

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И РАФИНИРОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Тютрин А. А., Тимофеев А. К.

ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет», Иркутск, Россия (664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83), e-mail: an.tu@inbox.ru

Получение кремния в руднотермической печи и его окислительное рафинирование – это сложные высокотемпературные технологические процессы, сопровождающиеся протеканием различных химических реакций с образованием промежуточных соединений. С помощью традиционных аналитических и физико-химических методов анализа практически невозможно изучить и адекватно оценить процессы, протекающие непосредственно в печи и ковше. Для изучения распределения примесей в процессе плавки и механизма формирования примесных включений в готовом продукте при рафинировании возможно использование методов математического моделирования. Нами была сформирована термодинамическая модель процесса выплавки кремния, позволяющая проанализировать распределение примесей по температурным зонам печи и продуктам плавки. Для изучения механизма формирования примесных включений при кристаллизации кремниевого расплава нами была использована методика анализа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем (типа «Si-B-Fe»), построенных с помощью компьютерной модели.

Ключевые слова: кремний, руднотермическая печь, рафинирование, термодинамическое моделирование, физико-химическая модель, диаграммы плавкости, кристаллизация расплава.

THE MATHEMATICAL MODELING METHODS APPLICATION FOR STUDY OF THE PROCESSES OF METALLURGICAL SILICON PRODUCTION AND REFINING

Tyutrin A. A., Timofeev A. K.

Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia (664074, Irkutsk, street Lermontova, 83), e-mail: an.tu@inbox.ru

Silicon production in theore-smelting furnaces and its oxidation refining are complex high-temperature processes, which accompanied by the occurrence of various chemical reactions with the intermediate compounds formation. It is impossible to study and analyze of these processes using the help of traditional analytical and physico-chemical methods. Mathematical modeling methods may be used for study of the impurities distribution in the smelting process and mechanism of the impurity inclusions formation under refining. The thermodynamic model of silicon melting was formed, which allowed to analyze the impurities distribution on the furnace temperature zones and in the smelting products. For study the mechanism of impurity inclusions formation under silicon crystallization we used a method of analysis of melting ternary systems diagrams (such as «Si-B-Fe»), which was obtained with the help of computer models.

Keywords: silicon, ore-smelting furnace, refining, modeling, physical-chemical model, melting diagrams, melt crystallization.

Введение

Кремний является базовым материалом для изготовления солнечных элементов, полупроводниковых материалов и различных кремнийорганических соединений. Соединения металлов с кремнием – силициды – широко применяются в промышленности (например, электронной и атомной) как материалы с широким спектром необходимых химических, электрических и ядерных свойств (устойчивость к окислению, нейтронам и др.); также силициды ряда элементов являются важными термоэлектрическими материалами. Кремний применяется в металлургии (как раскислитель, модификатор или легирующий компонент) при выплавке чугуна, сталей, бронз, силумина и др. Соединения кремния служат

основой для производства стекла и цемента. В последнее время очень широко применяются полимеры на основе кремния – силиконы.

Основой для данных материалов служит кремний металлургических марок, получаемый из кремнеземсодержащего сырья восстановлением углеродом при температуре $\sim 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в руднотермических печах (РТП) [3].

Крупнейшим в России производителем технического (кристаллического) кремния является ЗАО «Кремний» объединенной компании «Русал» (г. Шелехов, Иркутской обл.), которое оснащено трехэлектродными РТП (с вращающейся ванной) мощностью 16,5 и 25 МВ·А. Также на предприятии имеется линия окислительного рафинирования, позволяющая получать кремний с чистотой 98,5 % и выше.

Получаемый в РТП кремний не всегда отвечает требованиям отдельных потребителей по содержанию примесных элементов, поэтому обязательной операцией после выплавки является рафинирование. Комплексная операция очистки кремния направлена на снижение содержания в нем основных примесей (Al, Ca, Ti), а также удаление мелких и крупных включений шлака. В связи с повышением требований к качеству кремния необходим поиск новых путей снижения содержания тех примесей, концентрация которых в кремнии незначительна. Это позволит расширить сферу его применения [5]. Для этого необходимо изучать поведение и распределение примесей в процессах плавки и рафинирования, что возможно с помощью методов математического моделирования.

Термодинамическое моделирование при изучении процесса выплавки кремния в руднотермических печах

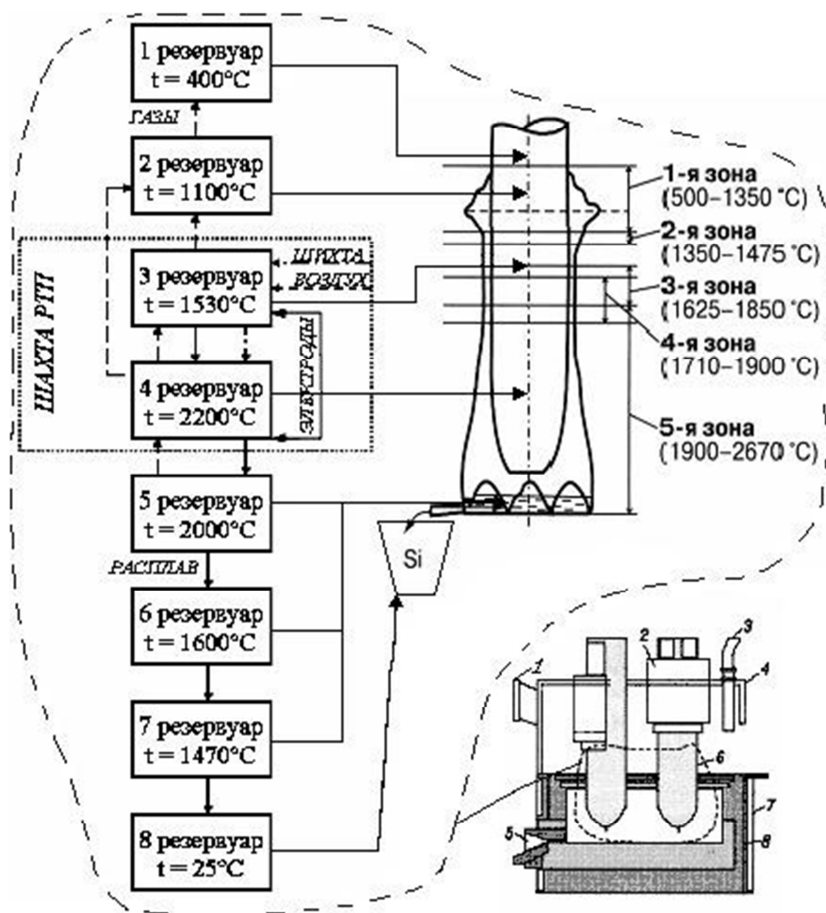
Причина загрязнения кремния примесями – наличие их в шихте (кварците и углеродистых материалах), их восстановление до металла и растворение в расплаве кремния (при этом часть оксидов не успевает восстановиться, растворяется в жидком кварците и образует шлаковую фазу, которая запутывается в кремнии при его выпуске из горна) [3].

Получение кремния в РТП – сложный высокотемпературный технологический процесс, сопровождающийся протеканием различных химических реакций с образованием промежуточных соединений (SiC , SiO). С помощью известных традиционных физико-химических методов анализа практически невозможно адекватно оценить процессы, протекающие непосредственно в металлургическом агрегате, поэтому для изучения данных процессов широко используют методы моделирования.

В наших исследованиях для анализа распределения примесных элементов по температурным зонам РТП и продуктам плавки мы использовали программный комплекс (ПК) «Селектор», широко применяемый для решения технологических задач. Данный

ПК работает с шестью термодинамическими потенциалами. Нами был использован принцип минимизации энергии Гиббса. На начальных стадиях наших исследований были сформирована базовая четырехрезервуарная модель [1], описывающая основные закономерности протекания физико-химических превращений в карботермическом процессе, и семиррезервуарная модель [5], с введением в нее 18 примесных элементов, поступающих с шихтовыми и вспомогательными технологическими материалами.

Нами была сформирована расширенная восьмirezервуарная модель, наиболее полно имитирующая процесс получения кремния в РТП (рис 1). При создании модели нами была проведена работа по формированию списка потенциально возможных в исследуемой системе зависимых (соединения) и независимых (элементы) компонентов; определению температурных зон протекания процесса; выбору направления потоков подвижных групп фаз (газ, твердые компоненты, расплав).



1 – газоход, 2 – подвесные щитки, 3 – трубочка, 4 – зонт,
5 – летка, 6 – электрод, 7 – кожух, 8 – футеровка.

Рис.1. Схема восьмirezервуарной модели и РТП с температурными зонами (резервуарами)

Сформированная модель позволяет проанализировать распределение примесных элементов в процессе плавки и адекватно описывает процесс карботермического восстановления кремния из кремнезема по следующим показателям:

- химическому составу вводимых в модель сырьевых и технологических материалов, применяемых в промышленных условиях, и воздуха;
- разовой загрузке шихтовых материалов с учетом заводских коэффициентов;
- принятым в резервуарах (мультисистемах) температурам, реально отвечающим протеканию основных химических реакций в РТП;
- содержанию кремния в расплаве;
- показателю извлечения кремния в выплавляемый продукт;
- фазовому составу примесных включений в продуктах плавки (расплав и пылегазовая смесь).

В результате решений восьмirezервуарной физико-химической модели были получены данные, которые хорошо согласуются с результатами анализа фазового состава кремния. Извлечение кремния по модели составило 79,6 %, что является довольно высоким показателем, характерным для кремниевых печей, оборудованных сводом. Полученные данные свидетельствует о том, что модель адекватно описывает реальный технологический процесс получения кремния в РТП (что подтверждено актом испытаний на ЗАО «Кремний» [4]).

Изучение формирования фаз в кремнии при кристаллизации кремниевого расплава

После выплавки кремния в РТП большое количество примесей переходит в расплав, который подвергается окислительному рафинированию. Причиной ликвации примесей является очень высокая скрытая теплота металлического кремния, освобождающаяся во время кристаллизации и которую нужно переносить через затвердевший металл. Затверждение притормаживается, и примеси продвигаются в направлении роста. Основная доля металлических примесей сконцентрирована на границах между зёрнами кремния, образуя силициды (FeSi , FeSi_2 , FeAl_3Si_2 , FeAlTiSi , FeSi_2Ti , TiSi_2 и др.).

Температура жидкого кремния в ковше при окислительном рафинировании довольно высокая и составляет 1500-1600 °С, поэтому изучение механизма рафинирования кремния стандартными аналитическими методами затруднено.

Для изучения механизма формирования включений в кремнии мы использовали метод построения и анализа диаграмм состояния трехкомпонентных систем, который позволяет исследовать поведение компонентов, участвующих в различных физико-химических превращениях, и взаимодействия элементов друг с другом при кристаллизации кремниевого расплава.

Для решения поставленной задачи использовали компьютерную программу «Diatris 1.2», предназначенную для расчета и графического изображения диаграмм плавкости тройных систем в приближении регулярного раствора. Основой программы служит термодинамический метод расчета параметров ликвидуса тройной системы в точке с заданными концентрациями компонентов по модели регулярного раствора [7].

Данная модель позволяет описать все типы бинарных систем, включая области с ограниченными и неограниченными твёрдыми растворами и ликвацию.

В модели приняты следующие допущения:

- 1) молекулы компонентов раствора являются сферическими и равны по размеру;
- 2) расстояние между узлами решетки и координационные числа одинаковы для компонентов и для раствора;
- 3) энергия межмолекулярного взаимодействия в растворе и чистых компонентах равна сумме энергий взаимодействия пар ближайших соседей;
- 4) компоненты тройной системы образуют между собой двойные системы с простыми эвтектиками (с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и взаимной нерастворимостью в твердом).

Для построения диаграммы плавкости требуются следующие данные: температуры плавления компонентов, удельные теплоты плавления компонентов, число атомов в молекулах компонентов, температуры и концентрации в точках эвтектик двойных систем, сведения об образующихся в системе соединениях, плавящихся конгруэнтно. Данные параметры выбираются из базы данных, встроенных в программу [6].

Наличие значительного количества бора в металлургическом кремнии оказывает негативное влияние на последующие электрофизические характеристики кремниевых полупроводниковых приборов. Поэтому необходимо было изучить механизм формирования возможных соединений в системе, например, «Si-B-Fe», при кристаллизации кремния. Для построения тройной диаграммы состояния «Si-B-Fe» необходимо сформировать базу данных (температуры плавления всех известных соединений в данных системах и мольное соотношение компонентов в них) из бинарных систем состояния: «Si-B», «Si-Fe», «B-Fe». Так, в системе «Si-B» известны только соединения, плавящиеся инконгруэнтно; в системе «Si-Fe» зафиксированы несколько силицидов: Fe_2Si , FeSi и $\text{FeSi}_{2,3}$ с температурами плавления 1215, 1410 и 1220 °C, соответственно; в системе «B-Fe» установлено образование нескольких боридов: Fe_2B (температура плавления – 1389 °C), FeB (температура плавления – 1550 °C), FeB_2 (температура плавления – 2075 °C) [2].

Для построения диаграммы необходимы также сведения об образующихся эвтектиках в бинарных системах. Нами был выбран состав с содержанием кремния 0.99 мол.доли,

который находится в области первичной кристаллизации кремния. После введения необходимых сведений для бинарных систем программа выводит данные в виде стандартного изображения концентрационного треугольника с полями первичной кристаллизации, областями ликвации и изотермами (рис. 2).

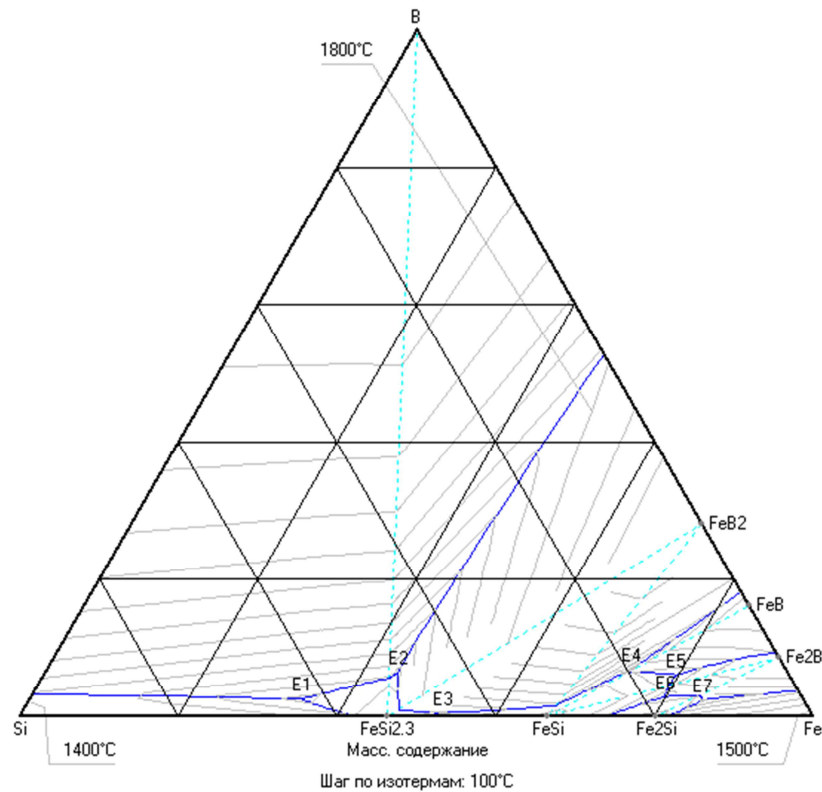


Рис. 2. Диаграмма состояния «Si-B-Fe»

Получаемая диаграмма разбита на элементарные треугольники сосуществующих фаз, обозначенные пунктирными линиями, и на поля кристаллизации, ограниченные точками эвтектик. Согласно результатам моделирования расплав будет кристаллизоваться в точке тройной эвтектики, соответствующей составу, мол.доли: Si=0,724; B = 0,077; Fe = 0,198 ($t_{эвт}=1066,3\text{ }^{\circ}\text{C}$), что отвечает, по нашему мнению, соединению FeB_2Si_4 .

Для оценки влияния скорости изменения температуры смеси (и, следовательно, скорости теплоотвода) на формирование фазовых включений в кремнии были проведены расчеты темпа кристаллизации в трехкомпонентных системах (рис. 3).

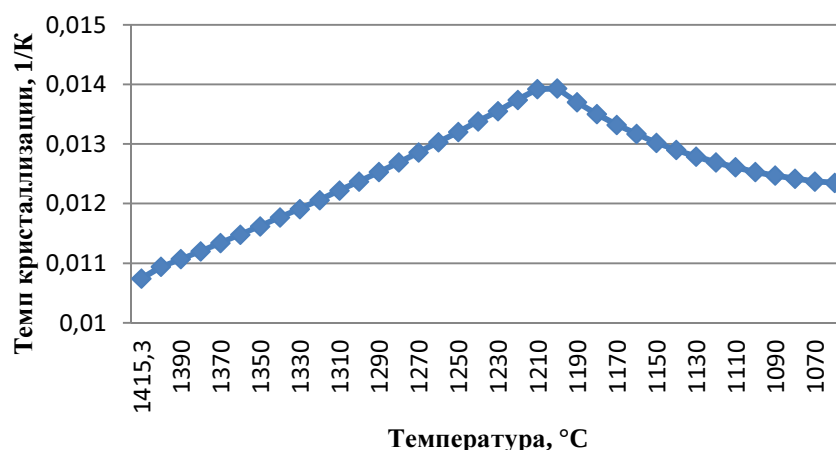


Рис. 3. Путь кристаллизации кремниевого расплава с исходным содержанием кремния 0.99 моль

Согласно рис. 3 при снижении температуры до 1200 °C идет равномерное увеличение скорости образования твердой фазы. Начиная с температуры 1200 °C, идет изменение характера формирования тройного соединения. Так, в диапазоне температур от 1210 °C до 1150 °C концентрация бора в данном соединении практически не изменяется вплоть до образования эвтектики. Увеличение концентрации железа происходит практически с той же скоростью. Содержание основного компонента (кремния) снижается равномерно (рис. 4).

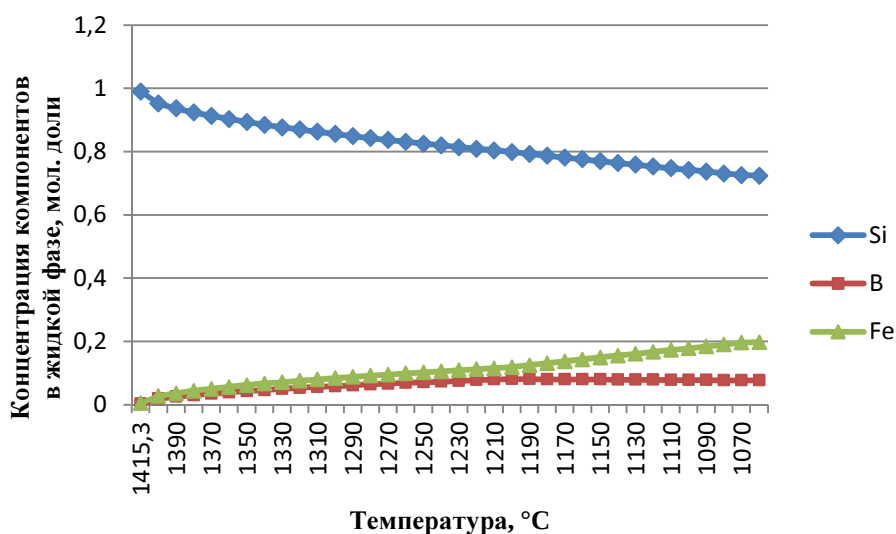


Рис. 4. Изменение содержания компонентов при кристаллизации расплава с исходным содержанием кремния 0.99 моль

Таким образом, в системе «Si-B-Fe» при выборе состава с преобладающим количеством кремния наиболее вероятно формирование примесного включения состава FeB_2Si_4 .

Закключение

Сформированная восьмirezервуарная физико-химическая модель процесса выплавки кремния позволяет проанализировать распределение примесей по температурным зонам

печи и продуктам плавки. Извлечение кремния по модели составило 79,6 %, что является довольно высоким показателем.

Изучение механизма формирования примесных включений при кристаллизации кремниевого расплава возможно методом построения и анализа диаграмм плавкости трехкомпонентных систем типа «Si-B-Fe».

Список литературы

1. Базовая физико-химическая модель карботермической плавки кремния / Немчинова Н. В., Бычинский В. А., Бельский С. С., Тимофеев А. К. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 4. – С. 56-63.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3 т. справ. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – Т. 1, 1996. – 992 с.; Т. 2, 1997. – 1024 с.; Т. 3, кн. 1, 2000. – 872 с.; кн. 2, 2000. – 448 с.
3. Катков О. М. Выплавка технического кремния: учеб. пособие. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1997. – 214 с.
4. Немчинова Н. В., Бельский С. С., Тимофеев А. К. Исследование процесса карботермического получения кремния в электродуговых печах // Технология металлов. – М.: Наука и технология, 2012. – №6. – С. 3-9.
5. Немчинова Н. В., Клёц В. Э. Оптимизация карботермического процесса получения кремния в электродуговых печах // Цветные металлы. – М., 2010. – № 3. – С. 98-102.
6. Немчинова Н. В., Тютрин А. А. Изучение диаграмм состояния трехкомпонентных систем примесных включений в кремнии // Металлургический кремний-2012: материалы междунар. науч.-практ. конф. в рамках ежегодной «Международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе» (15-17 мая 2012 г., г. Караганда, Казахстан). – Караганда, 2012. – С. 109-112.
7. Удалов Ю. П. Морозов Ю. Г. Программа расчета диаграмм плавкости тройных систем Diatris 1.2 (алгоритм, интерфейс и техническое применение) // Диаграммы состояния в материаловедении: сб. трудов 6-ой Междунар. школы-конф. – Киев, 2001. – С. 121-142.

Рецензенты:

Яковлева Ариадна Алексеевна, д.т.н., профессор кафедры химии и пищевой технологии ФГБОУ ВПО «Иркутского государственного технического университета», г. Иркутск.

Белоусова Наталья Викторовна, д.х.н., заведующая кафедрой металлургии цветных металлов
ФГАОУ ВПО «Сибирского федерального университета», г. Красноярск.