

На правах рукописи



ХОАНГ Ван Виен

**ПЕРЕРАБОТКА РАФИНИРОВОЧНОГО ШЛАКА КРЕМНИЕВОГО
ПРОИЗВОДСТВА С ПОЛУЧЕНИЕМ Al-Si СПЛАВОВ**

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иркутск – 2023

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»,
заведующая кафедрой
металлургии цветных металлов
- Официальные оппоненты:** **Бажин Владимир Юрьевич**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный
университет», заведующий кафедрой
металлургии (г. Санкт-Петербург)
- Кузьмин Пётр Борисович**
кандидат технических наук,
ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический
центр»,
Обособленное подразделение в г. Шелехов,
начальник отдела литья (г. Шелехов)
- Ведущая организация:** ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет» (г. Красноярск)

Защита состоится «20» апреля 2023 г. в 10⁰⁰ 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 «27» февраля 2023 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.

E-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 работы

Ресурсо- и энергосбережение является одной из основных стратегических целей развития металлургической отрасли Российской Федерации на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 г. В настоящее время продвижение технологических инноваций и расширение сырьевой базы за счет вовлечения новых месторождений и отходов производства является определяющим фактором в поддержании конкурентоспособности отечественной металлургии на мировом рынке.

В связи с растущими масштабами металлургического производства и развития всех его отраслей спрос на кремний металлургических марок как основного легирующего элемента, используемого для изготовления различных сплавов, а также как компонента для изготовления химической и полупроводниковой продукции неуклонно растет. Поэтому ведутся многочисленные исследования и разработки, направленные на усовершенствование процессов выплавки металлургического кремния (MG-Si) в руднотермических печах (РТП), а также его очистки от примесных элементов, расширение номенклатуры выпускаемой кремнийсодержащей продукции, в том числе и за счет рециклинга образующегося в технологическом процессе техногенного сырья. При этом повышается эффективность предприятий и улучшается экологическая ситуация в непосредственной близости от металлургического производства за счет уменьшения площадей хранения техногенных отходов.

Традиционно MG-Si получают восстановлением кремния из кварцевого сырья углеродом в РТП при температуре выше 2200 °С. На крупнейшем в России предприятии АО «Кремний» компании «РУСАЛ» (г. Шелехов, Иркутская область) производят рафинированный кремний, востребованный в различных отраслях промышленности. Данный вид конечной продукции получают после рафинирования в ковше кремниевого расплава продувкой воздухом. В результате образуются кремний и рафинировочный шлак. Второй вид продукта является техногенным отходом, имеющим в своем составе кроме оксидов примесных элементов и флюса (Al_2O_3 , CaO, SiO_2 , TiO_2 и др.) значительное количество элементного кремния (до 70 %), что ведет к снижению эффективности получения кремния в целом. В связи с этим разработана технология извлечения кремния из рафинировочного шлака в виде товарных продуктов, востребованных в других отраслях промышленности (например, в виде силумина) является актуальной.

Изучению карботермического процесса получения кремния в РТП, совершенствованию конструкции печей и технологии рафинирования Si посвящено большое количество научных работ, среди которых стоит отметить труды О.М. Каткова, В.П. Елютина, Р.И. Рагулиной, М.И. Гасика, С.И. Венгина, Л.В. Черняховского, П.С. Меньшиков, И.М. Седых, А.Е. Черных, С.И. Попова, Г.Н. Кожевникова, А.Г. Водопьянова, В.И. Жучкова, Т.В. Критской, Н.В. Евсеева, Б.И. Зельберга, К.С. Ёлкина, Дж. Вангскашен, М. Тонгстэд, Е. Рингдален и др. В связи с этим перспективным и актуальным является направление переработки рафинировочного шлака пирометаллургическим методом с извлечением кремния в виде сплава с алюминием – силумина.

Цель работы: разработка технологии переработки рафинировочного шлака кремниевого производства с извлечением кремния в виде Al-Si сплава.

Задачи работы:

- анализ современного состояния производства кремния карботермическим способом и проблем образования техногенных отходов;
- проведение аналитических исследований физико-химических свойств и характеристик образцов рафинировочного шлака АО «Кремний» для поиска путей его рациональной переработки;
- изучение диаграмм состояния оксидных систем на основе SiO_2 , CaO , Al_2O_3 для выбора оптимальных состава шлакообразующих компонентов и температурного режима переработки кремниевого шлака;
- подбор флюсов для переработки рафинировочного шлака;
- экспериментальное подтверждение возможности извлечения кремния из рафинировочного шлака в виде Al-Si сплава;
- разработка компьютерных программ для экспресс-расчета состава шлака и добавки флюсов для переработки рафинировочного шлака;
- проведение аналитических исследований структуры и химического состава полученных продуктов переработки рафинировочного шлака;
- определение оптимальных параметров процесса переработки рафинировочного шлака по извлечению кремния в сплав методом планирования трехфакторного эксперимента и разработка математической модели процесса;
- оценка эколого-экономической эффективности переработки техногенного сырья – рафинировочного шлака кремниевого производства.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись образцы шлака, образующегося при окислительном рафинировании кремниевого расплава в АО «Кремний» объединенной компании РУСАЛ. Для изучения их характеристик и химического состава использовались следующие методы анализа: металлографический, спектральный, гравиметрический, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный (РФА), а также рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Построение и анализ диаграмм шлакообразующих систем проводились с использованием компьютерных программ «FactSage 8.1», «Diatris 1.2». Математическая обработка данных лабораторных исследований осуществлялась с помощью пакетов прикладных программ Microsoft Excel, «PlanExp B-D13»; для определения оптимальных параметров процесса применялся метод планирования трехфакторного эксперимента; при статистической обработке результатов экспериментов использовалась аналитическая система их графической интерпретации с помощью программы «Statistica Ultimate 13.3 Ru»; перспектива дальнейшего применения экспериментальных сплавов изучалась методом моделирования в компьютерной программе «ProCAST 2013» (версия 8.6) с препроцессором Visual Environment.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждена применением современных отработанных методик исследований и аттестованных измерительных приборов; современным метрологическим обеспечением оборудования лабораторий Иркутского национального исследовательского технического университета, центральной заводской лаборатории службы качества филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов (Иркутского алюминиевого завода), лаборатории службы качества АО «Кремний», Центра коллективного

пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН; использованием апробированных современных компьютерных программ. Полученные результаты экспериментальных исследований не противоречат основам физико-химических взаимодействий компонентов и теории пирометаллургических процессов.

Научная новизна

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность извлечения кремния в виде доэвтектического силумина из рафинировочного шлака кремниевого производства.

На основе термодинамического анализа трехкомпонентной диаграммы состояния шлакообразующей системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ установлено оптимальное соотношение содержания оксидов кремния и кальция (0,87–1,31) в шихте для извлечения кремния из рафинировочного шлака.

Определено влияние технологических параметров (температуры, содержания CaF_2 в составе флюсовой смеси фторида и оксида кальция, крупности частиц шлака) плавки шихты, состоящей из рафинировочного шлака, на извлечение кремния в Al-Si сплав и получена математическая модель процесса переработки шлака.

Практическая значимость

Предложен способ получения силумина из техногенного сырья кремниевого производства – рафинировочного шлака (патент РФ на изобретение № 2785528).

Установлены оптимальные параметры переработки рафинировочного шлака для извлечения кремния в виде алюмокремниевого сплава: температура плавки – 1350–1400 °С, содержание CaF_2 в составе вводимой в шихту флюсовой смеси (CaF_2+CaO) – 25 %, крупность частиц кремнийсодержащего шлака – 1,5 мм. Максимальное извлечение кремния составило ~ 75,8 %.

В результате проведенных экспериментов даны рекомендации по соотношению компонентов в шихте (алюминий – 70,6 %, шлак – 23,5 %, флюсы – 5,9 %) для извлечения кремния из рафинировочного шлака в виде силумина. Получены экспериментальные образцы Al-Si сплавов, отвечающие по структуре доэвтектическим силуминам (с содержанием кремния 2,75–9,27 % масс.).

Рекомендована технологическая схема получения металлургического кремния с организацией участка по переработке рафинировочного шлака с получением Al-Si сплавов. Условно-годовая экономия от отсутствия платы за размещение отходов IV класса опасности составляет 1,6546 млн. руб./год (при объеме производства кремния 27415,95 т в год, данные АО «Кремний» за 2022 г.). В целом извлечение кремния в процессе увеличилось до ~72,2 %.

Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные результаты, разработанные компьютерные программы для ЭВМ представляют научно-практический интерес для промышленного производства (имеется акт АО «Кремний») и используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия» (акт внедрения в ИРНТУ).

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты анализа диаграмм состояния шлакообразующей системы по выбору оптимальных состава флюсов (отношение $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 0,87\text{--}1,31$) и температуры плавки.

2. Математическая модель процесса извлечения кремния из кремнийсодержащего шлака с учетом наличия в шихте шлакообразующих компонентов и выявленных оптимальных условий плавки: температура – 1350–1400 °С; содержание CaF_2 во вводимой в шихту флюсовой смеси ($\text{CaF}_2 + \text{CaO}$) – 25 %, крупность частиц шлака – 1,5 мм.

3. Рекомендации по соотношению компонентов (алюминий – 70,6 %, шлак – 23,5 %, флюсы – 5,9 %) в шихте для извлечения кремния из рафинировочного шлака в виде доэвтектического силумина.

4. Технологическая схема процесса получения кремния в РТП с организацией участка по переработке рафинировочного шлака с извлечением кремния в виде Al-Si сплава.

Личный вклад автора состоит в формулировке задач диссертационного исследования; в подготовке образцов рафинировочного шлака, кремния и экспериментальных Al-Si сплавов для проведения аналитических исследований; разработке компьютерных программ для ЭВМ; выполнении необходимых расчетов; проведении лабораторных испытаний и математической обработке полученных результатов; обобщении результатов экспериментальных исследований; анализе и сопоставлении экспериментальных и теоретических данных; подготовке научных публикаций и материалов для участия в конференциях и научно-технических мероприятиях; формулировке выводов, рекомендаций и заключения по работе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на XXII Междунар. научно-практич. конф. «Металлургия: технологии, инновации, качество «Металлургия – 2021» (г. Новокузнецк, 10–11 ноября 2021 г.), Междунар. науч. конф., посвящ. 80-летию С.С. Набойченко, «Современные технологии производства цветных металлов» (г. Екатеринбург, 24–25 марта 2022 г.), Всерос. научно-практич. конф. с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (г. Иркутск, 20–22 апреля 2020 г., 20–21 апреля 2022 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 печатных трудов, включая 4 статьи в журналах из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, 1 статью в научном издании, входящем в международную реферативную базу данных Scopus, 1 патент РФ на изобретение, 3 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ, а также публикации в сборниках научных трудов и материалах международных и Всероссийской научно-практических конференций.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 149 наименований. Работа содержит 155 страниц машинописного текста, включая 38 таблиц и 67 рисунков; имеется 11 приложений.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору, заведующей кафедрой Немчиновой Нине Владимировне, к.т.н., доценту кафедры Тютрину Андрею Александровичу и всему профессорско-преподавательскому составу кафедры металлургии цветных металлов за помощь при выполнении диссертационной работы.

Краткое содержание работы

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

В главе 1 представлен обзор современного состояния производства MG-Si в России и за рубежом. Крупнейшими производителями металлургического кремния, помимо нашей страны, являются Китай, Норвегия, США, Бразилия. Россия занимает 2-е место по объему производства MG-Si и ферросилиция в мире. Показано, что, несмотря на изменение ситуации с промышленным производством кремния, вызванное с ситуацией с Covid-19, спрос на кремний остается высоким.

На крупнейшем в России предприятии, производящем MG-Si АО «Кремний» компании «РУСАЛ» (г. Шелехов, Иркутская обл.), после плавки применяют рафинирование расплава Si в ковше продувкой сжатым воздухом с добавкой кремнеземсодержащего флюса. Продуктами процесса являются рафинированный кремний и рафинировочный шлак.

Согласно проведенному анализу опубликованных данных российских и зарубежных исследователей, рафинировочный шлак содержит значительное количество кремния в элементарном виде, что делает данный техногенный продукт объектом повышенного внимания из-за потерь целевого продукта, которые снижают в целом эффективность кремниевого производства. Значительная вязкость рафинировочного шлака способствует запутыванию кремния, что приводит к общему снижению извлечения кремния при его производстве.

Таким образом, необходим поиск путей переработки рафинировочного шлака кремниевого производства с целью доизвлечения кремния, способствующего повышению общего извлечения кремния при плавке и снижению объемов образующегося при окислительном рафинировании техногенного продукта.

Глава 2 посвящена изучению химического состава и характеристик объекта исследования – рафинировочного шлака АО «Кремний» – с целью выбора рационального способа его переработки (рисунок 1).



Рисунок 1 – Рафинировочный шлак АО «Кремний»: *а* – общий вид; *б* – фото измельченного образца шлака (сканирующая электронная микроскопия, увеличение $\times 100$, микроскоп JIB-Z4500 («Jeol», Япония))

Рафинировочный шлак представляет собой материал с характерными включениями кремния и стекловидной с зеленоватым оттенком фазой, основу которой составляет карборунд. Согласно данным рентгенофазового анализа, ос-

новными компонентами шлака являются элементный кремний, карбид кремния, кварц, кристобалит, включения углерода, а также сложные оксиды как продукты недвосстановления карботермического процесса (в частности, анортит, диалюминат кальция) (рисунок 2).

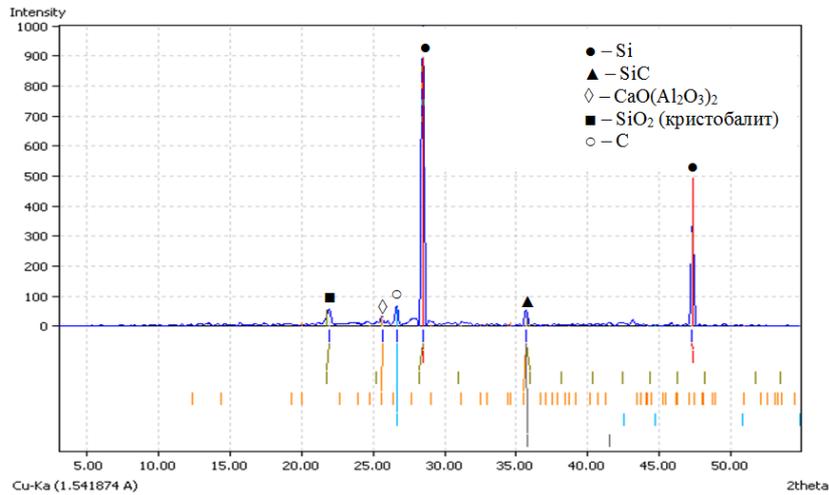


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца рафинировочного шлака (ДРОН–3.0)

На рисунке 4 и в таблице 1 приведены результаты РСМА образца рафинировочного шлака.

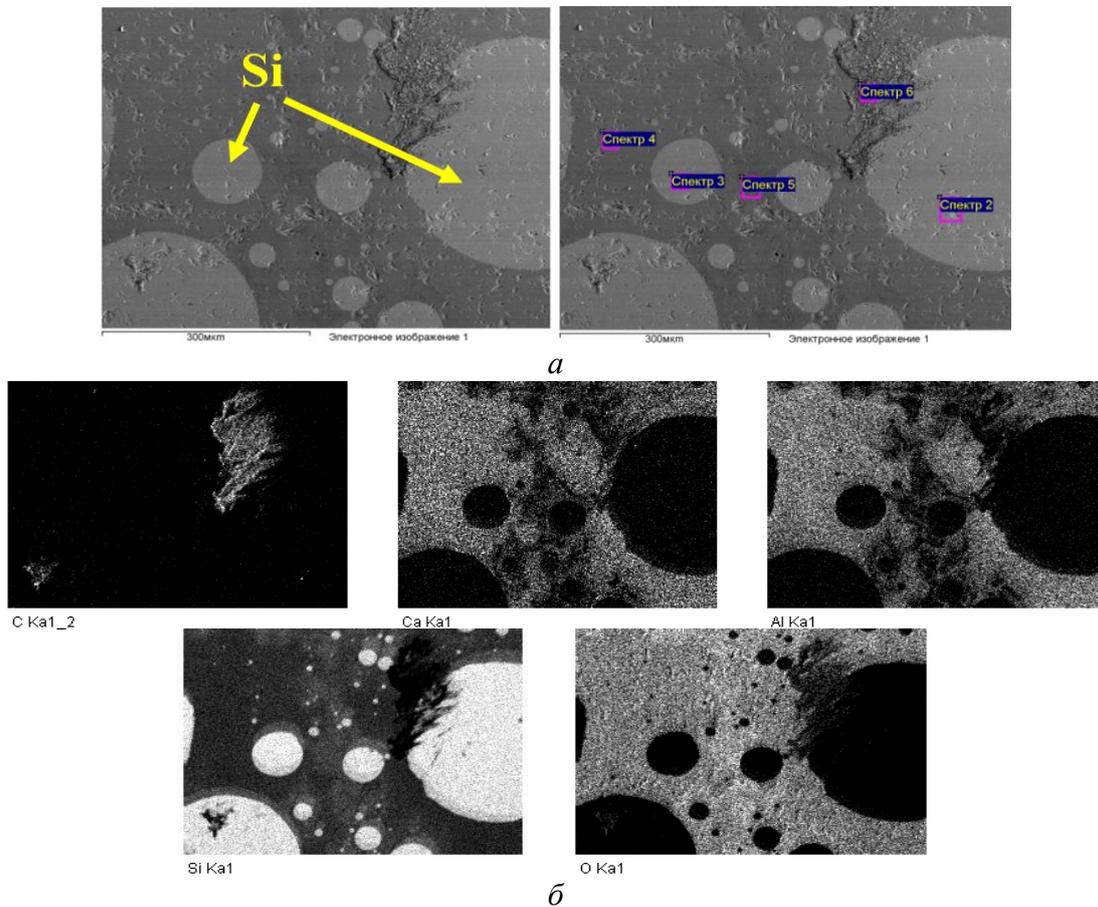


Рисунок 4 – Электронное изображение РСМА образца рафинировочного шлака: *a* – фото поверхности (2-6 – точки, см. таблицу 1); *б* – спектры элементов

Таблица 1 – Химический состав спектров РСМА образца рафинировочного шлака, % масс.

Точки зонда (см. рисунок 4, а)	С	О	Al	Si	Ca	Итого
2	15,38	5,63	-	84,62	-	100,00
3	10,37	-	-	89,63	-	100,00
4	13,46	62,10	5,05	16,12	3,27	100,00
5	12,29	64,72	1,41	20,61	0,97	100,00
6	58,24	35,33	0,61	2,72	3,10	100,00

Как показали данные РСМА, шлак – многокомпонентная система, состоящая из металлического кремния (области 2, 3), силикатных фаз (области 4–6), химический состав данных областей приведен в таблице 1. Область 6 представлена алюмосиликатом кальция с напылением углерода. Это отчетливо видно на спектрах элементов (см. рисунок 4, б). Также следует отметить повышенное содержание углерода и в других областях исследуемой поверхности образца рафинировочного шлака ввиду применения напыления его углеродом (для электропроводимости при проведении РСМА).

Исходя из данных проведенных различных аналитических исследований образцов рафинировочного шлака кремниевого производства, нами принят следующий его состав для расчета шихты и проведения экспериментов (таблица 2).

Таблица 2 – Фазово-химический состав рафинировочного шлака, % масс.

Наименование компонентов								
Si	SiC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	SrO
44,61	14,76	29,32	5,46	5,26	0,1	0,1	0,06	0,02
Наименование компонентов								
K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	ZrO ₂	CuO	NiO	ZnO	Прочие	Итого
0,04	0,01	0,01	0,0026	0,0024	0,0018	0,0014	0,2418	100,0

На основе изучения свойств диаграммы плавкости двойных систем (Al₂O₃-SiO₂, CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃) была предложена методика термодинамического анализа механизма формирования эвтектических включений при кристаллизации трехкомпонентного (SiO₂-CaO-Al₂O₃) шлакового расплава. Определена область состава шлака, ограниченная точками эвтектик, со значениями наименьших температур: при отношении SiO₂/CaO = 0,87–1,31 данные точки имеют температуры 1271,83 °С, 1182,10 °С и 1295 °С (согласно диаграмме, построенной с помощью компьютерной программы «Diatris 1.2», рисунок 5).

Были проведены поисковые лабораторные испытания по подбору флюсов для снижения вязкости шлака и установлено, что наиболее эффективными являются CaO и CaF₂.

С учетом того, что в исходном рафинировочном шлаке соотношение SiO₂/CaO составляет 5,57 (при требуемом 0,87–1,31), была проведена корректировка состава шихты по содержанию CaO.

Глава 3 посвящена разработке способа переработки шлака кремниевого производства с извлечением кремния в виде Al-Si сплавов и определению оптимальных параметров процесса.

На первоначальном этапе были проведены поисковые эксперименты по подбору флюсов для плавки и определения принципиальной возможности выделения кремния из шлака в виде Al-Si сплава. Составы шихт с учетом ввода необходимого количества флюсовых компонентов рассчитывались с помощью разработанных программ.

Шихта массой 70–73 г (без учета массы покровного флюса – смеси NaCl и KCl в количестве ~ 6 г) помещалась в графитовый тигель, загружалась в печь Nabertherm («Nabertherm GmbH», Германия, рисунок б), нагретую до необходимой температуры, и выдерживалась при заданной температуре в течение 2 ч. После охлаждения проводился отбор продуктов плавки для определения структуры и химического состава.

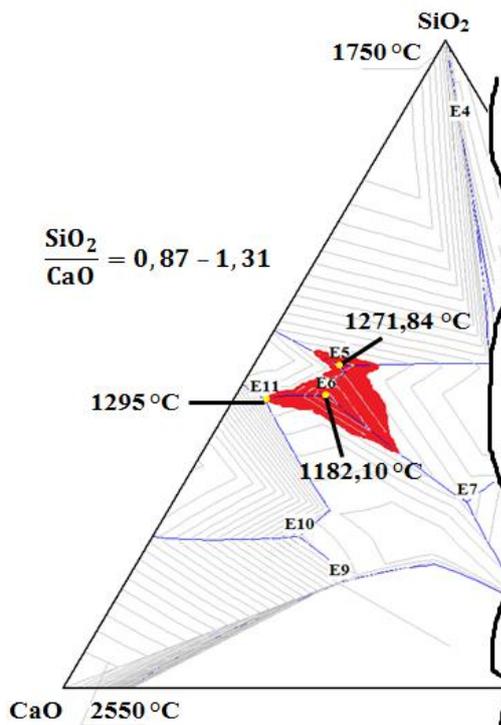


Рисунок 5 – Фрагмент диаграммы состояния трехкомпонентной шлакообразующей системы



а



б

Рисунок 6 – Высокотемпературная печь (*а*), тигли с шихтой (*б*)

Для оценки эффективности применения криолита и фторида натрия в качестве флюсов была выполнена серия экспериментов. Температура, как видно из данных рисунка 7, положительно влияет на извлечение кремния в сплав: происходит равномерное увеличение показателя вплоть до 1500 °С. Это свидетельствует о том, что при данной температуре шлак является недостаточно жидкотекучим для связывания кремния с алюминием шихты, и требуется дальнейшее повышение температуры. Максимальный выход сплава достигается при темпе-

ратуре 1400 °С, далее его значение резко снижается; это связано с активным окислением алюминия и переходом его во вторичный шлак.

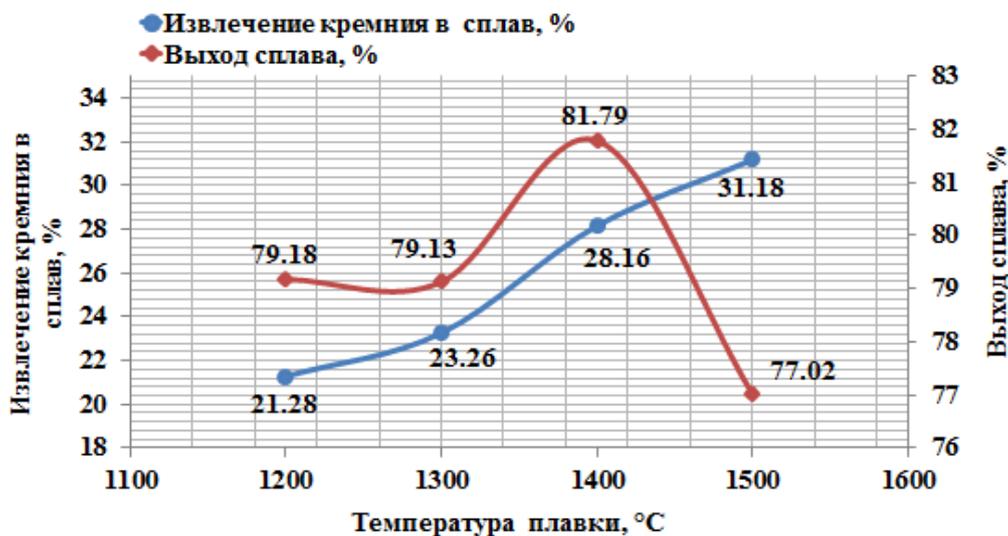


Рисунок 7 – Влияние температуры процесса плавки на извлечение кремния и выход сплава при использовании Na_3AlF_6 и NaF в качестве флюсов

Извлечение кремния в сплав при использовании флюса на основе криолита и фторида натрия (при наличии в шихте исходных количеств CaO и SiO_2) оказалось невысоким, что свидетельствует о недостаточном расплавлении шихты и повышенной вязкости кремнийсодержащего шлака. В связи с этим были проведены следующие эксперименты с использованием фторида и оксида кальция в качестве флюса. Извлечение кремния выросло до 41,3 % (в сравнении с 31,18 % при использовании криолита и фторида натрия в качестве флюсов). Максимальный выход алюмокремниевого сплава достиг 90,11 %.

Согласно аналитическим исследованиям, полученные в результате переработке шихты на основе рафинировочного шлака образцы сплавов (рисунок 8) относятся к доэвтектическим силуминам (рисунок 9).



Рисунок 8 – Продукты плавки: Al-Si сплав и вторичный шлак

Химический состав опытных образцов изучали также спектральным методом анализа, который проводился в центральной заводской лаборатории службы качества филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов (ИрКАЗ). Результаты анализа показали, что экспериментальные образцы относятся к доэвтектическим силуминам.

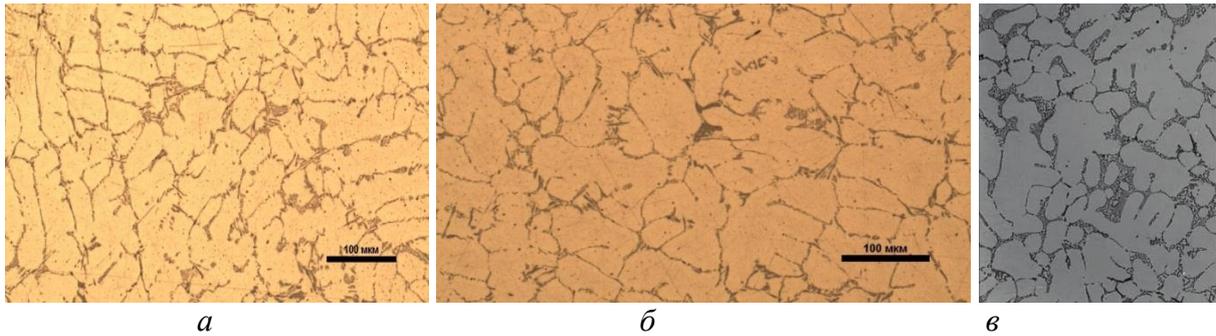


Рисунок 9 – Микроструктура алюмокремниевых сплавов: *а, б* – экспериментальные Al-Si сплавы (металлографическое исследование); *в* – промышленный литейный доэвтектический сплав (1,65–12,6 % масс. Si)

Ввиду того, что извлечение Si вновь оказалось не столь высоким, были продолжены эксперименты для определения оптимальных параметров процесса переработки с максимально возможным извлечением ценного элемента в Al-Si сплав.

Для выявления оптимальных параметров плавки нами были проведены эксперименты с математической их обработкой с помощью компьютерной программы «PlanExp B-D13». Диапазоны трех параметров были приняты следующие: температура плавки (x_1) – 1250–1350 °C; содержание CaF₂ во флюсовой смеси (CaF₂+CaO) (x_2) – 10–20 %; крупность частиц кремниевого шлака (x_3) – 0,5–2,5 мм. Математическая обработка результатов 10 экспериментов с помощью компьютерной программы «PlanExp B-D13» не позволила определить оптимум, в связи с чем нами было принято решение расширить число экспериментов с дальнейшим определением оптимальных параметров плавки. Были приняты диапазоны для параметров: x_1 – 1300–1400 °C; x_2 – 15–25 %; x_3 – 0,5–2,5 мм. Нами был составлен план 3-х факторного эксперимента типа 3³. Общее количество опытов в плане – 27, причем каждый эксперимент повторялся три раза. В таблице 3 приведены состав шихты и условия 8 экспериментов, которые отвечают верхнему и нижнему уровням выбранных факторов. Расчет состава шихты осуществлялся с помощью разработанной программы для ЭВМ. В таблице 4 – результаты экспериментов.

Таблица 3 – Состав шихты и условия плавки

№ опыта (об-разца)	Масса шихты	Содержание компонентов в шихте, %				Масса покровного флюса, г	Температура, °C	Крупность частиц шлака, мм
		Al	Шлак	CaO	CaF ₂			
1 (1)	71,68	71,1	23,72	4,17	0,96	6	1300	0,5
5 (2)	71,96	70,87	23,6	4,15	1,35		1350	0,5
9 (3)	72,29	70,55	23,52	4,14	1,79		1400	0,5
13 (4)	71,96	70,87	23,6	4,15	1,35		1300	1,5
14 (5)	71,96	70,87	23,6	4,15	1,35		1350	1,5
15 (6)	71,96	70,87	23,6	4,15	1,35		1400	1,5
17 (7)	72,29	70,55	23,52	4,14	1,79		1350	1,5
23 (8)	71,96	70,87	23,6	4,15	1,35		1350	2,5
27 (9)	72,29	70,55	23,52	4,14	1,79		1400	2,5

Таблица 4 – Результаты экспериментов по плавке шихты

Номер опыта (образца)	Масса Al-Si сплава, г	Содержание Si в сплаве, %	Извлечение Si в сплав, %	Выход сплава, %
1 (1)	39,247	2,75	14,23	63,03
5 (2)	58,375	7,13	54,88	93,74
9 (3)	56,685	8,28	61,89	91,03
13 (4)	46,837	4,48	27,67	75,21
14 (5)	56,201	6,51	48,24	90,24
15 (6)	55,894	5,79	42,67	89,76
17 (7)	62,0	9,27	75,79	99,56
23 (8)	38,622	2,26	11,51	62,02
27 (9)	57,735	3,92	29,84	92,71

На основе матрицы планирования эксперимента типа 3^3 были проведены опыты с извлечением кремния в виде Al-Si сплавов. По результатам математической обработки получена адекватная математическая модель переработки рафинировочного шлака кремниевое производства:

$$y^* = 28,1 + 10,5x_1 + 5,675x_2 - 10,4x_3 - 4,375x_1x_3 - 3,3x_2x_3 + 2x_1x_2x_3.$$

Для визуализации результатов эксперимента полученные данные были обработаны в виде поверхностей отклика с помощью компьютерной программы «Statistica Ultimate 13.3 Ru» (рисунок 10).

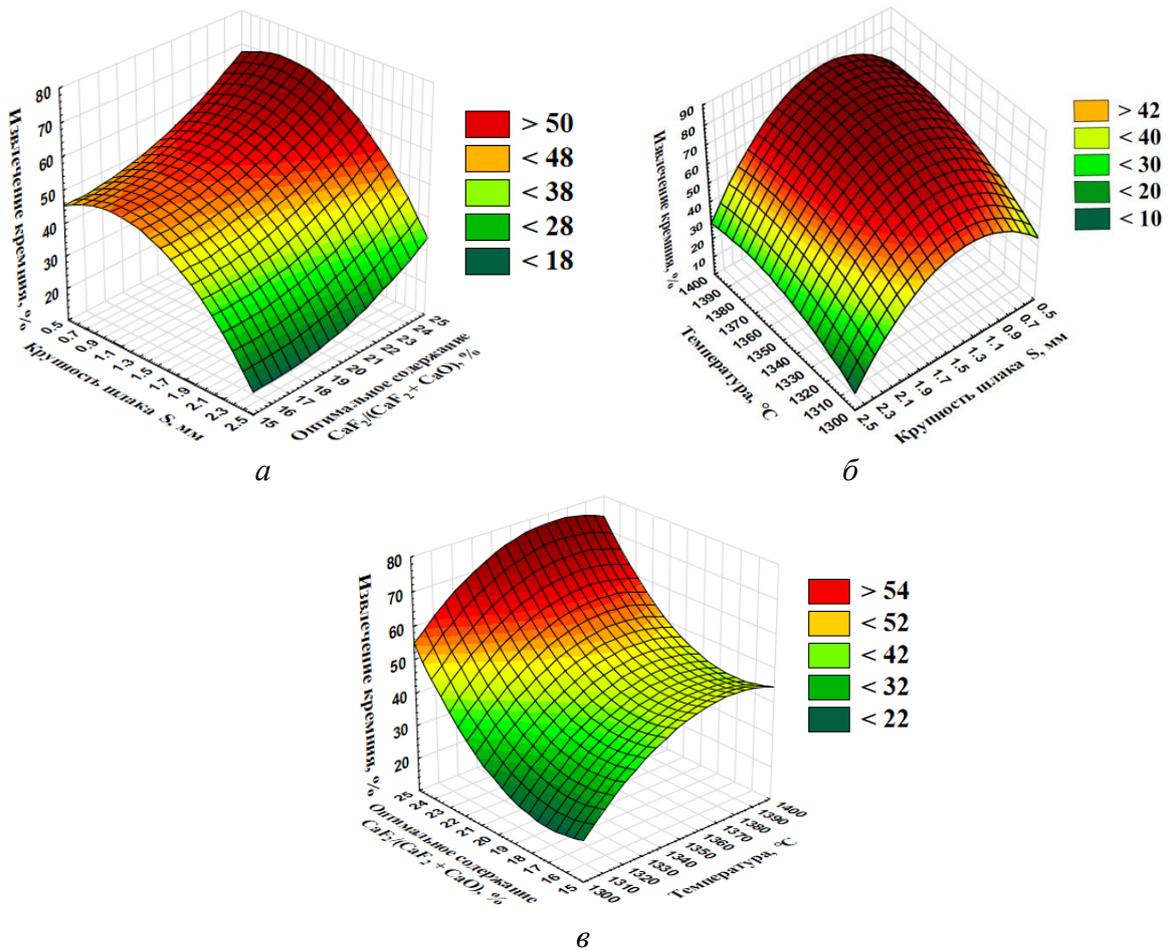


Рисунок 10 – Влияние параметров плавки на извлечение кремния из рафинировочного шлака: *а* – температуры плавки; *б* – содержания CaF_2 во флюсовой смеси ($\text{CaF}_2 + \text{CaO}$); *в* – крупности частиц кремниевое шлака

Установлено, что оптимальными условиями плавки являются: температура плавки – 1350–1400 °С; содержание CaF_2 во вводимой в шихту флюсовой смеси ($\text{CaF}_2 + \text{CaO}$) – 25 %, крупность частиц кремнийсодержащего шлака – 1,5 мм. При этом извлечение кремния составило ~75,8 %.

На рисунке 11 приведены данные экспериментов по извлечению Si в сплав при использовании различных флюсов.

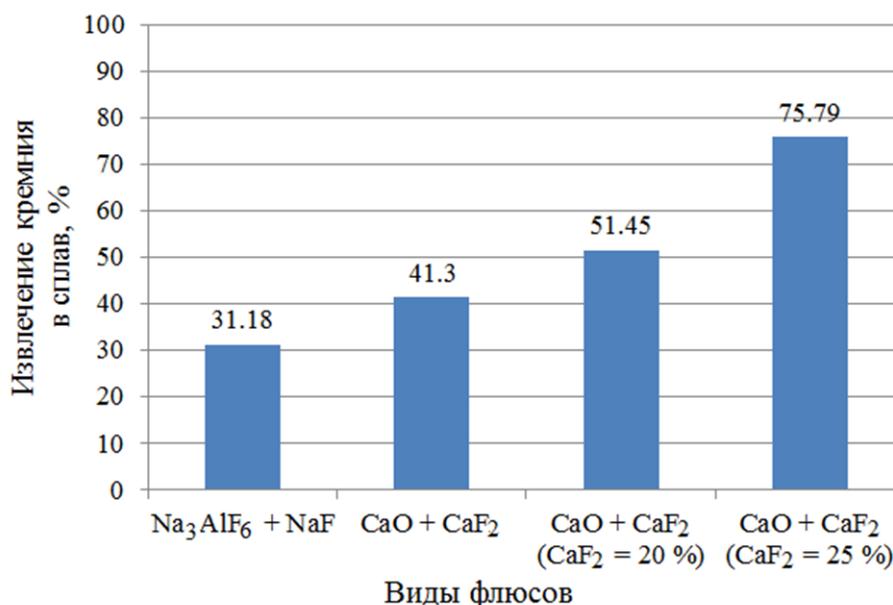


Рисунок 11 – Сравнение извлечения кремния из рафинировочного шлака в виде силумина при использовании различных флюсов

9 экспериментальных образцов (рисунок 12) также были проанализированы спектральным методом анализа в центральной заводской лаборатории Иркутского алюминиевого завода. Из результатов химического состава образцов сплава видно, что экспериментальные образцы относятся к доэвтектическим силуминам, содержание алюминия находится в диапазоне 90,3081–96,8863 %, кремния – 2,261–9,269 % .

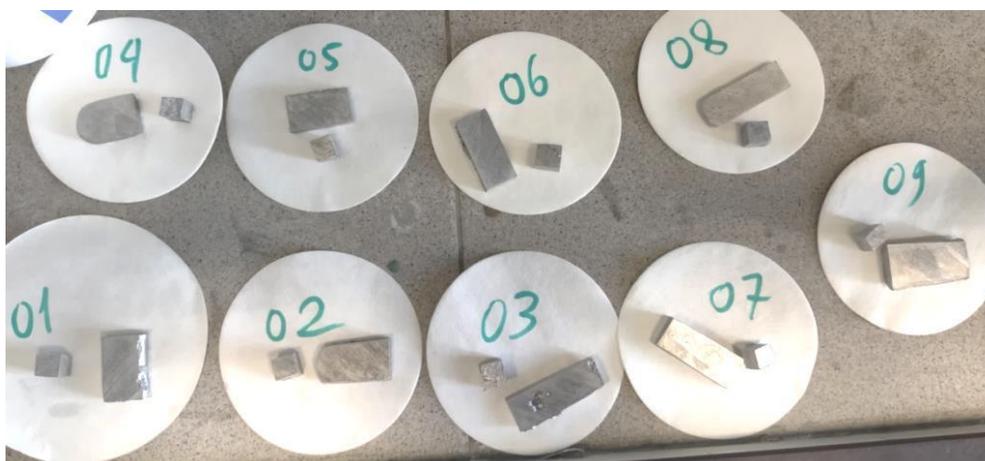


Рисунок 12 – Экспериментальные сплавы 1-9 (см. таблицу 4), подготовленные для анализа

На рисунке 13 приведены результаты СЭМ экспериментальных сплавов 3 и 7 (см. таблицу 4). Из данных анализа микроструктуры сплава можно выделить две характерные области, отвечающие высокому содержанию алюминия (спектр 1), повышенному содержанию кремния (спектр 3), а также наблюдаются включения с повышенным содержанием железа (спектр 2).

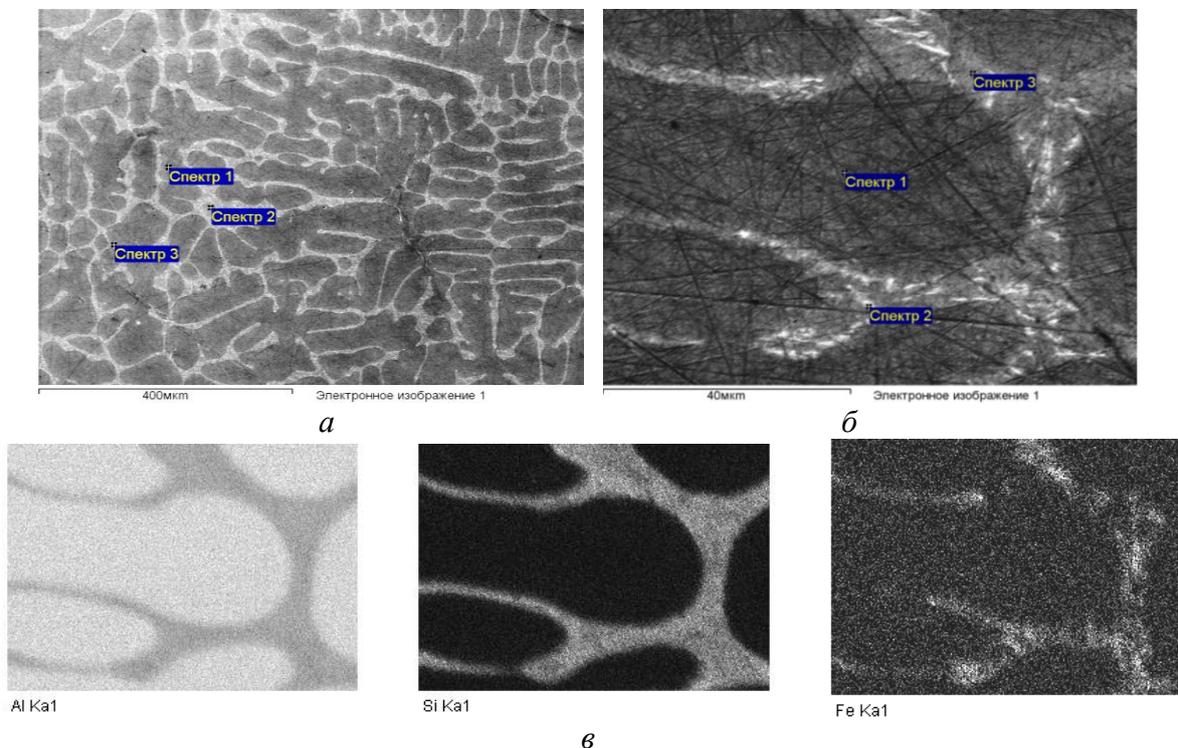


Рисунок 13 – СЭМ образцов: *а* – сплав 3; *б* – сплав 7; *в* – спектры элементов образца 7

По результатам проведенных аналитических исследований вторичного шлака – продукта переплавки рафинировочного шлака – установлено, что содержание кремния в нем в среднем снизилось на 30–70 %, что свидетельствует об эффективности предложенного способа извлечения кремния в виде Al-Si сплава. И, в свою очередь, увеличивается содержание корунда, что свидетельствует об окислении алюминия, находящегося в шихте.

В главе 4 приведены результаты моделирования с помощью компьютерной программы «ProCAST 2013» (версия 8.6), направленные на получение виртуальной детали из экспериментального сплава. При сравнении некоторых свойств при нагревании (изменения количества твердой и жидкой фаз, плотности, проводимости, вязкости, коэффициента Пуассона) экспериментального силумина (с содержанием Si 5,79 %) и промышленного сплава 4043 установлено, что экспериментальный сплав не уступает по основным характеристикам свойствам промышленного сплава и может быть рекомендован в качестве основы для приготовления силуминов в литейных отделениях алюминиевых предприятий.

Рекомендована технологическая схема получения MG-Si с организацией участка по переработке рафинировочного шлака с получением силуминов (рисунок 14).

Рассчитана условно-годовая экономия при отсутствии платы за размещение отходов IV класса опасности, которая составила 1,6546 млн. руб./год (при

годовом объеме производства кремния 27415,95 т, данные АО «Кремний» за 2022 г.). Извлечение кремния при его производстве повысилось до ~72,2 %.

Заключение содержит краткие результаты проведенных исследований.

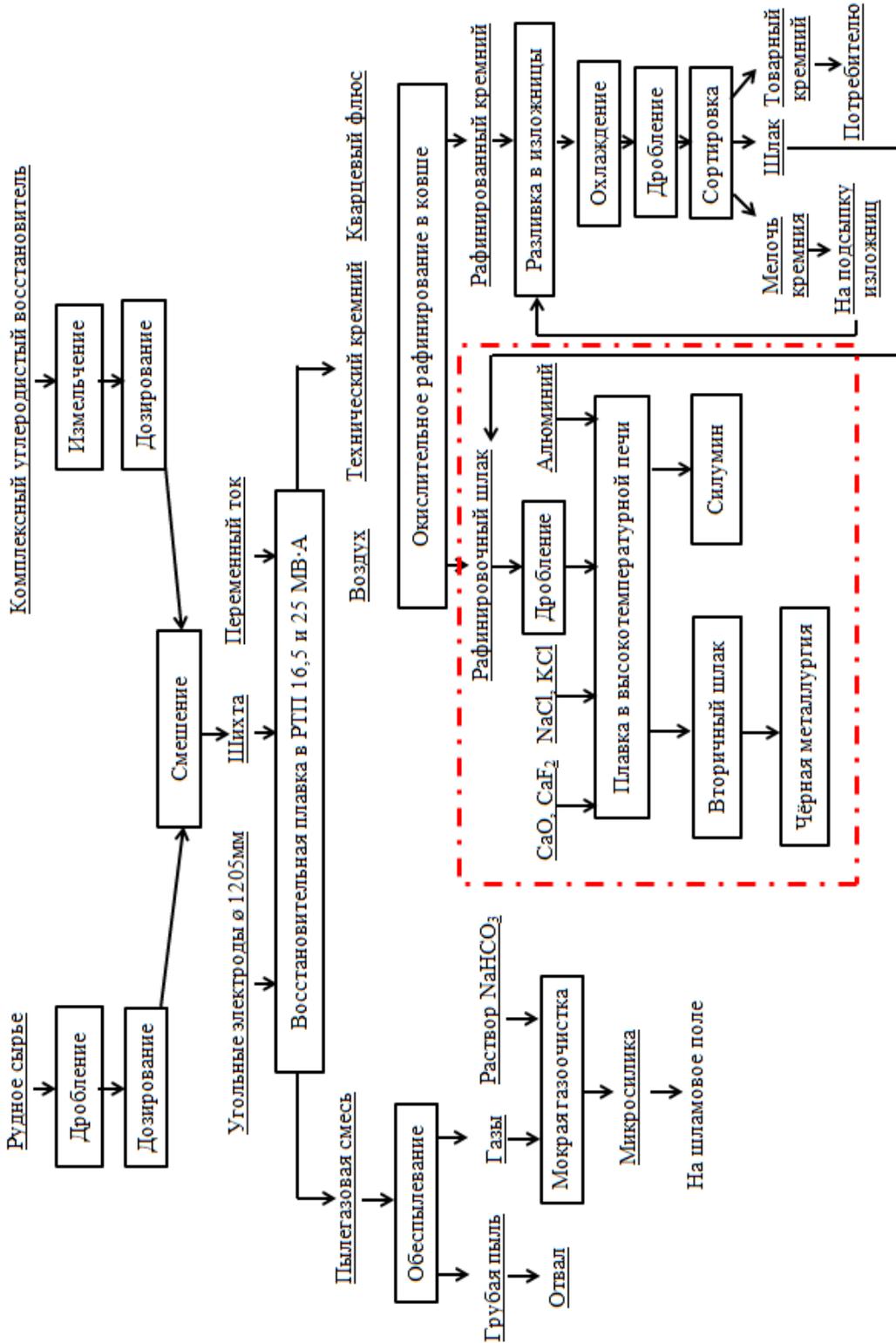


Рисунок 14 – Общая технологическая схема получения кремния с организацией участка переработки рафинировочного шлака

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология переработки рафинировочного шлака кремниевого производства с извлечением кремния в виде Al-Si сплава.

1. Проведенный анализ современного состояния производства кремния металлургических марок в руднотермических печах с последующим окислительным рафинированием показал актуальность разработки технологии переработки образующегося техногенного сырья – рафинировочного шлака – с целью извлечения кремния.

2. Проведены аналитические исследования физико-химических свойств и характеристик образцов рафинировочного шлака АО «Кремний» компании «РУСАЛ» (г. Шелехов, Иркутская область) различными методами анализа: металлографическим, спектральным, гравиметрическим, рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным, сканирующей электронной микроскопией, рентгеноспектральным микроанализом. Результаты исследований показали наличие в исследуемых образцах шлака элементного кремния в значительном количестве (44,6 % масс.), что приводит к уменьшению извлечения кремния в технологическом процессе.

3. На основе изучения свойств диаграмм состояния 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 эвтектических включений при кристаллизации трехкомпонентного ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$) шлакового расплава. Определена область состава шлака, ограниченная точками эвтектик, со значениями наименьших температур: при отношении $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 0,87\text{--}1,31$ данные точки имеют температуры 1271,83 °С, 1182,10 °С и 1295,0 °С.

4. Были проведены поисковые лабораторные испытания по подбору флюсов для снижения вязкости шлака; установлено, что наиболее эффективными являются CaO и CaF_2 , причем содержание фторида кальция по отношению к оксиду кальция во флюсовой смеси (CaO и CaF_2) должно составлять 10–30 %. В качестве покровного флюса использовалась смесь KCl и NaCl (в количестве 6–10 % от массы шихты). Эксперименты по переработке шлака проводилось в высокотемпературной печи Nabertherm (Германия).

5. Разработаны компьютерные программы для экспресс-расчета состава шлака и добавки флюсов для переработки рафинировочного шлака.

6. Получены экспериментальные образцы Al-Si сплавов, которые по структуре и данным спектрального анализа относятся к доэвтектическим силуминам; содержание алюминия находится в диапазоне 90,3081–96,8863 %, кремния – 2,261–9,269 %.

7. Методом планирования трехфакторного эксперимента были определены оптимальные условия плавки: температура (x_1) – 1350–1400 °С; содержание CaF_2 во вводимой в шихту флюсовой смеси ($\text{CaF}_2\text{+CaO}$) (x_2) – 25 %, крупность частиц шлака (x_3) – 1,5 мм. При этом извлечение кремния составило ~75,8 %. Получена адекватная математическая модель процесса переработки рафинировочного шлака с извлечением кремния в виде силумина:

$$y^* = 28,1 + 10,5x_1 + 5,675x_2 - 10,4x_3 - 4,375x_1x_3 - 3,3x_2x_3 + 2x_1x_2x_3.$$

8. В результате проведенных экспериментов даны рекомендации по соотношению компонентов (в среднем) в шихте для извлечения кремния из рафини-

ровочного шлака в виде силумина, %: алюминий – 70,6, шлак – 23,5, флюсы – 5,9.

9. Оценена перспектива дальнейшего использования полученных Al-Si сплавов в качестве основы для производства промышленных силуминов. Рекомендована технологическая схема получения MG-Si с организацией участка по переработке рафинировочного шлака с получением силуминов.

10. Условно-годовая экономия от отсутствия платы за размещение отходов IV класса опасности составляет 1,6546 млн. руб./год (при объеме производства кремния 27415,95 т в год, данные АО «Кремний» за 2022 г.). В целом извлечение кремния в технологическом процессе повысилось до ~72,2 %.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Экспериментальные силумины могут быть рекомендованы в качестве основы для приготовления силуминов в литейных отделениях алюминиевых предприятий.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. Немчинова, Н.В. Изучение химического состава рафинировочных шлаков кремниевого производства для поиска путей их рациональной переработки / Н.В. Немчинова, **В.В. Хоанг**, И.И. Апончук // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2021. – Т. 25, № 2. – С. 252–263.

2. **Хоанг, В.В.** Изучение механизма кристаллизации шлакообразующих систем, образующихся при рафинировании кремния / **В.В. Хоанг**, Н.В. Немчинова // Теория и технология металлургического производства. – 2022. – № 1(40). – С. 4–11.

3. Немчинова, Н.В. Шлаки кремниевого производства / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, **В.В. Хоанг**, К.И. Жидков // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – №11 (125). – URL: <https://research-journal.org/archive/11-125-2022-november/10.23670/IRJ.2022.125.3> (дата обращения: 17.11.2022).

4. Тютрин, А.А. Математическая обработка результатов эксперимента по переработке рафинировочного шлака кремниевого производства / А.А. Тютрин, Н.В. Немчинова, **В.В. Хоанг**, Е.И. Савченко // Теория и технология металлургического производства. – 2022. – № 4(43). – С. 15–22.

Статья в рецензируемом научном издании, входящем в международную реферативную базу данных Scopus

5. 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. – No. 1. – P. 012038.

Патент

6. Пат. № 2785528, Российская Федерация, С22В 7/04; С22С 21/02; С22В 9/10 (2022.08). Способ выделения кремния из шлака кремниевого производства в виде сплава кремния и алюминия / Н.В. Евсеев, В.Ф. Аносов, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, **В.В. Хоанг**; заявитель и патентообладатель Евсеев Николай Владимирович. № заявки 2022112286, заявл. 06.05.2022; опублик. 08.12.2022. Бюл. № 34.

Свидетельства о регистрации программ для ЭВМ

7. Свидетельство № 2020666067, Российская Федерация, Расчет выхода и состава шлака при окислительном рафинировании кремниевого расплава / Н.В. Немчинова, **В.В. Хоанг**, А.А. Тютрин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИрННТУ. № заявки 2020665153, заявл. 27.11.2020; опубл. 04.12.2020.
8. Свидетельство № 2021667132, Российская Федерация, Расчет состава шихты для получения силумина с добавкой шлака кремниевого производства / Н.В. Немчинова, **В.В. Хоанг**, А.А. Тютрин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИрННТУ. № заявки 2021665813, заявл. 12.10.2021; опубл. 25.10.2021.
9. Свидетельство № 2022619785, Российская Федерация, Программа для расчета содержания кальцийсодержащих флюсов при переработке шлаков кремниевого производства / **В.В. Хоанг**, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИрННТУ. № заявки 2022618272/69, заявл. 06.05.2022; опубл. 26.05.2022.

Другие публикации

10. Немчинова, Н.В. Изучение структуры и химического состава образцов кремния металлографическим методом исследования / Н.В. Немчинова, **В.В. Хоанг**, А.А. Володькина // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы X Всерос. научно-практич. конф. с международным участием (г. Иркутск, 22–24 апреля 2020 г.). – Иркутск: Изд-во ИРННТУ, 2020. – С. 13–16.
11. **Хоанг, В.В.** Разработка в MS EXCEL алгоритма расчета выхода и состава шлака при окислительном рафинировании кремниевого расплава / **В.В. Хоанг**, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин // Переработка природного и техногенного сырья: сборник научных трудов. – Иркутск: Изд-во ИРННТУ, 2020. – С. 76–79.
12. **Хоанг, В.В.** Разработка в PascalABC.NET программы расчета состава шихты для переработки шлаков кремниевого производства / **В.В. Хоанг**, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, А.В. Плакущий // Металлургия: технологии, инновации, качество «Металлургия – 2021»: труды XXII Междунар. научно-практич. конф. (г. Новокузнецк, 10-11 ноября 2021 г.). – Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2021. – Ч. 1. – С. 141–146.
13. **Хоанг, В.В.** Обзор методов переработки шлаков кремниевого производства / **В.В. Хоанг**, А.А. Тютрин, Н.В. Евсеев // Молодежный вестник ИрГТУ, 2022. – Т. 12, № 1. – С. 35–40.
14. **Хоанг, Ван Виен.** Изучение кристаллизации шлаков рафинирования кремния методами математического моделирования / **Ван Виен Хоанг**, Н.В. Немчинова // Современные технологии производства цветных металлов: материалы Междунар. науч. конф., посвящ. 80-летию С.С. Набойченко (г. Екатеринбург, 24–25 марта 2022 г.). – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2022. – С. 226–231.
15. **Хоанг, В.В.** Подбор флюсов для переработки шлаков кремниевого производства / **В.В. Хоанг** // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы X Всерос. научно-практич. конф. с международным участием (г. Иркутск, 20–21 апреля 2022 г.). – Иркутск: Изд-во ИРННТУ, 2022. – С. 18–22.

16. Немчинова, Н.В. О способах рафинирования кремния / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, **В.В. Хоанг**, Т.В. Будько // Молодежный вестник ИрГТУ, 2022. – Т. 12, № 4. – С. 924–934.

Подписано в печать 08.02.2023. Формат 60 x 90 / 16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,25.
Тираж 100 экз. Зак.4. Поз. Плана 2н.

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