

4. Динцис Н. П. О прокатке вельц-окси / Н. П. Динцис, М. И. Алкацев, А. М. Давидсон, А. М. Мирзаев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 1979. – № 6. – С. 36–40.

5. Козлов П. А. Вельц-процесс / П. А. Козлов. – Москва : Руда и металлы, 2002. – 176 с. – ISBN 5-8216-0034-0.

6. Фатхутдинова О. А. Технология очистки сточных вод с извлечением ценных компонентов и внедрением замкнутой системы водооборота / О. А. Фатхутдинова, А. М. Панышин, А. В. Затонский, П. А. Козлов // Цветные металлы. – 2015. – № 5. – С. 65–70.

УДК 669.782; 669.054.82

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШЛАКОВ РАФИНИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Хоанг Ван Виен, Немчинова Н. В.

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

г. Иркутск, Россия

e-mail: hoangvanvien01121994@mail.ru, ninavn@yandex.ru

Аннотация. В АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская область) кремний, полученный при плавке кремнеземсодержащей шихты в руднотермических печах, направляют на окислительное рафинирование продувкой воздухом в ковше. Кроме оксидов кальция, алюминия и кремния, образующихся при рафинировании, в рафинировочных шлаках присутствуют карбид кремния (как продукт неполного разложения при плавке) и элементный кремний. Таким образом, шлак является ценным продуктом для доизвлечения кремния с целью повышения эффективности кремниевой производства. Нами проведено изучение механизма кристаллизации выбранного состава шлака, масс. доли: CaO – 0,074; SiO_2 – 0,19; Al_2O_3 – 0,785 с начальной температурой 1803 °С. Изучение проводилось на основе компьютерного построения тройных диаграмм состояния с помощью программы «Diatris 1.2». Данная программа основана на термодинамическом методе расчета параметров ликвидуса тройной системы в точке с заданными значениями содержаний компонентов по модели регулярного раствора. Показано, что кристаллизация выбранного состава смеси заканчивается в эвтектической точке, имеющей температуру плавления 1469,1 °С с выделением фазы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В дальнейшем планируется изучить двойные и тройные диаграммы состояния других компонентов, входящих в рафинировочный шлак, для подбора оптимального температурного режима для извлечения кремния.

Ключевые слова: металлургический кремний, рафинирование, шлак, диаграмма плавкости, кристаллизация

Введение

Российская металлургическая отрасль является конкурентноспособной на мировом рынке благодаря внедрению новых и совершенствованию

действующих технологий, решения экологических проблем. Образующиеся в процессе металлургической переработки руд (концентратов) и техногенного сырья шлаки подвергаются переработке с целью извлечения ценных компонентов и получения товарных продуктов, востребованных в различных отраслях потребления [1–4].

Металлургический кремний находит широкое распространение в различных областях: в производстве сплавов, поликристаллического кремния, кремнийорганических материалов и силанов, для раскисления стали и др. [5]. В нашей стране крупнейшим производителем металлургического кремния является АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская область), входящее в объединенную компанию «РУСАЛ». Производство металлургического (технического) кремния осуществляется в руднотермических печах (РТП) мощностью $16 \text{ МВ} \cdot \text{А}$ и $25 \text{ МВ} \cdot \text{А}$. Рудным сырьем для получения кремния в АО «Кремний» является кварцит Черемшанского рудника, в качестве восстановителя используют комбинацию различных углеродсодержащих материалов: древесный уголь и каменный уголь (разных производителей, нефтяной кокс) [5].

Объект исследований

В АО «Кремний» после плавки кварцсодержащей шихты проводится операция окислительного рафинирования путем продувки воздухом расплава в ковше при введении флюса. В процессе выплавки кремния в зависимости от мощности РТП при плавке образуется незначительное количество печного шлака: 2–5 % [5]. Данный продукт является результатом недовосстановления кремнезема и оксидов примесей, неполного разложения карбида кремния, в результате чего образуются многокомпонентные оксиды типа анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, оксикариды кремния SiOC [6] (рис. 1, *а*). При выпуске кремния из РТП печной шлак захватывается потоком расплава и в незначительном количестве переходит в выпускаемый продукт.

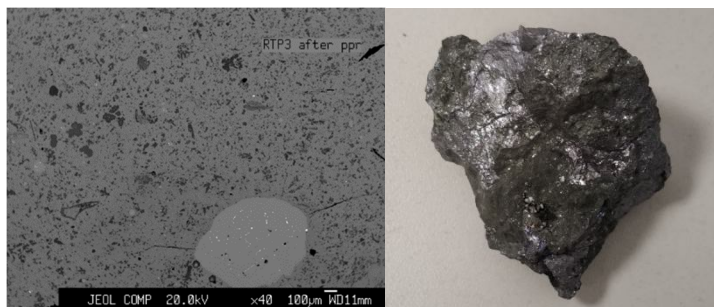


Рис. 1. Шлаки пирометаллургии кремния:

- а* – печной шлак (результаты рентгеноспектрального микроанализа, электронно-зондовый микроанализатор Superprobe JXA-8200);
- б* – рафинировочный шлак (общий вид)

В результате окислительного рафинирования помимо основного продукта – кремния [7] – образуется рафинировочный шлак. Количество образующегося шлака составляет приблизительно 10% от массы кремния (при этом учитывается и масса вводимого флюса – кварцевого песка). Общий объем шлака составляет ~3900 тонн в год. Данный вид шлака состоит из оксидов примесных элементов, образующихся при продувке кремниевго расплава воздухом (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO) [5]. Шлак имеет в своем составе включения SiC , C , Si . Плотность шлака, образующегося при окислительном рафинировании, имеет значение, близкое к плотности кремния ($2,4\text{--}2,6 \text{ г/см}^3$ против $\sim 2,34 \text{ г/см}^3$) [5]. Поэтому разделение продуктов рафинирования приводит к потерям ценного продукта – кремния. Кроме того, значительная вязкость данных шлаков [8] способствует запутыванию кремния, что приводит к общему снижению извлечения кремния при его производстве.

Постановка задачи

В процессе кристаллизации различных трехкомпонентных систем образуются эвтектические включения. Однако изучение механизма кристаллизации шлаковых (оксидных) систем традиционными аналитическими методами затруднено, так как температура рафинирования в ковше составляет $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$. Поскольку рафинировочный шлак по своему составу имеет сложную структуру, для ее изучения нами была предложена методика изучения механизма формирования включений при кристаллизации на основе анализа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем.

В наших исследованиях были изучены двойные ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, CaO--SiO_2 , $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$) и тройная ($\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$) диаграммы состояния оксидных систем. Данные оксиды составляют основу рафинировочного кремниевго шлака [9].

В тройной системе существуют 11 эвтектических точек, различающиеся химическим составом и начальной температурой кристаллизации. Точке E1 на диаграмме соответствует состав $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (температура плавления $1624,89^\circ\text{C}$). Точка E2 имеет состав $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, температура плавления которого составляет $1469,1^\circ\text{C}$. Точка E3 имеет состав $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (с температурой плавления $1367,34^\circ\text{C}$). Точке E4 на диаграмме соответствует состав $\text{CaO} \cdot 7\text{SiO}_2\text{--Ж} - \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, имеющий температуру плавления $1367,93^\circ\text{C}$. Точка E5 имеет состав $\text{CaO} \cdot 7\text{SiO}_2\text{--Ж} - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (температура плавления $1271,83^\circ\text{C}$). Точка E6 отвечает составу $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и имеет температуру плавления $1182,1^\circ\text{C}$. Точка E7 имеет состав $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (температура плавления $1363,43^\circ\text{C}$). Точке E8 соответствует состав $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ с температурой плавления $1487,21^\circ\text{C}$. Точка E9 имеет состав $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} -$

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (температура плавления 1447°C). Точке E10 отвечает следующий состав: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, который имеет температуру плавления 1440°C . Точка E11 имеет состав $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (с температурой плавления 1295°C).

Для изучения механизма образования и кристаллизации компонентов рафинировочного шлака кремниевое производство в наших исследованиях была использована компьютерная программа «Diatris 1.2». Программа основана на термодинамическом методе расчета параметров ликвидуса трехкомпонентной системы в выбранной точке состава (смеси) с известными значениями содержания компонентов по модели регулярного раствора [10, 11].

Результаты моделирования и их обсуждение

Для характеристики прироста количества кристаллов при прохождении многокомпонентным сплавом интервала кристаллизации и изучения влияния скорости изменения температуры смеси на формирование соединений в рафинировочном шлаке были проведены расчеты содержания компонентов при кристаллизации с равным шагом изменения температуры (50°C) в данной трехкомпонентной системе.

Ранее мы рассматривали трехкомпонентную смесь состава А следующего состава, масс. доли: $\text{CaO} - 0,178$; $\text{SiO}_2 - 0,785$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,0365$. В данной статье представлены результаты моделирования процесса кристаллизации смеси состава В, масс. доли: $\text{CaO} - 0,074$; $\text{SiO}_2 - 0,19$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,785$ (что отвечает составу смеси, мол. доли: $\text{CaO} - 0,11$; $\text{SiO}_2 - 0,247$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,64$), с начальной температурой 1803°C .

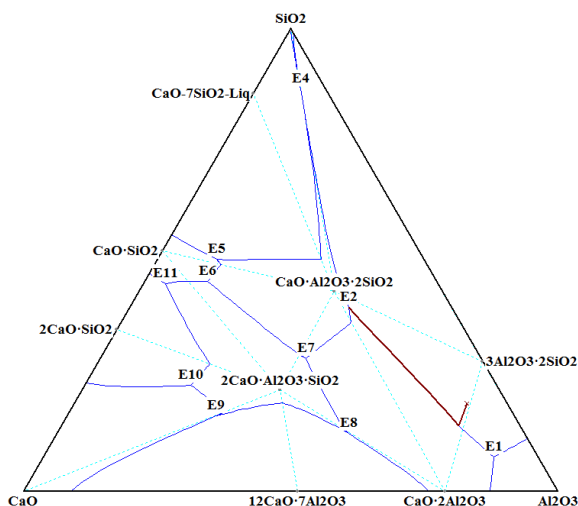


Рис. 2. Путь кристаллизации смеси состава В

Смесь состава В лежит в поле кристаллизации муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и входит в фазовый треугольник: «муллит – диалюминат кальция – анортит», поэтому конечной точкой кристаллизации будет точка E2 (с температурой $1469,1^\circ\text{C}$). Схема фазовых превращений для смеси состава В будет иметь следующий вид: расплав муллита + корунд + $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ при понижении температуры стремится к образованию тройной эвтектики, отвечающей точке E2 на диаграмме: муллит + анортит + диалюминат кальция. Иными словами, это температура, при которой в равновесных условиях выпадает первый кристалл.

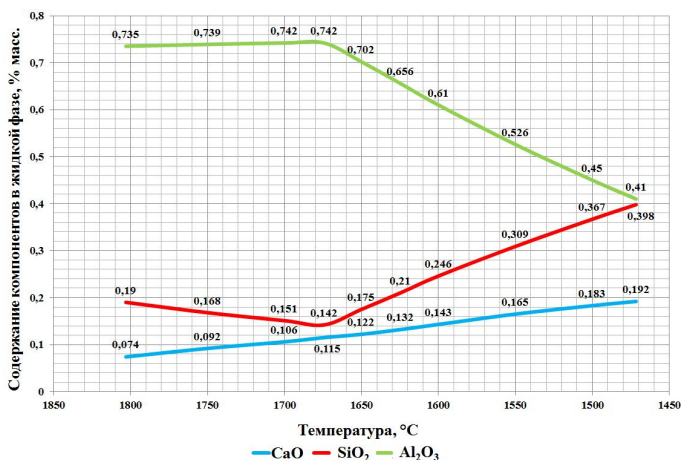


Рис. 3. Путь кристаллизации смеси состава В

Заключение

Продуктом окислительного рафинирования кремниевого расплава в АО «Кремний» компании «РУСАЛ» является шлак, в составе которого помимо оксидов кальция, алюминия и кремния всегда присутствуют корольки кремния. Содержание Si в шлаках достаточно высокое ($42,1\text{--}65,3\%$), поэтому доизвлечение кремния из данного вида отходов с целью повышения эффективности кремниевого производства является актуальной задачей.

На основе данных о составе и свойствах диаграмм плавкости двойных систем ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, CaO--SiO_2 , $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$) была предложена методика термодинамического анализа механизма формирования примесных включений при кристаллизации трехкомпонентного шлакового расплава. Был изучен путь кристаллизации (с начальной температурой 1803°C) смеси следующего состава, масс. доли: $\text{CaO} - 0,074$; $\text{SiO}_2 - 0,19$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,785$ (что отвечает составу смеси, мол. доли: $\text{CaO} - 0,11$; $\text{SiO}_2 - 0,247$;

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,643$). Показано, что кристаллизация выбранного расплава заканчивается в эвтектической точке, имеющей температуру плавления $1469,1^\circ\text{C}$, с выделением фазы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

В дальнейшем планируется изучить двойные и тройные диаграммы состояния других компонентов, входящих в рафинировочный шлак кремниевого производства, для подбора оптимального температурного режима в процессе извлечения кремния.

Библиографический список

1. *Набойченко С. С.* Гидрометаллургическое извлечение сурьмы из шлаков рафинирования свинца / С. С. Набойченко, А. А. Королев, К. Л. Тимофеев, С. А. Крайхин // Цветные металлы. – 2021. – № 2. – С. 21–25.
2. *Шешуков О. Ю.* Безотходная переработка ковшевого и электропечного шлака / О. Ю. Шешуков, Д. К. Егиазарян, Д. А. Лобанов // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2021. – Т. 64. – № 3. – С. 192–199.
3. *Ананенко К. Е.* Извлечение благородных металлов из шлаков металлургического производства / К. Е. Ананенко // Записки Горного института. – 2008. – Т. 174. – С. 164–166.
4. *Бельский С. С.* Современное состояние переработки шлаков сталеплавильного производства / С. С. Бельский, А. А. Зайцева, А. А. Тютрин, З. 3. Исмоилов [и др.] // iPolytech Journal. – 2021. – Т. 25. – № 6. – С. 782–794.
5. *Гасик М. И.* Электротермия кремния / М. И. Гасик, М. М. Гасик. Днепропетровск : Национальная металлургическая академия Украины, 2011. – 487 р.
6. *Немчинова Н. В.* Аналитические исследования сырья и продуктов кремниевого производства / Н. В. Немчинова, А. А. Тютрин, Ю. В. Сокольников, Т. Т. Ферферова // Журнал СФУ. Химия. – 2017. – Т. 10. – № 1. – С. 37–48.
7. *Nemchinova N. V.* Formation of Impurity Inclusions in Silicon when Smelting in Ore-Thermal Furnaces / N. V. Nemchinova, V. V. Hoang, A. A. Tyutrin // IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 969. – P. 012038.
8. *Рожихина И. Д.* Исследование основных характеристик шлаков рафинирования кристаллического кремния / И. Д. Рожихина, О. И. Нохрина, И. Е. Ходосов, К. С. Елкин // «Металлургия: технологии, инновации, качество. Металлургия – 2019» : труды XXI Междунар. научно-практич. конф. (г. Новокузнецк, 23–24 ноября 2019 г.). – Новокузнецк : Изд-во СибГИУ, 2019. – Ч. 1. – С. 66–72.
9. *Торопов Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Ланин, Н. Н. Курцева, А. И. Бойкова ; под ред. В. П. Барзаковского. – Ленинград : Наука, Ленингр. отд., 1972. – 448 с.
10. *Удалов Ю. П.* Программа расчета диаграмм плавкости тройных систем Diatris 1.2 (алгоритм, интерфейс и техническое применение) / Ю. П. Удалов, Ю. Г. Морозов // Диаграммы состояния в материаловедении : сб. тр. 6-й междунар. школы-конф. – Киев, 2001. – С. 121–142.
11. *Тютрин А. А.* Исследование процесса формирования примесей при кристаллизации расплава кремния на основе компьютерного построения тройных диаграмм плавкости / А. А. Тютрин // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 2 (18). – С. 110–113.