

УДК 669.782

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2022-1-10>

**Прутцьков Дмитро Володимирович**, професор, доктор хімічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-0841-9343

**Кириченко Олексій Геннадійович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-3032-1919

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИПЛАВКИ ТЕХНІЧНОГО КРЕМНІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ КАРБІДІВ КРЕМНІЮ

Представлено короткий огляд промислових технологій отримання технічного кремнію, виділені окремі питання, що потребують вдосконалення. Наведено результати промислових випробувань двостадійної технології плавки технічного кремнію з добавками карбіду кремнію в шихту. Як джерела карбіду кремнію використовувалися відходи SiC і карбід кремнію, що утворюються при виготовленні карбідокремнієвих нагрівачів. Проаналізовані потенційні підприємства – джерела утворення відходів карбідокремнієвих матеріалів. Обрано відходи виробництва силітових нагрівачів. Розглянуто питання утворення відходів силітових нагрівачів в умовах ПАТ «Запоріжвогнетрив». Дослідна плавка проводилася у промислових печах. Відпрацьована промислова технологія проведення плавки технічного кремнію у трифазних печах потужністю 16,5 МВт·А. Проаналізований електричний режим плавки. Досліджені електрофізичні властивості застосованих шихт. Визначено оптимальне дозування для кожного виду відходів, що вводяться. Розглянуті особливі режими процесу завантаження шихти у піч. Протестовано декілька варіантів завантаження вихідних матеріалів. Наведені результати продуктивності, енергоспоживання, загального завантаження введених відходів SiC та вилучення кремнію. Для розширення сировинної бази проведений пошук відходів Si C. Розроблено та реалізовано організаційно-технічні заходи щодо збору та класифікації шматкової шихти. Встановлено, що добавка SiC-відходу з сировини ачесонівського процесу позитивно впливає на роботу печі. В результаті проведеної роботи встановлено, що невеликі добавки SiC-відходів до шихти плавки кремнію діють ефективно: зростання продуктивності печі та зниження питомих витрат електроенергії.

Ключові слова: плавка, кремній, шихта, піч, карбід кремнію, промислові випробування, витрата, продуктивність

*Вступ.* Технічний кремній отримують переплавленням кускової шихти кварциту, деревного вугілля, вугілля та нафтового коксу в рудних печах, іноді з використанням деревної тріски, як у доменних печах для потужних агрегатів. Не вдаючись у подробиці фізико-хімічних перетворень, що відбуваються при опусканні компонентів у печі, природа яких досі залишається спірною, утворення  $\text{SiO}_{\text{газ}}$  і  $\text{SiC}_{\text{тв}}$  як проміжних продуктів в ланцюзі реакцій карботермічного відновлення є загальновизнаним фактом [1]. На підставі цього в [2] було запропоновано двоетапний метод. У цьому методі SiC спочатку отримують з кварцового піску і нафтового коксу, а потім використовують як відновник кварциту.

Метод пройшов промислові випробування на Запорізькому [3] та Уральському [4] алюмінієвих заводах в однофазних двохелектродних печах потужністю 6,5 МВт·А. У першому випадку використовували брикет, що складається з диспергованого шламу SiC і кварцового піску, відібраних у співвідношенні 1:1 масою і приготовлених за допомогою бруска сульфітного спирту. При дозуванні 3,6% маси шихти продуктивність печі збільшилася на 3,2%, споживання електроенергії зменшилося на 3,3%, витрата деревного вугілля зменшився на 2,8%. Збільшення дозування брикету до 7% маси шихти

змінити ці показники на 7,5; 5,8% та 7,5% відповідно. Через відсутність SiC термін тестування становив лише 5 днів. У другому випадку використовувався SiC із середнім розміром зерна 7,8 мм. Підвищення продуктивності печі на 19% та зниження собівартості у розмірі 19% витрат: 19% електроенергія, 24% кварцит, 42% деревне вугілля, 24% подача вугілля, повністю виключена подача нафтового коксу. Випробувальний термін становив 16 днів. Зазначимо, що ці результати слід вважати попередніми, оскільки у процесі відпрацювання дослідного завантаження було відзначено нестабільність роботи реактора.

*Постановка завдання.* Проаналізувати та вдосконалити технологію виплавки кремнію за рахунок додавання карбиду кремнію в шихту. Розглянути можливість застосування відходів силітових нагрівачів в якості джерела карбиду кремнію.

*Експериментальні дослідження.* Все вищенаведене є багатообіцяючою технологією, на початку цієї роботи використання технічно чистого SiC було неможливо з економічних та економічних причин. Тому автори пішли шляхом пошуку SiC-вмісних матеріалів, що є побічними продуктами інших виробництв.

Як сировинну базу було обрано відходи виробництва силітових нагрівачів ПАТ «Запоріжвогнетрив». Нагрівач отримують формуванням маси частинок SiC, меленого кремнію і бакелітового клею в прошивному пресі. Заготівлі обпалюють за температури близько 2000 °C з частинками SiC і засипкою з подрібненого кварцового піску і нафтового коксу. Стрижні нагрівачів і відпрацьована засипка є міцними «коржиками» завдовжки до 25 см, які були вивезені на звалища до проведення цих розвідок. Хімічний склад відходів наступний, % (мас.): 70...80 SiC; 13...18 SiO<sub>2</sub>; 5...8 C; 0,30...0,35 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,35...0,40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,20...0,30 Ca O.

Відпрацювання технології та подальша промислова експлуатація відбувалися у двох трифазних печах потужністю 16,5 МВт·А. Подача матеріалів у піч здійснювалася за робочою схемою. У приймальному бункері над валковою дробаркою використовували грейферний кран для пропускання подрібненого продукту через гуркіт і подачі похилим конвеєром дрібних шматків менше 5 см у бункерну піч. Відхилень у роботі обладнання подачі шихти до піч та завантажувальної машини не було.

Споживання карбиду кремнію збільшувалося поступово, спочатку з нафто-коксом, а потім із заміною кам'яного вугілля. Було протестовано кілька варіантів завантаження. Найбільш характерні приклади наведені у таблиці 1, а результати випробувань наведені у таблиці 2.

Таблиця 1 – Приклади складів шихти (кг) для дослідно-промислових випробувань із використанням SiC-відходів кремнеземних нагрівачів

Інгредієнт	Шихта		
	Стандартний	Експериментальна I	Експериментальна II
Кварцит	100/120	100/120	100/120
Деревне вугілля	30	30	30
Кам'яне вугілля	50	50	40
Кокс нафтовий	10	–	–
Деревна тирса	45	45	45
Карбід кремнію	–	10	30

Подальше збільшення шихти заміною кам'яного вугілля (склад II) не призвело до покращення показників, навпаки, процес плавки став погіршуватися. Таким чином, збільшення продуктивності на 2,3% призвело до зниження енергоспоживання на 4,2% порівняно зі стандартною зарядкою та зменшення вилучення кремнію на 13,4%, що

дозволило скоротити економію матеріалу до 1,2 т/т відходів Si C. Візуально вказувалося, що температура печі підвищилася, і вона перетворилася на «кірку», з якої у вигляді нориці виходили гази.

Таблиця 2 – Техніко-економічні показники дослідно-промислових плавок із використанням SiC-відходів кремнеземних нагрівачів

Параметр	Шихта		
	стандартна	експериментальна I	експериментальна II
Тривалість, год.	500	708	545
Потужність, МВт	12,38	12,29	12,10
КВО	0,992	0,983	0,988
Ух.к., В	171,2	171,0	175,1
I, кА	48,5	48,3	44,9
cos φ	0,861	0,859	0,885
Продуктивність, т/год	0,86	0,92	0,88
Витрата електроенергії, тис. кВт·год/т	14,46	13,31	13,85
Питома витрата, т/т Si:			
Кварцит	2,88	2,68	2,72
Деревне вугілля	0,82	0,78	0,71
Кам'яне вугілля	1,22	1,13	0,94
Кокс нафтовий	0,26	–	
Дерев'яна тирса	1,08	0,99	1,04
Карбід кремнію	–	0,24	0,70
Вилучення кремнію, %*	74,6	72,5	59,2

Примітка: \* – з урахуванням кремнію в SiC-вмісному матеріалі

При випаленні падіння заряду в тигель було нерівномірним, що призводило до більш високого розміщення електродів, збільшення частки важкої ваги не призводило до заглиблення електрода, а електричний режим не був стабільним. Крім того, при тривалій експлуатації з підвищеним вмістом SiC із-за нагару та наростання настилу робочий простір печі зменшувався і доводилося періодично знімати агрегат для переплавлення. У цей період на встановленні підготовки газу спостерігалось збільшення кількості сажі та пилу.

Робота печі експериментального складу I характеризувалася глибокою посадкою електродів та стабільним електричним режимом, газопроникність печі була рівномірною, шихта не злипалася та не руйнувалася при випалюванні. Продуктивність збільшилася на 7,0%, енергоспоживання знизилася на 8,0%, загальне завантаження склало 2,8 тон на тону введених відходів SiC, а вилучення кремнію трохи знизилася на 2,1%.

Автори пов'язують деградацію процесу із зміною електрофізичних властивостей шихти. Справді, якщо тільки нафтовий кокс (експериментальний матеріал I), який має найнижчий електричний опір серед відновників ( $3 \div 4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ), замінити SiC, який має аналогічне значення опору ( $1,3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ), провідність заряду мало змінюється, потенціал цього реалізується максимально. Також заміна кам'яного вугілля (експериментальна шихта II), що має багато разів електричний опір нафтового коксу, збільшує струм, що протікає між електродами через шихту [4], нагріваючи верхній шар. Це з тим, що умови хемосорбції такі, що видалення газоподібного SiO поверхнею уламків руйнує деревину і вугілля, викликаючи зниження вилучення кремнію.

Для розширення сировинної бази проведений пошук відходів Si C. Спосіб промислового отримання карбиду кремнію способом Ачесона (патент США № 492767, 1893)

характеризується низькими виходами цільового продукту і великою кількістю вторинної сировини і безповоротних відходів [5]. Останній містить спечену шихту, що не прореагувала, та складається з SiC, кварцового піску, нафтового коксу і хлориду натрію, які додаються до вихідної суміші, надаючи кристалам SiC зелений колір. Масовий вміст NaCl у цьому матеріалі може досягати  $10 \div 12\%$  і виводиться із процесу. Після кількох років зберігання в могильнику під впливом атмосферних опадів відходи знесолюються і у великих шматках (більше 5 см) нагрівають шихти, вміст NaCl можна знизити на  $2 \div 3$ . Хімічний склад цих шматків такий, % (мас.): 30...40 SiC; 35...40 SiO<sub>2</sub>; 25...35 C; 0,40...0,50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,40...0,50 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,15...0,20 Ca O. Такі матеріали можна використовувати для плавки кремнію.

Розроблено та реалізовано організаційно-технічні заходи щодо збору та класифікації шматкової шихти.

Підготовка цього матеріалу до плавки проводилася аналогічно SiC-відходам силітових нагрівачів та відхилень у роботі обладнання не виявлено. Через нерівномірне надходження сировини в цей період склад стандартної партії не був оптимальним (табл. 3), що призвело до погіршення вихідних показників. Результати випробувань наведено у таблиці 4.

Таблиця 3 – Склад шихти для експериментальних та промислових випробувань відходів SiC із шихти печі Ачесона

Компонент	Стандартна, кг	Експериментальна, кг
Кварцит	100/120	100/120
Деревне вугілля	30	30
Кам'яне вугілля	30	30
Кокс нафтовий	15	–
Дерев'яна тирса	50	50
Карбід кремнію	–	30

Таблиця 4 – Техніко-економічні показники лабораторних та промислових плавок із використанням SiC-відходів технологічної шихти процесу Ачесона

Параметр	Шихта	
	стандартна	експериментальна
Тривалість, год.	447	735
Потужність, МВт	11,98	11,88
КВО	0,981	0,988
Ух.к., В	171,0	170,6
I, кА	45,8	44,7
cos φ	0,882	0,889
Продуктивність, т/год	0,75	0,80
Витрата електроенергії, тис. кВт·год/т	15,97	14,86
Питома витрата, т/т Si:		
Кварцит	3,32	3,08
Деревне вугілля	0,92	0,86
Кам'яне вугілля	0,93	0,86
Кокс нафтовий	0,46	–
Дерев'яна тирса	1,52	1,42
Карбід кремнію	–	0,85
Вилучення кремнію, %*	64,6	55,9

Примітка: \* – з урахуванням кремнію в SiC-вмісному матеріалі

Як видно з представлених даних, добавка SiC-відходу з сировини ачесонівського процесу позитивно впливає на роботу печі, хоча і меншою мірою, ніж SiC-відхід силікатного виробництва. Підвищення продуктивності та зниження енергоспоживання склали 6,7% та 7,0% відповідно, що призвело до економії всього 1,1 тони сировини на тонну відходів карбіду кремнію та скорочення вилучення кремнію на 8,7%. Це, мабуть, пов'язано з низьким вмістом карбіду кремнію в цьому матеріалі та наявністю нафтового коксу, останній з яких не можна було повністю виключити зі складу розплавленої кремнієвої шихти. Подані результати добре корелюють з даними з роботи [3].

*Висновки.* За період відпрацювання технології було перероблено 4 тис. т SiC-відходів виробництва силітових нагрівачів та ~3,5 тис.т SiC-відходів шихти процесу Ачесона, що дозволяє вважати цей експеримент промисловим, а зафіксовані показники достовірними. Тому можна стверджувати, що навіть невеликі добавки SiC-відходів (4...5% (мас.) у перерахунку на індивідуальний SiC) до шихти плавки кремнію діють ефективно: спостерігаються зростання продуктивності печі та зниження питомих витрат електроенергії шихтових матеріалів.

Потрібно підкреслити, що на SiC слід замінювати в шихті для плавки кремнію тільки нафтовий кокс, а виводити з її складу деревне і кам'яне вугілля недоцільно, так як вони мають високий електроопір і здатність хемосорбувати в холодних горизонтах колошника печі  $\text{SiO}_{\text{газ}}$ , що утворюється в зоні відновлювальних реакцій допускаючи зниження вилучення кремнію.

#### Бібліографічний перелік

1. Теория и практика восстановления электроплавки кремния / Б.И. Зельберг, А.Е. Черных, В.Ф. Вексельберг и др. Санкт-Петербург : МАНЭБ, 2001. 450 с.
2. Кожевников Г.Н. Исследование и разработка электротермических способов получения легких металлов и сплавов : автореф. дис. ... докт. техн. наук. Свердловск : УПИ, 1976. 35 с.
3. Лебедев В.Н. Исследования по оптимизации процесса выплавки кристаллического кремния : дис. ... канд. техн. наук. Ленинград : ВАМИ, 1980. 189 с.
4. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. Москва : СП «Интермет инжиниринг», 1999. 764с.
5. Порада А.Н., Гасик М.И. Электротермия неорганических материалов. Москва : Metallurgia, 1990. 232 с.

#### References

1. Teoryia y praktyka vosstanovitelnoi elektroplavky kremnyia / B.Y. Zelberh, A.E. Chernykh, V.F. Vekselberh at all. Sankt-Peterburg : MANEB, 2001. 450 p.
2. Kozhevnykov H.N. Yssledovanye y razrabotka elektrotermicheskyykh sposobov polucheniya lehkykh metallov y splavov : avtoref. dys. ... dokt. tekhn. nauk. Sverdlovsk : UPU, 1976. 35 p.
3. Lebedev V.N. Yssledovaniya po optymyzatsyy protsessu vyplavky krystallicheskoho kremnyia : dys. ... kand. tekhn. nauk. Lenynhrad : VAMY, 1980. 189 p.
4. Hasyk M.Y., Liakyshev N.P. Teoryia y tekhnolohyia elektrometallurhyu ferrosplavov. Moskva : SP «Ynternet ynzhyrynh», 1999. 764p.
5. Porada A.N., Hasyk M.Y. Elektrotermiya neorhanycheskykh materyalov. Moskva : Metallurhyia, 1990. 232 p.

**Prutskov Dmitry**, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0003-0841-9343

**Kyrychenko Alexei**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0002-3032-1919

### **RESEARCH OF THE TECHNOLOGY OF USING SILICON CARBIDE COMPONENTS FOR SMELTING TECHNICAL SILICON**

A brief overview of industrial technologies for the production of technical silicon is presented, some issues requiring improvement are highlighted. The results of industrial tests of the two-stage technology of melting technical silicon with additives of silicon carbide in the charge are given. SiC waste and silicon carbide produced during the manufacture of silicon carbide heaters were used as sources of silicon carbide. Analyzed potential enterprises – sources of waste silicon carbide materials. Waste from the production of silicate heaters was selected. The issue of waste generation of silitic heaters in the conditions of PJSC “Zaporizhvognetriv” was considered. Experimental melting was carried out in industrial furnaces. Developed industrial technology for melting technical silicon in three-phase furnaces with a capacity of 16.5 MW·A. The electrical mode of melting was analyzed. The electrophysical properties of the applied charges were investigated. The optimal dosage for each type of introduced waste is determined. Special modes of the process of loading the charge into the furnace are considered. Several options for loading source materials have been tested. The results of performance, energy consumption, total loading of introduced SiC waste and silicon extraction are presented. To expand the raw material base, a search for SiC waste was conducted. Organizational and technical measures for the collection and classification of bulk charge have been developed and implemented. It was established that the addition of SiC-waste from the raw material of the Acheson process has a positive effect on the operation of the furnace. As a result of the work carried out, it was established that small additions of SiC-waste to the charge of silicon smelting are effective: increasing the productivity of the furnace and reducing the specific consumption of electricity.

Keywords: melting, silicon, charge, furnace, silicon carbide, industrial tests, consumption, productivity

Стаття надійшла до редакції 05.08.2022 р.