода CO. Газообразные продукты в силу своих физических свойств должны устремляться на поверхность проходя через газовую область рабочего пространства РТП. Реакции (2), (3) и (4) — это реакции восстановления, которые требуют больших затрат энергии, они эндотермические и идут с огромным поглощением тепла. На рисунке 2 приведено изменение энтальпии реакций, соответственно в ккал/моль (кДж/моль):

$$\Delta H_{(12)} \approx 330-325 \text{ (1381-1360)};$$

$$\Delta H_{(13)} \approx 223-225 \text{ (933-941)};$$

$$\Delta H_{(14)} \approx 509-515 \text{ (2130-2155)}.$$

В силу этого процессы должны протекать в температурной области жидкофазного состояния кварца последовательно (3), затем (2) и реакция (4) вплоть до нижнего горизонта рабочего пространства горна. На рисунке 5 приведен обзор рассматриваемых в работе реакций в виде схемы. Как показано на схеме процесс получения кремния в РТП протекает в противотоке. Вниз движется шихта, состоящая из кварца и углеродистого восстановителя. По мере опускания в зону высокой температуры в шихте в результате протекания реакции образуется карбид кремния. Вместе с размягченным или расплавленным кварцем смесь твердых и жидких продуктов в виде шлака стекает вниз в зону мак-



симимальных температур. Вверх навстречу шихте движется поток реакционных газов, состоящий в основном из CO, SiO. Летучий оксид SiO может восстановиться в контакте с шихтой или будет вынесен из горна и потерян с технологическими газами.

Рисунок 5 - Обзорная схема протекающих реакций в РТП

Если рассматривать все протекающие процессы в ходе плавки кремния по формулам (1–7), путём анализа термодинамических параметров, то можно описать, что это механизмы одновременно протекающих различных химических реакций в процессе плавки на разных уровнях и разных областях рабочего пространства печи. При этом рабочее пространство протекающих реакций состоит из пространства вокруг электрода на высоту его заглубления в шахту РТП, включая под электродную область, расположенную под нижним торцом электрода. Нижняя часть включает грушевидную газовую полость, что является следствием выжигания шихты высокой температурой от мощного излучения электрической дуги между электродом и подолом печи (от 1700-1800 до 2600-2800°С).

Рисунок 6 иллюстрирует схему рабочего пространство РТП, включая окружающую область, соответствующую физическому состоянию системы при выплавке кремния.

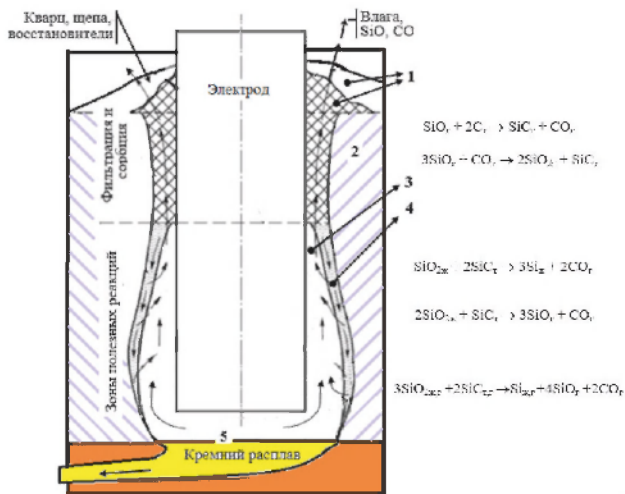


Рисунок 6 - Схематичное изображение рабочего пространства РТП

Технология выплавки кремния — это многофакторный процесс. Эффективность процесса или степень извлечения кремния определяется комбинацией всех этих факторов. К одному из главных факторов, определяющим эффективность плавки, можно отнести оптимальную температуру в РТП. И с точки зрения анализируемых реак-

ции для представления картины механизмов протекания изучаемых процессов можно рассмотреть температурные зоны по высоте печи, которые должны отвечать оптимальным технологическим параметрам реализации рассматриваемых реакций (рисунок 6).

Зона 1. Зоне соответствует интервал температур до $\sim 1700^{\circ}\text{C}$. Эта зона фильтрации отходящих газов через слой твердой шихты, зона подогрева шихты отходящими газами, зона испарения влаги, а главное - это зона сорбции из отходящих газов монооксида кремния твердым компонентом шихты ($\text{C}_{\text{тв}}$) и образование при взаимодействии отходящих газов (SiO , CO) карбида кремния;

Зона 2. Это настыль, застывший слой проплавляемой шихты, выполняет функции гарнисажа, защищающего футеровку печи от теплового и химического воздействия, обеспечивая более длительную её эксплуатацию. При повышенных температурах часть настыля расплавляется и вместе с расплавленной шихтой стекает вниз горна;

Зона 3. Зона полезных реакций. В этой зоне, сравнительно ограниченной по размерам, поднимающаяся смесь реакционных газов (из зоны 4 и очага горения электрической дуги), является главным теплоносителем. Эти раскаленные газы устремляясь вверх нагревают слой шихты (зоны 4) и охлаждаются. Из охлаждающейся газовой фазы конденсируются и стекает вниз жидкие продукты [1]. Неконденсирующаяся часть газов продолжает движение через слой твердой шихты (зону 1), отдавая ей остаток своего тепла;

Зона 4. Зона жидкофазного состояния кварца – зона побочных реакций. В этой зоне расплавленный, стекающий вниз кварц и твердая фаза (SiC) вступают в химическое взаимодействие, выделяя газообразные и жидкие фазы. В зоне, в силу высоких температур, компоненты, стекающие вниз расплавленной шихты газифицируются и попадают в зону 5.

Зона 5. Зона, продолжающая зону полезных реакций. Служит для сбора продуктов плавки, завершения непрореагировавших материалов. Часть зоны представляет собой газовую оболочку у конца электрода. При этом под действием дуги образуется некоторое количество паров кремния, которые вместе с реакционными газами образуют газовую полость. Известно [1], что переход в газовую фазу продуктов плавки неизбежен и происходит при следующих температурах (начало-вскипание): SiO - 1300-1900, SiC - 1960-2900, Si - 1730-2500, SiO_2 - 2100-2900 $^{\circ}\text{C}$.

Выводы:

1. Выполнен термодинамический анализ отдельных реакций системы Si-O-C, оказывающих некоторое воздействие на ход процесса получения металлургического кремния и работу РТП. Построена, на основе данных ТДА, схема механизмов протекания химических реакций, которая свидетельствует, что процесс получения кремния в РТП протекает в противотоке. Шихта, состоящая из кварца и углеродистого восстановителя, перемещается на нижние горизонты шахты. В результате протекания химических реакций в шихте образуется карбид кремния. Вместе с размягченной, а затем расплавленной шихтой смесь твердых (карбид кремния) и жидких продуктов (кварц) стекает вниз в зону максимальных температур. Вверх в противоток шихте движется поток реакционных газов, состоящий в основном из CO, SiO. А в состав, образующихся на нижних горизонтах горна, раскаленных газов входят еще и газифицированные продукты.

2. Установлено, что карбид кремния образуется как результат взаимодействия не только компонентов отходящих газов, но и взаимодействия твердого компонента шихты с отходящим газом по реакции $\text{SiO}_r + 2\text{C}_r \rightarrow \text{SiC}_r + \text{CO}_r$. Образование карбида кремния по реакции $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ в интервале температур до 1700°C термодинамически невозможна. Образующийся карбид кремния вместе с компонентами шихты опускаясь на более нижние горизонты горна, где в результате протекания химических реакций, восстанавливает кремний (Si) из кварцашихты, образует побочные газообразные продукты (SiO, CO).

3. Эффективная технология должна предусматривать оптимизацию температурного профиля процесса, которую необходимо постоянно поддерживать в процессе плавки кремния. Предельная оптимальная температура, завершающая процессы плавки лежала в интервале температур 2300-2600°C. Состав отходящих газов в зоне максимальных температур усложняется газифицированными продуктами реакций (Si, SiC, SiO). Газифицированные продукты устремляясь вверх, частично конденсируясь, стекают вместе с шихтой вниз. Летучий оксид SiO может провзаимодействовать с отходящими газами, может восстановиться в контакте с шихтой или будет вынесен из горна, потерян с технологическими газами. Для эффективной работы печи важно, чтобы основные реакции, связанные с конденсацией SiO и образованием SiC, завершились в слое материала.

4. Эффективная технология должна предусматривать другие

возможности уменьшения потери кремния. Во-первых, использовать в составе шихты восстановители с высокой реакционной способностью. Во-вторых, в целях улучшения технологии плавки необходимо оптимизировать равномерный сход шихты в высокотемпературную зону горна.

Список литературы

- 1 Катков О.М. Технология выплавки технического кремния : учеб. пособие / под ред. О.М. Каткова. – 2-е изд. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 1999. – 243 с.
- 2 Окускованная шихта для выплавки кремния // Патент России №2228376. 2004. / Тороев А.А., Черняховский Л.В., Чернов Л.Л., Киселев А.И. [и др.].
- 3 Углеродистый восстановитель для производства технического кремния и способ его получения // Патент России № 2713143. 2019. / Ёлкин К.С., Жучков С.С.
- 4 Способ выплавки кремния// Патент России №2013370. 1995. / Черняховский Л.В., Бахтин А.А., Степанов В.Т., Шапов Е.Н.[и др.].
- 5 Анализ возможного использования углей месторождения Шубарколь при выплавке технического кремния/А.А. Сафонов, А.Д.Маусымбаева, В.С.Портнов, В.И. Парафилов, С.В. Коробко // Уголь. 2019. № 2. С. 67-72. URL: <http://www.ugoinfo.ru/index.php?article=201902068>
- 6 Кремний технический рафинированный. Технические условия СТ ТОО 13124001446-001-2016. ТОО «Tau-KenTemir». - Караганда, 2016.
- 7 Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ [Текст]: учебное. пособие/ Ю.П.Удалов.- СПб.:СПбГТИ(ТУ). 2012.- 147 с.