

УДК 669.782

Н.В. Немчинова ⁽¹⁾, зав. кафедрой, профессор, д.т.н.Т.В. Критская ⁽²⁾, зав. кафедрой, профессор, д.т.н.Г.А. Колобов ⁽²⁾, профессор, к.т.н.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА КРЕМНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МАРОК

⁽¹⁾ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский государственный технический университет», Российская Федерация,⁽²⁾ Запорожская государственная инженерная академия

Рассмотрена основная технологическая схема получения металлургического кремния карботермическим способом. Изучен химический состав выплавляемого и рафинированного продукта. Показано, что качество кремния зависит от химического состава используемых шихтовых материалов и последующего проведения операции окислительного рафинирования. Установлено, что после проведения дополнительного контролируемого охлаждения примесные включения в кремнии представлены интерметаллидами состава $\text{CaSi}_2(\text{Al})$, $\text{FeSi}_2\text{Ti}(\text{Al})$, $\text{FeSi}_2\text{Al}_{0,5}(\text{Ca})$.

Ключевые слова: металлургический кремний, руднотермическая печь, рафинирование, химический состав, рентгеноспектральный микроанализ

Розглянуто основну технологічну схему одержання металургійного кремнію карботермічним способом. Вивчено хімічний склад продукту, що виплавляють і рафінують. Показано, що якість кремнію залежить від хімічного складу шихтових матеріалів, яку використовують, і подальшого проведення операції окислювального рафінування. Встановлено, що після проведення додаткового контрольованого охолодження домішкові включення у кремнії подано інтерметалідами складу $\text{CaSi}_2(\text{Al})$, $\text{FeSi}_2\text{Ti}(\text{Al})$, $\text{FeSi}_2\text{Al}_{0,5}(\text{Ca})$.

Ключові слова: металургійний кремній, руднотермічна піч, рафінування, хімічний склад, рентгеноспектральний мікроаналіз

The basic technological scheme for producing metallurgical silicon by carbothermal method has been considered. The chemical composition of smelted and refined products have been studied. It has been shown that the quality of silicon depends on the chemical composition of the used charge materials and further oxidizing refining. It has been found that after the additional controlled cooling the silicon's impurities are presented by intermetallide of composition as $\text{CaSi}_2(\text{Al})$, $\text{FeSi}_2\text{Ti}(\text{Al})$, $\text{FeSi}_2\text{Al}_{0,5}(\text{Ca})$.

Key words: metallurgical silicon, oresmelting furnace, refining, chemical composition, X-rayspectral microanalysis

Введение. Технический (металлургический) кремний, получаемый карботермическим способом в руднотермических печах (РТП), находит широкое применение при производстве сплавов, полупроводниковых приборов, в химической отрасли и солнечной энергетике [1,2].

В мире существует несколько предприятий, производящих металлургический кремний [3]. В последние годы КНР становится одним из серьезных конкурентов традиционным производителям. Крупнейшие предприятия также расположены на территории Европы: в Норвегии и Франции. Среди азиатских государств в последнее время Корея развивает собственное производство кремния, а Казахстан имеет государственную программу развития данного сектора экономики.

На Украине металлургический кремний начали производить с 1972 г. на Днепровском алюминии-

вом заводе, переименованном позже в ЗАЛК (Запорожский алюминиевый комбинат).

В Российской Федерации производство кремния металлургических марок осуществляют на двух заводах, входящих в состав ОК «РУСАЛ»: ЗАО «Кремний (г. Шелехов, Иркутская обл.) и ОАО «СУАЛ Кремний-Урал» (г. Каменск-Уральский, Свердловская обл.) [4]. При этом на первом предприятии операцию окислительного рафинирования используют уже достаточно давно, что позволяет организовать производство кремния для более широкого круга отраслей-потребителей (рис. 1), в то время как на втором данный технологический процесс только апробируется и находится на стадии испытаний.

В зависимости от дальнейшего использования металлургического кремния могут применяться также вакуумное рафинирование, обработка расплава кремния силикатными шлаками (расплавами оксидов кальция, магния, алюминия), экстракция и кислотное выщелачивание, градиентная плавка,

обработка расплава активными газами (парами воды, кислородом, оксидами углерода, хлором в смеси с аргоном и пр.) и нормальная кристаллизация. В частности, в кремнии, используемом для производ-

ства солнечных элементов (марка UMG) процессы рафинирования должны обеспечивать содержание примесей в пределах 1,0...0,1 ppmw [5].

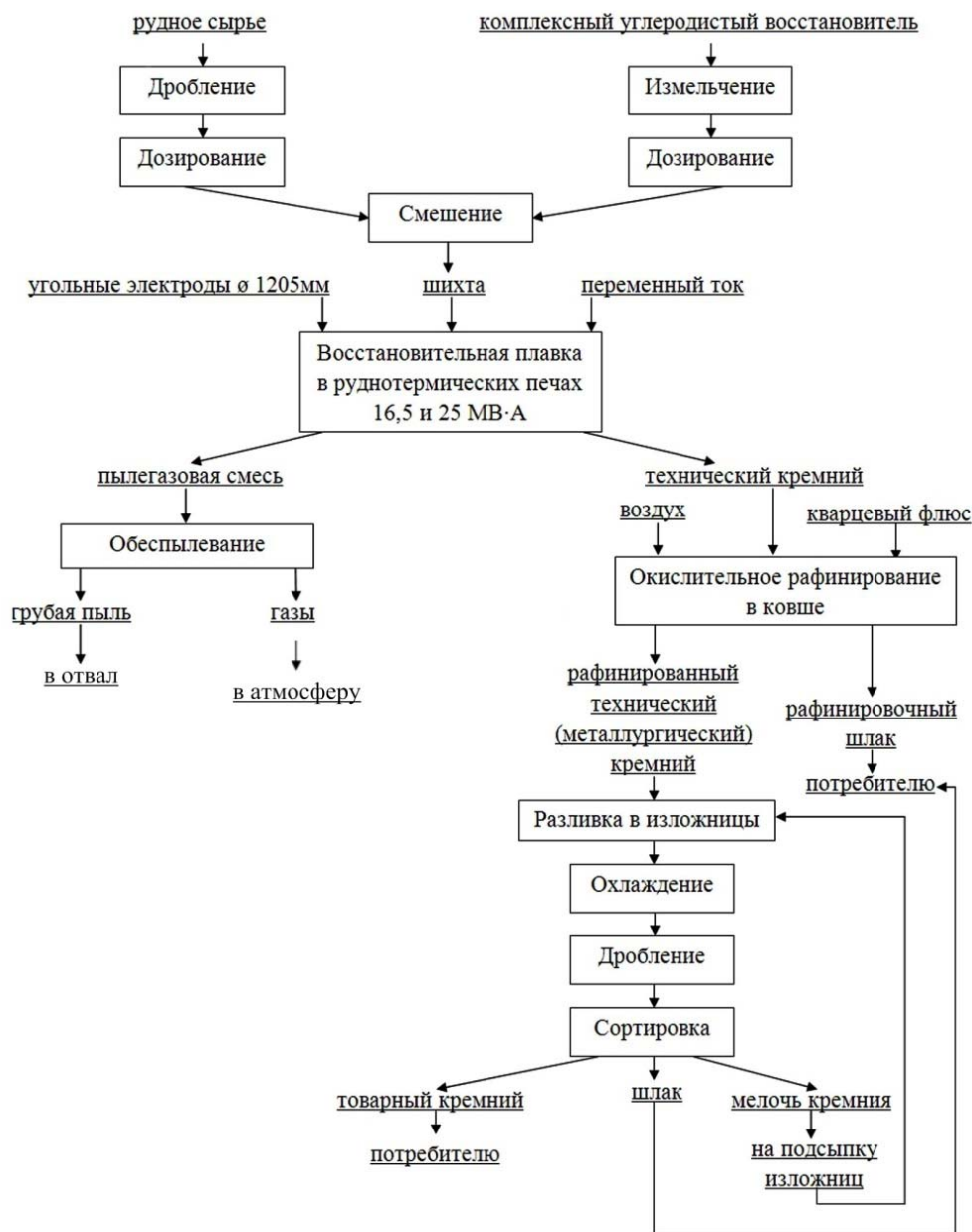


Рисунок 1 - Технологическая схема получения металлургического кремния в руднотермических печах на ЗАО «Кремний»

Целью наших исследований является изучение химического состава кремния металлургических марок.

Производство кремния карботермическим способом. Процесс карботермической выплавки кремния в РТП может быть описан упрощенной реакцией:



В качестве сырьевых материалов на ЗАО «Кремний» используют кварцит Черемшанского месторождения, который относится к наиболее чи-

стым кремнеземсодержащим материалам Восточного региона Российской Федерации, и углеродистый восстановитель, представляющий собой оптимальный рассчитанный состав различных углеродных материалов (каменного угля, нефтекокса, древесного угля, древесной щепы). Значительную часть примесей в выплавляемый продукт вносит рудная часть шихты в среднем, %, соответственно: 60 алюминия, 55 железа и 9 кальция [1]. Среди восстановителей наименее низкочольным является нефтекокс, однако из-за низкой реакционной способности его нельзя использовать в карботермическом

процессе в единственном числе, для чего в состав шихты для выплавки кремния вводят различные комбинации углеродных материалов, включая древесный уголь как наиболее активный восстановитель [6].

Повышение качества кремния, выплаваемого в РТП, возможно подбором высокочистых сырьевых материалов.

При плавке в высокотемпературных зонах руднотермической печи происходят сложные физико-химические превращения шихтовых материалов с образованием промежуточных продуктов: карбида кремния и монооксида кремния, который уносится из зоны реакции с отходящими газами, что приводит к недостаточно высокому извлечению целевого продукта [1,7].

Изучение химического состава кремния. Как показывает производственная практика, кремний, получаемый на одной печи, соответствует разным маркам согласно ГОСТ 2169-69. Это связано со значительными колебаниями химического состава шихтовых материалов, поступающих в процесс. Содержание основного продукта может колебаться от 96,66 до 99,05 %, а примеси в выплаваемом продукте представлены в виде неметаллических (шлаковых) включений – глобулей (низкотемпературного кварца, лейцита, муллита и др.), а также в виде восстановленных металлов, связанных в интерметаллиды различного состава, в основном силицидов.

Углерод присутствует в кремнии в виде карборунда или в свободном состоянии. Связь «кремний-углерод» является очень прочной, карборунд разрушается только при высокой температуре (выше 1700 °C) при помощи $SiO_{газ}$ и $SiO_{2тв}$. Накопление карборунда может происходить под влиянием избытка восстановителя и снижения температуры [1,8,9].

Окислительное рафинирование на ЗАО «Кремний» осуществляют продувкой расплава воздухом в ковше емкостью 1,83 м³ и вместимостью до 4,0 т расплава. Комплексная операция очистки направлена на снижение содержания в кремнии алюминия, кальция, фосфора, титана и ряда других примесей, а также на полное удаление мелких и крупных включений шлака. На рис. 2 представлены результаты рафинирования кремния на предприятии за декабрь 2014 г. (мощность РТП – 16,5 МВА).

Как видно из рис. 2, ковшевое окислительное рафинирование кремния наиболее эффективно для удаления кальция и алюминия (благодаря их большему родству к кислороду, чем, например, у фосфора). В среднем, общее содержание кремния, выпускаемого из РТП, увеличивается на 1,17 % для РТП-1, на 1,42 % – для РТП-3 и на 1,18 % для РТП-6.

В зависимости от состава шихтовых материалов, поступающих на плавку, состав рафинировочных шлаков может незначительно варьироваться (табл. 1). Однако по фазовому составу отличий практически не наблюдается, всегда фиксируются фазы запутавшихся королек кремния $Si_{(мет)}$, карбида и оксида кремния.

Таблица 1 – Состав шлаков после окислительного рафинирования кремния

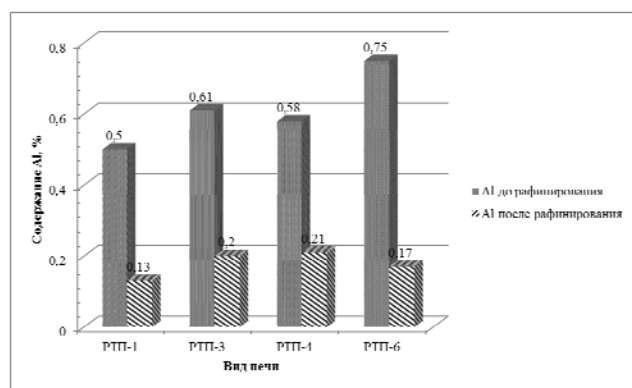
Проба	Концентрация, масс. %						
	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	$Si_{(мет)}$	SiC	SiO_2	Другие примеси
1	0,54	4,9	7,7	45,4	2,2	38,4	0,86
2	0,58	3,4	4,6	56,4	2,1	30,9	2,02
3	0,61	5,2	7,2	53,7	2,9	28,4	1,99
4	0,58	2,8	7,5	67,9	0,3	18,0	2,89
5	0,41	3,5	7,2	56,6	1,1	28,6	2,59
6	0,50	4,1	8,0	52,3	3,1	31,4	0,64
7	0,57	4,8	6,6	48,5	3,0	34,6	1,93
8	0,38	4,0	5,9	60,0	2,9	24,6	2,23

После окислительного рафинирования кремния в ковше расплав разливают в угольные изложницы (на дно укладывают мелочь кремния слоем 20...50 мм), уровень заполнения кремнием – ниже края изложницы на 100 мм.

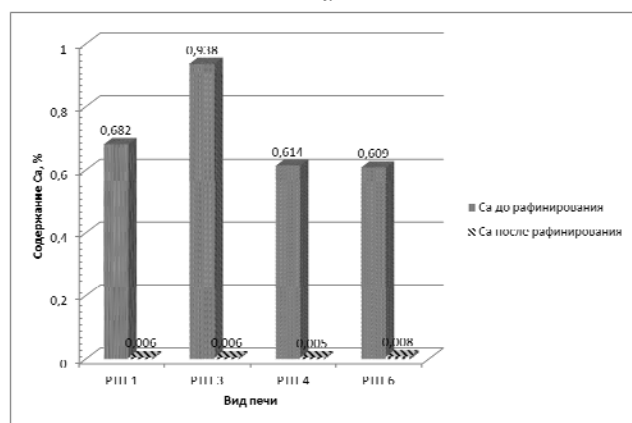
Для повышения качества кремния после его очистки в ковше нами было предложено применить кристаллизацию расплава с постепенным снижением температуры.

Эксперименты выполняли в муфельной печи ЛНТ (фирма «Nabertherm», Германия) при начальной температуре расплава – 1480 °C и продолжительности охлаждения – 6 ч.

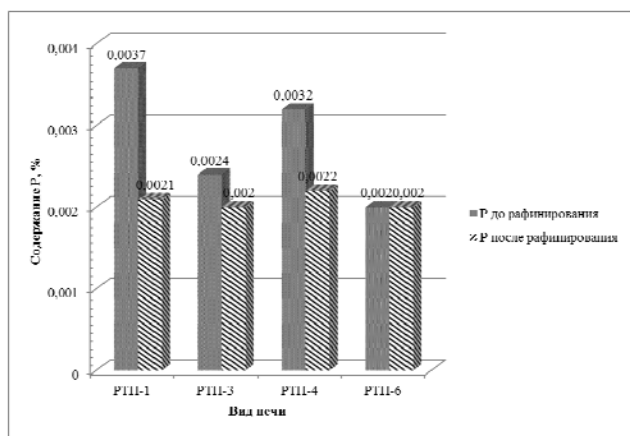
Образцы кремния после опыта были проанализированы методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием электронно-зондового микроскопа «JXA-8200» (Япония). Подготовку образцов к исследованиям выполняли при помощи отрезного станка «Labotom-15», их шлифование и полировку осуществляли на шлифовально-полировальном станке «Tegramin-25» фирмы «Struers» (Дания). Вторичные электроны, испускаемые образцом в результате неупругих столкновений пучка электронов с атомами мишени, несут информацию о рельефе поверхности и позволяют изучать морфологию объектов (так называемые картины в SEI). Часть электронов проникает в глубину образца, рассеиваются в результате упругого столкновения с атомами мишени и выходят на поверхность. Данные электроны называются обратно рассеянными и несут информацию как о составе мишени (СОМРО-контраст по атомному номеру), так и о топографии поверхности изучаемого объекта (ТОРО-топографический контраст) [10].



а



б



в

Рисунок 2 – Результаты рафинирования кремния от:
а – алюминия; б – кальция; в – фосфора

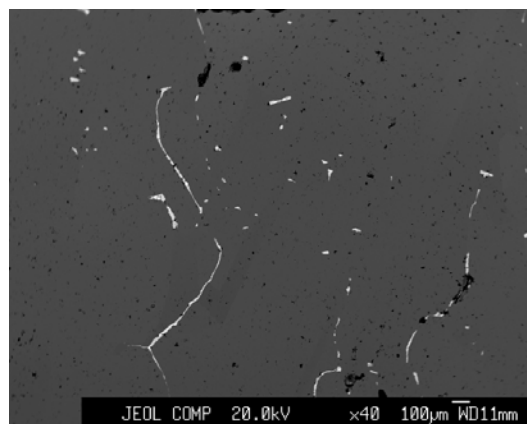
В табл. 2 и на рис. 3 приведены результаты данного исследования.

Таблица 2 – Химический состав интерметаллидных включений в исследуемом образце

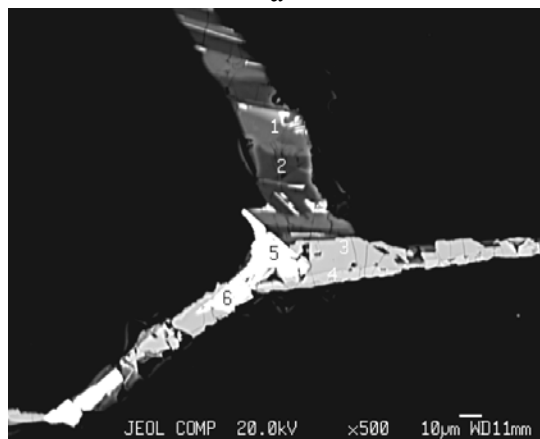
Точка	Si	Fe	Ti	Ca	Al	Zr	Всего
1	34.594	34.202	0.000	7.334	23.870	0.000	100.000
2	57.640	0.000	0.000	41.464	0.896	0.000	100.000
3	35.153	32.391	24.866	0.000	0.684	6.876	100.000
4	35.296	33.723	0.000	7.573	23.409	0.000	100.000
5	41.524	37.932	0.000	1.115	8.078	11.335	100.000
6	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000

После охлаждения расплава кремния с контролируемым снижением температуры наблюдали равномерную отгонку примесей к границам зерен кремния. В большинстве случаев данные примесные включения представлены сложными интерметаллидами, в основном силицидами, встречались также включения карборунда. Согласно данным табл. 2, в исследуемом комплексном включении наряду с собственно кремнием как основой (точка 6, табл. 2) зафиксированы $CaSi_2(Al)$ (с незначительным замещением кальция на алюминий), $FeSi_2Ti(Al)$, $FeSi_2Al_{0,5}(Ca)$. Наличие циркония в некоторых точках можно объяснить захватом данного элемента из футеровки РТП при выпуске кремния из летки.

Таким образом, при проведении равномерного охлаждения расплава кремния зафиксирована равномерная отгонка примесей к границам зерен с формированием интерметаллидных включений сложного состава. Дальнейшее повышение качества кремния возможно при обработке измельченного материала, например, кислотами [11,12].



а



б

Рисунок 3 – Результаты РСМА образца кремния после равномерной кристаллизации: а – общий вид топографии поверхности, увеличение $\times 40$; б – интерметаллическое включение (табл.2), увеличение $\times 500$.

Выводы. Качество кремния металлургических марок, выплавляемого в руднотермических печах, зависит от химического состава используемых сырьевых материалов (кремнеземсодержащего сырья и углеродистых восстановителей). При этом для достижения оптимального извлечения кремния необходимо использовать комбинированный восстановитель, сочетающий материалы как с низкой зольностью (нефтекокс), так и с достаточной реакционной способностью (древесный уголь).

Для расширения сферы использования металлургического кремния после его выплавки необ-

ходимо применять рафинирование путем очистки расплава продувкой воздухом в ковше, снижающую содержание алюминия, кальция и фосфора. Для дальнейшего снижения примесей предложена дополнительная постепенная кристаллизация кремния в течение 6 ч. Методом РСМА в образцах данного кремния были зафиксированы интерметаллические включения, распределенные по границам зерен, которые имеют сложный состав и представлены в основном силицидами: $CaSi_2(Al)$, $FeSi_2Ti(Al)$, $FeSi_2Al_{0,5}(Ca)$. Для их удаления предлагаются кислотные способы обработки кремниевого порошка.

Библіографічний список

1. **Архипов, С. В.** Выплавка технического кремния [Текст] / С. В. Архипов, А. А. Тупицын, О. М. Катков и др. – Под ред. О. М. Каткова. – Иркутск : ЗАО «Кремний», 1999. – 244 с. – Библиогр.: с. 241-243. – 300 экз.
2. **Немчинова, Н. В.** Кремний: свойства, получение, применение [Текст] : учеб. пособие / Н. В. Немчинова, В. Э. Клец. – 2 изд. – Иркутск : Изд-во ИркГТУ, 2008. – 272 с. – Библиогр.: с. 270-271. – 300 экз.
3. **Andersen, B.** The metallurgical silicon process revisited [Текст] / B. Andersen // Silicon for the Chemical and Solar Industry X: proc. of Scientific Conf. (28 June-02 July, 2010, Ålesund. – Geiranger (Norway)). – Ålesund. – Geiranger, 2010. – P. 11-23. – Bibliog.: p. 21-22.
4. **Елкин, К. С.** Производство металлического кремния России – состояние и перспективы [Текст] / К. С. Есин // Сборник тезисов докладов VI Междунар. конгресса «Цветные металлы и минералы-2014» (15-18 сент. 2014 г., г. Красноярск). – Красноярск, 2014. – С. 180.
5. **Критская, Т. В.** Основные требования к технологическим схемам получения кремния солнечного качества [Текст] / Т. В. Критская, С. Л. Нагорный, Л. Я. Шварцман // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 19. – С. 72-81. – Библиогр.: с. 80-81.
6. **Немчинова, Н. В.** Углеродистые восстановители для выплавки кремния [Текст] / Н. В. Немчинова // Электрометаллургия легких металлов : сб. научных трудов. – Иркутск, 2000. – С. 96-99. – Библиогр.: с. 99.
7. **Немчинова, Н. В.** Распределение примесей при руднотермической выплавке кремния [Текст] / Н. В. Немчинова, А. А. Яковлева, М. С. Леонова // Вестник ИркГТУ. – 2013. – № 12 (83). – С. 230-236. – Библиогр.: с. 236.
8. **Венгин, С. И.** Технический кремний [Текст] / С. И. Венгин, А. Р. Чистяков. – М. : Металлургия, 1972. – 206 с. – Библиогр.: с. 204. – 1500 экз.
9. **Рагулина, Р. И.** Электротермия кремния и силумина [Текст] / Р. И. Рагулина, Р. И. Емлин. – М. : Металлургия, 1972. – 239 с. – Библиогр.: с. 237-238. – 1000 экз.
10. **Reed, S. J. B.** Electron Microprobe Analysis [Текст] / S. J. B. Reed // Cambridge London. New York. – Melbourne : Cambridge University Press, 1975. – 306 p. – Bibliog.: 303-305.
11. **Немчинова Н. В.** Исследование процесса карботермического получения кремния в электродуговых печах [Текст] / Н. В. Немчинова, С. С. Бельский, А. К. Тимофеев // Технология металлов. – 2012. – № 6. – С. 3-9. – Библиогр.: с. 9.
12. **Немчинова, Н. В.** Повышение чистоты кремния при гидрометаллургическом его рафинировании [Текст] / Н. В. Немчинова, А. А. Тютрин // Перспективы развития производства кремния : сборник научных статей, посвященный 30-летию ЗАО «Кремний». – Шелехов : ЗАО «Кремний», 2011. – С. 83-85. – Библиогр.: с. 85.

Стаття надійшла до редакції 19.02.2015 р.

Рецензент, проф. В.М. Матюшин

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука

<http://www.zgia.zp.ua>