**Получение технического кремния в электропечах**

Курсовая работа

Студент ЭУМет-2 Игнатьев А.В.

Уральский государственный технический университет

2007

**Введение**

В ходе работы будут произведены металлургические расчеты процесса получения технического кремния из шихтовых материалов с заданными характеристиками (таблица 1). Доли используемых восстановителей, используемых в процессе плавки приведены в таблице 4. Распределение компонентов в металл, в шлак, в газы заданы в таблицах 2 и 3. Принятая доля угара (окисления) углерода на колошнике равна 10%.

**I. Описание процесса выплавки технического кремния**

**Свойства кремния**

Кремний (z=14, атомная масса 28.0855) относится к IV группе периодической системы элементов Д.И.Менделеева. Атом кремния проявляет степень окисления -4, +2 и +4. По распространенности в земной коре (27.6%) кремний занимает второе место после кислорода, встречается главным образом в виде кислородных соединений (кварц, силикаты, алюмосиликаты, гидраты и.т.д.). Кремний высокой чистоты используется в полупроводниковой технике, а технической чистоты (96 – 99% Si) – в черной и цветной металлургии для получения сплавов на нежелезной основе (силумина, АК12М2МгН и др.), легирования (кремнистые стали и сплавы, применяемых в электрооборудовании) и раскисления стали и сплавов (удаления кислорода), производства силицидов и.т.д.

Температура плавления кремния равна 1687К, кипения 3522К, а теплота плавления составляет 39.55 кДж/моль.

**Шихтовые материалы**

Балансовая реакция, характеризующая процесс восстановления кремния из кремнезема углеродом при получении кристаллического кремния, может быть представлена в следующем виде:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

где – изменение свободной энергии (энергии Гиббса), T – равновесная температуре реакции, К.



Кремнезем () вносится в состав шихты в виде кварцита, содержащего не менее 98% . Кварциты и кварцы и широко распространены в природе [1, табл. 7.6 стр. 219].



Углерод вносится в составе углеродистых восстановителей. К ним предъявляются высокие требования по чистоте. Чем выше содержание твердого углерода и ниже содержание золы, тем выше качество восстановителя.

К основным типам восстановителей относятся:

Древесный уголь (берёзовый, сосновый). Содержит на сухую массу (обезвоженный) до 80% процентов твердого углерода, не более 4% золы и «летучее» остальное.

Нефтекокс. Твердый остаток пиролиза нефти, содержащий до 96% твердого углерода, не более 0.6% золы, остальное «летучее».

Каменный уголь (начал применяться в последние годы на сибирских заводах производства технического кремния – цеха Братского, Шелеховского алюминиевых комбинатов [1]). Уголь отличается относительно высокой зольностью (до 6%) и высоким содержанием летучих веществ (до 40%). Такие угли называют «длиннопламенными» или «газовыми». Они обладают высокой реакционной способностью и значительным удельным электросопротивлением.

Древесная щепа. Используется в шихтах, содержащих до 40% газовых углей (для увеличения газопроницаемости печи).

Сводные данные о химическом составе минеральной части восстановителей представлены в таблице 1.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Химический состав шихтовых материалов | | | | | | | | | Таблица 1 | | |
| Шихтовой материал | Химический состав кварцита и минеральной части восстановителей, % | | | | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  |  | |  |  |
| Кварцит | 98,3 | 0,5 | 0,2 | 0,9 | - | - | - | - | | - | - |
| Древесный уголь | 17,3 | 1,5 | 57,0 | 4,4 | 6,3 | - | 70 | 9,5 | | 1,5 | 19 |
| Нефтяной кокс | 55,0 | 11,2 | 17,0 | 3,6 | 6,0 | - | 85 | 3,0 | | 0,5 | 11,5 |
| Каменный уголь | 40,9 | 15,9 | 1,8 | 32,3 | 0,44 | - | 55 | 4,5 | | 4,22 | 36,3 |
| Древесная щепа | 17,3 | 1,5 | 57,0 | 4,4 | 6,3 | - | 10 | 36,9 | | 1,7 | 54,1 |

где – содержание влаги в рабочей массе, - зола на сухую массу, – содержание летучих компонентов.



**Электротермические агрегаты в технологии кремния**

Основным агрегатом для выплавки технического кремния является дуговая рудотермическая одно-трехфазная электропечь мощностью от 8 до 25 МВА. Печь представляет собой круглый стальной кожух с днищем, футерованные огнеупорной кладкой. Подина (днище) и часть высоты стен футеруются графитовыми блоками, следующий слой магнезитовым кирпичом и внешний слой – шамотом (пористый кирпич из специальной огнеупорной глины).

Подача энергии в рабочее пространство печи осуществляется с помощью одного, двух или трех электродов, выполненных из графита. Самоспекающиеся электроды в технологии кремния не применяются по причине возможно загрязнения продукта компонентами кожуха электрода и электродной массы (железо, кальций, алюминий).

Электрические параметры восстановительного процесса обеспечиваются с помощью печного трансформатора, соединенного с электродами высокоамперной короткой сетью, в которой сила тока составляет 40-80 кА, при этом напряжение электрод-ноль составляет 60-90В. По мере торцевого расхода электродов они периодически удлиняются с помощью механизмов перепуска. Регулировка заданной силы тока в электроде осуществляется путем перещения электрода по вертикальной оси. Для повышения тока электрод опускают, для понижения тока электрод понимают.

Выпуск кремния осуществляется через ледку (отверстие в футеровке) практически непрерывно в стальную футерованную изложницу.

Завалка шихты на колошник производится через труботечки, в верхней части которых находятся приемные бункера шихты.

Схема электропечи РКО-25 представлена в приложении 1.

**Описание процесса**

В печи с шунтированной дугой происходит восстановление кремния из кремнезема кварцита углеродом восстановителя. Теоретическая температура начала процесса по формуле 1: . Степень извлечения кремния определяется главным образом реакционной способностью восстановителей по отношению к моноокиси (SiO) кремния. В свою очередь реакционная способностью определяется величиной удельной поверхности восстановителя, доступной для проникновения газа (SiO). Иными словами реакция идет на поверхности восстановителя. В начале с образованием карбида кремния:



|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

По мере погружения шихты в зону дуги при температурах выше 1750oC реализуется лимитирующая (определяющая скорость процесса) стадия реакции:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

с образованием целевого продукта – кремния. Попутно с кремнием образуется шлак, в котором концентрируются , , и . Кратность шлака (отношения массы шлака к массе металла) составляет 3-5%. Часть кремния в виде моноокиси () теряется вместе с отходящими газами, состоящими в основном из , и . В газах над колошником конденсируется и разлагается по реакции:



|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

следствием чего является увеличение содержания пыли в газах. Современные печи оборудуются системами сухой газоочистки. Потери кремния с газами при нормальной работе печи не превышают 3-5%.

Температура струи кремния на выпуске составляет 1600-1750oC.

**II. Расчеты состава шихты и материального баланса**

Заданные условия

Состав шихты для производства технического кремния рассчитывают, исходя из следующих заданных условий: содержания в кварците; принимаемого избытка твердого углерода против теоретически необходимого; количества твердого углерода, вносимого угольными электродами; количества твердого углерода, вносимого каждым видом восстановителя; содержанием влаги, золы и летучих веществ в углеродистых восстановителях. Для расчета шихты большое значение имеет правильное количественное представление о распределении оксидов и восстановленных химических элементов между товарным продуктом, шлаком и газовой фазой, которое принимается на основании экспериментальных данных.



Расчет шихты на технический кремний

Исходные данные расчета представлены в таблицах: химический состав шихтовых материалов – таблица 1, распределение оксидов кварцита и золы восстановителей между готовым продуктом и шлаковой фазой – таблица 2.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Распределение оксидов между продуктами плавки, % | | | | | Таблица 2 | | |
| Оксид |  |  |  |  | |  |  |
| Восстанавливается и переходит в металл | 98 | 100 | 40 | 50 | | - | 100 |
| Переходит в шлак | 2 | - | 60 | 50 | | 100 | - |

Примем следующее распределение восстановленных элементов, %:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Распределение восстановленых элементов, % | | | | | Таблица 3 | |
| Элемент |  |  |  |  | |  |
| Переходит в сплав | 96 | 95 | 85 | 85 | | 100 |
| Улетучивается | 4 | 5 | 15 | 15 | | - |

Количество углерода, необходимое для восстановления оксидов кварцита, рассчитывается по количеству кислорода, которое связывается в монооксид углерода при протекании восстановительных реакций (табл.4):

Для производства 1т технического кремния потребуется пропорционально реакции (исходя из стехиометрии реакции и молекулярных масс веществ):

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | + |  |  | Si | + |  |
| 60 |  | 24 |  | 28 |  | 56 |

чистого



Углерода



Учитывая содержание в кварците (таблицы 1) рассчитываем необходимое количество кварцита



С учетом пылевыноса кварцита необходимо



Принимаем, что восстановитель (углерод) будет подаваться в печь в составе шихты в соответствии с пропорцией, указанной в таблице 4 (столбцы материал и массовая доля углерода). Тогда мы можем рассчитыть массу материала по формуле:



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Подача углерода в печь в составе восстановителей | | | Таблица 4 |
| Материал | Массовая доля углерода, % | Потребуется | |
| Нефтекокс | 40 |  | |
| Древесный уголь | 30 |  | |
| Каменный уголь | 30 |  | |
| Итого: | 100 | 1237 | |

С учетом угара (окисления на колошнике 10%) потребуется восстановителей:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Подача углерода в печь c учетом угара на колошнике | | Таблица 5 |
| Материал | Потребуется | |
| Нефтекокс |  | |
| Древесный уголь |  | |
| Каменный уголь |  | |
| Итого восстановителей: | 1375 кг | |

В состав шлака перейдут оксиды (данные таблицы 1):



|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Переход оксидов в шлак из шихтовых компонентов | | | | | Таблица 6 |
|  |  |  |  |  | |
| Из кварцита | - |  |  | - | |
| Из нефтекокса |  |  |  | - | |
| Из древ.угля |  |  |  |  | |
| Из кам.угля |  |  |  | - | |
| Сумма: | 11кг | 28.95кг | 9кг | 0.39кг | |

Сумма оксидов железа в виде :



из кварцита:



из золы нефтекокса:



из золы древесного угля:



из золы каменного угля:



Итого: 15.84кг

Рассчитаем распределение компонентов из оксидов и восстановленного кремния в сплав и шлак (на основании данных таблицы 3):

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Распределение в сплав и в шлак | | | | | Таблица 7 |
|  | Сплав | | Шлак | | |
| Масса оксида, металл из которого перешел в сплав | Масса металла в составе сплава, перешедшая из оксида | Масса оксида в шлаке | Доля оксида в шлаке | |
|  |  |  |  |  | |
|  |  |  |  |  | |
|  |  |  |  |  | |
|  |  |  |  |  | |
|  | - | - | 0.39кг |  | |
| Итого: |  |  | 7.31кг | 100% | |

Рассчитываем состав сплава

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Состав полученного сплава | | | Таблица 8 |
| Элемент | Масса, кг | Состав, % | |
|  |  | 97% | |
|  | 11кг | 1.1% | |
|  | 13кг | 1.3% | |
|  | 5.46кг | 0.55% | |
| Итого: | 994.46 | 100% | |

ГОСТом определелены следующие марки технического кремния:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Марки технического кремния | | | | | | Таблица 9 |
| Марка кремния | Содержание кремния, % не менее | Содержание примесей, % не более | | | | |
| Fe | Al | Ca |  | |
| Кр00 | 99.0 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 1.0 | |
| Кр0 | 98.8 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 1.2 | |
| Кр1 | 98.0 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 2.0 | |
| Кр2 | 97.0 | 1.0 | 1.2 | 0.8 | 3.0 | |
| Кр3 | 96.0 | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 4.0 | |

Таким образом, получившийся продукт соответствует марке Кр3.

Рассчитываем кратность шлака:



Рассчитываем образование СО в реакции: ,



Рассчитываем массу «летучих» компонентов, образующихся из компонентов шихты и выносимых вместе с газами:

Из нефтекокса:



Из древесного угля:



Из каменного угля:



Итого «летучих»: 317.44кг

Рассчитываем содержание влаги в шихтовых материалах:

В кварцит: 0кг

В нефтекокс:



В древесном угле:



В каменном угле:



Итого влага: 75.56кг

Полная масса газов составляет:



Составляем материальный баланс в расчете на 1т готового сплава:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Материальный баланс | | | | | Таблица 10 | |
| Задано | | | Получено | | | |
| Кварцит | 2400кг | 63.58% | Тех.кремний (сплав) | 994.46кг | | 26.34% |
| Нефтекокс | 448кг | 11.87% | Шлак | 7.31кг | | 0.19% |
| Древесный уголь | 408кг | 10.8% | Газы | 2393кг | | 63.4% |
| Каменный уголь | 519кг | 13.75 |  |  | |  |
|  |  |  | Мех. вынос |  | | 6.8% |
|  |  |  | Потери с пылью () |  | | 1.27% |
|  |  |  | Неувязка | 75.23кг | | 2% |
| Итого: | 3775кг | 100% | Итого: | 3775кг | | 100% |

**Заключение**

В результате работы произведены расчеты процесса получения технического кремния, составлен материальный баланс, рассчитано, что в результате плавки c использованием шихтовых материалов заданного состава будет получен технический кремний марки Кр3.

**Список литературы**

Черных А.Е., Зельберг Б.И. Производство кремния, изд. «МАНЭБ», Иркутск, 2004

Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. Учебник для вузов. СП «Интермет Инжиниринг», Москва, 1999