

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РУДНОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАВКИ ОКУСКОВАННОЙ ШИХТЫ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНИЯ*

Немчинова Н.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Металлургия
цветных металлов» (ninavn@yandex.ru)

Минеев Г.Г., д.т.н., профессор кафедры «Металлургия цветных металлов» (kafmcm@istu.edu)

Тютрин А.А., к.т.н., доцент кафедры «Металлургия цветных металлов» (an.tu@inbox.ru)

Яковлева А.А., д.т.н., профессор кафедры технологии продуктов питания
и химии (ayakovistu@mail.ru)

Иркутский национальный исследовательский технический университет
(664074, Россия, Иркутск, ул. Лермонтова, 83)

Аннотация. Производство кремния в руднотермических печах (РТП) карботермическим восстановлением кварцитов сопровождается образованием больших объемов пылевых выбросов, которые содержат значительное количество ценного кремнезема (в среднем 86 %). В связи с этим работы, посвященные расширению сырьевой базы за счет возврата этого техногенного сырья в технологический процесс, являются актуальными. Для использования в процессе выплавки кремния в РТП собираемой газоочистным оборудованием пыли, состоящей из частиц крупностью 120 мкм с преобладающей фракцией +20 – 50 мкм, необходимо применять ее предварительное окускование (для предотвращения возможного ее уноса из реакционной зоны технологическими газами). Поскольку при транспортировке и загрузке в РТП шихта, в том числе и окускованная, должна обладать достаточной прочностью, как связующее предложено использовать жидкое стекло с добавкой в качестве упрочняющего реагента пыли электрофильтров алюминиевого производства, содержащей смолистые вещества (полиароматические углеводороды). По результатам проведенных испытаний на прочность образцов окускованной шихты рекомендовано следующее соотношение компонентов в шихте: 24 – 27 % пыли кремниевого производства; 51 – 53 % углеродистого восстановителя (смеси нефтекокса и древесного угля в соотношении 1:1); 4 – 5 % отсева мелкофракционного кремния; 14 – 15 % связующего (жидкое стекло и пыль электрофильтров алюминиевого производства в соотношении 4:1) (по массе). При таком составе шихты коэффициент сопротивления сбрасыванию составил в среднем 82,5 %. В результате изучения физико-химических характеристик окускованных композиций, полученных по предлагаемой методике, установлено, что они обладают пористой структурой (45,5 %) для формирования у материала хорошо развитой активной поверхности и кажущейся плотностью (1100 кг/см³), что позволяет предполагать работу РТП в стабильном режиме при использовании окускованной шихты данного компонентного состава. Проведенные в высокотемпературной печи типа НТФ 17/10 экспериментальные плавки с получением продукта, содержащего более 44 % (по массе) карбида кремния как обязательного промежуточного соединения в карботермическом процессе, позволяют рекомендовать окускованную по предлагаемой методике шихту при выбранном соотношении компонентов для использования в качестве добавки к основной (кусковой) шихте при производстве кремния карботермическим способом.

Ключевые слова: кремний, отходы производства кремния, пыль циклонов, шлам газоочистки, восстановитель, жидкое стекло, окускованная шихта, плавка.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-12-948-954

В ряде стран, богатых природными ресурсами (в том числе и в России), одним из главных факторов экономического роста и социального развития является металлургия. Предприятия отрасли постоянно совершенствуют технологические процессы, базирясь на теоретических основах металлургии и предлагая инновационные разработки [1 – 4]. Однако любое производство металлов сопровождается неизбежным образованием отходов, которые не в полном объеме утилизируются или реализуются в других отраслях промышленности [5 – 10].

В связи с растущими масштабами металлургического производства и развитием всех его отраслей

неуклонно увеличивается спрос на кремний металлургических марок [11 – 13]. Производство кремния в руднотермических печах (РТП) сопровождается образованием большого количества пылевых выбросов, которые содержат значительное количество ценного кремнезема. В связи с этим работы, направленные на расширение сырьевой базы за счет возврата этого техногенного сырья в производство, а также совершенствование в целом технологии получения кремния являются актуальными. Однако данный вид альтернативного сырья невозможно непосредственно использовать при плавке в РТП из-за значительного пылевыноса. Одним из способов рационального использования таких кремнеземсодержащих сырьевых материалов является окускование шихтовых материа-

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

лов, которое способствует повышению эффективности действующего производства.

В промышленном масштабе металлургический кремний получают карботермическим способом – путем высокотемпературного восстановления кремнезема углеродом восстановителей (УВ) из сырья с высоким (не менее 98 %) содержанием оксида кремния SiO_2 в РТП, которые широко используются для производства ферросплавов, карбидов кремния и кальция [14 – 17]. В качестве УВ используют смесь различающихся по реакционной способности и зольности углеродных материалов: древесного угля, нефтекокса, каменных углей. При производстве металлургического кремния кроме основного продукта образуется ряд побочных материалов: пыль и шлам газоочистки (дисперсные продукты химического реагирования, мелкие частицы компонентов шихты в процессах транспортирования, дозирования, загрузки и плавки [18]); кварцевая мелочь (при дроблении и грохочении крупнокускового кварцита); мелочь древесного, каменного углей (при сортировке восстановителей); отсев кремния ($\text{Si}_{\text{отс}}$) (при дроблении готового продукта); шлаки (в процессе окислительного рафинирования кремния). Часть отходов кремниевого производства реализуется или используется повторно в технологическом процессе, остальное складывается на шламовых полях вблизи предприятий, загрязняя окружающую среду.

В России два производителя металлургического кремния: крупнейшее АО «Кремний» (по итогам работы 2016 г. объем основной продукции составил 33 112 тыс. т) и ООО «СУАЛ–Кремний–Урал», входящие в ОК «РУСАЛ». В настоящем исследовании изучен вопрос возврата в технологический процесс мелкофракционных пылевых отходов действующего производства.

Проведенные лабораторные исследования химического состава техногенных пылевых материалов АО «Кремний» с помощью просвечивающего электронного микроскопа «JEOL JEM-2100» (Япония) показали, что оксид кремния SiO_2 в пыли присутствует в виде частиц сферической формы со средним диаметром частиц 100 нм (рис. 1).

Согласно аналитическим данным, полученным в лаборатории АО «Кремний», пыль содержит оксид кремния SiO_2 в количестве в среднем 86 %. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, выполненного с помощью прибора «ARL-9900» (США), и химического гравиметрического анализа приведены ниже:

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{C}_{\text{св}}$
Содержание, % (по массе)	86,30	0,37	0,30	1,40	1,20	5,80
Компонент	Na_2O	SO_3	P_2O_5	K_2O	TiO_2	SiC
Содержание, % (по массе)	0,07	0,14	0,12	0,28	0,02	4,15

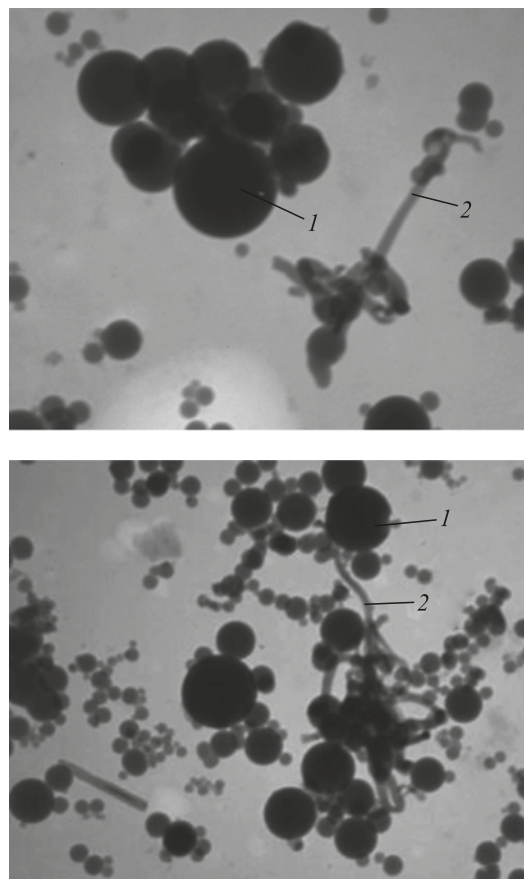


Рис. 1. Электронное изображение образцов частиц пыли газоочистки АО «Кремний»:
1 – сфероидизированные частицы оксида кремния SiO_2 ;
2 – включения углерода

Fig. 1. Electronic image of the samples of dust particles of JSC «Silicon» gas purification:
1 – spheroidized particles of SiO_2 silicon oxide; 2 – inclusions of carbon

По данным рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре «ДРОН-3.0» (Россия), установлено, что в пыли в основном присутствуют аморфный кремнезем, элементный кремний и карборунд (рис. 2).

По данным гранулометрического анализа, выполненного с помощью лазерного анализатора частиц «Fritsch Analysette 22 NanoТес» (Германия), крупность частиц пыли газоочистки производства кремния составляет 120 мкм с преобладающей фракцией +20 – 50 мкм (51,7 %).

Таким образом, по химическому составу рассматриваемый материал можно считать перспективным сырьем для получения кремния (рис. 1, 2). Однако из-за возможного значительного уноса из реакционной зоны технологическими газами перед непосредственной загрузкой в РТП этот материал необходимо окусковывать.

Проведенные ранее многочисленные лабораторные, полупромышленные и промышленные испытания (плавки) окускованных шихт показали, что шихтовые композиции должны удовлетворять следующим тре-

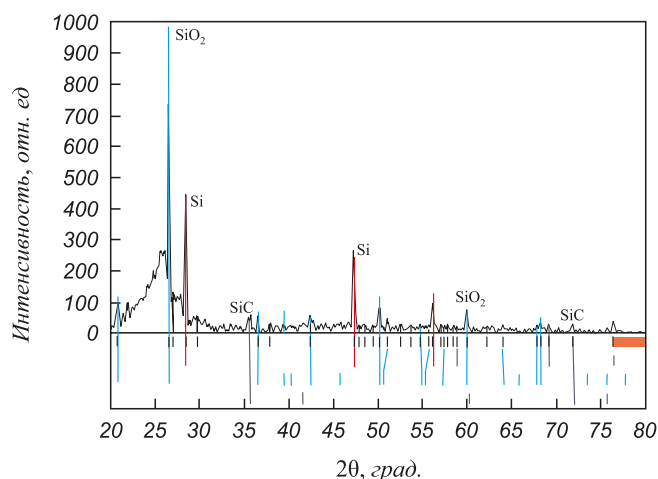
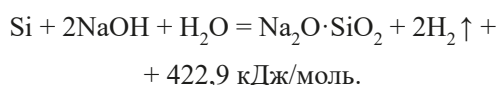


Рис. 2. Дифрактограмма образца пыли АО «Кремний»

Fig. 2. Diffractogram of the dust sample of JSC «Kremnii»

бованиям: достаточная механическая прочность (способность противостоять раздавливанию и истиранию при транспортировке и перегрузке); однородность шихтовых материалов по размерам (для равномерной газопроницаемости колошника); высокая реакционная способность; удельное электросопротивление (УЭС), позволяющее вести технологический процесс при необходимых электрических режимах работы печи; достаточная термическая стойкость (способность не разрушаться при резком изменении температуры); оптимальная пористость (для проникновения газообразных реагентов внутрь окучкованной шихты, что способствует увеличению ее реакционной поверхности).

В качестве шихтовых компонентов были использованы пыль газоочистки (как кремнеземсодержащее сырье), смесь древесного угля и нефтекокса (как восстановитель). Расчет соотношения кремнезема и углерода в шихте проводили по упрощенной основной химической реакции карботермического процесса $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ [16, 18]. В качестве связующего предложено использовать жидкое стекло (ЖС) по ГОСТ 13078 – 81, обладающее высокими адгезионными свойствами. Характеристики ЖС: pH – 11,4; плотность – 1,47 г/дм³; силикатный модуль – 2,96. Кроме того, ЖС обладает избытком щелочи: необходимо для протекания экзотермической реакции [19]:



Это позволяет вернуть в процесс еще один вид техногенного сырья – отсев кремния крупностью 500 мкм. При взаимодействии едкого натра и частиц мелкофракционного кремния происходит активное выделение газообразного водорода, что является основой для образования пористой структуры окучкованной шихты.

Как указывалось выше, техногенное сырье АО «Кремний» (пыль и шлам газоочистки) по своему химическому составу соответствует основным сырьевым материалам (рис. 1, 2). Согласно данным гранулометрического анализа данный вид отходов перед окучкованием не требует дополнительного дробления (или измельчения); пыль и шлам используются для приготовления окучкованной шихты в исходном состоянии.

Для изготовления окатышей из шихтовых материалов для черной и цветной металлургии используется современное высокопроизводительное оборудование [20, 21]. В настоящих исследованиях для приготовления опытной партии окучкованной шихты использовали окомкователь в виде тарельчатого гранулятора (установленной мощности 1,5 кВт), в который загружали сначала твердофазные мелкофракционные шихтовые компоненты, затем подавали связующее.

Поскольку при транспортировке и загрузке в РТП шихта, в том числе и окучкованная, должна обладать достаточной прочностью, в настоящих исследованиях готовые образцы шихты подвергали испытаниям согласно ГОСТ 21289 – 75 с определением коэффициента сопротивления сбрасыванию ($R_{\text{сбр}}$), принятого в качестве характеристики механической прочности шихты при ее четырехкратном сбрасывании на стальную плиту с высоты 1,5 м. По окончании сбрасываний испытываемые куски окучкованной шихты собирали и подвергали рассеву на сите до прекращения выделения подрешетного продукта. Оставшиеся на сите куски шихты взвешивали и рассчитывали $R_{\text{сбр}}$ по формуле:

$$R_{\text{сбр}} = \frac{m}{M} \cdot 100 \%,$$

где m – масса надрешетного продукта с размерами частиц 25 мм и более после испытаний, г; M – масса окучкованной шихты, подвергнутой испытаниям сбрасыванием, г.

Значения коэффициента $R_{\text{сбр}}$ окучкованной шихты с использованием в качестве связующего ЖС составили 59 – 69 % (рис. 3).

Для достижения величины $R_{\text{сбр}}$ не менее 80 % в качестве дополнительного упрочняющего компонента предложено использовать добавку пыли электрофильтров алюминиевого производства, имеющего в своем составе кроме фтористых солей, углерода и оксида алюминия смолистые вещества (полиароматические углеводороды) в среднем до 4 % [8] (рис. 3).

В результате проведенных лабораторных исследований предложено следующее соотношение компонентов в шихте нового состава: 23 – 27 % пыли газоочистки производства кремния; 51 – 53 % углеродистого восстановителя (смеси отсева нефтекокса и мелочи древесного угля в соотношении 1:1); 4 – 5 % $\text{Si}_{\text{отс}}$; 14 – 15 % связующего (ЖС и пыль электрофильтров производства алюминия в соотношении 4:1).

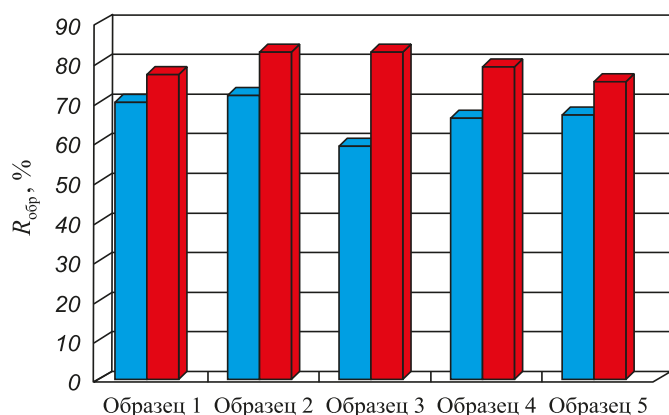


Рис. 3. Прочность окучкованной шихты при использовании различных видов связующего:

■ — жидкое стекло; ■ — жидкое стекло + пыль электрофильтров производства алюминия

Fig. 3. Strength of agglomerated charge with various types of binder:
■ — liquid glass; ■ — liquid glass + dust of electrofilters of aluminium production

Для интенсификации начала экзотермической реакции взаимодействия $\text{Si}_{\text{отс}}$ со щелочью жидкого стекла исследуемые образцы помещали в предварительно нагретую до 50 °С зону сушильного шкафа фирмы «Binder» (Германия). Такая температура принята согласно ранее проведенным исследованиям [19]. По окончании химической реакции пористую окучкованную шихту подвергали выдержке (сушке) в течение 2 ч для дальнейшего упрочнения.

Как известно, в течение плавки шихта в печи опускается, ее физические свойства и состояние изменяются в результате нагрева и происходящих реакций [16 – 18]. При попадании в зону высоких температур шихта подвергается серьезным термическим воздействиям [16]. В настоящей работе изучено влияние температуры на прочность (целостность) исследуемых образцов окучкованной шихты для проверки ее пригодности к руднотермической плавке (рис. 4). Испытания проводили в камерной лабораторной печи ПВК-1,4-8, температурный диапазон которой составлял 150 – 1350 °С, с шагом 150 °С. Партии образцов окатышей массой по 200 г (в среднем) помещали в печь и выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. По окончании опыта образцы доставали из печи и охлаждали при комнатной температуре, после чего проводили взвешивание целой части окатышей (без мелочи размерами менее 10 мм). Далее рассчитывали содержание неразрушенной при температурной выдержке части окучкованной шихты Q_t по формуле:

$$Q_t = \frac{q}{M} \cdot 100 \%;$$

здесь q — масса окатышей с размерами частиц более 10 мм, г; M — масса исходной окучкованной шихты, подвергнутой температурной выдержке, г.

Результаты экспериментов показали, что исследуемая окучкованная шихта подвергается заметному разрушению лишь при температуре выше 750 °С, что удовлетворяет требованиям пирометаллургии кремния.

В процессе восстановления кремнезема углеродом велика роль газообразных агентов. Скорость реакции в большой степени зависит от условий удаления продуктов реакции: угарного газа и кремния. Правильность этого суждения подтверждается практикой производства кремния и сплавов на его основе, где улучшение газопроницаемости колошника и условий выпуска сплава способствуют повышению производительности печи и улучшению извлечения конечного продукта [22]. Интенсивно образующиеся технологические газы имеют повышенное давление. Для их выхода необходима хорошая проницаемость шихты, зависящая от ее пористости. При отсутствии достаточной газопроницаемости давление газов резко возрастает и они могут вырываться в виде мощных свищей пламени сгорающего оксида кремния SiO [23]. Оптимальная пористость окучкованной шихты обеспечивает образуемому в зоне печи (при взаимодействии твердофазного углерода восстановителя и кислорода воздуха по реакции Будуара) угарному газу доступ к компонентам шихты для физико-химических взаимодействий, а также способствует свободному удалению технологических газов в промышленных электродуговых печах [23].

Электросопротивление печи также зависит от достаточной пористости шихты и ее составляющих. Поэтому для увеличения значения данной характеристики печи полученная окучкованная шихта должна обладать достаточными пористостью и кажущейся плотностью. В работе [24] описано, что для достижения необходимого УЭС брикетированной шихты (0,130 Ом/м) при 1200 °С оптимальное значение кажущейся плотности составляет 950 – 1250 кг/м³, а пористости – 45 – 55 %. В проведенных ранее исследованиях по окучкованию шихты по похожей методике указывалось на стабильную работу РТП при использовании шихты с пористостью 35 – 47,1 % [19].

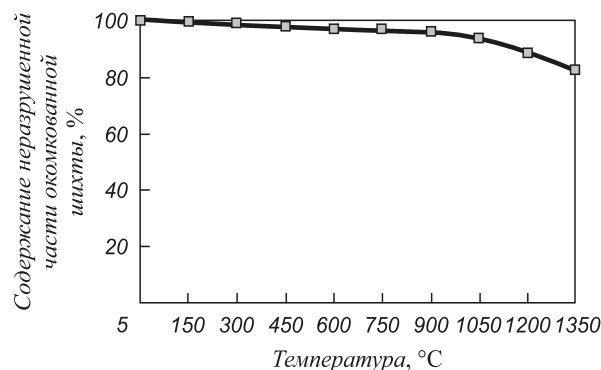


Рис. 4. Влияние температуры на прочность исследуемых образцов окучкованной шихты

Fig. 4. Effect of temperature on strength of agglomerated charge samples

В настоящей работе определены пористость (ГОСТ 25732 – 88) и плотность (ГОСТ 2409 – 95) шихты. Установлено, что окускованные композиции, полученные по предлагаемой методике, имеют пористую структуру (45,5 %), что обуславливает наличие у материала хорошо развитой активной поверхности, а также обладают кажущейся плотностью 1100 кг/см³, что позволяет считать, что при использовании предлагаемой окускованной шихты работа печи будет стабильной.

Для того, чтобы подтвердить правильность выбранного соотношения компонентов в окускованной шихте и принципиальную возможность ее использования в металлургии кремния, была подготовлена партия окускованной шихты. Опытные плавки осуществляли в лаборатории ООО «КрасСпецСтрой» (г. Красноярск) в высокотемпературной печи типа НТФ 17/10 при температуре 1710 ± 10 °С [25]. Проведено три экспериментальные плавки и приняты средние значения. Графитовый тигель с образцом окускованной шихты массой в среднем 39,6 г помещали в зону печи; нагрев осуществляли со скоростью 10 °С/мин. Выдержку при высокой температуре проводили в течение 1 ч, затем образец постепенно охлаждали в печи в течение 5 ч.

Авторы работ [26] считают, что при достаточно хорошем перемешивании всех мелкофракционных компонентов шихты первичным актом в местах контакта SiO₂ с углеродом возможно образование SiO_{газ} и СО приблизительно при 1227 °С, а при повышении температуры более 1527 °С – образование карбида кремния SiC. Данные условия были соблюдены как при подготовке шихты к плавке, так и в ее процессе (то есть температура нагрева печи (до 1710 °С) соответствовала температурным условиям образования карбида кремния).

По результатам рентгенофазового анализа, проведенного на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XDR7000» (Япония), продукт плавки из окускованной шихты содержал карбид кремния (в количестве в среднем 44,33 % (по массе)), кремнезем (в среднем 15 % (по массе)), элементный кремний и другие соединения. Химический фазовый состав продукта плавки окускованной шихты показан ниже:

Компонент	SiC	SiO ₂	Si	Si ₂ N ₂ O	Fe ₂ SiO ₄	Fe ₂ O ₃	Прочие
Содержание, % (по массе)	44,33	14,98	6,02	31,6	2,42	0,46	0,19

Результаты свидетельствуют о правильно подобранном соотношении компонентов в шихте и возможности получения кремния из предлагаемых отходов металлургического производства. Образование карборунда как обязательного промежуточного соединения при карботермическом получении кремния неизбежно, так как при более низких температурах восстановление оксидов до карбидов идет легче, чем восстановление до металла. Также по результатам анализа зафиксировано соединение Si₂N₂O (как промежуточная фаза), однако

условия и причины его образования в настоящей работе не исследовали.

Таким образом, по проведенным экспериментам можно сделать вывод о том, что окускованная по предлагаемой методике шихта с мелкофракционными техногенными материалами кремниевого и алюминиевого производств подвергается активному восстановлению в зоне высоких температур (с образованием обязательного промежуточного соединения – карборунда) благодаря развитой реакционной поверхности, оптимальной пористости с доступом газообразного реагента к твердофазным компонентам шихты и отводу продуктов взаимодействия. Мелкофракционные техногенные материалы металлургического производства возможно возратить в технологический цикл производства кремния в качестве добавки к основной (кусковой) шихте.

Выводы. При выплавке кремния в РТП образуется техногенное мелкофракционное сырье – пыль газоочистки, которая более чем на 85 – 86 % состоит из ценного компонента – оксида кремния SiO₂. Для дальнейшего его использования для плавки в РТП необходимо применять окускование. В качестве связующего предложено жидкое стекло с добавкой упрочняющего реагента – пыли электрофильтров алюминиевого производства, содержащей смолистые вещества (полиароматические углеводороды). По результатам испытания на прочность образцов окускованной шихты рекомендовано следующее соотношение компонентов в шихте нового состава: 24 – 27 % пыли производства кремния; 51 – 53 % углеродистого восстановителя (смеси нефтекокса и древесного угля в соотношении 1:1); 4 – 5 % отсева мелкофракционного кремния; 14 – 15 % связующего (жидкое стекло и пыль электрофильтров производства алюминия в соотношении 4:1). Значение R_{сбр} шихты данного состава составило в среднем 82,5 %. Проведенные экспериментальные плавки в высокотемпературной печи типа НТФ 17/10 с получением продукта, содержащего в основном карбид кремния как обязательное промежуточное соединение в карботермическом процессе, позволяют рекомендовать использовать окускованную по предлагаемой методике шихту при выбранном соотношении компонентов при производстве металлургического кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Nosov S.K., Roshchin A.V., Roshchin V.E., Chernyakhovskii B.P. Theoretical basis, modern technologies, and innovations of ferrous metallurgy // Russian Metallurgy (Metally). 2012. Vol. 2012. No. 12. P. 1007 – 1013.
2. Holappa L. Toward sustainability in ferroalloys production. – In book: Proceeding of the Twelfth Intern. Ferroalloys Congress. June 6 – 9. – Finland, Helsinki, 2010. P. 1 – 10.
3. Nakajima K., Matsubae-Yokoyama K., Nakamura S., Itoh S., Nagasaka T. Substance flow analysis of zinc associated with iron and steel cycle in Japan, and environmental assessment of EAF dust recycling process // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 10. P. 1478 – 1483.

4. Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А., Зелинская Е.В. Теория металлургических процессов. – Иркутск: изд. ИрГТУ, 2010. – 524 с.
5. Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production – review of present knowledge // The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004. August. P. 429 – 438.
6. Комплексное устойчивое управление отходами. Металлургическая промышленность: учебное пособие / Н.В. Немчинова, Л.В. Шумилова, С.П. Салхофер, К.К. Размахнин, О.В. Чернова. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2016. – 494 с.
7. Peng, Z., Gregurek, D., Wenzl C. Extractive Metallurgy: Efficiency and Eco-friendliness. 2016. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1743-7> (дата обращения 21.10.2017).
8. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. – Красноярск: ООО «Классик Центр», 2004. – 480 с.
9. Kumar M., Senapati B., Kumar C. Management of Industrial Waste: The Case of Effective Utilization of Red Mud and Fly Ash at Vedanta Aluminium Limited - Lanjigarh // Light Metals. 2013. P. 119 – 124.
10. Полях О.А., Руднева В.В., Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В., Аникин А.Е. Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 8. С. 5 – 12.
11. Hesse K., Schindlbeck E., Freiheit H.-C. Challenges of solar silicon production. – Silicon for the Chemical And Solar Industry IX: Proceeding of the Intern. Conf. June 23 – 26. – Norway, Oslo, 2008. P. 61 – 67.
12. Критская Т.В., Шварцман Л.Я., Немчинова Н.В. Промышленные методы получения и особенности свойств кремния для фотовольтаики // Изв. вуз. Прикладная химия и биотехнология. 2014. № 4. С. 41 – 49.
13. Andresen B. The metallurgical silicon process revisited. – In book: Silicon for the Chemical And Solar Industry X: Proceeding of the Intern. Øye, H.F., Brekken, H., Nygaard, L. (Eds). Conf. June 28 – July 02. – Norway, Ålesund – Geiranger, 2010. P. 11 – 23.
14. Ringdalen E., Tangstad M. Reaction Mechanisms in Carbothermic Production of Silicon, Study of Selected Reactions. – The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2012. P. 195 – 203.
15. Vangskåsen J. Metal-producing Mechanisms in the Carbothermic Silicon Process. 2012. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://daim.idi.ntnu.no/masteroppgaver/007/7167/masteroppgave.pdf> (дата обращения: 21.10.2017.).
16. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. – Днепропетровск: Нац. металлур. акад. Украины, 2011. – 487 с.
17. Gasik M. Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013. – 536 p.
18. Катков О.М. Выплавка технического кремния: учеб. пособие. – Иркутск: изд. ИрГТУ, 1999. – 243 с.
19. Немчинова Н.В., Клец В.Э., Черняховский Л.В. Силикаты натрия как связующее для брикетов в производстве кремния // Изв. вуз. Цветная металлургия. 1999. № 2. С. 14 – 18.
20. Павловец В.М. Расширение функциональных возможностей агрегатов для подготовки железорудного сырья к металлургической плавке. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2016. – 373 с.
21. Харитonenko А.А., Гахов П.Ф. Оборудование фабрик окускования. – Липецк: изд. ЛГТУ, 2014. – 132 с.
22. Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
23. Струнский Б.М. Расчеты руднотермических печей. – М.: Металлургия, 1982. – 192 с.
24. Пат. 2333889 РФ. Шихта для производства чистого кремния / И.Г. Альперович, Л.И. Репина, И.В. Сергеева, Д.П. Финберг; заявл. 18.08.2006; опубл. 20.09.2008. Бюл. № 26.
25. Немчинова Н.В., Леонова М.С., Тютрин А.А. Экспериментальные работы по плавке окомкованной шихты в производстве кремния // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 1. С. 209 – 217.
26. Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В., Коврова О.А. Схема механизма физико-химического взаимодействия углеродотермического восстановления оксида кремния до карбида в печи Ачесона. – В кн.: Проблемы рудной электротермии: докл. научн.-техн. совещания. – СПб.: изд. СПбТИ, 1996. С. 33 – 37.

Поступила 17 октября 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. No. 12, pp. 948–954.

DEVELOPMENT OF ORE-THERMAL MELTING TECHNOLOGY FOR AGGLOMERATED CHARGE CONTAINING TECHNOGENIC RAW MATERIAL IN SILICON PRODUCTION

N.V. Nemchinova, G.G. Mineev, A.A. Tyutrin, A.A. Yakovleva

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Abstract. Production of silicon in ore-thermal furnaces (OTF) by carbothermic reduction of quartzites is accompanied by large dust emission, containing significant amount of valuable silica (an average of 86 %). In this regard, works devoted to raw material base expansion due to return of technogenic wastes into technological process are of great significance. To be used in process of silicon smelting in OTF, the dust collected by gas treatment units, consisting of 120 microns particles with predominant fraction of +20 – 50 µm, has to pass through preliminary agglomeration (to prevent its possible fly from reaction zone with process gases). Since charge including agglomerated part must have sufficient strength during transportation and loading to OTF, liquid glass is suggested to be used as a binder with addition of aluminum-containing electrostatic precipitators containing resinous substances (polyaromatic hydrocarbons) as a hardening reagent for dust. Based on the results of tests for strength of the agglomerated charge samples, the following charge components ratio is recommended: 24 – 27 % of silicon production dust; 51 – 53 % of carbonaceous reductant (1:1 mixture

of petroleum coke and charcoal); 4 – 5 % oversize of fine-grained silicon; 14 – 15 % of binder (liquid glass and dust of electrostatic precipitators of aluminum-magnesium production in 4:1 ratio) (by weight). With such a composition of charge, the drop resistance coefficient averaged 82.5 %. As a result of physical-chemical study of agglomerated compositions obtained by the proposed method, it was found that they have porous structure (45.5 %) which forms a well-developed active surface of material with an apparent density (1100 kg/cm³), which provides operation of OTF in a stable mode when using agglomerated charge of this composition. Experimental melting carried out in a HTF 17/10 type high-temperature furnace has resulted in a product containing more than 44 % (by weight) of silicon carbide as an obligatory intermediate in carbothermic process, that allows to recommend charge agglomerated by proposed procedure with selected component ratio for use as additives to the main (cobbed) charge in production of silicon by carbothermic method.

Keywords: silicon metallurgy, silicon production waste, cyclone dust, gas cleaning sludge, reductant, liquid glass, pelletized batch, smelting.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-12-948-954

REFERENCES

- Nosov S.K., Roshchin A.V., Roshchin V.E., Chernyakhovskii B.P. Theoretical basis, modern technologies, and innovations of ferrous metallurgy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012, vol. 2012, no. 12, pp. 1007–1013.
- Holappa L. Toward sustainability in ferroalloys production. In: *Proceeding of the Twelfth Intern. Ferroalloys Congress. June 6 – 9. Finland, Helsinki*, 2010, pp. 1–10.
- Nakajima K., Matsubae-Yokoyama K., Nakamura S., Itoh S., Nagasaka T. Substance flow analysis of zinc associated with iron and steel cycle in Japan, and environmental assessment of EAF dust recycling process. *ISIJ International*. 2008, vol. 48, no. 10, pp. 1478–1483.
- Mineev G.G., Mineeva T.S., Zhuchkov I.A., Zelinskaya E.V. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Irkutsk: izd. IrGTU, 2010, 524 p. (In Russ.).
- Holappa L., Xiao Y. Slags in ferroalloys production – review of present knowledge. *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2004, August, pp. 429–438.
- Nemchinova N.V., Shumilova L.V., Salkhofer S.P., Razmakhin K.K., Chernova O.V. *Kompleksnoe ustoichivoe upravlenie otkhodami. Metallurgicheskaya promyshlennost': uchebnoe posobie* [Integrated sustainable waste management. Metallurgical industry: Manual]. Moscow: ID Akademii Estestvoznaniya, 2016, 494 p. (In Russ.).
- Peng Z., Gregurek D., Wenzl C. *Extractive Metallurgy: Efficiency and Eco-friendliness*. 2016. Available at URL: <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1743-7> (Accessed: 21.10.2017).
- Kulikov B.P., Istomin S.P. *Pererabotka otkhodov alyuminievogo proizvodstva* [Processing of aluminum waste products]. Krasnoyarsk: Klassik Tsentr, 2004, 480 p. (In Russ.).
- Kumar M., Senapati B., Kumar C. Management of industrial waste: the case of effective utilization of red mud and fly ash at Vedanta Aluminium Limited – Lanjigarh. *Light Metals*. 2013, pp. 119–124.
- Polyakh O.A., Rudneva V.V., Yakushevich N.F., Galevskii G.V., Anikin A.E. Application of technogenic waste of metallurgical plants for the production of silicon carbide. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 8, pp. 5–12. (In Russ.).
- Hesse K., Schindlbeck E., Freiheit H.-C. Challenges of solar silicon production. *Silicon for the Chemical And Solar Industry IX: Proceeding of the Intern. Conf. June 23 – 26. Norway, Oslo*, 2008, pp. 61–67.
- Kritskaya T.V., Shvartsman L.Ya., Nemchinova N.V. Industrial production methods and typical properties of silicon for photovoltaics. *Izv. vuz. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*. 2014, no. 4, pp. 41–49. (In Russ.).
- Andresen B. The metallurgical silicon process revisited. In: *Silicon for the Chemical And Solar Industry X: Proceeding of the Intern. Conf. June 28 – July 02. Norway, Ålesund – Geiranger*, 2010. Øye, H.F., Brekken, H., Nygaard, L. eds. pp. 11–23.
- Ringdalen E., Tangstad M. Reaction mechanisms in carbothermic production of silicon, study of selected reactions. *The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*. 2012, pp. 195–203.
- Vangskåsen J. *Metal-producing Mechanisms in the Carbothermic Silicon Process*. 2012. Available at URL: <https://daim.idi.ntnu.no/masteroppgaver/007/7167/masteroppgave.pdf> (Accessed: 21.10.2017).
- Gasik M.I., Gasik M.M. *Elektrotermiya kremniya* [Electrothermy of silicon]. Dnepropetrovsk: Nats. metallur. akad. Ukrainy, 2011, 487 p. (In Russ.).
- Gasik M. *Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013, 536 p.
- Katkov O.M. *Vyplavka tekhnicheskogo kremniya: ucheb. posobie* [Technical silicon melting: Manual]. Irkutsk: IrGTU, 1999, 243 p. (In Russ.).
- Nemchinova N.V., Klets V.E., Chernyakhovskii L.V. Sodium silicates as a binder for briquettes in production of silicon. *Izv. vuz. Tsvetnaya metallurgiya*. 1999, no. 2, pp. 14–18. (In Russ.).
- Pavlovets V.M. *Rasshirenie funktsional'nykh vozmozhnostei agregatov dlya podgotovki zhelezorudnogo syr'ya k metallurgicheskoi plavke* [Expansion of functional capabilities of aggregates for preparation of iron ore raw materials for metallurgical smelting]. Novokuznetsk: SibGIU, 2016, 373 p. (In Russ.).
- Kharitonenko A.A., Gakhov P.F. *Oborudovanie fabrik okuskovaniya* [Equipment of agglomerating plants]. Lipetsk: LGTU, 2014, 132 p. (In Russ.).
- Ryss M.A. *Proizvodstvo ferrosplavov* [Production of ferroalloys]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 344 p. (In Russ.).
- Strunskii B.M. *Raschety rudnotermicheskikh pechei* [Calculation design for ore-thermal furnaces]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 192 p. (In Russ.).
- Al'perovich I.G., Repina L.I., Sergeeva I.V., Finberg D.P. *Shikhta dlya proizvodstva chistogo kremniya* [Charge for pure silicon production]. Patent RF no. 2333889. *Byulleten' izobretenii*. 2008, no. 26. (In Russ.).
- Nemchinova N.V., Leonova M.S., Tyutrin A.A. Experimental work on melting of pelletized charge in production of silicon. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2017, vol. 21, no. 1, pp. 209–217. (In Russ.).
- Yakushevich N.F., Galevskii G.V., Kovrova O.A. Scheme of mechanism of physical-chemical interaction of carbon-thermal reduction of silicon oxide to carbide in Acheson furnace. In: *Problemy rudnoi elektrotermii: dokl. nauchn.-tekh. soveshchaniya* [Problems of Ore Electrothermy: Rep. of Sci.-Tech. Meeting]. St. Petersburg: SPbTI, 1996, pp 33–37. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed within research project 11.7210.2017 / 8.9 under the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Information about the authors:

N.V. Nemchinova, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Non-ferrous Metallurgy” (ninavn@yandex.ru)
G.G. Mineev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Non-ferrous Metallurgy” (kafmcm@istu.edu)
A.A. Tyutrin, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Non-ferrous Metallurgy” (an.tu@inbox.ru)
A.A. Yakovleva, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Food and Chemistry (ayakovistu@mail.ru)

Received October 17, 2017