

Дантаева А.З.¹, Ибраев М.Б.¹, Султамурат Г.И.²

¹Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Казахстан,

²Баишев Университет, г. Актобе, 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 (ТОО «Тау-Кен-Темір») 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). В связи с этим определены цель исследования, заключающаяся в исследовании путей повышения качества (химической чистоты) кремния, и методы ее достижения на данном этапе исследования – моделировании карботермического процесса получения кремния. В статье приведено описание основного механизма восстановления кремнезема в печи, представлена одна из конструкций печи и технологическая схема для производства кремния. Автором предложено изучить процесс получения металлургического кремния в РТП с помощью программного комплекса «HSC Chemistry», была сформирована модель выплавки кремния в РТП, которая адекватно описывает технологический процесс получения металлургического кремния.

Ключевые слова: кварц, карбид кремния, режим плавления шихты, рудно-термическая печь, термодинамическое моделирование, энергия Гиббса, металлургический кремний

Введение. В настоящее время в промышленном масштабе технический кремний получают путем высокотемпературного восстановления кремнезема углеродом в дуговой руднотермической печи. Кремнезем смешивают с восстановительной смесью, и, полученную таким образом шихту загружают на колошник руднотермической печи, а с него равномерно небольшими порциями погружают в печь. В печи процесс восстановления кремнезема протекает по следующим стадиям: образование монооксида кремния за счет испарения кремнезема в восстановительной атмосфере; взаимодействие монооксида кремния с углеродом с образованием карбида кремния; взаимодействие карбида кремния с кремнеземом и моноокисью кремния с образованием элементарного кремния.

При загрузке шихты происходят быстрое спекание шихты в зоне ее подогрева и зависание в шахте, что ухудшает газопроницаемость шихты и уменьшает ее сход в реакционную зону. Это приводит к тому, что на колошнике образуются прогары и свищи, что ведет к безвозвратным потерям оксида кремния с отходящими газами, снижению извлечения кремния и дополнительному расходу электроэнергии.

Для повышения извлечения кремния в готовый продукт в последнее время наметилось несколько направлений. Одно из них введение нового составляющего в шихту.

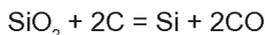
Известна шихта для выплавки кремния, содержащая каменноугольный полукокс, повышенная химическая активность которого приводит к повышению извлечения кремния до 73,6%. Известна также восстановительная смесь, содержащая малозольный бурый уголь. Использование данной смеси значительно улучшает извлечение 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 не имеет, т. к. при попадании влаги от охлаждающих элементов конструкции печи, а также в газоочистных устройствах будут создаваться агрессивные среды за счет разложения при высокой температуре хлоридов и фторидов, приводящие к коррозии оборудования.

Цель работы. Разработка программных средств для теоретиче-

ского анализа и расчета режимов плавления шихты в руднотермической печи.

Физико-химические свойства кварца. Состав шихты устанавливается на основании расчетов и химических анализов восстановителей и кварцита. При этом за основу принимается реакция восстановления оксида кремния углеродом [1]:



Избыток углерода в шихте лежит в пределах от 10 до 25% от стехиометрического количества.

Перемешанные компоненты рудной и восстановительной смесей загружают на колошник руднотермической печи, а из печи при полной загрузке периодически осуществляют выпуск готового продукта в виде кремния (Si).

В соответствии с ГОСТ 2169-69, в техническом «кристаллическом» кремнии, лимитируется содержание примесных элементов: Fe, Al, Ca. Однако, потребители в последние годы предъявляют повышенные требования по содержанию в кремнии и других примесей. Источниками примесей являются сырьевые материалы – кварцит, восстановители и электроды. Большую часть примесей вносит рудная часть шихты (50-80% железа, 41-85% алюминия). 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, согласно технологическому регламенту, должны соответствовать по качеству действующей нормативной документации. Рудным сырьем для получения кремния, используемого на предприятии «Тау – Кен - Темір», служат кварц Актасского месторождения с содержанием SiO_2 не менее 98%, а в качестве углеродистого восстановителя - комбинацию углерод содержащих материалов различного происхождения: нефтекокс, древесный уголь, каменный уголь, карбонизат, древесная щепа [2].

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

Таблица 1 – Физико-химические свойства кварца [2]

Наименование показателей	Требования
Содержание SiO ₂ , % не менее	98
Содержание, Fe ₂ O ₃ , % не более	0,02
Содержание Al ₂ O 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 ± 0,2

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

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

Наименование показателей	Требования ГОСТ 7657-84
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, замедленного коксования, марки КЗ-8 и КЗ-5, поставляемый на завод, должен соответствовать требованиям ГОСТ 22898-78» Коксы нефтяные, малосернистые, технические условия (таблица 3).

Таблица 3 – Физико-химические свойства нефтекокса [2]

Наименование показателей	Требования ГОСТ 22898-78	
	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°С, 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) [2]

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 ₂ O ₃	-
SiO ₂	-
Al ₂ O ₃	-
TiO ₂	-
Фракция менее 20 мм не более, %	15
Удельная теплота сгорания, ккал/кг	4600

Щепа технологическая, применяемая при производстве кремния производится на территории завода из листовенных пород. Требования к размерам щепы по длине, ширине, толщине соответственно 30-100, 10-50, 5-25 мм и не допускаются металлические включения.

Карбонизат - низкосольный высокореакционный вид восстановителя, также входит в состав шихты. Продукт, получаемого термической обработкой из неспекающихся энергетических углей Шубаркольского разреза. Физико-химические свойства карбонизата приведены в таблице 5 .

Таблица 5 – Физико-химические карбонизата марки КУ [2]

Наименование показателей	Требования по ТУ, по договору
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

Рабочий гранулометрический состав и насыпная плотность шихтовых материалов указаны в таблице 6.

Таблица 6 – Физические характеристики сырьевых материалов [2]

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
Щепа технологическая	30-100x10-50x5-25	0,3- 0,4

Методика и исследования. Технология получения кремния в рудотермических печах (РТП) основана на восстановлении кремнезема шихты при нагреве до температур порядка 3000 °С. Реализация этого высокотемпературного технологического процесса - выплавки кремния, сопровождается протеканием различных химических реакций с образованием и взаимодействием промежуточных фаз. Экспериментальная анализ показателей процесса очень затруднен, однако, эмпирические методы позволяют оценить возможность самопроизвольного осуществления реакций в определенном направлении, определить тепловой эффект реакции, является ли данная реакция экзо- или эндотермической, равновесный состав протекания тех или иных реакций в температурных условиях РТП (рисунок 1) [2].

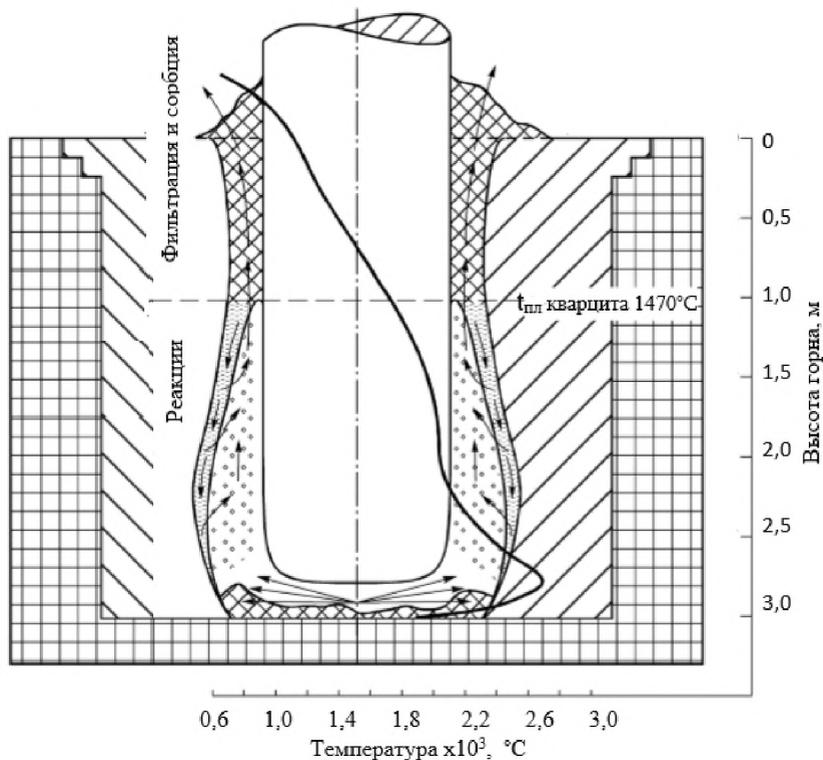
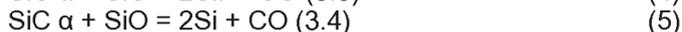
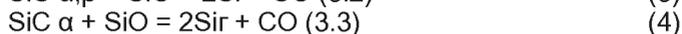
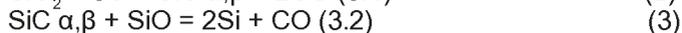
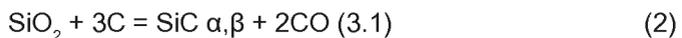


Рисунок 1 – Схематическое изображение рабочего пространство руднотермической печи

Зона 1. 500 – 1350 °C (фактически до 1710°C – температуры плавления кварца и стекания остатков шихты вниз). Нагрев шихты, испарение влаги, пиролиз углеводородов, восстановление металлов-примесей (железо и др.), фильтрация и адсорбция газов и паров.

Зона 2. 1350 – 1475 °C. Низкотемпературное восстановление SiO_2 ; и SiC по реакции (3.1) (2). Здесь закладывается основа полноты восстановления и извлечения кремния. Успех последующего восстановления SiO в зоне 5 по гетерогенным реакциям (3.2), (3.3) и (3.4) (3,4,5) определяется качеством генерированного по реакции (3.1) SiC, который является метаморфозой структуры углеродистого восстановителя и наследует его реакционную способность. Происходит также фильтрация и адсорбция газов и паров [3].



Зона 3. 1625 – 1850 °С. Низкотемпературное замедленное восстановление кремнезёма по реакции (3.5) (6) при зависании шихты с образованием SiO, часть которого может находиться в газообразном состоянии и выдвигаться из зоны реакционными газами. Фильтрация и адсорбция газов и паров. Плавление и стекание вниз кварцита, смывание остатков С и SiC.



Зона 4. 1710 – 1900 °С. Диспропорционирование SiO по реакции (3.6) (7) при выдувании реакционного газа из высокотемпературной зоны нижней части горна и его охлаждении. Продукты реакции (3.6) (7) – Si и SiO₂ – дисперсии. Степень их выноса и потерь определяется фильтрующей и адсорбирующей способностью колошника.



Зона 5. 1900 – 2670 °С. Высокотемпературное ускоренное восстановление SiO, выдуваемого из горна, по однотипным реакциям (3.5) и (3.3) до 2300 °С в противотоке с SiC, смываемым вниз расплавленным кварцитом, и по реакции (3.4) – продолжением предыдущего этапа взаимодействия с получением Siгаз при повышении температуры до 2670 °С.

Выплавку металлургического кремния ведут непрерывным способом с периодической загрузкой шихты на колошник в открытых электропечах, и непрерывной загрузкой – в закрытых, с периодическим выпуском сплава и шлака, непрерывным удалением печных газов. Процесс плавки происходит главным образом у электродов. Основная часть протекающего через электроды тока проходит через торцевую часть электрода на расплав, образуя электрическую дугу. Под действием дуги близлежащее пространство разогревается до температуры 1700 – 1750 °С, когда происходит восстановление кремния, расплавление железа и его сплавление с кремнием. Под действием дуги образуется определенное количество паров кремния и железа, которые вместе с реакционными газами образуют газовую полость – тигель [3].

Для обеспечения выпуска металла и шлака необходимо достаточное близкое взаиморасположение тиглей. Удерживающая сплав футе-

ровка работает под воздействием высокой температуры расплава, химических и механических воздействий перемещающихся расплавленных металла и шлака.

Размеры ванн должны быть выбраны такими, чтобы, с одной стороны, обеспечить достаточно высокую температуру металла и шлака для их выпуска и последующей разливки, а с другой - наименее возможное разрушение футеровки под воздействием вышеперечисленных факторов. По технологии стремятся к тому, чтобы на внутренней поверхности футеровки образовывался слой гарнисажа – застывший слой из проплавляемой шихты, частиц футеровки, шлака и расплава. Гарнисаж защищает футеровку от дальнейшего разрушения и обеспечивает более длительную ее эксплуатацию. Наибольшее разрушающее воздействие на футеровку оказывает, как правило, шлак. При плавке ферросилиция образуется, как указано выше, небольшое количество шлака – процесс малошлаковый, поэтому образование гарнисажа не является первостепенной задачей. Исходя из этих требований, огнеупорный слой футеровки ванны электропечи для выплавки ферросилиция выполняют из угольных блоков.

В данной работе для решения задач использованы возможности пакета прикладной программы HSC Chemistry, разработанного специалистами исследовательского центра фирмы Outotec: Reaction Equation.

Модуль Reaction Equation предназначен для расчета термодинамических функций (мольной теплоемкости энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) индивидуального вещества 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 которому рассчитывается значение мольной теплоемкости при произвольно заданной температуре T по формуле (1)

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1)$$

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

По результатам термодинамических расчетов с помощью программного комплекса «HSC Chemistry» построены кривые температурной зависимости изменения энергии Гиббса при реализации химических реакций в процессе получения металлического кремния. Непосредственная оценка условий восстановления и выплавки кремния в РТП практически невозможна: это связано с высокими темпе-

ратурами процесса, сложностью физико-химических превращений. Поэтому для исследования изучения применяют методы моделирования. Исходя из этого, нами был предложен алгоритм программы для расчета технологические параметры выплавки кремния в РТП с помощью программного комплекса (ПК) «PYTHON». Данная программа позволяет определить: состав восстановителя; количество углерода, необходимого для восстановления оксидов; химический состав готового продукта (технического кремния); и др. Исходными данными являются: химический состав исходных сырьевых материалов (кварца, восстановителя); данные технического анализа углеродистых восстановителей (УВ); информация по распределению примесных элементов между фазовыми продуктами (газ, расплав, шлак); расход угольных электродов РТП. После расчета выводится итоговое окно технологического параметра, представленное в виде таблиц [4,5].

Алгоритм расчета в программе: вначале рассчитывается количество углерода, необходимого для восстановления кремнезема и оксидов золы УВ; далее состав шихты на 100 кг кварцита и перераспределение в нем углерода. По заданному распределению примесей между фазовыми продуктами определяется количество кислорода, выделившегося при восстановлении оксидов составных частей загружаемой шихты. На основе уже полученных данных производится расчет химического состава выплавляемого металлургического кремния и распределение восстановленных элементов между продуктами плавки. Одной из важнейших задач программы является нахождение количества и состава получаемого шлака, т.к. этот показатель отображает степень извлечения основного металла [4].

В рамках данной научной работы с помощью программного комплекса «HSC Chemistry» был проведен термодинамический анализ системы Si-O-C. В программном комплексе «HSC Chemistry» предусмотрен интерфейс, с помощью которого можно построить весь фазовый комплекс для конденсированных фаз в одном цикле [4].

Следует также отметить, что программа «HSC Chemistry» позволяет исследовать процессы высокотемпературного самораспространяющегося синтеза, т.е. изучать системы, способные самопроизвольно (с термодинамической точки зрения) в адиабатических условиях переходить в равновесное состояние с повышением температуры. Для этого в программе предусмотрен алгоритм построения тройной системы в условиях адиабатических превращений. При построении

тройной диаграммы, в каждой точке отображается фазовый состав, соответствующий полному термодинамическому равновесию.

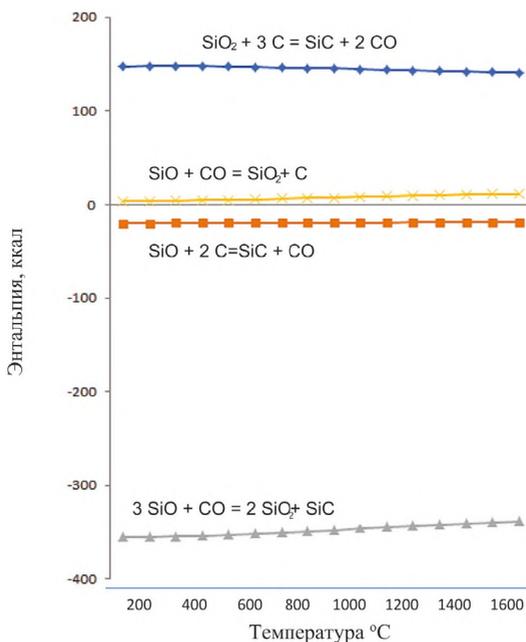


Рисунок 2 – Зависимость энтальпии и константы равновесия реакций от температуры

Данные на рисунке 2 свидетельствуют, что в температурном интервале 0-1500°C идет только подогрев шихты. Положительное значение изменения энергии Гиббса ΔG реакции (1): $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ означает, что реакция невозможна.

Тепловой эффект реакции, который равен по значению и противоположен по знаку изменению энтальпии, положителен $\Delta H > 0$ (рисунок 3), то есть реакция (1) эндотермическая, идет с поглощением тепла. Такой температурный интервал обеспечивает термодинамические условия для реализации химических реакций (5), (6) и (7), так как изменение энергии Гиббса для них имеет отрицательное значение. При этом (5) и (7) экзотермические реакции, идут с выделением тепла (рисунок 3). Однако при запуске процесса восстановительной плавки нет монооксида кремния. Моноокись кремния образуется при нагрева-

нии кремния (температура выше 400°C) при недостатке кислорода: $2\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$; либо восстановлению диоксида при высоких температурах: $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$ [5].

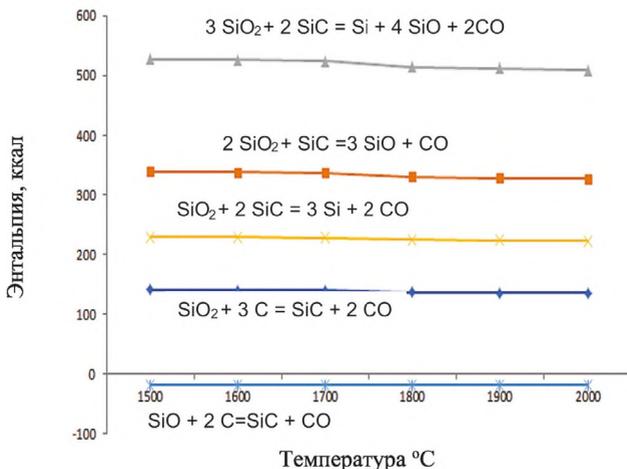


Рисунок 3 – Зависимость энтальпии и константы равновесия реакций от температуры

Таким образом при запуске процесса в температурном интервале 0-1500° С идет только подогрев шихты. Таким образом реакции



могут иметь место в реализованы интервал обеспечивает термодинамические условия протекания .

На рисунке 4 приведено изменение энергии Гиббса в температурном интервале 1500 - 2000 °С. При температуре выше 1500 °С наблюдаются термодинамические условия образования SiC. Теперь все зависит от кинетических условий, таких как активность, размер и смешивание реакционных компонентов, когда фактически начинается образование SiC, и от того, в какой степени оно будет завершено в соответствии с реакцией [5]:



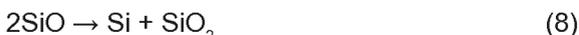
Полученный Si выпускается из печи. Нестабильная SiO пробивает себе путь вверх через шихту вместе с CO. Незначительная часть SiO поглощается активной поверхностью восстановительных реагентов до достижения температуры приibl. 1500 °C в соответствии с реакцией (5)



Эта реакция замедляется, когда слой SiC покрывает поверхность восстановительных реагентов. Оставшаяся большая часть SiO затем реагирует с шихтой, частично с CO, образующимся в процессе реакций (6) и (7)



и частично конденсируется, в соответствии с реакцией (8)



Остаточная SiO₂ уходит из шихты с отходящими газами. Согласно данному способу, порошок SiO₂ вдувают в нагретую до 1300°C печь с помощью газа-носителя (аргона, водорода).

На основе уже полученных данных производится расчет химического состава выплавляемого металлургического кремния и распределение восстановленных элементов между продуктами плавки. Одной из важнейших задач программы является нахождение количества и состава получаемого шлака, т.к. этот показатель отображает степень извлечения основного металла.

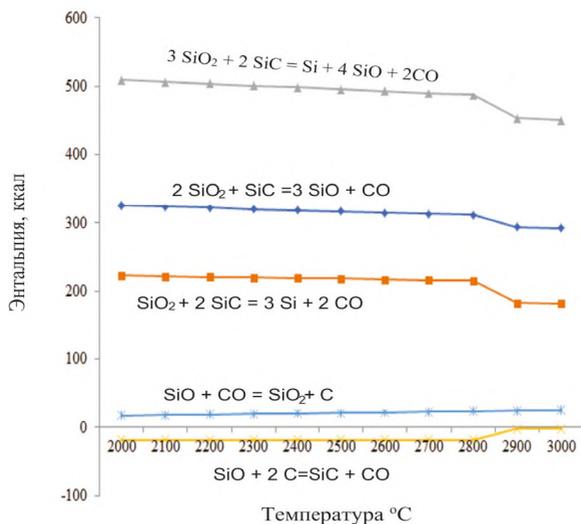
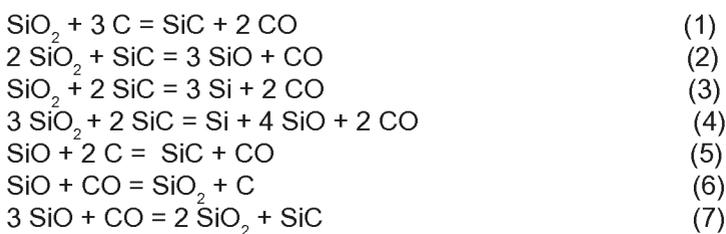


Рисунок 4 – Зависимость энтальпии и константы равновесия реакций от температуры

Были рассмотрены основные химические реакции процесса получения металлического кремния, которые оказывают значительное воздействие на работу и КПД печи [5].



При восстановлении кремнезема происходит образование ряда промежуточных соединений: карбида кремния SiC, газообразной и концентрированной кремния SiO.

Таким образом, методы моделирования позволяют выбрать оптимальную загрузку сырья, тем самым оценить возможность возникновения производственных рисков и предложить пути их минимизации (снижение расхода электроэнергии; уменьшение простоя печи;

контроль отходящих газов по их количественному и химическому составу) при производстве металлургического кремния. «HSC Chemistry», реализованные в виде модулей пакета, доступных через главное меню, автоматически взаимодействуют с базами данных, извлекая из них необходимые термодинамические и иные данные, проводят расчет и выдают его результаты в наиболее удобном для пользователя виде. От пользователя же требуется корректная постановка задачи и ее «формулировка» (запись) в форме, понятной программам соответствующего модуля. Это требует некоторых знаний особенностей расчетных модулей и физико-химических основ соответствующих расчетов [6].

Рудным компонентом шихты для производства технического кремния служат минералы с высоким содержанием кремнезема (SiO_2).

Кварц – минерал, представляющий собой чистую природную форму кремнезема (SiO_2), с незначительным количеством примесей.

Углеродсодержащим восстановителем является органическое соединение – газообразный углеводород. Для обеспечения максимально полного контакта между порошком диоксида кремния и газообразным углеводородом процесс науглероживания проводят в кипящем слое. Использование дисперсного порошка диоксида позволяет увеличить активность образующейся шихты для восстановления SiO_2 .

При температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ осажденный во время науглероживания на поверхность кварцевых частиц пироуглерод переходит в карбид кремния. Далее смесь $\text{SiO}_2 - \text{SiC}$ поступает в плазменную плавильную печь, где при более высоких температурах происходит взаимодействие в расплаве между компонентами смеси с образованием расплава металлического кремния.

Недостатками данного способа является то, что со всех сторон покрывающий кварцевые частицы слой пироуглерода или сажи во время науглероживания не образует плотного, хорошо сцепленного с поверхностью диоксида кремния покрытия, что определяет низкий уровень межфазного взаимодействия на границе « SiO_2 - углерод». Это происходит потому, что стадии адсорбции углеводородного восстановителя на поверхности кварцевых частиц и его пиролиз с образованием слоя пироуглерода на частицах протекают практически одновременно. При этом углеводород не успевает проникнуть в самые малые поры и трещины порошка диоксида кремния из-за диффузионных затруднений, особенно нарастающих по мере образования слоя пироуглерода или сажи на частицах. Эти факторы не способствуют формированию выгодного для последующего восстановления SiO_2 межфазного контакта. Кроме того, обычно используемые в пиролизе углеводороды – алканы, алкены или алкины - газы,

неполярная природа которых не приводит к образованию на границе с поверхностью диоксида кремния слоя кокса, имеющего хорошую адгезию к подложке SiO_2 [6].

Эта особенность шихты $\text{SiC} - \text{SiO}_2$ сохраняется и после образования слоя SiC на поверхности кварцевых частиц за счет реакции $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} = 2\text{SiC} + 4\text{CO} + \text{SiO}_2$ (2) т.к. при карботермическом восстановлении образующийся карбид всегда наследует структуру своего углеродного предшественника. Поэтому шихта промежуточного состава $\text{SiC} - \text{SiO}_2$ представляет собой рыхлый, осыпающийся брикет и не имеет достаточной технологической прочности.

Задачей предлагаемого способа является улучшение уровня межфазного взаимодействия диоксида кремния и углеродного восстановителя, полученного из органического соединения, которое приводит к повышению технологичности, снижению энергоемкости процесса восстановления SiO_2 , увеличению выхода готового продукта.

В настоящее время установлено, что регулирование давления в печи карботермического восстановления способствует снижению температуры процесса восстановления SiO_2 , увеличивает выход кремния за счет уменьшения потерь газообразного SiO . Однако в силу особенностей шихты карботермических процессов практически невозможно проводить технологические процессы получения кремния в вакуумных печах. Поэтому усиление адгезионного контакта между SiO_2 и восстановителем, уровень которого недостаточен в прототипе, формирование прочного, плотного брикета со строго регулируемым соотношением активного дисперсного SiO_2 и углерода позволяет комплексно повысить технологические характеристики карботермического метода получения кремния, в т.ч. для солнечных батарей [6-7].

Современные представления о химической активности кокса фенольных смол (ФС) - стеклоуглерода - противоречивы. Стеклоуглерод считается химически инертным ввиду своей низкой пористости и удельной поверхности, которые обусловлены его до конца неизученной особой глобулярной структурой. Он в значительной степени наследует полимерную структуру ФС и термодинамически нестабилен, что нередко приводит, например, к описанным в литературе необъяснимым катастрофическим разрушениям изделий из него при длительном использовании при температурах выше 1000°C , особенно в контакте с карбидообразующими металлами, к которым относится и кремний.

Исследования показали высокую способность кокса ФС к взаимодействию с частицами кварца. Непосредственно после карбонизации при 800°C смесей из кварца и ФС на поверхности кварцевых частиц методами сканирующей электронной микроскопии наблюдали очаги аморфного кремния, а характер области контакта между вышеуказанными компонентами смеси указывал на высокое межфазное взаимодействие.

Это взаимодействие формируется еще на этапе приготовления смеси, когда жидкая смола благодаря полярной структуре фенола полностью смачивает поверхность кварцевых частиц и проникает благодаря капиллярному эффекту в самые малые поры и трещины дисперсного порошка SiO_2 , а затем отверждается при температуре около 150 – 160°C. Последнее явление сопровождается усадкой, которая еще более усиливает межфазное взаимодействие. По мере карбонизации происходит дальнейшая усадка смолы. Сформировавшийся на стадии перемешивания компонентов контакт между каркасом затвердевшей смолы и частицами кварца, как показали эксперименты, не ослабевает, так как ФС характеризуются высоким выходом твердого и прочного кокса, в основном наследующего, кроме структуры, и форму своего полимерного предшественника.

Указанные выше причины интенсифицируют восстановление кварца. Полное превращение углерода кокса в SiC происходит уже после отжига карбонизованной смеси при 1300 – 1400°C по реакции 2. Это превращение, как установлено комплексным анализом шихты, ведет к изменению состава стеклоглеродного каркаса и его переходу в основном в каркас SiC, который наследует структуру кокса. Дальнейшая выдержка смеси при температуре 1400 – 1700°C при давлении 0,01 – 0,1 МПа приводит к дальнейшему реагированию компонентов и полному исчезновению SiO_2 из-за его взаимодействия с карбидным каркасом $\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} = 1,5\text{SiO} + 0,5\text{CO} + 1,5\text{SiC}$ (3) Увеличение температуры этой стадии приводит к росту скорости протекающих процессов. Дополнительной термодинамической силой взаимодействия являются процессы фазовых переходов в исходном кристаллическом кварце: выше 1300°C α-кварц переходит в α-кristобалит. Этот переход сопровождается заметным увеличением объема. На заключительном этапе взаимодействия происходит улавливание остаточным карбидом кремния летучего SiO и образование металлического кремния $1,5\text{SiO} + 1,5\text{SiC} = 3\text{Si} + 1,5\text{CO}$ (4) На практике реализация предлагаемого способа осуществляется следующим образом [6].

Критерии процесса для оптимизации получения металлургического кремния

Для высокоэффективной работы печи важно, чтобы основные реакции

- Образование SiC
- Разложение SiC
- Конденсация SiO в основном завершались в слое материала.

При нормальной работе печи в ванне наблюдаются следующие реакционные зоны (рисунок 5)

А – зона непрореагировавшей шихты. В ней происходит подогрев

шихты газами и испарение влаги, а также конденсация значительной части испаряющихся в виде окислов алюминия и кремния. Тут же начинается выгорание восстановителя [2-6].

Б – зона «мертвого пространства». Состоит из непрореагировавшей шихты, сцементированной шлаками и оплавленной теплом. Это и есть гарнисаж, защищающий футеровку от теплового и химического воздействия.

В – зона полезных реакций. В ней, сравнительно ограниченной по размерам, происходят превращения больших количеств электроэнергии в теплоту, необходимую для эндотермических реакций и физических превращений. Здесь же протекают основные химические реакции.

Г – зона побочных реакций. В ней протекают реакции, требующие меньшей концентрации тепла и более низких температур: образование карбидов, муллитов и пр. Зона должна находиться на достаточном отдалении от электрода, что зависит в значительной степени от степени прогрева печи в пусковой период.

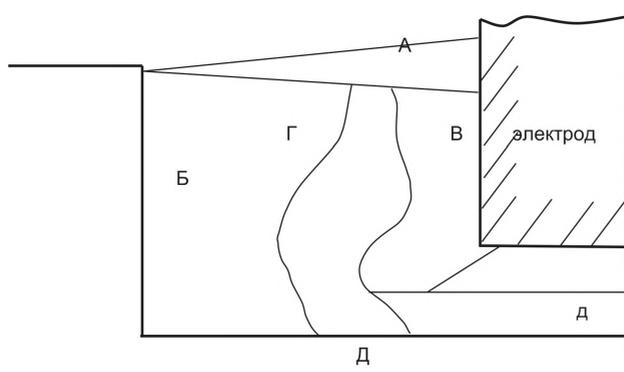


Рисунок 5 – Зоны реакций в ванне печи

Д – зона, продолжающая зону полезных реакций. Служит для завершения реакции непрореагировавшего материала, сбора продуктов плавки. Причем часть этой зоны – зона дпредставляет собой газовую оболочку у конца электрода.

Стабильная работа печи имеет значительную важность для того, чтобы избежать каких-либо изменений в зоне образования SiC. Это

означает, что полученный SiC должен прореагировать, вскоре после его получения, когда он все еще находится в высоко реактивной форме, во избежание образования стабильного SiC. Получаемые SiO и CO поднимаются вверх через слой материала. Здесь очень важно, насколько это, возможно, удерживать получаемую SiO в слое материала, полностью используя углеродную реакцию (5) и реакции конденсации (6), (7) и (8). Для достижения, с одной стороны, постоянного образования и разложения SiC, а с другой стороны высокой степени конденсации SiO в слое материала, особое внимание следует обратить на следующее [2-6]:

Предварительные условия

- Точное определение размеров печи и высокая степень эксплуатационной готовности оборудования.
- Надлежащий выбор, размер и надлежащее смешивание компонентов шихты.

Рабочие условия

- Интенсивность подачи, схода шихты.
- Стабильность температурного режима.

Должное перекрытие зон реакций с целью достижения постоянной и хорошо распределенной интенсивности подачи шихты, является очень важным фактором, позволяющим избежать образования стабильного SiC.

Очень важным условием является надлежащий выбор, размер и надлежащее смешивание компонентов шихты. Для эффективной работы печи важным является также интенсивный равномерный сход шихты, обеспечивающий следующие преимущества:

- Повышенное электрическое сопротивление системы
- Глубокая посадка электродов с высокой концентрацией энергии в районе пода печи.
- Короткое время образования и разложения SiC
- Толстый слой холодной шихты в верхней части печи

Более короткий временной интервал образования и разложения SiC уменьшает тенденцию образования стабильного SiC и, поэтому, является важным фактором для длительной эксплуатации без наслоения SiC на боковых стенках и в центре подины печи. Более толстый слой холодной шихты в верхней части печи обеспечивает хорошие условия для конденсации SiO главным образом в слое материала, что обеспечивает высокий выход Si. Высокая интенсивность расхода шихты достигается путем использования древесной щепы и древес-

ного угля в шихте. И, наконец, самым важным фактором для стабильной работы печи является поддержание постоянного температурного профиля в слое материала. Если такой температурный профиль нарушается, создаются значительные помехи для работы печи.

С точки зрения работы печи на температурный профиль в слое материала могут влиять:

- Частые перемещения электродов
- Слишком интенсивное шурование
- Чрезмерно быстрое вращение

Своевременный выпуск металла, рациональный состав шихты, как по химическому, так и по гранулометрическому составу, своевременная и качественная обработка колошника позволяют добиться устойчивой и глубокой посадки электродов в шахте печи. Очень интенсивное шурование может привести к нестабильной поверхности. Крайне необходимо избегать погружения шуровочной штанги в шихту. Если шуровочная штанга погружается в слой материала слишком глубоко, участок образования и разложения SiC может быть легко разрушен. Особенно это может случиться, когда температурный профиль сдвигается на более высокие показатели. В этом случае получаемый SiC и все еще остающийся SiO₂ выталкиваются в перегретый газовый пузырь под электродами. SiO₂ подвергнется расплавлению, а SiC не найдет компонента – партнера для осуществления реакции. Это приводит к получению дополнительного количества шлака и наслаиванию не прореагировавшего SiC. Для восстановления температурного профиля требуется некоторое время.

Кремний – один из самых популярных материалов XX века. Технический кремний получают в руднотермических печах при плавке шихты, состоящей из кремнеземсодержащего сырья и углеродистого восстановителя [1]. Технология выплавки кремния может быть описана одной основной реакцией: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$.

Одним из перспективных сырьевых материалов для получения кремния может служить пыль газоочистки руднотермических печей (химический состав, в среднем, мас.%, соответственно: SiO₂ – 85,41; Al₂O₃ – 0,46; Fe₂O₃ – 0,3; CaO – 1,5; MgO – 1,24; Cтв – 5,67; Na₂O – 0,08; SO₃ – 0,16; P₂O₅ – 0,12; K₂O – 0,31; TiO₂ – 0,02; SiC – 4,73). Однако загрузка в руднотермическую печь мелкодисперсного материала невозможно, поэтому его предварительно нужно окомковывать. Окомкование (окомкование) является одной из актуальных задач в подготовке шихты к металлургическому переделу.

Данный процесс подготовки мелкодисперсных материалов позволяет не только обеспечить предприятие дополнительными ресурсами, но и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду, но стабилизировать работу основных переделов – подготовки сырья. Отличительной особенностью процесса окомкования является возможность изготовления брикетов (гранул, окатышей и т.п.) из шихтовых смесей, эффективных для основных типов агрегатов металлургического передела [6]. В подготовке материалов методами окомкования применяют связующие вещества. Связующее должно обладать достаточными адгезионными свойствами для образования механически прочных, водо- и термостойких брикетов (окатышей); иметь низкую стоимость; не вносить вредные примеси, ухудшающие качество выплавляемого металла; не снижать качества брикетов (окатышей) под воздействием высоких температур и реакционной способности шихтовых компонентов; не ухудшать условий выплавки кремния; отвечать санитарно-гигиеническим нормам.

Восстановление кремния из кремнезема углеродом происходит через стадию образования газовой фазы, содержащей низший оксид кремния – монооксид (SiO) и карбид кремния (SiC) [7].

Первичным конденсированным продуктом в процессе получения кремния в РТП является $\text{SiC}_{\text{ТВ}}$, образующийся в результате реакции $\text{SiO}_{\text{газ}} + 2\text{C}_{\text{ТВ}} = \text{SiC}_{\text{ТВ}} + \text{CO}_{\text{газ}}$. Образование карбида кремния – неизбежный процесс, затрудняющий восстановительную плавку (образуется настыль на подине РТП, не позволяющая быстро выходить расплаву из печи; реакционная зона вокруг электродов уменьшается). Но образование карборунда неизбежно, так как восстановление оксидов до карбидов идет легче при более низких температурах, чем восстановление до металла. В процессе восстановления кремнезема углеродом велика роль газообразных агентов. Скорость реакции в большой степени зависит от условий удаления продуктов реакции, т. е. газа CO и полученного металла. Правильность этого утверждения подтверждается лабораторными исследованиями, показывающими снижение температуры восстановления и ускорение протекания его в вакууме, а также практикой получения кремния и сплавов на его основе, где улучшение газопроницаемости колошника и условий выпуска сплава обеспечивает повышение производительности печи и улучшение использования кремния. Образующийся (по реакции $\text{SiO}_{\text{газ}} + 2\text{C}_{\text{ТВ}} = \text{SiC}_{\text{ТВ}} + \text{CO}_{\text{газ}}$) монооксид кремния обеспечивает массоперенос между кремнеземом и восстановителем. Образование промежуточного газо-

образного SiO приводит к неполному извлечению кремния в готовый продукт из загружаемых шихтовых материалов [7-8].

По распространенности кремний в земной коре занимает 2-ое место следую за кислородом, сталкивается основным образом в повторяющемся виде кислородных синтезов (силикаты, кварц и т.д.). Высочайшей чистоты кремний применяется в полупроводниковых техниках, а технические чистоты (от 96 до 99%) – в цветной и черной металлургии для извлечения сплавов по нежелезному принципу (силумина и др.), изготовления силицидов, и раскисления сплавов и стали (устранение кислорода), легирования (кремнистые сплавы и стали, используемые в электрических оборудованьях).

Главным аппаратом для выплавки технического кремния считается дуговая рудотермическая одно-трехфазная электрическая печь силой от 8 до 30 МВА. Печь представляет собой выпуклый металлической кожух с дном, футерованные огнеустойчивой кладкой. Снабжение энергией печи выполняется при помощи электрода, используемого из графита. Электроды самоспекающиеся в технологии производства кремния не используются из-за вероятности загрязнения продукта электродной массой и кожуха электрода (кальций, алюминий, железо). Электрические свойства восстановительного процесса поддерживаются с помощью печного трансформатора, который соединен с электродом высокоамперной сетью, в которой мощность тока составляет 40 – 80 кА. По мере расхода электрода они удлиняются при помощи устройств перепуска. Регулирование данной силы тока в электроде выполняется методом смещения электрода по вертикальной оси [8].

Абстрактная температура начального процесса изготовления 1670°C. К главным видам восстановителей относятся: нефтекокк, древесный уголь (сосновый и берёзовый), неподвижный уголь.

С рудотермической печи, жидкий кварц попадает в ковш из которого он переливается по различным формам. В формах железный кремний охлаждается и застывает. После ожидания кремний дробят на маленькие кусочки гидромолотом.

Кстати, создание металлургического кремния полностью безотходно. Сверху печи прикреплены воздуховоды, и вся пыль улетучивается в газоочистку, в котором улавливаются микрочастицы. Данная пыль кремния является полезным продуктом в иной части изготовления. К примеру, ранее в Европе кварц переплавляли лишь для такого, чтоб его позже размолоть и сделать добавкой для бетона, а также

в растворы, которые владеют чрезвычайно большим укрепляющим свойством. Кварцевая кристаллическая сетка чрезвычайно крепкая. И бетон маркой 900, возможно получить лишь с поддержкой кремния.

Подача энергии в рабочее пространство печи осуществляется с помощью одного, двух или трех электродов, выполненных из графита. Самоспекающиеся электроды в технологии кремния не применяются по причине возможно загрязнения продукта компонентами кожуха электрода и электродной массы (железо, кальций, алюминий).

Изобретение относится к цветной металлургии, в частности к электротермическому получению технического кремния.

В настоящее время в промышленном масштабе технический кремний получают путем высокотемпературного восстановления кремнезема углеродом в дуговой руднотермической печи. Кремнезем смешивают со смесью углеродистых восстановителей и полученную таким образом шихту загружают на колошник руднотермической печи, а с него равномерно небольшими порциями погружают в печь.

В печи процесс восстановления кремнезема протекает по следующим стадиям: образование монооксида кремния за счет испарения кремнезема в восстановительной атмосфере; взаимодействие монооксида кремния с углеродом с образованием карбида кремния, реакция взаимодействия с кремнеземом и монооксидом кремния с образованием элементарного кремния.

При загрузке шихты происходит быстрое спекание шихты в зоне ее активного нагрева (зона между электродами и гарнисажем) и зависание шихты, что ухудшает газопроницаемость шихты и уменьшает ее сход в реакционную зону. Это приводит к тому, что на колошнике образуются прогары и свищи, что ведет к безвозвратным потерям кремния в виде монооксида кремния с отходящими газами, снижению извлечения кремния и дополнительному расходу электроэнергии. В связи с этим представляется актуальным создание технологий получения технического кремния с высокими технико-экономическими показателями.

Известен способ производства технического кремния по авторскому свидетельству RU №2078035, МПК С01В 33/025, опубликован 27.04.1997 г.

Сущность изобретения заключается в том, что способ производства технического кремния, включающий дозирование, смешение и загрузку и проплавление в электропечи шихты, состоящей из кварцита, нефтекокса, древесного угля и древесной щепы, предполага-

ет предварительную обработку нефтекокса раствором каустической соды и контроль лишь одного показателя технического анализа нефтекокса - влажности (до 6-12%). Кроме этого, проплавление шихты ведут во вращающейся руднотермической печи с профилем ванны в виде усеченного конуса большим основанием вверх.

Признаками аналога, совпадающими с существенными признаками заявляемого способа, являются: электротермическое восстановление кремнезема углеродистым материалом, содержащим активный нелетучий углерод; загрузка в печь восстановительной шихты.

Недостатками аналога являются:

- отсутствие точной дозировки углеродистого восстановителя и контроля количества, поступающего в процесс плавки нелетучего углерода из-за отсутствия расчета общего содержания активного нелетучего углерода в углеродистой части загружаемой восстановительной шихты;

- возможность использования аналога только для конкретного состава восстановительной шихты;

- контроль лишь одного параметра физико-химических свойств только у одного углеродистого компонента восстановительной шихты;

- требует дополнительных технологических операций перед загрузкой, связанных с расходом дополнительных реагентов, которые улучшают качество лишь одного углеродистого компонента восстановительной шихты - нефтекокса, не устраняя перерасход или недозагрузку необходимого количества нелетучего углерода для восстановления кремния.

Сущность изобретения: смешивают кварцит с углеродсодержащим восстановителем, подают шихту на колошник электродуговой печи и осуществляют плавку. Особенностью данного изобретения является то, что периодически через каждые 1,5 – 2,0 ч на поверхность колошника между электродами дополнительно подают углеродсодержащий восстановитель в количестве 200 – 600 кг. В качестве углеродсодержащего восстановителя используют древесный уголь, нефтяной кокс, каменный уголь и древесную щепу [9-10].

Техническая сущность данного решения заключается в следующем. В процессе электроплавки углеродистый восстановитель подвергается ряду физико-химических превращений, существенно изменяющих его первоначальные свойства. В частности, под влиянием высокой температуры происходит изменение его структуры и характера пористого строения, сопровождающееся разложением органиче-

ских соединений и удалением летучих веществ. Поскольку указанные процессы совмещены по времени с взаимодействием углерода с оксидами неуглеродной части шихты и в большой мере взаимосвязаны, то общая картина физико-химических превращений очень сложна.

В то же время подтверждается влияние влажности, зольности, содержания летучих и мелкой фракции на общее содержание активного нелетучего углерода в исходных углеродистых восстановителях, входящих в состав восстановительных шихт.

На практике при подготовке восстановительных шихт используются усредненные данные по влажности, зольности, содержанию летучих, мелкой фракции, а также содержанию нелетучего углерода, полученные ранее, как входной контроль для определения пригодности того или иного углеродистого материала для руднотермической плавки. Как уже говорилось выше, почти все восстановители относятся к углеродсодержащим продуктам природного происхождения, каждый из которых в своей группе может резко отличаться по своим физико-химическим свойствам (в зависимости от технологии переработки и способов хранения). Поэтому на практике при получении кремния часто имеет место значительный перерасход восстановителей [10].

Соответствие заявляемого способа критерию «новизна» подтверждают отличия от прототипа:

- проведение контроля за общим содержанием активного нелетучего углерода в исходной восстановительной шихте непосредственно перед подачей на колошник печи в зависимости от состава и физико-химических свойств углеродистых компонентов шихты в процессе электротермического восстановления кремнезема,

- использование в качестве углеродистого материала исходной восстановительной шихты, в которой общее содержание нелетучего углерода по массе на момент загрузки на колошник печи в зависимости от ее состава соответствует величине, которую определяют заявляемым в формуле изобретения математическим выражением, полученным экспериментальным путем.

Из уровня техники известно проведение контроля за физико-химическими показателями, например содержанием влаги и золы в анодной массе, являющейся углеродсодержащим реагентом при получении алюминия электролитическим способом в электролизерах. Анодная масса представляет собой смесь углеродистых материалов - кокса и пека). В известном способе загрузки анодной массы для процесса восстановления алюминия из глинозема ведется по стехи-

ометрии реакции получения алюминия. В данном случае учет такого показателя технического анализа, как зольность, влияет лишь на качество получаемого металла, а контроль за содержанием, например, влаги осуществляется для ведения процесса электролиза без нарушений правил техники безопасности (попадание влаги в электролит способствует выбросу расплава, что может привести к ожогам и травмам обслуживающего персонала) [11].

Также известно в металлургии кремния, что контроль за содержанием золы в поступающих на плавку углеродистых восстановителях при производстве кремния ведется с целью учета перехода примесных элементов из нее в выплавляемый продукт.

Избыток твердого углерода при производстве кремния связан с отсутствием контроля за влажностью восстановителей, а также с неучетом потерь летучих из углеродистых восстановителей при высоких температурах в печи (при удалении летучих остается углеродный остаток, что приводит к снижению электрического сопротивления углеродистого вещества и, в целом, к изменению электрического режима работы печей).

Из уровня техники известно, что каждый углеродистый материал, используемый в качестве восстановителя при получении кремния в руднотермических печах, подвергается анализу на содержание золы, влаги, летучих, мелкой фракции с целью определения входного контроля свойств для определения пригодности и соответствия техническим условиям или ГОСТам данного вида сырья. Но данные показатели технического анализа не привязаны непосредственно к процессу восстановления, а служат лишь характеристиками того или иного углеродистого материала (в зависимости от способа получения, вида исходного сырья и т.п.).

В заявляемом способе получения кремния используют выполняемые заводской лабораторией результаты технического анализа углеродистых восстановителей, входящих в состав конкретной загружаемой на колошник печи шихты, для расчета оптимального поступления общего нелетучего углерода в печь с целью протекания процесса восстановления при стабильном электрическом режиме, снижения пылеуноса и бесполезных потерь углеродистых материалов при сгорании на колошнике.

На основании длительных экспериментов был определен новый механизм влияния, позволяющий достичь новый технический результат, а именно: определена зависимость общего содержания неле-

тучего углерода в исходной восстановительной шихте в зависимости от состава шихты и результатов технического анализа углеродистых восстановителей.

Вывод. Таким образом, из уровня техники - патентной и научно-технической информации - не выявлено признака, сходного с отличительным признаком заявляемого способа, а именно: проведения точного, достоверного контроля общего содержания нелетучего углерода в шихте в зависимости от физико-химических характеристик углеродистых материалов, используемых в качестве восстановителей при плавке, а также загрузки шихты с общим содержанием нелетучего углерода, определяемым по представленному математическому выражению. Заявляемое техническое решение позволяет достичь технический результат, связанный со снижением расхода углеродистых восстановителей на 10 – 15%, повышением извлечения кремния на 1,2 – 2,3% и снижением расхода электроэнергии при получении кремния в среднем на 1,8%. Следовательно, заявляемое техническое решение соответствует критерию «изобретательский уровень» [11].

Заявляемый способ получения технического кремния следует отнести к новым прогрессивным технологиям, позволяющим определить для загрузки в печь оптимальное количество активного нелетучего углерода в восстановительной шихте для получения кремния из кремнезема углеродистым восстановителем с учетом реальных характеристик каждого составляющего комплексного восстановителя, используемого при производстве кремния.

Задачей предлагаемого технического решения является повышение технико-экономических показателей процесса получения технического кремния.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является снижение расхода углеродистых восстановителей при получении кремния с сохранением стабильного электрического режима плавки за счет повышения точности и достоверности определения общего содержания нелетучего углерода в исходной загружаемой восстановительной шихте.

В работе решались следующие задачи:

- обоснование требований к показателям качества кремния, получаемого карботермическим способом при электроплавке;
- выявление основных источников загрязнения примесями технического кремния получаемого прямым восстановлением кварцевого сырья в РТП;

- разработка способа получения технического кремния, предусматривающего контроль за содержанием активного нелетучего углерода в исходной шихте (перед ее подачей в печь) в зависимости от состава и с учетом физико-химических свойств углеродистых восстановителей;
- определение оптимальных параметров подготовки шихты из мелкофракционных сырьевых материалов для плавки в РТП способом окомкования;
- разработка методики оценки распределения примесей в карботермическом процессе;
- разработка методики термодинамического анализа (на основе компьютерного построения диаграмм плавкости трехкомпонентных систем) механизма формирования эвтектических примесных включений в шлаке и кремнии

Список литературы

1. Виды рафинирования кремния Попов А.А. 1, Бельский С.С. 2 Переработка природного и техногенного сырья. Сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института металлургии и химической технологии им. С.Б. Леонова. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2016. с.46
2. Технологический регламент по производству технического кремния ТОО «Tau-KenTemir»
3. Черняховский Л.В., Немчинова Н.В., Клѐц В.Э. Применение окускования компонентов шихты при выплавке кремния // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых специалистов и ученых алюминиевой, магниевой и электродной промышленности (22-24 нояб. 1999 г., Санкт-Петербург). СПб, 1999. С. 48-49.
4. Оптимизация процесса карботермического получения кремния в электродуговых печах Л.В. Черняховский, М.Н. Рыбина. Переработка природного и техногенного сырья. Иркутск: Издво ИРНИТУ, 2016. с.189
5. Архипов С.В., Тупицына А.А., Катков О.М., Руш Е.А., Седых И.М. - Под ред. Каткова О.М. Иркутск: Кремний, 1999. — 244 с.: ил
6. Физико-химическое моделирование карботермического получения кремния высокой чистоты / Немчинова Н.В., Клѐц В.Э., Вельский С.С. [и др.] // Современные проблемы науки и образования. М.: Академия естествознания, 2007. URL: <http://www.science-education.ru/download/2007/03/08.pdf>. (дата обращения: 06.11.2008).
7. Немчинова Н.В., Клѐц В.Э. Оптимизация карботермического процесса получения кремния в электродуговых печах // Цветные металлы. 2010. № 3. С. 98-102.
8. Nemchinova N., Kloytz V. Thermodynamic modeling of silicon smelting to improve its quality //Silicon for the Chemical and Solar Industry IX: proc. of the

Intern. Scientific conf. (23-26 June 2008, Oslo -Nonvay). Trondheim, 2008. P. 25-36.

9. Катков О.М. Выплавка технического кремния : учеб. пособие / под ред. О.М. Каткова. – 2-е изд. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 1999. – 243 с.

10. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / под общ. ред. И.К. Карпова. – Новосибирск : Наука, 1981. – 247 с.

11. Электротермическое оборудование: Справочник / Под общ. ред. А.П. Альтгаузена, М. Я. Смелянского, М. С. Шевцова. М.: Энергия, 1967. - 448 с.

References

1. Vidy rafinirovaniya kremniya Popov A.A. 1, Bel'skij S.S. 2 Pererabotka prirodnogo i tekhnogennogo syr'ya. Sbornik nauchnyh trudov studentov, magistrantov, aspirantov i molodyh uchenykh Instituta metallurgii i himicheskoj tekhnologii im. S.B. Leonova. – Irkutsk: Izd-vo IRNITU, 2016. s.46

2. Tekhnologicheskij reglament po proizvodstvu tekhnicheskogo kremniya TOO «Tau-KenTemir»

3. Chernyahovskij L.V., Nemchinova N.V., Klyoc V.E. Primenenie okuskovaniya komponentov shihty pri vyplavke kremniya // Materialy Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. molodyh specialistov i uchenykh alyuminievoj, magnievoj i elektrodnoj promyshlennosti (22-24 noyab. 1999 g., Sankt-Peterburg). SPb, 1999. S. 48-49.

4. Optimizaciya processa karbotermicheskogo polucheniya kremniya v elektrodugovyh pechah L.V. Chernyahovskij , M.N. Rybina. Pererabotka prirodnogo i tekhnogennogo syr'ya. Irkutsk: Izdvo IRNITU, 2016. s.189

5. Arhipov S.V., Tupicyn A.A., Katkov O.M., Rush E.A., Sedyh I.M. - Pod. red. Katkova O.M. Irkutsk: Kremnij, 1999. — 244 s.: il.

6. Fiziko-himicheskoe modelirovanie karbotermicheskogo polucheniya kremniya vysokoj chistoty / Nemchinova N.V., Klyoc V.E., Vel'skij S.S. [i dr.] // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. M.: Akademiya estestvoznaniya, 2007. URL: <http://www.science-education.ru/download /2007/03 /08.pdf>. (data obrashcheniya: 06.11.2008).

7. Nemchinova N.V., Klyoc V.E. Optimizaciya karbotermicheskogo processa polucheniya kremniya v elektrodugovyh pechah // Cvetnye metally. 2010. № 3. S. 98-102.

8. Nemchinova N., Kloytz V. Thermodynamic modeling of silicon smelting to improve its quality // Silicon for the Chemical and Solar Industry IX: proc. of the Intern. Scientific conf. (23-26 June 2008, Oslo -Nonvay). Trondheim, 2008. P. 25-36.

9. Катков О.М. Выплавка технического кремния : учеб. пособие / под ред. О.М. Каткова. – 2-е изд. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 1999. – 243 с.

10. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / под общ. ред. И.К. Карпова. – Новосибирск : Наука, 1981. – 247 с.

11. Электротермическое оборудование: Справочник / Под общ. ред. А.П. Альтгаузена, М. Я. Смелянского, М. С. Шевцова. М.: Энергия, 1967. - 448 с.

Дантаева А.З.¹, Ибраев М.Б.¹, Сұлтамұрат Г.И.²

¹Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қарағанды қ., Қазақстан,

²Бәйішев атындағы университет, Ақтөбе қ., Қазақстан

МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ КРЕМНИЙ ӨНДІРУ ПРОЦЕСІНДЕ ШИХТА КОМПОНЕНТТЕРІ АРАСЫНДАҒЫ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТІ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТАЛДАУЫ

Түйіндеме. Қалпына келтіру процесінің теориялық негіздері және доғалы электр пештерде кремний балқыту технологиясы қарастырылған. Термодинамиканы, реакция кинетикасын және балқу процесінің механизмдерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Өндіріс мәселелері: шикізат өнімін дайындау, балқыту, қайта өңдеу және газдан тазарту. Көміртекті процестің физикалық-химиялық модельдері әзірленді, ұсынылды және өнеркәсіптік жағдайда сыналды (ЖШС «Тау-Кен-Темір»). Бұл балқытудың көрсетілген технологиялық параметрлерінің (химиялық құрамы мен шикізат компоненттерінің жүктеме коэффициенттері, температура) кремнийдің қалпына келуіне және сортына әсерін бағалауға мүмкіндік берді. Негізгі материалды алу үшін кенді-термиялық пештерде (РТП) балқыту арқылы алынған металлургиялық сұрыпты кремний қолданылады. Осыған байланысты кремнийдің сапасын (химиялық тазалығын) жақсарту жолдарын және зерттеудің осы кезеңінде оған қол жеткізу әдістері - кремний өндірудің карботермиялық процесін модельдеуден тұратын зерттеудің мақсаты айқындалды. Мақалада пештегі кремнийді қалпына келтірудің негізгі механизмі сипатталған, пештің конструкцияларының бірі және кремний өндірісінің технологиялық схемасы берілген. Автор HSC Chemistry бағдарламалық пакетін қолдана отырып, RTP-де металлургиялық кремний өндіру процесін зерделеуді ұсынды, металлургиялық кремний өндірудің технологиялық процесін толық сипаттайтын RTP-де кремний балқыту моделі құрылды.

Түйінді сөздер: кварц, кремний карбиді, зарядты балқыту режимі, кен термиялық пеші, термодинамикалық модельдеу, Гиббс энергиясы, металлургиялық кремний

Dantayeva A.Z.¹, Ibrayev M.B.¹, Sultamurat G.I.²

¹Karaganda State Technical University, Karaganda c., Kazakhstan,

²Baishev University, Aktobe c., Kazakhstan

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF INTERACTIONS BETWEEN BARCH COMPONENTS DURING THE PROCESS OF METALLURGICAL SILICON PRODUCTION

Abstract. The theoretical foundations of the recovery process and the technology of silicon smelting in electric arc furnaces are considered. 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 (Tau-Ken-Temir LLP), 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. To obtain the base material, metallurgical grade silicon is used, obtained by melting in ore-thermal furnaces (RTP). In this regard, the research goal is determined, which consists in studying ways to improve the quality (chemical purity) of silicon, and methods for achieving it at this stage of the study - modeling the carbothermal process for producing silicon. 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. A model of silicon smelting in RTP was formed, which adequately describes the technological process for producing metallurgical silicon.

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

Сведения об авторах

Дантаева Ақтілек Заманбекқызы – магистрант технических наук, кафедры НТМ, Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан, akoos96@mail.ru

Ибраев Мейірбек Бердалиұлы - магистрант технических наук, кафедра НТМ, работает на заводе ферросплавов YDD Corporation, г. Караганда, Казахстан

Сұлтамұрат Гүлмира Изатуллаевна – кандидат технических наук, доцент, кафедра НТМ Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан

Авторлар туралы мәліметтер

Дантаева Ақтілек Заманбекқызы – техника ғылымдары кафедрасының магистранты, НТМ Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қараганда қ., Қазақстан

Ибраев Мейірбек Бердалиұлы – техника ғылымдарының магистранты, кафедра, НТМ YDD корпорациясының ферроқорытпа зауытында жұмыс істейді, Қараганда қ., Қазақстан

Сұлтамұрат Гүлмира Изатуллақызы – техника ғылымдарының кандидаты, кафедра доценті. НТМ Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қараганда қ., Қазақстан

Information about the authors

Dantaeva Aktilek Zamanbekkyzy - master's student of technical sciences department. NTM Karaganda State Technical University, Karaganda c., Kazakhstan.

Ibraev Meirbek Berdaliuly - master's student of technical sciences, department. NTM working at the ferroalloy plant of YDD Corporation, Karaganda c., Kazakhstan

Sultamurat Gulmira Izatullaevna – candidate of technical sciences, associate professor of the department. NTM Karaganda State Technical University, Karaganda c., Kazakhstan