



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 75276

(13) C2

(51) МПК (2006)
C01B 33/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ТЕХНІЧНОГО КРЕМНІЮ

1

2

(21) 20040806947

(22) 20.08.2004

(24) 15.03.2006

(46) 15.03.2006, Бюл. № 3, 2006 р.

(72) Бережний Іван Архипович, Владиченко Олександр Григорович, Солонін Геннадій Володимирович, Богуславський Дмитро Юрійович, Лебедев Ігор Володимирович

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "ЗАПОРІЗЬКИЙ ВИРОБНИЧИЙ АЛЮМІНІЄВИЙ КОМБІНАТ"

(56) SU 1494861 A3, 15.07.1989

SU 1661143 A1, 07.07.1991

SU 1655900 A1, 15.06.1991

SU 1808811 A1, 15.04.1993

SU 1524806 A3, 23.11.1989

US 5174982 A, 29.12.1992

GB 2150128 A, 26.06.1985

US 3660298 A, 02.05.1972

RU 2082670 C1, 27.06.1997

(57) Спосіб виробництва технічного кремнію карботермічним відновленням у руднотермічній електропечі, який включає підготовку шихтових матеріалів з кварциту та вуглецевого відновника, дозування їх відповідно до складу шихти, змішування і завантаження на колошник руднотермічної електропечі, який **відрізняється** тим, що шихту ділять на дві частини: на суміш частки кварциту і вуглецевого відновника шихти, в якій маса кварциту відноситься до маси вуглецю вуглецевого відновника як 1:(0,6-0,98), і на залишок кварциту від шихти, завантаження частин шихти на колошник електропечі здійснюють окремими шарами.

Винахід відноситься до області металургії кольорових металів і стосується способу виплавки технічного кремнію карботермічним відновленням кремнезему до кремнію в руднотермічних електропечах.

Техніко-економічні показники процесу виплавки технічного кремнію багато в чому залежать, як від використаної сировини для готування шихти, так і від співвідношення інгредієнтів шихти і способу завантаження її в руднотермічні печі.

Відомий спосіб виплавки технічного кремнію за [а.с. 1628443 C01B33/02] який заключається в тім, що в процесі ведення плавки через кожні 1,5-2,0ч. у міжелектродний простір руднотермічної електропечі вводять суміш вуглецевих відновлювачів і кварциту при співвідношенні, що забезпечує масове співвідношення в суміші C:SiO₂=0,5-0,75.

Відомий спосіб не дозволяє значно підвищити вихід кремнію, що залишається низьким і складає 68,2%.

Відомий спосіб одержання кремнію за [а.с. 1630215 C01B33/025], прийнятий за прототип, який полягає в тім, що після дозування шихти, яка має в своєму складі кварцит, деревне і кам'яне вугілля, нафтовий кокс і деревну щепу, її завантажують в руднотермічну електропеч. При цьому 56,0-67,5% кварциту від загальної витрати на плавку змішують з іншими складовими шихти і завантажують на

колошник, а кварцит, що залишився, завантажують через порожнини електродів в зону печі. Кварцит з розміром кусків 40-120мм завантажуються на колошник, а через порожнини електродів - крупністю менш 40мм.

Недоліком відомого способу є застосування кварциту різних фракцій для завантаження на колошник електропечі та через порожнини електродів, що зв'язано з додатковими втратами його у виді дрібних фракцій. Крім того забезпечити електропечі для промислового виробництва технічного кремнію порожнистими електродами електродна промисловість не готова.

Відомий спосіб виплавки технічного кремнію [Р.І.Рагуліна, Б.І.Ємлін "Електротермія кремнію і силуміну", М. «Металургія», 1972], узятий за прототип, що включає підготовку шихтових матеріалів, дозування і змішування їх, завантаження на колошник руднотермічної електропечі змішаної однорідної кускової шихти і плавку.

Підготовка шихтових матеріалів до плавки при роботі на кусковій шихті в основному зводиться до одержання необхідних матеріалів шляхом їхнього дроблення і розсіву.

Шихтові матеріали, завантажені в бункери для кожного матеріалу, зважують. Для кращого перемішування зважені складові шихти матеріали подають на збірний транспортер послідовно.

(13) C2

(11) 75276

(19) UA

Подача готової шихти зі збірних конвеєрів у піч здійснюється різними транспортними схемами з наступним перевантаженням шихти в завалочні машини для завантаження в піч.

Склад колоші шихти, застосований на одному з заводів, такий (мас, кг):

кварцит	400-440
деревне вугілля	200-220
нафтовий кокс	25
газове вугілля	40

У процесі рудовідновлюючої плавки при нагріванні шихти до 1800-2400°C кремнезем кварциту відновлюється вуглецем до кремнію по сумарній хімічній реакції, рівняння якої має вид:



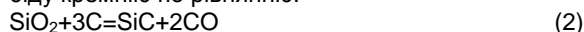
При протіканні хімічної реакції (1) в об'ємі шихти в реакційному тиглі коло електродів печі і на колошнику знижується концентрація реагуючих речовин і сповільнюється швидкість реакції (1), що приводить до зменшення фільтруючої здатності колошника та утворенню прогарів, через які безповоротно губляться газоподібні оксиди кремнію і відновлений кремній, а також зниженню продуктивності електропечі.

Недоліком відомого способу є високі питомі витрати електроенергії і шихти на виплавку технічного кремнію і низька продуктивність печі.

В основу винаходу поставлена задача зниження витрат електроенергії та шихти на виплавку технічного кремнію і підвищення продуктивності електропечі.

Поставлена мета досягається тим, що у відомому способі прототипі, який включає підготовку шихтових матеріалів, дозування їх відповідно до складу шихти, змішування і завантаження шихти на колошник рудотермічної електропечі, шихту поділену на дві частини на суміш із частки маси кварциту і із маси вуглецевого відновника, в який маса кварциту відноситься до маси вуглецю вуглецевого відновника як 1:(0,6-0,98) і на залишок кварциту від шихти, завантажують на колошник електропечі окремими шарами в будь-якій послідовності.

Відповідно до запропонованого способу виплавки технічного кремнію зі складу відомої шихти беруть частину маси кварциту і масу вуглецевого відновлювача при співвідношенні мас кремнезему і вуглецю 1:(0,6-0,98) і завантажують на колошник. Таке співвідношення кремнезему і вуглецю в суміші забезпечує при нагріванні її до температури 1800°C протікання хімічної реакції утворення карбиду кремнію по рівнянню:



Окремим шаром завантажують на колошник залишок маси кварциту, що знаходиться в складі відомої шихти. Маса завантаженого залишку кварциту є стехіометричною кількістю, необхідною для протікання при температурі вище 1800°C хімічної реакції між утвореним по хімічній реакції (2) карбідом кремнію і кремнеземом завантаженого кварциту, у результаті якої одержують відновлений кремній.

Рівняння хімічної реакції відновлення кремнію при взаємодії карбиду кремнію і оксиду кремнію має вид:



Завдяки тому, що в запропонованому способі виплавки технічного кремнію шихту на колошник електропечі завантажують шарами, тому незалежно від послідовності завантаження вуглецевої частини шихти і кускового кварциту, у верхній частині колошника коло електродів електропечі завжди знаходиться шар шихти зі вмістом на 50% вуглецю більше в порівнянні зі вмістом його в шихті на колошнику відомого способу-прототипу [відповідно до хімічних реакцій (2) і (1)].

Підвищена концентрація вуглецевого відновлювача на колошнику електропечі поліпшує газопроникність колошника, створює умови конденсації газоподібних продуктів відновлення; зменшується кількість прогарів колошника і знижуються втрати газоподібних кремнію, що відновився, і оксидів з відхідними пічними газами, тобто знижується витрата шихти на виплавку кремнію. Крім того, при цьому збільшується схід шихти в реакційні тиглі коло електродів електропечі, та у результаті збільшення проплаву шихти підвищується продуктивність електропечі і знижується, питома витрата електроенергії на виплавку технічного кремнію.

Іншою особливістю запропонованого способу виплавки технічного кремнію є здійснення відновлення кремнезему до кремнію в дві стадії, що визначаються протіканням на першій стадії реакції (2) і на другій стадії - реакції (3). Досягається це тим, що на колошник електропечі завантажують окремим шаром шихту зі вмістом вуглецю і кварциту в співвідношенні необхідному для протікання хімічної реакції (2) і окремим шаром кусковий кварцит у стехіометричній кількості, необхідній для протікання хімічної реакції (3). За рахунок зміни хімізму процесу відновлення кремнезему до кремнію і збільшення швидкості протікання відновлюючих реакцій (2) і (3) у порівнянні з хімічною реакцією (1) відомого способу прототипу вдається підвищити продуктивність електропечі і знизити витрату електроенергії на одержання кремнію.

Послідовність завантаження кожного шару шихти на колошник вибирають у залежності від положення робочих кінців електродів у шахті електропечі. Необхідні зміни положень робочих кінців електродів у шахті електропечі по вертикалі досягають за рахунок зміни послідовності завантаження шарів шихти на колошник.

Граничні межі співвідношень кремнезему і вуглецю в суміші кварциту з вуглецевим відновлювачем і масовою часткою окремо завантаженого кварциту обрані з умови повного протікання хімічних реакцій (2) і (3).

Нижня межа співвідношення кремнезему і вуглецю в суміші кварциту й вуглецевого відновлювача 1:0,6 визначає теоретично необхідну кількість кремнезему і вуглецю для повного протікання хімічної реакції (2). Із сумішами зі змістом вуглецю менше нижньої межі в електропіч вноситься надлишок кремнезему, що не бере участь у карбідоутвердженні і губиться частина у вигляді шлакової фази і частина в газоподібному стані виноситься відхідними пічними газами, погіршуючи показники процесу.

Верхня межа співвідношення кремнезему і вуглецю 1:0,98 у суміші кварциту та вуглецевого відновлювача обрані з урахуванням угару вуглецю і

пиловиносу його з колошника, величина яких залежить від фізико-хімічних властивостей використаних у складі шихти вуглецевих відновлювачів і конструктивних особливостей руднотермічної електропечі. При вмісті вуглецю в суміші більше верхньої межі в електропечі виникає надлишок його, який не бере участі у процесі карбідотворення, збільшує електропровідність колошника, що приводить до погіршення показників плавки.

Для здійснення запропонованого способу виплавки технічного кремнію використовують склади відомих шихт, які поділяють на дві складові частини відповідно до пропозиції і завантажують на колошник кожну частину шихти окремим шаром.

Приклади складів шихт, завантажених на колошник електропечі і відомого способу виплавки технічного кремнію приведені в таблиці 1, в таблиці 2 приведені состави, що завантажуються на колошник окремими шарами суміші кварциту з вуглецевим відновлювачем і добавки кварциту.

Для експериментальної перевірки впливу завантаження на колошник електропечі шихти шарами на техніко-економічні показники процесу виробництва технічного кремнію проведені плавки по одержанню технічного кремнію відомим і запропонованим способами на руднотермічній одноелектродній з токопідведеною подиною електропечі потужністю 120кВа.

В обох випадках плавили відому шихту, яку використовують в промислових умовах. При здійсненні відомого способу виплавки технічного кремнію на колошник електропечі завантажували змішану однорідну кускову шихту.

Для експериментальної перевірки запропонованого способу виплавки технічного кремнію інгредієнти відомої шихти розподіляли на дві частини відповідно до запропонованих співвідношень і кожну складову частину шихти завантажували на колошник електропечі окремим шаром.

Таблиця 1

Приклади складів шихт,
завантажувальних на колошник електропечі (прототип)

№ приклада	Зміст матеріалу в шихті, кг				Стехіометрія С на відновлення SiO_2 до Si
	Кварцит	Деревне вугілля	Нафтококс	Кам'яне вугілля	
1	400	220	25	40	135,7
2	440	200	25	40	114,5
3	400	200	25	40	125,9
4	360	180	-	100	137,5
5	400	200	75	-	139,3

Таблиця 2

Завантаження шихтових матеріалів
на колошник електропечі запропонованим способом

№ прикла- да	Завантаження шихтових матеріалів на колошник електропечі							Стехіометрія С на відновлення SiO ₂ до Si у масі, завантаженої на колошник
	Склад суміші кварциту з вуглецевим відновлювачем						Добавка кварциту, кг	
	Кварцит	Деревне вугілля	Нафтококс	Кам'яне вугілля	Відношення SiO ₂ :C	Стехіометрія С на утворення SiC, %		
1	366,4	200	25	40	1:55	91,7	157,4	96,2
2	335,8	200	25	40	1:06	100	151,1	103,5
3	250,6	180	-	100	1:0,79	131,6	125,3	131,6
4	227,4	200	75	-	1:0,98	163,3	125,1	158,0
5	197,5	200	25	40	1:1.02	170,0	114,6	161,4

У вуглецевому відновлювачі доля вуглецю (маса, %): деревне вугілля - 78,3, кам'яне вугілля - 57,0, нафтококс - 88,3.

Отримані результати виплавки технічного кремнію відомим і запропонованим способами приведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Прототип		Запропонований спосіб	
1. Склад змішаної однорідної шихти (кг)		1. Склад суміші кварциту з вуглецевим відновлювачем (кг)	
1.1. Кварцит	340	1.1. Кварцит	226,7
1.2. Деревне вугілля	150	1.2. Деревне вугілля	150
1.3. Кам'яне вугілля	100	1.3. Кам'яне вугілля	100
2. Відношення Si:C	1:0,513	1.4. Відношення $\text{SiO}_2:\text{C}$	1:0,768
3. Стехіометрія С в шихті на відновлення SiO_2 до Si, %	128,3	1.5. Стехіометрія С в суміші на відновлення SiO_2 до SiC	128,1
4. Питома витрата електроенергії, кВт·ч/кг	84,157	2. Добавка кварциту, кг	113,3
5. Питома витрата шихти на 1кг кремнію, кг/кг	10,48	2.1. Частка доданого кварциту від його маси у суміші, %	50
6. Продуктивність електропечі, кг/година Si	1,314	3. Відношення $\text{SiO}_2:\text{C}$ у завантаженій масі суміші і кварциту	1:0,513
		4. Стехіометрія С в завантаженій масі і шихти на відновлення SiO_2 до Si, %	128,3
		5. Питома витрата електроенергії, кВт/кг	54,581
		6. Питома витрата шихти на 1кг кремнію, кг/кг	8,926
		7. Продуктивність електропечі по кремнію, кг/кг	1,950

Порівняльні плавки показали, що при виплавці технічного кремнію запропонованим способом у порівнянні зі способом прототипом знижуються питомі, витрати на виплавку кремнію електроенергії на 35,14% і шихти на 14,83%, при цьому продуктивність електроенергії підвищилася на 48,4%.

Таким чином отримані результати випробу-

вань показали, що завдяки поділу шихти на дві частини і завантаження кожної частини шихти на колошник електропечі окремим шаром, вдалося поліпшити основні техніко-економічні показники виплавки технічного кремнію в руднотермічній електропечі.