

УДК 669-1

Пыль газоочистки кремниевого производства: области применения

© А.С. Вологин, А.А. Тютрин

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация*

Аннотация. Работа посвящена проблеме образования и накопления пыли кремниевого производства. Суммарное количество получаемых при производстве металлургического кремния отходов часто превышает количество выпускаемого товарного металла в 1,1–1,3 раза. В основном эти отходы не перерабатываются, складываются и накапливаются на шламовых полях. Поэтому необходимо утилизировать накопленные отходы производства кремния и предотвратить образование новых объёмов. Причиной образования пыли является удаление из реакционной зоны газообразного SiO и твёрдых частиц колошниковой пыли из верхних слоёв шихты. Пыль состоит в среднем на 85 % из SiO₂, который склонен к образованию сферических агрегатов размером 200–800 нм, кроме этого, в пыли присутствует свободный углерод до 10 %, что делает его привлекательным для использования в качестве сырья или добавки в различных отраслях промышленности. В работе рассмотрены области применения пыли кремниевого производства, выявлены основные направления, такие как строительство и производство лёгких огнеупоров, использование в качестве минерального наполнителя в композиционных материалах, а также возврат пыли в процесс производства металлургического кремния. Основным сдерживающим фактором расширения сферы использования мелкокремнеземистой пыли является сравнительно низкое содержание диоксида кремния.

Ключевые слова: кремний, пыль кремниевого производства, микросилика, отходы

Благодарности: Работа выполнена по НИР МК-2105.2020.8 при поддержке грантов Президента Российской Федерации.

Silicon gas cleaning dust: applications

© Andrey S. Vologin, Andrey A. Tyutrin

*Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. The article is devoted to the problem of the formation and accumulation of dust in silicon production. The total amount of waste obtained in the production of metallurgical silicon often exceeds the amount of commercial metal produced by 1.1–1.3 times. Most of these wastes are not recycled, but stored and stored in sludge fields. Therefore, it is necessary to dispose of the accumulated waste of silicon production and prevent the formation of new volumes. The cause of dust formation is the removal from the reaction zone of the gaseous SiO and solid particles of flue dust from the upper layers of the furnace charge. The dust consists of an average of 85 % SiO₂, which is prone to the formation of spherical aggregates 200–800 nm in size, in addition, the dust contains up to 10 % free carbon, which makes it attractive for use as a raw material or additive in various industries. The article discusses the fields of application of silicon production dust, identifies the main directions, such as the construction and production of light refractories, the use as mineral filler in composite materials, as well as the return of dust to the production of metallurgical silicon. The main limiting factor in expanding the use of fine silica dust is the relatively low content of silicon dioxide.

Keywords: silicon, silicon dust, microsilica, waste

Acknowledgements: The work was carried out on the basis of R&D MK-2105.2020.8 with the support of grants from the President of the Russian Federation.

Одним из основных источников загрязнения окружающей среды является металлургическая отрасль. Например, при производстве кремния металлургических марок на предприятии АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская область) объединённой компании «РУСАЛ» ежегодно в системе газоочистки улавливается до 18 тыс. тонн мелкодисперсных отходов. Большая часть отходов не

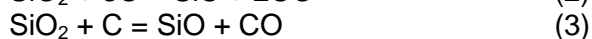
используется и накапливается на шламовых полях [1–3].

Кремний кристаллический получают восстановлением углеродом из кварцитов в трёхфазных руднотермических печах мощностью 16,5 и 25 МВ·А, работающих на переменном токе [1]. Печи оснащены угольными электродами, рудным сырьём служит кварцит Черемшанского месторождения, в

качестве восстановителей на предприятии применяют комбинацию таких углеродсодержащих материалов в различных соотношениях, как древесный уголь, нефтяной кокс, каменные угли казахстанского и колумбийского производств. Кремний после плавки рафинируют в ковшах с получением товарного рафинированного продукта [1, 2].

При производстве металлургического кремния на различных этапах производства образуется большое количество таких твёрдых отходов, как отсеб кварцита (мелкие фракции кварцита, полученные в результате грохочения товарного кварцита, поступающего с Черемшанского кварцитового рудника); шлак, образующийся при окислительном рафинировании кремния; пыль циклонов, накапливаемая в циклонах системы газоочистки печей; шлам газоочистки, возникающий в процессе мокрой очистки отходящих газов основного производства как твёрдый остаток на шламовых полях; пыль газоходов, образующаяся в газоходах печей.

Восстановление кремния углеродом представляет собой сложный процесс, происходящий при высоких температурах с одновременным получением трёх продуктов по реакциям 1–3 [2, 4–6].



При восстановлении кремния по реакции (1) необходимо учитывать возможность получения карбида по реакции (2) и газообразного монооксида по реакции (3). Их образование не только расходует часть углерода и кремнезёма шихты, но и изменяет условия восстановления кремния по реакции (1).

Химический состав пыли кремниевого производства

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C _{св.}	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	TiO ₂	SiC
Содержание, % мас.	85,41	0,46	0,30	1,50	1,24	6,09	0,08	0,16	0,12	0,31	0,02	5,03

Свидетельством актуальности задачи рационального использования микрокремнеземистой пыли и шлама кремниевых и ферросилициевых печей является реализация её на рынке продуктов с различными фирменными названиями: silicapowder, microsilica, silicafume и др.

Пыль кремниевого производства находит широкое применение для изготовления цемента, огнеупоров, сплавов и металлов.

Сложность восстановления кремния углеродом по реакции (1) связана ещё и с тем, что образующиеся в ходе основных реакций вещества (кремний, карбид кремния и монооксид кремния) могут реагировать и между собой, и с исходными веществами [2, 7].

В процессе восстановления кремния образуются стабильные конденсированные и газообразные промежуточные продукты. Данные продукты движутся в ванне печи навстречу друг другу: конденсированные вещества по мере нагрева и расходования их в нижних горизонтах ванны под действием силы тяжести – сверху вниз из холодных участков ванны в горячие, в газообразные, наоборот, снизу вверх из горячих участков ванны в холодные.

Таким образом, невосстановленный газообразный монооксид кремния направляется в газоход, где окисляется до диоксида кремния и улавливается в газоочистных устройствах. При этом восходящий поток газа всегда сопровождается интенсивным пылеобразованием мелких частиц компонентов шихты из колошниковой зоны.

Для очистки отходящих газов предусмотрена двухстадийная очистка: предварительная очистка в циклонах и мокрая газоочистка, включающая низконапорный струйный промыватель, высоконапорную трубу Вентури и циклонный каплеуловитель.

Пыль циклонов состоит в основном из микрокремнезёма (табл.), который склонен к образованию сферических агрегатов размером 200–800 нм [8]. Агрегаты состоят из сферических частиц размером от 30 до 100 нм. Указанные характеристики делают микрокремнезём привлекательным для использования в качестве сырья или добавки в различных отраслях промышленности.

Одним из возможных способов утилизации пыли ферросилициевых печей является использование пыли в качестве добавок к цементам, а также взамен части цемента в бетоне, в качестве наполнителя в различных строительных смесях [9]. Предпосылкой для применения кремнеземистой пыли являются экспериментально выявленные её пуццолановые свойства [10], которые позволяют снижать отношение воды и связующего,

увеличивать пластичность строительных растворов, а также улучшать свойства бетона и снижать расход цемента на 15–20 %.

Для производства цемента возможно использование кремнеземистой пыли в смеси с саморассыпающимся шлаком силикокальция с небольшой добавкой строительного гипса с последующей тепловой обработкой цемента.

Китайскими учёными был предложен способ [11] производства лёгких высокопрочных литейных огнеупоров. Данные огнеупоры состоят из пористого корундово-шпинельного заполнителя и пыли кремниевого производства.

В работе [12] приводится целый ряд других областей применения кремнеземистой пыли, в том числе для получения керамики, сорбентов, тетраоксида кремния, карбида и нитрида кремния; метилхлорсиланов; усилителей эластомеров, асфальтобетонов; полировальных агентов.

В ряде публикаций отмечается возможность применения кремнеземистой пыли как минерального наполнителя в композиционных материалах на основе каучуков, смол и других высокомолекулярных соединений, а также в составе литейных холоднотвердеющих смесей. Богатая кремнезёмом пыль может использоваться для получения жидкого стекла по так называемому «мокрому» способу. Сущность этого способа состоит в том, что кремнезём пыли переводится в силикат натрия путём обработки её водным раствором едкой щёлочи.

Одним из возможных способов применения пыли является её возврат в производство с предварительным окомкованием данного техногенного сырья [13]. В качестве связующего предлагается использовать жидкое стекло с добавлением содержащей смолистые вещества пыли очистки анодных

газов алюминиевого производства в качестве упрочняющего реагента. Также в состав окомкованной шихты входит углеродистый восстановитель (смесь нефтекокса и древесного угля в соотношении 1:1), отсеб мелкофракционного кремния.

Выявлено, что пыль кремниевого производства на 85 % состоит из сфероидизированных частиц SiO_2 [14]. За счёт наличия наноразмерных частиц углерода и диоксида кремния предложен способ модифицирования металлов и сплавов путём введения пыли кремниевого производства [15]. В полученных образцах наблюдается увеличение удельной плотности, предела текучести, предела прочности, относительного удлинения и относительного сужения, рост объёмной доли феррита.

В результате исследования продуктов переработки кремниевых отходов авторы [16] пришли к выводу о том, что это сырьё можно использовать в качестве ультрадисперсных активирующих флюсов для дуговой сварки. В итоге наночастицы диоксида кремния SiO_2 во время сварки оказывают большое влияние на способность к дуговой плавке по сравнению с микрочастицами диоксида кремния SiO_2 , что приводит к увеличению глубины проникновения на 50–70 %.

Таким образом, основными направлениями использования пыли кремниевого производства являются применение в строительстве и производстве лёгких огнеупоров, использование в качестве минерального наполнителя в композиционных материалах, а также возврат пыли в процесс производства металлургического кремния. Основным сдерживающим фактором расширения сферы использования мелкокремнеземистой пыли является сравнительно низкое содержание диоксида кремния.

Библиографический список

1. Немчинова Н.В. Термодинамическое моделирование при изучении карботермического процесса получения кремния. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. 99 с.
2. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. Днепропетровск: Нац. металлур. акад. Украины, 2011. 487 с.
3. Евсеев Н.В., Тютрин А.А., Пастухов М.П. Гранулирование пылевых отходов кремниевого производства для возврата в технологический процесс // Вестник ИрГТУ. 2019. Т. 23. № 4. С. 805–815.
4. Næss M.K., Kero I., Tranell G., Tang K., Tveit H. Element Distribution in Silicon Refining: Thermodynamic Model and Industrial Measurements // JOM. 2014. Vol. 66. № 11. P. 2343–2354.
5. Ringdalen E., Tangstad M. Reaction Mechanisms in Carbothermic Production of Silicon, Study of Selected Reactions // International Smelting Technology Symposium: Incorporating the 6th Advances in Sulfide Smelting Symposium. 2012. P. 195–203.
6. Vangskåsen J. Metal-producing Mechanisms in the Carbothermic Silicon Process. 2012. 83 p.

7. Kero I., Grådahl S., Tranell G. Airborne Emissions from Si/FeSi Production // JOM. 2017. Vol. 69. № 2. P. 365–380.

8. Аникин А.Е., Галевский Г.В., Руднева В.В. Физико-химическая аттестация карбида кремния – продукта восстановления техногенного микрокремнезема буроугольным полукоксом // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2017. Т. 60. № 2. С. 145–150.

9. Сафонов Б.П., Серов Г.В., Виноградов С.В., Молчанов Б.В., Поливанов А.Н. Пути использования пылевидных отходов производства кремнистых ферросплавов // Сталь. 1985. № 3. С. 43–45.

10. Kraus H., Pichocki E. Chem. Wapno–Gips. 1973. № 28 (3). P. 88–91.

11. Yan W., Li N., Han B.Q. Effects of Microsilica Content on Microstructure and Strength of Lightweight Castable Refractories Containing Porous Corundum–Spinel Aggregate // Science of Sintering. 2009. № 41. P. 275–281.

12. Виноградов С.В., Молчанов Б.В., Башкатов А.А. Перспективы использования пыли газоочисток производства ферросилиция // Сталь. 1989. № 4. С. 41–44.

13. Немчинова Н.В., Минеев Г.Г., Тютрин А.А., Яковлева А.А. Разработка технологии руднотермической плавки окускованной шихты из техногенного сырья для производства кремния // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2017. Т. 60. № 12. С. 948–954.

14. Kondrat'ev V.V., Nemchinova N.V., Ivanov N.A., Ershov V.A., Sysoev I.A. New production solutions processing silicon and aluminum production waste // Metallurgist. 2013. Vol. 57. № 5-6. P. 455–459.

15. Кондратьев В.В., Иванов Н.А., Балановский А.Е., Иванчик Н.Н., Карлина А.И. Улучшение свойств серого чугуна кремнийдиоксидом и углеродными наноструктурами // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2016. Т. 9. № 5. С. 671–685.

16. Иванчик Н.Н., Балановский А.Е., Кондратьев В.В., Тютрин А.А. Исследования продуктов переработки отходов кремния в качестве ультрадисперсных активирующих флюсов для дуговой сварки // Журнал сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2018. Т. 11. № 2. С. 155–167.

Сведения об авторах / Information about the Authors

Вологин Андрей Сергеевич,
студент группы МЦБ-17-1,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Рос-
сийская Федерация,
e-mail: andrewvologin1999@yandex.ru

Тютрин Андрей Александрович,
кандидат технических наук,
доцент кафедры металлургии цветных ме-
таллов,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Рос-
сийская Федерация,
e-mail: an.tu@inbox.ru

Andrey S. Vologin,
Student,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian
Federation,
e-mail: andrewvologin1999@yandex.ru

Andrey A. Tyutrin,
Cand. Sci. (Technics),
Associate Professor of Metallurgy of Non-
Ferrous Metals Department,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian
Federation,
e-mail: an.tu@inbox.ru