

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ

Н.В. Немчинова, Т.А. Карканица, О.Н. Логинов

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический
университет», г. Иркутск, Россия, e-mail: ninavn@yandex.ru

Кремний используют во многих отраслях промышленности (химическая, фармацевтическая, солнечная энергетика и т.п.). Ежегодно растет потребление Si, в связи с этим и растут требования потребителей к качеству выплавляемого кремния. В России производителями кремния являются два предприятия, входящие в компанию «РУСАЛ»: «РУСАЛ Кремний Урал» (в г. Каменск-Уральский Свердловской области) и АО «Кремний» (в г. Шелехов Иркутской области).

Кремний металлургических марок получают в руднотермических печах (РТП) карботермическим способом [1, 2], затем для снижения содержания примесей проводят окислительное рафинирование в ковше продувкой воздухом при добавлении флюсов (кварцевого песка). Источниками поступления примесей в кремний при плавке служат сырьевые материалы (кварцит, угольные электроды, углеродистые восстановители – древесный, каменный уголь, нефтекокс). Комплексная операция очистки кремния позволяет снизить содержание в нем основных примесей (Al, Ca, Ti), а также удалить включения шлака. Для повышения качества кремния необходимо осуществить поиск новых путей снижения содержания также и тех примесей, концентрация которых в готовом продукте незначительна. Для этого необходимо изучить распределение примесей в процессе рафинирования и их переход в рафинировочный шлак.

Анализ литературных данных и результатов производственной практики показал, что основными составляющими рафинировочного шлака являются оксиды кальция, алюминия и кремния с включениями карбида кремния и корольками кремния. Однако с сырьевыми материалами в процесс поступает значительное количество других элементов (Fe, P, B и др.), что требует более детального изучения химического состава шлака с целью повышения качества рафинированного кремния. Данных по возможному механизму формирования основных оксидных составляющих с другими элементами в литературе практически не имеется.

Объектами исследований явились образцы рафинировочного шлака с АО «Кремний», отобранные из рафинировочного ковша вместимостью 2400 кг кремния при нормальном технологическом режиме РТП. При проведении анализа химического состава шлака

рентгеноспектральным методом с помощью рентгеновского спектрометра ARL 9900 и химического анализа после выплавки в РТП-1, РТП-2, РТП-3 (нормальных ход), РТП-3 (после планово-предупредительного ремонта (ППР)) и РТП-6 были получены следующие данные (табл. 1) [3].

Таблица 1

Состав шлаков после окислительного рафинирования

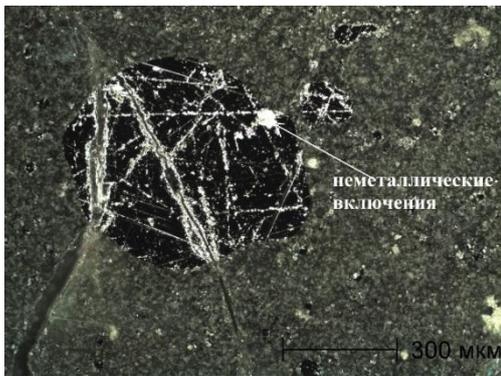
Элементы	РТП-1, мас. %	РТП-2, мас. %	РТП-3 (после ППР), мас. %	РТП-3 (норм.ход), мас. %	РТП-6, мас. %
SiO ₂	39,80	55,60	69,80	39,60	44,80
SiC	11,90	10,50	7,80	7,40	5,00
CaO	20,60	15,40	8,35	30,90	24,10
Al ₂ O ₃	13,40	6,45	5,06	13,40	18,80
Fe ₂ O ₃	0,16	0,10	0,11	0	0,31
Прочие	14,14	11,95	8,88	8,60	6,99

Шлак, содержащий 69% SiO₂, 18% Al₂O₃, 13% CaO, является наиболее оптимальным для полного его отделения от расплава кремния. Такой шлак определяет содержание кальция 0,026% в кремнии [1]. Если содержание кальция снижается до 0,01%, могут возникнуть трудности рафинирования из-за всплытия шлака. Как правило, при всплытии шлака очень трудно избежать его перемешивания с расплавом кремния во время разливки (это и приводит к появлению шлаковых включений). Коагулировать мелкие капли шлака на зернах песка возможно при целенаправленной подачей песка перед разливкой кремния. Зерна песка имеют бóльшую плотность, чем расплав кремния, поэтому они соединяются с донным шлаком.

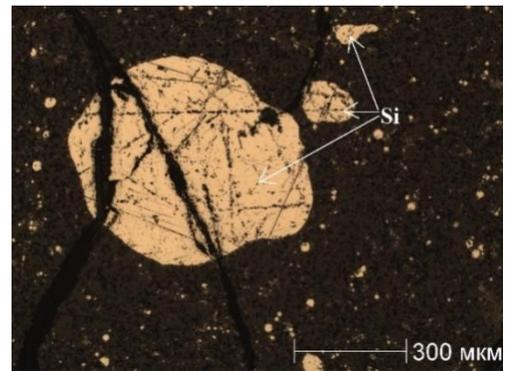
По данным металлографического анализа (рис. 1), выполненного с помощью японского металлографического микроскопа «Olympus GX-51», в шлаковой фазе фиксируются неметаллические соединения в общей структуре оксидов и карборунда [4].

Для изучения возможного механизма формирования соединений в тройных оксидных системах нами использовалась компьютерная программа «Diatris 1.2», предназначенная для расчета и графического изображения диаграмм плавкости тройных систем в приближении регулярного раствора [5]. Термодинамический метод расчета параметров ликвидуса тройной системы в точке с заданными концентрациями компонентов по модели регулярного раствора служит основой программы.

Для построения диаграмм необходимо сформировать базу исходных данных изучаемых оксидов. Для это необходимо ввести следующие характеристики: температуры и удельные теплоты плавления компонентов, число атомов в молекулах компонентов, температуры и концентрации в точках эвтектик двойных систем, сведения об образующихся в системе соединениях, плавящихся конгруэнтно. Данные параметры выбираются из базы данных, встроенных в программу.



а



б

Рис. 1. Виды включений в шлаке, увеличение – 300х: а – корольки кремния (светлое поле), б – неметаллические включения (темное поле)

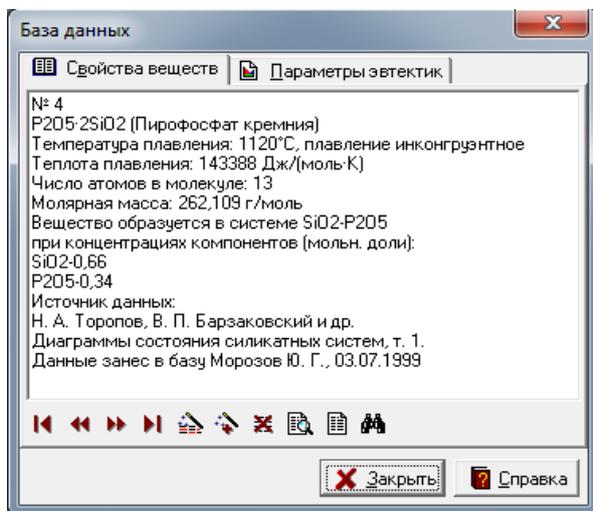


Рис.2. Окно модуля просмотра БД

Для того, чтобы приступить к построению тройных диаграмм, необходимо изучить данные диаграмм плавкости бинарных систем и сформировать базу данных (БД) для работы с программой «Diatris 1.2», рис. 2 [6].

Ниже приведен пример подбора данных для компонентов бинарной диаграммы состояния, которая необходима для построения тройной диаграммы исследуемой системы « $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ».

Например, диаграмма состояния «Al-Si» относится к простому эвтектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии. Максимальная растворимость Si в твердом (Al) составляет $1,5 \pm 0,1$ ат. % при эвтектической температуре 577°C . Растворимость Al в (Si) носит ретроградный характер, максимальное ее значение равно $0,016 \pm 0,003$ ат. % при температуре 1190°C . Эвтектическая точка расположена при содержании $12,2 \pm 0,1$ ат. % Si. Характер получаемой диаграммы представлен на рис. 3.

Таким образом, для анализа механизма формирования возможных включений в рафинированном кремнии нами планируется проведение исследований по моделированию и построению тройных оксидных диаграмм состояния.

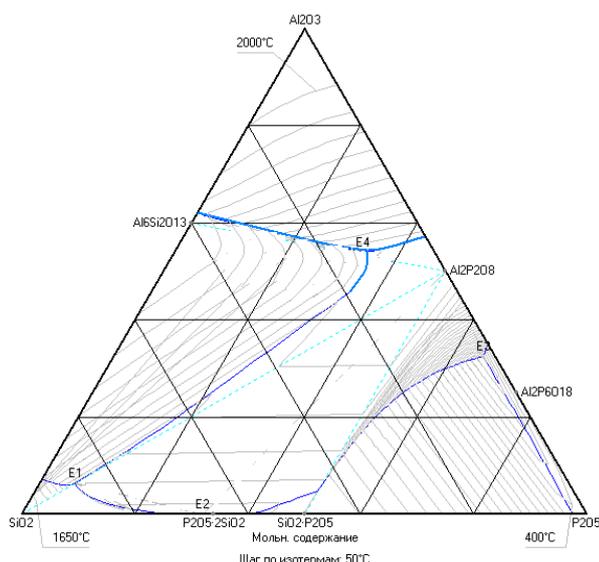


Рис. 3. Диаграмма состояния «SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅», построенная с помощью компьютерной программы «Diatris 1.2»

Работа выполнена по НИР 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства и образования и науки РФ

Литература

1. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. – Днепропетровск: Нац. металлур. акад. Украины, 2011. – 487 с.
2. Vangskasen J. Metal-producing Mechanisms in the Carbothermic Silicon Process. 2012. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://daim.idi.ntnu.no/masteroppgaver/007/7167/masteroppgave.pdf> (дата обращения: 15.11.2018.)
3. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Бузикова Т.А. Исследование шлаков пирометаллургии кремния // Журнал СФУ. Техника и технологии, Т.8, №4. 2015.– С. 457-467.
4. Немчинова Н.В. Поведение примесных элементов при производстве и рафинировании кремния. – М.: Академия естествознания, 2008. – 237 с.
5. Удалов Ю.П., Морозов Ю.Г. Программа расчета диаграмм плавкости тройных систем Diatris 1.2 (алгоритм, интерфейс и техническое применение) // Диаграммы состояния в материаловедении: сб. трудов 6-ой Междунар. школы-конф. – Киев, 2001. – С. 121-142.
6. Тютрин А.А. Исследование процесса формирования примесей при кристаллизации расплава кремния на основе компьютерного построения тройных диаграмм плавкости // Системы. Методы. Технологии. – 2013. № 2 (18). – С. 110-113.