

На правах рукописи



ИЛЬИН Александр Александрович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БОРСОДЕРЖАЩИХ ФЛЮСОВ**

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иркутск – 2024

Работа выполнена
в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении
высшего образования
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

- Научный руководитель:** **Немчинова Нина Владимировна**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический
университет», заведующий кафедрой
металлургии цветных металлов
- Официальные оппоненты:** **Темлянец Михаил Викторович**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
индустриальный университет»,
проректор по реализации стратегического
проекта (г. Новокузнецк)
- Бажин Владимир Юрьевич**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II»,
заведующий кафедрой металлургии
(г. Санкт-Петербург)
- Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Магнитогорский
государственный технический университет
им. Г.И. Носова» (г. Магнитогорск)

Защита состоится « 19 » декабря 2024 г. в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.307.01 в ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, корпус «К», конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» по адресу <http://www.istu.edu>.

Автореферат разослан « 28 » октября 2024 г.

Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах, заверенные печатью организации) просьба высылать по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ИРНТУ; ученому секретарю диссертационного совета 24.2.307.01 Вулых Н.В.

Е-mail: vulix2011@yandex.ru

Тел./факс: (3952)40-51-17

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.т.н., доцент



Н.В. Вулых

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

В связи с растущими масштабами промышленного производства и развития всех его отраслей спрос на металлургический (технический) кремний MG-Si (от англ. Metallurgical Grade Silicon) как основного легирующего элемента, используемого для изготовления различных сплавов, а также как компонента для изготовления химической и полупроводниковой продукции неуклонно растет.

Вопросами оптимизации получения кремния в рудотермических печах (РТП), совершенствованию их конструкции, а также разработкой способов рафинирования кремниевого расплава занимались и занимаются ученые многих стран, где развито промышленное производство MG-Si: О.М. Катков, М.И. Гасик, В.П. Елютин, Р.И. Рагулина, С.И. Венгин, Л.В. Черняховский, И.М. Седых, А.Е. Черных, С.И. Попов, Г.Н. Кожевников, А.Г. Водопьянов, Н.В. Евсеев, В.И. Жучков, К.С. Ёлкин, В.А. Ким, М.Ж. Толымбеков, М. Тангстэд, Е. Рингдален, Л. Якоббсон, Дж. Вангскашен, А. Шей, Ж. Динг и др.

В процессе производства MG-Si в РТП возникают проблемы, связанные с образованием тугоплавких шлаков, которые скапливаются на подине печи и перегораживают леточное отверстие, не давая возможности произвести выпуск кремния. Восстановление нормального хода плавильной печи – достаточно сложный процесс, сопровождаемый значительными экономическими потерями (повышенными расходами электроэнергии и сырьевых материалов, дополнительными затратами на введение флюсовых добавок и др.). Для быстрого решения проблемы ошлакования леточного отверстия в практике металлургического производства применяют флюсы (например, оксиды кальция, магния, бора), способствующие понижению вязкости тугоплавких шлаков и выведению их из печи. Так, введение борсодержащих флюсов в шихту плавки, согласно проведенным многочисленным исследованиям А.А. Акбердина, А.С. Кима, Р.Б. Султангазиева, В.И. Жучкова, О.В. Заякина, А.А. Бабенко, А.С. Загайнова, А.В. Сычева, Л.А. Смирнова и многих др., оказывает благоприятное влияние на шлаковые режимы выплавки стали, чугуна, различных ферро-, алюмокремниевых сплавов и обеспечивает максимально эффективное решение проблемы ошлакования и восстановления нормальной работы плавильной печи.

Однако в металлургии кремния при введении дополнительных компонентов в шихту плавки возникает проблема: загрязнение расплава MG-Si вводимыми элементами. Особенно снижает качество целевого продукта примесь бора, ухудшающая свойства кремния, применяемого в качестве исходного материала для изготовления солнечных модулей и батарей. В связи с этим исследования по изучению физико-химических свойств шлаков, характерных для периодов ошлакования леточного отверстия РТП при выплавке MG-Si, разработка мероприятий, направленных на стабилизацию работы РТП (с помощью вводимых борсодержащих флюсовых добавок) и последующего рафинирования кремниевого расплава от бора, являются перспективными и актуальными.

Работа выполнена в направлении утвержденной Государственной программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020–2025 годы, основной целью которой является конкурентоспособная обра-

батывающая промышленность Республики Казахстан на внутреннем и внешних рынках.

Цель работы: разработка технологических решений, направленных на стабилизацию работы электродуговой печи при выпуске MG-Si за счет применения борсодержащих флюсов с последующей очисткой от бора кремниевого расплава.

Задачи работы:

- анализ современного состояния производства MG-Si в электродуговых печах и выявление возможных путей решения проблемы ошлаковывания подины РТП при выпуске кремниевого расплава;

- теоретическое изучение взаимосвязи динамической вязкости шлаков в областях диаграмм состояния, характерных для технологии выплавки MG-Si, с параметрами их структуры для определения условий (основности шлака и содержания бора в нем), способствующих уменьшению ошлаковывания подины ванны;

- проведение экспериментальных исследований по изучению равновесного распределения бора в системе кремний – шлаковая система (CaO-SiO₂, MgO-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂) в восстановительных условиях, моделирующих процесс рудотермической плавки;

- разработка компьютерной программы для экспресс-расчета коэффициента распределения бора между MG-Si и шлаком в восстановительных условиях;

- проведение лабораторных испытаний по комбинированному рафинированию расплава MG-Si (продувкой воздухом и обработкой рафинирующими шлаками CaO-SiO₂, CaO-SiO₂-Li₂O, CaO-SiO₂-LiF) для изучения влияния его параметров на степень удаления бора;

- определение оптимального содержания компонентов рафинирующего шлака и необходимого количества шлака (по отношению к кремниевому расплаву) при применении комбинированного рафинирования кремниевого расплава;

- описание предполагаемого механизма удаления бора из кремниевого расплава при комбинированной очистке рафинирующим шлаком и продувкой воздухом;

- проведение укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ·А с использованием в качестве флюсов борсодержащих материалов и извести;

- расчет ожидаемой годовой эффективности при использовании борсодержащего флюса для устранения ошлаковывания подины РТП кремниевой плавки в условиях проектируемого завода по производству MG-Si ТОО «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан);

- оценка экологических рисков при применении борсодержащих флюсов в технологии получения MG-Si.

Научная новизна

На основе изучения корреляционных зависимостей между динамической вязкостью шлаков и параметрами их структуры определена оптимальная основность шлака кремниевой плавки ($CaO/SiO_2 = 0,61-0,63$) при содержании оксида бора в нем $\approx 1\%$ для устранения ошлаковывания подины рудотермической печи.

Установлено, что процесс восстановления кремния из кремнезема шлако-

вых систем в слабовосстановительных условиях не оказывает влияния на переход бора из кремниевого расплава в шлак.

Установлено влияние параметров комбинированного рафинирования кремниевого расплава (скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы и содержания оксида или фторида лития 3–5 % в рафинирующем шлаке состава CaO-SiO_2) на скорость удаления бора и его остаточное содержание в металлургическом кремнии.

Практическая значимость

Проведенные укрупненно-лабораторные испытания по выплавке MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ·А с добавкой в плавку флюсов – колеманита и извести – показали стабильную работу печи без трудностей при выпуске кремниевого расплава (имеется акт испытаний). Основность шлака составила 0,63 при содержании оксида бора 1,07 %.

Показано, что при использовании колеманита в процессе плавки поступление бора в MG-Si снизилось на 17,94 %, что связано, по нашему мнению, со снижением времени контакта накапливающегося на подине расплава шлака с жидким кремнием. Добавка борсодержащего флюса также обеспечило снижение расхода шихтовых материалов на 7,17 % за счет сокращения продолжительности периодов очистки плавильной ванны от накопленного на подине вязкого шлака.

Для более глубокой очистки кремниевого расплава от бора рекомендован комбинированный способ: окислительная продувка (со скоростью воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы до 250–290 м/с) с одновременной обработкой рафинирующим шлаком следующего состава: CaO и SiO_2 в соотношении 1:1 с добавкой 3–5 % оксида или фторида лития. По результатам лабораторных испытаний продолжительность рафинирования составила 8–10 мин за счет меньшей кратности шлака (40–50 %) по окончании продувки.

Согласно предварительной оценке экономического эффекта от использования борсодержащих флюсов при выплавке MG-Si, снижение себестоимости продукции составляет 41259,5 тенге/т или, с учетом курса 5 тенге за 1 российский руб., 8251,9 руб./т MG-Si. Ожидаемый годовой экономический эффект для проектируемого кремниевого завода ТОО «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан) составляет 1 444,08 млн тенге (288,82 млн руб.) при плановой производительности 35 тыс. т MG-Si в год.

Проведенная экологическая оценка введения при выплавке MG-Si борсодержащего флюса в сочетании с известью показала, что концентрация загрязняющего вещества (ортобората кальция) составляет у источника выброса не более 0,6 от среднесуточного ПДК, а на границе санитарно-защитной зоны – от 0,05 до 0,15 ПДК (для условий проектируемого предприятия ТОО «ANSA Silicon»).

Рекомендована технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов для стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава за счет устранения ошлаковывания плавильной ванны.

Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты, разработанная компьютерная программа для ЭВМ представляют научно-практический интерес для промышленного производства (акт АО «Кремний») и используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и

магистров по направлению «Металлургия» (акты внедрения в ИРНИТУ и КарИУ).

Материалы и методы исследования

Для изучения свойств и химического состава модельных и печных шлаков рудотермической плавки, сырьевых материалов, используемых для выплавки MG-Si в РТП, применялись различные методы анализа: рентгенофлуоресцентный (XRF), рентгенофазовый (XRD), рамановский спектроскопический (RS), металлографический, рентгеноспектральный микроанализ (EPMA), а также масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Математическая обработка данных, полученных в результате лабораторных и укрупненно-лабораторных испытаний, осуществлялась с помощью пакета прикладных программ Microsoft Excel.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается необходимым объемом проведенных теоретических и экспериментальных исследований, применением современных аналитических методов исследований и сертифицированного оборудования лабораторий ИРНИТУ и КарИУ; обусловлена их соответствием известным тенденциям развития кремниевой отрасли, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказывается с позиции теории пирометаллургических процессов и практики аналогичных процессов.

Положения, выносимые на защиту

1. Основные параметры борсодержащего флюса – основность $\text{CaO/SiO}_2 = 0,61-0,63$ и содержание оксида бора в нем на уровне 1 %, определенные на основе корреляционных зависимостей между динамической вязкостью шлаков в областях диаграмм состояния, характерных для технологии выплавки MG-Si, и параметрами их структуры.

2. Результаты экспериментов по определению коэффициента распределения бора между MG-Si и шлаковыми системами CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в восстановительных условиях.

3. Параметры комбинированного рафинирования кремниевого расплава (скорость подачи воздуха – до 250–290 м/с, содержание в рафинирующем шлаке состава CaO-SiO_2 с основностью ~1 добавок оксида или фторида лития 3–5 %), способствующие достижению остаточного содержания бора в MG-Si ~ 0,2 ppm при продолжительности процесса 8–10 мин и кратности шлака по окончании продувки 40–50 %.

4. Результаты укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке MG-Si с применением борсодержащего флюса (колеманита) и известняка в одноэлектродной печи мощностью 250 кВт.

5. Технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов для стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава за счет устранения ошлаковывания плавильной ванны, и с рекомендациями по комбинированному рафинированию для удаления бора.

Личный вклад автора состоит в формулировке задач диссертационного исследования; в подготовке образцов модельных шлаков, MG-Si и печных шлаков к исследованиям; проведении анализов; разработке компьютерной программы для ЭВМ; выполнении необходимых расчетов; проведении лабораторных испытаний, математической обработке и обобщении полученных результатов

экспериментальных исследований; проведении укрупненно-промышленных испытаний; анализе и сопоставлении экспериментальных и теоретических данных; подготовке научных публикаций и материалов для участия в конференциях; формулировке выводов, рекомендаций и заключения по работе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на LIV Республиканской науч.-практ. конф. «Молодежь, наука и техника: пути совершенствования и интеграции» (г. Темиртау, Республика Казахстан, 8 апр. 2024 г.), XIV Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. уч. «Перспективы развития, совершенствования и автоматизации высокотехнологичных производств» (г. Иркутск, 24–26 апр. 2024 г.), XII Международном Конгрессе «Цветные металлы и минералы – 2024» (г. Красноярск, 9–13 сент. 2024 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных трудов, включая 2 статьи в рецензируемых журналах из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Scopus и Web of Science, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, 1 статью в сетевом издании (РИНЦ), а также публикации в материалах Всероссийской научно-практической конференции с международным участием и Международного Конгресса.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 158 наименований, 8 приложений. Работа содержит 169 страниц машинописного текста, включая 27 таблиц и 68 рисунков.

Благодарности. Автор выражает благодарность сотрудникам ИРННТУ: научному руководителю, д.т.н., профессору, заведующей кафедрой Немчиновой Нине Владимировне, к.т.н., доценту кафедры Тютрину Андрею Александровичу; а также к.т.н., доценту кафедры «Металлургия и материаловедение» КарИУ Зобнину Николаю Николаевичу за помощь при выполнении диссертационной работы.

Краткое содержание работы

Во введении сформулированы цели работы, ее актуальность, научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 рассмотрены вопросы получения MG-Si при плавке шихты из кремнеземсодержащего сырья и углеродистого восстановителя в РТП, а также проблема «трудного» выпуска кремниевого расплава из печи.

В процессе выплавки MG-Si в электродуговых печах возникают проблемы, связанные с образованием тугоплавких шлаков различного происхождения, скапливаемые на подине РТП. Такой лак перегораживает леточное отверстие и не дает возможности произвести выпуск расплава, а при выпуске запутывается в кремнии, переходя в готовую продукцию. Частично проблема образования тугоплавких шлаков обусловлена тем, что используемые шихтовые материалы содержат оксидные примеси, которые в процессе плавки не восстанавливаются, образуя тугоплавкий шлак. Кроме этого, данная проблема вызвана наличием человеческого фактора, который нередко приводит к несоблюдению требований ведения технологии выплавки MG-Si в электродуговых печах. Пример такой массы, накапливающейся в плавильной ванне и вышедшей из леточного отверстия печи, представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Магматическая масса, приводящая к ошлакованию плавильной ванны при выплавке MG-Si в рудотермических печах

Для выведения из печи тугоплавких шлаков в металлургической практике применяют различные флюсы, содержащие оксиды кальция, магния, бора. Борсодержащие материалы обеспечивают максимально эффективное решение проблемы за счет снижения температуры плавления оксидных систем и повышения жидкоподвижности шлаков. Однако применение борсодержащих флюсовых добавок в металлургии кремния может иметь негативный эффект в связи с переходом бора в кремниевую фазу, что может значительно ухудшить качественные характеристики целевого продукта. Следовательно, необходимо проводить последующее рафинирование от бора кремниевого расплава.

Таким образом, необходимо теоретическое изучение шлакообразования в областях диаграмм состояния, характерных для технологии выплавки MG-Si, при применении борсодержащих флюсов.

Глава 2 посвящена изучению структуры и динамической вязкости модельных шлаковых систем CaO-SiO_2 и $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$.

Для исследований было подготовлено 11 образцов модельных шлаков: 5 вариантов – системы CaO-SiO_2 ; 6 вариантов – системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Материалы загружались в различных пропорциях в графитовый тигель, который помещался в высокотемпературную печь Nabertherm до полного расплавления компонентов. При последующем их охлаждении получали стеклообразные образцы, которые анализировали методом RS для определения динамической вязкости.

В результате анализа спектров Рамана (при температуре 1600 °C) были получены данные о содержании каждой разновидности шлаковой структурной единицы в общем объеме шлаковой фазы, в результате чего рассчитывалась экспериментальная функция деконволюции (Q_{exp}^n).

Оценку вязкости изучаемых шлаковых расплавов производили расчетным путем на основе классической модели Урбена и ее модификации, таблица 2.

Как было установлено, в двухкомпонентной шлаковой системе при увеличении оптической основности (Λ) динамическая вязкость заметно снижается. При добавлении оксида бора к CaO-SiO_2 динамическая вязкость также уменьшается, однако не столь значительно. Несмотря на то что при основности шлака, равной 1,22, и содержании бора 9,9 % вязкость имеет наименьшее значение (0,126 Па·с), для пирометаллургии кремния увеличение содержания бора в материалах, поступающих в процесс плавки, нежелательно. Кроме этого, такая высокая основность шлака на практике может привести к значительному увеличению как расхода извести и загрязнению кремния кальцием, так и к увеличению объема шлака в целом, что является недопустимым.

Таблица 2 – Химический состав, значения параметров структуры и динамической вязкости для шлаковой системы CaO-SiO₂-B₂O₃

№ шлака	Содержание в шлаке, % масс.			Основность (CaO/SiO ₂)	Λ	Q ⁿ _{exp}	Вязкость шлака*, Па·с
	SiO ₂	CaO	B ₂ O ₃				
6	62,92	35,88	1,2	0,570	0,630	1,70	0,257 / 0,257
7	60,12	34,08	5,8	0,567	0,645	1,95	0,282 / 0,200
8	56,98	32,32	10,7	0,567	0,652	2,10	0,200 / 0,195
9	45,32	53,58	1,1	1,182	0,663	2,20	0,224 / 0,170
10	42,99	51,61	5,4	1,201	0,677	2,40	0,166 / 0,158
11	40,57	49,53	9,9	1,221	0,680	2,45	0,126 / 0,155

* расчетные данные по моделям Урбена: числитель – классический вариант (при допущении, что оксид бора является амфотерным), знаменатель – модифицированный вариант (при допущении, что B₂O₃ – кислотный оксид)

На рисунке 2 представлены зависимости вязкости шлака, рассчитанной по двум вариантам модели Урбена, от Λ и Qⁿ_{exp} соответственно.

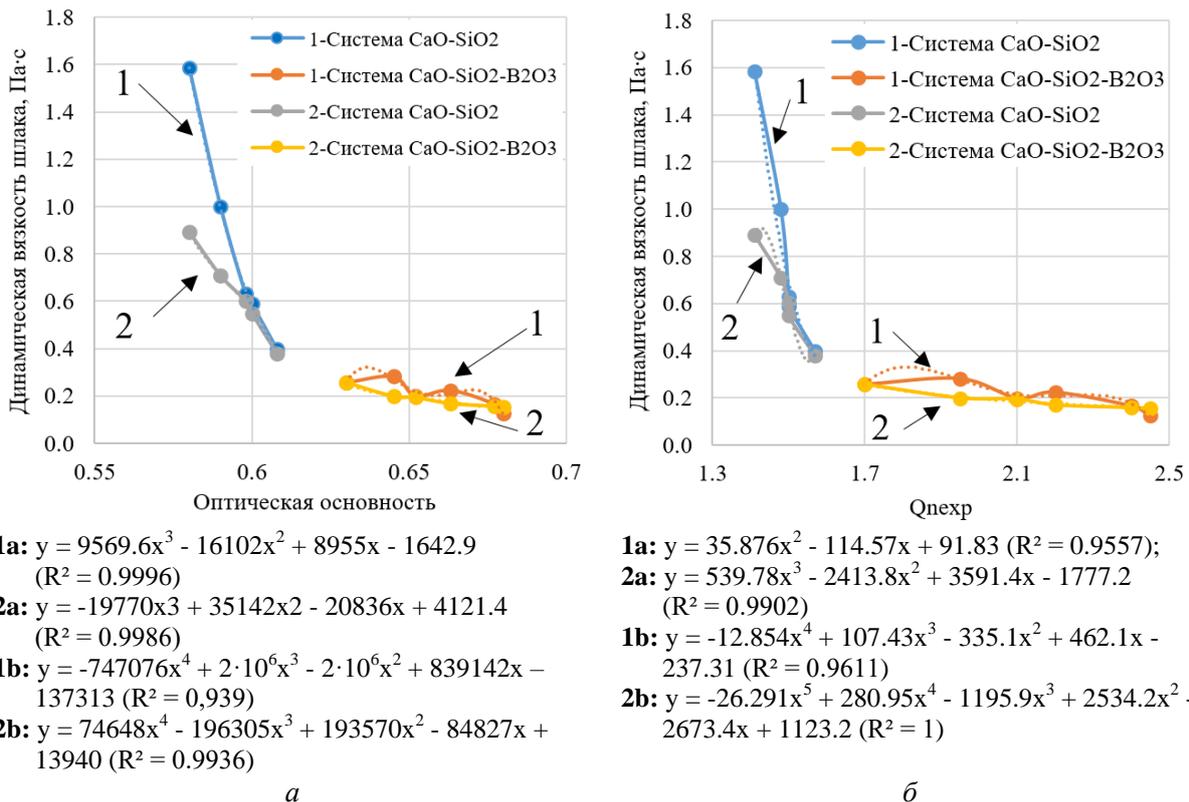


Рисунок 2 – Зависимость вязкости шлака от Λ (*a*) и от Qⁿ_{exp} (*б*) изучаемых шлаковых систем, рассчитанной по классическому (1) и модифицированному (2) вариантам модели Урбена

Как видно из полученных данных, допущение в модифицированной модели Урбена о том, что B₂O₃ относится к кислотным оксидам, принципиально не

повлияло на корреляцию между Λ и динамической вязкостью шлака, как и на корреляцию между вязкостью и Q_{exp}^n .

Таким образом, нами была рекомендована основность шлака кремниевой плавки ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,61-0,63$) и содержание оксида бора в нем (на уровне 1 %) для улучшения хода плавки и выпуска расплава в РТП. Но необходимо проанализировать распределение бора между кремниевым расплавом и шлаком при плавке, а также между расплавом и рафинирующим шлаком при комбинированной очистке (продувкой воздухом и шлаком) и выявить условия, при которых переход бора в MG-Si будет минимальный.

Глава 3 посвящена исследованию распределения бора между MG-Si и модельными шлако-солевыми системами в восстановительных и окислительных условиях.

Восстановительные условия. Были приготовлены модельные шлаки из оксидов с чистотой не менее 99 %. В качестве кремния в наших исследованиях был использован MG-Si, отобранный на выпуске из РТП ТОО «Tau-Ken Temir» (г. Караганда, Казахстан). Моделирование (воспроизведение) восстановительных условий при изучении процесса распределения бора между кремнием и шлаком проводилось в графитовых тиглях стандартного размера, в которые помещалась шихта из кремния и модельного шлака. Проведение эксперимента в графитовом тигле моделировало слабо восстановительную атмосферу подины печи, в которой отсутствует твердый углерод-восстановитель, поступающий в печь с шихтой, но присутствует газовая полость под электродом, а восстановительный потенциал обусловлен наличием углерода угольного электрода (в прилегающем пространстве), а также отдельных частиц непрореагировавшего кокса и карбида кремния, которые достигли подины. В эксперименте, проводимом в малоинерционной трубчатой печи марки МПТ-1200, установленной в лаборатории КарИУ, стенки и дно графитового тигля являлись такими источниками углерода, которые обеспечивали частичное восстановление кремния из кремнезема шлака.

По окончании эксперимента все продукты плавки взвешивались, на основании чего производили с помощью разработанной компьютерной программы для ЭВМ расчет коэффициента распределения бора между Si и шлаком (L_B), а также степени восстановления Si из оксида кремния шлака (R_{SiO_2}).

На основании проведенных экспериментов с системой CaO-SiO₂ получены зависимости L_B и степени восстановления кремния из шлака от времени выдержки, которое протекает параллельно с распределением бора между MG-Si и двухкомпонентной шлаковой системой CaO-SiO₂ (рисунок 3).

В результате проведенных экспериментов установлено, что при слабо развивающемся процессе восстановления кремния из кремнезема шлака в элементный кремний и в газовую фазу (в виде SiO) с интенсивностью ~1,5 % газифицируемого кислорода в час происходит переход бора из кремния в относительно чистый по содержанию бора шлак.

В результате экспериментов определено, что равновесное состояние достигается в системе кремний-шлак CaO-SiO₂ при $L_B = 2,797$ в течение 9 ч, в системе кремний-шлак MgO-SiO₂ при $L_B = 2,566 - 9$ ч, в системе CaO-MgO-SiO₂ при $L_B = 2,569 - 9$ ч, CaO-Al₂O₃-SiO₂ при $L_B = 2,277 - 8$ ч. Как установлено в ходе экспериментов, L_B не зависит от состава шлака в двухкомпонентных системах

CaO-SiO₂ и MgO-SiO₂, а также в трехкомпонентной системе CaO-MgO-SiO₂. Было установлено отсутствие влияния оксида магния (в составе шлака) на распределение бора между MG-Si и шлаком, что позволит исключить ограничения по содержанию данного компонента в борсодержащих флюсах, однако применение для разжижения шлаков более дорогостоящих магнезиальных доломитов нерационально: целесообразнее и экономично использовать более дешевый и распространенный известняк.

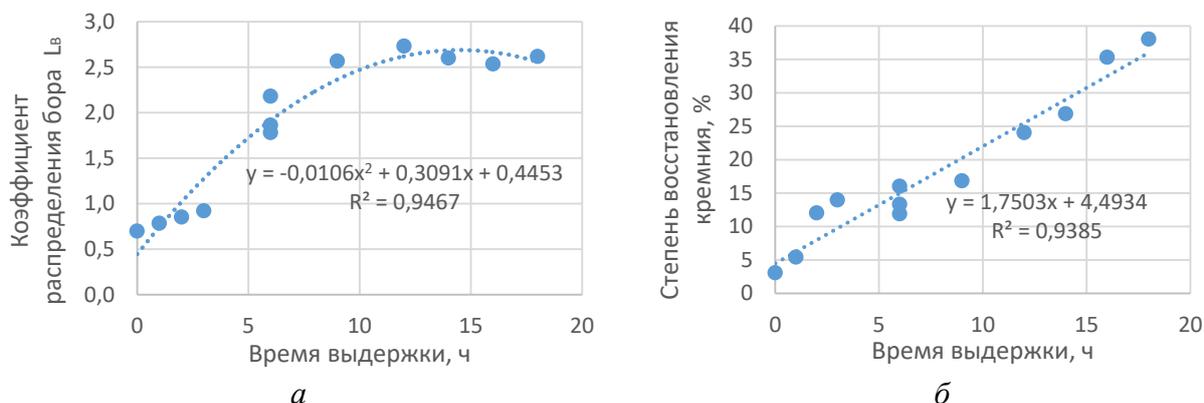


Рисунок 3 – Зависимость от продолжительности выдержки в восстановительных условиях: *а* – L_B ; *б* – R_{SiO_2} из шлака системы CaO-SiO₂

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что процесс распределения бора между MG-Si и шлаком в сторону поглощения бора шлаком протекает параллельно с процессом восстановления Si из SiO₂ шлака; данный процесс восстановления не препятствует переходу бора в шлак.

Окислительные условия. В первой серии экспериментов (без добавки солей лития) изучалось влияние продолжительности продувки расплава кремния (с рафинирующим шлаком состава CaO и SiO₂ при соотношении 1:1) на улет бора и угар кремния. Исходное количество кремния – 70 г, рафинирующего шлака – 7 г (т.е. кратность шлака – 0,1), содержание бора в кремнии и рафинирующем шлаке – 22 и 2 ppm, соответственно.

L_B достигает значения ~2,5 после 30–40 мин продувки. При этом угар кремния монотонно увеличивается при скорости роста угара порядка 0,22 % в мин. Следует отметить, что в окислительных условиях значительное количество бора переходит в газовую фазу, несмотря на то, что мы не использовали в данной серии опытов в составе рафинирующих шлаков фторсодержащие компоненты. Также важным является существенное увеличение кратности шлака: от 0,1 в начале продувки до 0,5 в конце, что может стать значительной проблемой при использовании данных результатов в промышленных условиях.

Во второй серии экспериментов (с добавкой в рафинирующий шлак оксида или фторида лития) были значительно улучшены показатели удаления бора из кремния. Так, было достигнуто снижение остаточного содержания бора до ~0,2 ppm (в случае добавления оксида или фторида лития в шлак двухкомпонентной системы CaO-SiO₂ с основностью ≈ 1), что позволяет использовать данный кремний для целей солнечной энергетики без дополнительной очистки от бора. Результаты исследования с добавками в шлак оксида или фторида лития представлены на рисунках 4, 5 соответственно.

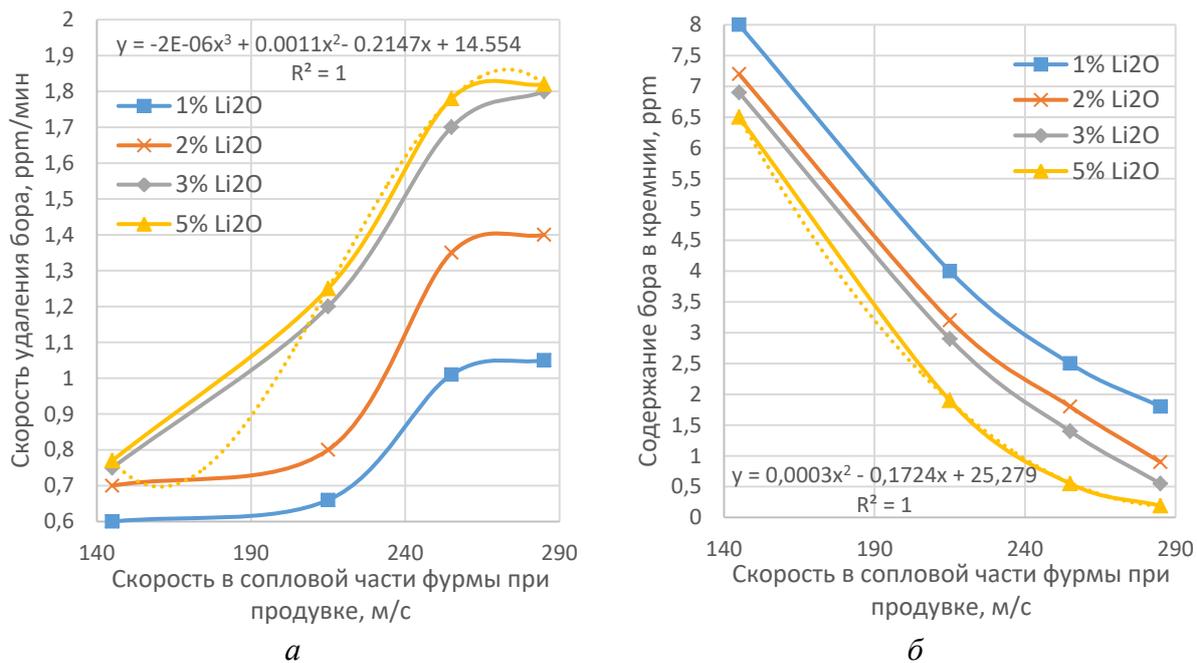


Рисунок 4 – Зависимость скорости удаления бора (а) и содержания бора в кремнии (б) от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы при использовании рафинирующего шлака с Li_2O

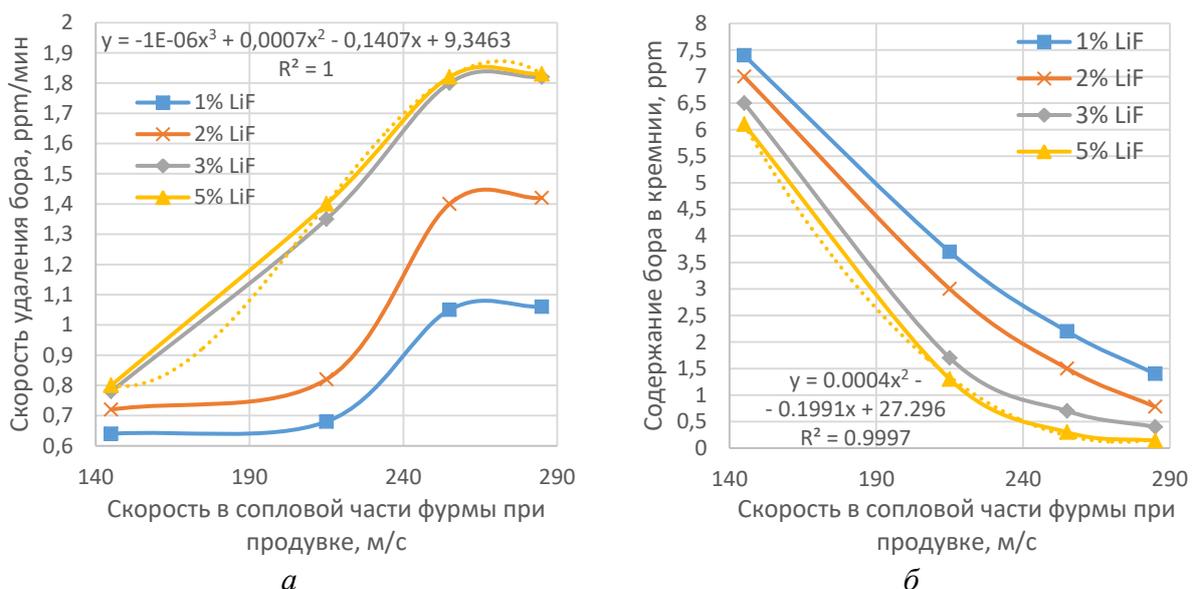


Рисунок 5 – Зависимость скорости удаления бора (а) и содержания бора в кремнии (б) от скорости течения воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы при использовании рафинирующего шлака с LiF

Также зафиксировано снижение продолжительности процесса удаления бора с 3–4 ч до 8–10 мин, что считается удовлетворительным для использования предлагаемого способа рафинирования в промышленных условиях. Указанный результат был достигнут при меньшей кратности шлака после продувки: 40–50 % против 300–400 % (у других исследователей). Данных результатов удалось достичь за счет увеличения скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы (с 145–150 м/с до 250–290 м/с) и при содержании оксида лития или фторида лития на уровне 3–5 %. На основе проведенных исследований дано описа-

ние предполагаемого механизма удаления бора в процессе комбинированной продувки (рисунок 6).

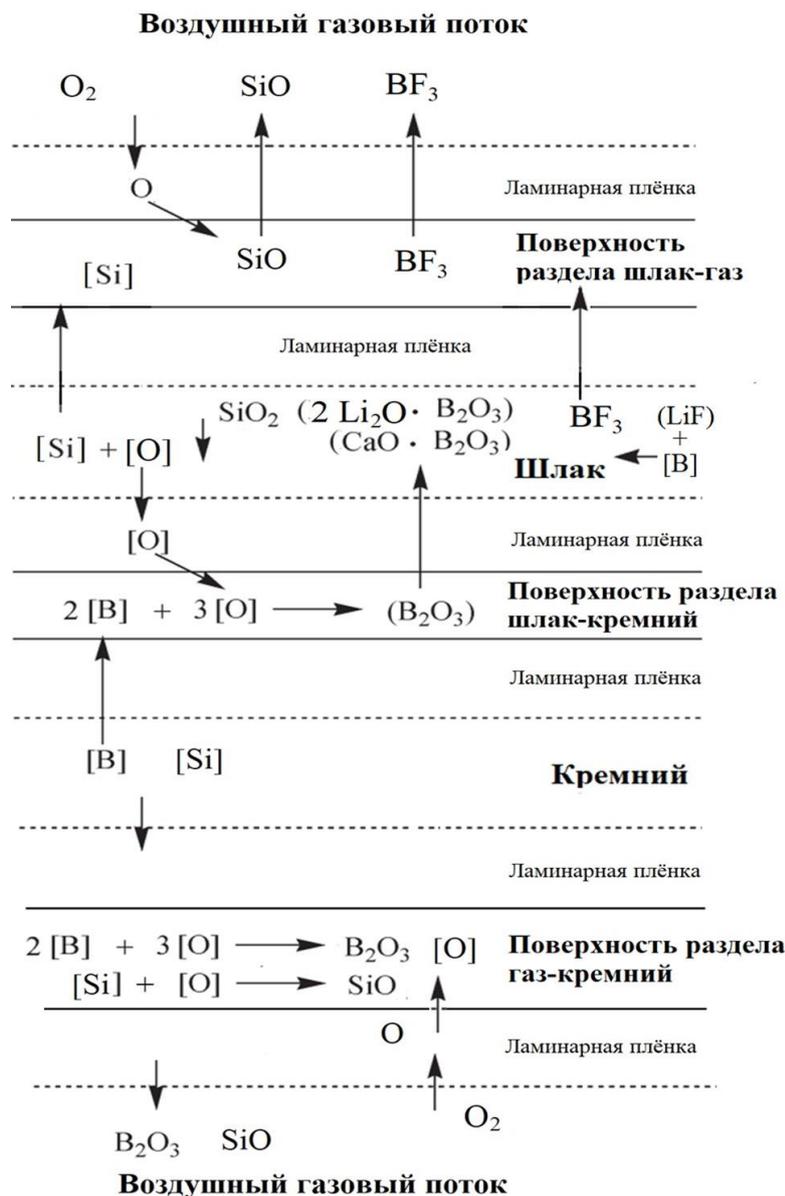


Рисунок 6 – Предполагаемый механизм процесса удаления бора из расплава кремния в результате комплексной очистки рафинирующим шлаком и окислительной продувкой

6 %) шлака в ванне печи. В период «трудного» выпуска расплава MG-Si были отобраны пробы печного шлака. Автором были проведены металлографические исследования (в светлом поле) образцов на металлографическом микроскопе Olympus GX-51; были зафиксированы запутавшиеся корольки кремния (из-за высокой вязкости шлака), рисунок 8. Основность (CaO/SiO_2) печного шлака при нарушенной работе РТП составляла 0,19.

Для устранения трудностей при выпуске кремниевого расплава из РТП в базовом варианте опытов проводились проплавки ванны печи для удаления

В главе 4 приведены результаты укрупненно-лабораторных испытаний в КарИУ по выплавке MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ·А (рисунок 7) в двух вариантах: базовом (при использовании стандартной шихты, состоящей из кварца месторождения Актас, древесного и низкотемпературного каменного углей, спецкокса, древесной щепы) и экспериментальном (с добавкой к стандартной шихте флюсов – колеманита и извести – для достижения требуемой основности для разжижения шлака подины).

Базовый вариант плавки (без добавления борсодержащего флюса) в одноэлектродной РТП КарИУ характеризовался наличием шлакообразующих примесей в составе сырьевых материалов, что приводило к образованию незначительного количества (3–

накопленного на подине шлака при исключении подачи шихты в ванну печи. Во время проплавки не происходило накопления MG-Si, т.к. ценный компонент переходил в газовую фазу и удалялся из печи в виде мелкодисперсной пыли (микросилики). Это подтверждается тем, что в базовом варианте плавок количество образующейся микросилики было значительно больше, чем в дальнейшем экспериментальном варианте: 1,2138 т/т и 1,0052 т/т MG-Si. Продолжительность проплавки в случаях сильного ошлаковывания подины печи достигала 24 ч для практически полного очищения ванны печи от шлака. Для снижения продолжительности проплавки или полного исключения данной технологической операции нами были проведены *экспериментальные плавки* с использованием колеманита турецкого происхождения (с содержанием 37,9 % B_2O_3), предоставленного финской фирмой «Ab Etiprjducts OU», в сочетании с известью для очистки подины ванны.



Рисунок 7 – Общий вид одноэлектродной печи на 250 кВ·А (КарИУ)

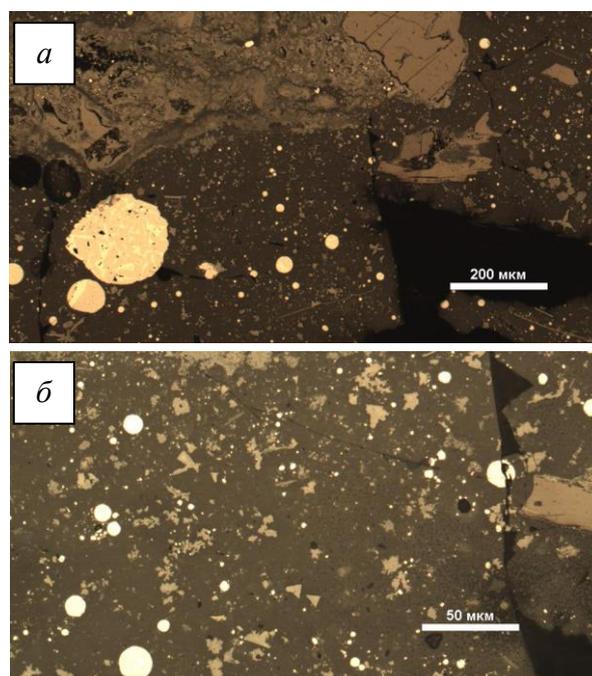


Рисунок 8 – Печные шлаки производства MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи: а – увеличение 5×; б – увеличение 20×

В течение плавок данного варианта операции проплавки были полностью исключены. В моменты, когда по внешним признакам в печи накапливалось критическое количество шлака, после очередного выпуска MG-Si газовые полости возле электрода вскрывали, подавали под электроды от 1 до 2 кг колеманита и свежееобожженную известь. Количество колеманита определяли в зависимости от степени ошлакования плавильной ванны. Чем больше фиксировались признаков нарушения нормальной работы РТП (сложности при выпуске расплава, низкая температура MG-Si и т.д.), тем больше требовалось загрузки колеманита.

Согласно полученным экспериментальным данным, при использовании в процессе плавки колеманита переход бора в MG-Si снизился на 17,94 %. Это связано, по нашему мнению, со снижением времени контакта накапливающегося на подине расплава шлака с жидким кремнием. Добавка борсодержащего флюса

также обеспечило снижение расхода шихтовых материалов на 7,17 % за счет сокращения продолжительности периодов очистки плавильной ванны от накопленного на подине вязкого шлака. Печь работала стабильно, трудностей при выпуске кремниевого расплава не наблюдалось, при визуальном наблюдении было зафиксировано снижение количества пылегазовых выбросов. В таблицах 1, 2 представлены материальные балансы по железу и бору в ходе базового и экспериментального вариантов плавок соответственно.

Таблица 2 – Материальный баланс по Fe и B в базовом варианте выплавки

Сырье							
Материал	Расходная норма, т/т	Содержание B, %	Приход бора		Содержание Fe, %	Приход Fe	
			кг	%		кг	%
Кварц	3,20	0,0006	0,0192	1,81	0,120	3,840	63,6
Др. уголь	0,64	0,0722	0,4620	43,50	0,041	0,256	4,24
Кам. уголь	0,93	0,0158	0,1469	13,83	0,122	1,116	18,4
Полукокс	0,35	0,0298	0,1043	9,82	0,221	0,770	12,7
Др. щепа	0,84	0,0193	0,1621	15,26	0,005	0,042	0,70
Графитовый электрод	0,11	0,1523	0,1675	15,77	0,010	0,011	0,18
Всего	6,07		1,0621			6,035	
Продукты плавки							
Материал	Расходная норма, т/т	Содержание B, %	Расход бора		Содержание Fe, %	Расход Fe	
			кг	%		кг	%
MG-Si	1,0000	0,0810	0,8104	76,3	0,5622	5,622	93,1
Шлак	0,0885	0,2376	0,2102	19,8	0,2727	0,241	4,00
Микросилика	1,2138	0,0033	0,0410	3,9	0,0140	0,170	2,82
Всего	2,3023		1,0617			6,033	

Таблица 3 – Материальный баланс по Fe и B в экспериментальном варианте выплавки MG-Si (с добавкой колеманита)

Сырье							
Материал	Расходная норма, т/т	Содержание B, %	Приход бора		Содержание Fe, %	Приход Fe	
			кг	%		кг	%
Кварц	3,051	0,0007	0,0214	1,73	0,10	3,051	60,0
Др. уголь	0,595	0,0699	0,4159	33,66	0,03	0,178	3,5
Кам. уголь	0,88	0,0163	0,1434	11,61	0,14	1,232	24,2
Полукокс	0,248	0,0311	0,0771	6,24	0,21	0,520	10,2
Графитовый электрод	0,088	0,1877	0,1652	13,37	0,02	0,017	0,3
Др. щепа	0,771	0,0223	0,1719	13,91	0,002	0,015	0,3
Колеманит	0,002	12,035	0,2407	19,48	0,86	0,017	0,3
Известь	0,02	0,0001	$2 \cdot 10^{-5}$	0,001	0,28	0,056	1,1
Всего	5,635		1,2356			5,086	
Продукты плавки							

Материал	Расходная норма, т/т	Содержание В, %	Приход бора		Содержание Fe, %	Приход Fe	
			кг	%		кг	%
MG-Si	1,0000	0,0721	0,7210	58,36	0,464	4,640	91,2
Шлак	0,0922	0,5228	0,4820	39,02	0,279	0,257	5,05
Микросилика	1,0052	0,00322	0,0324	2,62	0,019	0,191	3,75
Всего	2,0974		1,2354			5,088	

Предварительная оценка экономического эффекта от применения борсодержащих флюсов при выплавке MG-Si показала, что снижение себестоимости продукции за счет уменьшения расходных коэффициентов шихтовых материалов и графитового электрода составляет 41259,5 тенге/т или, с учетом курса 5 тенге за 1 российский руб., 8251,9 руб./т MG-Si. При воспроизведении результатов, полученных при плавке кремнеземсодержащей шихты в крупнолабораторной печи мощностью 250 кВ·А, ожидаемый годовой экономический эффект составляет для проектируемого кремниевого завода ТОО «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан) 1 444,08 млн тенге (288,82 млн руб.) при плановой производительности предприятия 35 тыс. т MG-Si в год.

Проведенная экологическая оценка использования при выплавке MG-Si борсодержащих флюсов в сочетании с известью показала, что концентрация загрязняющего вещества (ортобората кальция) составляет у источника выброса не более 0,6 от среднесуточного ПДК, а на границе санитарно-защитной зоны – от 0,05 до 0,15 ПДК.

На основании проведенных исследований была рекомендована технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов, способствующих разжижению печных шлаков и стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава, и комбинированного рафинирования кремния от бора (рисунок 9).

Также в ТОО «Tau-Ten Kemir» в трехэлектродных РТП были проведены опытные плавки, направленные на повышение эффективности кремниевого производства при использовании угольных электродов диаметром 1272 мм компании «Hebei Orient Carbon Co., Ltd.» (Китай), изготовленных по технологии формования тела электрода вокруг извлекаемого стержня. Были получены удовлетворительные результаты по показателям процесса выплавки MG-Si. Для более глубокой оценки эффективности использования в конструкции РТП и технологии дырчатых угольных электродов взамен графитированных необходимы длительные полу- и промышленные испытания, что будет являться следующим этапом наших исследований.

Заключение содержит краткие результаты проведенных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены технологические решения при производстве MG-Si по улучшению выпуска кремниевого расплава из РТП за счет использования борсодержащих флюсов, способствующих снижению вязкости печных шлаков, и применения комбинированного рафинирования кремния – продувкой воздухом в сочетании с рафинирующими шлаками состава CaO-SiO₂ с литийсодержащими добавками.

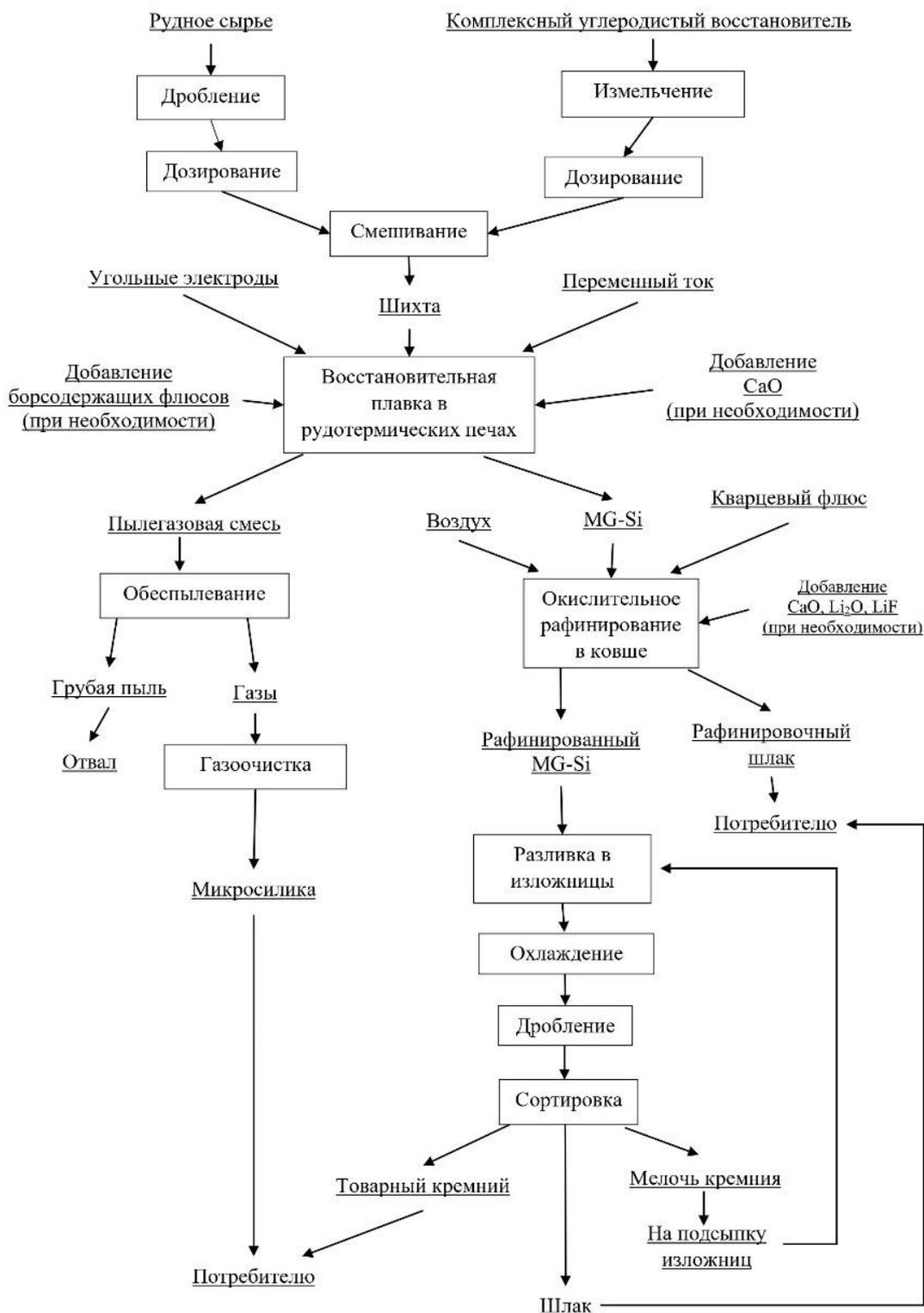


Рисунок 9 – Технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов для стабилизации работы печи при выпуске кремниевого расплава за счет устранения ошлаковывания плавильной ванны

1. Проведен анализ современного состояния производства MG-Si в рудотермических печах, который показал наличие проблемы выпуска кремниевого расплава ввиду ошлаковывания леточного отверстия и подины печи, в связи с

чем поиск путей быстрого решения данной проблемы является актуальным для стабилизации технологического процесса в целом.

2. Проведен анализ теоретических расчетов (с применением моделей Урбена и Миллса) динамической вязкости шлаков и экспериментальных данных о структуре ряда составов шлаков, полученных методом RS. На основании полученных зависимостей определены области составов шлаков (с основностью $\text{CaO/SiO}_2 = 0,61-0,63$ и содержанием оксида бора $\approx 1\%$), которые могут обеспечить решение проблемы ошлакования печей при выплавке MG-Si.

3. На основе экспериментальных исследований распределения бора в системе кремний-шлаковая система (CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) в восстановительных условиях, моделирующих процесс рудотермической плавки, было установлено, что процесс восстановления кремния из кремнезема не оказывает влияния на переход бора из кремниевого расплава в шлак. Определены значения L_B между MG-Si и шлаками в изучаемых системах в диапазоне от 2,277 до $\sim 2,8$ во всей жидкой области этих систем при 1873 К (1600 °С) в восстановительных условиях и времени выдержки 8–9 ч. Показано, что L_B между MG-Si и шлаком не зависит от состава шлака в системах CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 и CaO-MgO-SiO_2 . Что позволяет рекомендовать на практике использовать в качестве флюса известняк вместо дорогостоящего доломита. Показано, что при увеличении содержания Al_2O_3 в шлаковой системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ возрастает основность шлака, что может привести на практике к снижению извлечения Si.

4. Разработана компьютерная программа для экспресс-расчета коэффициента распределения бора между металлургическими фазами (MG-Si и шлаком) в восстановительных условиях.

5. По результатам проведенных в НАО «Карагандинский индустриальный университет» испытаний установлено влияние параметров комбинированного рафинирования кремниевого расплава (скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы и содержания оксида или фторида лития в рафинирующем шлаке состава CaO-SiO_2) на скорость удаления бора и его остаточное содержание в MG-Si. Результаты экспериментальных работ показали, что в оптимальных условиях рафинирования (при скорости воздуха в сопловом сечении продувочной фурмы 250–290 м/с и при добавке в рафинирующий шлак состава CaO-SiO_2 3–5 % оксида или фторида лития) остаточное содержание бора в MG-Si снизилось с 20 ppm до $\sim 0,2$ ppm, что может позволить использование полученного очищенного продукта для целей солнечной энергетики без дополнительной очистки от бора.

6. По результатам экспериментальных исследований рекомендован состав рафинирующего шлака при комбинированной очистке кремниевого расплава от бора: CaO и SiO_2 в соотношении 1:1 с добавкой оксида или фторида лития в количестве 3–5 %. При этом продолжительность рафинирования при проведении лабораторных испытаний составила 8–10 мин при кратности шлака по окончании продувки 40–50 % (400–500 г/кг кремния).

7. На основе анализа экспериментальных данных по комбинированному рафинированию кремниевого расплава описан предполагаемый механизм удаления бора из кремниевого расплава при комбинированной очистке (рафинирующим шлаком и продувкой воздухом).

8. Проведены укрупненно-лабораторные испытания в НАО «Карагандинский индустриальный университет» по выплавке MG-Si в одноэлектродной электродуговой печи мощностью 250 кВ·А с использованием борсодержащих флюсов и извести, которые продемонстрировали стабильную работу печи при выпуске кремниевого расплава. Основность полученного при плавке с добавлением флюсов шлака составила 0,63 при содержании оксида бора 1,07 %. Показано, что при использовании данных флюсов в процессе плавки поступление бора в MG-Si снизилось на 17,94 %. При этом расход шихтовых материалов снизился на 7,17 % за счет сокращения продолжительности периодов очистки плавильной ванны от скопившегося на подине вязкого шлака.

9. Произведен расчет условно-годовой экономии производственных расходов при использовании борсодержащего флюса при выплавке MG-Si, согласно которому она составила 41259,5 тенге/т или, с учетом курса 5 тенге за 1 российский руб., 8251,9 руб./т MG-Si. Рассчитанный ожидаемый годовой экономический эффект для проектируемого кремниевого завода ТОО «ANSA Silicon» (г. Экибастуз, Республика Казахстан) составил 1 444,08 млн тенге (288,82 млн руб.) при плановой производительности 35 тыс. т MG-Si в год.

10. Проведена оценка экологических рисков при использовании борсодержащих флюсов при выплавке MG-Si, которая показала, что концентрация загрязняющего вещества (ортобората кальция) составляет у источника выброса не более 0,6 от среднесуточного ПДК, а на границе санитарно-защитной зоны – от 0,05 до 0,15 ПДК (для условий проектируемого предприятия ТОО «ANSA Silicon»), что не приведет к ухудшению экологической обстановки в районе планируемого завода.

11. На основании проведенных исследований и теоретических расчетов рекомендована технологическая схема получения MG-Si с применением борсодержащих флюсов, способствующих разжижению печных шлаков и стабилизации работы электродуговой печи при выпуске кремниевого расплава, и комбинированного рафинирования кремния от бора.

12. Проведены в ТОО «Tau-Ten Kemir» (г. Караганда) опытные испытания по выплавке MG-Si в электродуговой печи мощностью 30 МВ·А, оснащенной вместо традиционных графитовых электродов угольными с диаметром 1272 мм (компания «Hebei Orient Carbon Co., Ltd.», Китай) со сквозными осевыми отверстиями, которые показали тенденцию повышения эффективности кремниевого производства за счет снижения себестоимости и улучшения основных технологических показателей.

13. Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты, разработанная компьютерная программа для ЭВМ представляют научно-практический интерес для промышленного производства (имеется акт АО «Кремний») и используются в учебном процессе при подготовке обучающихся по направлениям 22.03.02, 22.04.02 «Металлургия» (акт внедрения в ИРНИТУ) и 5В070900 «Металлургия» (акт о внедрении в учебный процесс в КарИУ).

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Продолжить исследования возможного макромеханизма кинетики рафинирования кремния от бора с оценкой кинетических параметров процесса (частного порядка по бору и величины эмпирической энергии активации процесса) в зависимости от гид-

родинамической обстановки в зоне продувки; проведение промышленных испытаний по отработке технологии выплавки кремния в РТП, оснащенных электродами со сквозными осевыми отверстиями.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. **Ильин, А.А.** Исследование распределения бора между кремнием и шлаками систем CaO-SiO₂, MgO-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ в восстановительных условиях / **А.А. Ильин**, И.А. Пикалова, Н.Н. Зобнин // iPolytech Journal. – 2024. – Т. 28. – № 2. – С. 371–385.

2. Немчинова, Н.В. Изучение структуры и динамической вязкости модельных шлаковых систем CaO-SiO₂ и CaO-SiO₂-B₂O₃ / Н.В. Немчинова, **А.А. Ильин**, А.А. Тютрин, С.В. Галачиева, А.А. Яковлева // iPolytech Journal. – 2024. – Т. 28. – № 3. – С. 562–575.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Scopus и Web of Science

3. **Pin, A.A.** Distribution of Iron and Boron Between Silicon Metal Smelting Products in Industrial Saf using Borate Fluxes / **A.A. Pin**, N.N. Zobnin, I.A. Pikalova, N.V. Nemchinova // Silicon. – 2024. – Vol. 16. – P. 3085–3092.

4. **Pin, A.A.** Know-How of the Effective Use of Carbon Electrodes with a through Axial Hole in the Smelting of Silicon Metal / **A.A. Pin**, A.S. Yerzhanov, N.N. Zobnin, N.V. Nemchinova, V.I. Romanov // Applied Sciences. – 2024. – Vol. 14(18). – P. 8346.

Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ

5. Свидетельство № 2024663922, Российская Федерация, Программа для расчета распределения бора между кремнием и шлаком в восстановительных условиях / **А.А. Ильин**, Н.В. Немчинова, Н.Н. Зобнин, И.А. Пикалова, А.А. Тютрин, Г.А. Ломтиков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ИрНТУ». № заявки 2024662136, заявл. 30.05.2024; опубл. 14.06.2024.

Другие публикации

6. **Ильин, А.А.** Изучение методом Рамановской спектроскопии структурных превращений шлаковых систем выплавки кремния металла при их модификации оксидами бора и кальция / **А.А. Ильин**, И.А. Пикалова, Н.Н. Зобнин, Н.В. Немчинова // Перспективы развития, совершенствования и автоматизации высокотехнологичных производств: материалы XIV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 24–26 апреля 2024 г.). – Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2024. – С. 54–57.

7. Немчинова, Н.В. Технологический процесс выплавки технического кремния / Н.В. Немчинова, Н.Н. Зобнин, А.А. Тютрин, **А.А. Ильин**, К.И. Жидков, Г.А. Ломтиков // Молодежный вестник ИрГТУ, 2024. – Т. 14. – № 2. – С. 364–372.

8. **Pin, A.A.** Practice of industrial use of coal electrodes with through axial holes in smelting of metallurgical-grade silicon / **A.A. Pin**, N.V. Nemchinova, N.N. Zobnin, I.A. Pikalova, M.E. Guretsky // Цветные металлы и минералы – 2024: сб. тезисов докладов XII Международного Конгресса (г. Красноярск, 9–13 сентября 2024 г.). – Красноярск, 2024. – С. 438–439.

Подписано в печать 10.10.2024. Формат 60 x 90 / 16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100 экз. Зак.83к. Поз. плана 2н.

Отпечатано в типографии Издательства ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» 664074, г. Иркутск,
ул. Лермонтова, 83